

06

## Особенности углеродных нанотрубок, синтезированных из метана и ацетилена при использовании катализатора $\text{FeCl}_3$

© А.Г. Редина,<sup>1</sup> М.В. Авраменко,<sup>1</sup> Н.В. Лянгузов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Физический факультет, Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, 344006 Ростов-на-Дону, Россия  
e-mail: avramenko.marina@gmail.com

Поступило в Редакцию 4 июня 2020 г.

В окончательной редакции 2 октября 2020 г.

Принято к публикации 6 октября 2020 г.

Сравнены структурные особенности углеродных нанотрубок, синтезированных на одной установке методом каталитического химического осаждения из газовой фазы при использовании двух разных углеродсодержащих прекурсоров и катализатора  $\text{FeCl}_3$ . В качестве углеродсодержащих прекурсоров применялись метан и ацетилен. Хлорид железа наносился на подложки кремния путем высушивания на их поверхности капли водного раствора. Исследовалось влияние вариации температуры и давления на процесс синтеза. Полученные образцы исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Установлена нелинейная связь температуры синтеза со степенью дефектности синтезированных углеродных нанотрубок. Показано влияние типа углеродсодержащего прекурсора на морфологию синтезируемых образцов углеродных нанотрубок.

**Ключевые слова:** многостенные углеродные нанотрубки, каталитическое химическое осаждение из газовой фазы, сканирующая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

DOI: 10.21883/JTF.2021.03.50524.193-20

### Введение

Уже более 30 лет углеродные нанотрубки (УНТ) и их разнообразные и уникальные физико-химические свойства активно изучаются учеными со всего мира. Эти новые материалы можно использовать в различных гибких и поддающихся механическому растяжению устройствах, включая аккумуляторы и конденсаторы, солнечные элементы, сенсоры, тонкопленочные транзисторы, дисплеи и многое другое [1–3]. Вследствие высокого аспектного отношения материалы, образованные УНТ, могут иметь различную структурную организацию как по диаметру и/или хиральности нанотрубок (величине их разброса), так и по их упорядоченности (от материалов с произвольной плотностью и ориентацией нанотрубок до волокон и упорядоченных массивов УНТ) [1–3]. В частности, наиболее разупорядоченные материалы, образованные УНТ самых разных диаметров и хиральностей, производятся в форме порошков и используются для усиления композитных материалов, изготовления литий-ионных батарей, проводящих чернил и тонкопленочных транзисторов для гибких электронных устройств, а также при разработке технологий защиты от электромагнитного излучения [4]. Более упорядоченные материалы, имеющие меньший разброс по диаметрам и хиральностям УНТ, могут быть основой для высококачественных композитных материалов, различных полупроводниковых устройств

и сенсоров [4]. Разумеется, каждое конечное применение диктует свои специфические требования к характеристикам материала, образованного УНТ, и, как следствие, к технологиям его синтеза. По этой причине многие научные группы ведут работы по оптимизации режимов синтеза УНТ, стремясь достигнуть наилучшего соотношения между стоимостью производства УНТ и их качеством, требуемым для конкретных применений.

Одним из наиболее популярных методов получения УНТ на сегодняшний день является каталитическое химическое осаждение из газовой фазы [5], который в отличие от своих исторических предшественников — разрядно-дугового метода и лазерной абляции [6] — позволяет использовать более низкие ( $\sim 350\text{--}1000^\circ\text{C}$ ) температуры синтеза. Также рассматриваемый метод более удобен, поскольку возможность одновременного варьирования его многочисленных параметров (среди которых химический состав углеродсодержащих прекурсоров и восстановителей, их парциальные давления и фоновое давление в камере синтеза, способы доставки прекурсоров в зону реакции, геометрия реакционного объема, термические режимы, внешние электростатическая и индукционная активации) практически не ограничена [5]. Более того, в рамках данного метода легко реализуется возможность пространственного позиционирования точек зарождения УНТ с помощью нанесения катализаторов роста различными (в том числе литогра-

фическими) способами. И хотя за последние годы в развитии рассматриваемого метода синтеза УНТ был достигнут определенный прогресс (в частности, удалось понизить температуру роста УНТ до 350°C с использованием железа в качестве катализатора [7], вырастить ориентированные массивы сверхдлинных (до 1 мкм) УНТ [8], а также значительно сузить разброс УНТ по хиральностям за счет использования биметаллических катализаторов [9]), установить четкие и однозначные связи между физико-технологическими режимами синтеза УНТ, их реальной структурой и кинетикой роста все еще не удалось, что только подогревает интерес ученых.

Физико-химические свойства углеродсодержащего прекурсора (УСП) определяют диапазон необходимых температур и давлений, возможные катализаторы, а также целый ряд других параметров каталитического химического осаждения УНТ из газовой фазы [5]. Поэтому переход от одного УСП к другому в рамках даже одной и той же экспериментальной установки может представлять собой нетривиальную задачу. Для практических приложений важно, чтобы при таком переходе менялось минимальное количество параметров синтеза, а качество и количества получаемых УНТ сохранялись. В настоящей работе мы предлагаем очень простой вариант метода синтеза УНТ как из метана, так и из ацетилена. Хлорид железа (III), осажденный на кремниевую подложку в виде капли водного раствора, использовался как катализатор. В рамках данного метода и выбранного сочетания прекурсоров мы провели серию экспериментов, изменяя в широких пределах параметры синтеза УНТ. Полученные образцы были исследованы при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), а также сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

