

**ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**АНТВЕРПЕН УНИВЕРСИТЕТИ (БЕЛЬГИЯ)
ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ**

ХАЛИЛОВ УМЕДЖОН БОЙМАМАТОВИЧ

**УГЛЕРОД НАНОСТРУКТУРАЛАРИНИНГ
МОЛЕКУЛЯР ДАРАЖАДАГИ СЕЛЕКТИВ СИНТЕЗИ**

01.04.03 – Молекуляр физика ва иссиқлик физикаси

**Халқаро илмий маълумотлар базасига киритилган ҳамда
импакт-фактори 1,0 ва ундан юқори бўлган илмий журналларда
чоп этилган мақолалар асосида диссертация химоясиз
физика-математика фанлари бўйича фан доктори (DSc)
илмий даражасини олиш бўйича
ТАҚДИМНОМА**

(2013 йилда фалсафа доктори (PhD) илмий даражаси тасдиқланган)

ТОШКЕНТ – АНТВЕРПЕН - 2020

Тақдимнома мундарижаси

Contents of the presentation

Оглавление презентации

Халилов Умеджон Боймаматович

Углерод наноструктураларининг молекуляр даражадаги селектив синтези... 3

Khalilov Umedjon Boymamatovich

Selective synthesis of carbon nanostructures at the molecular level 42

Халилов Умеджон Боймаматович

Селективный синтез углеродных наноструктур на молекулярном уровне77

Эълон қилинган ишлар рўйхати

List of published works

Список опубликованных работ 83

**ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.02/30.12.2019.FM/T.65.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**АНТВЕРПЕН УНИВЕРСИТЕТИ (БЕЛЬГИЯ)
ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ**

ХАЛИЛОВ УМЕДЖОН БОЙМАМАТОВИЧ

**УГЛЕРОД НАНОСТРУКТУРАЛАРИНИНГ
МОЛЕКУЛЯР ДАРАЖАДАГИ СЕЛЕКТИВ СИНТЕЗИ**

01.04.03 – Молекуляр физика ва иссиқлик физикаси

**Халқаро илмий маълумотлар базасига киритилган ҳамда
импакт-фактори 1,0 ва ундан юқори бўлган илмий журналларда
чоп этилган мақолалар асосида диссертация химоясиз
физика-математика фанлари бўйича фан доктори (DSc)
илмий даражасини олиш бўйича
ТАҚДИМНОМА**

(2013 йилда фалсафа доктори (PhD) илмий даражаси тасдиқланган)

ТОШКЕНТ – АНТВЕРПЕН – 2020

Тадқиқот (DSc) мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2020.3.DSc/FM159 рақам билан рўйхатга олинган.

Иш Антверпен университетида ва Ион-плазма ва лазер технологиялари институтида бажарилган.

Илмий маслаҳатчи:

Мирзаев Сирожиддин Зайниевич
физика-математика фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Бахрамов Сагдулла Абдуллаевич
физика-математика фанлари доктори, профессор
Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси академиги


Қутлиев Учқун Отабоевич
физика-математика фанлари доктори

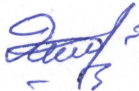
Ясуши Шибута
профессор
Токио Университети (Япония)

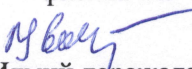
Етакчи ташкилот:

ЎЗРФА ФИЗИКА-ТЕХНИКА ИНСТИТУТИ

Тақдимнома Ион-плазма ва лазер технологиялари институти ҳузуридаги DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 рақамли илмий кенгашининг 2020 йил « 02 » 12 соат 14:00 даги мажлисида бўлиб ўтади (Манзил: 100125, Тошкент ш., Дўрмон йўли кўчаси, 33-уй. Тел./факс: (99871) 262-32-54, e-mail: info@iplt.uz, Ион-плазма ва лазер технологиялари институти мажлислар зали).


Х.Б. Ашуров
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси
техника фанлари доктори, профессор


И.Дж. Ядгаров
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш
илмий котиби
физика-математика фанлари доктори


Б.Е. Умирзаков
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш
қошидаги илмий семинар раиси,
физика-математика фанлари доктори, профессор



КИРИШ (тақдимнома аннотацияси)

Мавзунинг зарурати ва долзарблиги. Конденсатланган ҳолат физикаси ва материалшуносликнинг энг долзарб муаммоларидан бири ноёб хусусиятларга эга янги углерод наноматериалларини ишлаб чиқиш ва шунингдек улар синтезининг бошқариш йўллари топишдир. Чунки экспериментал равишда ўрганилган углерод наноматериалларининг физик-кимёвий хусусиятлари, хусусан, мукамал механик мустаҳкамлиги, юқори иссиқлик ва электр ўтказувчанлиги, хона ҳароратидаги баллистик квант ўтказувчанлиги дунё бўйлаб уларни тижоратлаштириш бўйича қизиқишни сезиларли даражада оширди.

Жаҳонда бундай ноёб хусусиятларга эга бўлган углерод наноструктураларидан иборат наноқурилмаларнинг анъанавий кремнийга асосланган микроқурилма ва асбобларга асосий муқобил сифатида қаралаётганлиги сабабли ушбу структураларнинг молекуляр даражадаги селектив синтези бўйича тадқиқотларга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Экспериментал усуллар ушбу структуралар шаклланиши пайтида содир бўладиган турли хил жараёнлар, шу жумладан нуклеация, катализ, адсорбция, фазавий ўтиш ва бошқа жараёнлар табиати тўғрисида кўпгина зарур маълумотларни берсада, ушбу усул орқали наносекунд вақт шкаласидаги синтез босқичларининг муҳим оралиқ жараёнлари ҳақида маълумот олиш имконияти чекланган. Шунинг учун ҳозирги вақтда материаллар наноструктураси ва уларнинг синтезини ўрганиш учун экспериментал усуллар билан бир қаторда компьютерда моделлаштириш усулларидан фойдаланишга ҳаракат қилинмоқда. Наноўлчамдаги структуралар синтези жараёнларини компьютерда моделлаштириш наноструктуралар пайдо бўлиши ва ўсишидаги ноодатий жараёнларнинг моҳиятини батафсил тушуниш учун етарлича кенг қўлланилади. Хусусан, компьютерда моделлаштириш натижасида графен ва углерод наноайча (УНН) лар каби баъзи углерод наноструктуралари (УНС) ни шакллантириш мезонлари аниқланди. Умуман, моделлаштириш усуллари кўпгина экспериментал кузатувларни муваффақиятли изоҳлаган ва уларнинг синтез механизмларини аниқлаштирган бўлса ҳам, селектив синтезни бошқариш соҳасида эксперимент ва компьютерда моделлаштириш ўртасида бўшлиқ сезиларли даражада сақланиб қолмоқда. Бу бўшлиқни қисқартириш мақсадида ҳозирги пайтда дунёнинг кўпгина етакчи илмий гуруҳлари мавзуга тегишли кўпгина долзарб масалаларда, жумладан, углерод наноайчалари, графен тасмалари ва карбин каби углерод наноструктураларини муваффақиятли танлаб синтез қилишда эксперимент ва моделлаштириш бўйича ҳамкорликка таяниб иш кўришмоқда.

Ўзбекистон Республикасида материалшунослик, электроника ва молекуляр физика соҳаларида бу каби ҳамкорликка асосланган тадқиқотларга алоҳида эътибор берилган бўлсада, наноструктураларини танлаб синтез қилиш бўйича бу ишлар ҳали ўзининг бошланғич нуқтасида. Шундан келиб чиққан ҳолда нанозарралар физикаси ва кимёси ҳамда физик-кимёвий

жараёнларни компьютерда моделлаштириш каби ёш ва истиқболли йўналишларда илмий-тадқиқотларни кенгайтириш мақсадга мувофиқ. Хусусан, нанотехнологияга асосланган эртанги кун асбобсозлигининг асосий вазифаларидан бири бўлган турли хил углерод наноструктуралар синтезини бошқариш бўйича билимларимизни ривожлантириш ва олган тажрибаларимизни ёш авлодларимизга етказиш долзарб вазифалардан бири бўлиб турибди. Бу каби фундаментал тадқиқотлар мамлакатимиз илм-фанининг ривожланишида катта аҳамиятга эгадир. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017–2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони ва 2018 йил 14 июлдаги ПҚ-3855-сон «Илмий ва илмий-техникавий фаолият натижаларини тижоратлаштириш самарадорлигини ошириш бўйича қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида»ги Қарорида ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотларнинг республика фан ва технологияларини ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг Ф.2. «Физика, астрономия, энергетика ва машинасозлик» III. Энергетика, энергоресурс тежамкорлиги, асбобсозлик, замонавий электроника, микроэлектроника, электрон асбобсозликнинг ривожлантиришни устувор йўналиши доирасида бажарилган.

Тадқиқот мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи¹. Жаҳонда углерод наноструктураларининг синтези бўйича тадқиқотлар етакчи илмий марказлар ва олий таълим муассасаларида, жумладан Райс университети, Массачусетс Технология институти ва Техас A&M университети (АҚШ), Кембриж университети ва Манчестер университети (Буюк Британия), Токио университети, AIST, Васеда университети ва Тоҳоку университети (Япония), CNRS (Франция), Аалто Фанлар Мактаби университети (Финляндия), Пекин университети (Хитой), CSIRO (Австралия), Карлсруе Технология институти (Германия), Леувен Католик университети (Бельгия), Вена университети (Австрия), Нанянг Технология университети (Сингапур), Сколково фан ва технология институти (Россия)да олиб борилмоқда.

Жаҳонда углерод наноструктураларининг синтези бўйича амалга оширилган илмий тадқиқотлар бўйича, жумладан қуйидаги илмий натижалар олинган: маълум хиралликли бир қаватли УНН (БҚНН) ларининг ўсишини бошқариш, селектив ўстириш учун катализатор дизайни, нишона молекулалар орқали БҚНН ўстириш, БҚНН ўсишини компьютерда моделлаштириш, тагликка боғланган БҚНН синтези, вертикал тартибланган БҚНН лар, углеродли газ кимёсининг таъсири, графеннинг ўсиш механизми, юқори

¹ Докторлик иши тақдимоти мавзусига тегишли халқаро илмий тадқиқотлар шарҳи қуйидагиларга асосланган: R. Rao et al. ACS Nano 2018, 12, 11756; H. Shinohara Jpn. J. Appl. Phys. 2018, 57 020101; A. C. Ferrari et al. Nanoscale, 2015, 7, 4598.

даражали металлофуллерен, метал-наносим ва графен нанотасмали пиподлар синтези ва бошқалар.

Жаҳонда углерод наноструктураларининг синтези бўйича, жумладан куйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: наноайчалар ва бошқа икки ўлчовли материалларни синтез қилиш ва уларни қайта ишлаш, олмос ва олмосга тегишли материаллар синтези, УНН ичида янги хусусиятли углерод наноструктуралар синтези, плазма ёрдамида нанозарралар ҳосил бўлишини бошқариш ва бошқалар.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Углерод наноструктурасининг хоссаси унинг геометрик тузилишига боғлиқ. Бироқ, наносонияларда юз берадиган ҳамда экспериментал кузатиш қийин бўлган оралик жараёнларни ўрганиш қисман чекланганлиги туфайли бу структураларни ҳосил қилиш устидан аниқ назорат ҳали ҳам тўлиқ ўрнатилмади. Шу сабабли, турли хил эффектлар ҳақида атрофлича маълумот олиш учун турли ҳисоблаш усуллари қўлланилди ва буларнинг барчаси экспериментал кузатувларни таҳлил қилишга ва тушунтиришга ёрдам берди. Айниқса, F. Ding, B. Yakobson ва бошқа олимлар томонидан таклиф қилинган дислокация назарияси ҳамда Y. Magnin, C. Vichara, H. Amara ва бошқалар томонидан ишлаб чиқилган БҚНН ўсишининг термодинамик модели хираллиги бошқариладиган наноай ўсиши ҳақидаги билимларимизни сезиларли даражада яхшилади. Лекин, ўсиш манзарасининг углеродли газга боғлиқлиги ҳали ҳам аниқ эмас. Тажрибаларнинг аксарияти УНН ўсишида углеводород молекуласидан фойдаланишига қарамай, аксарият моделлаштириш ишларида углерод қатнашмаган газлар (яъни, H_2 , H_2O ва бошқалар) нинг жараёнга таъсири камроқ ёки умуман йўқ, деб ҳисоблаб, фақат углерод атомини углеродли газ сифатида фойдаланилган. Шунинг учун, ишнинг иккинчи бўлимида, углеродли газ эффектнинг УНН ни танлаб ўстиришдаги аниқ ролини ўрганиш натижалари келтирилган.

Селектив тарзда кимёвий йўқотиш муқобил вариант сифатида маълум хиралликли углерод наноайчаларини олиш имконини беради. Умуман олганда, анъанавий УНН плёнкасида тахминан 2/3 яримўтказгич БҚНН ва 1/3 металл БҚНН лар мавжуд бўлади. Плазма ёрдамида кимёвий йўқотиш металл найчаларнинг яримўтказгичли найчалардан ажратиб олиш имкониятини намоёйиш этди. Хусусан, G. Zhang, H. Dai ва ҳамкасблари яримўтказгичли наноайчаларнинг аввалги шаклини деярли сақлаган ҳолда, CH_4 плазмаси ёрдамида металл наноайчаларни танлаб йўқотиш йўлини тақдим этишди. Бошқа томондан, A. R. Narutyunyan, D. Zakharov ва ҳамкасблари металл ўтказувчанликли БҚНН ларнинг танлаб ўстиришни кўрсатди. Лекин, муҳим экспериментал ютуқларга қарамай, селективликнинг сабабини тушуниш ва йўқотишнинг илк қадамида ётган наноўлчамдаги механизмларни тушуниш ҳанузгача қийин бўлиб қолмоқда. Шунинг учун, ушбу муаммо ишнинг учинчи қисмида ўрганилган.

Маълум геометрияга эга бўлган наноструктуралар олишнинг яна бир усули уларнинг эндоэдрал синтези ҳисобланади. Хусусан, углерод

наноайчаси ичида безарар ушлаб туриш (чегаралаш) имконияти янги қўлланмаларни тадбиқ этишни, масалан, бошқариладиган хусусиятларга эга янги углерод наноструктураларини ўсишини таъминлайди. Дарҳақиқат, C₆₀@БҚНН деб номланган углерод пиподлари (яъни, БҚНН капсуласидаги C₆₀ фуллеренлари) нинг (Н. Shinohara ва бошқа олимлар томонидан) экспериментал синтези наноўлчамдаги бўш контейнер ичидаги янги физика ва кимёни кенг миқёсда ўрганишни бошлаб берди. Турли хил капсулаланган углерод наноструктуралари ушбу усулдан фойдаланиб муваффақиятли синтез қилинаётган бўлсада, катализатор ва углеродли газнинг синергетик (коллектив) ролини тушуниш ҳали ҳам қийинлигича қолмоқда. Шундан келиб чиқиб, ишнинг тўртинчи бўлимида уларнинг УНС эндоэдрал синтезини бошқаришдаги қўшма таъсири (эффекти) муҳокама қилинган.

Катализатор ва унинг таглигини танлаш селектив углерод наноструктураларининг синтезини самарали бошқариш учун ҳам муҳимдир. Хусусан, уларни моҳирлик билан танлаш орқали маълум хиралликли УННларни селектив ўстирилиши кўрсатиб келинмоқда. Аммо, ҳозиргача плазма орқали катализатор наноэдралари ҳосил бўлиш жараёнининг табиати ҳамда уларнинг аниқ роли ҳақида маълумотлар йук. Шунинг учун, ишнинг бешинчи бўлимида ушбу муаммолар ўрганилган.

Тадқиқот мавзусининг илмий иш бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Тадқиқотлар Антверпен Университетининг (Бельгия) PLASMANТ гуруҳи илмий ишлари режасига мувофиқ ва Фландрия илмий тадқиқот фонди томонидан молиялаштирилган куйидаги постдокторлик тадқиқот лойиҳалари доирасида олиб борилган: №12M1315N “Олтин катализатори ёрдамида углерод наноайчаларининг атомар даражада ўсишини компьютерда моделлаштириш” (2014-2017 йиллар, Антверпен университети, Бельгия) ва №12M1318N “Углерод наноструктураси ўсишининг узок вақт динамикаси” (2017-2020 йиллар, Антверпен университети, Бельгия) мавзуларидаги илмий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади маълум хусусиятларга эга бўлган янги углерод наноструктураларининг селектив синтезини молекуляр даражада бошқариш механизмларини илғор моделлаштириш усуллари ёрдамида аниқлаш ва шу орқали структура эҳтимолий бошқаруви усулини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

углерод наноайчалари ўсишининг илк босқичларидаги асосий механизмларини тушуниш, хусусан УНН нинг селектив ўсишида углерод газининг ролини тадқиқ этиш;

углерод наноайчаларини кимёвий йўқотишнинг асосий механизмларини ўрганиш, хусусан, мурғак углерод наноайчаларини плазма ёрдамида йўқ қилишни тушуниш. Шунингдек, УНН ларни селектив йўқотишнинг илк қадамини аниқлаш;

углерод наноайчаси ичидаги эҳтимолий углерод наноструктуралари синтезининг наноўлчамдаги механизмларини ўрганиш, ушбу углерод

наноструктураларининг селектив ўсишида катализатор ва углеродли газнинг коллектив ролини ўрганиш;

плазма муҳитида никел (Ni) ва олтин (Au) (катализатор) нанозарралари ҳосил бўлишининг атом даражасидаги механизмларини тадқиқ этиш;

катализатор тағлигини олиш учун кремний (Si) нанооксидлаш жараёнининг микроскопик механизмларини аниқлаш;

олинган янги углерод наноструктураларининг электрон ва механик хусусиятларини ўрганиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида Ni (ёки Au) катализатор нанозарралари, C_xH_y ва $C_xH_yO_z$ молекулалари сингари углеродли газлар, H_2 ва O_2 молекулалари ёки H ва OH радикаллари, Al, Si ва SiO_2 сиртлари олинган.

Тадқиқотнинг предмети янги углерод наноструктураларининг бошқариладиган селектив синтези пайтида содир бўладиган жараёнлар (шу жумладан, оралик жараёнлар) ва ҳодисалардан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқотда реактив молекуляр динамика (MD) ва гибрид молекуляр динамика/Монте Карло (MD/tfMC) моделлаштириш усулларида фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор уч хил углерод таъминотчилари, яъни катализатор сиртдаги углерод, диффузияланган углерод ва газ муҳитидаги (илгарироқ сиртдан йўқотилган) углеродларнинг ҳосил бўлиши углеродли газнинг турига боғлиқлиги кўрсатиб берилган;

биринчи бор системанинг водородсизланиш даражаси (k-коэффициент) УНН ўсишининг илк босқичидаги оралик босқичларини ажратишга имкон бериши кўрсатилган;

параллел углерод нанодеворларининг пайдо бўлиши экспериментал равишда тахмин этилган кўп қаватли УНН (КҚНН) лар ўсишининг илк қадамини тушунтира олиши кўрсатилган;

кислородни тозалаш эффекти туфайли қаватлари (деворлари) кам бўлган УНН лар ўсиш эҳтимоллиги экспериментнинг жумбокли (тушуниш қийин бўлган) натижаларини тушуниш имконини бериши кўрсатилган;

илк бор найча диаметрини (яъни, БҚНН кенгайиши ёки торайиши) углерод таъминотчиларининг қўшилиш суръатига тескари боғлиқлиги бошқа моделлаштириш усулларида асосланган тадқиқотлар натижаларига муқобил равишда экспериментал далилларни (кузатишларни) тушунтириб бериши аниқланган;

биринчи бор БҚНН қопқоғи бутунлай кимёвий йўқотилишдан олдин кетма-кет равишда углерод қафасига (фуллеренга), углерод наноқатламига (графенга) ва полиин занжирларига (карбинга) айланиши аниқланган;

илк марта H_2 -плазма орқали БҚННни йўқотиш эҳтимоллиги γ -бурчакка, яъни орто HC-CN боғ ва хираллик вектори орасидаги бурчакка боғлиқлиги аниқланган;

БҚНН ичидаги наноайча ёки графеннинг селектив ўсиши мос равишда занжир-ҳалқа-қопқоқ ўзгаришининг тезлиги билан белгиланиши аниқланган;

илк бор Ni билан тугалланган карбиндаги тақиқланган зона кенглигини занжир бўйлаб H концентрациясини бошқариш орқали ўзгартириш мумкинлиги аниқланган;

БҚНН ичидаги металл (катализатор) нанозарраларини оксидлаш орқали йўқотиш натижасида углерод наноструктураларининг барқарорлиги ошиши аниқланган;

биринчи марта катализатор нанозарраларининг водородланиши H₂-плазма муҳида уларнинг ҳажмини сақлаб туришига олиб келиши кўрсатилган;

биринчи марта оксидловчининг энергиясини, ўсиш ҳарорати ва сирт эгрилигини аниқ ўзгартириш орқали *a*-SiO₂ (катализатор таглиги сифатида) нинг ултраюпқа қалинлигини бошқариш мумкинлиги баҳоланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари куйидагилардан иборат:

салмоқли экспериментал натижаларни/кузатувларни чуқур талқин қилиш ва шу орқали янги углерод наноструктураларининг бошқариладиган селектив синтезини такомиллаштириш учун гибрид MD/tfMC моделлаштириш усули ишлаб чиқилган;

илк бор янги углерод наноматериалларининг селектив синтезини бошқаришда катализатор ва углеродли газнинг синергетик эффектнинг юқори потенциали намоён этилган;

селектив синтез билан боғлиқ экспериментларни янада такомиллаштириш мақсадида компьютерда моделлаштириш асосидаги башоратларни эътиборга олиб ҳисоблаш натижаларини талқин қилишнинг мумкин бўлган усуллари тақдим этилган;

олинган моделлаштириш натижаларини чуқур таҳлил қилиш мақсадида турли хил анализ усуллари, жумладан DFT методи ва янги яратилган дастурлар ривожлантирилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги уларнинг илғор замонавий моделлаштириш усуллари қўллаш ёрдамида олинганлиги, шунингдек, адекват модел тизимлари ва ҳисоблаш алгоритмларининг ишлатилганлиги ҳамда олинган натижалар экспериментал натижалар билан мувофиқлиги билан исботини топган. Бундан ташқари, докторлик иши натижаларини ўзида мужассам қилган мақолалар қатор юқори импакт фактор (ИФ) ли журналларда чоп этилган ва етакчи экспертлар томонидан тақриз қилинган. Докторлик ишининг натижалари ушбу соҳада нуфузли *Accounts of Chemical Research* (ИФ = 21,661) журнаliga нашр этишга тақлиф қилиниши тадқиқот натижаларининг ишончлилигини тасдиқлайди.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти пикосекунддан секундгача бўлган синтез жараёнларини тўғридан-тўғри тажриба ҳамда мавжуд моделлаштириш усуллари билан кузатиш қийин бўлган оралиқ наноўлчам механизмлари ва синергетик эффектларини батафсил таҳлил қилиш мумкинлиги билан белгиланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти моделлаштириш ва тажрибалар орасидаги бўшлиқни камайтириш орқали наноструктураларни селектив синтезини бошқаришда назарий ва амалий тадқиқотлар натижаларини уйғунлаштириш; исталган хусусиятларга эга бўлган наноструктураларни бошқариладиган синтези ҳақидаги билимларимизни кенгайтириш ва шу орқали эртанги кун нанотехнологияси учун янги авлод материалларини ишлаб чиқаришни жадаллаштириш мумкинлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Углерод наноструктураларининг молекуляр даражадаги селектив синтези бўйича олинган илмий натижалар Web of Science илмий маълумотлар базасига кирувчи юқори ИФ ли журналларда чоп этилган 130 илмий ишларнинг тажриба ва ҳисоблаш натижаларини шарҳлаш ёки тавсифлаш, шунингдек таҳлилий ишларда иқтибос келтириш орқали жорий қилинган, жумладан:

углеводородлар ёрдамида углерод наноайчаларини ўсиши, вертикал графен қатламининг пайдо бўлиши, водородлаш эффекти ва углеродли газга боғлиқ бўлган УНН ни ўсишининг илк босқичларидаги бошқа молекуляр далиллари (яъни, тадқиқотнинг 1, 2, 3, 4 ва 5 илмий янгиликлари) [*Chem. Rev.* 2020; 120: 2693 (ИФ=54,301), *Mater. Today* 2018; 21: 845 (ИФ=24,372), *ACS Nano* 2018; 12: 11756 (ИФ=13,903), *J. Catal.* 2017; 349: 149 (ИФ=7,723), *Carbon* 2016; 107: 171 (ИФ=7,466) ва *J. Phys. Chem. Lett.* 2015; 6: 2232 (ИФ=7,329)] мақолаларда берилган натижаларни талқин қилиш ва тавсифлашда ишлатилган;

плазма ёрдамида УНН ларнинг ўсиши ва йўқотилиши ҳамда углерод қатнашмаган газларнинг УНН ларнинг селектив синтезига таъсири (яъни, тадқиқотнинг 6, 7, 8 ва 9 илмий янгиликлари) [*Mater. Horiz.* 2018; 5: 765 (ИФ=14,356), *Chem. Sci.* 2017; 8: 7160 (ИФ=9,556), *Carbon* 2018; 137: 527 (ИФ=7,466) ва *Int. J. Hydrog. Energy* 2020; 45: 15302 (ИФ=4,084)] мақолаларда таҳлил қилинган ва кўриб чиқилган;

катализатор (метал) нанозаррачалари ва нанооксидлаш ёрдамида катализатор учун таглик материалларини ҳосил бўлиши билан боғлиқ натижалар (яъни, тадқиқотнинг 10, 11 ва 12 илмий янгиликлари) [*ACS Nano* 2019; 13: 3005 (ИФ=13,903), *Phys. Rev. Lett.* 2017; 118: 1 (ИФ=9,227), *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2020; 208: 1 (ИФ=6,019), *Appl. Surf. Sci.* 2020; 505: 1 (ИФ=5,155), *Fuel* 2017; 210: 1 (ИФ=5,128), *J. Phys. Chem. C* 2020; 124: 1932 (ИФ=4,309), *Cryst. Growth Des.* 2015; 15: 3105 (ИФ=4,153), *Phys. Rev. B* 2019; 100: 1 (ИФ=3,736), *Plasma Process. Polym.* 2017; 14: 1 (ИФ=3,173); *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018; 51: 1 (ИФ=2,829), *J. Appl. Phys.* 2014; 116: 1 (ИФ=2,328) ва *J. Nanomater.* 2016; 2016: 1 (ИФ=2,233)] мақолаларда кенг муҳокама қилинган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Олинган тадқиқот натижалари 23 та нуфузли халқаро конференция, симпозиум ва семинарларда таклиф этилган маърузалар, оғзаки ва кўргазма тақдимотлар сифатида тақдим этилган ва муҳокама қилинган.

Хусусан, қуйидаги халқаро конференция/семинарда таклиф қилинган маърузалар ва (оғзаки) тақдимотлар билан иштирок этилган: Ҳисоблаш физикаси бўйича 9-халқаро конференция, 2015 йил 7-11 январ, Сингапур Миллий университети; Энергия материаллари ва нанотехнология бўйича Хорватия йиғилиши, 2016 йил 4-7 май, Дубровник, Хорватия; Плазма физикаси бўйича 7-халқаро семинар ва ёзги мактаб, 2016 йил 26 июн - 02 июл, Китен, Болгария; Энергия материаллари ва нанотехнология бўйича Греция учрашуви, 2018 йил 14-18 май, Ираклион-Крит, Греция; Фан ва муҳандисликда ҳисоблаш усуллари бўйича халқаро конференцияси, 2019 йил 1-5 май, Родос, Греция; Халқаро физикавий кимё симпозиуми, 2015 йил 5-10 июл, Антверпен, Бельгия; Олмос ва углерод материаллари бўйича 28-халқаро конференция, 2017 йил 3-7 сентябр, Готенбург, Швеция. Бошқа қилинган кўргазмалар қаторида, таклиф этилган кўргазмалари икки марта (2015 ва 2017) БҚНН синтези соҳасидаги дунёнинг етакчи мутахассисларини бирлаштирган "Гвадалупе семинарида" намойиш этилган. Бундан ташқари, тақдимотлардан бири 2012 йил 24-29 июн кунлари Санта Фе (Нью-Мексико, АҚШ) да бўлиб ўтган "Қаттиқ жисмлардаги радиацион эффектларни компьютерда моделлаштириши" бўйича халқаро конференциясида 51 та қилинган тақдимотлар орасида фахрли иккинчи даражали ёрлик билан тақдирланган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Докторлик тадқиқотлари натижалари бўйича жами 37 та илмий иш нашр қилинган, жумладан 13 та мақола Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган рўйхатидаги 43-тизим, яъни Web of Science халқаро илмий маълумотлар базасига киритилган ҳорижий илмий журналларида нашр этилган. Web of Science халқаро илмий маълумотлар базасига киритилган ҳорижий илмий журналларида чоп этилган мақолалар фақат мазкур тақдимномада фойдаланилган.

Тақдимноманинг тузилиши ва ҳажми. Тақдимноманинг таркиби кириш, бешта бўлим, хулоса ва адабиётлар рўйхатидан иборат. Тақдимноманинг ҳажми 87 бетни ташкил этади.

ТАДҚИҚОТНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш. Ушбу тадқиқот олдиндан белгиланган хусусиятларга эга бўлган янги углерод наноструктураларининг селектив синтезини молекуляр даражада бошқарилиш механизмларини аниқлаш ва шу орқали структура бошқаруви усулини ишлаб чиқишни замонавий моделлаштириш усуллари орқали ўрганишга қаратилган.

