

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И МОДИФИКАЦИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА

А. М. Прудников¹, А. И. Линник¹, Р. В. Шалаев¹, В. В. Румянцев¹,
А. О. Кучерик², А. П. Алоджанц², С. М. Аракелян²

¹Донецкий физико-технический институт НАН Украины, Донецк, Украина,

²Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых,
Владимир, Россия

alodjants@vlsu.ru, sharos@fti.dn.ua

PACS 61.48.De, 68.37.Hk, 81.15.Cd

Целью работы являлось экспериментальное получение и исследование пленок нитрида углерода. На основе методов термогравиметрического анализа (TGA), оптической спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии выяснено, что алмазоподобные пленки CN_x состоят из двух фаз: наноструктурной и аморфной. Выявлено, что кратковременная термообработка алмазоподобной пленки на воздухе при 610 К приводит к травлению аморфной фазы и формированию разделенной колонарной наноструктуры.

Ключевые слова: алмазоподобные пленки, нитрид углерода, термогравиметрический анализ.

1. Введение

Новые углеродные наноматериалы, такие как однослойные и многослойные нанотрубки, графитовые нановолокна и структуры на их основе являются перспективными материалами для водородной энергетики [1].

Основными методами получения макроскопических количеств углеродных нанотрубок являются электродуговое испарение графита, лазерная абляция графитовой мишени [2, 3] и термолиз углеродсодержащих соединений в присутствии катализатора. Для удаления побочных продуктов (частиц катализатора, аморфного углерода и др.) используется процедура отжига образцов с последующей обработкой в концентрированных кислотах. Магнетронным методом обычно получают аморфные и фуллереноподобные углеродные пленки [4].

Недавно методом магнетронного распыления углерода удалось получить пленочные наноструктуры, имеющие столбчатое строение и не требующие применения металлических катализаторов [5]. Такие структуры наравне с упомянутыми нанотрубками могут найти применение в качестве хранилищ водорода. К сожалению, в литературе часто встречаются противоречивые данные об эффективности сорбции одного и того же углеродного вещества — от десятых долей процента до десятков весовых процентов водорода по отношению к весу сорбента [1]. Эти расхождения могут быть связаны со структурными отличиями объектов исследования, которые имеют авторы в своем распоряжении. При анализе возможности практического использования этих материалов необходимо в первую очередь изучить их термическую устойчивость и те структурные изменения, которые они испытывают при воздействии высоких температур.

В связи с этим целью данной работы являлось исследование изменений структуры пленок нитрида углерода CN_x под влиянием тепловой обработки на воздухе.

2. Эксперимент. Метод магнетронного осаждения наноструктурных пленок

В настоящей работе методами термогравиметрического анализа (TGA), оптической спектроскопии (спектрофотометр Shimadzu UV-2450) и сканирующей электронной микроскопии (JSM-6490 LV) в условиях нормальной атмосферы изучено влияние кратковременного нагрева-охлаждения на модификацию спектров поглощения в ультрафиолетовом (УФ) и видимом диапазоне.

Химический состав образцов определяли методом сканирующей электронной микроскопии с применением рентгеновского микроанализа на том же микроскопе JSM-6490 LV при помощи энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3. Толщина пленок оценивалась из измерений на интерференционном микроскопе МИИ-4, а также по микрофотографиям скола, полученным в электронном сканирующем микроскопе.

Особое внимание было уделено термогравиметрическому анализу процесса нагрева-охлаждения с использованием оригинальной установки TGA [6], позволяющей вести контроль изменений массы образцов, собственная масса которых была менее 1 мг.

Пленки нитрида углерода CN_x выращивали бескаталитическим методом магнетронного распыления графитной мишени в атмосфере чистого азота и смеси азота с кислородом (до 5 at.%) на подложках из покровного стекла, кварцевого стекла и монокристаллического гадолиний-галлиевого граната (GGG). Плазму создавали при помощи магнетрона планарной конструкции с плоским катодом и кольцевым анодом. Мощность разряда магнетрона не превышала 20 W. Температуру подложек варьировали в пределах 350–570 K. Подложки предварительно очищали в смеси растворителей. Давление газа в камере составляло 25 Pa. Время роста пленок варьировали вплоть до 120 минут (Таблица 1).

3. Результаты и обсуждение

Для исследований выбирали пленки толщиной $\approx 1 \mu m$. В зависимости от условия роста (температура подложки, состав газовой атмосферы, интенсивность травящих процессов и др.) в работе получали два принципиально различных типа пленок: графитоподобные и наноколонарные.

Пленки нитрида углерода, полученные без доминирования процессов травления ($\leq 0,5$ at.% O_2), имеют классические графитоподобные свойства [7]: они обладают высокой электропроводностью, низкой твердостью, плотной аморфной структурой, невысокой адгезионной способностью. Цвет пленок менялся от серого до черного. Ширина запрещенной зоны, оцененная по спектрам поглощения, обычно не превышает 1 eV. Графитоподобные пленки (G) характеризуются наибольшим коэффициентом поглощения в видимом диапазоне спектра и широким плато в коротковолновой области (рис. 1, кривая 1, микроструктура поверхности показана на рис. 2а).

Наноколонарные пленки типа N1 нитрида углерода с плотной колонарной микроструктурой [5] представляют собой смесь sp^2 - и sp^3 -гибридизированных атомов углерода и азота. Такие пленки образуются при более высокой энергии осаждаемых частиц и умеренных интенсивностях травления ($\sim 1-2$ at.% O_2), характеризуются высокой твердостью, большей, чем у графитоподобных пленок, шириной запрещенной зоны (до 1,5–1,6 eV), хорошей адгезией, высоким показателем преломления. Для этих пленок характерен плавный рост поглощения (рис. 1, кривая 2) с уменьшением длины волны и две полосы поглощения в УФ-области (микроструктура поверхности показана на рис. 2б).

