

PACS numbers: 61.48.-c, 68.37.-d, 72.80.Rj, 78.30.Na, 79.70.+q, 81.05.U-, 81.16.Be

## **Азотовмісні вуглецеві нанорурки: способи одержання, властивості та перспективи застосування**

Л. Л. Кондратенко, О. В. Михайленко\*, Ю. І. Прилуцький\*,  
Т. М. Радченко\*\*, В. А. Татаренко\*\*

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
радіофізичний факультет,  
просп. Акад. Глушкова, 4, корпус № 5,  
03022 Київ-22, Україна*

*\*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
біологічний факультет,  
просп. Акад. Глушкова, 4, корпус № 12,  
03022 Київ-22, Україна*

*\*\*Інститут металлофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Узагальнено літературні й власні дані щодо структури, основних способів одержання, механічних та електричних властивостей азотовмісних вуглецевих нанорурок (N–ВНР), що уможливають їх використання у нанотехнологіях. В залежності від конфігурації N–ВНР досліджено їх термодинамічну стабільність з використанням метод молекулярної динаміки і Монте-Карло. Розглянуто можливі впорядковані конфігурації домішкових атомів заміщення (N) та кінетику їх упорядкування в графеновій ґратниці.

A compilation of data on a structure, basic methods of fabrication, mechanical and electrical properties of nitrogen-containing carbon nanotubes (N–CNT), which make possible their use in a nanotechnology, is presented. Depending on the N–CNT configuration, their thermodynamic stability is studied using the molecular dynamics and Monte Carlo methods. Possible ordered configurations of substitutional dopant (N) atoms and kinetics of their ordering in a graphene-based lattice are considered.

Обобщены литературные и собственные данные о структуре, основных способах получения, механических и электрических свойствах азотсодержащих углеродных нанотрубок (N–УНТ), которые делают возможным их использование в нанотехнологиях. В зависимости от конфигурации N–УНТ исследована их термодинамическая стабильность с использованием

методов молекулярной динамики и Монте-Карло. Рассмотрены возможные упорядоченные конфигурации примесных атомов замещения (N) и кинетика их упорядочения в графеновой решётке.

**Ключові слова:** азотовмісні вуглецеві нанорурки, методи хемічної синтези, механічні й електричні властивості, методи молекулярної динаміки та Монте-Карло, легування графенової ґратниці, впорядкування атомів.

(Отримано 10 червня 2010 р.; остаточний варіант — 24 вересня 2010 р.)

## ЗМІСТ

1. Вступ
2. Способи одержання та структура N–ВНР
3. Теоретичні моделі структури N–ВНР
4. Механічні й електричні властивості N–ВНР
5. Висновки

Додаток А. Кінетика релаксації далекого порядку атомів заміщення (N) в графеновій ґратниці (стехіометрії 1/3 і 1/6)

Цитована література

## 1. ВСТУП

Однією з найважливіших подій в історії розвитку нанотехнологій стало відкриття наприкінці ХХ ст. нової форми нановуглецю — нанорурок [1]. Поєднання геометричної структури вуглецевих нанорурок (ВНР) з їх унікальними механічними й фізико-хімічними властивостями відкрило широкі перспективи практичного застосування ВНР у різноманітних нанотехнологіях [2–4].

ВНР — циліндричні структури, поверхня яких являє собою гексагональну графенову сітку (рис. 1, а). Їх діаметер складає від одного до декількох десятків нанометрів, а довжина — до декількох десятків мікрометрів.

Графен — шар атомів вуглецю товщиною в один атом, з'єднаних зв'язками (гібридизація  $sp^2$ ) у гексагональну двовимірну ґратницю [5]; його можна представити як один плоский щільниковий шар, відокремлений від об'ємного кристалу графіту (рис. 1, б).

В залежності від кількості графенових шарів ВНР поділяють на одностінні (ОВНР) та багатостінні (БВНР) (рис. 2). Відстань між графеновими шарами у БВНР дорівнює 0,34 нм, тобто майже така ж, як і між шарами у кристалічному графіті. Типовий діаметер ОВНР становить від 0,4 до 2 нм, а БВНР — від 1,4 до 100 нм.

Одношарові ВНР можуть проявляти властивості як металів, так і напівпровідників, що залежить від їхніх структурно-геометричних параметрів, а БВНР проявляють лише металічні властивості.

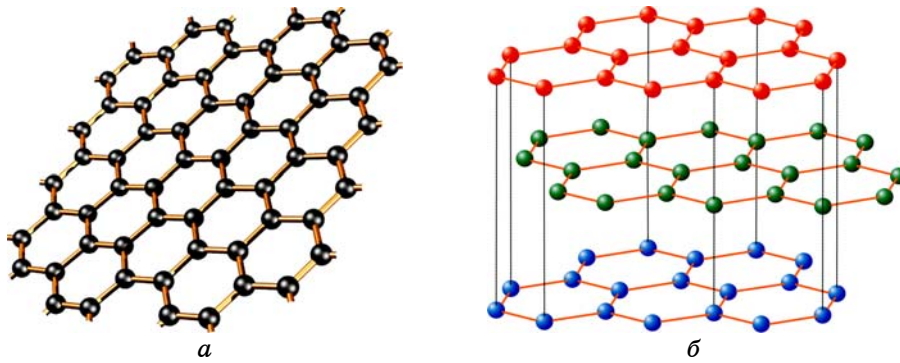


Рис. 1. Фрагменти графенової (а) та графітової (б) структур.

Ідеальна ОВНР — це циліндер, одержаний при згортанні плоского гексагонального графенового шару без швів. Взаємна орієнтація гексагональної графенової сітки та поздовжньої вісі ВНР визначає важливу структурну характеристику нанорурки — хіральність. Вона характеризується цілими числами ( $m$ ,  $n$ ), що вказують місце знаходження того шестикутника у графеновій площині, який у результаті її згортання має збігатися з шестикутником, що знаходиться у початку координат (рис. 3). З іншого боку, хіральність ВНР може бути однозначно визначена кутом  $\theta$ , утвореним напрямком згортання ВНР і напрямком, у якому сусідні шестикутники мають спільну сторону. Є досить багато варіантів згортання ВНР, але серед них виділяють ті, в результаті реалізації яких не відбува-

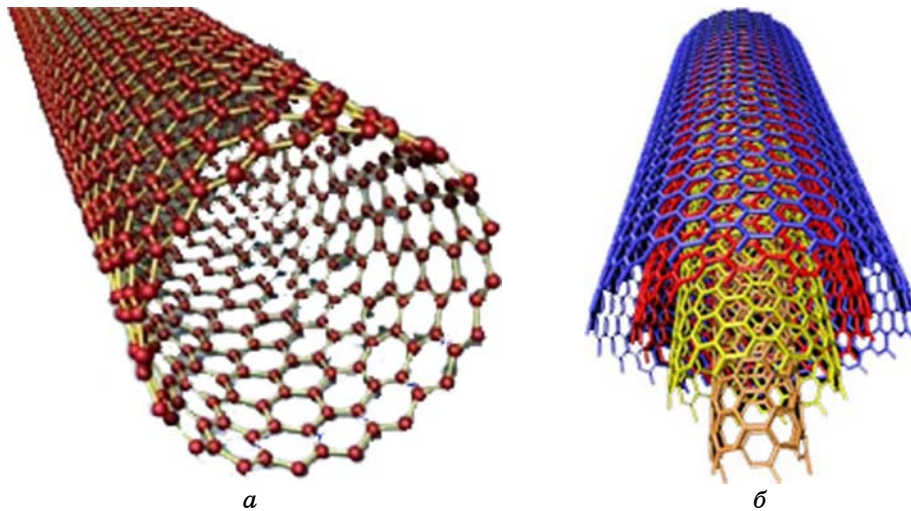
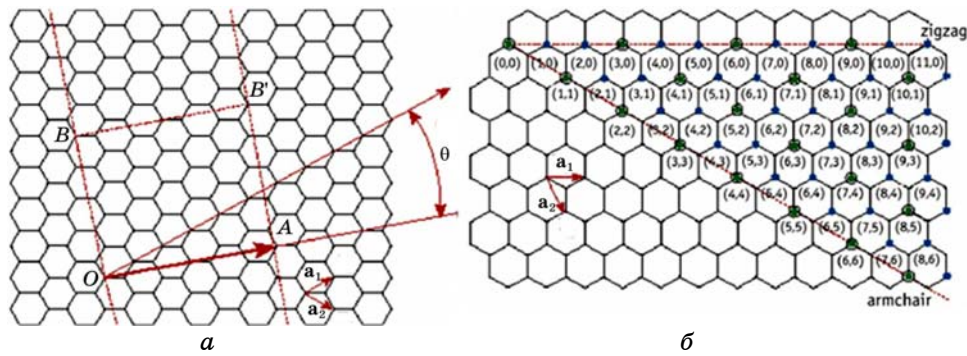


Рис. 2. Схеми структур одно- (а) та багатостінної (б) ВНР [2, 3].



**Рис. 3.** Фрагмент ОВНР, одержаної шляхом згортання графенової площини [2]: *a* — елементарна комірка ОВНР з індексами хіральності (4, 2), обмежена багатокутником *OAB'B* (щоб утворити ОВНР, ця комірка згортається так, що *O* «зустрічає» *A*, а *B* — *B'*); *б* — зигзагоподібна (zigzag) ОВНР з  $\theta = 0^\circ$  і  $(m, 0)$  або  $(0, m)$  та кріслоподібна (armchair) ОВНР з  $\theta = 30^\circ$  і  $n = m$ . (Хіральні ОВНР мають будь-які значення  $(m, n)$  і  $0 < \theta < 30^\circ$ .) Чорні крапки у кружках відповідають ОВНР з металічними властивостями, а малі чорні крапки — напівпровідним ОВНР.

ється викривлення структури гексагональної сітки. Ці напрямки утворюють кути  $\theta = 0$  і  $\theta = 30^\circ$ , яким відповідають хіральності  $(m, 0)$  (зигзагоподібна ОВНР) і  $(m, m)$  (кріслоподібна ОВНР).

Структуру ОВНР можна математично описати за допомогою хірального кута  $\theta$  і хірального вектора  $C_h$  ( $\overline{OA}$ ) (див. рис. 3, *a*):

$$C_h = na_1 + ma_2;$$

тут  $a_1$  і  $a_2$  — одиничні вектори у двовимірній гексагональній графеновій ґратниці,  $\theta$  — кут між векторами  $C_h$  і  $a_1$ .

Набір можливих хіральних векторів показаний на рис. 3, *б*. Властивості ОВНР визначаються їх діаметром  $d$  і кутом  $\theta$ , які, у свою чергу, залежать від значень індексів хіральності  $n$  та  $m$ :

$$d = C_h/\pi = \sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^2 + m^2 + nm}/\pi, \quad \theta = \arctg(\sqrt{3}m/(2n + m)),$$

де  $a_{c-c} = 0,14$  нм — відстань між найближчими атомами вуглецю.

Усі ОВНР, за виключенням зигзагоподібних і кріслоподібних, є хіральними, тобто мають або ліву, або праву спіральність.

Усі  $(m, n)$ -ОВНР є металічними, якщо різниця  $m - n$  є кратною трьом ( $(m - n)/3 \in Z$ ), а коли ні, то вони проявляють напівпровідникові властивості. Залежність електронних характеристик від геометричної структури є однією з унікальних властивостей ОВНР, завдяки якій, наприклад, передбачили можливість виготовлення на їх основі одноелектронного транзистора [6, 7].

Ще одна особливість ВНР — висока чутливість їхньої провідності до механічного напруження, що є основою для створення датчиків реєстрації найдрібніших деформацій. ВНР у 10–12 разів міцніші, а також у 6 разів легші за сталь. Більше того, навіть за механічного напруження, що перевищує критичне, а також під дією тепла або випромінення ВНР не «рвуться» і не «ламаються», а лише перебудовуються [7].

Отже, ВНР, яким притаманні такі фізичні властивості, як висока міцність, гнучкість, тепло- та електропровідність і мала молекулярна маса, є незамінним матеріалом для нанотехнологій [8–10].

З іншого боку, легування (допування) ВНР атомами різних хемічних первнів (або молекулами) призводить до поліпшення (в сенсі функціональності) їх фізико-хемічних властивостей в результаті регульованої зміни конфігурації атомової та електронної підсистем цих наноструктур.

У даній роботі узагальнено літературні дані з вивчення умов синтезу ВНР, допованих (легованих) атомами азоту (N–ВНР), їх структури та основних фізичних властивостей, що уможливають практичне застосування цих наноматеріалів.

## 2. СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ ТА СТРУКТУРА N–ВНР

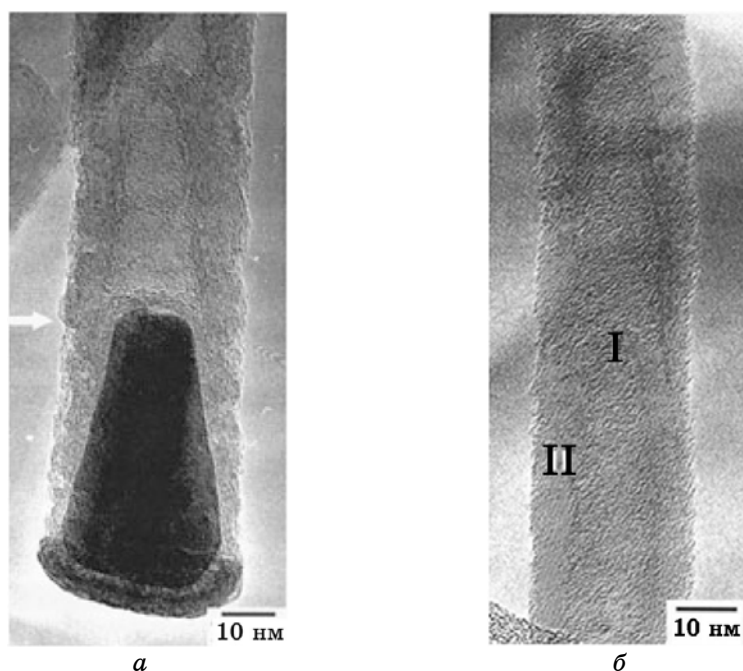
Відомо, що N–ВНР можуть бути одержані, зокрема, такими методами:

- випаровуванням графіту в електричній дузі в потоці інертного газу;
- каталітичною піролізою метану, ацетилену та оксиду вуглецю;
- лазерним випаровуванням (абляцією);
- хемічним паровим осадженням, включаючи його різновиди (за атмосферного і низького тиску, використання плазми металоорганічних сполук).

Структура синтезованих N–ВНР зазвичай досліджується за допомогою наступних фізичних метод:

- електронною мікроскопією, включаючи її різновиди (сканівну електронну мікроскопію (SEM), сканівну тунельну мікроскопію (СТМ), атомову силову мікроскопію (АСМ));
- термогравіметричною (ТГ) аналізою;
- спектроскопією, включаючи її різновиди (комбінаційне розсіяння світла (КРС), інфрачервону (ІЧ) спектроскопію, електронний парамагнетний резонанс (ЕПР), Рентгенову фотоелектронну спектроскопію (РФЕС), спектроскопію електронних енергетичних втрат (СЕЕВ)).

Результати РФЕС навели докази існування C–N-зв'язку під час росту нанорурок [11–18] або вже після росту при легуванні (допуванні) нанорурок [19], хоча інтерпретація цих даних залишається



**Рис. 4.** ТЕМ-зображення одержаної N–ВНР з частинкою каталізатора в основі (темна ділянка) (а) [11]; відкритий край нанокуполу показано стрілкою; найнижча дугоподібна частина є Fe–С-сполукою, яку вбудовано в полікристалічну плівку на підложжі, звідки атоми вуглецю у процесі росту дифундують у напрямку росту ВНР. ТЕМ-зображення кристалізованої ВНР (б) [11]; на ділянці I вміст азоту становить 6%, а на ділянці II він практично відсутній.

неоднозначною [20].

Так, у роботах [11, 16, 18] показано, що ВНР, доповані азотом, можна одержати за допомогою методи хемічного парового осадження з використанням Fe як каталізатора. Відношення N/C складало 0,72. Майже всі N–ВНР мають бамбукоподібну структуру. ТЕМ-зображення одержаної N–ВНР демонструє, що всередині ВНР міститься так званий наноконус, який складається з частинок каталізатора (рис. 4, а), кристалізацію якого виявлено спектроскопією КРС. З використанням методи СЕЕВ встановлено, що азот знаходиться переважно на вигнутому графеновому краї у верхній частині наноконуса (рис. 4, б). Середня довжина ВНР становила близько 20 мкм. Їх діаметер варіювався від 20 до 150 нм.

За допомогою методи РФЕС встановлено [11], що вміст азоту у синтезованих N–ВНР становить близько 2 ат.% (рис. 5).