Тадқиқотнинг **биринчи қисми** моделлаштириш усуллари ҳақида. Молекуляр динамика (MD) га асосланган моделлаштиришларда системадаги атомлар Нютоннинг ҳаракат тенгламалари орқали, фазо ва вақт бўйича кузатилади. Атомларни ҳаракатга келтирувчи кучлар барча атомлараро ўзаро

таъсирларни тавсифловчи куч майдонининг (ёки потенциалининг) манфий градиенти сифатида ҳисобланади. Бу моделлаштиришларда, асосан, ReaxFF потенциали реактив куч майдони сифатида ишлатилган. ReaxFF боғланиш даражаси ва боғланиш масофаси орасидаги боғлиқликдан фойдаланади. Системанинг умумий энергияси бир неча хусусий энергиялар, хусусан, боғланиш энергияси, ёлғиз электрон жуфтликлар энергияси, паст ва юқори координация энергиялари, валент ва бурилиш бурчаклар энергиялари, конъюгация энергияси, водород боғланиш энергияси, шунингдек ван дер Ваалс ва Кулон ўзаро таъсири энергиялари йиғиндисидан иборатдир. Геометрия ва боғланишга асосланган заряд тақсимооти электронманфийликни тенглаштириш усули (EEM) ёрдамида ҳисобланади. ReaxFF параметрлари реакция энергиялари, реакция барерлари ва конфигурациялар энергиясига, шунингдек геометрик ва структуравий маълумотлар учун ҳам экспериментал, ҳам квант механик ҳисоблашларга нисбатан оптималлаштирилди. ReaxFF-MD моделлаштиришлари одатда квант-механик ҳисоблаш аниқлигига тенглаштириладиган боғланиш диссоциацияси ва шаклланиш жараёнларини тўғри тасвирлашини намоён этди. Шунинг учун ReaxFF потенциали нафақат ковалент алоқаларни, балки ион алоқаларни ҳамда бутун оралиқ ўзаро таъсирларни тавсифлашни ҳам кўрсатди.

1-жадвал. ReaxFF нинг баъзи натижаларини бошқа моделлаштириш ва эксперимент натижалари билан солиштириш.

| | ReaxFF | | Бошқа моделлаштириш натижалари | Эксперимент натижалари |
|----------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------------|
| | Zou | Mueller | | |
| $E_{\text{ког}}(\text{Ni}), \text{eV}$ | -4,45 | -4,50 | -4,42 | -4,44 |
| $\Delta H(\text{C}), \text{eV}$ | 0,62 ^a 0,29 ^b | 0,78 ^a | 0,20-0,36 0,40 | 0,43 |
| $V^{\text{F}}(\text{Ni}_x\text{C})/\Omega_0$ | 0,78 ^a | 0,68 ^a | 0,64-0,8 | - |
| $E_{\text{дес}}(\text{H}_2), \text{eV}$ | 1,22 | 1,66 | 0,42-1,19 ^c | 1,0-1,3 ^d |

^a Ni₈₆₄C учун ^b Ni₅₅C учун ^c Ni(100), Ni(110) and Ni(111) учун ^d T>500 K ҳолат учун

ReaxFF потенциалида Zou ва бошқалар томонидан тавсия этилган янги параметрлар компьютер моделлаштиришларида боғ узилиш ва ҳосил бўлиши жараёнларини, жумладан, C-C боғнинг узилиши, H₂ ёки H₂O ҳосил бўлиши ва бошқа реакцияларни аниқроқ тасвирлаш учун қўлланилди. Янги таклиф этилган параметрларни ишончлилигини текшириш мақсадида, бу параметрлар асосидаги синов моделлаштириш натижалари (ReaxFF-Zou) бу потенциалнинг Mueller ва бошқалар томонидан таклиф этилган параметрлари (ReaxFF-Mueller) асосидаги моделлаштириш натижалари, ҳамда бошқа

моделлаштириш ва эксперимент натижалари билан *1-жадвалда* кўрсатилганидек солиштирилди. Жумладан, никелнинг когезив энергияси ReaxFF-Mueller билан ҳисобланганда бироз фарқ қилсада (-4,50 эВ), ReaxFF-Zou натижалари (-4,45 эВ) эксперимент (-4,44 эВ) ва DFT ҳисоблаш (-4,42 эВ) натижалари билан деярли бир-хил эканлиги аниқланди. Ni₈₆₄ ичидаги углерод учун эритма иссиқлиги (эритма энтальпияси) (0,62 eV) 0,42–0,49 eV атрофида бўлган эксперимент натижаларидан бироз юқори бўлсада, Ni₅₅ кластери ҳолати (0,29 eV) ҳам эксперимент ҳам бошқа моделлаштириш натижалари доирасига (0,2–0,4 eV) мос келади. Шаклланиш ҳажми V^F углерод атомларининг никел кристалли ичига киритилиши (Ni_xC) туфайли кристалнинг деформацияланишини характерлайди. У V^F = V(Ni_xC) - xΩ₀(Ni) орқали ҳисобланади, бу ерда V(Ni_xC) ва Ω₀(Ni) мос равишда Ni_xC структура (x системадаги Ni атомларининг сони) ва никел кристалининг бир молекула ёки атомига тўғри келувчи ҳажмлари. V^F/Ω₀ нисбат (0,78) ReaxFF-Mueller параметрлари орқали олинган (Ni₈₆₄C ва Ni₃₂C учун мос равишда 0,68 ва 0,71) натижалардан бироз каттароқ бўлсада, бу қиймат квантомеханик ҳисоб натижаларига (0,64 – 0,8) жуда яқин эканлиги аниқланди. Бундан ташқари, водород молекуласи десорбцияси учун ҳисобланган энергия баръери қиймати 1,22 эВ бўлиб ReaxFF-Mueller параметрлари орқали олинган натижадан (1,66 эВ) бироз паст бўлсада, бу қиймат DFT ҳисоб натижалари (0,42–1,19 эВ) доирасига ҳамда экспериментал активация энергиясига (1,2–1,3 эВ) жуда яқин эканлиги аниқланди. ReaxFF-Mueller ва ReaxFF-Zou ларнинг микдорий натижалари орасидаги фарқларга қарамасдан, синов моделлаштириш натижалари бу каби кичик фарқлар ўсишнинг умумий механизмига таъсир этмаслигини кўрсатди. Умумий натижалар шунга далолат қиладики, ReaxFF потенциали углерод наноструктураларининг каталитик синтезини тасвирлашда етарлича аниқ экан. Ушбу реактив MD моделлаштиришларида ReaxFF дан ташқари Tersoff, MEAM ва Леннард-Жонс каби ўзаро таъсир потенциаллари (куч майдонлари) ҳам қўлланилган.

Одатда, MD моделлаштиришларида эришилган вақт кўлами наносекундлар тартибида бўлади. Аслида, материалларнинг ўсиши ёки уларни қайта ишланиш вақтида содир бўладиган кўплаб жараёнлар, хусусан, координатцион боғларни қайта тартиблаш, диффузия, (қаттиқ жисмдан) ажралиб чиқиш, ажратиш ва сиртқи рекомбинация реакциялари узоқроқ вақт давомида содир бўлади. Қўллаш мумкин бўлган вақтни узайтириш мақсадида PLASMANт тадқиқот гуруҳи томонидан ишлаб чиқилган гибрид молекуляр динамика /Монте Карло (MD/tfMC) услуги жараёнларни микросекундларга қадар моделлаштириш қобилиятини намоён этди. MD/tfMC моделлаштиришларида, MD қисми каталлизатор юзасида углеродли газлар адсорбциясини ва илк пикосекундларда содир бўладиган дастлабки кимёвий реакцияларни ҳисобга олади, tfMC эса тизимнинг узоқроқ вақт давомида релаксация қилдиришга ёрдам беради. Ушбу моделлаштириш техникасидан фойдаланган ҳолда маълум хиралликли БҚНН нинг ўсиш механизми ва ўсишнинг илк босқичларида хиралликнинг ўзгариши, шунингдек плазмада

ҳосил бўлган Ar^+ иони, электр майдони ва УНН ўсишидаги турли хил C_n газ молекулаларининг аниқ роли бўйича тадқиқотлар ўтказилган.

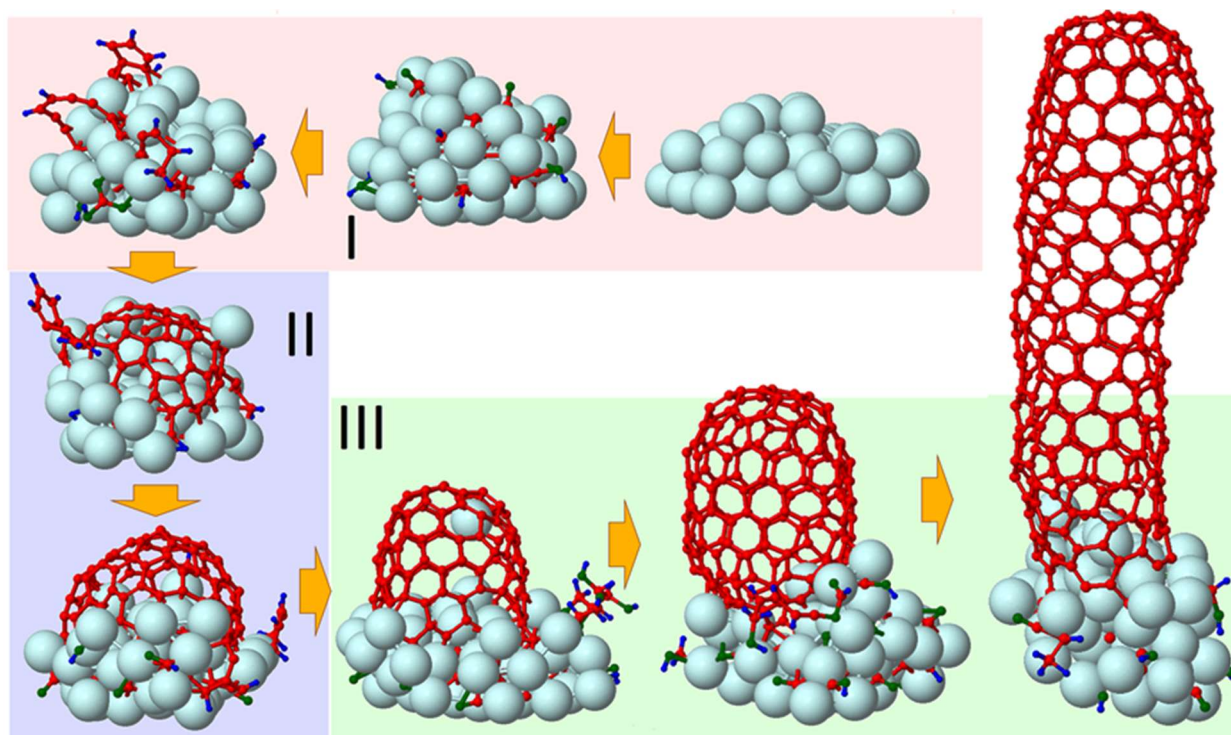
Ушбу тадқиқот ишида, тадқиқот натижаларини ҳисоблаш учун Зичлик Функционали Назарияси (density functional theory - DFT) ва кичик деформацияланган эластик тасма (nudged elastic band - NEB) ҳисоблашлари ҳам ишлатилган. Хусусан, углеродсиз молекулаларнинг никел нанокатлизатори сиртида адсорбцияси/десорбцияси, водородланиш давомида углерод наноайчасидаги C-C боғларнинг узайиши, янги углерод структураларида ҳолатлар зичлиги ва бошқалар бўйича DFT ҳисоблашлари VASP дастурий таъминоти ёки OpenMX дастури ёрдамида бажарилди. Реакция баръери энергияси NEB ҳисоблашлари орқали топилди. Бундан ташқари, Коши кучланиш тензорлари БҚНН даги механик кучланганлик ўлчови сифатида ҳисобланган. Бу кучланиш наноайчани кичик кубчаларга бўлган ҳолда ҳисобланади. Кучланишни ҳисоблашдан олдин структурадан кинетик энергия йўқотиш мақсадида система NpT ансамблда 0,01 К гача совитилади. Ундан сўнг, системанинг тўлиқ энергияси тик тушиш (steepest descent) ва градиентларга боғлиқлик (conjugate gradient) усуллари орқали минималлаштирилади.

Ишнинг асосий натижалари тўртта қисмга бўлинган бўлиб, мос равишда, 2-5 қисмларда берилган. **Тадқиқотнинг иккинчи қисми углерод наноайчалари (УНН) нинг бошқариладиган ўсишидаги углерод газ таъсирини ўрганишга бағишланган.** MD/tfMC моделлаштиришларида катализатор сифатида диаметри 1 нм бўлган Ni_{55} нанокластери танланган (1-расм). Никелнинг ҳисобланган когезив энергияси -4,45 эВ бўлиб, у тажриба (-4,44 эВ) ва DFT (-4,42 эВ) натижалари билан жуда мос келади. Нанокатализатор виртуал Al ёки Si юзасида физосорбсияланган бўлиб, бу ўзаро таъсирни ифодалашда z ўқи бўйича интеграцияланган Леннард-Жонс потенциалидан фойдаланилади:

$$F(z) = D_e \left\{ \frac{1}{5} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 \right\} \quad (1)$$

бу ерда z - тагликка нормал жойлашган атом координатаси. D_e ва σ параметрларни танлаш орқали махсус тагликка тақлид қилинади. Масалан, агар алюминий тагликнинг таъсири ўрганилмоқчи бўлса, Ni-Al ва C-Al жуфтликлар учун бу параметрлар мос равишда $D_e = 2,3$ эВ ва 0,03 эВ, ва $\sigma = 2,37$ Å ва 2,976 Å сифатида танланади.

Каталитик буғни кимёвий чўктириш (CCVD) усулига асосланган экспериментларга тақлид қилиб, углеродли газ сифатида углеводород молекулалари (яъни, CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , CH_2O , C_2H_6O , $C_{13}H_{24}O_{11}$, CO ва бошқалар) ни 1000К дан 2000К гача бўлган ҳароратда вакуумга киритилди.

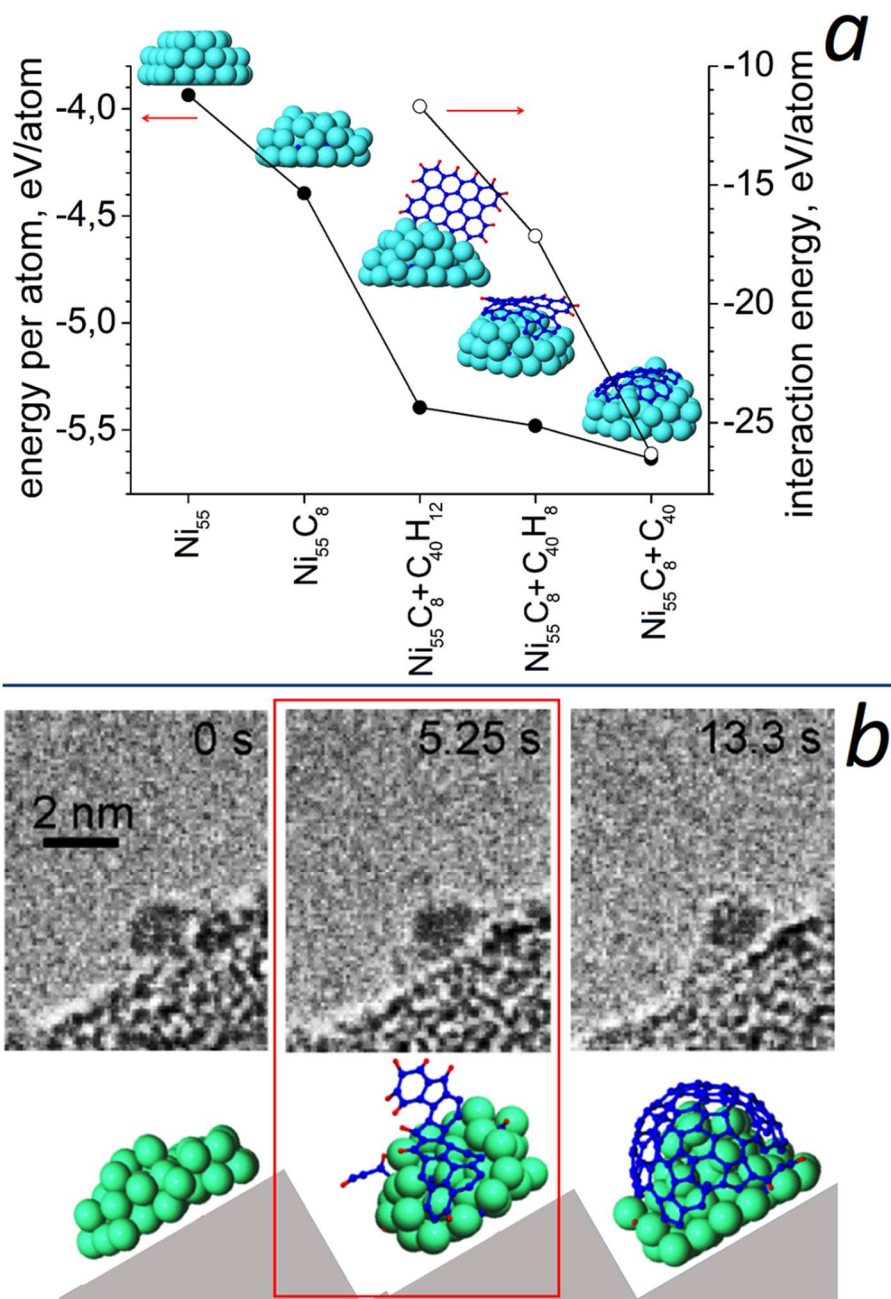


1-расм. Уч босқичга бўлинган $C_xH_yO_z$ га асосланган БҚНН ўсиши жараёни. Ni, C, H ва O атомлари мос равишда зангори, қизил, кўк ва яшил рангларда кўрсатилган.

Углеродли газнинг босими моделлаштиришларда асосланган тўқнашиш (зарба) суръатига боғлиқ. Идеал газ ҳолатида, зарба (тўқнашиш) оқими куйидагича ҳисобланади:

$$J = \frac{N_A p}{\sqrt{2\pi M R T}} \quad (2)$$

бу ерда N_A - Авагадро доимийси, p - босим (Па да), M - моляр масса (кг/моль да), R - универсал газ доимийси ва T - ҳарорат (К да). Бу моделлаштириш ишида зарба оқими минимал босим 1.46 кПа га мос ҳолда $0,02 \text{ nm}^{-2}\text{ns}^{-1}$, $0,2 \text{ nm}^{-2}\text{ns}^{-1}$, $1,0 \text{ nm}^{-2}\text{ns}^{-1}$ ва $2,0 \text{ nm}^{-2}\text{ns}^{-1}$ га тенг. 1000 К ва 1400 К ҳолатлар учун ҳам юқори зарба оқими ($2,0 \text{ nm}^{-2}\text{ns}^{-1}$) ҳисобланди. Икки тўқнашув орасидаги ўртача вақт 0,5 нс (юқори зарба оқими учун) дан 50 нс (паст зарба оқими учун) гача бўлади. Вакуумдаги углеродли газ катализатор юзасига ёпишганда tфМС ишлатилиши натижасида система энергияси минималлаштирилади. Бу минималлаштириш жараёнида ҳеч қандай бошқа углеродли газ системага киритилмайди. Баъзи молекулаларнинг паст пиролиз (pyrolysis) ҳароратига эга бўлиши сабабли молекула катализаторга ёпишмасдан олдин вакуумдаёқ у хилма-хил молекуляр қолдиқлар/бўлақлар сифатида топилиши ҳам мумкин. Лекин, бундан пиролиз маҳсулотларининг ҳосил бўлиш суръати жуда паст эканлиги ҳам аниқланди. Моделлаштиришларда максимал вақт 2 μs гача бориши аниқланди.



2-расм. (a) Горизонтал нанокатлам билан вертикал нанодеворнинг потенциал (когезив) ва ўзаро таъсир энергиялари. (b) Экспериментал кузатувлар пайтида оралик бекарор углерод струкаларининг пайдо бўлишининг талқини (тушунтирилиши).

Ўсишнинг илк босқичларида (1-расм), углеводород молекуласи биринчи бўлиб нанокатализаторга адсорбцияланади ва каталик парчаланиш натижасида унинг C-H, C-O ва C-C боғлари аста-секин узилади. Шундан сўнг, углерод атоми кластер ичига абсорбцияланганда, H_2 ва H_2O молекулалар катализатор сиртини

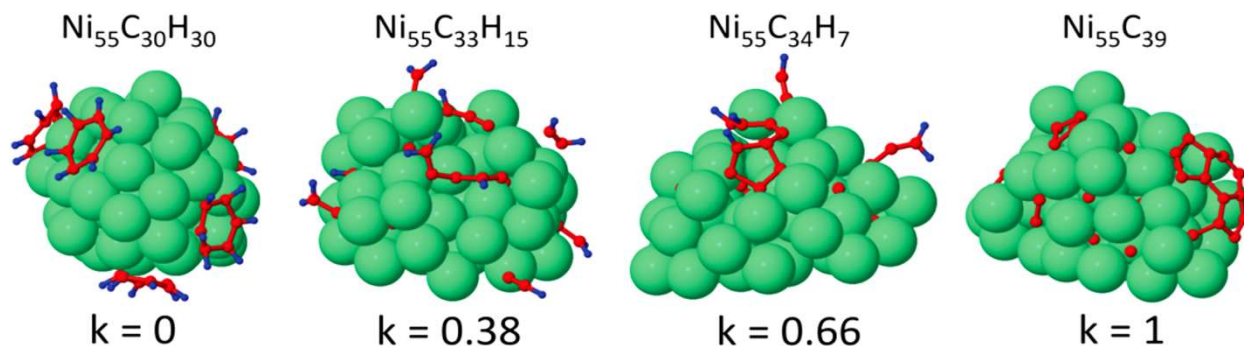
тарк этади. Ni₅₅ кластеридаги С атомининг ҳисобланган эритма энтальпияси тахминан 0,29 эВ бўлиб, тажриба ва бошқа моделлаштириш натижаларига яқин (0,2-0,4 эВ). Шунингдек, H₂ десорбцияси энергия баръери (1,22 эВ) экспериментал активация энергиясига (1,2-1,3 эВ) жуда яқин эканлиги аниқланди. Моделлаштириш натижалари шуни кўрсатдики, нанокластер С атоми билан тўйингандан сўнг, кластерга келиб қўнган молекулалар аввал таклиф қилинган механизмларга қўшимча равишда дастлабки пентагон ҳалқаларининг ҳосил бўлишига (бу БҚНН ўсишининг илк сигнали, деб ҳисобланади) ҳисса қўшади. Ўсишнинг иккинчи босқичидан бироз олдин, катализатор кластерида тик-турувчи (вертикал) графен нанодеворлари ва горизонтал углерод қавати шаклланиши кузатилди (2-расм). Вертикал углерод нанодевори (Ni₅₅C₈ + C₄₀H₁₂) ва горизонтал наноқатлам (Ni₅₅C₈ + C₄₀H₈) потенциал энергияларининг бир-бирига яқинлиги (5,5 эВ/атом) иккала структуранинг ҳам ўсишнинг бу босқичида пайдо бўлиши мумкинлигига далолат қилади (2а-расм). Улар энергияларида кичик фарқ (~ 0,1 эВ) мавжуд бўлса-да, юқори ҳарорат ушбу энергия тўсиғини енгиб, БҚНН қопқоғи (Ni₅₅C₈ + C₄₀) ҳосил бўлишидан олдин бу иккала структуралар ўзаро бир-бирига айланишига имкон беради. Ушбу далиллар (биринчи марта) ацетилен молекуласи ёрдамида БҚНН ўсишининг экспериментал (ТЕМ) кузатуви пайтида беқарор (оралик) углерод структураларини пайдо бўлишини аниқ тушунтириб берди (расм 2б).

Шунингдек, натижалар шуни кўрсатдики, углерод наноқатламлари юқори Н ва паст С концентрациялар туфайли паст ўсиш ҳароратида тик турувчи параллел углерод қатламларига айланиши мумкин. Бундай параллел углерод нанодеворларининг пайдо бўлиши, илгари экспериментал таклиф қилинганидек, C_xH_y газидан кўп қаватли (деворли) УНН (КҚНН) ўсишининг илк қадамини тушунтириши мумкин. Бошқа томондан, C_xH_yO_z га асосланган БҚНН ўсишида кислород ёрдамида реактив водород атомларини HO• + H• + Ni → H₂O ↑ + Ni реакция орқали (энергия баръери 1,53 эВ) тозалаши сабабли бундай структура айланишлари (горизонталдан вертикалга) камроқ учрайди. Натижада, C_xH_yO_z асосидаги ўсиш жараёнида кам қаватли (деворли) УНН ларининг ўсиш эҳтимоли ортади. Ушбу мулоҳазалар Fe-катализатори ёрдамида C_xH_yO_z орқали кўпроқ БҚНН ва C_xH_y орқали эса икки қаватли (деворли) УНН (ИҚНН) ўсиши асосида қўллаб-қувватланди. Хусусан, бу экспериментларда этанол (C₂H₆O), толуол (C₇H₈) ва метан (CH₄) орқали олинган БҚНН/ИҚНН популяциялари нисбати мос равишда 92/8, 89/11 ва 25/75 (% да) бўлиши аниқланди.

Юқорида айтиб ўтилган натижалар шуни кўрсатдики, вертикал ва горизонтал графен қаватларнинг пайдо бўлиши мос равишда водородланиш ва водородсизланиш жараёнлари ўртасидаги рақобат туфайли юзага келади. Шундай қилиб, моделлаштириладиган системанинг водородсизланиш даражасини баҳолаш учун *k*-коэффициенти киритилди:

$$k = \frac{mN_C - nN_H}{mN_C + nN_H} \quad (3)$$

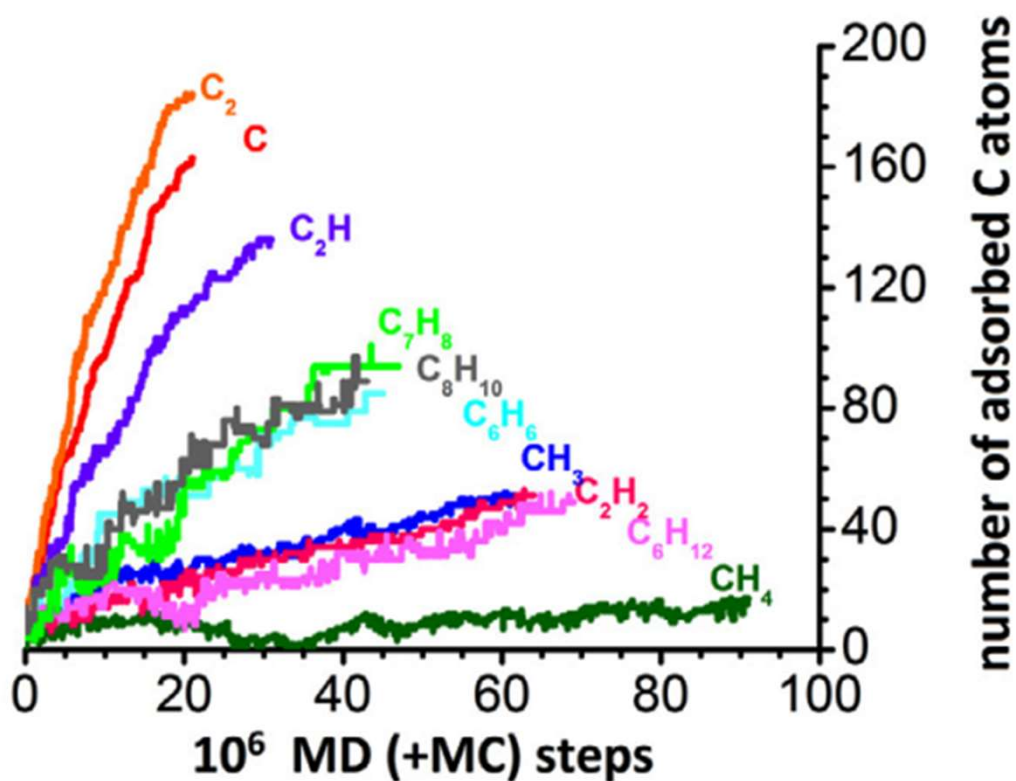
бу ерда n ва m - тегишли равишда углеводород C_nH_m молекуласидаги углерод ва водород атомларининг сони, ва N_C ва N_H эса мос равишда нанокластердаги адсорбланган углерод ва водород атомларининг умумий сони.



3-расм. k -коэффициентнинг турли қийматларига мос келувчи $Ni_{55}C_yH_z$ структуралар кўрсатаёттики, k -коэффициент ошиши билан системадаги водород миқдори аста-секин камаяди.

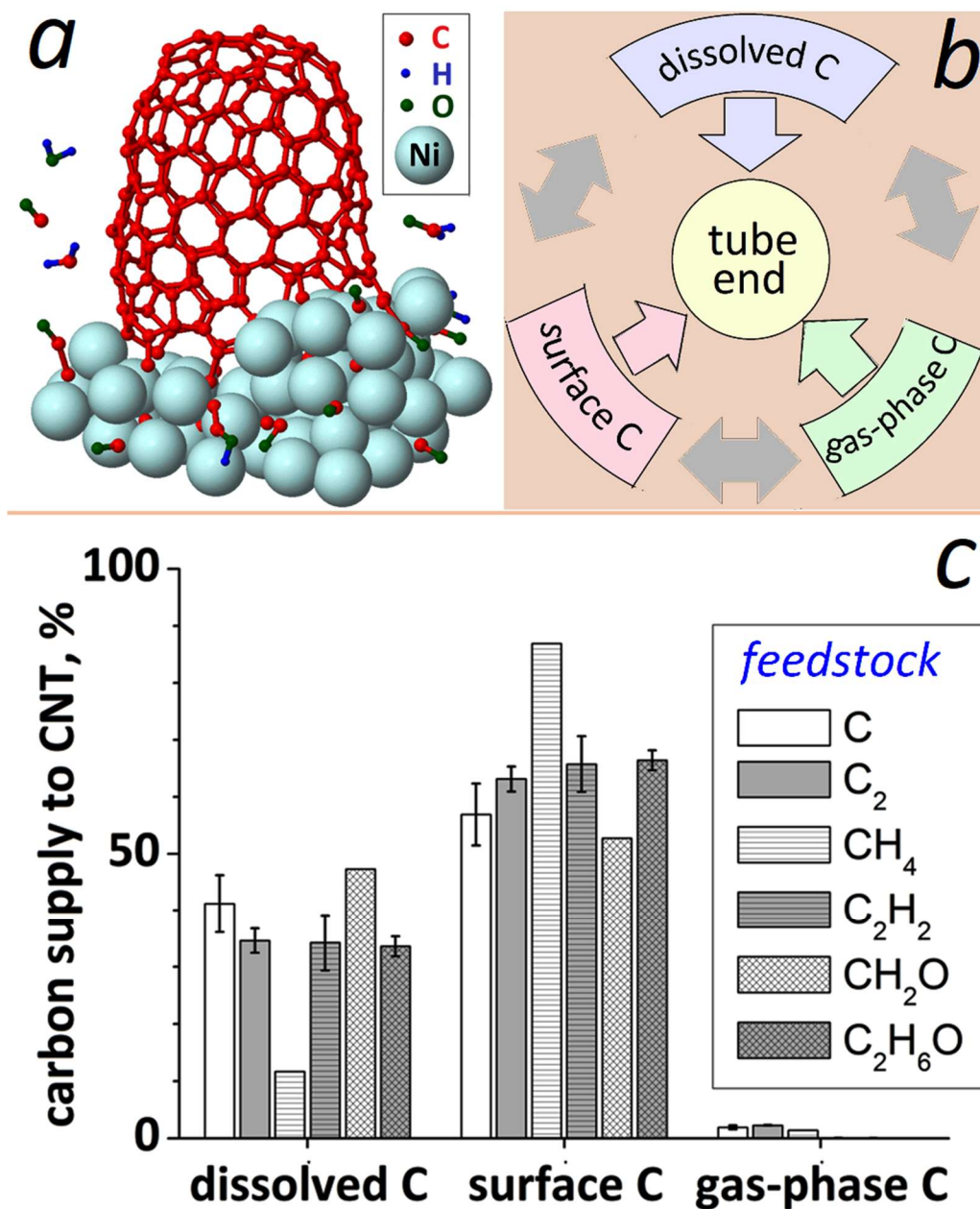
k -коэффициент ($k \in [0,1]$) катализатор юзасида углеводород молекуласининг физосорбцияси ($k = 0$), адсорбцияланган молекула ($k > 0$) ва катализаторнинг тўлиқ водородсизланиши ($k = 1$) ни осонликча фарқлашга имкон беради (3-расм). Ушбу коэффициент углеродли газ турига, ўсиш ҳароратига, газ босими, катализатор таглик материалга ва бошқа параметерларга боғлиқлиги аниқланди.