## 1. Экспериментальная часть

Синтез УНТ был выполнен методом каталитического химического осаждения из газовой фазы [5] на собственной установке кафедры „Нанотехнология“ физического факультета Южного федерального университета. В качестве каталитического прекурсора был использован 0.01 М водный раствор хлорида железа (III), осаждаемый в виде капли на кремниевые подложки ориентации (111), которые после высыхания были размещены в кварцевой трубе. Процедура синтеза проводилась с использованием метана или ацетилена в качестве углеродсодержащего прекурсора, водорода как газ-восстановителя и аргона как буферного газа (применяемого во время нагрева и охлаждения печи). Данные газы и каталитический прекурсор были выбраны в силу их доступности, метод нанесения каталитического прекурсора удобен своей простотой. Применялось быстрое помещение подложки с катализатором в разогретую до нужной температуры зону реакционного объема с уже уста-

Основные параметры синтеза образцов

№	УСП	Параметры фазы синтеза				
		T, °C	Потоки газов, сссм		Давление, Torr	Время, min
			УСП	H <sub>2</sub>		
M <sub>1</sub>	CH <sub>4</sub>	1050	100	200	760	60
M <sub>2</sub>		1000	100	200		
M <sub>3</sub>		975	100	200		
M <sub>4</sub>		950	100	200		
M <sub>5</sub>		925	100	200		
M <sub>6</sub>		950	50	50	10.0	10
M <sub>7</sub>			40	40	6.3	
M <sub>8</sub>			30	30	4.0	
M <sub>9</sub>			10	10	1.6	
A <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	800	10	10	1.0	60
A <sub>2</sub>		750	10	10		
A <sub>3</sub>		725	10	10		
A <sub>4</sub>		700	10	10		
A <sub>5</sub>		650	10	10		
A <sub>6</sub>		500	10	10		

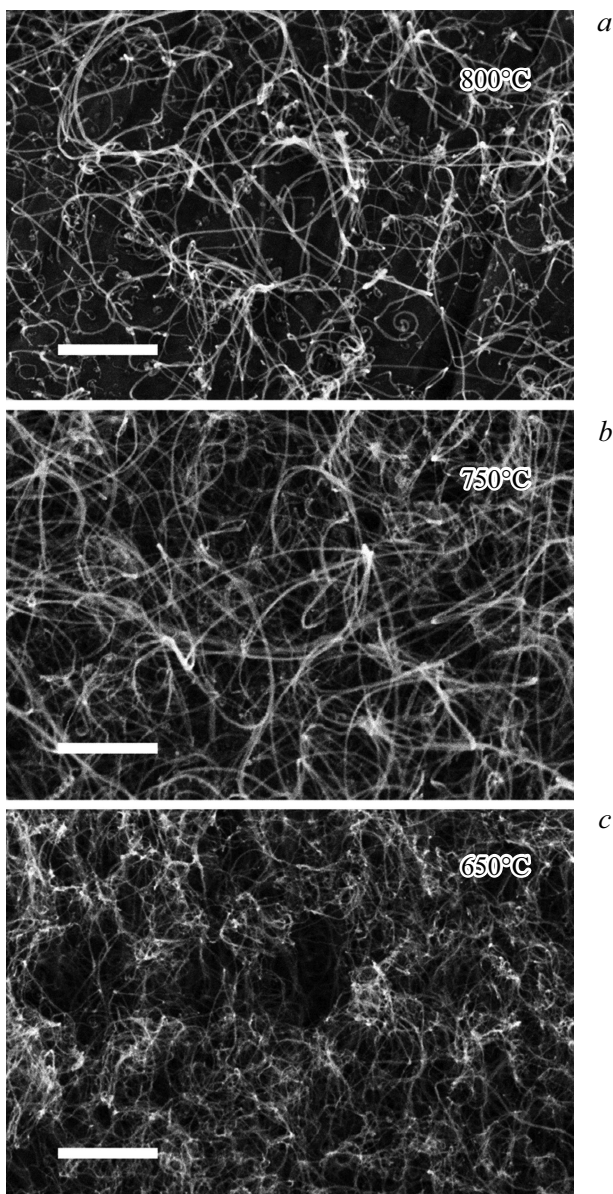
новившимися температурными и газо-кинетическими условиями [10,11]. Образование наночастиц железа из каталитического прекурсора — хлорида железа (III) — происходит при его термическом разложении в процессе синтеза. После окончания синтеза печь выключается, а УСП и восстановитель заменяются на аргон: таким образом, образец медленно остывает вместе с печью в атмосфере аргона.

Основные параметры проведенных нами экспериментов сведены в таблицу. Каждому образцу присвоено буквенное обозначение в соответствии с использованным УСП („M“ для метана, „A“ для ацетилена) и порядковый номер. Ячейки, содержащие номера тех образцов, в которых, согласно последующим исследованиям, не было зафиксировано образования УНТ, выделены серым цветом. Для образцов M<sub>6</sub>–M<sub>8</sub> и A<sub>2</sub>–A<sub>6</sub> также проводился предварительный отжиг подложки с нанесенным на нее каталитическим прекурсором в атмосфере водорода в течение 15 min, непосредственно предшествующих фазе синтеза.