При высокой концентрации травящего компонента в ростовой атмосфере ($\sim 3-5$ at.% O_2) и умеренных температурах осаждения (~ 470 K) образуются наноколонарные пленки типа N2 с отдельными или пучками колонн. Они отличаются невысокой

ТАБЛИЦА 1. Основные условия роста и параметры пленок нитрида углерода

№	Подл.	Атмосфера	T_{sbt} , °C	t, min	V, $\mu\text{m/h}$	n	E_g , eV	
SA1	NaCl	100% N ₂	200	60	0,1	1,98		
K2	Кварц	100% N ₂	200		0,4		1,3	
K3			200		0,65		0,95	
K4			210		0,12	1,95	1,6	
K5			210		0,5	2,4	1,25	
K6			215		0,1		1,6	
KT1			Кварц		100% N ₂	175	120	0,5
KT2	227	0,1		2,4		—		
KT3	260	0,15		2,4		1,5		
KT4	350	0,35		2,7–2,4		1,2		
KT5	420	0,08		2,26		0,75		
KT6	317	0,05		2,05		—		
#1	Кварц	100% N ₂	102	60	2,3	1,77	1,5	
#3			102		2,7	1,76–1,8	1,25	
#4			103		2,7	1,76–1,8	1,25	
#5			100		2,5	1,8	1,3	
№1	NaCl	100% N ₂	200	150	0,8			
№2		75% N ₂ +Ar			120	0,75		
№3		50% N ₂ +Ar			120	0,5		
№4		25% N ₂ +Ar			120	0,3		
№5		100% Ar			120	0,2		
1s	стекло	N ₂	80	60	2,3	1,84	1,18	
2s			380		1,55	1,88–1,93		
3s			175		1,4	1,9	1,05	
4s			380		1,1	1,77–1,88	0,93	
5s	стекло	N ₂ +0,5% O ₂	80	60	1,5	1,79	1,2	
6s			175		1	1,9		
7s			380		0,8	1,5	0,89	
8s	стекло	N ₂ +2% O ₂	80	60	1	1,73–1,78	1,37	
9s			175		1,2		1,2	
10s			380		0,8	1,7		
11s	стекло	N ₂ +5% O ₂	80	60	0,3	1,77	1,5	
12s			175		0,3	1,84	1,3	
14s	стекло	N ₂ +5%O ₂	175	120	0,15	1,54–1,57	1,2	
15s		N ₂ +6%O ₂			0,05		0,88	

Примечание: T_{sbt} — температура подложки; t — время роста; V — скорость роста; n — показатель преломления; E_g — ширина запрещенной зоны. Все пленки выращены при давлении атмосферы в камере $P_k = 200 \text{ mTorr}$. Ток магнетрона $I_{mag} = 27\text{--}40 \text{ mA}$.

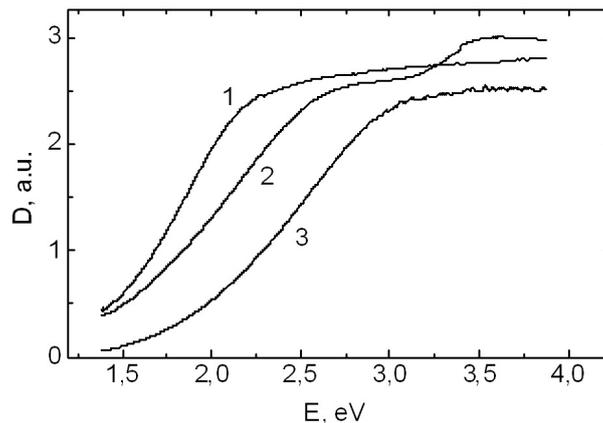


Рис. 1. Характерные спектры поглощения пленок CN_x : 1 — графитоподобная (G); 2 — нанокolonарная пленка типа N1; 3 — нанокolonарная пленка типа N2

твердостью, низкой электропроводностью. Сканирующая электронная микроскопия показывает ярко выраженную разрыхленную колонарную структуру, состоящую из пучков плотноупакованных нановолокон со средним диаметром $\sim 70\text{--}100$ nm [5]. Длина волокон соответствует толщине пленки, рост нановолокон происходит перпендикулярно подложке (рис. 2в). Такие пленки характеризуются наименьшим коэффициентом поглощения в видимом диапазоне спектра и нешироким пиком в коротковолновой области (рис. 1, кривая 3).

Термогравиметрические измерения проводили на установке TGA, созданной в Донецком физико-техническом институте НАН Украины для исследования образцов малой (< 1 mg) массы, которая представляет собой разновидность герметичных рычажных весов. Образец помещали в термозону на длинной кварцевой нити, благодаря чему минимизировалось влияние высоких температур на собственно весы. В режиме автоматического поддержания баланса установка фиксирует изменения массы исследуемого образца при его нагреве. Установка позволяет проводить измерения в контролируемой атмосфере при температурах $290\div 900$ K. Минимальное фиксируемое изменение массы — 10^{-6} g.

На рис. 3 представлены термогравиметрические кривые $m = f(T)$ (a) и их производные DTG (б) для трех характерных типов пленок CN_x : графитоподобной G, нанокolonарной типа N1 и нанокolonарной типа N2. Как показали измерения, в наноструктурных пленках N2 (кривая 2), потеря массы часто начинается сразу же от комнатной температуры, либо от температуры ~ 350 K (эту температуру мы назвали T_1 , соответствует максимуму на рис. 3б). Затем в некотором диапазоне температур масса образца изменяется слабо, а при более высоких температурах (точка T_2 , также соответствует максимуму на рис. 3б) начинается интенсивная потеря массы вплоть до полного «испарения» пленки. У наноструктурных пленок типа N1 начальный участок кривой $m = f(T)$ (точка T_1) отсутствует (кривая 3). Для графитоподобной пленки (рис. 3, кривая 1) также характерна только температура T_2 . Для графитоподобных пленок в исследованном температурном интервале потерь массы, как правило, не наблюдалось.