Шунингдек, натижалар шуни кўрсатдики, агар системадаги водород концентрацияси ошса, яъни k -коэффициент нолга интилса, УНН нинг ўсиш тезлиги пасаяди. Хусусан, C_xH_y орқали БҚНН ўсишида углеродли газ адсорбцияси N_H/N_C нисбатига боғлиқ (4-расм). Агар бу нисбат нолга тенг бўлса, системадаги С атомлар сони тезроқ кўтарилади, яъни С атомларининг адсорбция тезлиги қуйидаги углеродли газ тартибда ортади: $CH_4 \rightarrow CH_3 \rightarrow C$ ёки $C_2H_2 \rightarrow C_2H \rightarrow C_2$. Агар бу нисбат икки хил C_xH_y гази учун тенг бўлса, адсорбция тезлиги газ таркибидаги С атомларининг сонига боғлиқ бўлади (4-расм, C_2H_2 ва C_6H_6 га қаранг). Ушбу тушунтириш углеводород ва шунингдек плазма зарралари ёрдамида БҚНН нинг ўсиш тезлигини янада ойдинлаштирди ва баъзи экспериментал кузатувларни, масалан, нима учун CH_4 ёрдамида УНН нинг ўсиш суръати C_2H_2 ҳолатидаги ўсиш тезлигидан пастроқ эканлигини тушунишга олиб келди.



4-расм. Турли углеродли газлардан БҚНН ўсиши пайтида адсорбцияланган С атомларининг эволюцияси.

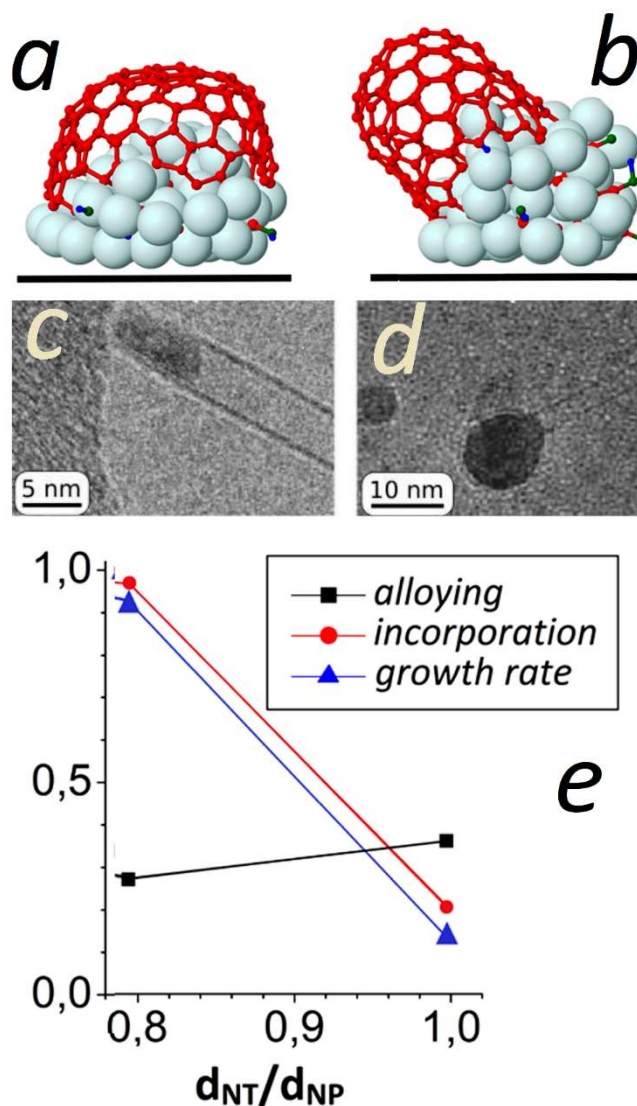
Углерод ўсаётган графен қатлам ёки нанонайча тубига (катализатор ичига сизиб кирган) диффузияланган углерод, (катализатор) сиртдаги углерод ёки газ муҳитидаги (сиртдан йўқотилган) углерод сифатида қўшилиши мумкинлиги аниқланди (5а-расм) ва шунинг учун уччала углерод ҳиссадори ҳам УНН ўсишига ҳисса қўша олади (5б-расм). Олинган натижалар шуни кўрсатадики, ушбу уч хил углерод ҳиссадорларининг пайдо бўлиши катализатор ёки углерод қатнашмаган зарраларнинг (Н, ОН, О ва бошқалар) фаоллиги билан боғлиқ бўлиб, бу фаоллик углеродли газини тўлиқ ёки қисман парчаланishiга олиб келади. Углеродли газ молекуласининг диссоциациясидан сўнг, катализаторнинг активлиги сабаб барча С атомлари кластер ичига диффузияланади ёки углеродсиз газнинг активлиги туфайли углеродли газнинг тўлиқ парчаланмаган қисми катализаторни тарк этади. Акс ҳолда, углеродли газ молекуласининг парчаланмай қолган қисми катализатор юзасида сиртдаги углерод кўринишида қолади.



5-расм. (a) БҚНН ўсиш пайтидаги ҳар хил углеродли газлар (b) Учта углерод ҳиссадорлари (c) Углерод ҳиссадорларининг БҚНН учун таъминот даражаси.

Сўнгги DFT ҳисоблаш натижалари шуни кўрсатадики, C атомининг БҚНН пастки ҳалқасига қўшилиши найчанинг хираллигини ўзгартирса, C₂ димернинг қўшилиши эса фақат ўсишни давом эттиришга ёрдам беради. MD/tfMC моделлаштириш натижалари сирт C нинг (асосан C₂H_yO_z сифатида) УННга қўшилиши қолган икки углерод берувчиларга қараганда юқори (яъни, барча қўшилиш ҳодисаларига нисбатан камида 50%) эканлигини кўрсатди (5c-расм). Углеродли газ турига қараб бу миқдорлар ўзгарсада (яъни, CH₄, C₂H₂ ва CH₂O учун мос равишда 87%, 65% ва 50%) бу каби қўшилиш нисбати ўсиш давомида

найчанинг хираллигини ўзгартирмайди. Бошқа томондан, диффузияланган С нинг фракциялари CH_4 (12%) ҳолатига нисбатан С (42%) ва CH_2O (47%) ҳолатларда найчанинг хираллигини кўпроқ ўзгартириш мумкинлигини кўрсатади. Айнан, углеродли газни танлаш қандай углерод ҳиссадорлари ҳосил бўлишини ва шу билан бирга ўстирилган БҚННда хиралликнинг ўзгариши эҳтимолини аниқлайди.



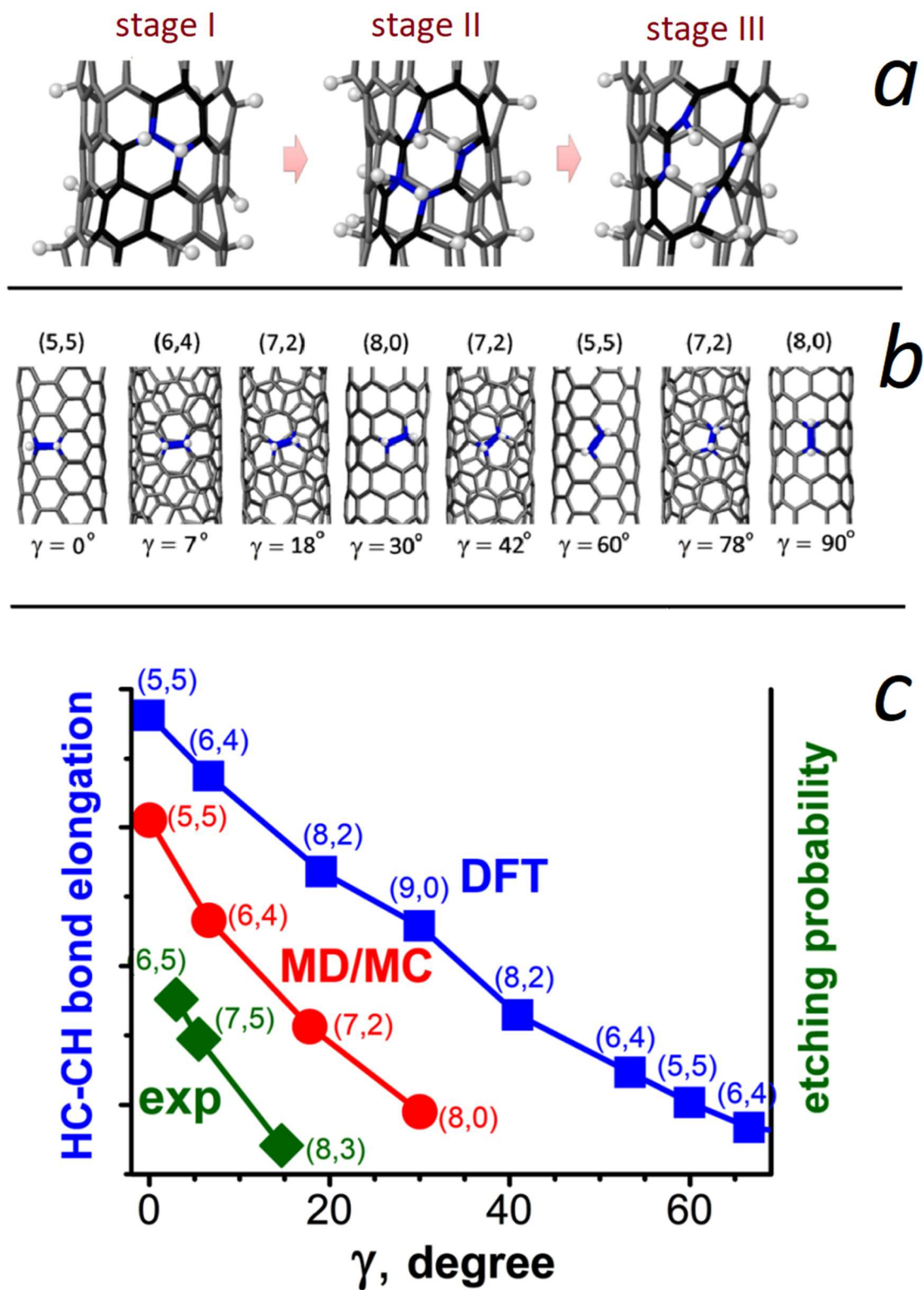
6-расм. CH_2O (a) ва $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$ (b) молекулалари ёрдамида ўстирилган БҚННлар. Тангенциал (c) ва перпендикуляр (d) ўсиш режимларида ўсган найчалар. (e) $d_{\text{NT}}/d_{\text{NP}}$ нисбатининг С қўшилиш тезлигига, найчаларнинг ўсиш тезлигига ва Ni нинг углерод билан тўйинганлигига боғлиқлиги.

Углерод (УННга) кўшилиш тезлигининг эффекти ҳам ўрганилди. Хусусан, C/H/O нисбати ўхшаш ($\sim 1/2/1$) бўлган иккита $C_xH_yO_z$ молекула, яъни кичик (CH_2O) ва катта ($C_{13}H_{24}O_{11}$) молекулалар танланди. Лекин, катта молекула ҳар бир кўшилишда (13 марта) кўпроқ C бера олади ва шунинг учун C кўшилиш тезлиги кичик молекулага қараганда анча юқори. Кичик (6a-расм) ва катта молекулалар (6б-расм) орқали БҚНН ўсиши мос равишда икки хил ўсиш режимига олиб келади: "тангенциал", яъни найча ва катализатор нанозаррачасининг диаметрлари бир хил ($d_{NT}/d_{NP}\approx 1$) (6с-расм) ва "перпендикуляр", яъни найча диаметри нанозаррача диаметридан кичикроқ ($d_{NT}/d_{NP} < 1$) (6д-расм). Бундай ўсиш табиати экспериментал ТЕМ кузатувлари билан мос келади, яъни БҚНН диаметри углерод билан таъминлаш (C_{supply}) тезлиги ва углерод кўшилиш (C_{inc}) тезлиги ўртасидаги нисбатнинг функцияси дор ва БҚНН диаметрининг торайиши ва кенгайиши мос равишда $C_{supply}/C_{inc} < 1$ ва $C_{supply}/C_{inc} > 1$ шартлар билан аниқланади. Умуман олганда, тез (ёки секин) углерод кўшилиши тор (ёки кенг) диаметрга эга БҚННнинг ўсишига олиб келишини кўрсатди. Ушбу экспериментал тушунтириш бе-расмдаги моделлаштириш натижаларини тўлиқ тасдиқлади, яъни углерод кўшилиш тезлиги d_{NT}/d_{NP} нисбатига тесқари боғлиқ. Умуман олганда, моделлаштириш натижалари экспериментал ўсиш ходисаларини, яъни, БҚНН кенгайиши, торайиши ва ўсишдан тўхташини молекуляр даражада тушунтира олди.

Тадқиқотнинг учинчи қисми углерод нанонайчаларини танлаб йўқотишни ўрганишга бағишланган. Моделлаштиришларда олдиндан ўстирилган турли хил углерод қопқоқлари ва найчалари плазма ёрдамида кучайтирилган буғни кимёвий чўктириш (PECVD) тажрибаларига ўхшатиб, 1000 К – 2000 К оралиғида водород ёки кислородли муҳитда қўйилади. Олинган натижалар/топилмалар ва олдинги тажриба ва назарий/ҳисоблаш тадқиқотлари асосида углерод нанонайчаларини водород (H) орқали йўқ қилиш усули таклиф қилинди. 7a-расмда кўрсатилганидек, бу жараёнда учта босқични ажратиб кўрсатиш мумкин: (i) H адсорбцияси ва уларнинг кластерланиши (тўпланиши), кейинчалик (ii) илк нуқсоннинг пайдо бўлиши ва ниҳоят (iii) кимёвий йўқ қилишнинг бошланиши. Пирамидализация ва C атомлари π -орбиталларининг нотўғри тақсимлаш натижасида адсорбцион барер пасаяди ва қавариқ нанонайча реактивлиги планар графенга нисбатан сезиларли даражада ошади. Водородланиш жараёнида (I - босқич), шу сабабли, H_2 молекуласи кичик диаметрли БҚНН ларда осонгина физосорбциялана олади (0,11-0,44 эВ) ва натижада у кимёвий парчаланаши (диссоциацияланиши) мумкин. H атомининг БҚНН билан ўзаро таъсир энергияси қуйидагича ҳисобланади:

$$E_t = E_{BQNN-H} - \left(E_{BQNN} + \frac{1}{2} E_{H_2} \right) \quad (4)$$

бу ерда E_{BQNN-H} , E_{BQNN} ва E_{H_2} лар мос равишда тўлиқ оптималлаштирилган БҚНН-Н структуранинг, битта нанонайчанинг ва H_2 молекуласининг тўла энергиялари.

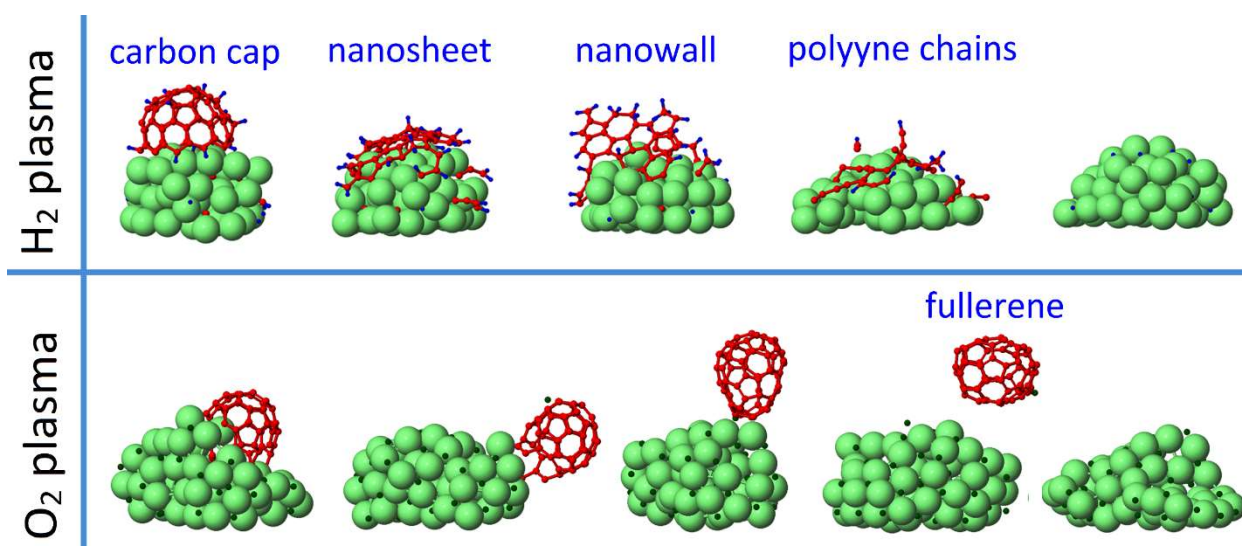


7-расм. (a) Водород орқали УНН ни йўқотишнинг уч босқичи; (b) турли хил хиралликли БҚНН ларда γ -бурчак; (c) C-C боғ узайиши ва БҚНН ларни йўқотилиш эҳтимоллигининг γ -бурчакка боғлиқлиги.

Бошқа томондан, водородланиш жараёнида, адсорбцияланган Н атоми Лангмуир-Хиншелвуд (бошқа адсорбцияланган Н билан бирикиши натижасида ёки $N_{адс}&N_{адс}$) ёки Элей-Ридеал (газ муҳитидаги Н билан бирикиши натижасида ёки $N_{адс}&N_{газ}$) механизмлари орқали сиртни қайта тарк этиши (десорбцияланиши) ҳам мумкин. Бундай десорбциялар туфайли нанонайча юзаси водород билан тўлиқ қопланмайди. Хусусан, 300 К ҳароратда қопланиш даражаси 22% га етади ва шунинг учун бу адсорбция-десорбция табиати экспериментал далилни, яъни УНН нинг H_2 сақлаш сиғими хона ҳароратида 21% дан 25% гача бўлишини тушунтира олади.

Бошқа томондан, ҳаракатчан Н адатомлари сиртда тўпланишга ҳаракат қилиши қўшни томонларни эгаллаб олишга олиб келади. Электронлар орасидаги ўзаро таъсир $ReaxFF$ га асосланган ҳисоб-китобларда ҳисобга олинмаган бўлсада, ушбу кузатиш квант механикаси қонунлари асосида ҳисоблайдиган DFT натижаларига жуда мос келади, яъни Н-адатомларининг тўпланиши электрон жуфтлашиши ва система энергиясини минималлаштириш натижасида юзага келади ва бу Н-кластерланиш (тўпланиш) эффекти деб номланади. Кластерланиш жараёнида, найча юзасида адсорбланган Н атомларининг пара, мета ва орто конфигурациялари топилсада, орто конфигурациялар дастлабки С-С боғларнинг узилиши учун жавобгар ҳисобланиб, УНН ни йўқ қилишнинг илк қадамини аниқлайди. Хусусан, бир қаватли (деворли) углерод нанонайчаларидаги адсорбцияланган орто водород жуфтликлари бўйлама механик кучланишларга нисбатан юқори қўндаланг механик кучланишларни келтириб чиқариши ($>3,5$ ГПа) орто НС-СН боғларнинг найча хираллик вектори билан ҳосил қилган бурчагига (γ билан белгиланади, 7б-расмга қаранг) мос равишда узайишига олиб келади. Хусусан, бу орто НС-СН боғ узайишлари MD ҳисобларида 13% дан 16% гача ва DFT ҳисоблашларида 6,5% дан 15,5% гача бўлиб, 0 дан 90° гача ўзгариб турадиган γ бурчакка тескари боғлиқликда бўлади (7с-расм, DFT ва MD). Шундай қилиб, биринчи нуқсон (дефект) (7а-расм, II-босқич) минимал γ бурчакка эга бўлган орто С-С боғнинг узилиши натижасида пайдо бўлади. Умуман олганда, MD/tfMC моделлаштириш натижалари, квант-механик ҳисоблашлар ва экспериментал далиллар шуни кўрсатадики, γ бурчаги (i) креслосимон (метал) найчаларнинг зигзагсимон (яримўтказгич) найчаларга нисбат афзал йўқотилиш табиати аниқлаштирди, шунингдек биринчи марта (ii) ўхшаш диаметрли яримўтказгич найчалари, (6,5), (7,5) ва (8,3) найчаларнинг селектив йўқ қилиш мумкинлигини башорат қилди (7с-расм).

Шунингдек, амалга оширилган моделлаштириш натижалари водород плазмаси ёрдамида БҚНН ни кимёвий йўқ қилинишининг умумий механизми углеводород C_xH_y ёрдамида БҚНН ўсишининг илк босқичларига ўхшаш (яъни тескари йўналишда) эканлигини кўрсатди. Водородланиш ва ундан кейинги кимёвий йўқ қилиниш жараёнида, мурғак углерод нанонайчаси ёки углерод қопқоғи таглик устидаги Ni-нанокластер сиртидан тўлиқ йўқ қилингунига қадар кетма-кет равишда турли хил углерод наноструктураларига, яъни углерод наноқатлами (ёки графен), нанодевор (ёки тик графен) ва полиен занжирлари (шу жумладан карбин) га айланади. (8-расм, H_2 plasma).

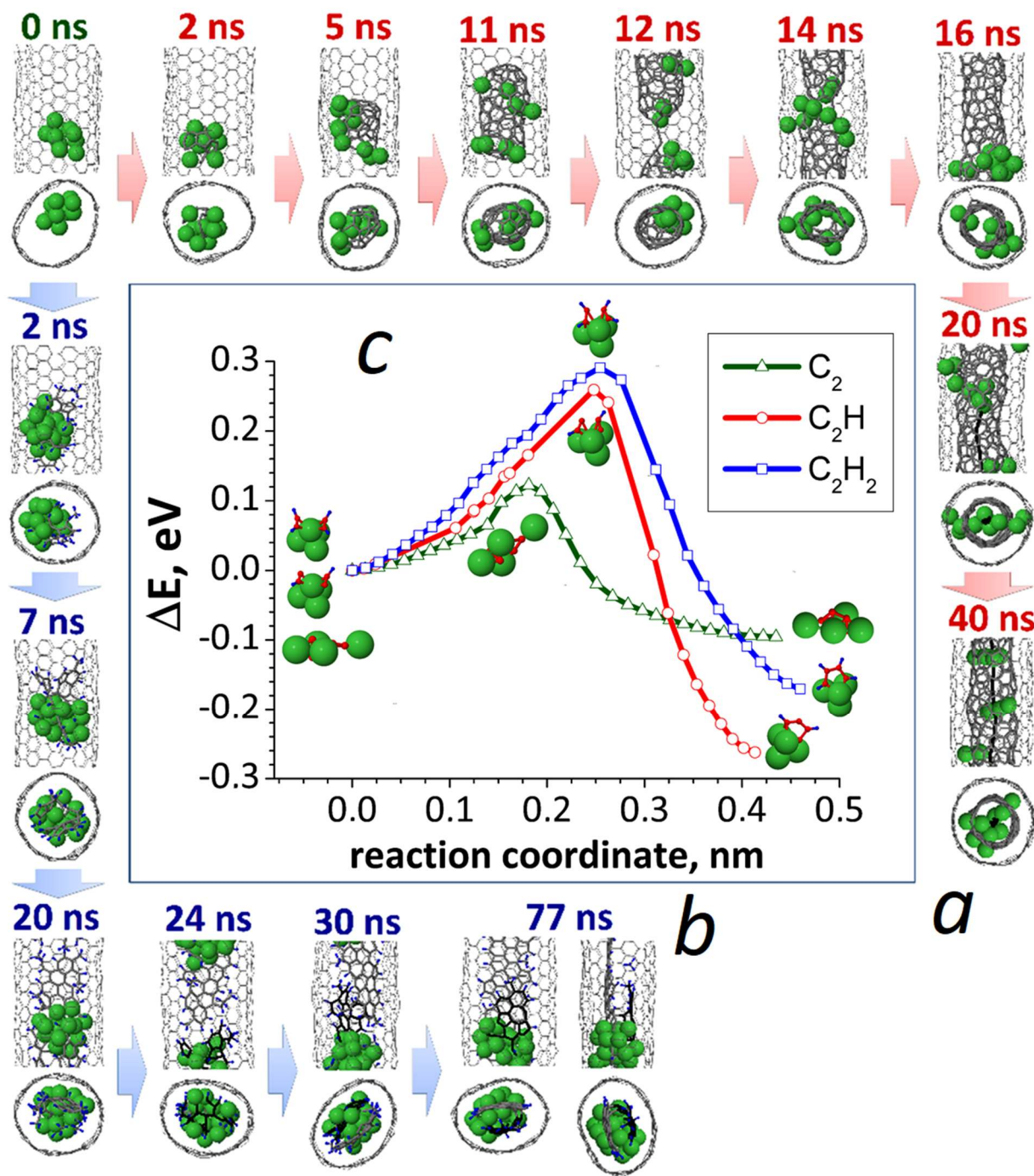


8-расм. Плазма ёрдамидаги водородлаш ёки оксидлаш жараёнида углерод қопқоғининг кетма-кет турли хил углерод структураларига айланиши.

Йўқ қилиш жараёнида, газ муҳити (ёки вакуум) да Н атомлари ва H₂ молекулаларидан ташқари сиртдан ажралиб чиққан C_xH_y лар ичида CH₄ ва C₂H₄ молекулаларининг кўплиги кузатилди. Бундан ташқари, УННни плазма ёрдамида кимёвий йўқ қилишда кислороднинг таъсири ҳам ўрганилди. Олинган натижалар шуни кўрсатдики, O₂ асосидаги плазманинг йўқ қилиш табиати H₂ асосидаги плазманикидан бутунлай фарқ қилади. Хусусан, Ni катализатори оксидланиш жараёнида тезда оксидланади ва натижада углерод қопқоғи катализатор сиртидан углерод қафаси (ёки фуллерен) ёки пиподга ўхшаш углерод наноструктуралари сифатида ажралиб чиқади (8-расм, O₂ plasma).

Ишнинг тўртинчи қисмида турли хил ёпиқ ёки химояланган углерод наноструктураларининг ўсишини ўрганиш натижалари муҳокама қилинди. Моделлаштиришда дастлаб Ni_n (n = 5, 10 ва 18) нанозаррачаси (10,10) найчага киритилади (9-расм, 0 нс). Кейинчалик, углерод (C_x) (9а-расм) ва углеводород (C_xH_y) (9б-расм) молекулалари найча ичига бирма-бир киритила бошлайди.

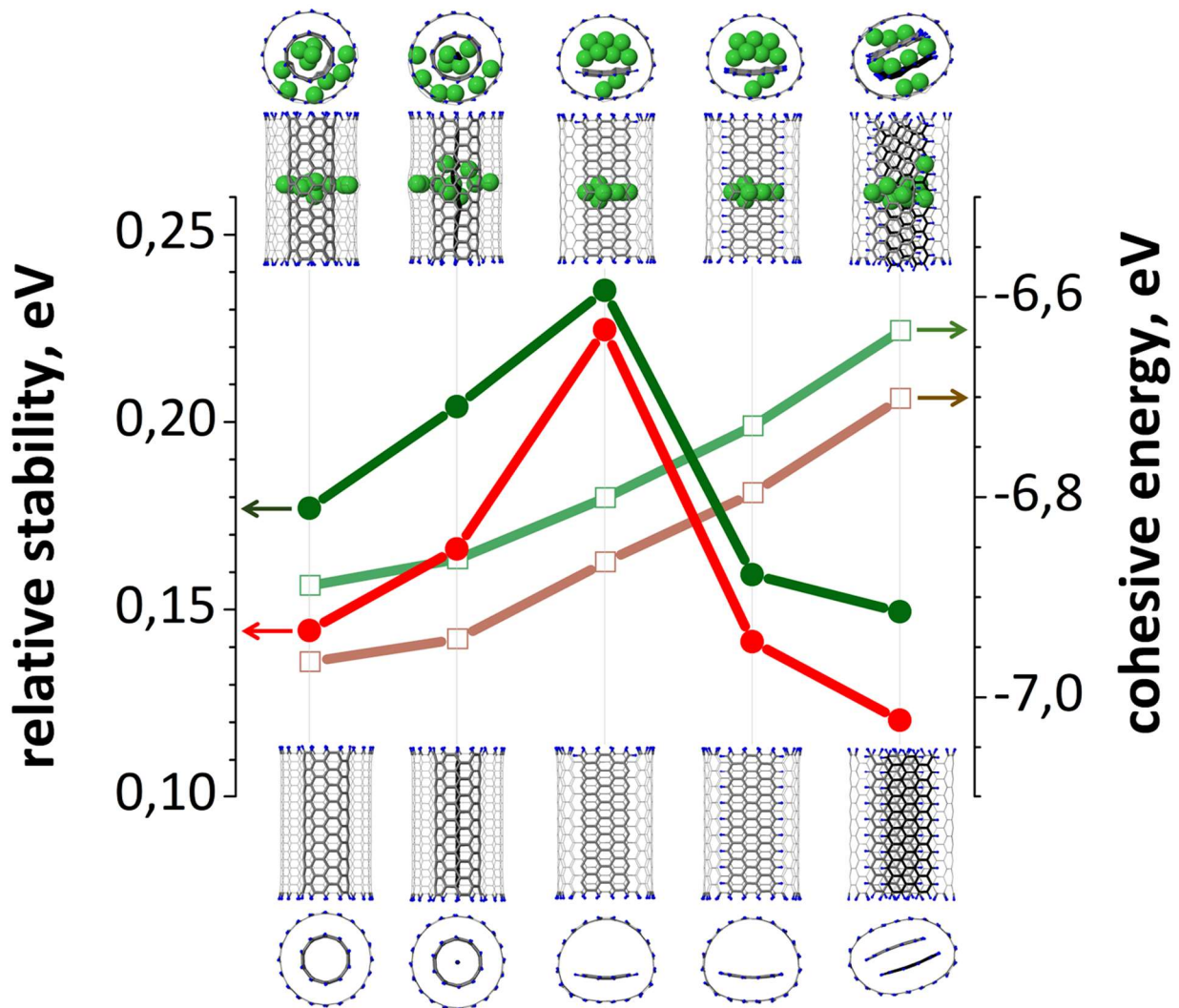
БҚНН ички қисмининг ботиқ юзаси одатда реактив эмас ва шунинг учун киритилган углеродли газ Ni атом/кластерига боғланади. Углерод газининг адсорбция энергияси N_H/N_C нисбатининг ошиши билан камаяди, яъни адсорбция энергиялари C₂ учун -3,68 эВ ва C₂H₂ учун -1,36 эВ бўлади. УНС ўсиши жараёнида, парчаланмай қолган молекула бўлаклари катализатор юзасида бошқа адсорбцияланган/парчаланган углеродли молекула бўлакларига боғланишдан олдин улар катализатор сиртида диффузияланади. NEB-MD ҳисоблашлари шуни кўрсатдики, C₂, C₂H ва C₂H₂ лар жуфтланиши учун мос равишда 0,1 эВ, 0,26 эВ ва 0,3 эВ ли энергия барерларидан ўтиш керак бўлади (9с-расм).