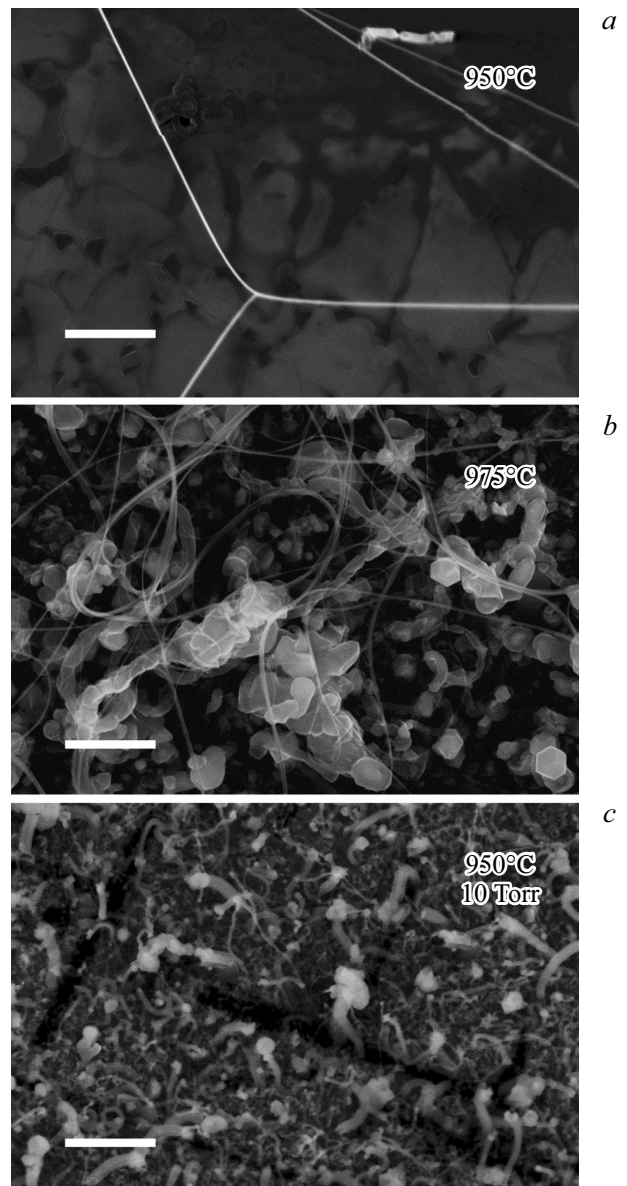
Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) образцов (в диапазоне 50–3200 см<sup>-1</sup>) возбуждались излучением Ar<sup>+</sup> лазера с длиной волны  $\lambda = 514.5$  nm и регистрировались в геометрии обратного рассеяния спектрометром Renishaw inVia Reflex, оснащенный CCD-детектором. Морфология образцов изучена при помощи сканирующего электронного микроскопа Zeiss SUPRA 25.

## 2. Результаты и обсуждение

На пяти из шести синтезированных из ацетилена образцов ( $A_1$ – $A_5$ ) по микрофотографиям, выборочно представленным на рис. 1, наблюдается образование многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и их пучков, что также подтверждается данными спектроскопии КРС, которые будут подробно рассмотрены ниже. Зарегистрировать рост УНТ, синтезированных с использованием метана (рис. 2), удалось для всех образцов, кроме  $M_8$  и  $M_9$ . Вероятно, условия синтеза образца  $M_7$  являются „пороговыми“ для получения УНТ при низких давлениях в рамках используемой нами методики.



**Рис. 1.** СЭМ изображения образцов, синтезированных из ацетилена. Во время фазы синтеза потоки газов составляли для  $C_2H_2$  и  $H_2$  по 10 sccm, давление — 1 Torr. Значения температур указаны на изображениях, масштабный отрезок на каждом соответствует 500 nm.



**Рис. 2.** СЭМ изображения образцов, синтезированных из метана. Во время фазы синтеза для двух образцов ( $a, b$ ) потоки газов составляли  $CH_4$  — 100 sccm и  $H_2$  — 200 sccm, давление — 760 Torr, для третьего образца ( $c$ )  $CH_4$  и  $H_2$  — по 50 sccm, давление — 10 Torr. Температуры синтеза указаны на изображениях, масштабный отрезок на каждом соответствует 500 nm.

Предварительный отжиг подложки с нанесенным на нее каталитическим прекурсором в атмосфере водорода в течение 15 min привел к меньшей агломерации частиц катализатора и увеличению плотности роста УНТ (рис. 2,  $c$ ). Из микрофотографий произведена оценка диаметров УНТ: для образцов  $M_2$ – $M_7$ ,  $A_1$ – $A_5$  они лежат в диапазоне 5–45 nm. В образце  $M_1$  наблюдаются более толстые УНТ — до 60–90 nm в диаметре.

Необходимо отметить, что плотность, характер и морфология распределения УНТ по поверхности подложки

для образцов, синтезированных из разных УСП, отличаются существенно. Полученные из ацетилена УНТ на размерном уровне  $\sim 1 \mu\text{m}$  покрывают поверхность подложки практически однородно, демонстрируя весьма существенные радиусы изгиба, вплоть до закручивания в спирали. При этом они в весьма малой степени агломерируют друг с другом. Синтезируемые из метана УНТ, напротив, распределены неоднородно — присутствуют области со скоплениями и участки с малой плотностью УНТ (рис. 2, *a, b*), длина которых многократно превосходит размерный уровень  $1 \mu\text{m}$ , а радиусы искривления трубок малы.