На одержаному в роботі [11] спектрі КРС (рис. 6) спостерігаються інтенсивний пік при  $1580\text{ см}^{-1}$  (G-мода) і менш інтенсивні піки при

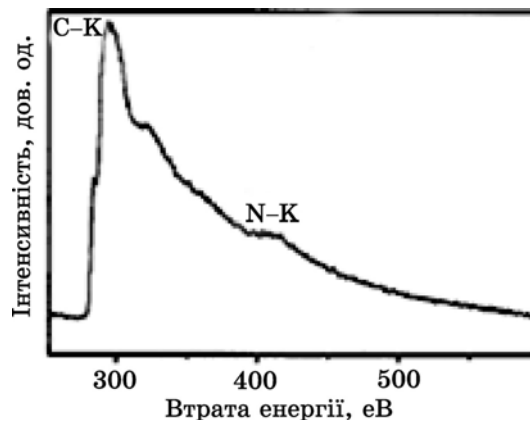


Рис. 5. РФЕС-спектр тонкої плівки N-VHP [11].

1350  $\text{cm}^{-1}$  ( $D$ -мода) і 2700  $\text{cm}^{-1}$  ( $G'$ -мода), що є характерними для графенових шарів. Також має місце слабкий пік при 4280  $\text{cm}^{-1}$ , який може бути зумовлений комбінацією  $G' + G$  мод.

Контролюючи ріст VHP та вміст у них C/C-N або C-N/C, можна одержати гетеропереходи між чистими VHP і N-VHP [11] (рис. 7).

У роботах [12–15] N-VHP вирощували за кімнатної температури і низькому тиску методом хемічного парового осадження за присутності надчистої ацетиленової плазми, що дозволило контролювати швидкість росту VHP. Одержані N-VHP мають морфологію

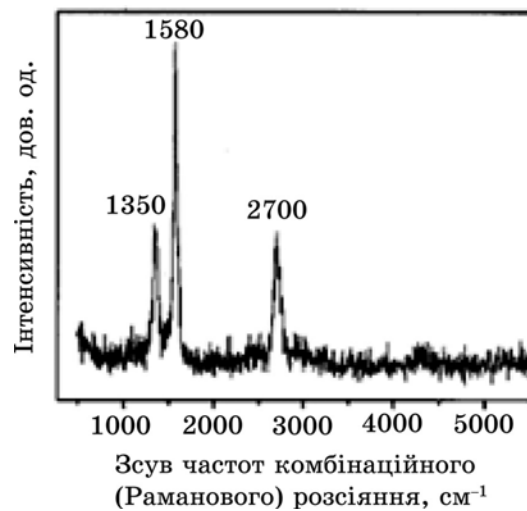
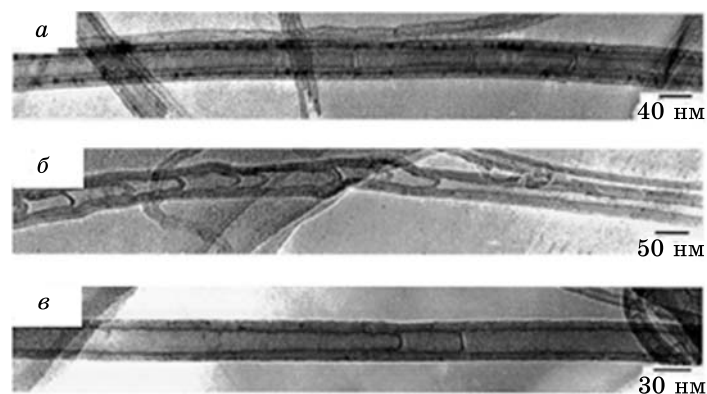


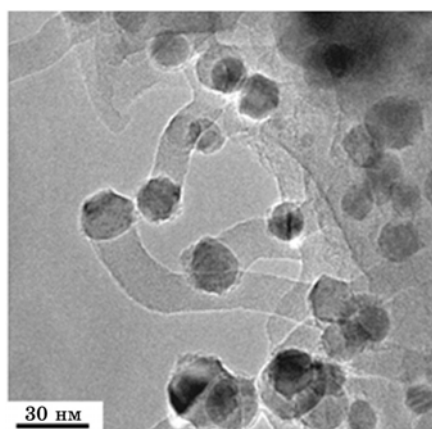
Рис. 6. КРС-спектр тонкої плівки N-VHP (довжина хвилі лазерного збудження — 488,2 нм) [11].



**Рис. 7.** ТЕМ-зображення можливих гетеропереходів: N-VNP/VNP (а), VNP/N-VNP (б) та VNP/N-VNP/VNP (в) [11].

«спагеті» (рис. 8), що пов'язано з низькою температурою осадження ( $120^{\circ}\text{C}$ ) та швидкістю процесу (1–2 хв.). Їх довжина не перевищує 50 нм, а вміст азоту становить близько 20%. На вільних кінцях VNP містяться частинки каталізатору Ni.

Аморфні ( $a\text{-C:N}$ ) нанорурки і нановолокна на зразках пористого алюмінію було синтезовано методом хемічного осадження парів [19] з використанням електрон-синхротронного резонансу. Методом СТМ засвідчила, що  $a\text{-C:N}$  нанорурки та нановолокна мали діаметер у 100–250 нм і довжину порядку 50–80 мкм (рис. 9). Рентгенодифракційна аналіза цих наноструктур підтвердила відсутність кристалічних фаз. Спектр РФЕС виявив, що співвідношення N/C може сягати 72%. Наявність ІЧ-смуги вбирання між  $1250\text{ cm}^{-1}$  і



**Рис. 8.** ТЕМ-зображення N-VNP, синтезованих за кімнатної температури. Темні плями — частинки ніклю-каталізатора [12].



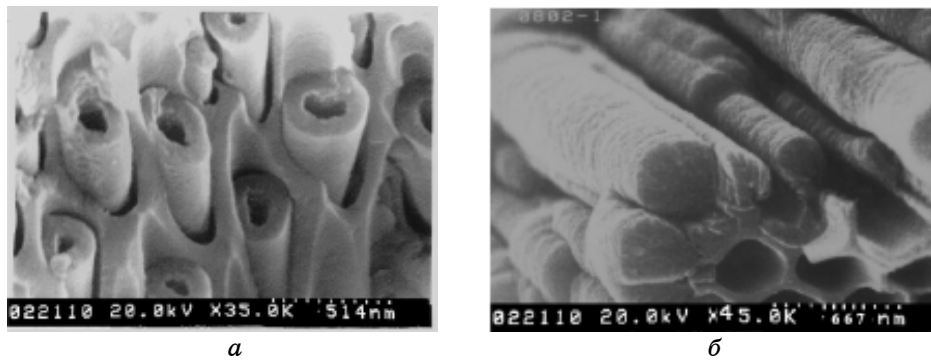


Рис. 9. СЕМ-зображення (*a*-C:N) нанорурки (*a*) і нановолокна (*б*) [19].

$1750\text{ см}^{-1}$  безпосередньо підтвердила присутність атомів азоту в аморфній сітці вуглецю (рис. 10).

ВНР з різним вмістом азоту (до 10%) було одержано методом хемічного парового осадження з використанням фероцену,  $\text{NH}_3$  і ксилолу чи піридину як каталізаторів [20, 21]. РФЕС-аналіза виявила зсув і розширення рівня  $\text{C}1s$  спектру зі збільшенням неупорядкованості, зумовленої селективним легуванням азотом. РФЕС-спектер  $\text{N}1s$  N-ВНР показав три принципові типи координації азоту: піридиноподібну, піролітичноподібну і четвертиноподібну. КРС-спектри N-ВНР з різним вмістом азоту відповідали п'ятьом пікам, які відрізнялися за інтенсивністю та шириною:  $1624\text{ см}^{-1}$  ( $D'$ -мода),  $1583\text{ см}^{-1}$  ( $G$ -мода),  $1487\text{ см}^{-1}$  ( $D''$ -мода),  $1351\text{ cm}^{-1}$  ( $D$ -мода) і  $1220\text{ см}^{-1}$  ( $I$ -мода)). ТЕМ-

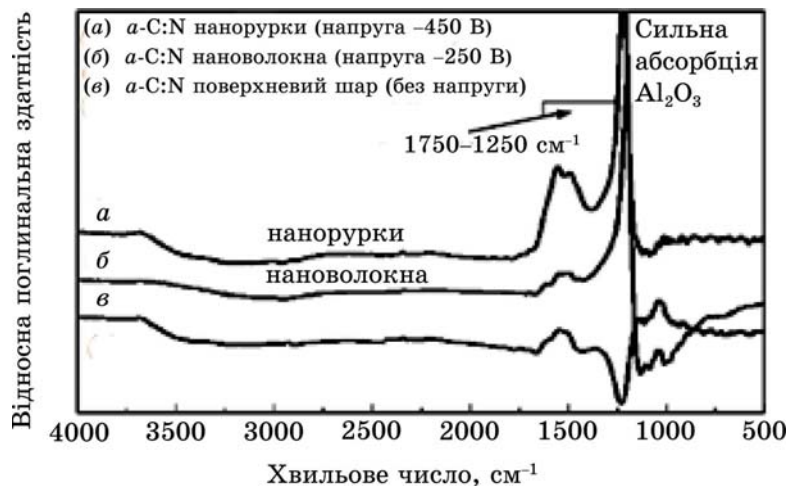
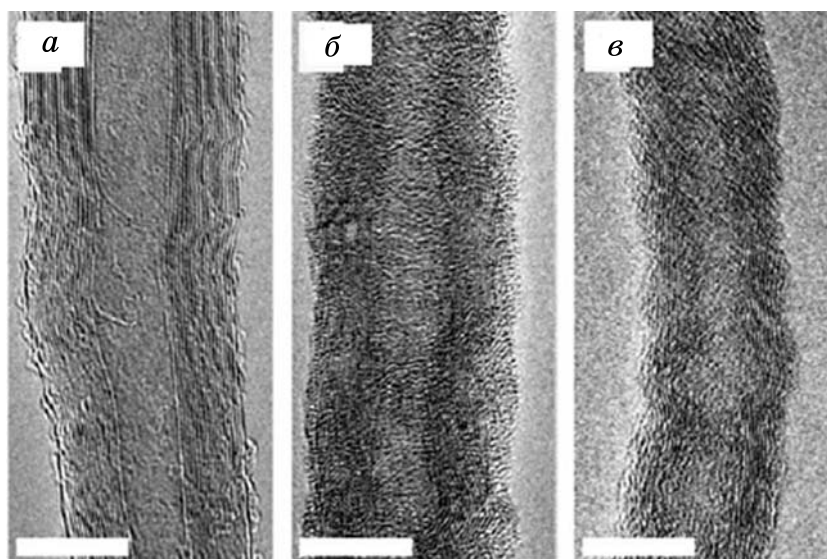


Рис. 10. ІЧ-спектри (*a*-C:N) нанорурок (*a*), нановолокон (*б*) і поверхневого шару алюмінію (*в*) [19].



**Рис. 11.** ТЕМ-зображення: чистих ВНР (а), N-ВНР (5,1±0,5%) (б) та N-ВНР (9,6±0,5%) (в). Масштабна мітка — 10 нм [20].

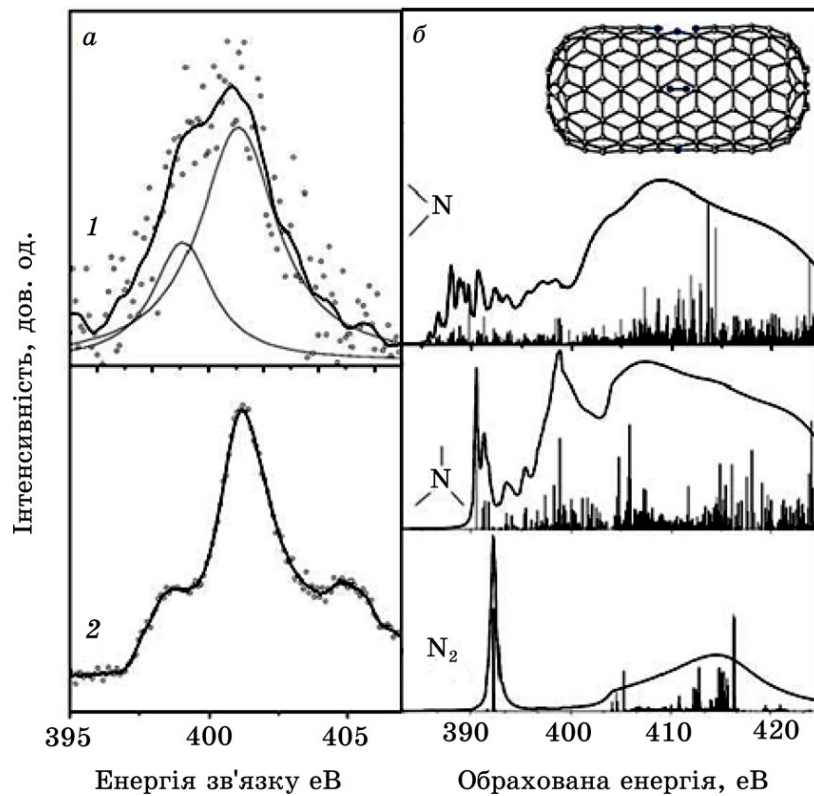
аналіза (рис. 11) засвідчила, що діаметер легованої азотом та чистої ВНР залишається постійним — у межах 15–40 нм.

При збільшенні частки  $\text{NH}_3$  довжина та діаметер ВНР зменшилися приблизно на 10–20%. Додавання  $\text{NH}_3$  до піридину під час синтезу ВНР дозволяє контролювати вміст азоту.

N-ВНР було синтезовано в азотній плазмі високої вхідної потужності (3,1 кВ) з використанням мікрохвильової плазморозширювальної системи методом хемічного парового осадження [22]. ТЕМ-аналіза виявила, що графенові шари легованих N ВНР стали дуже вигнутими і навіть містили фуллереноподібні структури на відміну від концентричних графенових шарів вихідних ВНР. Відповідно до РФЕС-досліджень [23] зроблено висновок про те, що азотовмісні ВНР мають три види конфігурації: полі-4-вінілпіридин-, полі-9-вінілкарбазол- та поліанілін-олігомери.  $\text{N}1s$ , — основний енергетичний рівень, — зразків N-ВНР знижувався ( $\sim 1$  еВ), що, головним чином, зумовлено ефектами екранування основними дірками у  $\pi$ -зв'язках навколо атомів азоту [24, 25].

N-ВНР було вироцено в результаті розкладання ацетонітрилу з каталізатором Fe за допомогою хемічного парового осадження [26]. Виявилось, що ці ВНР мають бамбукоподібну структуру і середній діаметер порядку 60 нм.

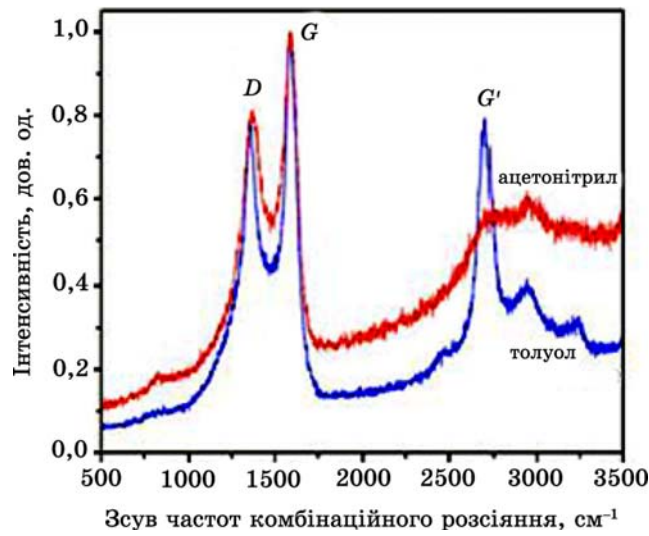
Орієнтовані в ряд ВНР було синтезовано з аерозолю, де фероцен було використано як джерело каталізатору. РФЕС-аналіза засвідчила (рис. 12), що ВНР містять два типи структурованого азоту, які



**Рис. 12.** РФЕС-спектер  $N1s$  (а) масиву  $N$ -ВНР, вирощених за присутності каталізаторів бімалеату заліза (1) та фероцену (2). Розрахований РФЕС-спектер вбирання (б) для піридиноподібного і молекулярного азоту (показано вгорі), включеного у (6, 6)-ВНР [26].

характеризуються високоенергетичними піками  $\sim 399,1$  та  $\sim 401,1$  eV у  $N1s$ -спектрі.