9-расм. C_x (a) ва C_xH_y (b) ёрдамида ҳар хил УНС ларининг каталитик ўсиш босқичлари. (c) Ni катализатори орқали C_2 , C_2H ва C_2H_2 лар ёрдамида карбин ўсишининг илк қадамидаги бирикиш/ажралиш реакциялари ва активация энергиялари.

Ушбу график катализатор ва углеродли газ рақобатининг самарасини ифодалайди, яъни никел С-С алоқасини шаклланишини осонлаштириши углеродли занжир-ҳалқа-қопқоқ ҳосил бўлишини тезлаштиради, водород эса бундай жараёнларнинг кетишини кечиктиради ёки тўхтатади. Натижада, БҚНН ичида C_x газ туфайли углерод қопқоғи ва C_xH_y гази туфайли тик турувчи графен қобиғи дастлабки структуралар сифатида ўсиши мумкин. Шундай

қилиб, БҚНН ичида C_x ҳолатида наноқопқок/фуллерен, икки қаватли (деворли) УНН (ИҚНН) ёки ИҚНН ичида карбин ўсса, C_xH_y ҳолатида бир ёки икки қаватли графен нанотасмалари (ГНТ) ҳосил бўлади. Хусусан, олинган ИҚНН ларнинг ўртача диаметри $0,70 \pm 0,15$ нм уларнинг ташқи ва ички диаметрлар орасидаги фарқ $0,33 \pm 0,08$ нм бўлиб, экспериментал аниқланган қийматларга ($0,36 \pm 0,03$ нм) жуда яқин. Шунингдек, БҚНН ичидага ўсган ГНТ нинг ўртача кенглиги $0,7$ нм атрофида эканлиги аниқланди ва графен чеккаси билан БҚНН девори орасидаги масофа тахминан $0,35$ нм ни ташкил қилади. Натижалар яна шуни ҳам кўрсатдики, ички наноайчанинг сифати никел нанозаррасининг ўлчамига боғлиқ эмас. Хусусан, Ni_5 , Ni_{10} ва Ni_{18} каби турли ўлчамдаи катализаторлар воситасида ИҚНН лар олинди ва улардаги бешбурчак, олтибурчак, еттибурчак ва бошқа углерод ҳалқалари мос равишда $22 \pm 1,4\%$, $57 \pm 1,8\%$, $18 \pm 1,0\%$ ва $3 \pm 1,1\%$ эканлиги аниқланди. Умуман олганда, натижалар шунга далолат қиляптики, структурани бошқариш катализатор ва углеродли газ танловига жуда боғлиқ.



10-расм. УНС лар учун нисбий барқарорлик (ёпиқ доиралар) ва когезив энергиялар (очиқ квадратлар). Бундан ташқари, қизил ва яшил ранглар мос равишда металсиз ва металли УНС ларга тегишли.

Металл аралашган УНС ларнинг барқарорлигини баҳолаш учун, 10-расмда кўрсатилганидек, 10 хил идеал наноструктуралар, яъни БҚНН@БҚНН (C₅₄₀H₆₀) ёки ИҚНН, карбин@ИҚНН (C₅₅₇H₆₂), ГНТ@БҚНН (C₄₃₂H₅₀), Н-ГНТ@БҚНН (C₄₃₂H₆₆), Н-ИҚНТ@БҚНН (C₅₀₄H₉₂) мос ҳолда металл атомлари бўлган ва бўлмаган ҳолатлари учун танланди. Когезив энергиялар шуни кўрсатмоқдаки, БҚНН@БҚНН структура энергетик жиҳатдан энг мақбул эканлиги аниқланди (-6,95 эВ). Бундан ташқари, металл атомлари бўлмаган наноструктуралар энергияси металл аралашган наноструктуралар энергиясига нисбатан кам, яъни энргетик жиҳатидан барқарор эканлиги кўрсатилди (10-расм, қизил ва яшил квадратчалар). Бироқ, наноструктуралар турли хил кимёвий элементлардан иборат бўлганлиги учун когезив энергия ушбу структураларнинг барқарорлигини таққослашда тўғри танлов эмас.

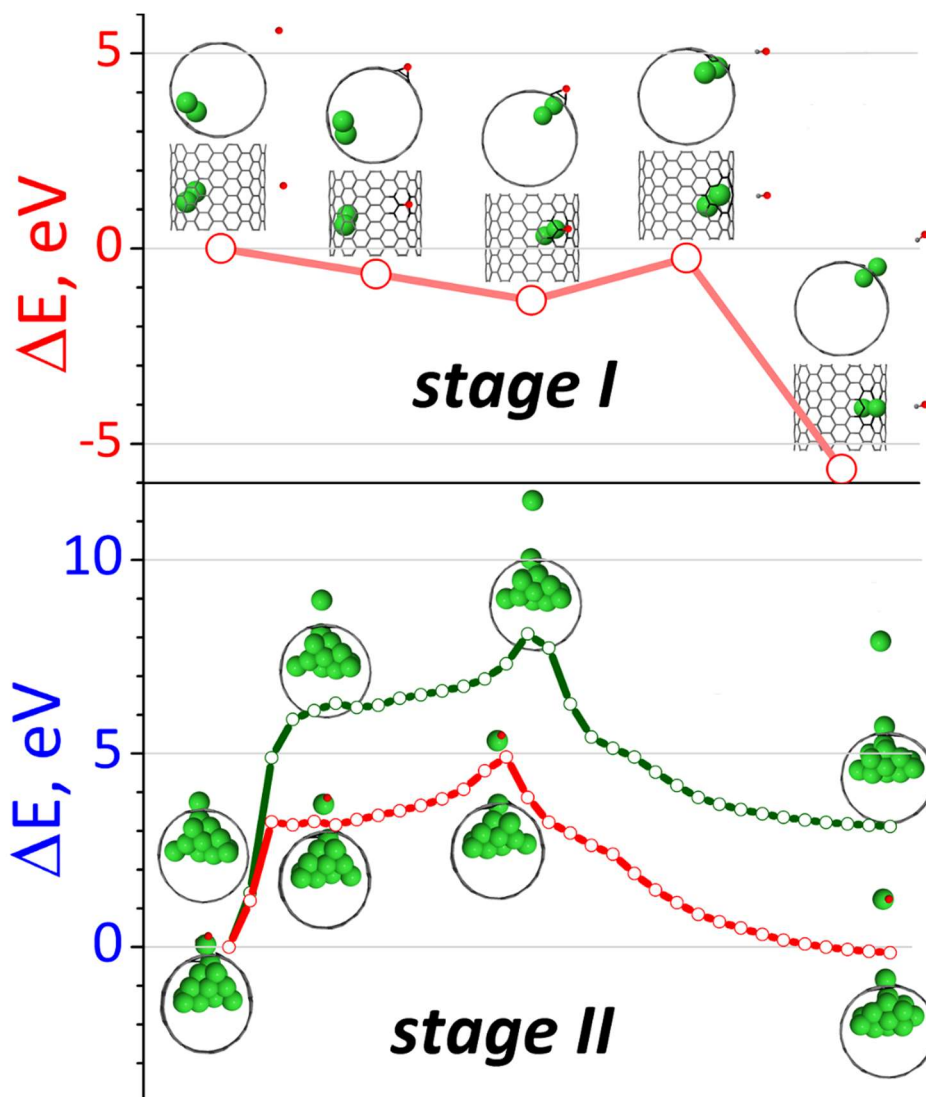
Шунинг учун ҳосил бўлган УНС ларнинг нисбий барқарорлиги Гиббснинг моляр эркин энергияси орқали куйидагича ҳисобланади:

$$\delta G = E - x_C \mu_C - x_H \mu_H - x_M \mu_M \quad (5)$$

бу ерда E - УНС нинг ҳар бир атомига тўғри келувчи (когезив) энергия. Углерод, водород ва метал (никел) атомларининг моляр фракциялари мос равишда x_C , x_H ва x_M билан, химиявий потенциаллари эса мос равишда μ_C , μ_H ва μ_M билан белгиланади. Бу ерда, μ_C ва μ_M лар сифатида мос равишда графен (-7,64 эВ) ва никел (-4,45 эВ) когезив энергиялари танланган. μ_H H₂ молекуласининг ҳар бир атомига тўғри келувчи боғланиш энергиясига тенг (-2,36 эВ). ΔG ҳисоблашлари 10-расмда кўрсатилгандек Н-ГНТ@БҚНН ва Н-ИҚНТ@БҚНН БҚНН@БҚНН ва карбин@ИҚННга қараганда барқарорроқ эканлигини кўрсатди. Бундан ташқари, ГНТ@БҚНН КНСлари орасида энг беқарор структура эканлиги аниқланди. Ушбу хулоса DFT ҳисоблашлари орқали ҳам тасдиқланган. Бундан ташқари, ушбу тенденция металл атомлари бўлган наноструктуралар учун ҳам бир хилдир (10-расмда тўқ яшил доиралар). Бироқ, металл УНС лар барча ҳолатларда металлсиз УНС ларга қараганда беқарорроқ ва шунинг учун УНС ларни металллардан тозалаш уларнинг барқарорлигини оширади.

Шундай қилиб, ушбу наноструктураларни оксидлаш ёрдамида металл атомларидан тозалаш (11-расм) ўрганилди. Оксидлаш ёрдамида тозалаш экспериментал равишда амалга оширилган бўлсада, тозалаш механизми аниқланмаган эди. Ушбу ишда тозалаш механизмини аниқлаш учун жараён икки босқичга ажратилиб схематик тарзда намойиш этилди, яъни, (I-босқич) БҚНН сиртида нуқсон (тешик) пайдо бўлиши ва ўз навбатида Ni атомининг бу тешикни беркитиши (тиқинлаш), сўнгра (II-босқич) оксидланиш натижасида тиқин Ni атомларини БҚНН сиртидан бирма-бир ажралиб чиқиши. Кислород найчага адсорбциялангандан ва найчада тешик пайдо бўлганидан ҳамда Ni атоми ушбу тешикка тиқилганидан сўнг система энергияси -5,4 эВ гача пасаяди (11a-расм). Бу эса ушбу оралиқ жараёнлар кетма-кетлиги энергетик жиҳатдан маъқулланишини кўрсатади. Тиқин Ni атомларининг ажралиши

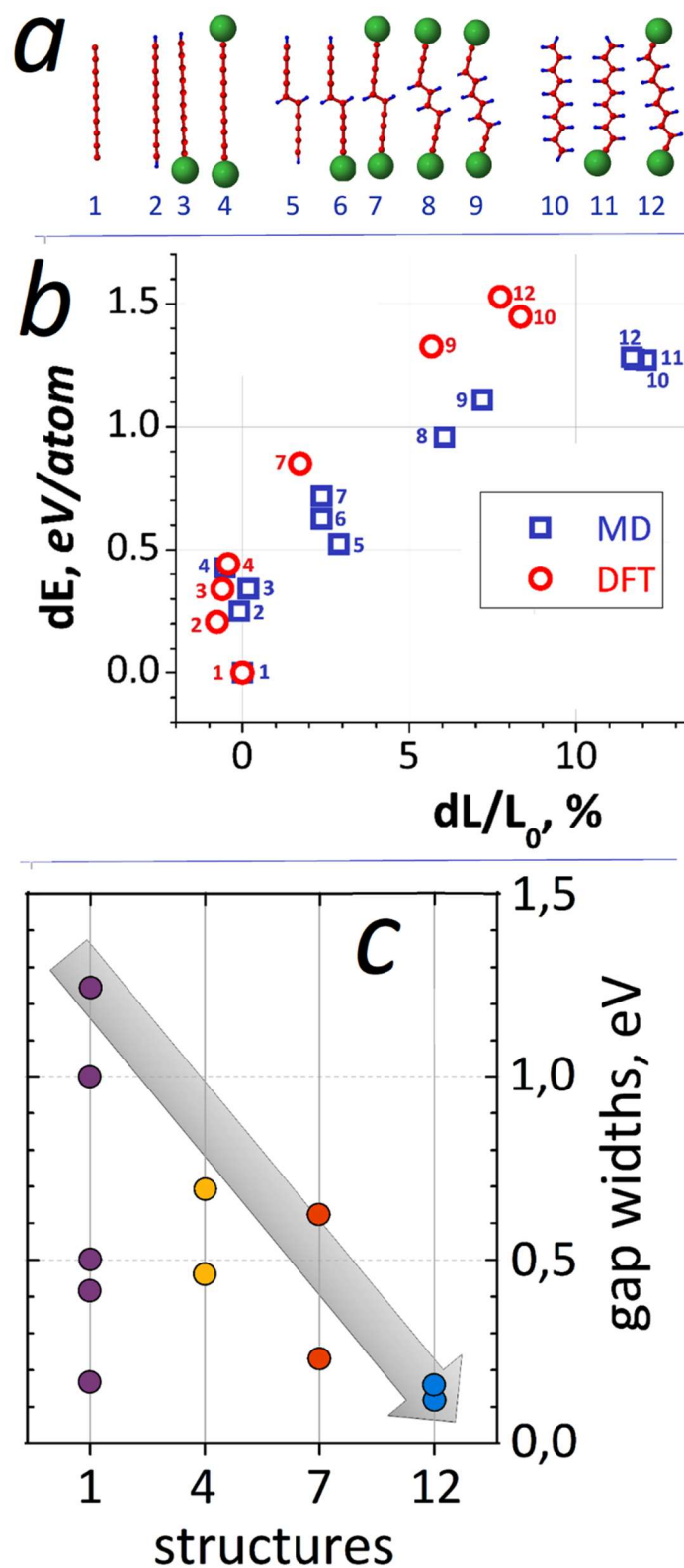
энергияси эндергоник (3,12 эВ) бўлса, улар оксидланганда эса эксергоник (-0,15 эВ) бўлади (11b-расм).



11-расм. Тозалаш жараёнининг икки босқичи. ΔE - структура энергиясининг унинг бошланғич ҳолатидан фарқи.

Шунинг учун, иккинчи босқичда, тикин Ni атоми оксидланади ва 4,0 эВ энергия тўсиғини енгиши натижасида найчадан кетма-кет равишда чиқиб кетади. Бу иккала босқич найча барча металл атомларидан халос бўлгунича такрорланади.

Эндоэдрал углерод занжири, яъни (5,5)@(10,10) ИҚНН ичидаги карбиннинг ўсиш механизмлари систематик равишда ўрганилди. Метал (Ni) катализатори ва углеродли газ (яъни, C_2 , C_2H ва C_2H_2) нинг роли ҳар хил углерод занжирлари, шу жумладан Ni ёки H эга бўлган карбиннинг ўсишини бошқариш учун муҳим эканлиги аниқланди.



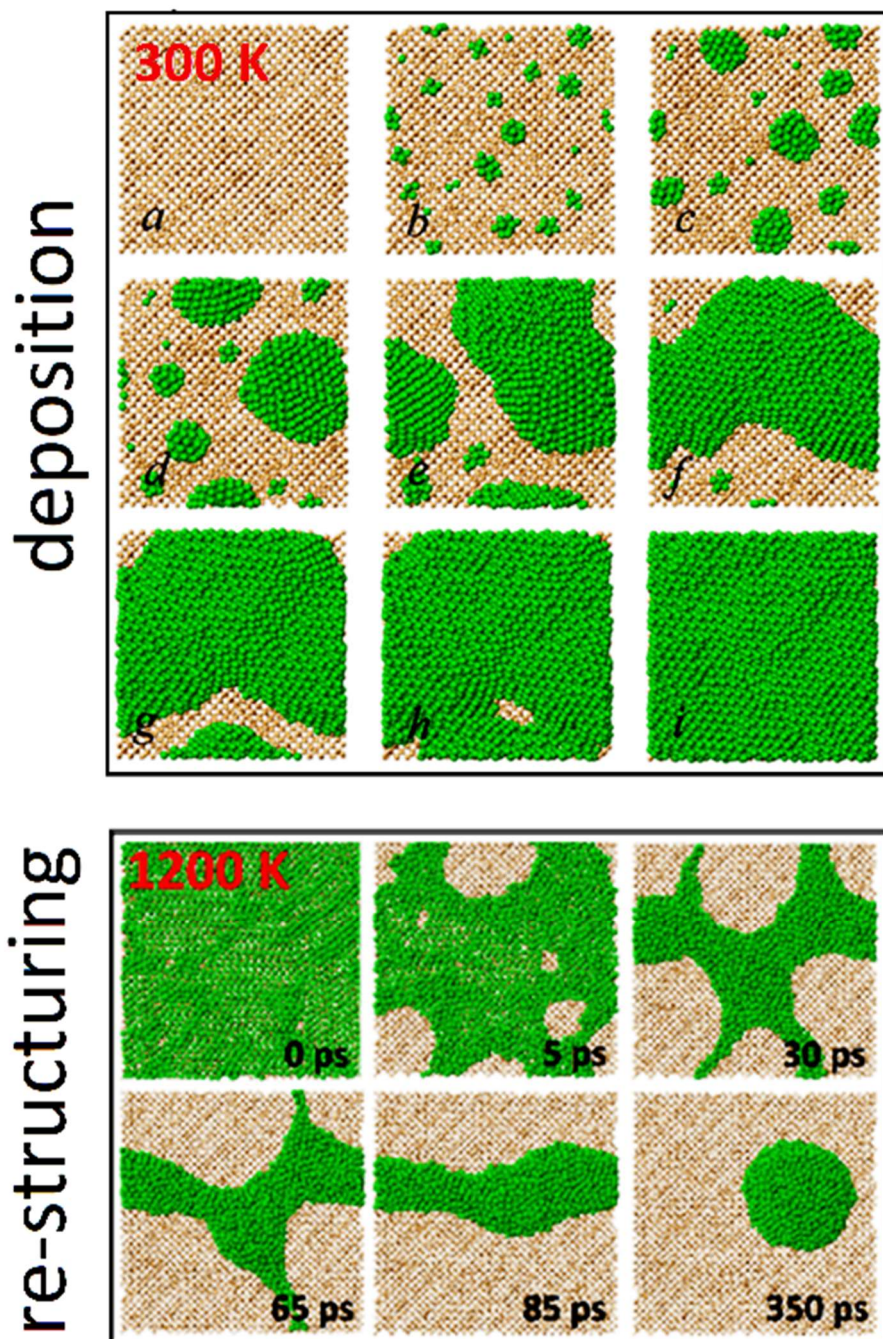
12-расм. (a) Каталитик ўсишда олиниши мумкин бўлган занжирли структура-лар; (b) энергия ўзгаришининг занжир нисбий узайишига боғлиқлиги; (c) ҳар хил углерод занжирлари учун тақиқланган зона кенгликлари.

Бу занжирларда углерод концентрацияси ошиши билан уларнинг потенциал энергияси ҳам камая боради (яъни энергетик жиҳатдан барқарорлашиб боради). Хусусан, ҳар бир С атоми қўшилганда системанинг энергиясининг ўзгариши 6,42 эВ ни ташкил этади ва бу қиймат карбин учун 5,77 эВ дан 7,67 эВ гача бўлган DFT ҳисоблашлар натижаларига жуда яқин.

Катализатор ва углеродли газ орасидаги рақобат туфайли (9с-расмга қаранг), металл (Ni) ёки водород атоми билан тўлиқ ёки қисман таъминланган ўн икки турдаги углерод занжирлари (12а-расм), шу жумладан, полиин, кумулин ва полиен занжирлари олиш мумкин. Углерод занжирининг узунлиги занжирнинг водородланиш даражасига қараб нисбатан узайиши аниқланди, яъни C₂, C₂H ва C₂H₂ углеродли газ ҳолатида занжирлардаги ўртача С-С боғ узунлиги мос равишда 0,13 нм, 0,134 нм ва 0,14 нм бўлиши аниқланди. Хусусан, икки томони металл билан чегараланган углерод занжири кумулинга ўхшаш бўлиб (12а-расмдаги 4-структурага қаранг), боғ узунлиги (*r*) тахминан 0,13 нм ва бу металлган карбиннинг С-С боғи учун экспериментал қийматига (0,131 нм) жуда яқин. Шунингдек, катализатор атомлари ва/ёки Н атомларининг углерод занжирига боғланиши унинг узунлигига ва барқарорлигига таъсир қилиши мумкинлиги ҳам аниқланди (12б-расм). Ni ёки Н билан чегараланган карбинларининг узунлиги сезиларли даражада ўзгармаган бўлса-да, уларнинг нисбий потенциал энергияси пасаяди (12б-расмда 1-4 га қаранг). Бошқа томондан, Ni/Ni (11а расмдаги 4,7-9, 12 структуралар) ёки Ni/H (12а-расмдаги 3, 6, 11 структуралар) ёки H/H (12а-расмдаги 2, 5, 10 структуралар) билан чегараланган углерод занжирларининг узунлиги ва барқарорлиги занжирда Н концентрациясини ошиши билан ортади (12б-расмда 5-12 га қаранг). Шунингдек, кетма-кет Н қўшилиши занжир тузилишини "чизиқли" кумулен/полиинли аллотропдан "зигзагсимон" полиен структурасига айланишига олиб келиши кўрсатилди.

Бундай қўшимчалар нафақат занжир морфологиясини балки уларининг электрон хусусиятларини ҳам ўзгартириши мумкин. 12с-расмдан кўринадики, энг катта таъқиқланган энергия кенглиги (1,25 эВ) чекланган карбин (1-структура) да эканлиги аниқланди ва бу қиймат *ab-initio* ҳисоблаш натижаларига (~ 1,5 эВ) яқин. Карбин занжирининг учлари Ni атомлари билан чегараланганда (4-структура), энергия кенглиги сезиларли даражада, яъни 0,69 эВ га (-45%) камаяди. Сўнгра, Н атомлари карбин занжири бўйлаб қўшилса, бу энергия кенглиги янада камаяди. Хусусан, 2 Н (7-структура) ва 8 Н (12-структура) атомли Ni билан чегараланган карбинлар учун максимал энергия кенглиги мос равишда 0,62 эВ (-50%) ва 0,16 эВ (-88%) ни ташкил қилади. Дарҳақиқат, Ni билан чегараланган карбин занжири бўйлаб Н атомлари қўшилганда, тақиқланган зона кенглиги сезиларли даражада камайиши аниқланди.

Бундан ташқари, турли карбин структураларидаги электрон транспорти ҳам атрофлича ўрганилди.



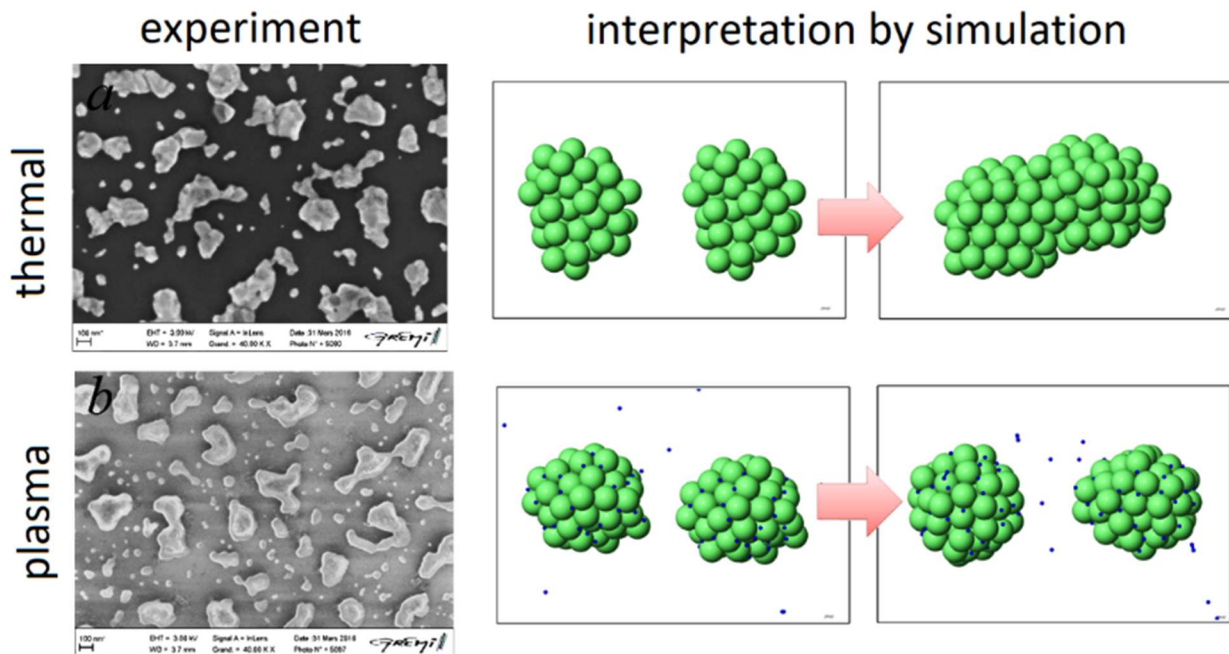
13-расм. Si(100) юзасида Ni чўкма ҳосил қилиш (deposition) ва юпқа Ni плёнкани парчалаш (re-structuring).

Катализатор нанозаррачалари ва уларнинг тағлигини (ёки субстратни) ҳосил қилиш бўйича ўрганишлар тадқиқотнинг бешинчи қисмида келтирилган. Жумладан, Ni нанокластерларининг плазма асосида шаклланиши механизмларни тушуниш учун эксперимент томонидан қўллаб-қувватланадиган моделлаштириш (MD/tfMC) усули қўлланилди.

Дастлаб, Ni атомларининг Si монокристали сиртига ўтказилиши, яъни Волмер-Вебер (орол) режими орқали юпқа қатламли Ni плёнкасининг ўсиши ўрганилди (13-расм, deposition). Моделлаштириш орқали олинган Ni плёнкаси (қалинлиги 0,3 нм - 1,2 нм оралиғида) аморф ва сирт ғадир-будурлилиги паст ва бу кўрсаткичлар экспериментал кузатишлар билан тасдиқланди. Сўнгра, Ni юпқа плёнкасининг парчаланиш механизми, плёнка юмшатиладан кейин Ni нанозаррачалари қандай пайдо бўлишини тушуниш учун ўрганилади (13-расм, re-structuring). Хусусан, Ni плёнкасининг суюқланиши Гиббс-Томсон эффекти, яъни наносистемаларда эриш ҳароратининг пасайиши туфайли ҳатто эриш нуқтасига (1728 K) нисбатан пастроқ ҳароратда ҳам рўй беради ва бу температура фарқи қуйидагича аниқланади:

$$\Delta T(r) = \frac{2T_M \sigma_{SL}}{\rho_S \Delta H r} \quad (6)$$

бу ерда T_M қаттиқ жисмнинг эриш ҳарорати, σ_{SL} - қаттиқ жисм - суюқлик чегаравий энергияси (адгезияси), ρ_S - қаттиқ жисм зичлиги, ΔH - эриш энтальпияси ва r - заррачанинг радиуси.



14-расм. Термал ва плазма экспериментлари пайтида Ni юпқа плёнкасининг парчаланиши натижасида Ni нанозаррачаларининг (ок) ҳосил бўлиши. Кичик Ni нанозаррачалари (яшил) шаклланишини моделлаштириш асосида тушунтириш. Н атомлари кўк рангда.

Куритиш жараёнида, структура капилляр эффект туфайли осонликча парчаланани ёки бузилади ва буни Плато-Райлей беқарорлиги билан изохлаш мумкин. Ушбу назарияга кўра, цилиндрсимон суюқлик узунлиги (l) $l > 2\pi r$ шартни қониқтирганда парчаланани (узилади), бу ерда r - цилиндрсимон суюқликнинг радиуси. Хусусан, 13-расмнинг 65 пс даги кичик цилиндрсимон (суюқликка ўхшаш) структуранинг радиуси ва узунлиги мос равишда тахминан 0,3 нм ва 3,6 нм ни ташкил қилади ва шунинг учун парчалананиш ҳолати қониқтирилади, яъни у 13-расмнинг 85 пс да кўрсатилганидек узилади.