Спектры КРС образцов  $A_1$ – $A_5$  являются типичными для МУНТ, включая в себя  $D$ -,  $G$ -,  $D'$ - и  $2D$ -области на частотах около 1350, 1580, 1620 и 2700  $\text{cm}^{-1}$  соответственно [12], а также радиальные дыхательные моды (radial breathing modes — RBM) в диапазоне 50–300  $\text{cm}^{-1}$ . Пример одного из спектров приведен на рис. 3. Как хорошо известно, радиальные дыхательные моды являются отличительной особенностью УНТ, представляя собой синхронное смещение атомов углерода в нанотрубке в радиальном направлении.  $G$ -мода происходит из центра зоны Бриллюэна графенового листа и представляет собой валентные колебания атомов углерода в его плоскости, наблюдаясь с теми или иными особенностями для всех  $sp^2$ -углеродных систем. Остальные моды соответствуют процессам двойного резонанса и связаны с точками  $K$  обратного пространства графенового листа, представляя собой „дыхательные“ колебания гексагонов в его плоскости.  $D$ - и  $D'$ -моды (запрещенные для идеальных  $sp^2$ -углеродных структур) активируются в присутствии различных дефектов (вакансий, границ,  $sp^3$ -связей с другими атомами), и поэтому могут быть связаны как с дефектами самих углеродных нанотрубок, так и присутствием в каждом образце некоторого количества аморфного углерода, отражая дефектность полученного углеродного наноматериала в целом.  $2D(G')$ -мода, имеющая удвоенную по сравнению с  $D$  частоту, наблюдается в спектре вне зависимости от присутствия в образце дефектов и является чувствительной к трехмерному упорядочению  $sp^2$ -углеродного материала.

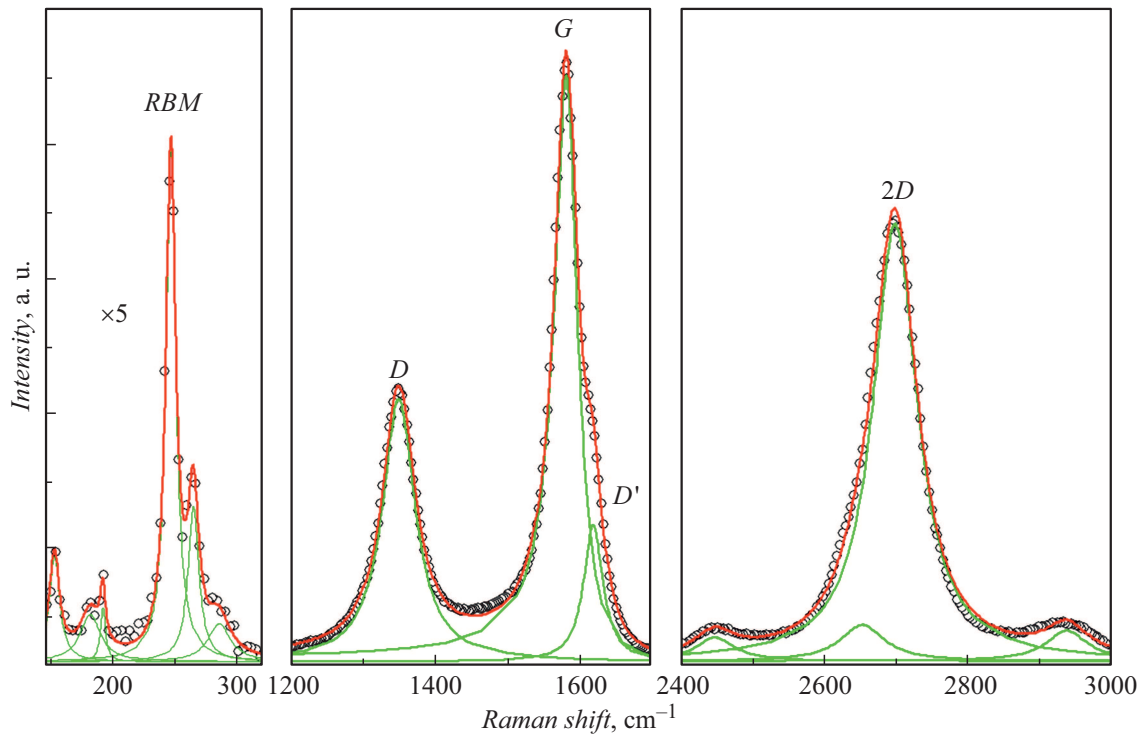
Образцы  $A_6$  и  $M_9$  имеют спектры, типичные для аморфного углерода: очень широкие, сравнимые по пиковой интенсивности и перекрывающиеся друг с другом  $D$ - и  $G$ -области сопровождаются размытым „куполom“  $2D$ -полосы, не имеющей четко выраженных интенсивных пиков [13]. С образца  $M_8$  получить спектр КРС не удалось по причине сильной люминесценции. Поэтому данные образцы исключаются из дальнейшего рассмотрения.

Отличие спектров КРС образцов МУНТ  $M_1$ – $M_7$  заключается в том, что для них зачастую оказывалось возможным явно увидеть расщепление  $G$ -полосы на несколько компонент (рис. 4). Согласно литературным данным, для УНТ данное явление наблюдается нечасто [14,15]. Оно может быть связано как с выполне-