Полученные характерные термогравиметрические кривые вполне адекватно описывают процессы, происходящие при нагреве на воздухе углеродных пленочных структур. Так точка T_2 характеризует начало интенсивного процесса окисления, что при дальнейшем нагреве должно заканчиваться полным «испарением» материала пленки. Что касается точки T_1 , то для наноструктурного материала [8] с сильно развитой поверхностью, которая может легко адсорбировать газ, эта температура характеризует процесс десорбции

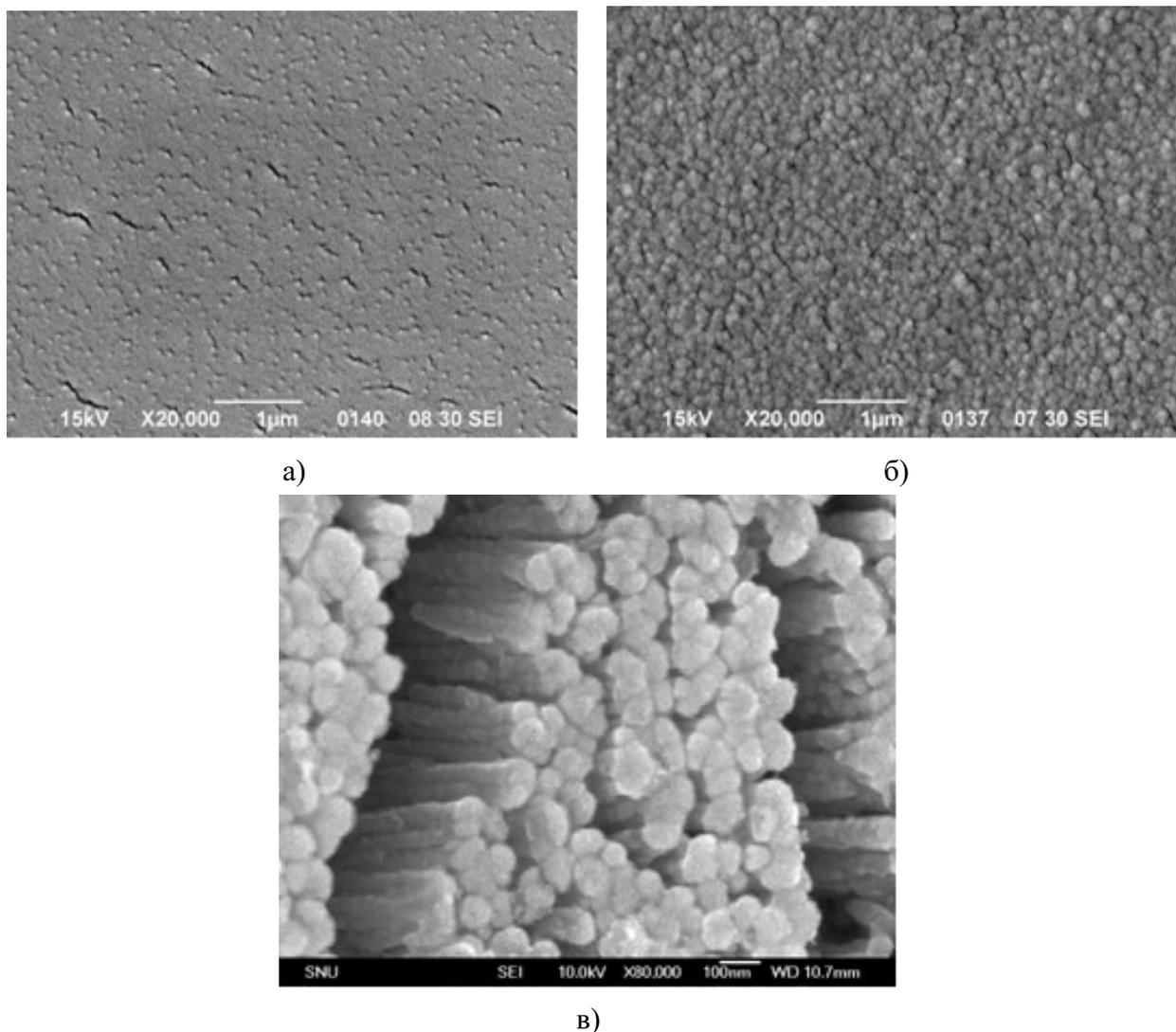


Рис. 2. SEM-изображение поверхности: а) — графитоподобных CN_x пленок, б) — нанокolonарной пленки типа N1, и в) — нанокolonарной пленки типа N2

газа, накопленного в межволоконном пространстве. В то же время в ряде образцов начальный участок кривой $m = f(T)$ выражен не так четко, но температура T_1 может достигать ~ 400 К. Такое поведение также, очевидно, связано с десорбцией газа, накопленного в развитой поверхности пленок, прежде всего аморфных. Кроме того, возможной причиной наличия начального участка термогравиметрической кривой может быть фазовое расслоение пленок нитрида углерода. При этом фаза со слабыми связями C–C и C–N теряет массу при более низкой температуре. Отметим, что для графитоподобных материалов характерна вообще более высокая термическая стойкость [9].