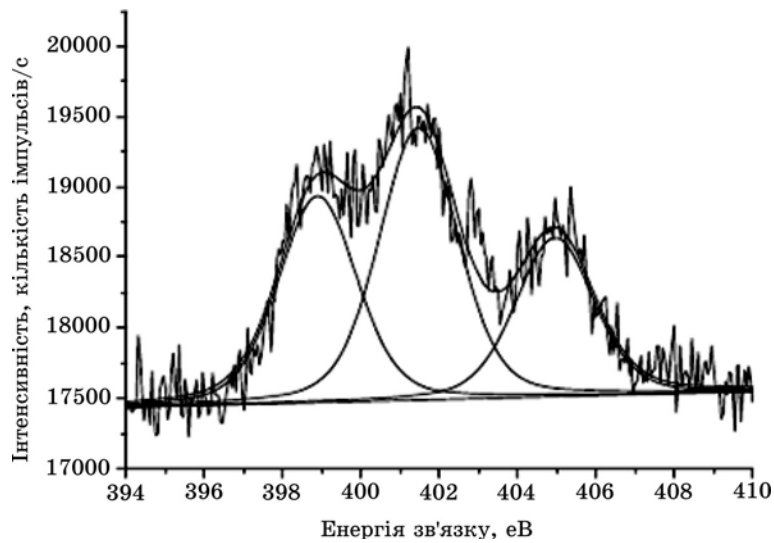
Натомість Рентгенів спектр вбирання  $N$  виявив три чіткі піки при 398,8 eV, 401,2 eV та 405 eV. Останній пік відповідає молекулярному азоту, який інкапсульовано в  $N$ -ВНР. Таку відмінність в енергіях зумовлено різною кількістю атомів азоту на поверхні ВНР. Ці три піки вказують на наявність трьох форм азоту у досліджуваних зразках. РФЕС-спектер вбирання було розраховано з використанням квантово-хімічних метод для ВНР з включеннями піридиноподібної структури азоту. Високоенергетичний пік підтверджує присутність молекул  $N_2$  у структурі ВНР, а його відсутність у РФЕС-спектрі  $N$ -ВНР вказує на газоподібний азот, який, головним чином, зосереджений у віддалених ділянках ВНР. Збільшення інкапсуляції молекул  $N_2$  у ВНР може бути пов'язане з високою дифузійною здатністю атомів азоту через частинки каталізатора, що утворені без-



**Рис. 13.** КРС-спектри 1-го та 2-го порядку N–ВНР, синтезованих з толуолу та ацетонітрилу [27].

посередньо під час хемічного парового осадження.

Зразки N–ВНР було синтезовано з толуолу і ацетонітрилу в різних пропорціях з аерозолію методом хемічного парового осадження [27]; їхні структури порівнювали з використанням спектрів КРС (рис. 13).



**Рис. 14.** РФЕС-N1s-спектер ВНР, синтезованих за присутності чистого ацетонітрилу. Спектер включає в себе три Гавсієноподібні компоненти [27].

Два основні піки біля  $1360\text{ см}^{-1}$  і  $1590\text{ см}^{-1}$  належать смугам  $D$  та  $G$  відповідно. Також присутні три менш інтенсивні піки в області  $2300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ . Частота піку  $2700\text{ см}^{-1}$  майже вдвічі відрізняється від частоти піку  $D$ -смуги і відповідає  $G'$ -смузі, яка є обертоном  $D$ -смуги. Пік другого порядку  $2940\text{ см}^{-1}$  є комбінацією  $D$ - та  $G$ -смуг, а пік  $3220\text{ см}^{-1}$  є обертоном  $G$ -смуги. Виявилось, що інтенсивність смуги  $G'$ , її форма та положення залежать від вмісту азоту у ВНР.

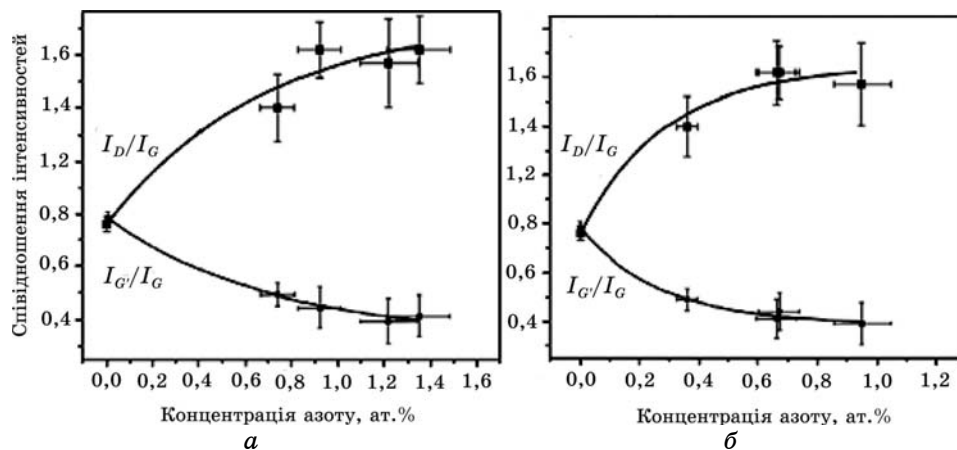
Загальний вміст азоту у ВНР зростає майже лінійно зі збільшенням концентрації ацетонітрилу, причём вміст азоту на стінках ВНР збільшується на  $0,3\%$  і  $0,5\%$  при досягненні концентрації ацетонітрилу у  $25\%$  і  $34\%$  відповідно.

РФЕС-спектер  $N1s$  ВНР демонструє три піки (рис. 14). Домінантний пік при  $401,5\text{ еВ}$  відповідає графітоподібному азоту, тоді як слабший пік при  $399\text{ еВ}$  та інтенсивніший при  $404,9\text{ еВ}$  відповідають піридиноподібному та молекулярному азоту відповідно.

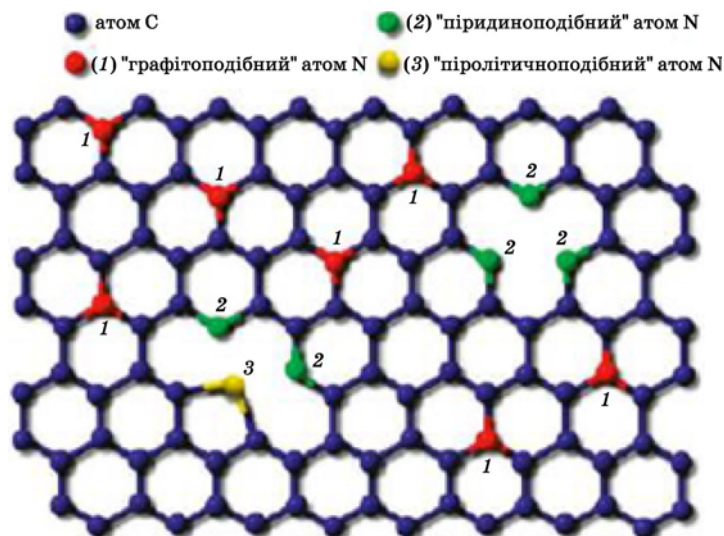
Обидва види видозміненого азоту, — графітоподібний та піридиноподібний, — вносять невпорядкованість у шари легованої азотом ВНР, про що свідчать відношення інтенсивностей смуг вбирання у спектрах КРС (рис. 15).

РФЕС-дослідження [28]  $N1s$ -піку також підтвердили, що він має три компоненти, які відповідають трьом різним типам зв'язків атомів  $N$  у графені (рис. 16).

Метода хемічного парового осадження для вирощування ВНР з наночастинок каталізатора в середовищі  $\text{NH}_3$  дозволяє одержати вертикальний масив  $N$ -ВНР [29, 30]. Оптимізовані умови росту дозволили одержати  $N$ -ВНР довжиною у  $52\text{ мкм}$  за  $1\text{ хв.}$  та у  $100\text{ нм}$  за



**Рис. 15.** Співвідношення інтенсивностей  $D$ - до  $G$ -смуг ( $I_D/I_G$ ) та  $G'$ - до  $G$ -смуг ( $I_{G'}/I_G$ ) як функції концентрації графітоподібного азоту ( $a$ ) та піридиноподібного азоту ( $b$ ) у ВНР відповідно [27].



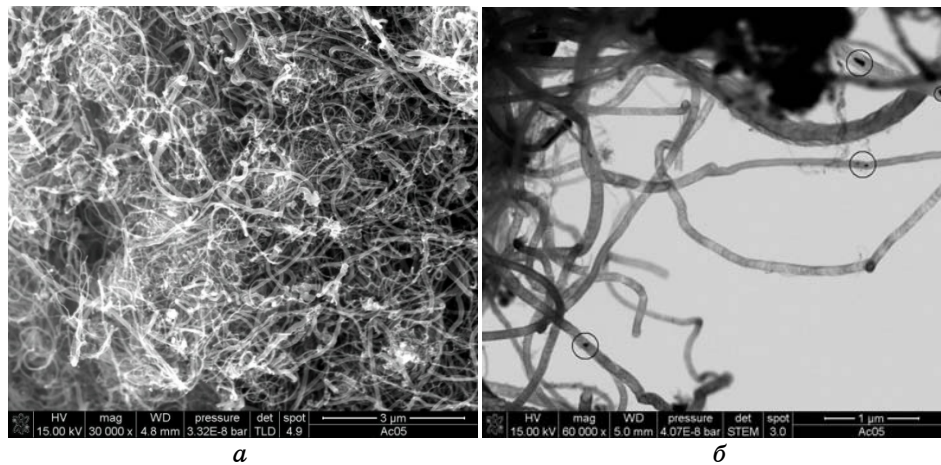
**Рис. 16.** Схематичне зображення легованої азотом графенової ґратки (див. також Додаток А). Цифрами позначено три типи зв'язків атомів N у графеновій ґратки: 1 (червоний) — графітоподібний; 2 (зелений) — піридиноподібний; 3 (жовтий) — піролітичноподібний [28].

6 хв. РФЕС-дослідження N-ВНР (вміст  $\text{NH}_3$  — 20%) показали наявність чотирьох піків: піридиноподібного (398 eV), піролітичноподібного (399 eV) і четвертинного азоту (400,8 eV), а також оксиду азоту ( $\text{N}_{\text{ox1}}$  — 402,5 eV,  $\text{N}_{\text{ox2}}$  — 405,6 eV). Швидкість росту ВНР суттєво залежить від вмісту  $\text{NH}_3$  у робочому газі, зокрема, він значно сповільнюється, коли вміст  $\text{NH}_3$  сягає 20%.

N-доповані ВНР (діаметром від 20–160 нм і більше кількох десятків мікрометрів у довжину) було синтезовано з використанням каталітичного хемічного парового осадження ацетонітрилу, а також Fe–MgO як каталізатора [31]. Одержані ВНР мають бамбукоподібну внутрішню структуру і містять азот, як «будівельний» елемент їх стінок. ВНР також включають залишки металевого каталізатора всередині себе (рис. 17).

Виконані нами КРС-дослідження цих зразків (рис. 18) виявили, що співвідношення інтенсивностей для коливних мод чистих ВНР складає 1,36, тоді як для N-ВНР — 0,72, що свідчить про зменшення ступеня неупорядкованості кристалічної структури ВНР.

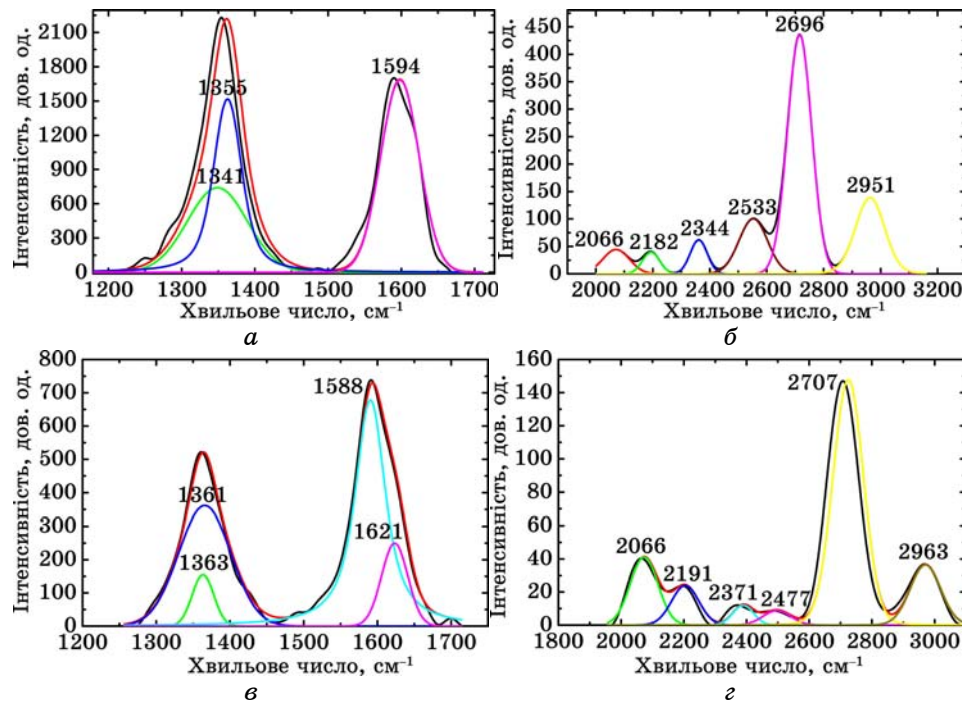
Пік при  $1590 \text{ cm}^{-1}$  є характерним для кристалічного графіту. Смуга G зміщується у бік низьких частот ( $1558 \text{ cm}^{-1}$ ) для N-ВНР у порівнянні з чистими ВНР. Крім того, у N-ВНР з'являється додаткова компонента на частоті  $1621 \text{ cm}^{-1}$ . У чистих ВНР піки знаходяться на частотах  $1341 \text{ cm}^{-1}$  і  $1355 \text{ cm}^{-1}$ , тоді як піки тієї ж смуги у N-ВНР знаходяться майже на одній частоті —  $1361 \text{ cm}^{-1}$  і  $1363 \text{ cm}^{-1}$ .



а

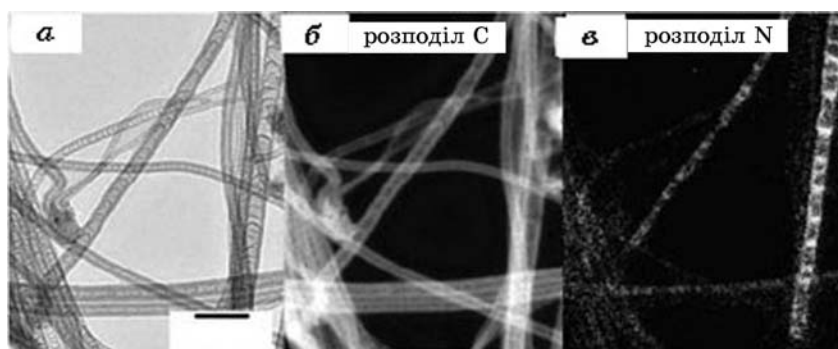
б

**Рис. 17.** СЕМ-зображення ВНР: типовий вигляд клубка N–ВНР (а); бамбукоподібна структура окремих N–ВНР (б). Кругечками обведено металеві включення всередині N–ВНР [31].



**Рис. 18.** Спектри КРС 1-го і 2-го порядків чистих ВНР (а, б) і N–ВНР (в, г).

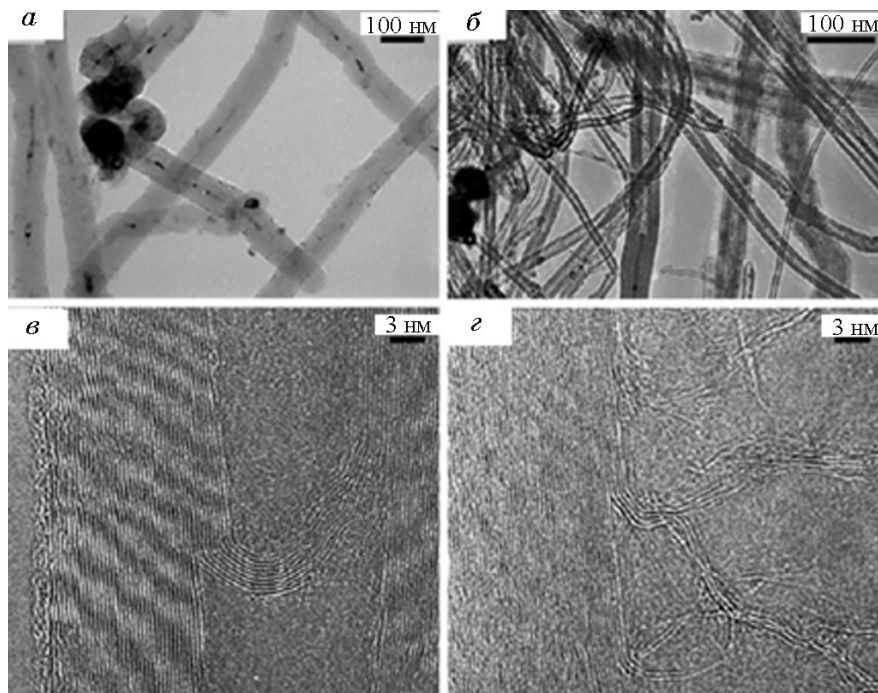
Результати роботи [32] засвідчили, що більшість допованих азо-



**Рис. 19.** ТЕМ-зображення N–ВНР (а) та відповідне енергетичне зображення розподілу вуглецю (б) й азоту (в) у N–ВНР [32].

том ВНР мають піридиноподібну і нітрильну структуру. Діаметер N–ВНР знаходився у межах 5–45 нм, а концентрація азоту змінювалася від 10% до 25%.

СЕЕВ-дослідження виявили  $1s \rightarrow \pi^*$ - та  $1s \rightarrow \sigma^*$ -резонанси при 396–



**Рис. 20.** ТЕМ-зображення морфології ВНР, вирощених за наявності чистого толуолу (а) та з додаванням 15% діазину (б). Типова бамбукоподібна (в) та сіткоподібна (г) структури, одержані з вмістом 44% діазину [33].