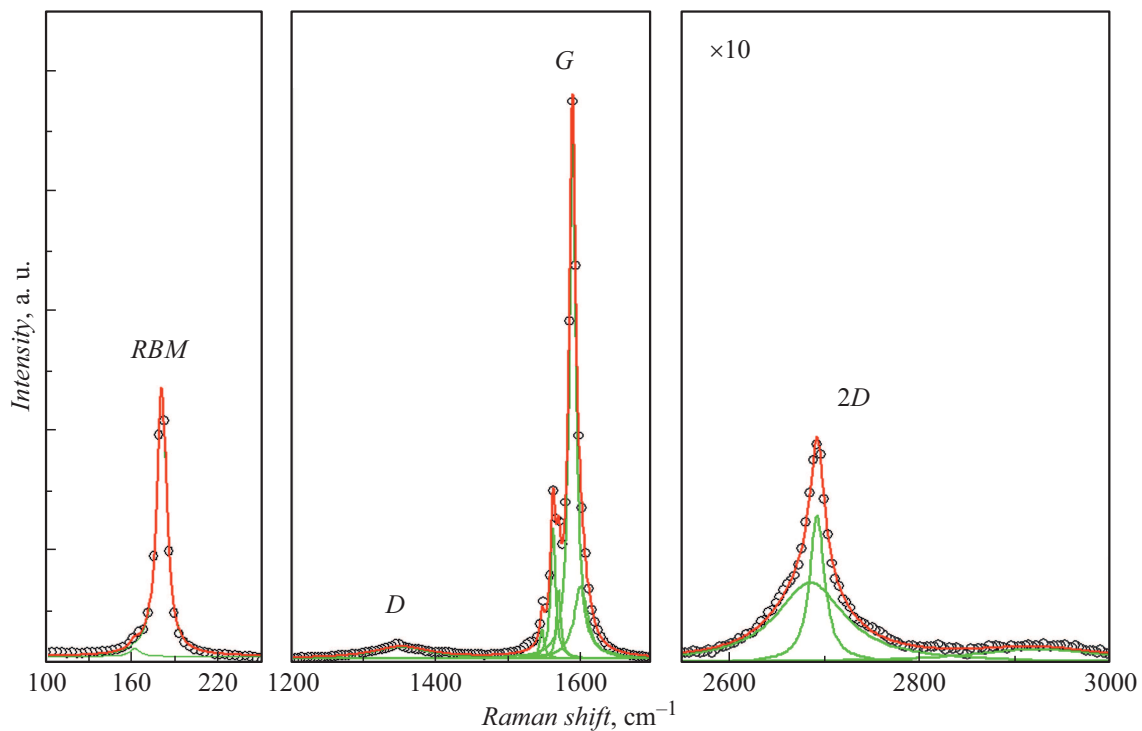
нием условий резонансного рассеяния, так и с меньшей поверхностной плотностью УНТ. В нашем случае последнее предположение является более вероятным и подтверждается данными электронной микроскопии.

Каждый спектр образцов УНТ был разложен на составляющие компоненты при помощи функций Лоренца для случаев с явным спектральным расщеплением  $G$ -полосы, и функции Брейта–Вигнера–Фано (BWF) для случаев без такого расщепления и явной асимметрии спектрального профиля линий. Данный подход является одним из общепринятых в литературе для описания асимметричного профиля  $G$ -полосы без спектрального расщепления, обусловленного различными причинами [13]. В нашем случае наиболее вероятная причина — высокая плотность распределения УНТ на подложке при синтезе из ацетилена. Пример подобного разложения спектра на составляющие компоненты с использованием функции BWF показан на рис. 3, аппроксимация спектра исключительно при помощи функции Лоренца представлена на рис. 4. После разложения спектров всех образцов данные, характеризующие  $D$ - и  $G$ -области, были систематизированы: построены зависимости частот  $D$ - и  $G$ -пиков, их ширины на половине максимальной высоты (full width at half maximum — FWHM), а также отношения пиковых ( $I_D/I_G$ ) и интегральных ( $A_D/A_G$ ) интенсивностей от температуры синтеза. В каждой из зависимостей (рис. 5) были проведены аппроксимационные кривые для более удобного и наглядного представления полученных результатов. Отдельно отметим, что во всех спектрах присутствует также до нескольких линий со спектральной шириной 5–10  $\text{cm}^{-1}$  в диапазоне 50–300  $\text{cm}^{-1}$ , которые однозначно относятся к радиальным дыхательным модам УНТ.

Рассмотрим зависимости отношений  $I_D/I_G$  и  $A_D/A_G$  от температуры синтеза. Для образцов  $A_1$ – $A_5$  (рис. 5, *a*) данные отношения имеют наибольшие значения при температурах 650 и 700 °С, значительно уменьшаясь с дальнейшим повышением температуры синтеза. Для образцов  $M_1$ – $M_5$  (рис. 5, *b*) наблюдаемые зависимости несколько отличаются: на первый взгляд увеличение температуры приводит к увеличению отношения  $I_D/I_G$ , в то время как зависимость  $A_D/A_G$  в области температур менее 1000 °С в целом похожа на те, что приведены на рис. 5, *a*, с последующим резким возрастанием значения  $A_D/A_G$  при 1050 °С. Хорошо известно, что в наиболее общем приближении отношения  $I_D/I_G$  и  $A_D/A_G$  характеризуют степень дефектности углеродного материала: чем меньше эти отношения, тем менее дефектны образцы [12]. Тем не менее существуют и более детальные объяснения наблюдаемого поведения рассматриваемых зависимостей. В частности, авторы [16] вводят понятия структурно разупорядоченной и активированной областей. Первая область содержит дефект и вызванные им локальные искажения кристаллической структуры, вторая же находится вокруг первой, не претерпевая структурных изменений, однако, в силу непосредственной близости разупорядоченной области,