В табл. 2 приведены значения температур T_1 и T_2 для ряда образцов нитридуглеродных пленок CN_x , полученных с помощью магнетронного распыления в атмосфере чистого азота, либо смеси азота с аргоном. В качестве подложек использовали монокристаллический гадолиний-галлиевый гранат (GGG) (образцы №№ 1–4) и покровное стекло (образцы №№ 5–9). Имеется также пленка, осажденная на металлической подложке (образец № 10). Для сравнения в таблице приведены данные TGA для чистого компактного графита (образец № 11). В таблице приведены также данные о температуре подложки

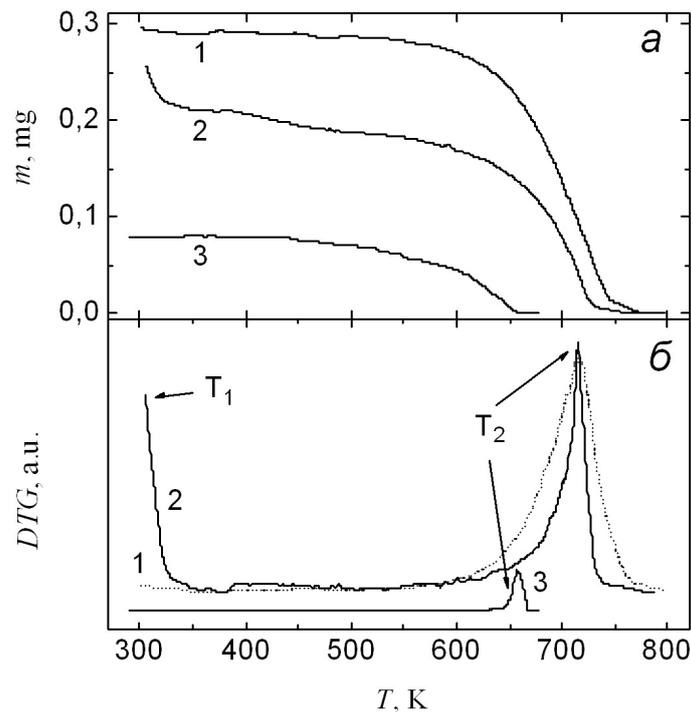


РИС. 3. Термогравиметрические кривые (а) и их производные (б) пленок нитрида углерода CN_x : 1 — графитоподобная пленка; 2 — нанокolonарная пленка типа N2 и 3 — нанокolonарная пленка типа N1

(T_S). Как видно из таблицы, большинство образцов испытывали двухэтапное «испарение». При этом значения характерной температуры T_1 имеют довольно большой разброс (от 300 К до свыше 400 К). Только в двух случаях начальный участок кривой $m = f(T)$ отсутствовал (пленки № 5 и № 9, осажденные на стекле). Практически для всех пленок, осажденных в атмосфере чистого азота, температура T_2 начала интенсивного процесса окисления имеет значение 510–560 К независимо от материала и температуры подложки. Однако то обстоятельство, что «испарение» пленок во многих случаях начинается уже при довольно низких температурах (иногда даже вблизи комнатной температуры) свидетельствует о наличии в них слабо связанного углерода (например, имеются области с sp^1 -гибридными связями [7, 10]), который распределен, по-видимому, по всей толщине пленки. Обращает на себя внимание тот факт, что добавление в ростовую атмосферу инертного аргона заметно снижает термостойкость пленок. Для пленок № 8 и № 9, выросших в атмосфере с 30 и 50% Ar соответственно, T_2 снижается почти на 100 К до 440–460 К. Причиной этого эффекта, очевидно, является более низкая концентрация азота в составе пленок. Особо следует отметить пленку № 10, осажденную на металлической подложке. Термогравиметрия этой пленки показала довольно низкое значение температуры T_1 : ~ 300 К. Если после окончания начального участка кривой $m = f(T)$ пленку охладить, а затем провести повторный нагрев, то точка T_1 смещается в сторону высоких температур и практически сравнивается с точкой T_2 (образец № 10*). Таким образом, можно еще раз констатировать, что во всех пленках CN_x температура T_2 характеризует фазу с более сильными C–C- и C–N-связями, чем в фазе, для которой характерна температура T_1 .

Как уже отмечалось практически для всех полученных в наших экспериментах пленок CN_x температура T_2 начала интенсивной потери массы составляет около 600 К. Эта температура является довольно низкой по сравнению, например, с компактным графитом.

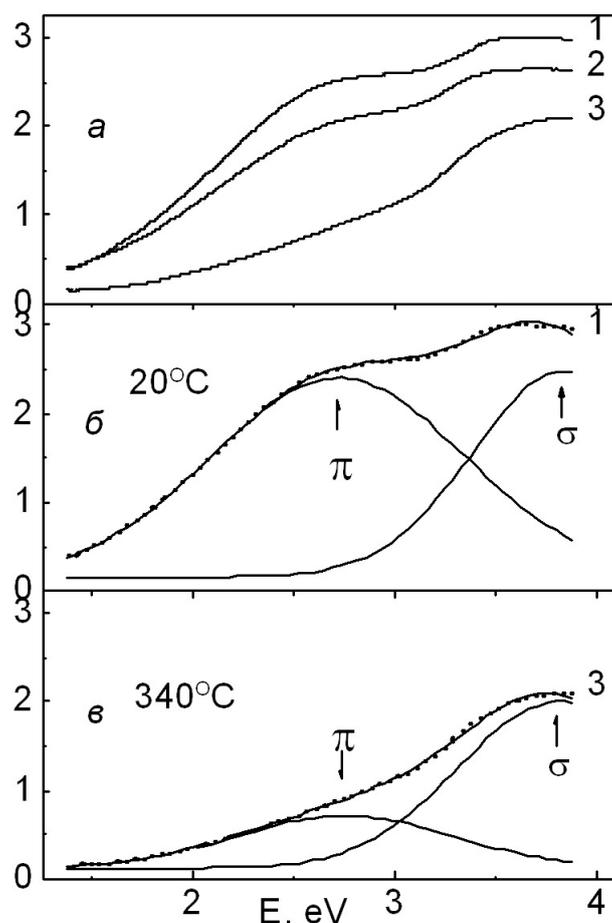


РИС. 4. Спектры поглощения нанокolonарной пленки типа N1: а) — 1 — исходная; 2 — нагрев до 360 °С; 3 — повторный нагрев до 340 °С; б), в) — разложение на «гауссианы» спектров 1, 3 соответственно