402 eV, що також дає можливість розрізнити три різні види структур N–ВНР: піридиноподібну (398,5 eV), піролітичноподібну (399,5 eV) та графітоподібну (401,7 eV) відповідно.

N–ВНР було синтезовано методом хемічного парового осадження на кремнійовім підложжі.

ТЕМ-зображення дозволили виявити бамбукоподібну структуру одержаних зразків (рис. 19). Показано, що азот вбудовується нерівномірно у структуру ВНР і знаходиться переважно на стінках ВНР.

N–ВНР було також синтезовано методом хемічного парового осадження з чистого толуолу і суміші толуол–діазин з попереднім використанням фероцену в якості каталізатора за температури 760°C [33]. Виявилось, що азот дійсно відповідає за структурний порядок ВНР. Одержані зразки мають товсті стінки і вузький внутрішній канал (рис. 20) та не є прямими, оскільки у них спотворено кристалічну ґратницю, що зумовлює утворення петель.

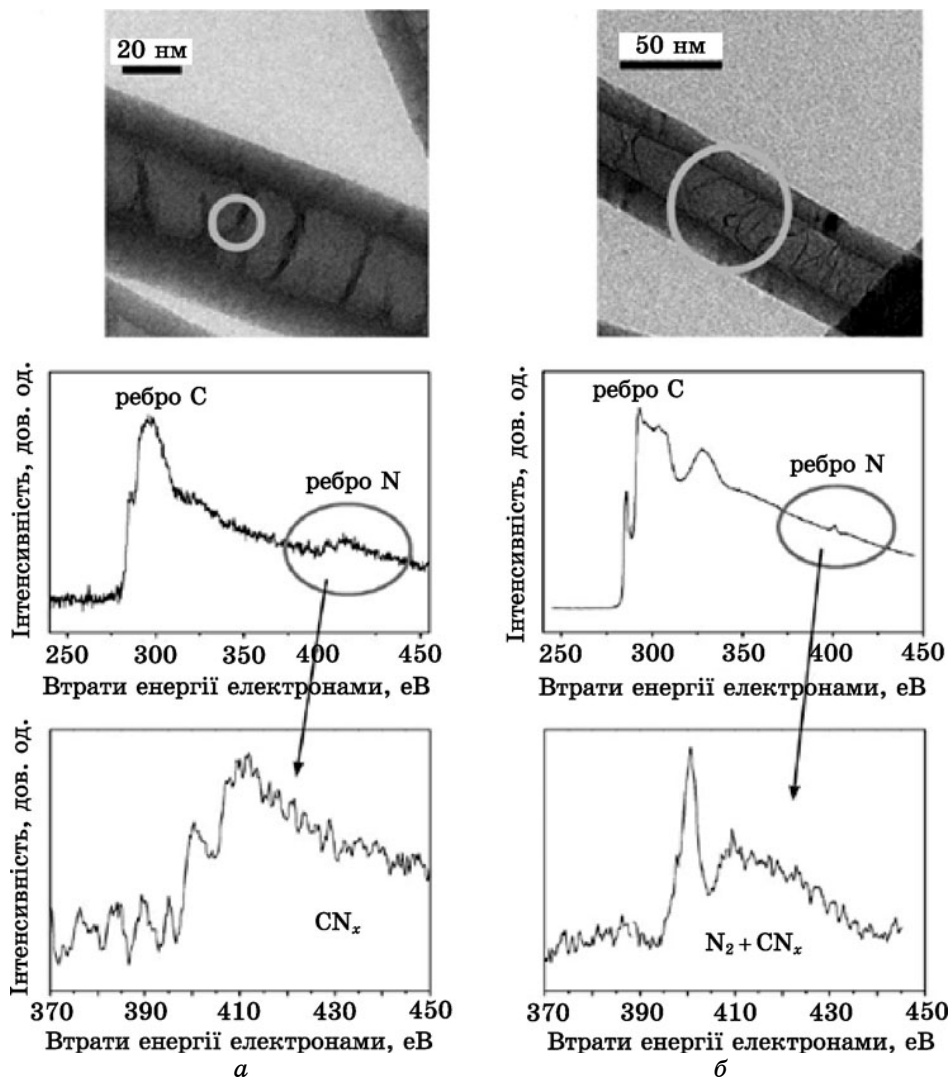
Зовнішній діаметер ВНР складав від 50 нм до 110 нм, а внутрішній — ~ 13 нм. Одержані N–ВНР бамбукоподібної структури мають зовнішній діаметер у ~ 40 нм, який зменшується до ~ 35 нм у випадку зміни вмісту діазину з 15% до 44%. У випадку «сіткоподібної» структури середній діаметер ВНР складав ~ 33 нм при вмісті 15% діазину та 43 нм при його вмісті у 44%.

На рисунку 21 представлено типовий СЕЕВ-спектер «сіткоподібних» ВНР, вирощених при концентрації діазину у 44%. Пік при 285,5 eV відповідає об'ємному графіту, що підтверджує високу кристалічність ВНР. Різкий пік азоту при 401 eV і більш пологий пік при 420 eV є результатом взаємодії N<sub>2</sub> та структур CN<sub>x</sub>. У цьому випадку відношення N/C становить 3%, а відношення N<sub>2</sub>/CN<sub>x</sub> — 25%. Також спостерігали піридиноподібну, піролітичноподібну і графітоподібну структури з енергіями 398,9–399,8 eV та 400,1–400,7 eV (N1s-спектер).

Результати досліджень підтвердили, що піридиноподібні включення азоту, розташовані на стінках ВНР, підвищують її гнучкість та цупкість.

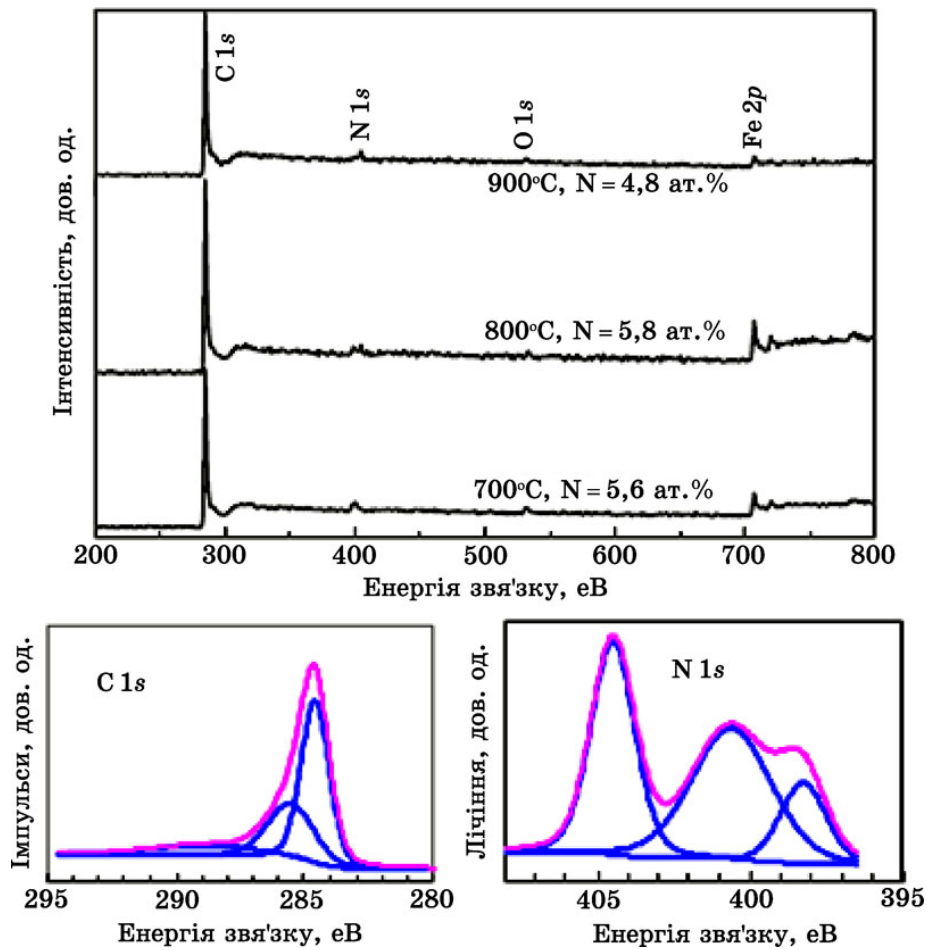
Також виконувалися дослідження легованих N ВНР, синтезованих методом хемічного парового осадження на кварцовім підложжі із суміші моноетаноламін–фероцен у діапазоні температур 700–900°C [34]. Усі N–ВНР утворюють бамбукоподібні структури. Концентрація азоту регулювалася в діапазоні 4,8–5,8% та контролювалася температурою осадження. Довжина ВНР складала 20 мкм, проте значно змінювалася від 20 до 100 мкм при підвищенні температури від 700 до 900°C.

ТЕМ-аналіза виявила, що ВНР, вирощені за високої температури та з низьким вмістом азоту, мають високий ступінь графітизації. Діаметер таких N–ВНР змінювався від 15 до 60 нм при зміні температури від 700 до 900°C.



**Рис. 21.** СЕЕВ-спектр «сіткоподібних» ВНР з вмістом 44% діазину в діапазоні 240–450 еВ. Азот може бути у двох фазах: твердій  $CN_x$  (а) та газоподібній  $N_2 + CN_x$  (б). Вгорі наведено ТЕМ-зображення досліджуваних структур [33].

РФЕС-аналіза засвідчила, що  $C1s$ -сигнал розщеплювався на три піки: 284,5 еВ, 285,5 еВ та 288 еВ (рис. 22). Концентрація азоту складала 5,6, 5,8 та 4,8% при 700°C, 800°C та 900°C відповідно. Пік при 285,5 еВ вказує на графітоподібну форму вуглецю. Пік при 284,5 еВ — на тетраедричну форму вуглецю або C–N-зв’язок, а пік при 288 еВ — на заміщення атомів вуглецю атомами азоту.  $N1s$ -

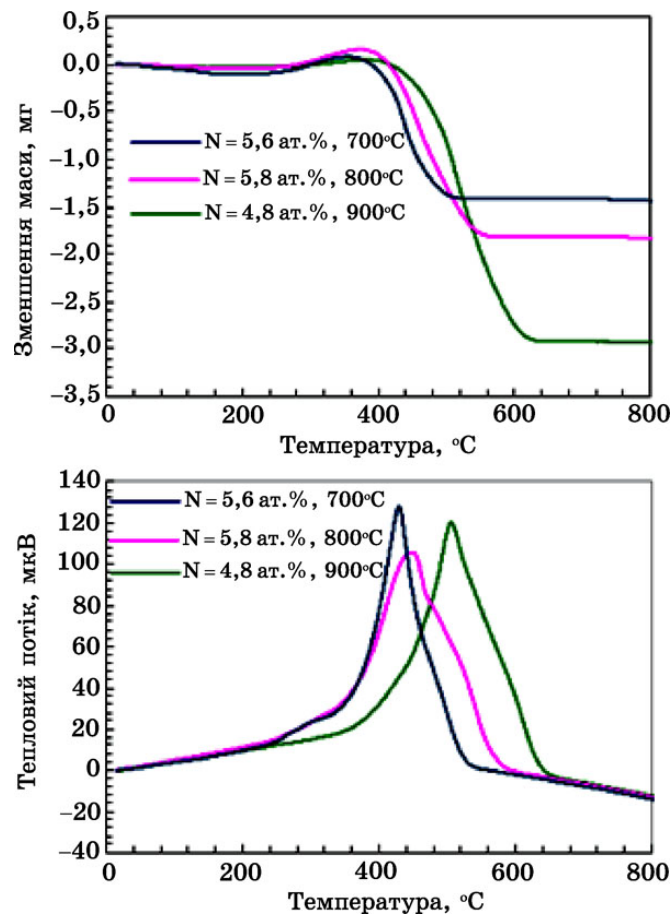


**Рис. 22.** РФЕС-спектер N-ВНР, синтезованих за різних температур. C1s- (вгорі) та N1s- (внизу) спектри ВНР, вирощених за температури 800°C [34].

спектер також має три окремі піки:  $N_1$  на 398,3 еВ,  $N_2$  на 400,5 еВ та  $N_3$  на 404,4 еВ. Піки  $N_1$  та  $N_2$  відповідають піридиноподібній та графітоподібній структурам. Пік  $N_3$  може бути пов'язаний з утворенням оксиду азоту.

При зростанні температури від 700 до 900°C відношення інтенсивностей  $D$ - та  $G$ -мод ( $I_D/I_G$ ) у КРС-спектрі синтезованих N-ВНР зменшується від 1,10 до 0,92. Це свідчить про те, що N-ВНР, синтезовані за вищих температур, містять меншу кількість азоту.

ТГ-аналіза та вагова крива використовувалися для дослідження рівня графітизації одержаних зразків (рис. 23). ТГ-мірвання виявили, що відбувається значне зменшення маси ВНР, синтезованих при 300°C, порівняно з ВНР, синтезованими при 700°C, яке, проте,

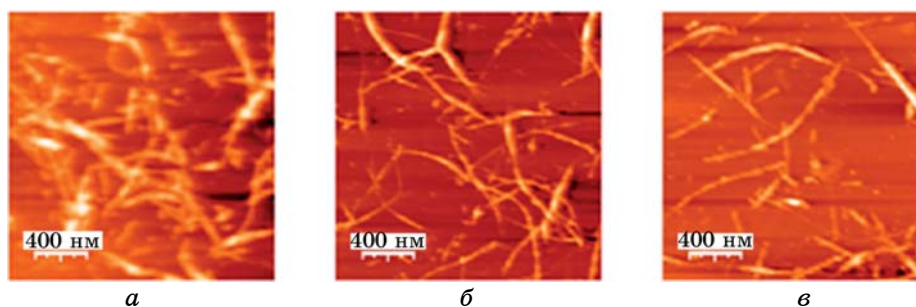


**Рис. 23.** ТГ-аналіза (вгорі) та вагова крива (внизу) для ВНР, синтезованих за різних температур [34].

не було таким значним для ВНР, синтезованих при 800 і 900°C. При збільшенні температури від 700 до 800°C має місце зсув максимумів піку вагової кривої від 438 до 452°C, що вказує на більш високу термічну стабільність ВНР, вирощених за температури 800°C. Зсув максимумів піку вагової кривої від 452 до 550°C при підвищенні температури від 800 до 900°C пояснюється зростанням ступеня графітизації N-ВНР.

У [35] ВНР з різним вмістом азоту (значення концентрації не перевищувало 5%) було синтезовано за допомогою дугового розряду.

У [36–38] ВНР бомбардувалися йонами  $N_2^+$  з енергією 0,5 кеВ (15 нА/см<sup>2</sup>) з різними періодами часу — 17 та 47 хв. (рис. 24). РФЕС-аналіза виявила, що спектр N1s основного рівня N-допованих ВНР може бути розщеплений на два підрівні, які відносяться до  $sp^2$ - (С-



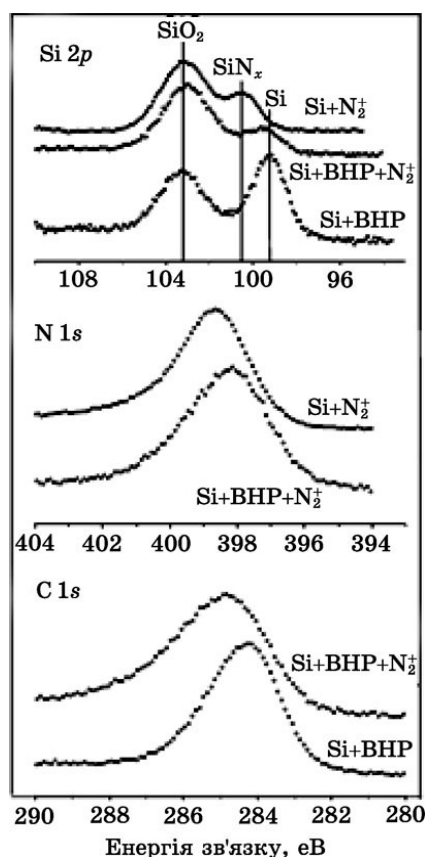
**Рис. 24.** АСМ-зображення зразків ВНР до і після бомбардування йонами  $N_2^+$  через різні проміжки часу: 0 (а), 17 (б) і 47 хв. (в) [37].

$N=C$ ) і  $sp^3$ -гібридизації (C–N-конфігурація). Встановлено, що морфологія ВНР зберігається і після бомбардування, але їх кількість зменшується.

РФЕС-дослідження були виконані з метою вивчення включень азоту у ВНР (рис. 25). Як бачимо, спостерігаються два піки (до бомбардування  $N_2^+$ ): один при 99,3 еВ відповідає чистому кремнію (підложжя), а інший при 103,3 еВ відповідає  $SiO_2$ . Ширина піку змінюється незначно (0,25 еВ), що свідчить про включення невеликої кількості азоту в поверхню субстрату. На рисунку 25, б спостерігаються певні відмінності при порівнянні поверхонь субстрату з ВНР після бомбардування, які зумовлені відповідною зміною основних рівнів у ядрі  $Si2p$ . Нарешті, спектер на рис. 25, в демонструє чіткий зсув до більш високих енергій у порівнянні з положенням основних рівнів  $C1s$ . Це свідчить про те, що азот головним чином міститься у ВНР, а не на підложжі.