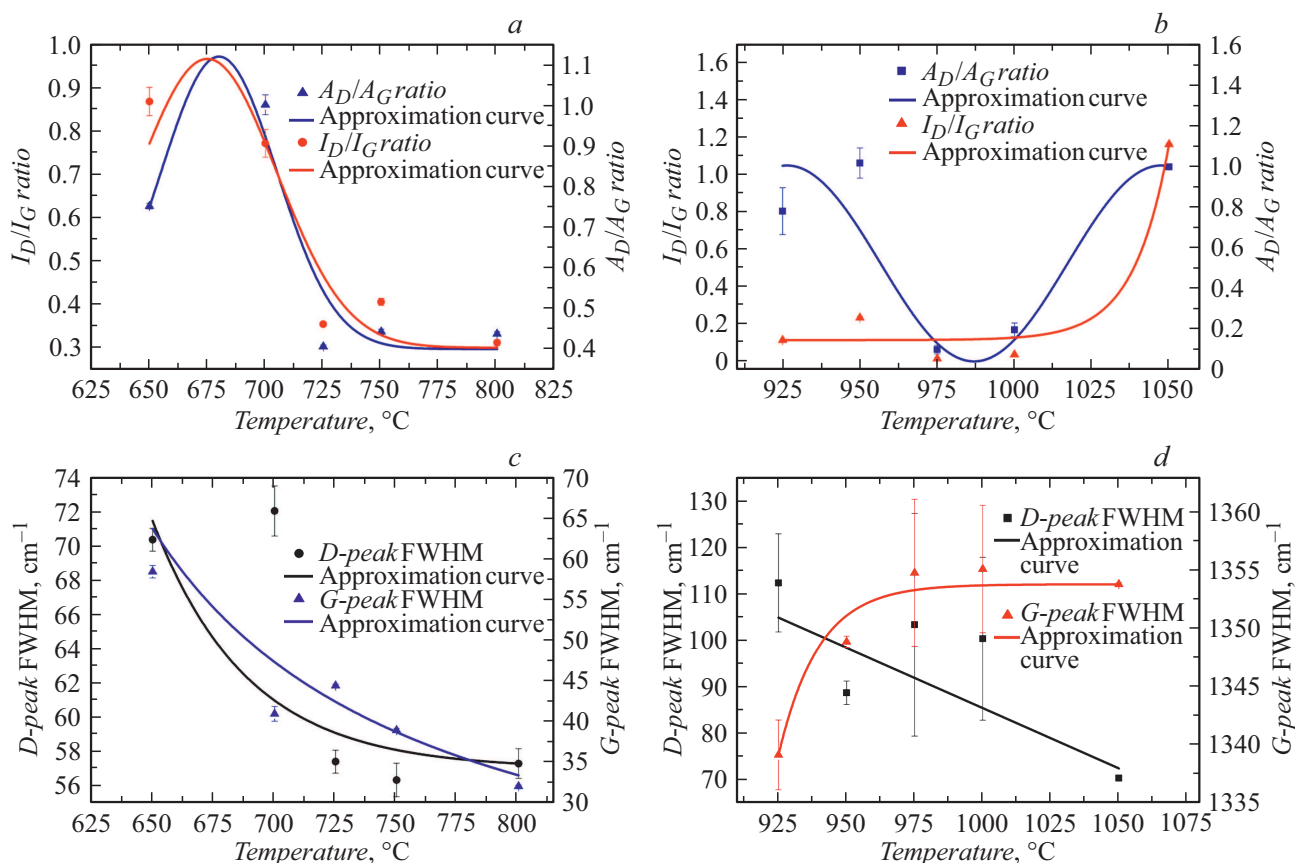
**Рис. 3.** Спектр комбинационного рассеяния света для образца УНТ ( $A_4$ ), синтезированного из ацетилена при температуре  $700^\circ\text{C}$ , и его разложение на составляющие компоненты при помощи функций Лоренца и Брейта–Вигнера–Фано.



**Рис. 4.** Спектр комбинационного рассеяния света для образца УНТ ( $M_4$ ), синтезированного из метана при температуре  $950^\circ\text{C}$ , и его разложение на составляющие компоненты при помощи функции Лоренца.

комбинационное рассеяние в ней будет также происходить с нарушением правил отбора, т.е. с активацией  $D$ -моды. При этом вклад в интенсивность комбинаци-

онного рассеяния первой области значительно меньше, чем аналогичный вклад второй, поскольку в структурно разупорядоченной области нарушается кристаллическая



**Рис. 5.** Данные спектроскопии КРС и их обработка для образцов  $A_1$ – $A_5$  и  $M_1$ – $M_7$ : зависимости от температуры синтеза  $I_D/I_G$  и  $A_D/A_G$  для  $A_1$ – $A_5$  (a) и  $M_1$ – $M_5$  (b), FWHM  $D$ - и  $G$ -пику для  $A_1$ – $A_5$  (c), FWHM и частот  $D$ -пика для  $M_1$ – $M_5$  (d).

структура образца как таковая. Поэтому увеличение количества дефектов сначала приводит к увеличению суммарной площади как структурно разупорядоченных областей, так и активированных. Следовательно, увеличивается и интенсивность  $D$ -моды. Однако после определенного порога площадь структурно упорядоченных областей начинает существенно превышать площадь активированных, что приводит к уменьшению интенсивности  $D$ -моды. Следует отметить, что приведенная в работе [16] зависимость отношения  $I_D/I_G$  от расстояния между дефектами имеет вид, аналогичный полученным нами зависимостям для  $I_D/I_G$  и  $A_D/A_G$  от температуры синтеза образцов  $A_1$ – $A_5$  (при  $T = 650$ – $800^\circ\text{C}$ ) и  $M_2$ – $M_5$  ( $T = 925$ – $1000^\circ\text{C}$ ). В силу этого описанное выше пороговое значение расстояния между дефектами можно получить при температуре синтеза в интервалах  $650$ – $700$  и  $925$ – $950^\circ\text{C}$  для ацетилена и метана в качестве УСП соответственно. Более высокие температуры синтеза ведут как к уменьшению количества дефектов, так и к увеличению расстояния между ними. Что касается резкого увеличения отношений  $I_D/I_G$  и  $A_D/A_G$  для образца  $M_1$ , оно может коррелировать с наблюдаемым на снимках СЭМ существенным утолщением МУНТ по сравнению со всеми остальными образцами, и,

как следствие, резким увеличением суммарной площади активированных областей, а не плотности дефектов.