Она также заметно ниже температуры разложения углеродных нанотрубок и нановолокон. По данным TGA [7, 11] температура начала разложения пленочных структур, состоящих из углеродных нанотрубок и нановолокон, полученных методом CVD или дуговым методом, составляет от 700 до 900 К. Причем, как было установлено в данных работах, высокотемпературный (до 3000 К) отжиг в вакууме или инертной атмосфере повышает эту температуру. Причиной такого эффекта является «залечивание» дефектов стеночной структуры трубок или волокон, повышение их кристаллического совершенства. При этом сами дефекты являются центрами облегченного окисления, в которых нарушены sp^2 -, sp^3 -гибридизированные связи, и, следовательно, именно эти области при нагреве «сгорают» в первую очередь. Для графитоподобных материалов характерна вообще более высокая термическая стойкость [7].

Эксперимент выполняли следующим образом. Вначале записывали спектр поглощения исходной пленки. Затем, в условиях непрерывного контроля изменений массы образца на установке TGA, образец нагревали со скоростью ~ 10 К/мин до температуры, при которой TGA начинает фиксировать изменение массы. После этого образец быстро охлаждали и вновь записывали спектр поглощения. Такую процедуру повторяли несколько раз, вплоть до момента, когда пленка полностью деградировала под воздействием высокой температуры, что также легко фиксировалось с помощью TGA.

ТАБЛИЦА 2. Значения температур T_1 и T_2 для ряда пленок CN_x

№	Мишень/атмосфера	T_S , К	T_1 , К	T_2 , К	Примечание
1G	C/N ₂	658	373	563	
2G	C/N ₂	623	408	533	
3G	C/N ₂	523	373	628	
4G	C/N ₂	423	348	548	
5S	C/N ₂	630		518	
6S	C/N ₂	481	303	508	
7S	C/N ₂	423	438	553	
8S	C/ArN(30–70)	423	383	463	
9S	C/ArN(50–50)	423		443	
10M	C/N ₂	403	303		
10*M	C/N ₂	403	543	583	Повторный нагрев
11	графит	—	—	—	Нет потерь

Примечание: G — подложка GGG; S — подложка из стекла; M — FeNi-подложка.

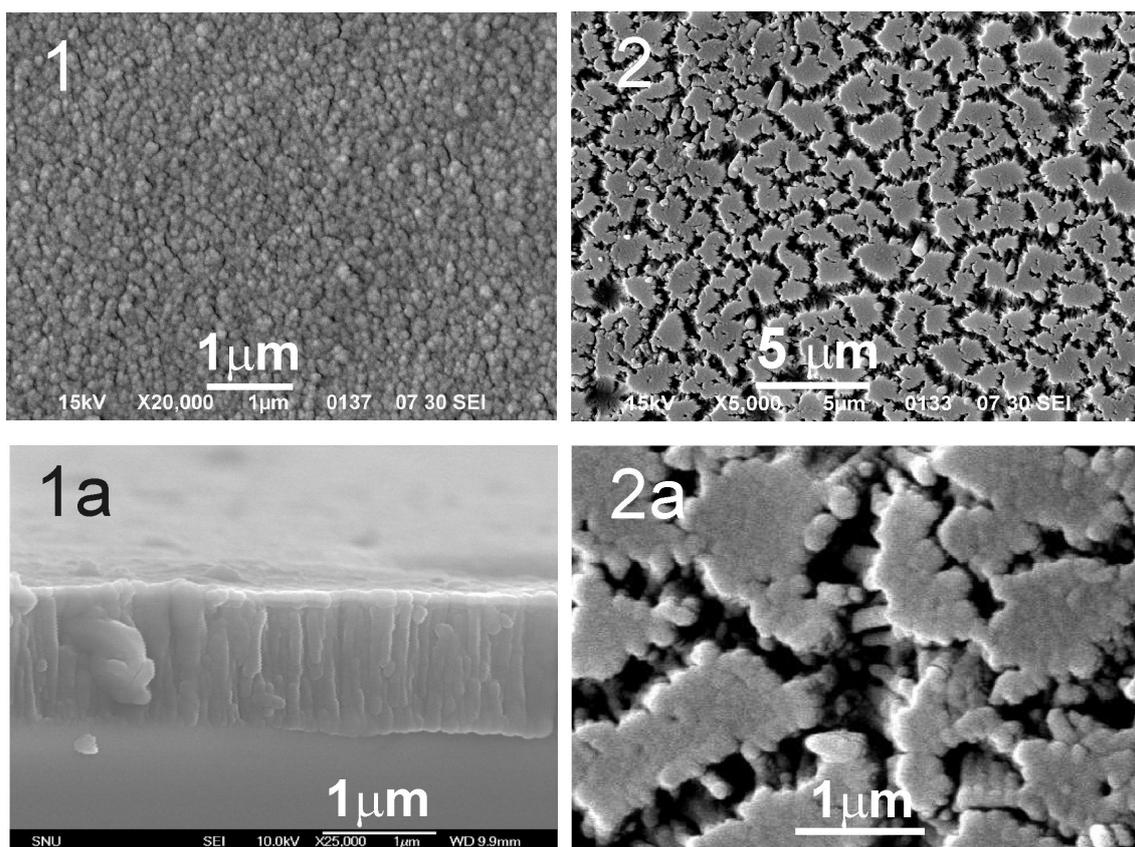


РИС. 5. HR-SEM изображения поверхности нанокolonарной пленки типа N1 до (фото 1) и после (фото 2) термообработки на воздухе