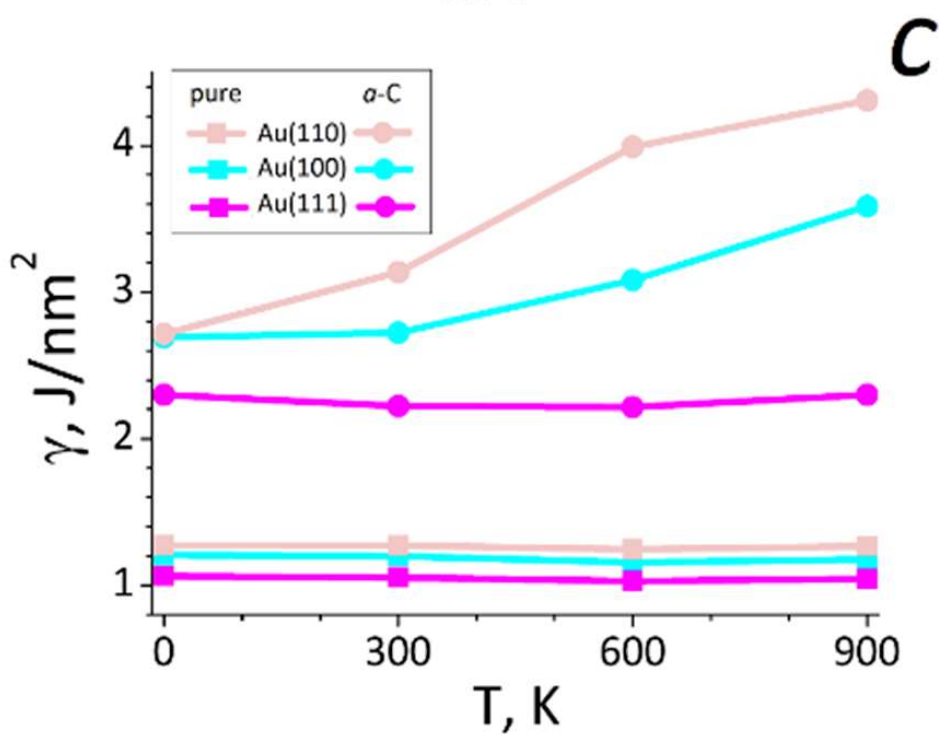
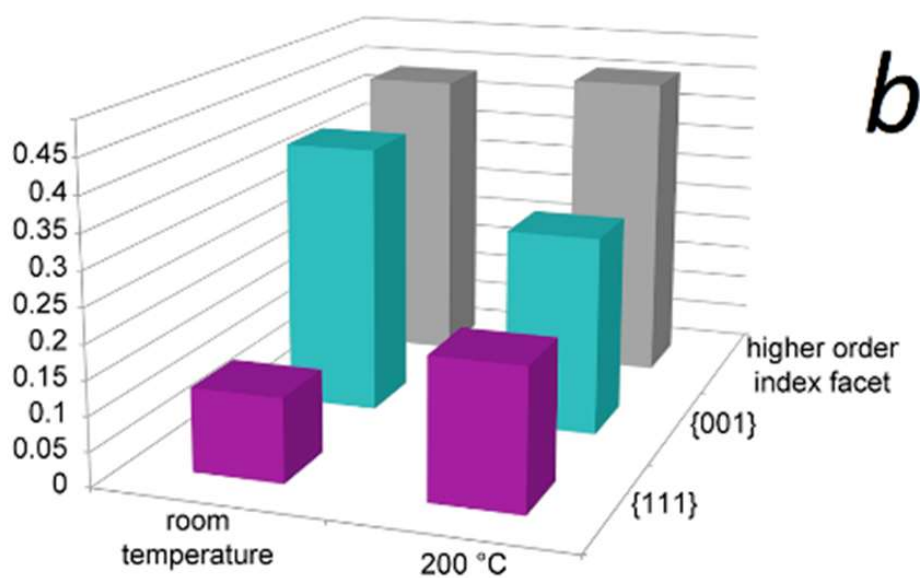
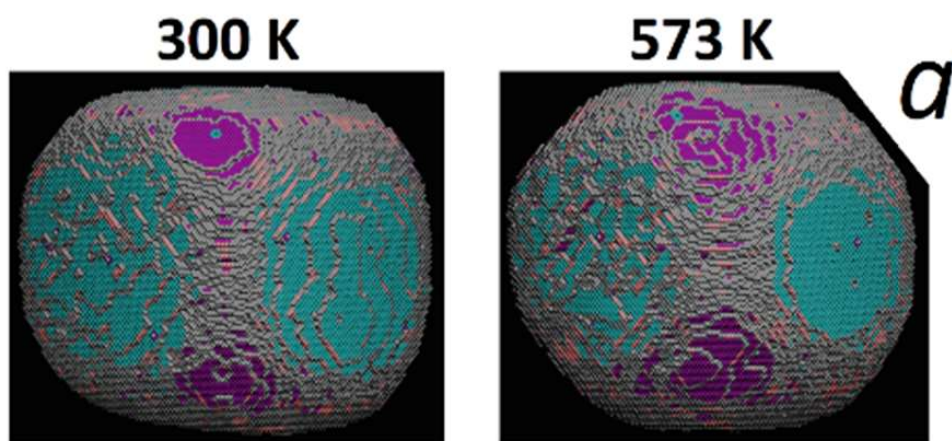
Бундан ташқари, Ni плёнкасининг парчалананишида ва Ni нанокластерларининг пайдо бўлишида водород плазмасининг роли жуда муҳим эканлиги ва шу сабабли ушбу жараёнларда уни эҳтиёткорлик билан бошқариш зарурлиги аниқланди. Айниқса, тез водородланиш Ni нанозаррачаларининг қўшилишини (яъни, Оствалд суйилтириш қонуни – Ostwald ripening) кечиктириши мумкинлиги аниқланди ва бу нанозаррачаларни таглик (кремний оксиди) сиртида узокроқ сақланишга олиб келади. Ушбу хулоса экспериментал кузатишни, яъни нима учун ультраюпқа Ni плёнкасини парчалананиш жараёнида H₂-плазма қўлланилганда жуда кичик Ni нанозаррачалар ҳосил бўлишини тушунтириб бера олди (14-расм).

Ni нанокластерларидан ташқари Au нанокуб (15a-расм) турли томонларининг ўзгариши эксперимент ва моделлаштириш ёрдамида ўрганилди. Экспериментал равишда нанокубни қиздириш жараёнида унинг углеродланган Au (100) юзаси қисқарсада унинг (111) юзаси ўсиши кузатилган (15б-расм). MD моделлаштириш/ҳисоблашлар бу ҳодисани сирт энергиясини ўзгариши орқали изохлади. Хусусан, турли томонли олтин кристали сирт энергиялари қуйидаги формула асосида ҳисобланди:

$$\gamma = \frac{1}{2A} \left(E_{slab} - \frac{N_{slab}}{N_{bulk}} E_{bulk} \right) \quad (7)$$

бу ерда E_{slab} ва E_{bulk} - мос равишда олтин плитка ва қўймаларининг энергиялари. N_{slab} ва N_{bulk} - мос равишда плитка ва қўймадаги атомлар сони. A - плитка юзаси.

Au томонлари қалинлиги 0,5 нм бўлган юпқа аморф углерод (a-C) қатлами билан ҳам қопланади. Плёнканинг зичлиги 2,4 кг/дм³ атрофида бўлиб, паст зичликли аморф углероднинг экспериментал қийматидан (~2,0 кг/дм³) бироз юқори бўлсада, квант-механик ҳисоб натижаларига (2,0-2,9 кг/дм³) жуда яқин. Олинган аморф углерод плёнкаси графит (фақат sp²-C атомларидан иборат) ва олмос (фақат sp³-C атомларидан иборат) орасидаги структура ва тагликка ётқизилган экспериментал аморф углерод плёнкасига ўхшаш бўлиб, 6% sp²-C, 71% sp²-C ва 23% sp³-C атомларидан иборатдир.



15-расм. (a) Au нанокуб сирт юзаларининг ўзгариши: (b) экспериментал баҳолаш ва (c) уни сирт энергиялари орқали тушунтириш

Аморф углерод билан қопланган Au томонларининг сирт энергиялари қуйидагича ҳисобланади:

$$\gamma_a = \frac{1}{A} \left(E_{slab} - \frac{N_{slab}}{N_{bulk}} E_{bulk} \right) - \gamma \quad (8)$$

бу ерда E_{slab} ва E_{bulk} - мос равишда олтин қуйма ва плиткаларининг (a -C плёнканинг энергиясидан ташқари) энергиялари. γ - (7) формула орқали ҳисоблаб топиладиган углеродсиз Au плитканинг сирт энергияси.

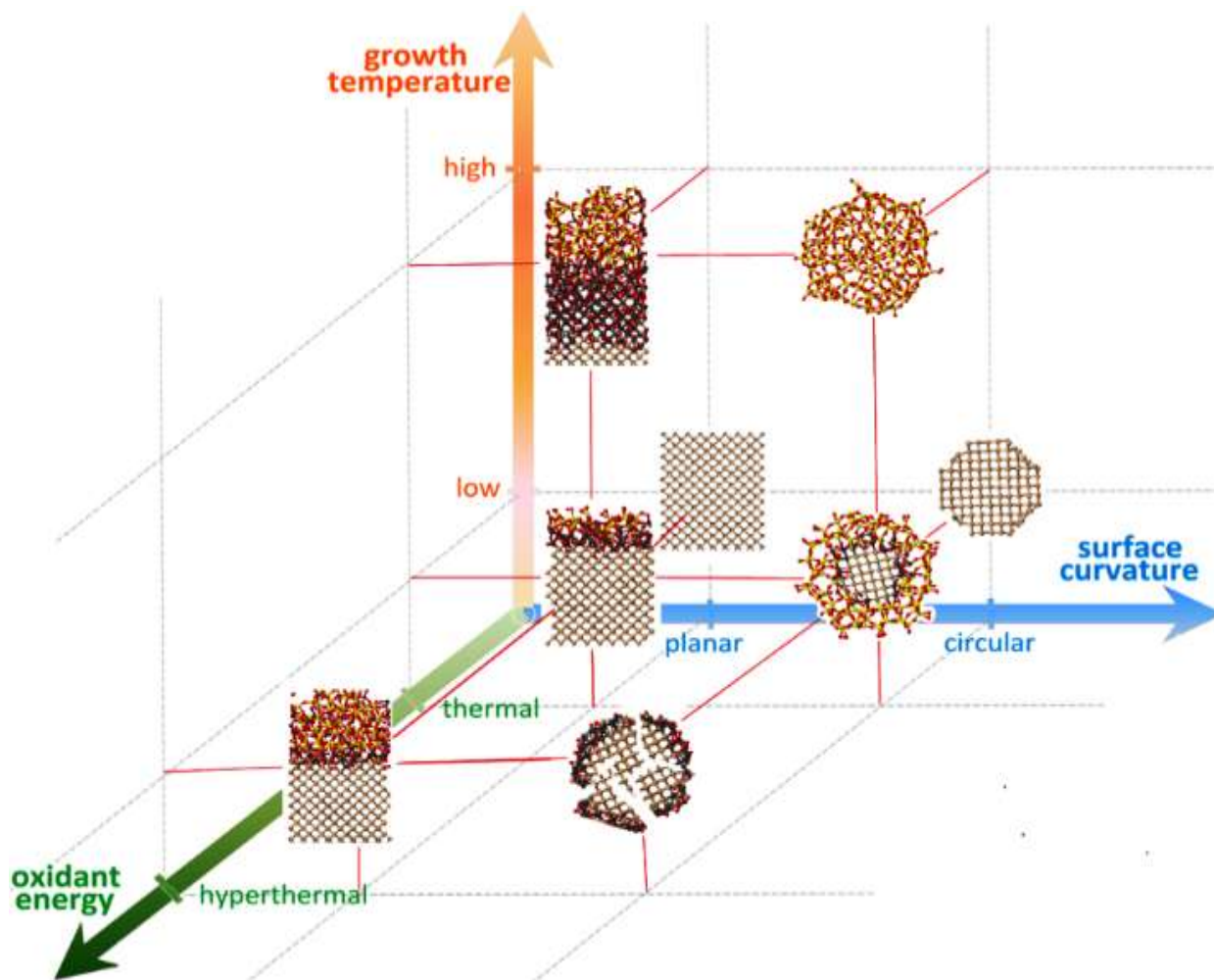
15с-расмда 0 К, 300 К, 600 К ва 900 К ҳароратларда тоза (ёпиқ тўртбурчакли чизиқлар) ва a -C билан қопланган (ёпиқ доирали чизиқлар) Au(100), Au(110) ва Au(111) томонлар учун ҳисобланган сирт энергиялари кўрсатилаяпти. 0 К да тоза Au(100), Au(110) ва Au(111) томонлар учунда сирт энергиялари мос равишда 1,27 Ж/нм², 1,21 Ж/нм² and 1,06 Ж/нм² га тенг бўлиб, сирт энергиясининг бу тартибда ўзгариши ҳам эксперимент ҳам MD/DFT натижалари билан мос келади (яъни, $\gamma(110) > \gamma(100) > \gamma(111)$).

Ундан ташқари, (111) томон учун сирт энергияси қиймати 1,1-1,5 Ж/нм² оралиқда бўлган экспериментал қийматларга жуда яқин. Натижалар шунга далолат қилаяптики, тоза томонлар сирт энергияси Au нинг эриш нуктасидан (~1350 К) паст бўлган ҳолларда ҳароратга боғлиқ эмас, яъни, $\gamma(ijk) (T < T_{erish}) = const$. Қачонки Au томони a -C билан қопланса, сиртнинг ғадир-будурлигининг ошиши натижасида сирт энергиялари сезиларли даражада ошади, яъни, ($\gamma(ijk) < \gamma_a(ijk)$). Натижалар Au(111)- a -C структурасининг сирт энергияси унинг тоза ҳолатидаги энергиясидан каттароқ (2,5 марта атрофида) эканлигини кўрсатсада, бу сирт ўз энергиясини каттароқ ҳароратларда ҳам сақлай олиш мумкинлигини кўриш мумкин, яъни, $\gamma_a(111) (T < T_{erish}) \approx const$. Лекин, a -C билан қопланган бошқа томонлар эса ҳарорат ошиши билан ўзларининг барқарорлигини йўқота бошлайди. Au(100)- a -C структурасининг хона ҳароратидаги барқарорлигини, яъни, $\gamma_a(100) (T \leq 300K) \approx const$ эканлигини ҳисобга олмаганда, унинг сирт энергияси сирт ҳарорати кўтарилиши билан аста-секин оша бошлайди. a -C ли Au(110) структура сирт энергияси қиймати 0 К да Au(100)- a -C нинг сирт энергиясига жуда яқин бўлсада, бу сирт энергияси Au нинг ҳамма томонлари ичида энг катта ўзгаришга учрашини кўриш мумкин. Умуман олганда, ушбу натижалар юқорида айтиб ўтилган экспериментал кузатишни тушунтирб бера олади. Бундан ташқари, нанокубнинг (111) юзаси барқарорлиги туфайли паст ҳароратларда бошқа сиртларга қараганда графеннинг каталитик ўсиши учун қулай сирт эканлиги аниқланди.

Ва ниҳоят, юқорида тилга олинган нанокатализ зарралари учун таглик материал, яъни аморф силика (a -SiO₂) плёнкаси тадқиқ қилинди. Хусусан, a -SiO₂ олиш учун, кремний сиртининг нано-оксидлаш механизмлари назарий ва экспериментал равишда ўрганилди.

Афсуски, SiO₂ нинг Si кристал сиртида анъанавий термал ўстириш юқори ҳароратда кислороднинг юқори диффузияланиши ёки паст ҳароратда

ёпишиш қобилиятининг пастлиги туфайли юқори сифатли ультраюпқа оксид қатламини олишга имкон бермайди. Бу тўсиқдан ўтиш йўли сифатида паст (хона) ҳароратларда ҳам ишлайдиган икки ғоя (усул) илгари сурилди: (i) сиртни гипертермал энергияли кислород билан оксидлаш ва (ii) эгри сиртларни термал ёки плазма-ёрдамида оксидлаш.



16-расм. Аморф силика ($a\text{-SiO}_2$) қалинлигининг учта ўсиш параметрларига боғлиқлиги.

Ушбу ишда, бу танланган икки оксидлаш усули ҳамда ультраюпқа (< 2 нм) SiO_2 нинг ҳосил бўлиш жараёнлари атомар даражадаги моделлаштириш усуллари орқали атрофлича ўрганилди ва натижалар термал ва гипертермал оксидлашга асосланган эксперимент натижалари ҳамда термал оксидлашнинг машҳур моделлари, жумладан, Деал-Гроув, Кабрера-Мотт ва Као моделлари, ва бошқа муқобил механизмлар натижалари билан таққосланди. Si сиртини гипертермал энергиялар орқали оксидлаш ҳамда сиртни кучли

шикастланишининг олдини олиш мақсадида кислороднинг сиртга тушиш энергияси 1-5 эВ доирасида танланди. Гипертермал оксидлаш механизми анъанавий термал оксидлашда кузатилмаган ва аллақачон мавжуд бўлган моделларда назарий жиҳатдан ҳам қаралмаган икки хил ўсиш режими борлигини кўрсатди. Бу ўсиш режимларида ҳосил бўлган оксид қатламнинг қалинлиги (1) бўсаға ҳароратидан ($T_6 = 600$ K) паст бўлган ҳолларда кислороднинг кинетик энергиясига ёки (2) бўсаға ҳароратидан юқори ҳолларда кислороднинг сиртга тушиш энергиясига ва сирт ҳароратига боғлиқ бўлиши аниқланди. $T < T_6$ ҳолларда, SiO_x зонадаги чегара механик кучланишининг ортиши туфайли кислород ҳаракатчанлиги (диффузияланиши) сезиларли даражада пасайиши ултраюпқа α - SiO_2 оксид қатламини бошқариш имконини беради. Муқобил сифатида, ултраюпқа аморф оксиднинг бошқариш кремний наносимини термал ёки плазма-ёрдамидаги оксидлаш орқали бўлиши мумкин. Паст температурали ўз-ўзини чекловчи оксидлаш орқали юқори сирт эгрилиги ва c - $Si|a$ - SiO_2 чегарадаги ҳароратга боғлиқ (механик) кучланиш туфайли қисман оксидланган наноструктуралар олинади.

Иккала оксидланиш ҳолларида ҳам энергия ва ҳарорат эффектларидан ташқари кислородли зарранинг тури ва уларнинг оқимини ўзгартириш оксид қатлам қалинлигига таъсир этиши мумкин. Олинган оксид қатлам аморф бўлиши билан бирга унда термал оксидлашга доир экспериментда ҳам кузатилган O-пероксид ва Si-эпоксид боғлари мавжуд эканлиги аниқланди.

Умуман олганда, тадқиқот натижалари α - SiO_2 нинг ултраюпқа қалинлигини бошқариш оксидант (оксидловчи) энергиясини, ўсиш ҳарорати ва сирт эгрилиги даражасини аниқ танлаш орқали бўлишини кўрсатди (16-расм).

ХУЛОСАЛАР

Фундаментал тадқиқот натижалари асосида компьютерда моделлаштириш янги углерод наноструктураларининг бошқариладиган селектив синтезини ўрганиш учун асосий йўналишларидан бири эканлиги кўрсатилган. Хусусан, моделлаштириш асосидаги изланишлардан қуйидагиларни хулоса қилишимиз мумкин:

1. Углеродли газнинг эҳтиёткорлик билан танланиши афзал углерод ҳиссадорларини ўсаётган найчага танлаб қўшиш ва натижада бошқариладиган УНН девори, диаметри ва хираллигини бошқаришда ҳисса қўшиш имконини бериши аниқланди.

2. Водородсизланиш даражасини характерлаш учун киритилган k -коэффициент углеводород C_xH_y молекулалари ёрдамида УНН ўсишининг илк босқичларини ажратишда ёрдам бериши аниқланди. Ундан ташқари, нанонай ўсиш тезлигининг ва ундаги қават (девор)лар сонининг ушбу коэффициентга тесқари боғлиқлиги кўрсатиб берилди.

3. БҚНН қопқоғи ёки мурғак найча тўлиқ (кимёвий) йўқ қилинишидан олдин, турли оралиқ углерод наноструктураларига, шу жумладан углеродли қафасга (ёки фуллеренга), наноқатламга (ёки графенга) ёки полиин занжирига (ёки карбинга) айланади.

4. γ -бурчак (орто HC-CN боғ ва нанонайча хираллик вектори орасидаги бурчак) нанонайча эгрилиги даражаси ва унинг электрон хусусиятига қўшимча равишда киритилган катталиқ бўлиб, H_2 -плазмасида маълум хиралликли БҚНН ларнинг танлаб кимёвий йўқотишнинг илк қадамини тушунтириш имконини бериши аниқланди. Ундан ташқари, яримўтказгич БҚНН ларни танлаб йўқотиш эҳтимоллиги γ -бурчакка боғлиқлиги илк бор моделлаштириш орқали кўрсатилди ва бу боғлиқлик эксперимент томонидан тасдиқланди.

5. Капсулаланган ва металланган нанонайча ёки нанолентанинг селектив ўсиши мос равишда катализатор ёки углерод газининг улар орасидаги рақобатдаги устунлиги билан аниқланиши кўрсатиб берилди.

6. Ni билан чегараланган карбиннинг электрон хусусиятини занжир бўйлаб H атомлари концентрациясини ўзгартирган ҳолда бошқариш мумкинлиги асослаб берилди. Хусусан, карбиндаги водород концентрациясини ортиб бориши унинг тақиқланган зона кенглигини камайишига сабаб бўлади.

7. Металсиз капсулаланган углерод наноструктуралар металл наноструктураларга нисбатан барқарор эканлигин аниқланди. Шунинг учун, металл наноструктураларни оксидлаш орқали уларни метал атомлардан озод қилиш мумкинлиги кўрсатиб берилди.

8. Водородлаш H_2 -плазмада ультраюпқа Ni плёнканинг парчаланиши туфайли ҳосил бўлган катализатор нанозарраларининг ҳажмини сақлашда ёрдам бериши кўрсатиб берилди.

9. Аморф силика $\alpha\text{-SiO}_2$ каби катализатор таглигининг ультраюпқа қалинлигини бошқариш оксидант энергиясини, ўсиш ҳарорати ва сирт эгрилиги даражасини аниқ танлаш орқали бўлиши мумкинлиги кўрсатилди.

10. Моделлаштириш натижалари асосида кўпгина муҳим экспериментал кузатувларни талқин қилиниши углерод наноструктураларининг селектив синтезига доир назария ва эксперимент орасидаги бўшлиқнинг сезилари даражада қисқаришига олиб келди. Хусусан: (i) БҚНН ўсишининг илк босқичларидаги оралиқ углерод структуралари; (ii) C_xH_y асосидаги УНН ўсишида паст ва юқори ўсиш суръатлари; (iii) кам деворли УНН ларнинг ўсишининг илк босқичлари; (iv) БҚНН ва ИҚНН ўсишида углеродли газнинг роли; (v) найча диаметрининг углерод газига боғлиқ равишда торайиш ва кенгайиши; (vi) БҚНН ўсишининг ўз-ўзидан тўхташи; (vii) УНН сиртининг водород атомлари билан максимал қопланиш даражаси; (viii) H_2 плазмаси ёрдамида металл БҚНН ларини афзал ва ярим ўтказгичли БҚНН ларнинг танлаб (кимёвий) йўқотилиши; (ix) H_2 плазмаси ёрдамида бир хил ва жуда кичик Ni нанозарраларининг ҳосил бўлиши; (x) углеродли Au нанокуб томонларининг морфологик жиҳатдан ўзгариши; (xi) ўсиш ҳарорати ортиши

билан Si ва SiO₂ орасидаги интерфейснинг кенгайиши ва бошқа экспериментал кузатишлар натижалари тушунтирилди.

Умуман олганда, эксперимент ва компьютерда моделлаштириш орасидаги ҳамкорлик углерод наноструктураларига асосланган янги авлод қурилмаларини яратилишига ва уларнинг такомиллашишига олиб келади. Бу эса, ўз навбатида, материалшунослик, молекуляр физика, электроника ва асбобсозлик соҳаларида сезиларли силжишга сабаб бўлади.

**SCIENTIFIC COUNCIL No. DSc.02/30.12.2019.FM.65.01
ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES AT THE INSTITUTE
OF ION-PLASMA AND LASER TECHNOLOGIES**

**UNIVERSITY OF ANTWERP (BELGIUM)
INSTITUTE OF ION-PLASMA AND LASER TECHNOLOGIES**

KHALILOV UMEDJON BOYMAMATOVICH

**SELECTIVE SYNTHESIS OF CARBON NANOSTRUCTURES
AT THE MOLECULAR LEVEL**

**01.04.03 – Molecular physics and thermal physics
(physical and mathematical sciences)**

PRESENTATION

**for obtaining the degree of Doctor of Physical and Mathematical Sciences (DSc)
on the basis of articles published in scientific journals with an impact factor of 1.0 and
higher, and included in the international scientific databases
(without defending a dissertation)**

(the degree of Doctor of Philosophy (PhD) was obtained in 2013)

TASHKENT - ANTWERP – 2020

The title of the research (DSc) has been registered by the Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under the number B2020.3.DSc/FM159.

The work was carried out at the University of Antwerp and the Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies.

Scientific consultant:

Mirzaev Sirojiddin Zaynievich

DSc in physics and mathematics, professor

Official opponents:

Bakhramov Sagdulla Abdullayevich

DSc in physics and mathematics, professor, academician

Kutliev Uchkun Otaboyevich

DSc in physics and mathematics

Yasushi Shibuta

professor, The University of Tokyo (Japan)

Leading organization:

PHYSICAL-TECHNICAL INSTITUTE, ASUz

The presentation will take place on « 02 » 22 2020 at 14:00 at the meeting of the Scientific Council No. DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 at the Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies (address: Durmon Road 33, 100125 Tashkent, Uzbekistan, Phone: (99871) 262-42-54, e-mail: info@iplt.uz.).



Kh.B. Ashurov

Chairman of the Scientific Council
on Award of Scientific Degrees

DSc Thech, professor

I.D. Yadgarov

Scientific Secretary of the Scientific Council
on Award of Scientific Degrees

DSc in physics and mathematics

B.E. Umirzakov

Chairman of scientific seminar under scientific council
on award of scientific degrees

DSc in physics and mathematics, professor

INTRODUCTION (description of the presentation)

The necessity and relevance of the topic. One of the most relevant problems of condensed matter physics and material science is the obtaining new carbon nanomaterials with unique properties, as well as finding routes its achievement during synthesis. Because, experimentally studied physical and chemical characteristics of carbon nanostructures, such as strongest mechanical strength, highest thermal conductivity, extraordinary electrical conductivity, room temperature ballistic quantum conductance significantly increase the worldwide commercial interest.

Since nanostructures consisting of carbon nanostructures with such unique properties are considered to be the main alternative to traditional silicon-based microstructures and devices, special attention is paid to research on selective synthesis of these structures at the molecular level in the world. While experimental methods provide information a wide variety of processes, including nucleation, catalysis, adsorption, phase transitions, etc., occurring during the formation of the structure, the obtaining information about the key intermediate processes in the synthesis stages take place on the nanosecond time scale is still not fully accessible. Therefore, computer simulation techniques are being currently tried to use simultaneously with experimental methods. Simulation of the synthesis of nanoscale structures is widely used for a detailed understanding of the nature of unusual processes during the nucleation and growth of nanostructures. Due to simulation results, the formation criteria for some carbon nanostructures (CNS) such as graphene and carbon nanotube (CNT) were found. While such techniques successfully interpreted some experimental observations and elucidated underlying synthesis mechanisms, there remains a gap between simulations and experiments concerning the manipulation of selective synthesis. In order to reduce this gap, many of the world's leading scientific groups are now working on experimental and simulation collaborations on many topical issues, including the selective synthesis of carbon nanostructures such as carbon nanotubes, graphene nanoribbons and carbynes.

Although the Republic of Uzbekistan pays special attention to such cooperation-based research in the fields of materials science, electronics and molecular physics, the research on the selective synthesis of nanostructures is at an early stage. It is thus expedient to expand a research in young and promising fields such as physics and chemistry of nanoparticle as well as the computer simulation of physical and chemical processes. In particular, one of the key tasks of the device manufacturing based on tomorrow's nanotechnology is to develop our knowledge on the management of the synthesis of various carbon nanostructures and pass the obtained experience on to our young generation. These fundamental researches play an important role in the development of science in our country. The doctoral research serves to fulfil to some extent the tasks stipulated in the Decree of the President of the Republic of Uzbekistan dated February 7, 2017 No PF-4947 "On the Strategy of Actions for the five priority areas of the Development of the Republic of Uzbekistan in 2017-2021" and the Resolution No. PP-2789 dated February 17, 2017 "On

measures to further improve the activities of the Academy of Sciences, the organization, management and funding of research" as well as in other normative and legal documents adopted in this field.

Compliance of the research with the priority directions of the development of science and technology in the country. This research was carried out in the framework of the priority directions of the development of science and technology of the Republic of Uzbekistan: F.2. "Physics, astronomy, energy and mechanical engineering" III. Energy, energy saving, instrumentation, modern electronics, microelectronics, electronic equipment.

International context of the research². Over the world, numerous advanced research groups and centers, including Rice University, Massachusetts Institute of Technology and Texas A&M University (United States), University of Cambridge and University of Manchester (U.K.), The University of Tokyo, AIST, Waseda University and Tohoku University (Japan), CNRS (France), Aalto University School of Science (Finland), Peking University (China), CSIRO (Australia), Karlsruhe Institute of Technology (Germany), Université Catholique de Louvain (Belgium), University of Vienna (Austria), Nanyang Technological University (Singapore), Skolkovo Institute of Science and Technology (Russia) are actively working on the synthesis of carbon nanostructures.

In the world, the following scientific results were obtained according to scientific research on the synthesis of carbon nanostructures: the control of the growth of single-wall carbon nanotubes (SWNTs), catalyst design for the selective growth, SWNTs growth by pre-designed nanocarbon segments, computer simulations of SWNT growth, SWNT base-growth, vertical-aligned SWNTs, the effect of feedstock chemistry, the growth mechanism of graphene, high-yield synthesis of metallofullerene, metal-nanowire and graphene nanoribbon peapods, etc.

In the world, research on the synthesis of carbon nanostructures is carried out in the following priority directions: nanotube and other two-dimension material synthesis and processing, the synthesis of diamond and diamond related materials, endohedral synthesis of novel carbon nanostructures, plasma-based control of nanoparticle formation, etc.