Теперь рассмотрим зависимости величины FWHM  $D$ - и  $G$ -пику. С ростом температуры синтеза для образцов  $A_1$ – $A_5$  данные зависимости носят экспоненциально убывающий характер (рис. 5, c), а для образцов  $M_1$ – $M_5$  заметно изменяется только ширина  $D$ -пика, также уменьшаясь при увеличении температуры (рис. 5, d, черные точки и линия). Наблюдаемое явление можно объяснить следующим хорошо известным фактом [12]: беспорядок, вносимый случайным распределением дефектов, вызывает уширение комбинационных мод, т.е. более дефектные материалы обладают большим значением FWHM, что подтверждает сделанный выше вывод о том, что рост температуры синтеза приводит к уменьшению количества дефектов в образцах, а увеличение значений  $I_D/I_G$  и  $A_D/A_G$  для образца  $M_1$  связано с существенным утолщением МУНТ, а не с увеличением плотности дефектов.

Увеличение температуры синтеза также оказывает влияние на частоты  $D$ - и  $G$ -мод. В образцах  $A_1$ – $A_5$  положение  $D$ -пика претерпевает лишь незначительные изменения в пределах  $\pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$  от среднего значения в  $1346 \text{ cm}^{-1}$ . Частота  $G$ -моды, напротив, изменяется заметно, уменьшаясь на  $8 \text{ cm}^{-1}$  с увеличением темпе-



ратуры синтеза. И поскольку частота  $G$ -моды напрямую зависит от длины связи  $C-C$ , наблюдаемое явление может иметь несколько возможных объяснений. Во-первых, длина связи  $C-C$  чувствительна к изменению межслоевого расстояния в МУНТ [17,18]: чем меньше межслоевое расстояние, тем выше оказывается частота  $G$ -моды. Во-вторых, влияние на связь  $C-C$  также может оказываться посредством допирования [14,19,20] и явления переноса заряда [21], что в нашем случае может происходить за счет частиц катализатора. В-третьих, хорошо известно явление, когда взаимодействие между  $G$ -фононом и экситонами вблизи точки  $K$  обратного пространства нанотрубки приводит к сдвигу  $G$ -моды в область более низких частот для металлических нанотрубок [22]. Возможно, что изменение температуры синтеза влияет на тип проводимости слоев, образующихся из ацетилена нанотрубок, что отражается на величине экситон-фононного взаимодействия и, как следствие, частоте  $G$ -моды. Разумеется, установить, какой именно фактор является решающим для рассматриваемых нами образцов, на текущий момент не представляется возможным.

Наконец, в спектрах КРС образцов  $M_2-M_5$  наблюдается явное расщепление  $G$ -полосы на несколько компонент, положение и ширина которых не демонстрируют никаких явно выраженных зависимостей. Спектр образца  $M_1$  имеет широкую ( $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$ ) и асимметричную  $G$ -полосу, напоминая спектры  $A_1-A_5$ . Что касается  $D$ -полосы для образцов  $M_1-M_5$ , то ее ширина с ростом температуры синтеза уменьшается (рис. 5,  $d$ , черные точки и прямая), как и в случае описанных выше образцов  $A_1-A_5$ . В свою очередь, частота  $D$ -полосы увеличивается с ростом температуры синтеза (рис. 5,  $d$ , красные точки и кривая (в on-line версии)). В случае постоянной длины волны возбуждающего излучения данный факт принято главным образом связывать с изменением типа допирующихся примесей в углеродном наноматериале: значительное смещение  $D$ -моды в сторону более низких частот говорит о допировании  $n$ -типа, в сторону более высоких — о примесях  $p$ -типа [14,23], что в нашем случае также может происходить за счет взаимодействия МУНТ с частицами катализатора. Следует отметить, что большие погрешности в определении характеристик  $D$ -моды для некоторых образцов, полученных из метана (рис. 5,  $d$ ), объясняются ее профилем: в соответствующих спектрах она имеет низкую интенсивность и значительную ширину (как на рис. 3), что затрудняет точное определение как ее ширины, так и частотного положения.

## Заключение

Таким образом, в работе был предложен простой и гибкий способ синтеза МУНТ методом каталитического химического осаждения из газовой фазы. Показано, что для получения МУНТ при одном и том же катализаторе  $\text{FeCl}_3$ , а также одинаковом способе его подготовки и