Азотовмісні ВНР було вирощено з ацетонітрилу, піридину або N,N-диметилформаміду з каталізаторами Fe, Co чи Ni в інтервалі температур 823–1123 К [39]. Встановлено, що відношення атомів C/N збільшується зі збільшенням температури, що може бути пов'язано з термодинамічною стійкістю металокарбідів і металонітридів. Крім того, вміст азоту у графеновому шарі змінювався зі збільшенням температури від переважно піридиноподібного азоту до четвертинного азоту. N-ВНР, одержані за присутності каталізатору Fe, мали «бамбукову» морфологію, незалежно від співвідношення C/N або температури росту, на відміну від ВНР, одержаних за присутності каталізатору Co чи Ni.

Масив вертикально розташованих ВНР, допованих азотом, було синтезовано шляхом розкладання аерозольної суміші ацетонітрилу і фероцену при 850°C [40] (рис. 26). Концентрація азоту у зовнішніх оболонках ВНР, яку оцінено методом РФЕС, складала ~ 6%. Встановлено три хемічні форми азоту у ВНР: піридиноподібний, графітоподібний та молекулярний азот.  $\pi^*$ -резонанс молекулярного азоту



**Рис. 25.** Si2*p*- (вгорі), N1*s*- (посередині) і C1*s*- (внизу) РФЕС-спектри Si-підложжя з та без ВНР до та після бомбардування йонами N<sub>2</sub><sup>+</sup>. Тут введено такі позначення: Si+N<sub>2</sub><sup>+</sup> — підложжя після бомбардування йонами N<sub>2</sub><sup>+</sup>; Si+ВНР — підложжя з ВНР; Si+ВНР+N<sub>2</sub><sup>+</sup> — підложжя з ВНР після бомбардування йонами N<sub>2</sub><sup>+</sup> (N/C = 0,47%) [37].

продемонстрував чітку поляризаційну залежність, що свідчить про переважну орієнтацію молекул N<sub>2</sub> вздовж вісі ВНР.

У випадку синтези бамбукоподібних N-ВНР з використанням фероцен-ацетонітрилу встановлено, що атомові частка азоту у ВНР зменшується зі збільшенням температури [41]. Середня довжина жмутів ВНР складала 430 нм. Їх діаметер збільшується з ростом температури. Середній діаметер N-ВНР становить 55,6 нм і 73 нм за температури 800 і 950°C відповідно.

РФЕС- (рис. 27) і КРС- (рис. 28) дослідження показують, що N-ВНР, вирощені за більш низьких температур, мають більш високий ступінь неупорядкованості та більше вбудованого N. C1*s*-спектер має пік при 284,6 eV, а N1*s* — при 401 eV за різних температур рос-

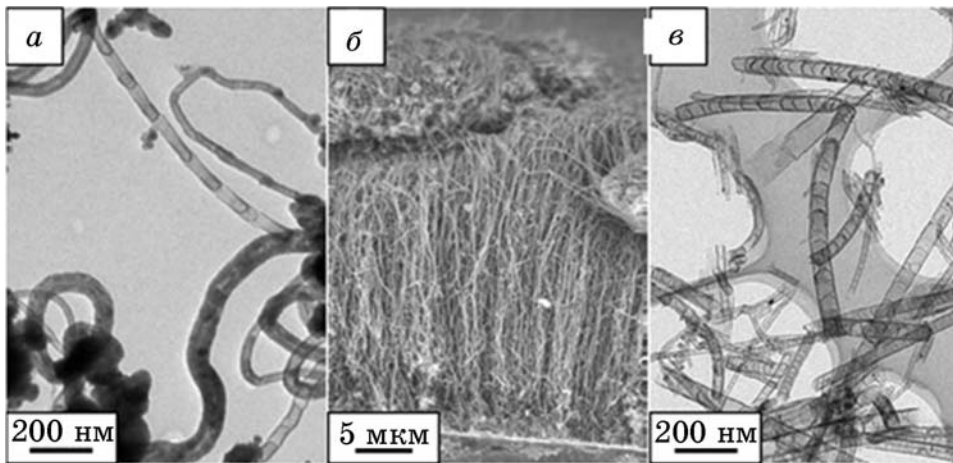


Рис. 26. ТЕМ-зображення ВНР, вирощених за присутності каталізаторів бімалеату заліза (а) та фероцену (в). СЕМ-зображення масиву вертикальних ВНР (б) [40].

ту ВНР. В атомових відсотках вміст азоту у ВНР складав 8,29%, 4,65% та 3,19% для 850°C, 900°C та 950°C відповідно.

$G$ -смугу КРС-спектру, яку спостерігали при  $1585 \text{ cm}^{-1}$ , є тангенційною коливною модою для ВНР.  $D$ -смуга при  $1351 \text{ cm}^{-1}$  пов'язана з дефектами у графені. Отже, співвідношення інтенсивностей вищезгаданих смуг  $I_D/I_G$  суттєво залежить від частки дефектів за участі азоту і може розглядатися як міра ступеню його гібридизації (рис. 29).

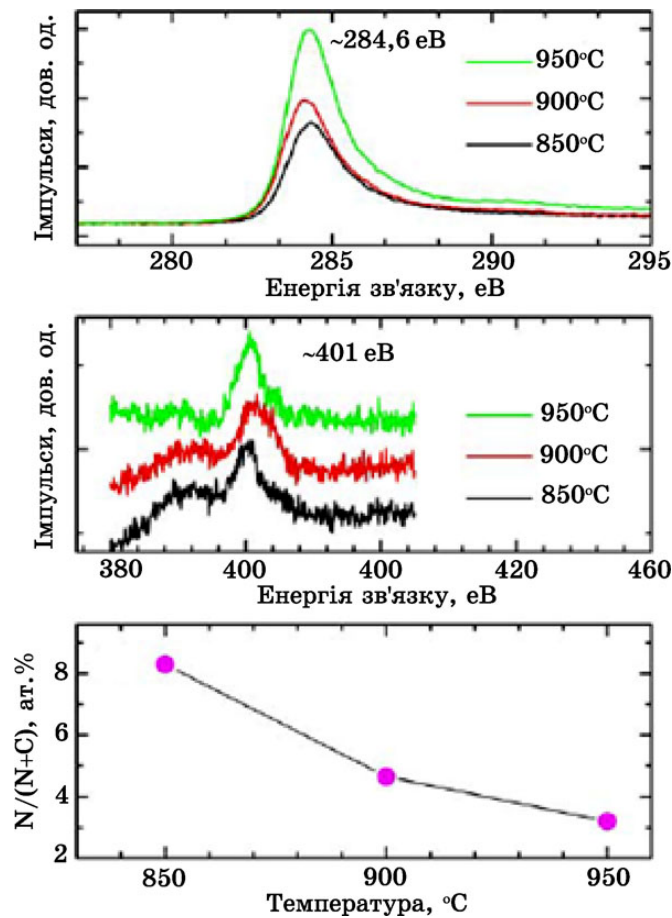
Значення  $I_D/I_G$  зменшилося з 1,49 до 1,025 при зростанні температури від 850°C до 950°C (вміст азоту зменшився з 8,29% до 3,19%). Також відбулося деяке зміщення  $D$ - (від  $1578 \text{ cm}^{-1}$  до  $1569 \text{ cm}^{-1}$ ) та  $G$ - (від  $1353 \text{ cm}^{-1}$  до  $1344 \text{ cm}^{-1}$ ) смуг. Одержані результати свідчать про збільшення неупорядкованості та зменшення ступеню гібридизації азоту при підвищенні температури.

N-ВНР було синтезовано й за допомогою термолізи двох органічних рідин з великим вмістом йонів азоту [42, 43]. У цьому випадку вміст азоту вдається контролювати за допомогою температури термолізи.

Отже, наявні методи синтезу N-ВНР та їх структурної характеристикації вже дозволяють одержувати ці унікальні матеріали задля подальшого детального вивчення їх функціональних властивостей.

### 3. ТЕОРЕТИЧНІ МОДЕЛІ СТРУКТУРИ N-ВНР

Використання чисельних метод сильного зв'язку та *ab initio* підтвер-

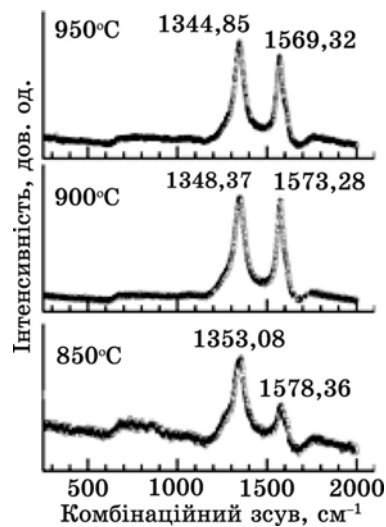


**Рис. 27.** РФЕС-спектер N–ВНР, вирощених за різних температур: C1s-спектер (вгорі), N1s-спектер (посередині). Зміна вмісту азоту при підвищенні температури (внизу) [41].

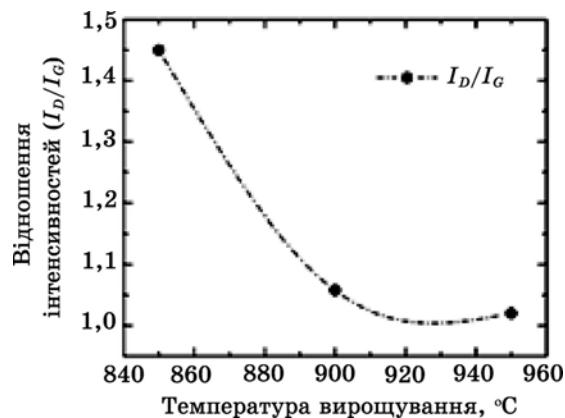
дили можливість саме піридиноподібної структури N–ВНР (рис. 30) [44, 45].

Ефект нітрогенізації ОВНР було розглянуто в рамках теорії функціоналу густини [46]. Виявлено чотири різні типи нітрогенізації: (I) — пряме заміщення атомами азоту (графітоподібне легування); (II) — заміщення з утворенням вакансій (піридиноподібне легування); (III) — екзодральна хемосорбція адатомів N; (IV) — функціоналізація бокової стінки ковалентного NH<sub>2</sub>. Структурна деформація, густина електронних станів та енергія йонізаційного потенціалу розраховувалися і порівнювалися серед різних типів азотовмісних ВНР. Магнетизм спостерігався лише у хемосорбованих ОВНР: магнетний момент дорівнював 0,7μ<sub>B</sub>. Енергетичний бар'єр, який





**Рис. 28.** КРС-спектри N–ВНР за різних температур їх вирощування: 850°C (вгорі), 900°C (посередині) та 950°C (внизу) (довжина хвилі лазерного збудження — 515,5 нм) [41].



**Рис. 29.** Відношення інтенсивностей коливних смуг D і G ( $I_D/I_G$ ) залежно від температури росту N–ВНР [41].

необхідно здолати задля злиття двох адатомів N, хемосорбованих на ОВНР, виявився вищим, аніж у графеновому шарі.

Показано, що піридиноподібні N-доповані ВНР концентрують атоми азоту у позитивно вигнутих графенових шарах і, отже, відповідають за цупкість стінок ВНР та формування взаємозв'язаних структур [47].

Для детального дослідження структурних змін на атомовому рів-

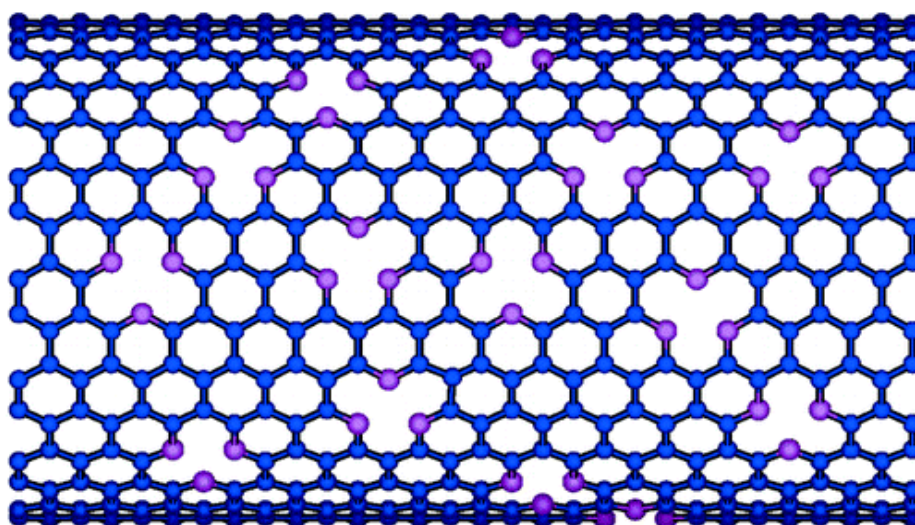


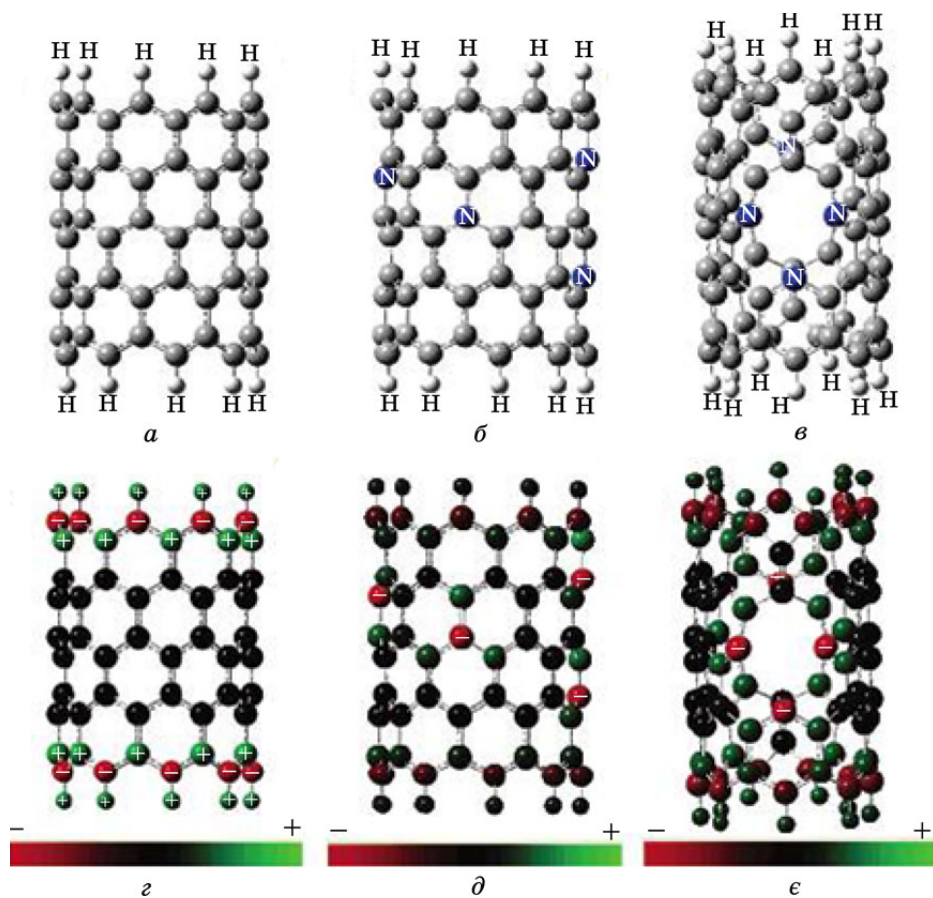
Рис. 30. Модель піридиноподібної структури N-ВНР [44].

ні було запропоновано геометричний модель, що представлений на рис. 31 і який дозволяє порівнювати структуру чистих та легованих азотом зигзагоподібних ВНР. На кінцях ВНР був присутній водень (щоб уникнути обірваних зв'язків). Легувальна концентрація азоту для випадків (б) і (є) була однаковою і складала 7%.

Виявилось, що шість атомів вуглецю були заміщені атомами азоту. Рівномірно розподілені домішки збільшують діаметер sN-легованих ВНР. Піридиноподібні ВНР характеризуються високим ступенем неупорядкованості.

У випадку кріслоподібних ВНР ступінь неупорядкованості виявився меншим (рис. 32), а також збільшилась площа поперечного перерізу у порівнянні із зигзагоподібними ВНР. Результати розрахунків показали, що у випадку кріслоподібних N-ВНР третина атомів водню і шестикутники, утворені піридином, розташовувались паралельно до головної вісі ВНР. Така орієнтація призводить до того, що зазначені N-ВНР здатні витримувати менші навантаження порівняно із зигзагоподібними ВНР. Також для кріслоподібних ВНР, легованих азотом, є характерним збільшення діаметру (а саме, для випадку sN-легованих ВНР).