Current state of research on the topic. Property of carbon nanostructure strongly depends on its geometry. However, precise control over the structures is still lacking, in part due the limited understanding of the growth process. Especially, a thorough knowledge of all intermediate processes taking place in nanoseconds, which is difficult to obtain experimentally, is critical. Consequently, a variety of computational techniques have been applied to gain complementary information on various effects and all these have contributed to unravelling and explaining experimental observations. Especially, the dislocation theory proposed by F. Ding, B. Yakobson *et al.* and thermodynamic model for the SWNT growth developed by Y. Magnin, C. Bichara, H. Amara *et al.* significantly improved our understandings

² The review of the current state of research on the topic is based on R. Rao *et al.* ACS Nano 2018, 12, 11756; H. Shinohara *Jpn. J. Appl. Phys.* 2018, 57 020101; A. C. Ferrari *et al.* Nanoscale, 2015, 7, 4598.

on chirality-controlled nanotube growth. Nevertheless, the feedstock-dependent growth picture is not entirely clear yet. Despite the fact that the vast majority of experiments use hydrocarbon molecule, most simulations, so far, considered pure carbon as a feedstock, assuming that the non-carbon species (e.g., H₂, H₂O, etc.) play little or no role of importance in CNT growth. Therefore, the feedstock effect was mainly considered in the second part of the work to unravel its precise role in the selective CNT growth.

Alternatively, selective etching (removal) allows for obtaining carbon nanotubes with a specific chirality. In general, conventional CNT film contains approximately 2/3 semiconductor SWNTs and 1/3 metallic SWNTs. Plasma-assisted etching has demonstrated its ability on the separation of metallic tubes from their semiconducting counterparts. In particular, G. Zhang, H. Dai and co-workers presented selective etching of metallic nanotubes by CH₄ plasma, retaining the semiconducting nanotubes in a near-pristine form. On the other hand, A. R. Harutyunyan, D. Zakharov and co-workers introduced a preferential growth of SWNTs with metallic conductivity. However, despite considerable experimental progresses, the understanding the reason of selectivity as well as underlying nanoscale mechanisms of the etching onset, still remain elusive. Therefore, this problem was addressed in the third part of the work.

Another option for obtaining nanostructures with desirable geometry is the endohedral synthesis. Specifically, the possibility of confinement effects inside a carbon nanotube provides new application opportunities, e.g., growth of novel carbon nanostructures with controllable properties. Indeed, experimental synthesis (by H. Shinohara and others) of carbon peapods (i.e., encapsulated C₆₀ fullerenes inside SWNT) so-called C₆₀@SWNT has initiated the extensive exploration of a new physics and chemistry within the nanosized hollow container. While various encapsulated carbon nanostructures are successfully being synthesized using this technique, the understanding the synergistic (collective) role of catalyst and feedstock for the synthesis of encapsulated nanostructures, is still elusive. Consequently, their combined effect on the structure control was discussed in the fourth part of the work.

The choice of catalyst and its support is also important to effectively manage the synthesis of selective carbon nanostructures. In particular, the selective synthesis of CNT with certain chirality is being shown by the careful choice of catalyst&support. So far, however, the nature of the catalyst nanoparticle formation process by plasma as well as their precise role are not fully understood. Therefore, these problems were studied in the fifth part of the work.

Connection of the research topic with the research activities of the research institution. The research activities of the author were carried out mainly in the framework of the following postdoctoral research projects funded by the Research Foundation-Flanders (FWO) (<https://www.fwo.be/>): 12M1315N “Computer simulations of gold-catalyzed growth of carbon nanotubes at the atomic scale” (2014-2017, University of Antwerp, Belgium) and 12M1318N “Long time scale dynamics of carbon nanostructure growth” (2017-2020, University of Antwerp, Belgium).

The aim of this work consists of the understanding of controllable mechanisms of the selective synthesis of novel carbon nanostructures with certain properties at the molecular level using advanced simulation techniques and consequently developing a method of possible structure control.

The tasks of the research are:

clarification of underlying mechanisms of the nucleation of carbon nanotubes. In particular, unraveling the precise role of feedstock in the selective CNT growth;
study fundamental mechanisms of the etching of carbon nanotubes. In particular, understanding the plasma-assisted elimination of nascent base-grown carbon nanotubes. Also, determination of the onset of selective CNT etching;
investigation of nanoscale mechanisms of the synthesis of possible carbon nanostructures inside a carbon nanotube. In particular, understanding the collective role of catalyst and feedstock in the selective growth of carbon nanostructures;
understanding the atomic scale mechanisms of the formation of Ni and Au catalyst nanoparticles in the plasma environment;
elucidating the microscopic mechanisms of Si nano-oxidation in order to obtain a catalyst support;
determination of electronic and mechanical properties of the obtained new carbon nanostructures.

Object of the research is Ni (or Au) catalyst nanoparticles, carbon-bearing species such as hydrocarbon C_xH_y and oxygen-containing hydrocarbon $C_xH_yO_z$ molecules, non-C species such as H_2 and O_2 molecules or H and OH radicals, Al, Si and SiO_2 surfaces, etc.

Subject of the research is the phenomena and processes (including intermediate processes) in the controllable selective synthesis of novel carbon nanostructures.

Methods of the research. In the framework of the doctoral work, both the reactive MD and hybrid MD/ftMC simulations were used to study fundamental processes of the catalyzed synthesis of carbon nanostructures from different growth feedstocks at various synthesis conditions.

Scientific novelty of the work is as follows:

it was revealed *for the first time* that the formation of three classes of growth (carbon) contributors, i.e., surface carbon species, dissolved carbon atoms and gas-phase (previously etched) carbon species strongly depends on the feedstock type;

for the first time, it was found that the dehydrogenation degree (denoted as the k-coefficient) of the system leads to distinguish sub-stages in CNT incubation stage;

it was found that the appearance of parallel carbon nanowalls explains the nucleation onset of MWNTs, as experimentally suggested;

it was demonstrated that the nucleation probability of CNTs with a low-wall-number due to the oxygen scavenging effect assists to unravel the puzzling experimental results;

for the first time, it was found that the inverse dependence of the tube diameter (i.e., SWNT broadening or necking) on the incorporation rate of growth contributors interprets experimental evidences, alternatively to other simulation-based studies.

it was found that SWNT cap consecutively transforms to carbon cage (including fullerene), carbon nanosheet (including a graphene) and polyyne chains (including a carbyne) prior to the completely etching.

for the first time, it was found that the etching probability of SWNTs by H₂-plasma depends on γ -angle, i.e., angle between the ortho HC–CH bond and the chirality vector.

it was found that the selective growth of nanotube or graphene inside SWNT is determined by the high or slow rate of the chain-ring-cap transformations, respectively;

for the first time, it was found that the electronic band gap in the Ni-terminated carbyne can be tuned by steering the H concentration along the chain;

it was found that the stability of encapsulated carbon nanostructures increases by eliminating metal (catalyst) nanoparticles inside SWNT using the oxidation-based purification.

for the first time, it was found that the hydrogenation of catalyst nanoparticles keeps their size in H₂-plasma environment.

it was evaluated *for the first time* that the scaling of the ultrathin thickness of α -SiO₂ (as a catalyst support) is possible by accurately tuning the oxidant energy, the growth temperature and the surface curvature.

Practical results of the work are as follows:

hybrid MD/tfMC simulation technique was developed to deeply interpret a significant amount of experimental outputs/observations and consequently to improve the controllable/selective synthesis of new carbon nanostructures;

the high potential of the synergistic effect of catalyst and feedstock in controlling the selective synthesis of novel carbon nanomaterials was demonstrated for the first time;

possible ways of interpretation of computational results were presented in order to consider simulation-based predictions in further development of the experiments related to selective synthesis;

various analyzing techniques (i.e., DFT method and newly created codes) were developed to better evaluate the obtained simulation results.

Reliability of the research results is evidenced by the fact that they were obtained using *state-of-the-art* computational techniques, as well as, use of adequate modeling systems and computational algorithms, and the compatibility of the obtained outputs with the experimental results. Moreover, all articles of the doctoral work were peer-reviewed by the experts in this research field prior to the publication in *high impact factor* journals. The invitation to publish the results of the doctoral work in the prestigious journal in this field *Account of Chemical Research* (IF=21.661) confirms the reliability of the research results.

Significance of the research results. Being able to obtain carbon nanostructures with specific properties, including length, size, chirality and edge alignment, would make a huge leap forward in materials science. Therefore, a comprehensive understanding of the synthesis mechanisms motivates controlled formation of nanomaterials with controllable dimensions. The scientific significance of the research results consists of the study of the synthesis processes in the

picosecond-to-seconds regime through detailed analysis of the intermediate nanoscale mechanisms and unclear synergistic effects, which are notoriously difficult to observe directly by experiments and existing simulation techniques. The practical significance of the research results is to connect experimental and theoretical groups in this scientific direction by the reducing the gap between simulations and real experiments.

In general, the scientific and practical significance of research results is to assist improve our knowledge of the controllable synthesis/formation of specific nanostructures with desirable properties, and thus significantly speed-up the production of new generation materials for tomorrow's nanotechnology.

Implementation of the research results. The main implementation of the research results is the application of these results in other experimental and computational studies, as well as the citation and discussions in reviews and the interpretation or description of the experimental and computational outcomes of about 130 research papers published in high impact factor journals, according to the *Web of Science* database:

the growth of carbon nanotube from hydrocarbons, the appearance of vertical graphene layer, hydrogenation effect and other molecular evidences for feedstock dependent CNT nucleation (i.e., scientific novelties 1, 2, 3, 4 and 5 of the doctoral work) were used in interpreting and describing the results in [*Chem. Rev.* 2020; 120: 2693 (IF=54.301), *Mater. Today* 2018; 21: 845 (IF=24.372), *ACS Nano* 2018; 12: 11756 (IF=13.903), *J. Catal.* 2017; 349: 149 (IF=7.723), *Carbon* 2016; 107: 171 (IF=7.466) and *J. Phys. Chem. Lett.* 2015; 6: 2232 (IF=7.329)];

plasma-assisting CNT growth and etching as well as the effect of non-C species in the selective synthesis of carbon nanotubes (i.e., scientific novelties 6, 7, 8 and 9 of the doctoral work) were analyzed and considered in [*Mater. Horiz.* 2018; 5: 765 (IF=14.356), *Chem. Sci.* 2017; 8: 7160 (IF=9.556), *Carbon* 2018; 137: 527 (IF=7.466) and *Int. J. Hydrog. Energy* 2020; 45: 15302 (IF=4.084)];

the results related to the formation of catalyst (metal) nanoparticle and catalyst support material using a nano-oxidation (i.e., scientific novelties 10, 11 and 12 of the doctoral work) were broadly discussed in [*ACS Nano* 2019; 13: 3005 (IF=13.903), *Phys. Rev. Lett.* 2017; 118: 1 (IF=9.227), *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2020; 208: 1 (IF=6.019), *Appl. Surf. Sci.* 2020; 505: 1 (IF=5.155), *Fuel* 2017; 210: 1 (IF=5.128), *J. Phys. Chem. C* 2020; 124: 1932 (IF=4.309), *Cryst. Growth Des.* 2015; 15: 3105 (IF=4.153), *Phys. Rev. B* 2019; 100: 1 (IF=3.736), *Plasma Process. Polym.* 2017; 14: 1 (IF=3.173); *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018; 51: 1 (IF=2.829), *J. Appl. Phys.* 2014; 116: 1 (IF=2.328) and *J. Nanomater.* 2016; 2016: 1 (IF=2.233)].

Approbation of the research results. The obtained research results were presented and discussed at 23 prestigious international conferences, symposia and workshops, by giving invited lectures, contributed orals and poster presentations.

In particular, invited talks and contributed oral talks were given in the international conferences/workshops, such as 9th International Conference on Computational Physics, January 7-11, 2015, National University of Singapore; Energy Materials and Nanotechnology Croatia Meeting, May 4-7, 2016, Dubrovnik, Croatia; 7th International Workshop and Summer School on Plasma Physics, June

26 - July 02, 2016, Kiten, Bulgaria; (iv) Energy Materials and Nanotechnology Greece Meeting, May 14-18, 2018, Heraklion-Crete, Greece; International Conference of Computational Methods in Science and Engineering, May 1-5, 2019, Rhodes, Greece; the International Symposium of Physical Chemistry, July 5-10, 2015, Antwerp, Belgium; the 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials, September 3-7, 2017, Gothenburg, Sweden. Besides other poster presentations, invited posters were presented twice (2015 and 2017) at the “Guadalupe Workshop”, which brings together leading experts in the field of SWNT synthesis. In addition, one of presentations was received a poster award (runner-up) among 51 poster presenters at the 2012 Computer Simulation in Radiation Effects in Solids international conference, June 24-29, 2012, Santa Fe, New Mexico, United States.

Publication of the research results. The results of the doctoral work are reflected in 37 scientific publications, including 13 peer-reviewed articles published in international high impact factor journals displayed in the *Web of Science*, (i.e., 43rd system) recommended by Supreme Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan to publish the main scientific results of doctoral thesis. The publications displayed in *Web of Science* were only used in this doctoral work.

The structure and volume of the presentation. The structure of the presentation consists of an introduction, five chapters, a conclusion and a list of references. The volume of the presentation is 87 pages.

MAIN CONTENT OF THE RESEARCH

Introduction. This research aims to study of controllable mechanisms of the selective synthesis of novel carbon nanostructures with certain properties at the molecular level and thus development of a method of possible structure control using advanced contemporary simulation techniques.

First part of the work is about the computational methodology. In molecular dynamics (MD) simulations, atoms in the system are followed through space and time by integrating Newton’s equations of motion. Forces acting on the atoms are calculated as the negative gradient of the force field (or potential) that describes all interatomic interactions. In these simulations, ReaxFF potential was mainly employed as a reactive force field. The ReaxFF uses the bond order - bond distance relationship. The total system energy is the sum of several partial energy terms; these include energies related to bond, lone pairs, undercoordination, overcoordination, valence and torsion angles, conjugation, hydrogen bonding, as well as van der Waals and Coulomb interactions. Charge distributions are calculated based on geometry and connectivity using the electronegativity equalization method (EEM). ReaxFF parameters were optimized against both experimental and quantum mechanical data for reaction energies, reaction barriers and configurations energies as well as geometrical and structural data. ReaxFF-MD simulations showed that the bond dissociation and formation processes, for which they commonly approach QM accuracy, were properly described. Therefore, ReaxFF potential has been shown not

only to describe covalent bonds but also ionic bonds and the whole range of intermediate interactions.

Table 1. Comparison of some results of ReaxFF, other simulations, and experiment.

| | ReaxFF | | Other simulation methods | Experiment |
|----------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------|--------------------------|----------------------|
| | Zou | Mueller | | |
| $E_{\text{coh}}(\text{Ni})$, eV | -4.45 | -4.50 | -4.42 | -4.44 |
| $\Delta H(\text{C})$, eV | 0.62 ^a 0.29 ^b | 0.78 ^a | 0.20-0.36 0.40 | 0.43 |
| $V^{\text{F}}(\text{Ni}_x\text{C})/\Omega_0$ | 0.78 ^a | 0.68 ^a | 0.64-0.8 | -- |
| $E_{\text{des}}(\text{H}_2)$, eV | 1.22 | 1.66 | 0.42-1.19 ^c | 1.0-1.3 ^d |

^a for Ni₈₆₄C ^b for Ni₅₅C ^c for Ni(100), Ni(110) and Ni(111) ^d for T>500 K

In order to properly describe the bond dissociation and formation processes, including the C–C bond dissociation, H₂ or H₂O formation and other reactions during the simulations, ReaxFF potential is applied with new force field parameters developed by Zou et al. To validate the force field quality, we evaluated test simulations carried out using new parametrized ReaxFF (ReaxFF-Zou) against results obtained using parameterization by Mueller et al. (ReaxFF-Mueller), and other simulations and experimental data, which are shown in *Table 1*. In particular, ReaxFF-Zou reproduces the cohesive energy of nickel (-4.45 eV) in excellent agreement with experiments (-4.44 eV) as well as DFT calculations (-4.42 eV), while the ReaxFF-Mueller result is somewhat off (-4.50 eV). While the heat of solution of the C atom in the Ni₈₆₄ bulk (0.62 eV) is slightly higher than the experimental value of about 0.42–0.49 eV, the value for the Ni₅₅ nanocluster (0.29 eV) is in the range of both experimental and other simulation results (0.2–0.4 eV). The formation volume V^{F} quantifies the deformation of the Ni crystal upon incorporation of C in the lattice (Ni_xC). It is defined as $V^{\text{F}} = V(\text{Ni}_x\text{C}) - x\Omega_0(\text{Ni})$, where $V(\text{Ni}_x\text{C})$ and $\Omega_0(\text{Ni})$ are the volume of the relaxed Ni_xC structure and the volume per atom of elemental Ni, respectively, where x is the number of Ni atoms in the system. We found that the V^{F}/Ω_0 ratio (0.78) is in close agreement with the ab initio data (0.64–0.8), although the value is slightly higher than the value calculated using the ReaxFF-Mueller parametrization (0.68 and 0.71 for Ni₈₆₄C and Ni₃₂C, respectively). Also, we calculated the energy barrier of H₂ desorption from the Ni surface to be 1.22 eV, which is close to the range of DFT calculation results (0.42–1.19 eV) and in very close agreement with the experimental activation energy (1.2–1.3 eV), while the ReaxFF-Mueller parametrization yields a slightly too high value (1.66 eV). In spite of quantitative differences between ReaxFF-Mueller and ReaxFF-Zou results, our test simulations indicate that such small differences do not affect the overall growth mechanisms. The overall results indicate that the new ReaxFF potential is sufficiently accurate to address catalyzed CNS synthesis using MD

simulations. In reactive MD simulations, besides of ReaxFF, other potentials (force fields) such as Tersoff, MEAM and Lennard-Jones were also used.

Typically, the time scale reached in MD simulations is in the order of nanoseconds. In reality, however, many processes that occur during the growth or the processing of materials, such as concerted network rearrangements, diffusion, precipitation, segregation and surface-mediated recombination reactions, happen on much longer time scales. In order to extend the accessible time scale, the hybrid MD/force-bias Monte Carlo (MD/tfMC) technique was (co-)developed by the PLASMANT research group, which has shown its ability to simulate processes up to microseconds. In MD/tfMC simulations, the MD module accounts for the adsorption of the growth species on the catalyst surface and for the initial chemical reactions taking place during the first few picoseconds, while the tfMC module takes care of the longer time scale relaxation of the system. Using this technique, successful investigations have been performed on the growth mechanism of SWNT with definable chirality and the change in chirality in the nucleation stage as well as the precise role of plasma-generated Ar^+ ion, electric field and different C_n species in the CNT nucleation.

In this research, Density Functional Theory (DFT) and nudged elastic band (NEB) calculations were also used. In particular, DFT calculations of adsorbed/dissociated non-carbon molecules from the nickel nanocatalyst, the elongation of C-C bond in the SWNT hydrogenation, the density of states in new carbon structures and others were carried out by applying the VASP software or OpenMX code. The energy of the reaction barrier is carried out by NEB calculations. Also, Cauchy stress tensors were calculated as a measure of mechanic stress for a SWNT. The local stress is calculated by dividing the nanotube structure into small rectangular boxes. Prior to stress calculations, the structures were first equilibrated at 0.01 K using NpT dynamics, to remove the kinetic energy part from the stress calculation. Subsequently, the total energy was minimized using the steepest descent and conjugate gradient techniques.

The main results of the work divided into four parts and provided in parts 2-5, respectively. **The second part of the work is devoted to the study of the feedstock effect in the controllable growth of carbon nanotubes (CNTs).** In the MD/tfMC simulations, Ni_{55} nanocluster with a diameter of about 1 nm was chosen as a catalyst (Fig. 1).

The calculated cohesive energy of nickel is -4.45 eV, in excellent agreement with experiments (-4.44 eV) and DFT calculations (-4.42 eV). The nanocatalyst is physisorbed on a virtual Al or Si surface, employing a z-integrated Lennard-Jones potential:

$$F(z) = D_e \left\{ \frac{1}{5} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 \right\} \quad (1)$$

where z is the atomic coordinate normal to the substrate. By choosing the D_e and σ parameters, a specific substrate can be mimicked. For example, if we study

the influence of aluminum substrate we choose the parameters $D_e = 2.3$ eV and 0.03 eV, and $\sigma = 2.37$ Å and 2.976 Å for Ni–Al and C–Al pairs, respectively.

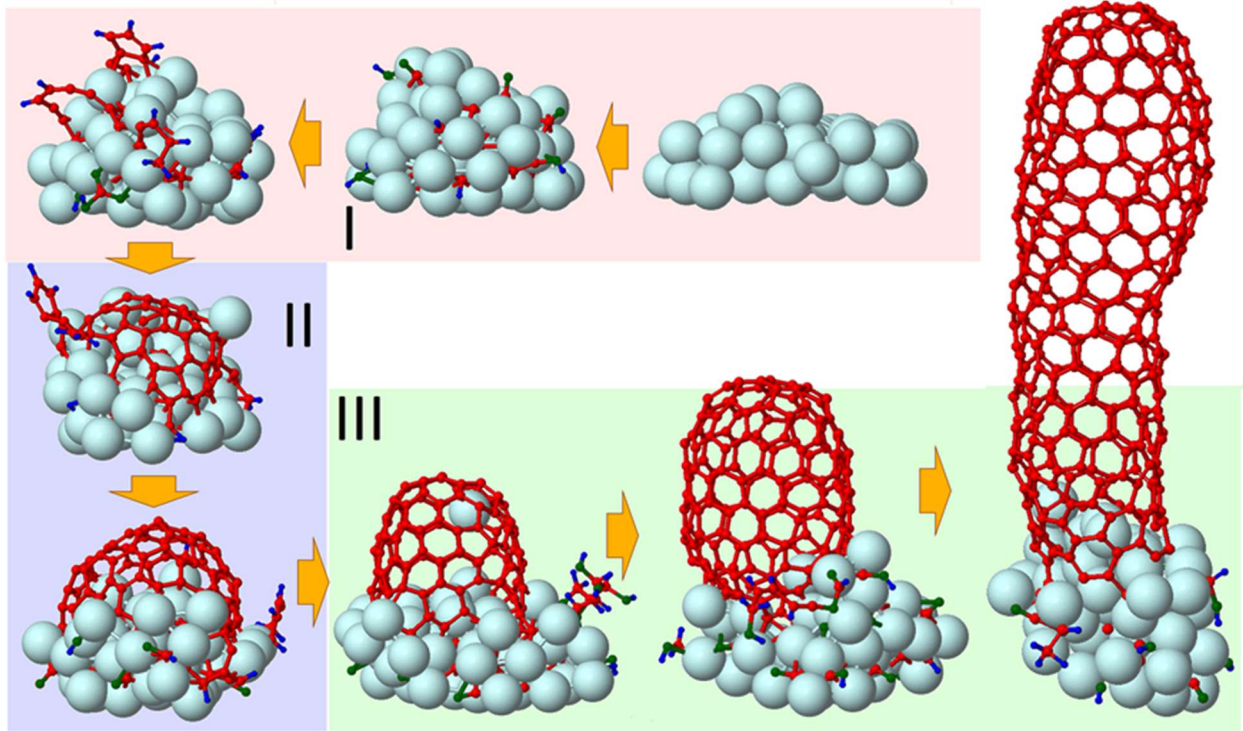


Figure 1. Base-growth process of SWNTs from $C_xH_yO_z$ species, divided into three stages. Ni, C, H and O atoms are shown in cyan, red, blue and green colors, respectively.

As a feedstock, different hydrocarbon molecules (e.g., CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , CH_2O , C_2H_6O , $C_{13}H_{24}O_{11}$, CO , etc.) were inserted in a vacuum at the growth temperatures between 1000K and 2000K, mimicking to the catalyzed chemical vapor deposition (CCVD) experiments. The pressure of the feedstock is related to the impingement rate that we target in our simulations. In the ideal gas approximation, the impingement flux can be calculated as

$$J(\text{molecules per } m^2 \text{ per } s) = \frac{N_A p}{\sqrt{2\pi M R T}} \quad (2)$$

where N_A is Avogadro's number, p is the pressure (in Pa), M is the molar mass (in kg per mole), R is the universal gas constant and T is the temperature (in K). The impingement fluxes simulated in this work are $0.02 \text{ nm}^{-2}\text{ns}^{-1}$, $0.2 \text{ nm}^{-2}\text{ns}^{-1}$, $1.0 \text{ nm}^{-2}\text{ns}^{-1}$ and $2.0 \text{ nm}^{-2}\text{ns}^{-1}$, corresponding to a minimal pressure of 1.46 kPa. For the highest impingement flux (2 molecules per nm^2 per ns), simulations were also carried out at 1000 K and 1400 K. The average time between two impacts varies between 0.5 ns (for the highest impingement flux) and 50 ns (for the lowest

impingement flux). When a gas-phase species adsorbs on the nanocluster, the resulting structure is allowed to relax by the application of tfMC. During the relaxation, no new feedstock is allowed to enter the simulation cell. Due to lower pyrolysis temperature of some feedstock molecule, different molecular fractions can already be found in the gas-phase before the molecule impinges on the catalyst. However, we found that the formation rate of the pyrolysis products is very low. The maximum total simulations time realized in these simulations 2 μ s.

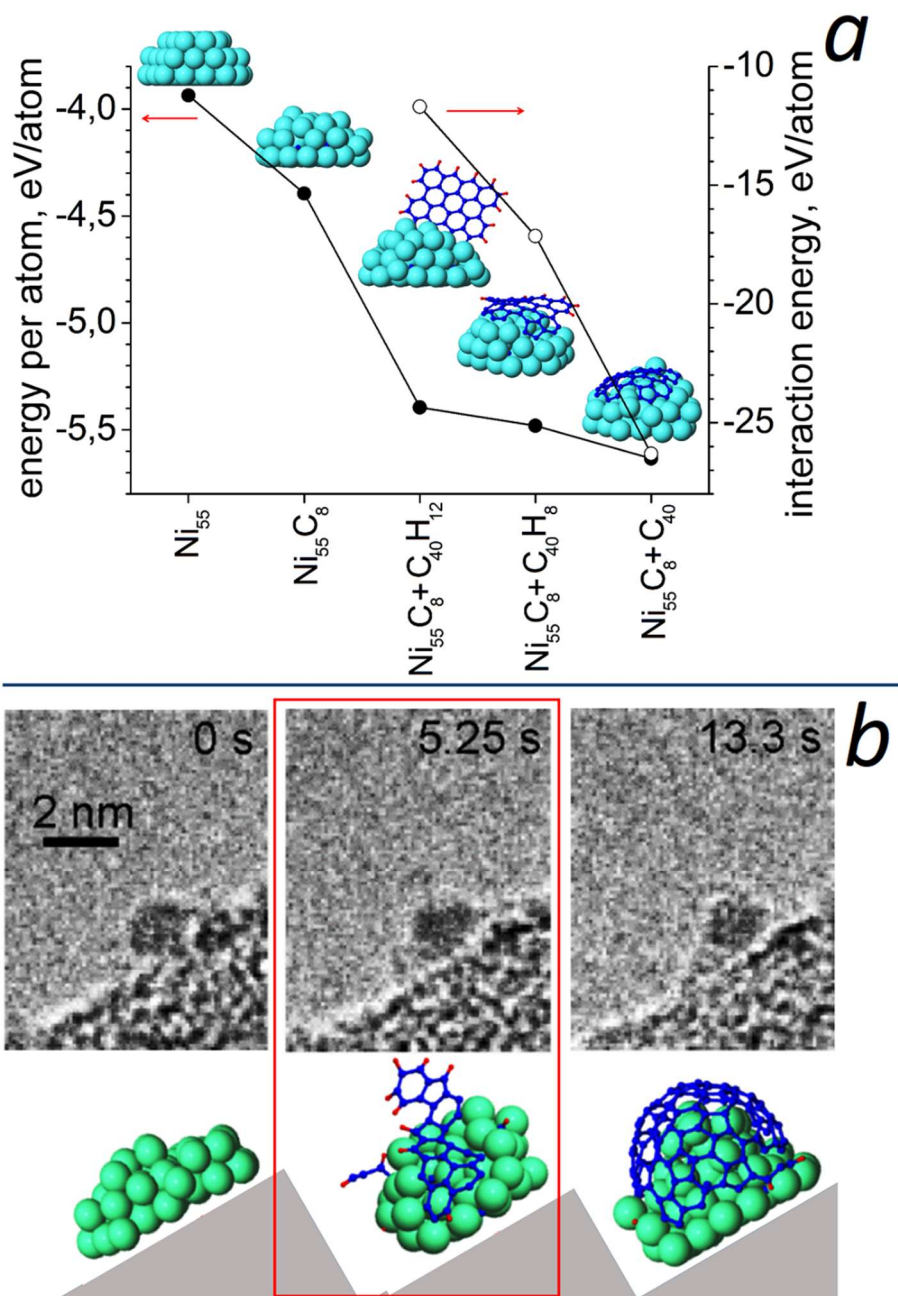


Figure 2. (a) Potential and interaction energies of vertical nanowall versus horizontal nanosheet. (b) Interpretation of the appearance of unstable carbon structures during *in situ* experimental observations.

During the nucleation process (Fig. 1), feedstock first adsorbs on the nanocatalyst and it is catalytically dissociated by gradually breaking C–H, C–O and C–C bonds. While carbon dissolves into the cluster afterwards, non-carbon species such H₂ and H₂O desorb from the surface. The heat of solution of C atom in Ni₅₅ cluster was calculated to be about 0.29 eV, which is in the range of both experimental and other simulation results (0.2-0.4 eV).

Also, the energy barrier for H₂ desorption (1.22 eV) was found as a very close agreement with experimental activation energy (1.2-1.3 eV). The simulations demonstrated that impinging molecules contribute to initial pentagon ring formation (which is considered as a first signal of SWNT nucleation) after the cluster supersaturation, in addition to earlier suggested mechanisms.

Prior to the second stage, the formation of free-standing (vertical) graphene nanowalls and a horizontal carbon network observed on the catalyst cluster. The nearly-equal potential energies (about 5.5 eV/atom) of both vertical carbon nanowall (Ni₅₅C₈+C₄₀H₁₂) and horizontal nanosheet (Ni₅₅C₈+C₄₀H₈) indicate that both structures can appear during the nucleation process (Fig. 2a). While a small energy difference (~0.1 eV) exists in their energies, high growth temperature allows these networks overcome this energy barrier and transform (convert) mutually prior to the SWNT cap (Ni₅₅C₈+C₄₀) formation. This evidence clearly interpreted (for the first time) the appearance of unstable carbon protrusions (i.e., intermediate carbon structures) during in-situ TEM observations of SWNT growth from acetylene molecule (Fig.2b).

The studies also revealed that carbon nanosheets can transform to free-standing parallel carbon sheets at low growth temperatures due to high H and lower C concentrations. The appearance of such parallel carbon nanowalls may explain the nucleation onset of multi-walled CNTs (MWNTs) from C_xH_y feedstocks, as earlier proposed. On the other hand, such transformations are less frequent in C_xH_yO_z based SWNT growth due to the oxygen-based scavenging of reactive hydrogen atoms through HO[•]+H[•]+Ni→H₂O↑+Ni reaction with the energy barrier of 1.53 eV. As a result, the nucleation probability of CNTs with a low-wall-number or a narrow-diameter increases during the C_xH_yO_z-based growth.