Первый результат, на который хотелось бы обратить внимание, касается плотноупакованных колонарных пленок. Как и следовало ожидать, спектры поглощения, записанные последовательно после того как по данным TGA произошла частичная потеря массы,

подтвердили постепенное уменьшение оптической плотности по мере уменьшения массы пленки. Но главным является то, что после кратковременного нагрева до последней в данном эксперименте температуры 340 °С и быстрого охлаждения спектр поглощения нанокolonарной пленки типа N1 (рис. 4, кривая 1) трансформировался в характерный для нанокolonарной пленки типа N2 (рис. 4, кривая 3). Как уже отмечалось, исходный спектр поглощения плотноупакованной колонарной пленки имеет две полосы поглощения в районе энергий фотонов 2,9 и 4,0 eV (рис. 1а, кривая 2). Мы считаем, что данным двум пикам поглощения соответствуют две фазы (σ и π), из которых состоит материал пленки. Одна из фаз характеризуется более сильными межатомными связями (отвечает пику в районе 4,0 eV), а другая — более слабыми (соответствует пику вблизи 2,9 eV). В первой фазе, очевидно, уже началось формирование упорядоченной структуры с sp^2 - и sp^3 -координацией атомов углерода и азота, в то время как вторая фаза является аморфной. Наша термообработка приводит к потере массы образца в основном за счет исчезновения аморфной фазы (из рис. 4 видно, что в спектре поглощения наноструктурной пленки (кривая 3) отсутствует пик в области 2,9 eV). Факт перехода плотноупакованной колонарной пленки в наноструктурное состояние подтверждается сканирующей микроскопией (SEM). На рис. 5 показана структура поверхности исходной пленки (фото 1) и ее же, но после последней термообработки (фото 2). Как видим, нарушена сплошность, а также явно видна разрыхленная колонарная структура, на которую разбивается исходная пленка. Тогда, очевидно, фазе с более сильными связями соответствует сердцевина колонн, фазе со слабыми связями — оболочка. При термообработке первой исчезает оболочка, а оставшаяся сердцевина формирует наноструктуру с отдельными волокнами. По своим свойствам эта структура также полностью повторяет свойства наноструктурных пленок — невысокая твердость, низкая электропроводность, развитая поверхность. Литературные данные также подтверждают роль кислорода как травящего компонента, препятствующего образованию аморфного углерода. Так в работе [8] показано, если в ростовой атмосфере присутствует кислород, диаметр углеродных нановолокон становится меньше, а сами волокна разделяются.

4. Эксперимент. Метод лазерного осаждения углеродных волокон

Для формирования углеродных нановолокон при лазерном воздействии на графитовые образцы в атмосферном воздухе нами использовалась геометрия эксперимента предложенная в [3]. Целью данного эксперимента являлось исследование процессов формирования отдельных волокон при формировании углеродных структур в присутствии кислорода и азота.

Образец из спектрально чистого графита помещался между пластинами из покрытого медной фольгой текстолита, на которые подавалось постоянное напряжение до 1000 В; расстояние между пластинами 1 см. При мощности лазерного излучения 30Вт (измерялась на измерителе мощности Ophir Nova II) и диаметре лазерного пучка 50мкм (определялся по методу диафрагм на уровне 0,8), который падал перпендикулярно поверхности плоского образца графита, наблюдалось образование интенсивного плазменного жгута, один конец которого располагался на образце, а другой — на пластине с отрицательным потенциалом на высоте 2–3 мм от поверхности образца.

Типичные виды осажденных структур в зависимости от условий лазерного воздействия представлены на рис. 6. Структура получаемых волокон позволяет говорить о возможности управления морфологическими свойствами синтезируемых углеродных материалов от условий эксперимента (интенсивности лазерного излучения, напряженность электрического поля). На рис. 7, показаны зависимости длины получаемых волокон при изменении параметров эксперимента.

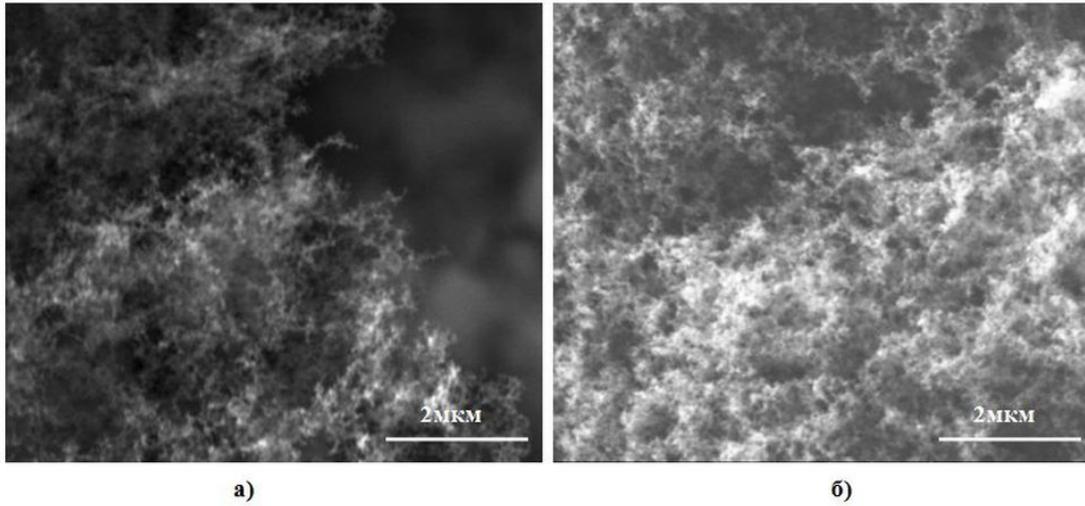


Рис. 6. Изображение области осаждения частиц углерода на металлической пластине с отрицательным потенциалом: а) при увеличении $\times 26267$, напряжение между пластинами — 1000 В; б) при увеличении $\times 40000$, напряжение между пластинами — 800 В