Нами теоретично досліджено характер поведінки нелегованої ( $C_{90}H_{20}$ ), sN-легованої ( $C_{84}N_6H_{20}$ ) та піридиноподібної ( $C_{82}N_8H_{20}$ ) нанорурок за підвищеної температури до 1000 К. Показано, що ці N-ВНР достатньо стійкі щодо термічного впливу. До того ж, чим менша полярність системи (ковалентних зв'язків), тим більш стійка така N-ВНР до дії термічного чинника. Виявлено, що система без інтеркаляції (ВНР  $C_{90}H_{20}$ ) є початком відліку термодинамічної



**Рис. 31.** Оптимізована геометрія кластерного моделю для нелегованих  $C_{90}H_{18}$ - (а), *s*N-легованих  $C_{84}N_6H_{18}$ - (б) і піридиноподібних  $C_{82}N_6H_{18}$ - (в) зіг-загоподібних (9, 0)-ВНР та розподіл заряду в цих структурах (з, д, е). На нижніх рисунках колір (або тон у черно-білих кольорах) кожного атома пов'язаний з кольором (тоном) на смугах, які вказують на розподіл заряду: від негативного («-») до позитивного («+») [47].

стійкості ряду, в той час як *s*N-легована  $C_{84}N_6H_{20}$  замикає цей ряд.

За вихідну структуру взято (5, 5)-ВНР  $C_{90}H_{20}$ . Інтеркалювання ВНР передбачає введення у скелет ВНР атомів азоту (інтеркаляту) за схемою: *s*N- та піридиноподібне інтеркалювання. У моделю, що розглядається, потенціал взаємодії між атомами азоту [48] безпосередньо стикувався з парним потенціалом високої енергії збурень атома азоту [49] і описувався рівнянням Борна–Майєра в межах 0–0,2815 нм ефективного радіуса взаємодії. Взаємодія атомів вуглецю описувалася потенціалом Терсоффа–Бренера [50] з радіус-вектором 0,21 нм, який враховувався разом з парним потенціалом Зіглера–

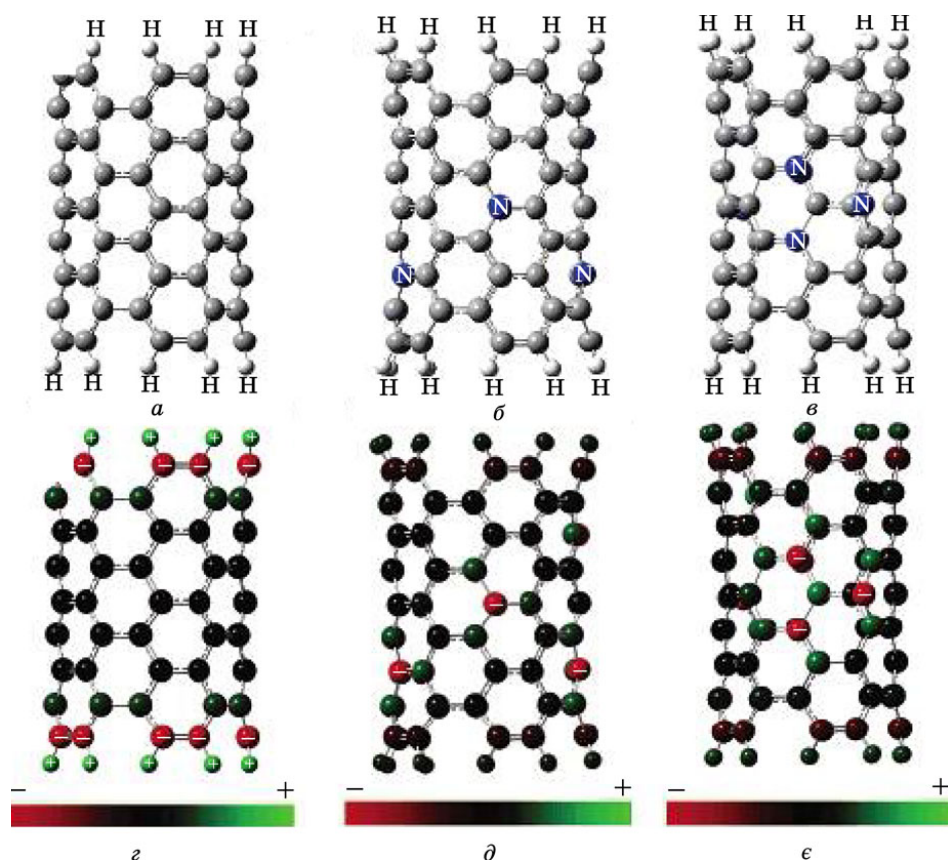


Рис. 32. Теж саме, що й на попередньому рисунку, але для нелегованих  $C_{90}H_{20}$  (а), sN-легованих  $C_{84}N_6H_{20}$  (б) і піридиноподібних  $C_{82}N_6H_{20}$  (в) кріслоподібних (5,5) ВНР [47].

Бірзака–Літмарка [49]. Довжини С–С-зв'язків у ВНР становили 0,139 нм, а взаємодія між атомами N–С описувалася парним потенціалом Леннард-Джонса [51] з потенціальною енергією взаємодії у 0,12 еВ. Модельований період виконання одного каскаду збурень становив 2 пс, а закон збереження енергії у кожному розрахунковому циклі «підтримувався» в межах 0,15%. Початкові координати атомів азоту обиралися через генератор випадкових чисел.

Для вирішення вищевказаного завдання нами було використано наступну схему чисельного моделювання.

На першому етапі розрахунків використано методу молекулярної механіки ММ+. Розрахунки методом молекулярної динаміки (силового поля) ґрунтуються на простому моделі молекулі, взятої з класичної механіки, де визначаються довжини зв'язків, валентні та торсійні кути у вихідній моделю молекулі. Одержані значення

вводяться у різні рівняння для потенціальної функції з метою визначення початкової стеричної енергії молекули, яка є сумою потенціальних енергій, розрахованих для усіх зв'язків, валентних і торсійних кутів, пар незв'язаних атомів тощо. Розрахована таким чином стерична енергія має фізичне значення лише в рамках цього силового поля. Оскільки в процесі оптимізації структури усі інші фактори є незмінними, достатньо встановити мінімум стеричної енергії. Оптимізація геометрії здійснюється за відомою методою Ньютона–Рафсона з аналітичним розрахунком інших похідних енергії молекули за її геометричними параметрами.

Для подальших квантово-хімічних розрахунків використовувалася метода самоузгодженого поля, де розв'язувалося відоме рівняння Гартрі–Фока–Рутаана. Це потребувало великий обсяг розрахунків, пов'язаний, головним чином, з обчисленням інтегралів Кульонового відштовхування електронів. Зазначимо, що метода Гартрі–Фока–Рутаана не враховує наявність електронних кореляцій. Введення ж конфігураційної взаємодії (коли, крім детермінанта основної конфігурації, використовуються інші детермінанти, що описують збуджені стани) значно ускладнює і без того трудомістку розрахункову схему. Тому стає очевидною необхідність спрощення рівняння Гартрі–Фока–Рутаана з метою зменшення витрат машинного часу, а також включення (у неявному вигляді) кореляційної енергії у спрощені теоретичні моделі.

Стандартною схемою спрощення квантово-хімічних розрахунків є використання напівемпіричних метод. У них нехтують основною частиною молекулярних інтегралів Кульонової взаємодії (або усіма). Крім того, основні інтеграли точно не обчислюються, а використовуються параметри, яких калібрують так, щоб одержати якнайкраще узгодження розрахованих та експериментальних характеристик або досягти збігу результатів, одержаних за *ab initio* розрахунком. Частіше за все у напівемпіричних методах використовують валентне наближення, згідно з яким при розвиненні молекулярних орбіталей у лінійну комбінацію атомових орбіталей враховують лише електрони та відповідні їм орбіталі валентної оболонки. Внутрішні електрони вважаються локалізованими на відповідних атомових орбіталях і утворюють неполяризований каркас. Звичайно, результати напівемпіричних розрахунків не здатні достатньо точно відобразити усі фізико-хімічні властивості молекул, оскільки підбір параметрів здійснюється за однією або двома властивостями. У зв'язку з цим запропоновано низку параметризаційних метод, що задовільно описують певну властивість чи групу властивостей.

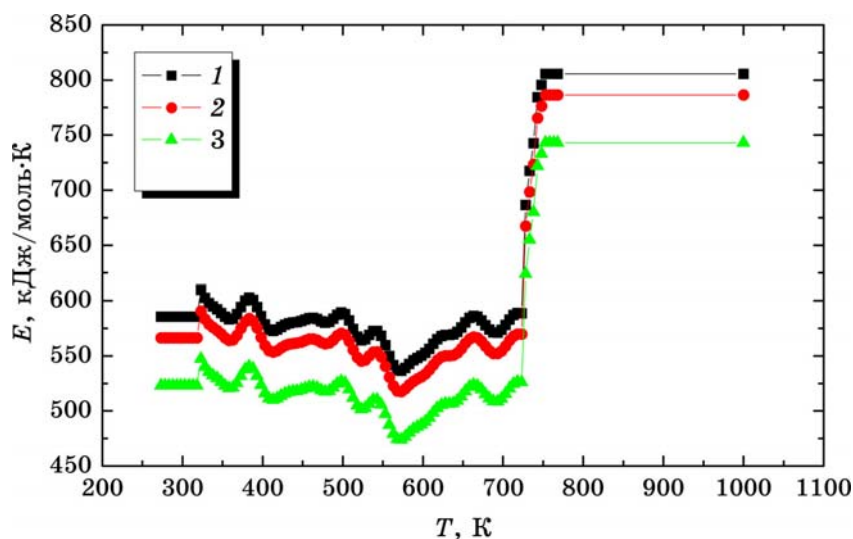
Отже, на другому етапі розрахунків було використано напівемпіричну методу РМЗ, що базується на розв'язанні відомого рівняння Гартрі–Фока у такому наближенні:

- базис складається з лінійної комбінації *s*- і *p*-одноелектронних

атомових орбіталей Слейтерового типу для валентних електронів;  
 • кістякові електрони окремо не розглядаються, а лише змінюють ефективні заряди ядер; так, ядро атома вуглецю має ефективний заряд +4 (+6 – 2 електронів);  
 • велика кількість двоелектронних Кульонових та обмінних інтегралів враховується у вигляді параметрів.

Основні відмінності РМЗ-методи від інших полягають у різній параметризації. У нашому випадку методу параметризовано для найкращого збігу розрахункових та експериментальних теплот утворення молекул. РМЗ-метода добре зарекомендувала себе при оптимізації геометрії систем та при розрахунку теплот утворення. Подальші обчислення було виконано методом Монте-Карло.

Характер поведінки досліджуваних систем у інтервалі температур 273–1000 К показано на рис. 33. Як видно, ВНР  $C_{90}H_{20}$  характеризується найвищою стійкістю щодо нагрівання у порівнянні з іншими системами. У свою чергу, піридиноподібна ВНР описується проміжними характеристиками, оскільки її складовий фрагмент, — піридин, — хоч і більш полярний у порівнянні з бензольним фрагментом ВНР  $C_{90}H_{20}$ , проте у хемічних перетвореннях подібний до нітробензолу, тобто більш стійкий не лише до реагентів нуклеофільної природи, а й до умов здійснення реакцій, а саме, щодо дії розчинника, впливу тиску і, що найважливіше, до підвищеної температури. Тому стає зрозумілим, що лише з цієї причини стійкість ВНР  $C_{82}N_6H_{20}$  близька до стійкості нелегованої ВНР  $C_{90}H_{20}$ .



**Рис. 33.** Залежність енергій інтеркальованих систем від температури: нелегованих ( $C_{90}H_{20}$ ) (1), піридиноподібних ( $C_{82}N_6H_{20}$ ) (2) та sN-легованих ( $C_{84}N_6H_{20}$ ) (3) кріслоподібних (5, 5)-ВНР.

Автори роботи [52] вивчали енергетику та кінетику росту N–ВНР з використанням чисельних метод *ab initio*. Основні фізичні властивості цих наноматеріалів пояснено на основі електронної структури атомів азоту, вбудованих у вуглецеві сітки. Розрахунок показав, що легування азотом зменшує кінетичний бар'єр росту зигзагоподібної ВНР. Вивчалась деформація ВНР радіусом від 0,4 нм до 20 нм. Результати свідчать, що енергія деформації практично дорівнює нулю при радіусі деформації понад 3,5 нм. Швидкість росту ВНР вдається контролювати шляхом включення у їх структуру атомів азоту, що може бути використано для заданого регулювання їх електронних властивостей ще на стадії росту.

Отже, з використанням метод чисельного моделювання вдається підтвердити та передбачити наявність різних типів зв'язку атомів азоту у ВНР, що важливо для вивчення електронної структури цих наноматеріалів.

#### 4. МЕХАНІЧНІ Й ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ N–ВНР

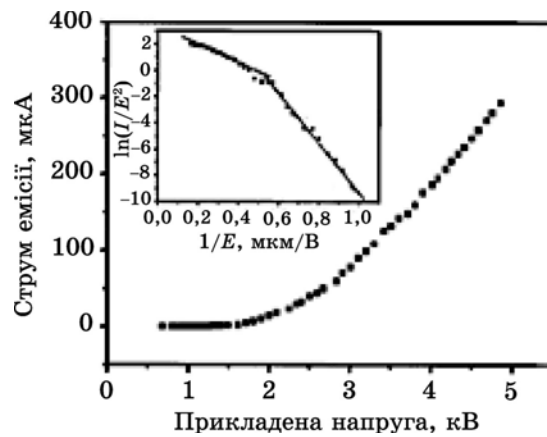
Механічні властивості синтезованих N–ВНР досліджували за допомогою АСМ з діамантовою голкою [53]. Твердість підложжя складала 11 ГПа, руйнування відбувалося при максимальному навантаженні у 6 мкН. У випадку N–ВНР необхідно було істотно збільшити таке навантаження (до 30 мкН) задля зруйнування.

Встановлено, що більше руйнівне навантаження відповідає більшій концентрації азоту, який присутній у ВНР. Зокрема, максимальне навантаження у 40 мкН і 100 мкН потрібне для розриву ВНР з вмістом азоту 0,47% та 0,58% відповідно.

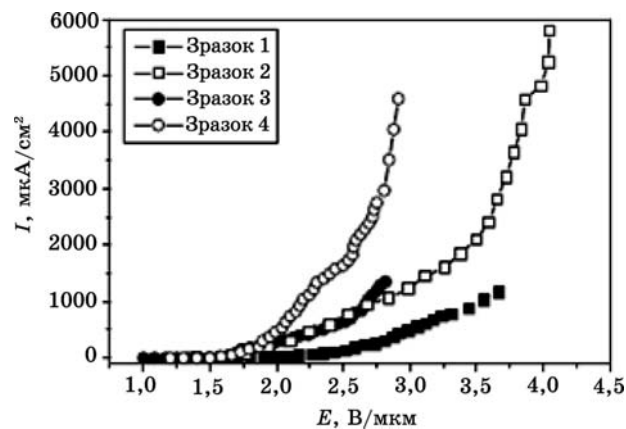
У роботі [11] вивчали емісійні властивості N–ВНР. Встановлено відсутність емісії за напруг, менших за 1 В/мкм. Було зроблено висновки про те, що електрони можуть випромінюватися не лише з кінців N–ВНР, а також з їх бічних поверхонь. Про це свідчить зростання густини струму польової емісії (рис. 34). Автори пов'язують цей факт з наявністю як частинок каталізатора в нижній частині ВНР, так і великої кількості обірваних графенових шарів на зовнішній поверхні ВНР. Подальші розрахунки підтвердили, що густина електронних станів на зовнішній поверхні ВНР є доволі високою.

Встановлено, що N-леговані ВНР, синтезовані за температури 800°C, мають кращі характеристики польової емісії (з пороговим полем у 2,3 В) у порівнянні з ВНР, синтезованими за температур 700°C та 900°C [34].

Залежність густини емісійного струму N–ВНР від напруженості електричного поля представлено на рис. 35 [54]. Відмінності, що спостерігаються, пов'язані з неоднорідністю локальної структури зразків, зокрема, з різним середнім діаметром N–ВНР: від 40 нм до 165 нм, бамбукоподібною формою N–ВНР (вони, як виявилось, ма-



**Рис. 34.** Вольт-амперні характеристики плівки N–ВНР. На вставці — ділянка Фаулера–Нордхейма [11] ( $I$  — сила струму,  $E$  — напруженість електричного поля).



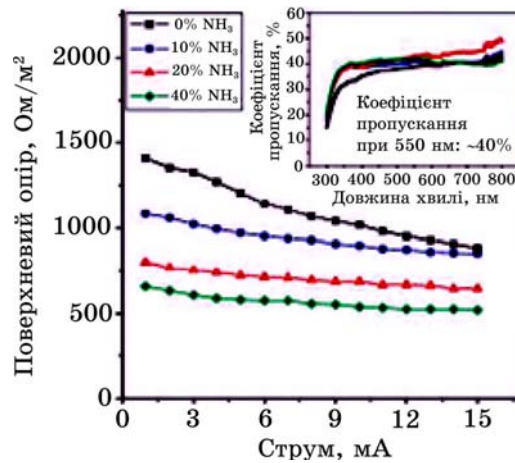
**Рис. 35.** Порівняльна залежність густини емісійного струму від напруженості електричного поля для N–ВНР з різною морфологією [54].