This suggestion is supported by experimental observations of the Fe-catalyzed SWNT and double-walled CNT (DWNT) growth from C_xH_yO_z and C_xH_y. In particular, they found SWNT/DWNT population yields (in %) of about 92/8, 89/11 and 25/75 for ethanol (C₂H₆O), toluene (C₇H₈) and methane (CH₄)-based CNT growth, respectively.

The aforementioned results showed that the appearance of vertical and horizontal networks is due to competition between (re)hydrogenation and dehydrogenation processes, respectively. Consequently, k-coefficient was introduced to estimate the dehydrogenation degree of the simulated system:

$$k = \frac{mN_C - nN_H}{mN_C + nN_H} \quad (3)$$

where n and m are the number of carbon and hydrogen atoms, respectively, in the hydrocarbon C_nH_m molecule, and N_C and N_H are the total number of adsorbed carbon and hydrogen atoms in the nanocluster, respectively.

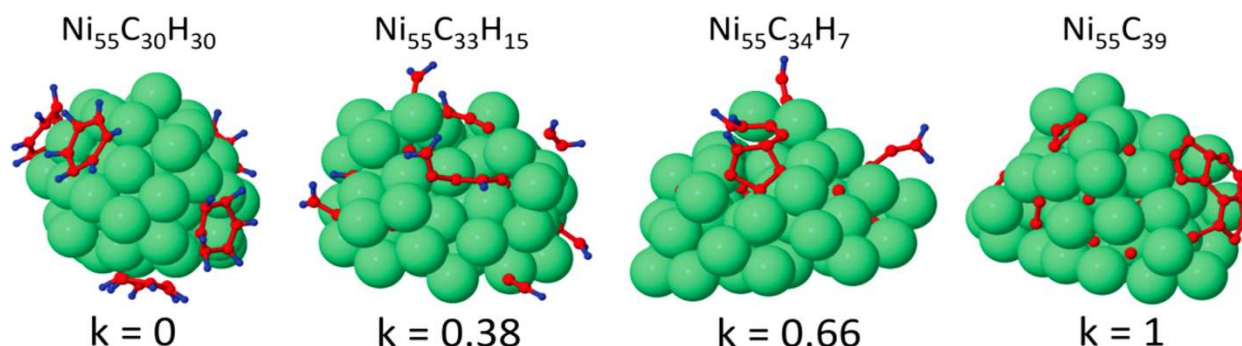


Figure 3. $Ni_{55}C_yH_z$ structures corresponding to various k -coefficients, showing a gradual lower H-concentration for an increasing k value.

The k -coefficient ($k \in [0,1]$) allows to easily differentiate between physisorption of the hydrocarbon molecule on the catalyst surface ($k=0$) and complete dehydrogenation of the adsorbed molecule and the catalyst ($k=1$) (Fig. 3). It was found that the coefficient depends on the feedstock type, growth temperature, feedstock pressure, catalyst support, etc.

The simulations also showed that the CNT nucleation and growth rate decreases if the hydrogen concentration increases in the system, i.e., the k -coefficient tends to zero. In particular, the feedstock adsorption depends on the N_H/N_C ratio in SWNT growth from C_xH_y species (Fig. 4). If the ratio tends to zero, the number of system C atoms rises faster, i.e. the adsorption rate of C atoms increases in the following order for the feedstocks:



In the case where the ratio is (nearly) equal for two different precursors, the adsorption rate depends on the number of C atoms in the feedstock (Fig. 4, see C_2H_2 and C_6H_6). This explanation clarified the growth rate of SWNT from hydrocarbon species as well as plasma species and interpreted some experimental observations, e.g., why CH_4 -based CNT growth rate is lower than the rate of the growth from C_2H_2 .

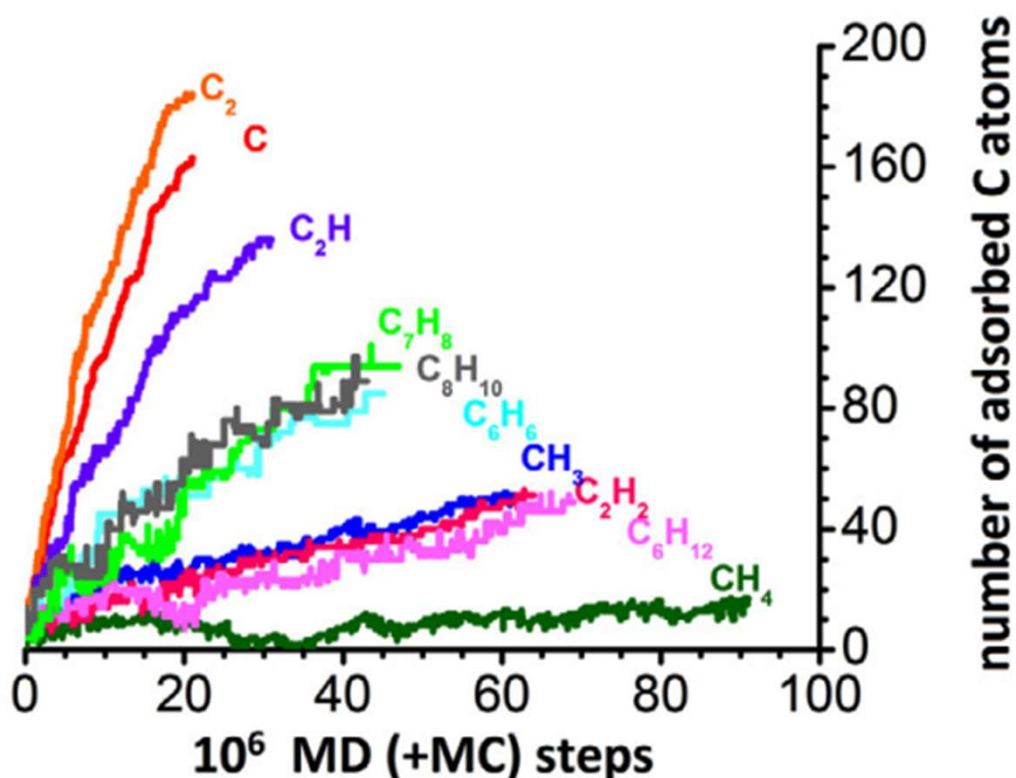


Figure 4. Evolution of adsorbed C atoms during SWNT growth from different feedstocks.

It was found that carbon can incorporate to a grown network or a tube-end either as dissolved, surface or gas-phase (etched) C species (Fig. 5a) and thus all can contribute to the CNT growth (Fig. 5b). The obtained results indicated that the appearance of these contributors is due to activity of catalyst or etchant (H, OH, O, etc.) species, which result either completely or partially dissociation of the carbon feedstock. After the feedstock dissociation, either all C atoms dissolve (dissolved C) into cluster or a remaining part of the feedstock leaves the catalyst as an etched (gas-phase C) specie due to the high activity of catalyst or etchant species, respectively. Otherwise, the feedstock part remains on the catalyst surface as a surface C specie.

Recent DFT calculations demonstrate that the incorporation C atom to the SWNT rim can change the tube chirality, the incorporation of C_2 solely contributed in the growth continuation. The MD/tfMC simulation results demonstrated that the incorporation event for surface C species (mostly $C_2H_yO_z$) is higher (i.e., at least 50% over all incorporation events) than other two contributors (Fig. 5c). While the fractions change depending on the feedstock type, e.g., for CH_4 , C_2H_2 and CH_2O are 87%, 65% and 50%, respectively, such incorporation rate does not change the tube chirality. On the other hand, the fractions of dissolved C indicate that the tube chirality can be preferably changed in the C (42%) and CH_2O (47%) cases rather than CH_4 case (12%). Namely, the choice of feedstock determines the appearance

the carbon contributors and thus the probability of the chirality changes in grown SWNT.

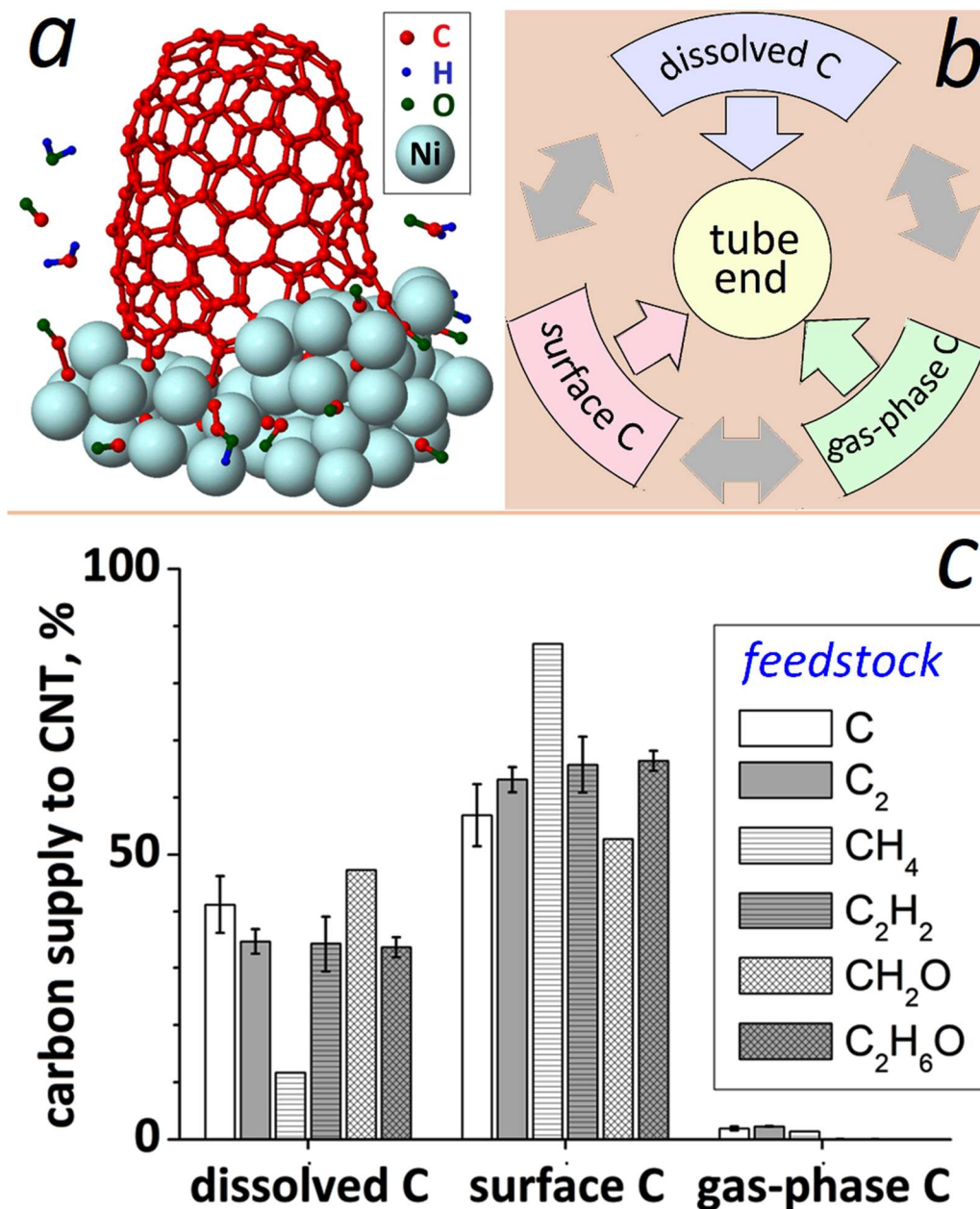


Figure 5. (a) Different carbon species in SWNT growth. (b) Three carbon contributors. (c) Supply rate of carbon contributors to SWNT.

The effect of the C incorporation rate was also investigated. In particular, two $C_xH_yO_z$ feedstocks, i.e., small (CH_2O) and large ($C_{13}H_{24}O_{11}$) feedstock molecules, which contain a similar C/H/O ratio ($\sim 1/2/1$) were chosen. On the other hand, large molecule gives higher C amount per impact (13 times) and the C incorporation rate is thus higher than small molecule. SWNT growth from small (Fig. 6a) and large

molecules (Fig. 6b) results in two growth modes: “tangential”, *i.e.*, grown tube and catalyst nanoparticle diameters are identical ($d_{\text{NT}}/d_{\text{NP}} \approx 1$) (Fig. 6c), and “perpendicular”, *i.e.*, the grown tube diameter is smaller than the nanoparticle diameter ($d_{\text{NT}}/d_{\text{NP}} < 1$) (Fig. 6d), respectively.

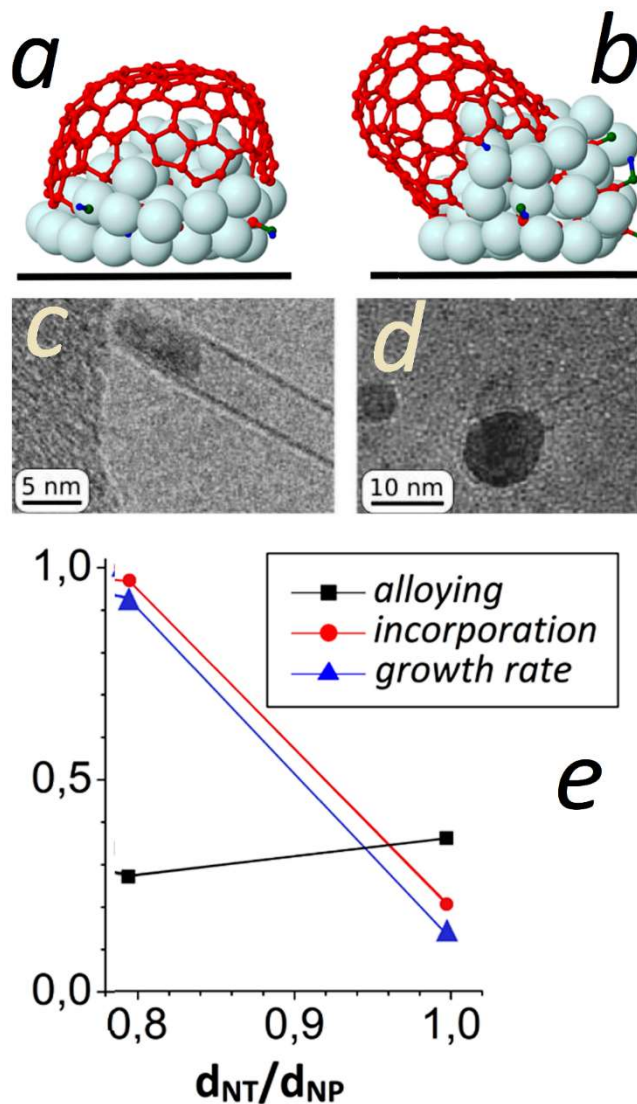


Figure 6. Grown SWNTs from CH_2O (a) and $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$ (b) molecules. Grown tubes in tangential (c) and perpendicular (d) growth modes. (e) The dependence of $d_{\text{NT}}/d_{\text{NP}}$ ratio to the incorporation C rate, tube growth rate and Ni alloying.

Such growth behavior is in agreement with recent in situ TEM observations: a change of SWNT diameter as a function of the ratio between carbon supply (C_{supply}) and carbon incorporation (C_{inc}) rates and they found that necking and broadening of SWNTs occurs when $C_{\text{supply}}/C_{\text{inc}} < 1$ and $C_{\text{supply}}/C_{\text{inc}} > 1$, respectively. Overall, it indicated that fast (or slow) carbon incorporation leads to SWNT growth with a

narrow (or wide) diameter. This explanation completely corroborated the simulation results in Fig. 6e: the carbon incorporation rate inversely depends on the d_{NT}/d_{NP} ratio. In overall, the simulation results can be interpreted as the experimentally observed growth events, viz., broadening, necking and cessation of SWNT at the molecular level.

The third part of the work is dedicated to the study of the selective etching (eliminating) of carbon nanotubes. In the simulations, already-grown different carbon caps and tubes are kept in hydrogen or oxygen environment at temperatures in the range of 1000 K–2000 K, imitating the plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) experiments.

Based on the obtained results/findings and previous experimental and theoretical/computational studies, the H etching scenario for carbon nanotubes was unraveled. As depicted in Fig. 7a, three stages can be distinguished: (i) H adsorption and clustering, subsequent (ii) defect creation and finally (iii) etch initiation (or etch pit formation). Due to pyramidalization and misalignment of the π -orbitals of the C atoms the adsorption barrier decreases and the nanotube reactivity increases significantly compared to a flat graphene sheet.

In the hydrogenation process (stage I), therefore, the impinging H_2 molecule can physically adsorb (0.11-0.44 eV) easily and consequently (dissociatively) chemisorb on the small diameter SWNTs. The interaction energy of the H atom with the SWNT is defined as

$$E_{int} = E_{SWNT-H} - \left(E_{SWNT} + \frac{1}{2} E_{H_2} \right) \quad (4)$$

where E_{SWNT-H} , E_{SWNT} and E_{H_2} are the total energies of the fully optimized SWNT–H structure, single nanotube and H_2 molecule, respectively.

On the other hand, the adsorbed H atom can desorb again due to either by the Langmuir–Hinshelwood (LH) recombinative desorption (after a recombination with another adsorbed H or depicted as $H_{ads} & H_{ads}$) or the Eley–Rideal (ER) abstraction (after a recombination with a gas-phase H, atom or depicted as $H_{ads} & H_{gas}$) mechanisms during hydrogenation. Due to such desorption, the nanotube surface is not fully covered by a hydrogen “shell”. In particular, the coverage reaches about 22% at 300 K and thus this adsorption-vs-desorption nature can interpret the experimental evidence that a total residual H_2 storage capacity reaches between 21% and 25% at room temperature.

On the other hand, the mobile H-adatoms try to coalesce, leading to the occupation of neighboring sites. While the electron interactions are not explicitly taken into account in the ReaxFF-based calculations, this observation corresponds well to DFT results, i.e., the association of H-adatoms is due to electron pairing and strain minimization, which is called the H-clustering effect. While *para*, *meta* and *ortho* configurations are found on the tube surface in the clustering of adsorbed H atoms, *ortho* pairs, however, are responsible for the initial C–C bond breaking, determining the onset of the CNT etching.

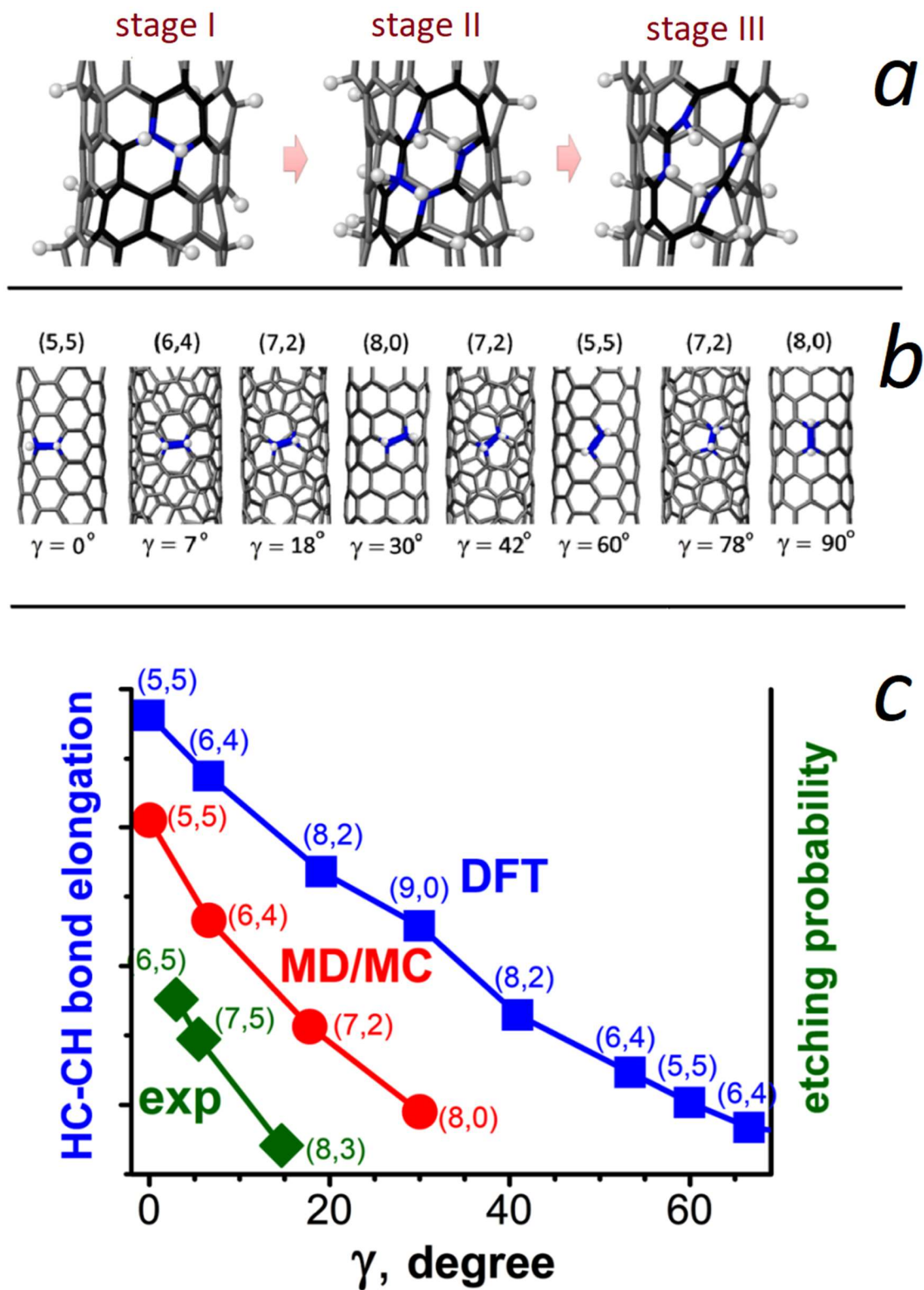


Figure 7. (a) three stages of H etching for CNTs; (b) the γ -angle in SWNTs with different chirality; (c) Dependence of C-C bond elongation and the etching probability of SWNTs on the γ -angle.

In particular, the adsorbed *ortho* hydrogen pairs on single-walled carbon nanotubes induce higher shear stresses (> 3.5 GPa) than axial stresses, leading to the elongation of HC–CH bonds as a function of their alignment with the tube chirality vector, which was denoted as the γ -angle (Fig. 7b). Specifically, the HC–CH *ortho* bond elongates from 13% to 16% in MD calculations and from 6.5% to 15.5% in DFT calculations, respectively, both depending inversely on γ , which varies between 0° and 90° (Fig. 7c, DFT and MD).

Consequently, the first defect appears (Fig. 7a, stage II) due to breaking of an *ortho* C–C bond with a minimum γ -angle. Overall, the MD/tfMC simulations, quantum-mechanical calculations and experimental evidences indicate that the γ -angle (i) clarified the preferential etching nature of armchair tubes (metal) over zigzag tubes (semiconductor) as well as (ii) predicted for the first time the selective etching of semiconductor tubes with a similar diameter, vis., (6,5), (7,5) and (8,3) tubes (Fig. 7c, exp).

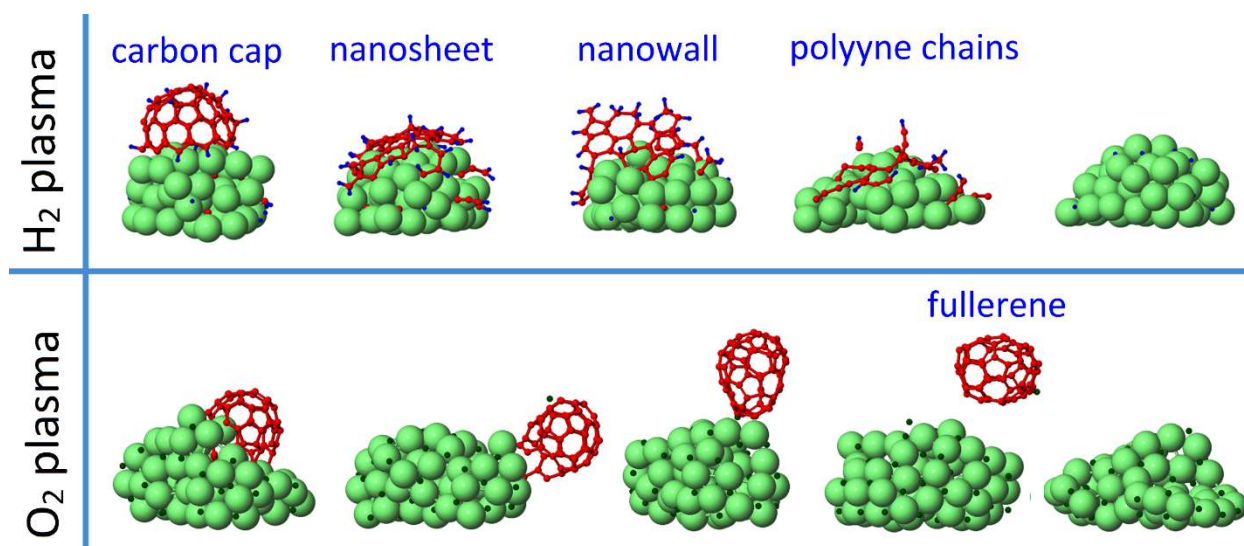


Figure 8. Sequential transformation of a carbon cap into different carbon structures during plasma-assisting hydrogenation or oxidation.

Also, the performed simulations demonstrated that the overall scenario of the nascent SWNT etching by hydrogen plasma is similar to (the opposite of) SWNT nucleation from hydrocarbon C_xH_y species. During the hydrogenation and subsequent etching processes, the nascent carbon tube or a carbon cap sequentially transforms to different carbon nanostructures, such as a carbon nanosheet (or graphene flake), nanowall (or freestanding graphene patch), and polyynes chains (including a carbyne), before it is completely removed from the surface of a substrate-bound Ni-nanocluster (Fig. 8, H_2 plasma). In the H_2 assisted etching process, CH_4 and C_2H_4 molecules are found as most abundant C_xH_y species in the gas phase, besides H-atoms and H_2 molecules. Moreover, the oxygen effect in the

plasma etching of CNTs was investigated. The obtained results indicated that etching nature of O₂-based plasma is completely different than H₂-based plasma. In particular, Ni catalyst is quickly oxidized during the oxidation and the carbon cap consequently detaches like a carbon cage (or fullerene) or peapod-like structures from the catalyst nanoparticle (Fig. 8, O₂ plasma).

In the fourth part of the work, the results of the study on the growth of different enclosed carbon nanostructures was discussed. In the simulations, Ni_n (n=5, 10 and 18) nanoparticle is initially inserted in (10,10) tube (Fig. 9, 0 ns). Subsequently, carbon (C_x) (Fig. 9a) and hydrocarbon (C_xH_y) (Fig. 8b) feedstocks are sequentially inserted inside the tube. The concave surface of the SWNT interior is generally inert or unreactive and therefore, inserted carbon feedstock will rather connect to the encapsulated Ni atom/cluster. It was found that the adsorption energy of the C-feedstock decreases with increasing the N_H/N_C ratio, i.e., the adsorption energies are -3.68 eV for C₂ and -1.36 eV for C₂H₂.

During the CNS growth from both feedstock, remaining molecule fragments can diffuse on the catalyst surface before they connect to another adsorbed/dissociated carbon species. NEB-MD calculations showed that the energy barriers for dimerization of C₂, C₂H and C₂H₂ pairs are 0.1 eV, 0.26 eV and 0.3 eV, respectively (Fig. 9c). This graph explains a catalyst-vs-feedstock competition effect, i.e., nickel facilitates C-C bond formation and thus enhances chain-ring-cap transformation, while hydrogen prevents or delays such transformations. As a result, either a carbon cap in the C_x case or a freestanding graphene patch in the C_xH_y case can be grown as initial structures. Consequently, encapsulated cap/fullerene inside SWCNTs, double-walled carbon nanotubes (DWCNTs) and enclosed carbyne in DWCNTs from C_x feedstocks, as well as single or bilayer graphene nanoribbons (GNRs) from C_xH_y molecule. In particular, the average diameter of the obtained tube is found to be 0.70 ± 0.15 nm and a difference between outer and inner diameters in DWNT is about 0.33 ± 0.08 nm, which is fairly close to experimental value of 0.36 ± 0.03 nm. Also, an average width of the encapsulated GNR (i.e., 4-ZGNR) is found to be about 0.7 nm and the distance between the graphene edge and the host tube-wall is about 0.35 nm. Also, in our results, the quality of the inner tube does not depend on the size of the nickel nanoparticle. In particular, we obtained DWNTs using a catalyst particle with different sizes, i.e., Ni₅, Ni₁₀ and Ni₁₈, and we found that average contributions of pentagon, hexagon, heptagon and other rings are 22 ± 1.4 %, 57 ± 1.8 %, 18 ± 1.0 % and 3 ± 1.1 %, respectively. Overall, the results indicate that structure control highly depends on the choice of catalyst and feedstock.

To evaluate the stability of metal-containing ECNs, 10 different ideal structures, i.e., SWNT@SWNT (C₅₄₀H₆₀) or DWNT, carbyne@DWNT (C₅₅₇H₆₂), GNR@SWNT (C₄₃₂H₅₀), H-GNR@SWNT (C₄₃₂H₆₆) and H-BGNR@SWNT (C₅₀₄H₉₂) with and without metal atoms were chosen, as shown in Fig. 10. The cohesive energy per atom indicated that the SWNT@SWNT is energetically the most favorable structure (-6.95 eV). In addition, the cohesive energy of the structures without metal atoms is lower than the energy of their metal-containing counterparts (open red and green squares in Fig. 10).