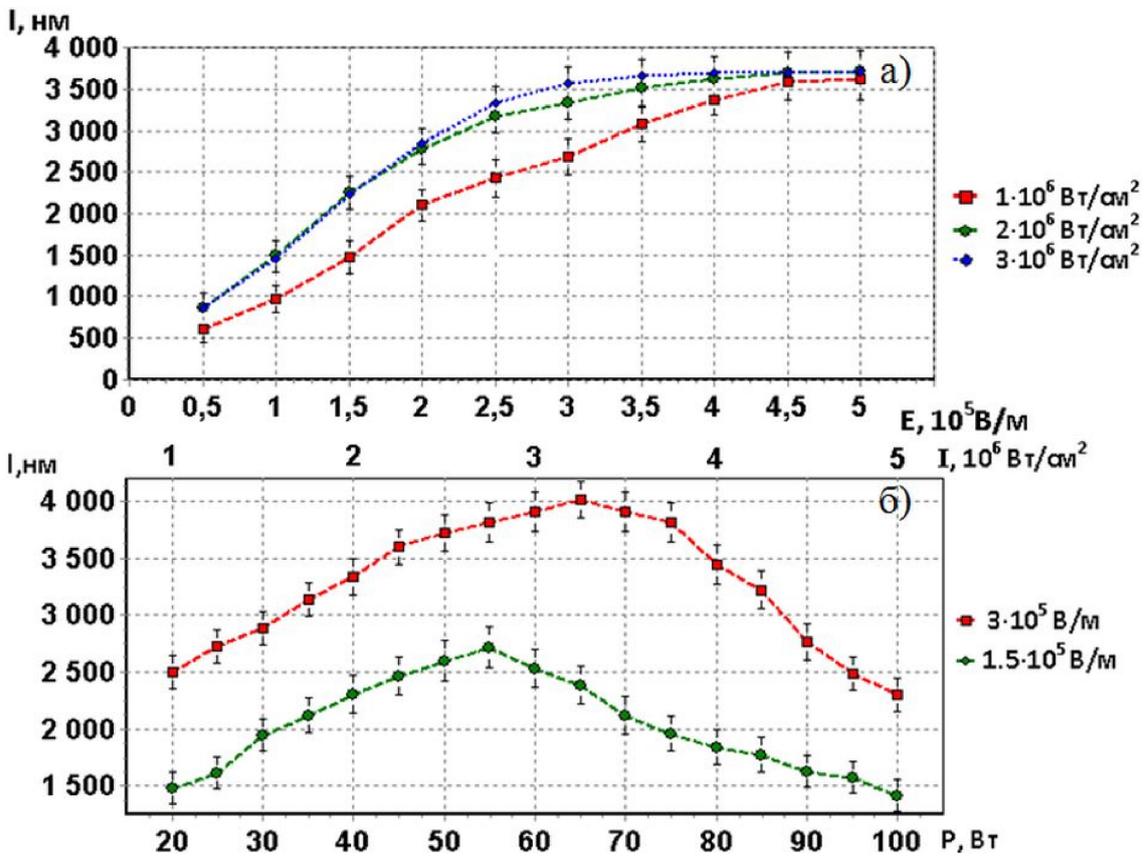


Рис. 7. Зависимости длины формируемых волокон: а) от величины напряженности статического электрического поля E ; б) от мощности лазерного излучения P

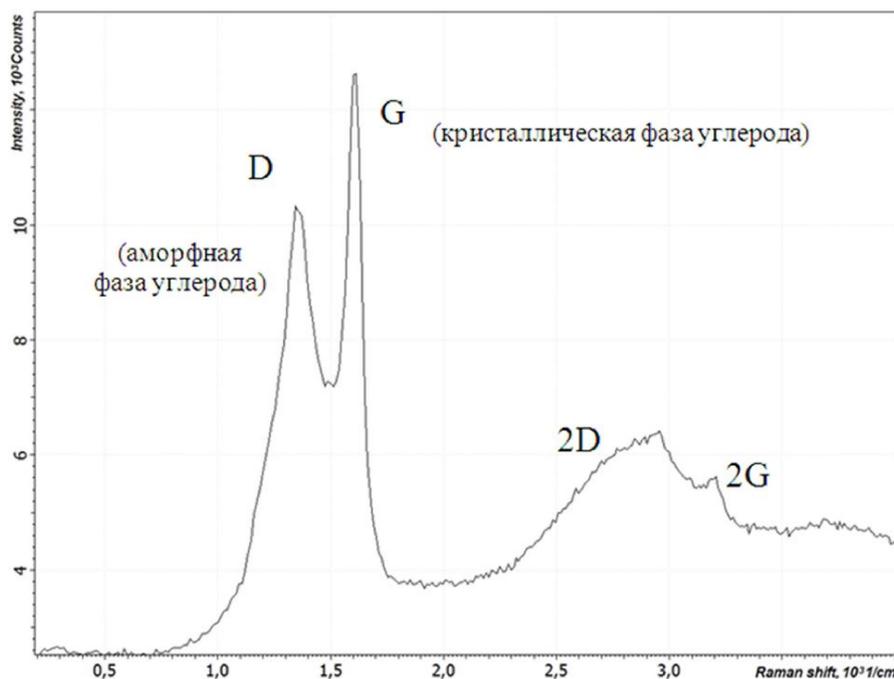


Рис. 8. КР-спектр углеродных нановолокон

Для определения особенностей структуры полученные образцы углеродных нановолокон исследовались методом КР-спектроскопии.