ють нижчу роботу виходу, аніж інші N–ВНР), різким звуженням кінців N–ВНР, впливом частинок каталізатора.

Електронна структура і польові емісійні властивості чистих і N-легованих ОВНР було досліджено з використанням теорії функціоналу густини [55]. Емісійний струм ВНР розраховувався в залежності від величини прикладеного поля. Показано, що після легування азотом загальний струм зростає приблизно в 4 рази при більш низькому електричному полі та в 1,5 рази при більш високому.

Експерименти підтвердили, що легування азотом значно підвищує електропровідність ВНР (рис. 36) [46]. Зокрема, виявилось, що



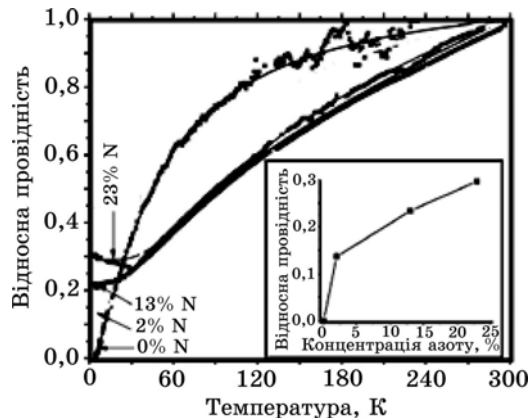


**Рис. 36.** Поверхневий опір двостінних N–ВНР як функція струму для різних вмістів  $\text{NH}_3$  [29].

опір двостінної ВНР зменшився на 40% після легування її азотом.

Усі леговані азотом ОВНР проявляють металічні властивості [44, 45, 56, 57]. На рисунку 37 наведено залежність провідності цих наноструктур від температури.

Таким чином, легування ВНР азотом призводить до підвищення механічної напруги їх руйнування, значного зростання електропровідності й емісійного струму при збільшенні величини прикладеного електричного поля, що уможливорює застосування N–ВНР у наноелектроніці.



**Рис. 37.** Температурна залежність провідності N–ОВНР з різним вмістом азоту. На вставці — залежність провідності ОВНР від концентрації азоту в розчині бензиламіну за температури близько 2–3 К [45].

## 5. ВИСНОВКИ

Розглянуті хемічні методи дають можливість синтезувати N–ВНР заданої морфології та структури, які можна характеризувати сучасними методами електронної мікроскопії та спектроскопії.

Легування (допування) ВНР атомами азоту, змінюючи їх електронну будову, поліпшує й їхні електричні та механічні властивості.

Регульоване поєднання унікальних структур N–ВНР, в першу чергу, з їх механічними та електричними властивостями зумовлює широкий спектр функціональних застосувань цих наноматеріалів.

Так, у роботах [58, 59] досліджено застосовність азотовмісних ВНР як добавки до  $\text{NaAlH}_4$  для сприяння десорбції і повторній адсорбції водню; з'ясовано, що перспектива зберігання водню за допомогою N–ВНР (для подальшого використання його як палива) є.

Контролюючи ріст ВНР та вміст азоту в них, можна створювати гетеропереходи N–ВНР/ВНР як конструктивні елементи наноелектроніки. А наявність різних атомарних конфігурацій у структурі легованих ВНР, як і у системах на графеновій основі (див. Додаток А), за різних зовнішніх умов може бути використана у нанотехнологіях функціональних сенсорів.

### ДОДАТОК А. КІНЕТИКА РЕЛАКСАЦІЇ ДАЛЕКОГО ПОРЯДКУ АТОМІВ ЗАМІЩЕННЯ (N) В ГРАФЕНОВІЙ ГРАТНИЦІ (СТЕХІОМЕТРІЇ 1/3 І 1/6)

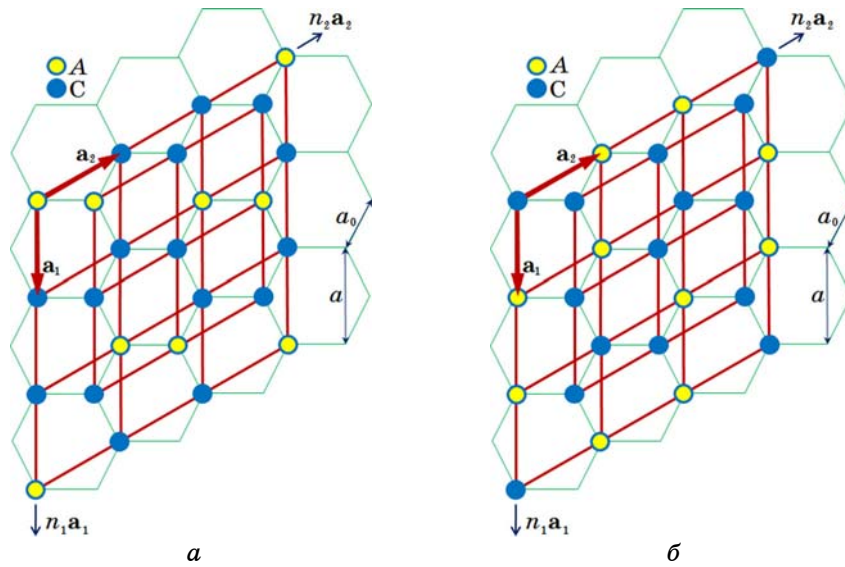
Як відомо [60], одностінна нанорурка «одержується» згортанням у циліндер скінченного графенового шару. Тому актуальним є розгляд можливих розподілів атомів заміщення (наприклад, N, а тому й C) по вузлах графенової (щільникової) ґратниці при легуванні (допуванні) її домішкою заміщення (якою, зокрема, є азот).

Статистично-термодинамічний та кінетичний моделі далекого атомового порядку розчину заміщення C–A в щільниковій ґратниці (де, наприклад,  $A = \text{N}$ ) було розроблено в роботах [61–67]. Але в них не розглядалася кінетика релаксації далекого порядку в структурах типу  $\text{C}_2\text{A}$  (зі стехіометрією 1/3) і  $\text{C}_5\text{A}$  (зі стехіометрією 1/6), що «генеруються» надструктурними хвильовими векторами зірки  $K$  — (Діраковими) вершинами периметру першої Бріллюєнової зони оберненого простору такої ґратниці; примітивні елементарні комірки цих структур при  $T = 0 \text{ K}$  схематично зображено на рис. А1 і А2. Ділянки стабільності структур зі стехіометрією 1/3 (за якої можливі два нееквівалентних розподіли атомів по вузлах щільникової ґратниці) в термінах параметрів міжатомових взаємодій представлено на рис. А3.

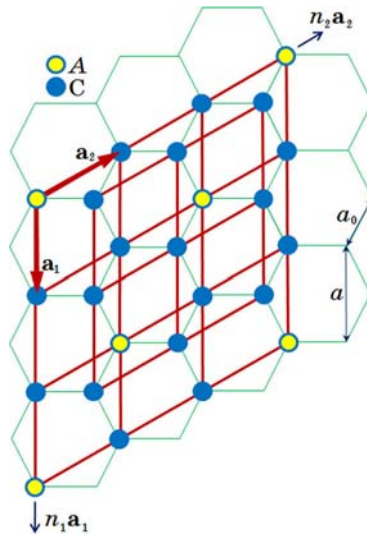
Наведемо результати моделювання часової еволюції далекого порядку саме для таких розчинів на основі графенової ґратниці, нех-

туючи вакансіями у її вузлах.

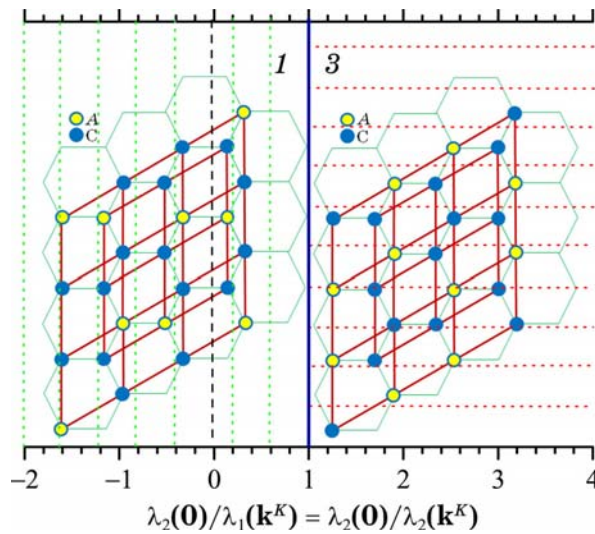
У відповідному моделю розглянуто обмінний механізм мікроди-



**Рис. А1.** Примітивні елементарні комірки надструктур зі стехіометрією  $1/3$ , що описуються одним (а) або трьома (б) параметрами далекого порядку.



**Рис. А2.** Примітивна елементарна комірка надструктури заміщення  $C_5A$  (стехіометрія  $1/6$ ) на графеновій основі (при  $T > 0$  К описується трьома параметрами далекого порядку).



**Рис. А3.** Ділянки значень параметрів міжатомових взаємодій, що за абсолютного нуля ( $T \approx 0$  К) «забезпечують» стабільність надструктур типу  $C_2A$  на вузлах щільникової ґратки, які описуються одним (1) або трьома (3) параметрами далекого порядку при  $T > 0$  К [66]. Взаємодію атомів враховано в усіх координаційних «сферах». Діаграма є адекватною за умови від'ємності енергетичного параметра міжатомових взаємодій, —  $\lambda_2(\mathbf{k}) < 0$ , — і, відповідно, позитивності температури втрати стійкості розчину щодо впорядкування [68, 69]:  $T_s = -k_B^{-1}c(1 - c)\min\lambda_2(\mathbf{k})$ .

фузії атомів твердого розчину заміщення  $C_{1-c}A_c$ , що впорядковується, і застосовано мікродифузійні рівняння Онсаґероного типу (див. роботи [61–64, 66] та бібліографію в них).

Запишемо кінетичне рівняння для структури типу  $C_2A$  (рис. А1, а), що характеризується одним параметром далекого порядку ( $\eta_1^I$ ), як диференціальне рівняння часової еволюції  $\eta_1^I$ :

$$\frac{d\eta_1^I}{dt} \cong -c(1 - c)\tilde{L}(\mathbf{k}^K) \left[ \frac{\lambda_1(\mathbf{k}^K)}{k_B T} \eta_1^I + \ln \frac{(c + 2\eta_1^I/3)(1 - c + \eta_1^I/3)}{(c - \eta_1^I/3)(1 - c - 2\eta_1^I/3)} \right], \quad (\text{A1})$$

де  $c$  — атомовою доля легувальної домішки заміщення,  $\tilde{L}(\mathbf{k}^K)$  — Фур'є-компонента певної концентраційнозалежної комбінації кінетичних коефіцієнтів, які входять до мікродифузійного рівняння Онсаґероного типу, а  $\lambda_1(\mathbf{k}^K)$  ( $= \lambda_2(\mathbf{k}^K)$ ) — енергетичний параметер міжатомових взаємодій  $A-A$ ,  $C-C$  та  $C-A$  [62, 63] (деталі описано в [62, 63] на прикладі інших надструктурних типів).

Для структури типу  $C_2A$  (рис. А1, б), яка описується трьома параметрами порядку ( $\eta_0^{III}$ ,  $\eta_1^{III}$ ,  $\eta_2^{III}$ ) одночасно, система кінетичних рівнянь має вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_0^{\text{III}}}{dt} \cong & -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{0}) \left[ \frac{\lambda_2(\mathbf{0})}{k_B T} \eta_0^{\text{III}} + \right. \\ & + \ln \frac{(c + \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(c + \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)^2}{(c - \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)(c - \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)^2} + \\ & \left. + \ln \frac{(1-c + \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)(1-c + \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)^2}{(1-c - \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(1-c - \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)^2} \right], \end{aligned} \quad (\text{A2a})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_1^{\text{III}}}{dt} \cong & -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^K) \left[ \frac{\lambda_1(\mathbf{k}^K)}{k_B T} \eta_1^{\text{III}} + \right. \\ & + \ln \frac{(c + \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)(c - \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)}{(c + \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(c - \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)} + \\ & \left. + \ln \frac{(1-c - \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(1-c + \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)}{(1-c - \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)(1-c + \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)} \right], \end{aligned} \quad (\text{A2б})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_2^{\text{III}}}{dt} \cong & -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^K) \left[ \frac{\lambda_2(\mathbf{k}^K)}{k_B T} \eta_2^{\text{III}} + \right. \\ & + \ln \frac{(c + \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)(c - \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)}{(c + \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(c - \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)} + \\ & \left. + \ln \frac{(1-c - \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(1-c + \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)}{(1-c - \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)(1-c + \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A2в})$$

Нарешті, для структури типу  $C_5A$  (рис. A2), що описується лише трьома параметрами порядку  $(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}})$ , рівняння кінетики такі:

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_0^{\text{III}}}{dt} \cong & -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{0}) \left[ \frac{\lambda_2(\mathbf{0})}{k_B T} \eta_0^{\text{III}} + \right. \\ & + \ln \frac{(c + \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(c + \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)^2}{(c - \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)(c - \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)^2} + \end{aligned}$$

$$+ \ln \frac{(1 - c + \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)(1 - c + \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)^2}{(1 - c - \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(1 - c - \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)^2} \Big], \text{(A3a)}$$

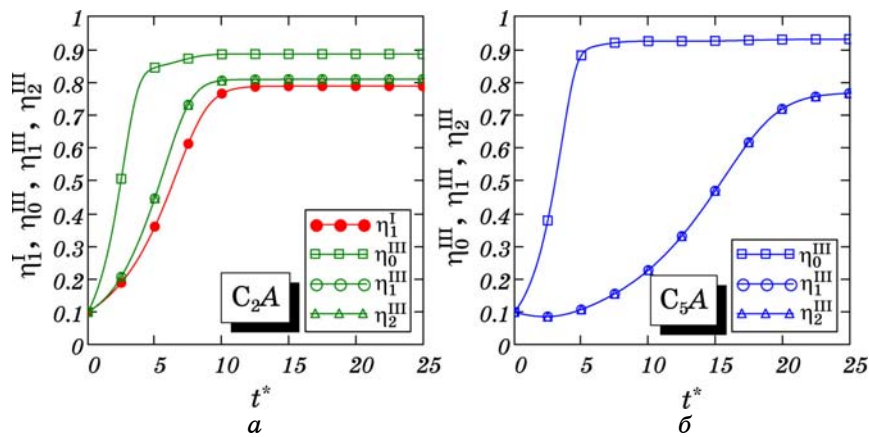
$$\begin{aligned} \frac{d\eta_1^{\text{III}}}{dt} \cong & -c(1 - c)\tilde{L}(\mathbf{k}^K) \left[ \frac{\lambda_1(\mathbf{k}^K)}{k_B T} \eta_1^{\text{III}} + \right. \\ & + \ln \frac{(c + \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(c - \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)}{(c + \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)(c - \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)} + \\ & \left. + \ln \frac{(1 - c - \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)(1 - c + \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)}{(1 - c - \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(1 - c + \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)} \right], \text{(A3б)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_2^{\text{III}}}{dt} \cong & -c(1 - c)\tilde{L}(\mathbf{k}^K) \left[ \frac{\lambda_2(\mathbf{k}^K)}{k_B T} \eta_2^{\text{III}} + \right. \\ & + \ln \frac{(c + \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(c - \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)}{(c + \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)(c - \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)} + \\ & \left. + \ln \frac{(1 - c - \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6)(1 - c + \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3)}{(1 - c - \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3)(1 - c + \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6)} \right]. \text{(A3в)} \end{aligned}$$

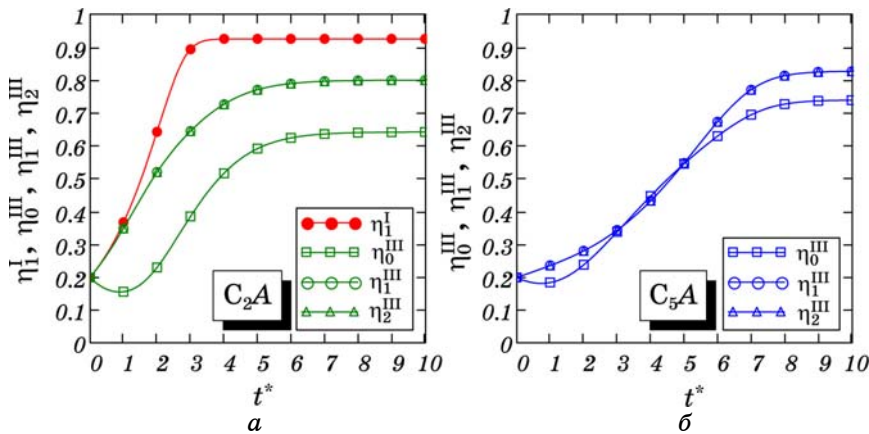
Нагадаємо [62, 63, 66, 67], що для (над)структур заміщення на графеновій основі, які «генеруються» надструктурними хвильовими векторами зірки  $K$ , має місце очевидна рівність регулівних параметрів, —  $\lambda_1(\mathbf{k}^K) = \lambda_2(\mathbf{k}^K)$ , — яку треба враховувати у системах рівнянь (A2) і (A3).