нанесения на подложку, при переходе между двумя разными УСП (метаном и ацетиленом) требуются лишь определенные изменения температуры и скорости потока прекурсора. Длительность синтеза можно ограничить даже 10 min — этого времени оказывается достаточно для выращивания МУНТ длиной в десятки  $\mu\text{m}$ . Исследование образцов с помощью СЭМ и спектроскопии КРС позволило показать влияние температуры синтеза на морфологию образцов, дефектность УНТ и параметры спектров их КРС. Установлено, что предварительный отжиг подложки с нанесенным на нее каталитическим прекурсором в атмосфере водорода в течение 15 min приводит к меньшей агломерации частиц катализатора и увеличению плотности роста МУНТ на поверхности подложки. Выявлено, что понижение температур приводит к значительному увеличению дефектности синтезируемых из ацетилена УНТ. Напротив, для синтеза УНТ из метана необходим больший расход газов и более высокие температуры, однако таким путем можно получить низкую дефектность образцов.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Левшовой Д.И. за помощь в обсуждении результатов по спектроскопии комбинационного рассеяния света.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-19043 мк.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. De Heer. *Science*, **297** (5582), 787 (2002). DOI: 10.1126/SCIENCE.1060928
- [2] M.F.L. De Volder, S.H. Tawfik, R.H. Baughman, A.J. Hart. *Science*, **339** (6119), 535 (2013). DOI: 10.1126/SCIENCE.1222453
- [3] Y. Li. *ACS Nano*, **11** (1), 1 (2017). DOI: 10.1021/ACS.NANO.7B00232
- [4] R. Rao, C.L. Pint, A.E. Islam, R.S. Weatherup, S. Hofmann, E.R. Meshot, F. Wu, C. Zhou, N. Dee, P.B. Amama, J. Carpena-Núñez, W. Shi, D.L. Plata, E.S. Penev, B.I. Yakobson, P.B. Balbuena, C. Bichara, D.N. Futaba, S. Noda, H. Shin, K. Su Kim, B. Simard, F. Mirri, M. Pasquali, F. Fornasiero, E.I. Kauppinen, M. Arnold, B.A. Cola, P. Nikolaev, S. Arepalli, H.-M. Cheng, D.N. Zakharov, E.A. Stach, J. Zhang, F. Wei, M. Terrones, D.B. Geoghegan, B. Maruyama, S. Maruyama, Y. Li, W.W. Adams, A.J. Hart. *ACS Nano*, **12** (12), 11756 (2018). DOI: 10.1021/ACS.NANO.8B06511
- [5] V. Jourdain, C. Bichara. *Carbon*, **58**, 2 (2013). DOI: 10.1016/J.CARBON.2013.02.046

- [6] J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adamc, R. Kizek. *J. Mater. Chem.*, **21** (40), 15872 (2011). DOI: 10.1039/C1JM12254A
- [7] M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, V. Scardaci, A. Parvez, C. Ducati, A.C. Ferrari, A.M. Blackburn, K.-Y. Wang, J. Robertson. *Nano Lett.*, **1107** (2006). DOI: 10.1021/nl060068y
- [8] D.N. Futaba, K. Hata, T. Namai, T. Yamada, K. Mizuno, Y. Hayamizu, M. Yumura, S. Iijima. *J. Phys. Chem. B*, **110** (15), 8035 (2006). DOI: 10.1021/JP060080E
- [9] F. Yang, X. Wang, D. Zhang, J. Yang, D. Luo, Z. Xu, J. Wei, J.-Q. Wang, Z. Xu, F. Peng, X. Li, R. Li, Y. Li, M. Li, X. Bai, F. Ding, Y. Li. *Nature*, **510** (7506), 522 (2014). DOI: 10.1038/NATURE13434
- [10] X. T. Than. Univ. Montpellier II 2011. Available: <http://www.theses.fr/2011MON20110>.
- [11] B.T. Nguyen, X.T. Than, V.C. Nguyen, T.T. Tam Ngo, H.T. Bui, X.N. Nguyen, H.K. Phan, N.M. Phan. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, **3** (2), (2012). DOI: 10.1088/2043-6262/3/2/025010
- [12] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M.S. Dresselhaus. *Adv. Phys.*, **60** (3), 413 (2011). DOI: 10.1080/00018732.2011.582251
- [13] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **31** (2), 632 (2011). DOI: 10.1007/BF02543692
- [14] H. Murphy, P. Papakonstantinou, T.I.T. Okpalugo. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, **24** (2), 715 (2006). DOI: 10.1116/1.2180257
- [15] X. Zhao, Y. Ando, L.C. Qin, H. Kataura, Y. Maniwa, R. Saito. *Appl. Phys. Lett.*, **81** (14), 2550 (2002). DOI: 10.1063/1.1502196
- [16] M.M. Lucchese, F. Stavale, E.H. Martins Ferreira, C. Vilani, M.V.O. Moutinho, R.B. Capaz, C.A. Achete, A. Jorio. *Carbon N.Y.*, **48** (5), 1592 (2010). DOI: 10.1016/J.CARBON.2009.12.057
- [17] B.P.M. Ajayan, L.S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio. *Adv. Mater.*, (10), 750 (2000).
- [18] V.N. Popov, D.I. Levshov, J.L. Sauvajol, M. Paillet. *Phys. Rev. B*, **97** (16), 1 (2018). DOI: 10.1103/PHYSREVB.97.165417
- [19] H. Shiozawa, T. Pichler, A. Grüneis, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, Z. Liu, K. Suenaga, H. Kataura. *Adv. Mater.*, **20** (8), 1443 (2008). DOI: 10.1002/ADMA.200701466
- [20] H. Shiozawa, T. Pichler, C. Kramberger, A. Grüneis, M. Knupfer, B. Büchner, V. Zólyomi, J. Koltai, J. Kürti, D. Batchelor, H. Kataura. *Phys. Rev. B*, **77** (15), 3 (2008). DOI: 10.1103/PHYSREVB.77.153402
- [21] V. Zólyomi, J. Koltai, Á. Ruzsnyák, J. Kürti, Á. Gali, F. Simon, H. Kuzmany, Á. Szabados, P.R. Surján. *Phys. Rev. B*, **77** (24), 1 (2008). DOI: 10.1103/PHYSREVB.77.245403
- [22] H. Farhat, H. Son, G.G. Samsonidze, S. Reich, M.S. Dresselhaus, J. Kong. *Phys. Rev. B*, **99** (14), 1 (2007). DOI: 10.1103/PHYSREVL.99.145506
- [23] J. Liu, Q. Li, Y. Zou, Q. Qian, Y. Jin, G. Li, K. Jiang, S. Fan. *Nano Lett.*, **13** (12), 6170 (2013). DOI: 10.1021/NL4035048