Изображение спектра приведено на рис. 8. Видны две характерные спектральные полосы: одна — с двумя линиями $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1585 \text{ см}^{-1}$, другая — в области $2500\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$.

Наличие линии вблизи 1585 см^{-1} свидетельствует о синтезе кристаллической фазы углерода (G-линия). Данная линия характерна для графита, графена, углеродных нанотрубок и соответствует колебательной энергии C–C связи [12].

Полоса $1000\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии аморфной фазы (D-линия) [12–14]. Она характерна для большинства углеродосодержащих соединений. Наличие D-линии свидетельствует о наличии аморфной фазы углерода и/или дефектов кристаллической структуры [13].

Полоса $2500\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$ является овертоном двух линий D,G и не несет специфической информации об полученной наноструктуре [14].

Полученные КР-спектры синтезированных наноструктур на поверхности образцов показывают, что происходит образование как упорядоченных углеродных наноструктур (наличие G-линии в спектре), так и формирование аморфной фазы углерода (наличие D-линии в спектре).

Хотя напрямую интенсивность линий не несет информации о количественном соотношении фаз углерода из-за влияния сечения рассеяния (вероятности) для соответствующих G и D-линий. Однако, близкие значения интенсивностей G и D линий позволяют сделать вывод о сравнимости концентраций аморфного и кристаллического вещества по порядку величины.

Таким образом, проведенные эксперименты демонстрируют дополнительную возможность формирования углеродных волокон. Дальнейшее направление исследований будет связано с возможностью получения колонарных структур как углерода так и пленок CN_x при лазерном воздействии на графитовые мишени в атмосферном воздухе.

5. Заключение

На основе сканирующей электронной микроскопии и термогравиметрии можно сделать вывод, что алмазоподобные пленки нитрида углерода CN_x состоят из двух фаз: наноструктурной и аморфной. Кратковременная термообработка алмазоподобной пленки на воздухе при 610 К приводит к травлению аморфной фазы и формированию разделенной колонарной наноструктуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке, а также в рамках совместного российско-украинского проекта НАН Украины (№ 0112U004002) и РФФИ (№ 12-02-90419-Укр_а).

Литература

- [1] Нечаев Ю.С. О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами. — УФН — 2006. — Т. 176, № 6. — С. 581–610.
- [2] Аракелян С.М., Герке М.Н. и др. Формирование углеродных субмикронных и наноструктур на поверхности холодной подложки при воздействии лазерного излучения на поверхность углеродосодержащих материалов в атмосферном воздухе. — Квантовая электроника. — 2008. — Т. 38, № 1. — С. 73–76.
- [3] Антипов А.А., Аракелян С.М. и др. Лазерный синтез углеродных нановолокон и нанокластеров. — Российские нанотехнологии. — 2011. — Т. 6. — С. 3–4.
- [4] Gago R., Abrasonis G., et al. Fullerenelike arrangements in carbon nitride thin films grown by direct ion beam sputtering. — Appl. Phys. Lett. — 2005. — V. 87. — P. 071901.
- [5] Shalaev R., Ulyanov A., et. al. Noncatalytic synthesis of carbon-nitride nanocolumns by dc magnetron sputtering. — Phys. Status Solidi A. — 2010. — V. 207, No. 10. — P. 2300–2302.
- [6] Alibert F., Durand Drouhin O., et.al. Evolution of the opto-electronic properties of amorphous carbon films as a function of nitrogen incorporation. — Diamond & Related Materials. — 2008. V. 17. — P. 925–930.
- [7] Musso S., Giorcelli M., et.al. Improving macroscopic physical and mechanical properties of thick layers of aligned multiwall carbon nanotubes by annealing treatment. — Diamond and Related Materials. — 2008. — V. 17. — P. 542–547.
- [8] Mori Shinsuke, Suzuki Masaaki. Effect of oxygen and hydrogen addition on the low-temperature synthesis of carbon nanofibers using a low-temperature CO/Ar DC plasma. — Diamond and Related Materials. — 2008. — V. 17. — P. 999–1002.
- [9] Shalaev R.V., Varyukhin V.N., et.al. Influence of intensive etching processes on structure and properties of carbon nitride films. — Functional Materials. — 2008. — V. 15. — P. 580–584.
- [10] Se Yun Kim, Hyun Seok Kim, Saji Augustine, and Jeung Ku Kang. Nanopores in carbon nitride nanotubes: Reversible hydrogen storage sites. — Appl. Phys. Lett. — 2006. — V. 89. — P. 253119–253121.
- [11] Sang Kyu Choi, Kyoung-Yong Chun, Seung-Beck Lee. Selective decoration of silver nanoparticles on the defect sites of single-walled carbon nanotubes. — Diamond & Related Materials. — 2009. — V. 18. — P. 637–641.
- [12] Ferrari A.C., Meyer J.C., et. al. Raman spectrum of grapheme layers. — Phys Rev B. — 2006. — V. 97. — P. 187401.
- [13] Tuinstra F., Koenig J. Raman spectrum of graphite. — J. Chem. Phys. — 1970. — V. 53. — P. 1126
- [14] Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. — Phys. Rev. B. — 2000. — V. 61. — P. 14095.