Чисельні розв'язки диференційних рівнянь (A1)–(A3) в термінах зведених температури  $T_K^* = k_B T / \lambda_2(\mathbf{k}^K)$  і часу  $t^* = \tilde{L}(\mathbf{k}^K)t$  представлено на рис. A4–A6. Кінетичні криві на цих рисунках свідчать, що висновки, одержані в роботах [62, 63, 66] для (над)структур заміщення типу SA, C<sub>3</sub>A і C<sub>7</sub>A (які «генеруються» надструктурними хвильовими векторами  $M$ -зірки — центрами бокових сторін периметру першої Бріллюєнової зони), мають місце й у даному випадку, тобто і для розглядуваних тут (над)структур типу C<sub>2</sub>A і C<sub>5</sub>A (які «генеруються» надструктурними хвильовими векторами  $K$ -зірки).

Зокрема, для структур заміщення C<sub>2</sub>A і C<sub>5</sub>A, які характеризуються трьома параметрами далекого порядку, кожний з цих параметрів,  $\eta_0^{\text{III}}$ ,  $\eta_1^{\text{III}}$  і  $\eta_2^{\text{III}}$ , може релаксувати до свого рівноважного значення з часом *немонотонно*, причім немонотонність може мати місце



**Рис. А4.** Залежність параметрів далекого порядку від зведеного часу  $t^* = \tilde{L}(\mathbf{k}^K)t$  для розчинів заміщення С-А на графеновій основі за певного значення зведеної температури  $T_K^* = k_R T / \lambda_2(\mathbf{k}^K) = 0,18$  ( $\lambda_2(\mathbf{k}^K) = \lambda_1(\mathbf{k}^K) < 0$ ) і співвідношення енергетичних параметрів  $\lambda_2(\mathbf{0})/\lambda_1(\mathbf{k}^K) = \lambda_2(\mathbf{0})/\lambda_2(\mathbf{k}^K) = 18/10$ .



**Рис. А5.** Теж саме, що й на рис. А4, але з  $T_K^* = 0,14$  і  $\lambda_2(\mathbf{0})/\lambda_1(\mathbf{k}^K) = 14/24$ .

як за різних (рис. А6), так і за однакових (рис. А4 і А5) знаків відповідних параметрів міжатомових взаємодій:  $\lambda_2(\mathbf{0})$  і  $\lambda_1(\mathbf{k}^K) = \lambda_2(\mathbf{k}^K)$ .

Таку немонотонність деяких кінетичних кривих спричинено наявністю двох підґратниць в графеновій (щільниковій) ґратниці і, власне, конкуренцією *внутрішньопідґратнищевих* і *міжпідґратнищевих* міжатомових взаємодій за енергією: перші домінують лише на початковій стадії релаксації, *протидіючи* впорядкуванню, натомість останні домінують на більш пізніх часах плину релаксації й у рівноважному стані, *сприяючи* впорядкуванню. Саме тому

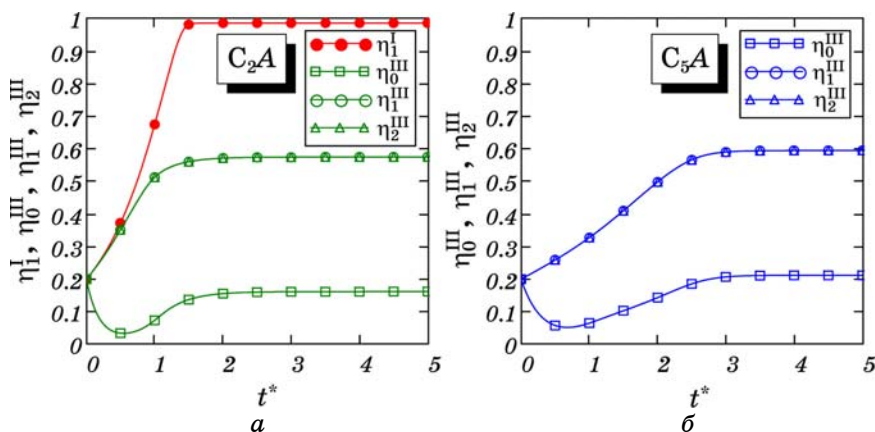


Рис. А6. Теж саме, що й на рис. А4, але з  $T_K^* = 0,1$  і  $\lambda_2(\mathbf{0})/\lambda_1(\mathbf{k}^K) = -10/6$ .

деякі кінетичні криві на рис. А4–А6 спочатку спадають, а потім зростають, виходячи на рівень «насичення» — рівноважне значення відповідного параметра далекого порядку.

Однак, є й відмінність від попередніх результатів. Як видно з рис. А4–А6, кінетичні криві для параметрів  $\eta_1^{\text{III}}$  і  $\eta_2^{\text{III}}$  кожної зі структур типу C<sub>2</sub>A і C<sub>5</sub>A (практично) співпадають. Це спричинено тим, що, на відміну від (над)структур типу CA, C<sub>3</sub>A і C<sub>7</sub>A, для яких регульовний параметер  $\lambda_2(\mathbf{k}^M) \neq \lambda_1(\mathbf{k}^M)$ , для (над)структур типу C<sub>2</sub>A- і C<sub>5</sub>A два з трьох регульовних параметрів міжатомових взаємодій є рівними ( $\lambda_1(\mathbf{k}^K) = \lambda_2(\mathbf{k}^K)$ ), завдяки чому є рівними й внески у внутрішню енергію розчину від статичних концентраційних хвиль відповідних поляризацій. Отже, відмінність кінетичних кривих для пара-

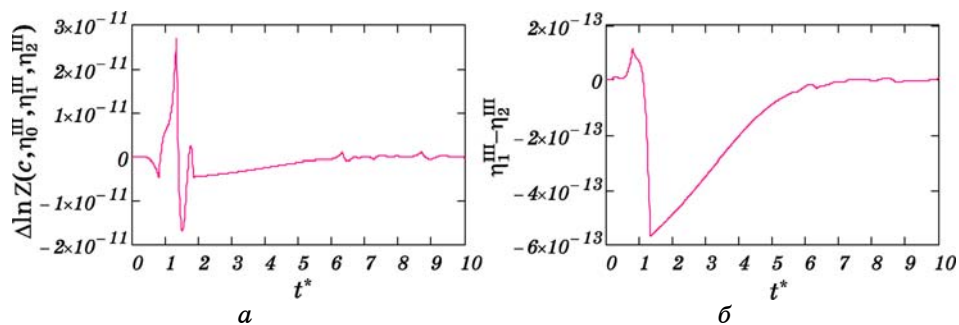


Рис. А7. Часові залежності різниць ентропійних внесків у еволюцію двох (з трьох) параметрів далекого порядку  $\Delta \ln Z(c, \eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}})$  (а) та самих цих параметрів  $\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}$  (б) для структури типу C<sub>5</sub>A на графеновій основі, де  $\Delta \ln Z(c, \eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}})$  — різниця логаритмічних частин у кінетичних рівняннях (А36) і (А3в).



метрів  $\eta_1^{\text{III}}$  і  $\eta_2^{\text{III}}$  визначається лише відмінністю відповідних ентропійних внесків у кінетичний процес, тобто різницею логаритмічних частин у рівняннях (А2б) і (А2в), (А3б) і (А3в). Часову залежність такої різниці, наприклад, для системи  $C_5A$  наведено на рис. А7, а. Її мала величина та рівність внесків у внутрішній енергії спричиняють ще меншу різницю параметрів далекого порядку  $\eta_1^{\text{III}}$  і  $\eta_2^{\text{III}}$  в поточний момент часу і протягом усього кінетичного процесу, яка в рівноважному стані прямує до нуля, як показує рис. А7, б.

На завершення додатку зазначимо, що моделі статистичної термодинаміки та кінетики релаксації порядку атомів втілення у щільниковій (графеновій) ґратниці запропоновано в роботі [70].

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. S. Iijima, *Nature*, **354**: 56 (1991).
2. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications* (New York: Academic Press: 1996).
3. P. J. F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures* (Cambridge: Cambridge University Press: 1999).
4. *Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Series: Carbon Materials: Chemistry and Physics. Vol. 1* (New York: Springer: 2008).
5. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**: 666 (2004).
6. L. Chico, V. H. Crespi, L. X. Benedict, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, **76**: 971 (1996).
7. H. W.C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, and J. Dekker, *Science*, **293**: 76 (2001).
8. А. В. Елецкий, *УФН*, **167**: 945 (1997).
9. E. J. Fischer and A. T. Johnson, *Curr. Opt. Solid St. Mater. Sci.*, **4**: 28 (1999).
10. А. В. Елецкий, *УФН*, **177**: 233 (2007).
11. G. Y. Zhang, X. C. Ma, D. Y. Zhong, and E. G. Wang, *J. Appl. Phys.*, **91**: 9324 (2002).
12. T. M. Minea, S. Point, A. Granier, and M. Touzeau, *J. Appl. Phys.*, **85**: 1244 (2004).
13. B. O. Boskovic, V. B. Golovko, M. Cantoro, B. Kleinsorge, A. T. H. Chuang, C. Ducati, S. Hofmann, J. Robertson, and B. F. G. Johnson, *Carbon*, **43**: 2643 (2005).
14. S. Point, T. Minea, M.-P. Besland, and A. Granier, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **34**: 157 (2006).
15. N. Q. Zhao, C. N. He, X. W. Du, C. S. Shi, J. J. Li, and L. Cui, *Carbon*, **44**: 1859 (2006).
16. E. G. Wang, *J. Mater. Res.*, **21**: 2767 (2006).
17. J. Yu and E. G. Wang, *Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology. Vol. 6* (New York: Springer: 2009).

- 
18. S. Ma, V. S. Srikanth, D. Maik, G. Y. Zhang, T. Staedler, and X. Jiang, *J. Appl. Phys.*, **94**: 5592 (2009).
  19. X. W. Liu, L. H. Chan, K. H. Hong, and H. C. Shih, *Thin Sol. Films*, **420–421**: 212 (2002).
  20. S. Maldonado, S. Morin, and K. J. Stevenson, *Carbon*, **44**: 1429 (2006).
  21. E. N. Nxumalo and N. J. Coville, *J. Mater.*, **3**: 2141 (2010).
  22. L. H. Chan, K. H. Hong, D. Q. Xiao, T. C. Lin, S. H. Lai, and W. J. Hsieh, *Phys. Rev. B*, **70**: 408 (2004).
  23. F. L. Normand, J. Hommet, T. Szörényi, C. Fuchs, and E. Fogarassy, *Phys. Rev. B*, **64**: 416 (2001).
  24. G. J. Pap, I. Bertóti, T. Szörényi, and P. Heszler, *Surf. Coat. Tech.*, **180**: 271 (2004).
  25. P. Gao, J. Xu, Y. Piao, W. Ding, D. Wang, X. Deng, and C. Dong, *Surf. Coat. Tech.*, **201**: 5298 (2007).
  26. L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, A. G. Kudashov, E. M. Pazhetnov, A. I. Boronin, and D. V. Vyalikh, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **244**: 4078 (2007).
  27. L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. A. Kinloch, I. P. Asanov, A. G. Kurennya, A. G. Kudashov, X. Chen, and H. Song, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **245**: 1971 (2008).
  28. D. Wei, Y. Liu, Yu. Wang, H. Zhang, L. Huang, and G. Yu, *Nano Lett.*, **9**: 1752 (2009).
  29. D. H. Lee, W. J. Lee, and S. O. Kim, *Nano Lett.*, **9**: 1427 (2009).
  30. D. H. Lee, W. J. Lee, and S. O. Kim, *Chem. Mater.*, **21**: 1368 (2009).
  31. V. O. Khavrus, A. Leonhardt, S. Hampel, Ch. Taschner, Ch. Muller, W. Gruner, S. Oswald, P. E. Strizhak, and B. Buchner, *Carbon*, **45**: 2889 (2007).
  32. J. L. Bantignies, M. R. Babaa, L. Alvarez, P. Parent, F. Le Normand, O. Stephan, P. Poncharal, A. Loiseau, and B. Doyle, *J. Nanosci. Nanotech.*, **7**: 3524 (2007).
  33. C. Ducati, K. Koziol, S. Friedrichs, T. J. V. Yates, M. S. Shaffer, P. A. Midgley, and A. H. Windle, *Small*, **2**: 774 (2008).
  34. P. Ghosh, M. Zamri, M. Subramanian, T. Soga, T. Jimbo, R. Katoh, and M. Tanemura, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**: 405 (2008).
  35. R. Droppa, P. Hammer, A. C. M. Carvalho, M. C. dos Santos, and F. Alvarez, *J. Non-Cryst. Sol.*, **299**: 874 (2002).
  36. T. Mu, J. Huang, Z. Liu, Z. Li, and B. Han, *J. Mater. Res.*, **19**: 1736 (2004).
  37. C. Morant, J. Andrey, P. Prieto, D. Mendiola, J. M. Sanz, and E. Elizalde, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **6**: 1069 (2006).
  38. J. Li, C. Cao, and H. Zhu, *Nanotech.*, **18**: 11 (2007).
  39. S. van Dommele, A. Romero-Izquierdo, R. Brydson, K. P. de Jong, and J. H. Bitter, *Carbon*, **46**: 138 (2008).
  40. A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, A. G. Kudashov, V. V. Belavin, D. V. Vyalikh, and S. L. Molodtsov, *J. Appl. Phys.*, **94**: 3 (2009).
  41. R. M. Yadav, P. S. Dobal, T. Shripathi, R. S. Katiyar, and O. N. Srivastava, *Nanoscale Res. Lett.*, **4**: 3 (2009).
  42. J. P. Paraknowitsch, J. Zhang, D. Su, A. Thomas, and M. Antonietti, *Carbon Adv. Mater.*, **22**: 87 (2009).
  43. B. I. Yakobson and L. S. Couchman, *Carbon Nanotubes: Supramolecular Mechanics. 2<sup>nd</sup> edition* (Dekker Encyclopaedia of Nanoscience and Nanotechnology: 2009).
  44. R. Czerw, M. Terrones, J.-C. Charlier, X. Blase, B. Foley, R. Kamalakaran,

- 
- N. Grobert, H. Terrones, D. Tekleab, P.M. Ajayan, W. Blau, M. Rühle, and D. L. Carroll, *Nano Lett.*, **1**: 457 (2001).
45. M. Terrones, *Small*, **1**: 1032 (2005).
46. S. H. Lim, R. Li, W. Ji, and J. Lin, *Phys. Rev. B*, **76**: 19 (2007).
47. C.-L. Sun, H.-W. Wang, M. Hayashi, L.-C. Chen, and K.-H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**: 8368 (2006).
48. H. Gades and H. M. Urbassek, *Nucl. Instr. and Meth.*, **69**: 232 (1992).
49. D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge, UK: Cambridge University Press: 1995).
50. J. Tersoff, *Phys. Rev. B*, **39**: 5566 (1989).
51. S. Dorfman, K. C. Mundim, and D. Fuks, *Mater. Sci. Eng. C*, **15**: 191 (2001).
52. H. S. Ahn, S.-C. Lee, S. Han, K.-R. Lee, and D.-Y. Kim, *J. Nanotech.*, **17**: 909 (2006).
53. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. C. Charlier, and E. Hernandez, *J. App. Phys.*, **11**: 165 (2008).
54. K. Sanjay, V. Srivastava, V. D. Vankar, V. Kumar, and V. N. Singh, *Nanoscale Res. Lett.*, **3**: 205 (2008).
55. C. Wang, L. Qiao, C. Qu, W. Zheng, and Q. Jiang, *J. Phys. Chem. C*, **113**: 812 (2009).
56. Y.-M. Choi, D.-S. Lee, R. Czerw, P.-W. Chiu, N. Grobert, M. Terrones, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, J.-C. Charlier, P. M. Ajayan, S. Roth, D. L. Carroll, and Y.-W. Park, *Nano Lett.*, **3**: 839 (2003).
57. M. Terrones, A. G. S. Filho, and A. M. Rao, *J. Appl. Phys.*, **11**: 531 (2008).
58. H. Kumar, B. Viswanathan, and S. S. Murthy, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**: 366 (2007).
59. H. Kumar, B. Viswanathan, and S. S. Murthy, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**: 9379 (2007).
60. Інформація на <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>.
61. Т. М. Радченко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 8: 1021 (2008).
62. Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **6**, № 3: 867 (2008).
63. Т. М. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Solid State Phenom.*, **150**: 43 (2009).
64. Т. М. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Solid State Sci.*, **12**, No. 2: 204 (2010).
65. Т. М. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Physica E*, **42**, No. 8: 2047 (2010).
66. І. Ю. Сагалянов, Ю. І. Прилуцький, Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, *Успехи физ. мет.*, **11**, № 1: 95 (2010).
67. Т. М. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Int. J. Hydrogen Energy* (2010), doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.112 (прийнято до публікації).
68. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (Москва: Наука: 1974).
69. A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (New York: John Wiley & Sons: 1983).
70. Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **8**, № 3: 623 (2010).