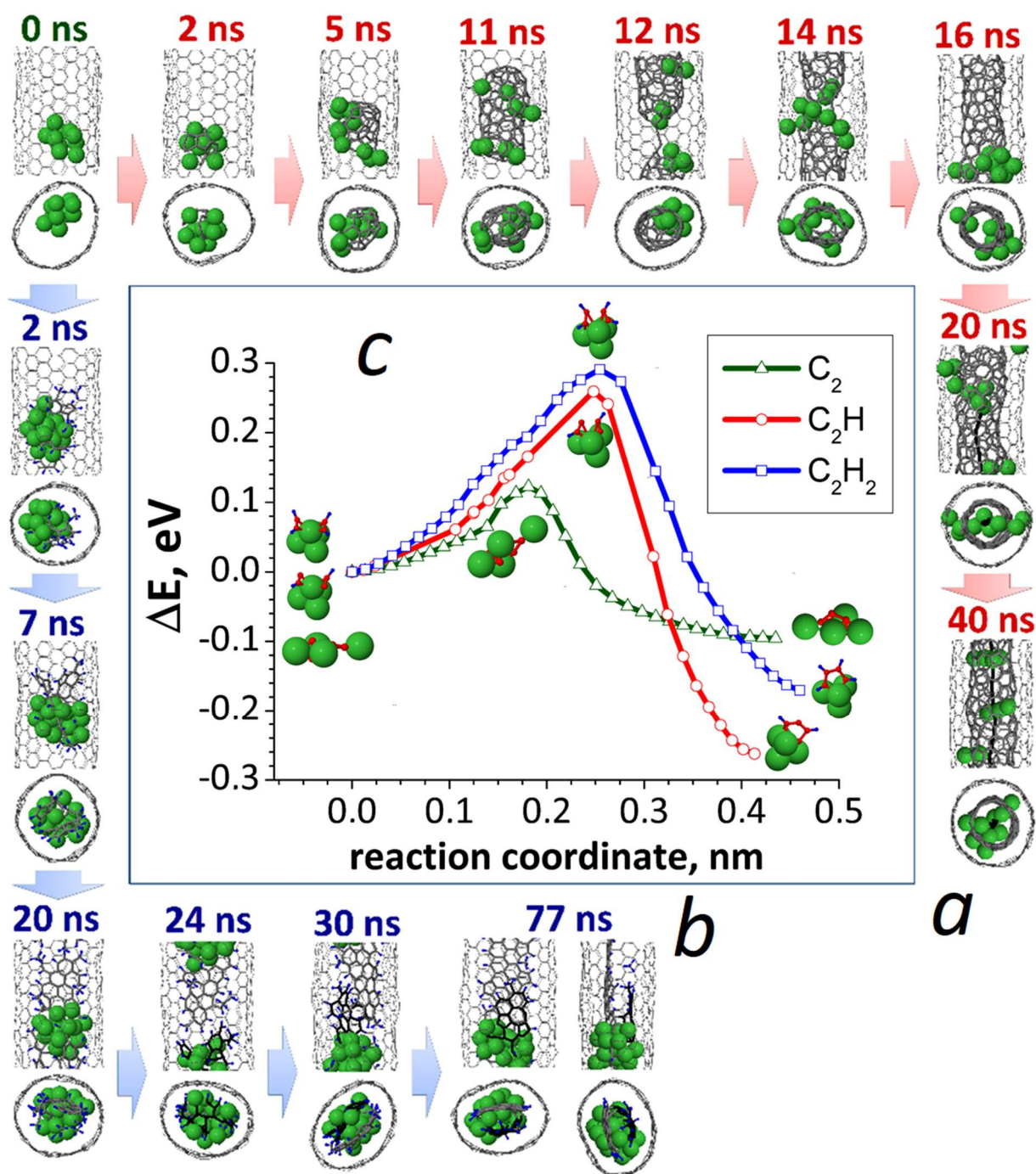


Figure 9. Catalyzed growth steps of different ECNs from C_x (a) and C_xH_y (b). Association/dissociation steps and activation barriers in the onset of Ni-assisted nucleation of carbon chain from C_2 , C_2H and C_2H_2 (c).

However, nanostructures consist of different chemical compounds and hence the cohesive energy is not a suitable parameter to compare the stability of those systems. Consequently, the relative stability by a molar (per atom) Gibbs free energy of formation δG for ECNs is estimate as follows:

$$\delta G = E - x_C \mu_C - x_H \mu_H - x_{Ni} \mu_M \quad (5)$$

where E is the cohesive energy per atom of the ECN. The molar fractions of carbon, hydrogen and metal (nickel) atoms in the structure are denoted by x_C , x_H and x_M , respectively, while μ_C , μ_H and μ_M denote the chemical potentials of the constituents. Here, μ_C and μ_M are chosen as the cohesive energy per atom of a single graphene sheet (-7.64 eV) and Ni bulk (-4.45 eV), respectively. The μ_H equals the binding energy per atom of the H₂ molecule (-2.36 eV).

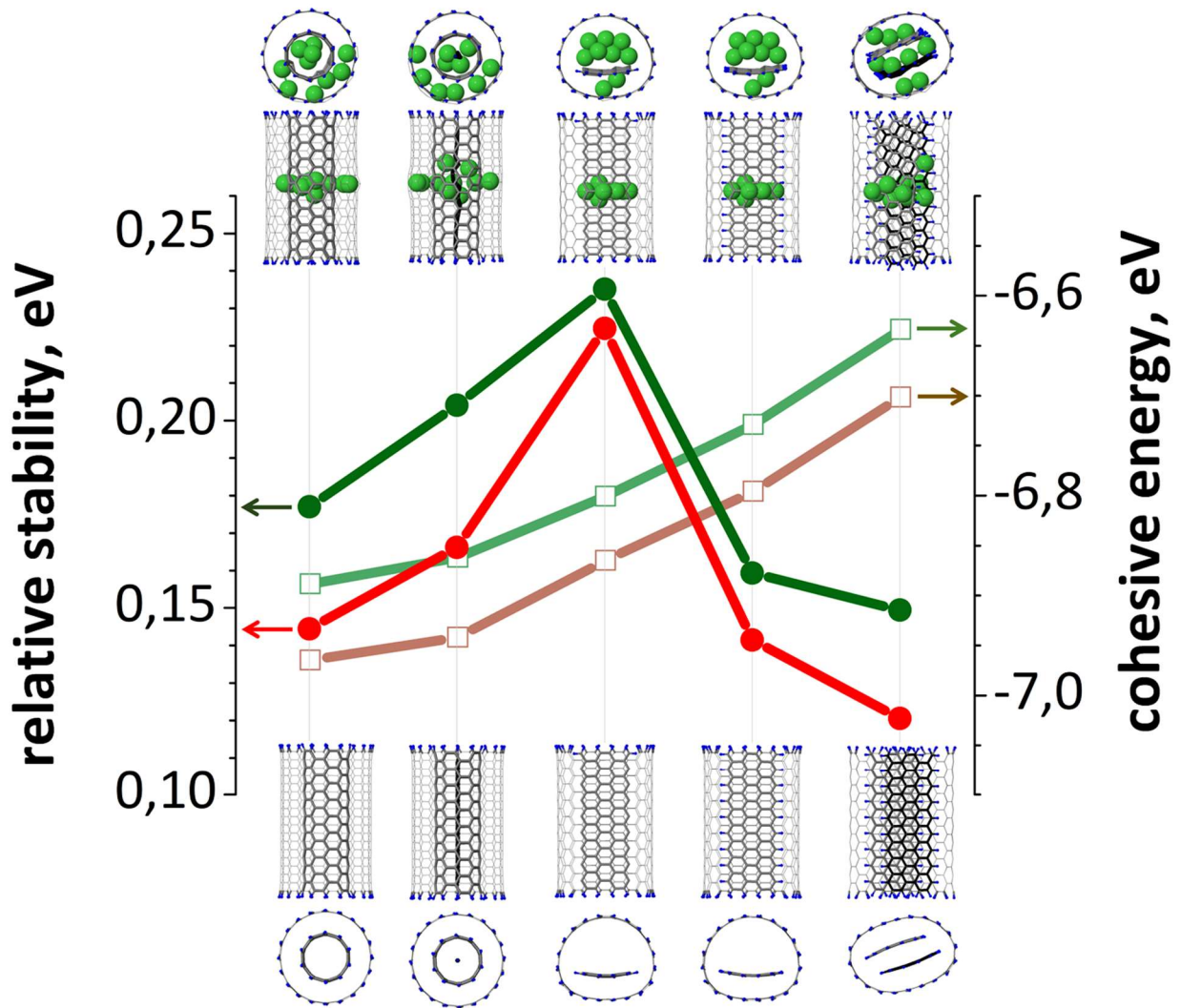


Figure 10. Relative stabilities (solid circles) and cohesive energies (open squares) for ECNs. Also, red and green colors are related to pure and metalated ECNs, respectively.

The δG calculations showed that H-GNR@SWNT and H-BGNR@SWNT are more stable than SWNT@SWNT and carbyne@DWNT, as shown in Fig. 10. It can

also be seen that GNR@SWNT is the least stable structure among the ECNs. This conclusion is confirmed by DFT calculations as well. Furthermore, the trend is identical for structures with metal atoms (solid green circles in Fig. 10). However, metal-containing ECNs are less stable than their bare counterparts for all cases and therefore a purification step would increase the stability of ECNs.

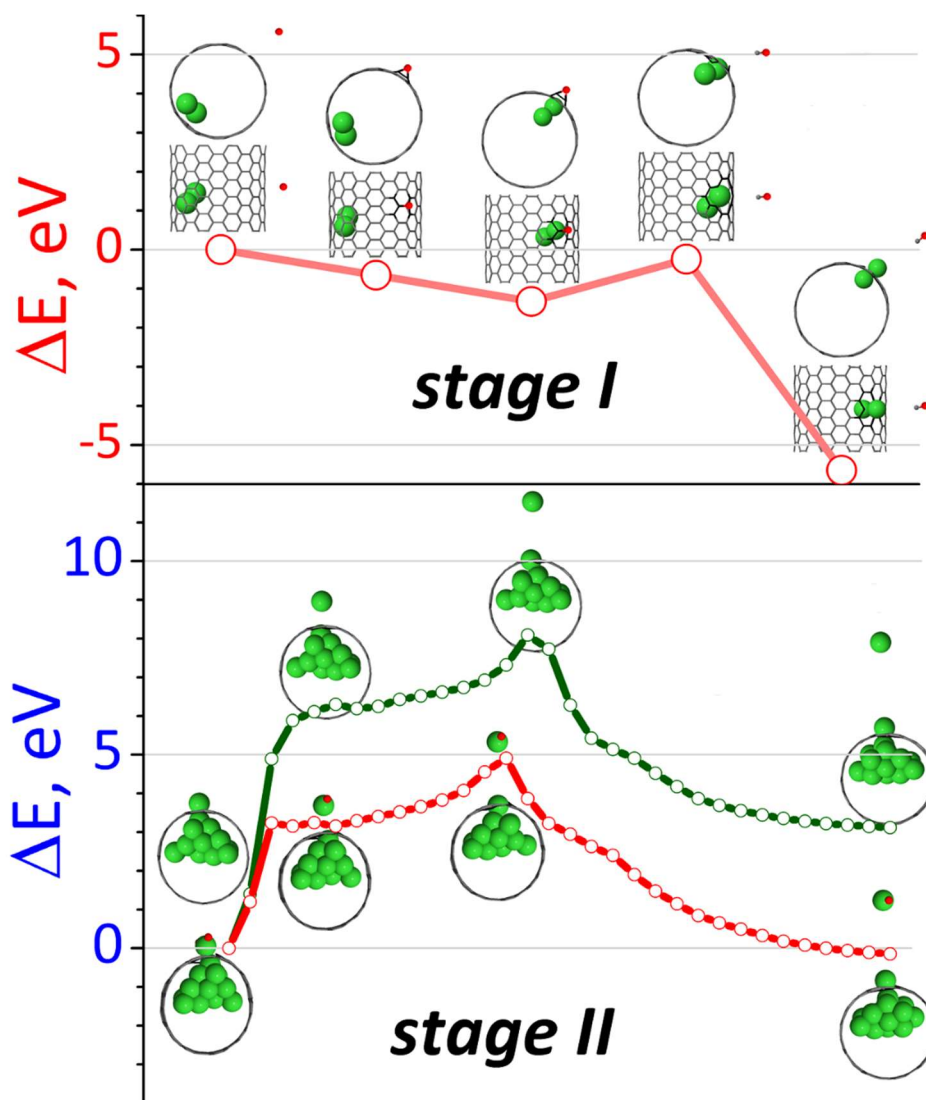


Figure 11. Two stages of the purification process. ΔE is the energy difference between the structure and its original structure.

Consequently, the purification of these structures using oxidation (Fig. 11) was studied. While oxidation-assisting purification experimentally reported, the purification mechanism was not clearly explained. To understand the purification mechanism in this work, the process was schematically demonstrated, dividing it into two stages: a hole formation of the SWNT surface and subsequent blocking (plugging) the hole by a Ni atom (stage I), and detaching of the plug (Ni) atom(s)

one-by-one (stage II). After the oxygen connection to the tube and a hole formation on the tube as well as Ni plugging to the hole, the system energy decreases up to -5.4 eV (Fig. 11a). It is indicated that a sequence of these intermediate processes is energetically favorable. The extraction of the plug Ni atom is endergonic (3.12 eV), while it becomes exergonic (-0.15 eV) when it is oxidized (Fig. 11b). Therefore, in the second stage, plugging Ni atom is oxidized and endohedral Ni atoms sequentially leave the tube, overcoming the energy barrier of about 4.0 eV. These two stages cycle until the tube releases all endohedral metal atoms.

The growth mechanisms of endohedral carbon chain, *viz.* carbyne inside (5,5)@(10,10) DWNT was also systematically studied. It was found that the role of both the metal (Ni) catalyst and the feedstock (i.e., C₂, C₂H and C₂H₂) is important to control the growth of different carbon chains, including Ni or H-terminated carbyne. The total (potential) energy of the carbon chain gradually decreases when the carbon concentration increases in the carbon chain. In particular, the change in the system energy per C addition is 6.42 eV, which is very close to the DFT values ranging between 5.77 eV and 7.67 eV for finite carbyne. Due to catalyst-feedstock competition (see Fig. 9c), twelve types of carbon chains, *viz.*, polyynes, cumulenes and polyenes chains with complete or partial termination by metal (Ni) or hydrogen atom(s) (as demonstrated in Fig. 12a) can be obtained. It is found that the length of the carbon chain relatively extends depending on the degree of hydrogenation of the chain, i.e., the average C-C bond in the chains for the growth from C₂, C₂H and C₂H₂ feedstocks are 0.13 nm, 0.134 nm and 0.14 nm, respectively. In particular, the obtained metal-terminated chain is cumulene-like (see structure 4 in Fig. 12a) with a bond distance (*r*) of about 0.13 nm, which is very close to the experimental value (0.131 nm) for the C-C bond length in a metalated carbyne. It is also found that the connection of the catalyst atom(s) or/and H atom(s) to the carbon chain can affect both its length and stability (Fig. 12b). While the length of Ni or H-terminated carbyne structures does not alter significantly, their relative potential energy decreases somewhat (see 1-4 in Fig. 12b). On the other hand, both length and stability of hydrogenated carbon chains terminated by either Ni/Ni (structures 4, 7-9, 12 in Fig. 12a) or Ni/H (structures 3, 6, 11 in Fig. 12a) or H/H (structures 2, 5, 10 in Fig. 12a) increase by increasing the H concentration in the chain (see 5-12 in Fig. 12b). Also, consecutive H addition leads the transformation of the chain structure from a “linear” cumulene/polyynes allotrope to a “zigzag” polyene structure.

Such additions do not only alter the morphology of the structures, they can change the electronic property of the obtained carbon chains as well. Fig. 12c indicates that the most prominent gap (1.25 eV) appears in case of a finite carbyne (structure 1). This value is close to *ab-initio* calculation results for confined carbon chains (~1.5 eV). When the ends of the carbyne chain are terminated by Ni atoms (structure 4), this prominent gap considerably decreases to 0.69 eV (-45%). Subsequently, this gap decreases further when H atoms are added along the carbyne chain. In particular, maximum gap widths for Ni-terminated carbyne with 2 H atoms (structure 7) and Ni-terminated carbyne with 8 H atoms (structure 12) are 0.62 eV (-50%) and 0.16 eV (-88%), respectively. Indeed, the figure demonstrates that the

overall gap widths significantly decrease when H atoms are added along the Ni-terminated carbyne chain.

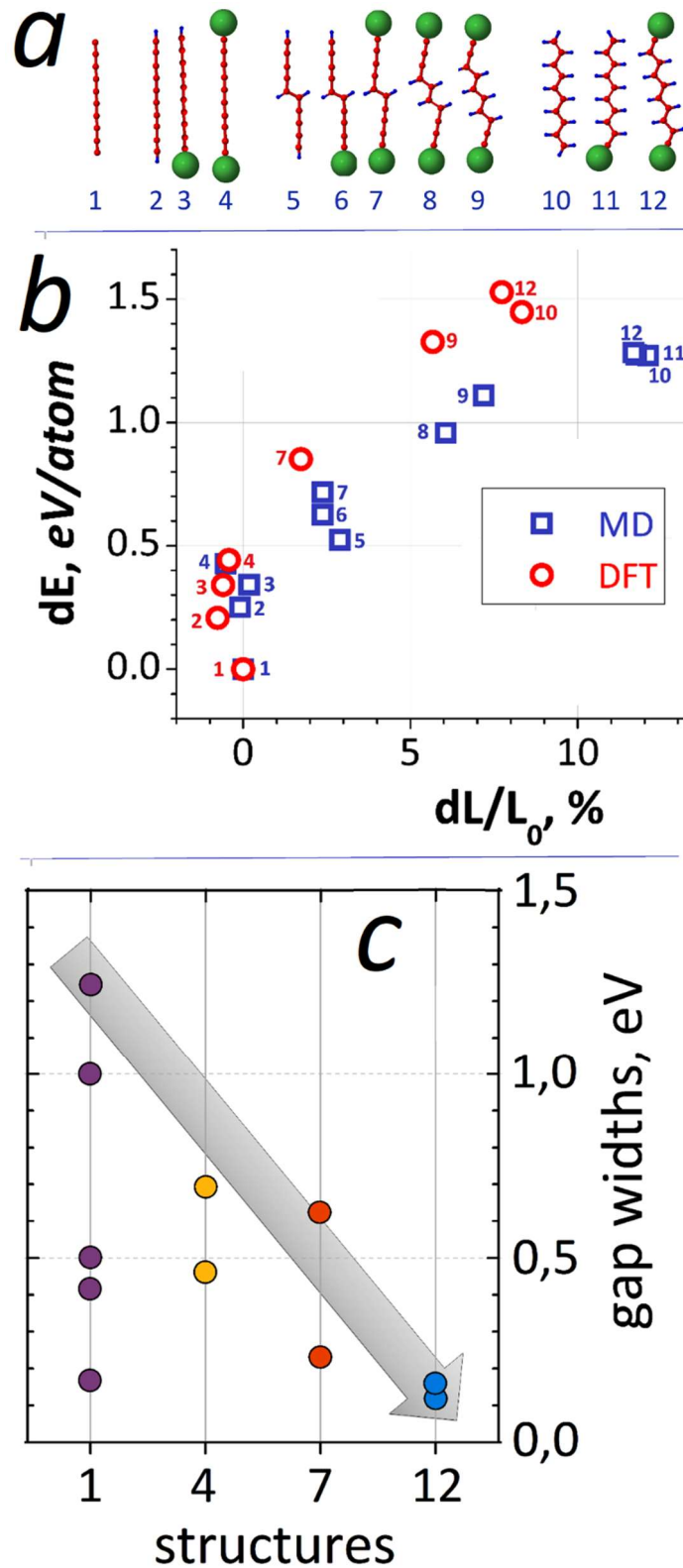


Figure 12. (a) Possible chain structures in the catalyzed growth; (b) dependence of the energy change on the relative extension of chain length; (c) gap dispersion in DOS for various carbon chains.

In addition, the electronic transport in partially hydrogenated carbyne and interface structures consisting of pristine and functionalized carbyne was carefully studied.

The study on the formation of catalyst nanoparticles and their support (or substrate) is provided in the fifth part of the work. In particular, to understand the underpinning nanoscale mechanisms in the plasma-based formation of Ni nanoclusters, a computational (MD/tfMC) approach with experimental support was employed.

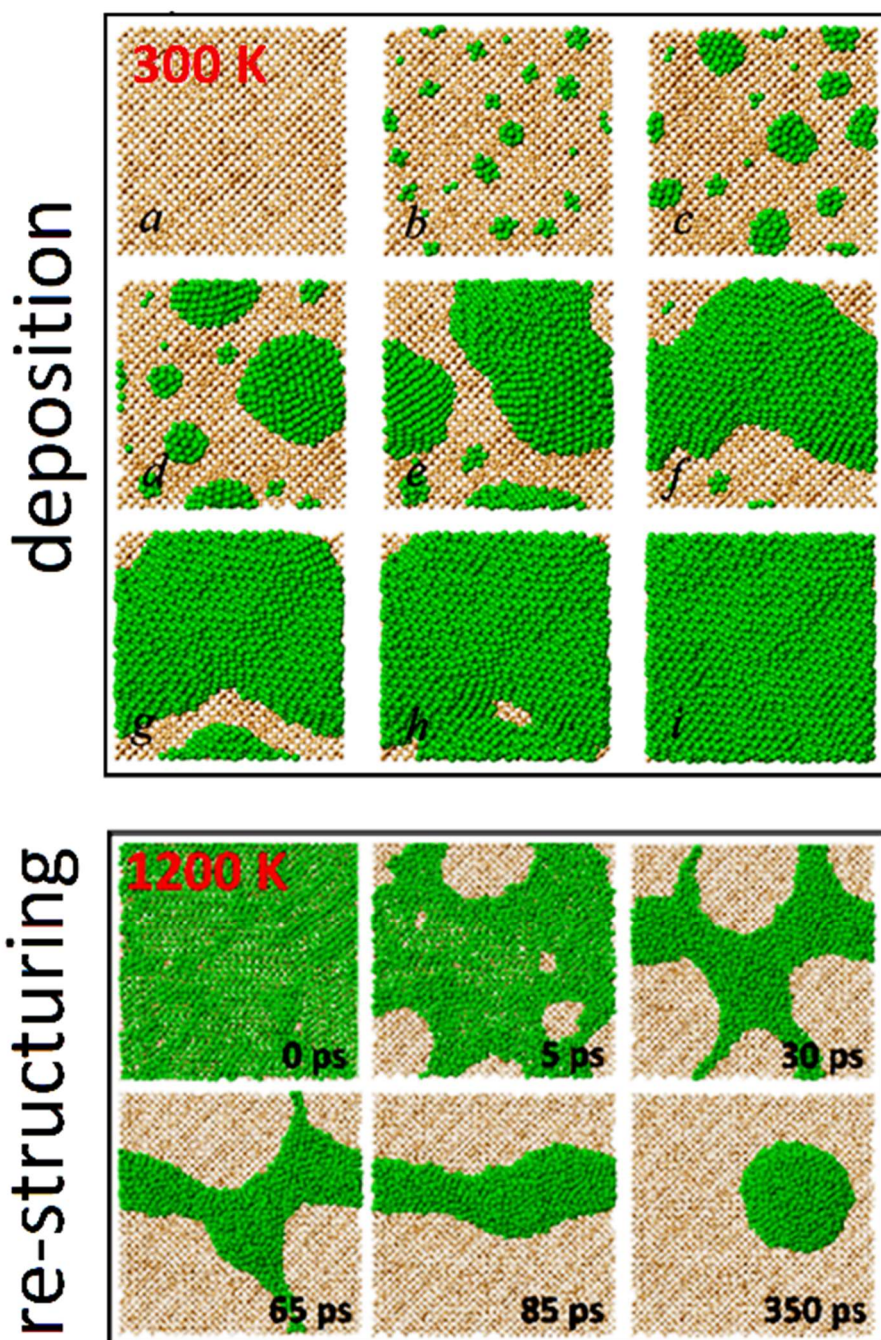


Figure 13. Ni deposition (*a*) and the re-structuring of thin Ni film (*b*) on Si(100) surface

First, the deposition of Ni atoms on Si single crystal, i.e., Ni-thin film growth through the Volmer–Weber (island) growth mode, was studied (Fig. 13, deposition). The obtained Ni film (with a thickness in the range of 0.3 nm - 1.2 nm) is amorphous and the surface roughness is low, in agreement with experimental observations. Then, re-structuring mechanism of the Ni thin film was studied to understand how Ni nanoparticles appear after the film annealing (Fig. 13, re-structuring). In particular, it was found that the fluidity of the Ni film increases even lower temperatures than the melting point (1728 K) due to the Gibbs–Tomson effect, i.e. the melting temperature depression in nanoscale systems, which is expressed as follows:

$$\Delta T(r) = \frac{2T_M\sigma_{SL}}{\rho_S\Delta Hr} \quad (6)$$

where T_M is the bulk melting temperature, σ_{SL} is the solid-liquid interfacial energy, ρ_S is the density of the solid, ΔH is the melting enthalpy and r is the radius of the particle. During the dewetting process, the structure breaks up or collapse easily due to the capillary effect, which can be explained by the Plateau–Rayleigh instability. According to this theory, the cylindrical fluid breaks up when its length (l) satisfies the condition $l > 2\pi r$, where r is the radius of the cylindrical fluid. In particular, the radius and length of the small cylindrical (fluid-like) structure in Fig. 13 (re-structuring), 65 ps are approximately 0.3 nm and 3.6 nm, respectively, and the break up condition is thus satisfied, which is shown in Fig. 13 (re-structuring), 85 ps.

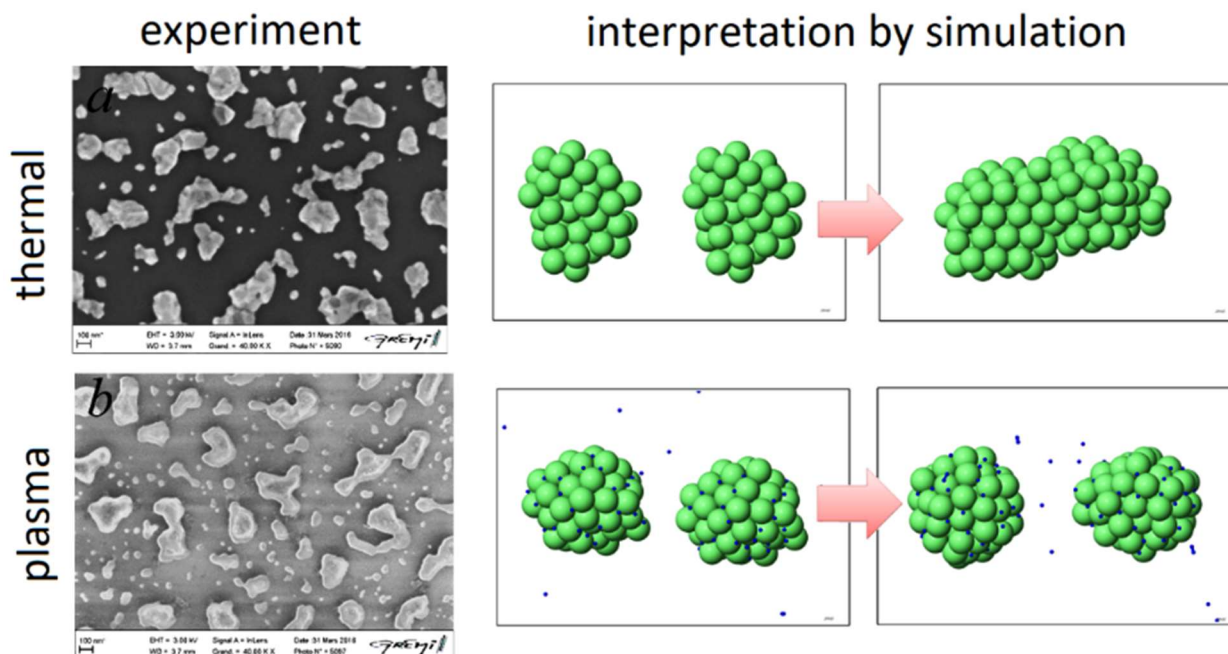


Figure 14. Formation of Ni nanoparticles (white) due to re-structuring of Ni thin film during thermal and plasma experiments. Simulation-based interpretation of the formation of small Ni nanoparticles (green). H atoms are in blue color.

It also found that the role of hydrogen plasma in the re-structuring of a Ni film and consequent appearance of Ni nanoclusters is very important and thus its careful control during these processes is essential. Especially, it was found that the fast hydrogenation can delay the sintering of the Ni powders (i.e., Ostwald ripening) and this leads to maintain nanoparticles longer on the support (silicon dioxide) surface. This conclusion can interpret an experimental observation that why very small Ni nanoparticles favorably appear during the re-structuring of ultrathin Ni film when H₂-plasma is applied (Fig. 14).

Besides Ni nanoclusters, the alteration of different facets of Au nanocube (Fig. 15a) was also studied using experimental-supported simulations. It was experimentally observed that carbon-containing Au(100) surface shrinks while its (111) surface area increases during the annealing process (Fig. 15b). MD simulations/calculations interpreted this phenomenon by the alteration of surface energies. The surface energy γ of the Au with different facets is calculated as follows:

$$\gamma = \frac{1}{2A} \left(E_{slab} - \frac{N_{slab}}{N_{bulk}} E_{bulk} \right) \quad (7)$$

where E_{slab} and E_{bulk} are potential energies of pure Au slab and bulk, respectively. N_{slab} and N_{bulk} are number of atoms in the slab and the bulk, respectively. A is the surface area of the slab. Subsequently, all Au facets are covered by a thin layer of amorphous carbon (*a*-C) with a thickness about 0.5 nm. The film density is about 2.4 kg/dm³, which is a close agreement with *ab-initio* calculation results (2.0-2.9 kg/dm³), albeit it is slightly high than an experimental value for a low-density amorphous carbon (~ 2.0 kg/dm³). The obtained *a*-C film contains 6% sp-C, 71% sp²-C and 23% sp³-C atoms, which is similar to the experimental amorphous C film deposited on a substrate, regarded as intermediate structure between graphite (consists from only sp²-C) and diamond (consists from only sp³-C) structures. The surface energy of Au slabs covered by *a*-C film is calculated as follows:

$$\gamma_a = \frac{1}{A} \left(E_{slab} - \frac{N_{slab}}{N_{bulk}} E_{bulk} \right) - \gamma \quad (8)$$

where E_{slab} and E_{bulk} are potential energies of Au slabs (excluding energy of *a*-C film) and Au bulk, respectively. γ is the surface energy of pure Au slab, which is calculated using (7).

Fig. 15c shows the calculated surface energies of pure (lines with solid squares) and *a*-C containing (lines with solid circles) Au(100), Au(110) and Au(111) surfaces at 0 K, 300 K, 600 K and 900 K, respectively. At 0 K, the surface energies are 1.27 J/nm², 1.21 J/nm² and 1.06 J/nm² for the cases of pure Au(110), Au(100) and Au(111) surfaces, respectively, and such ordering in surface energy agrees with both experimental and MD/DFT results (i.e., $\gamma(110) > \gamma(100) > \gamma(111)$).

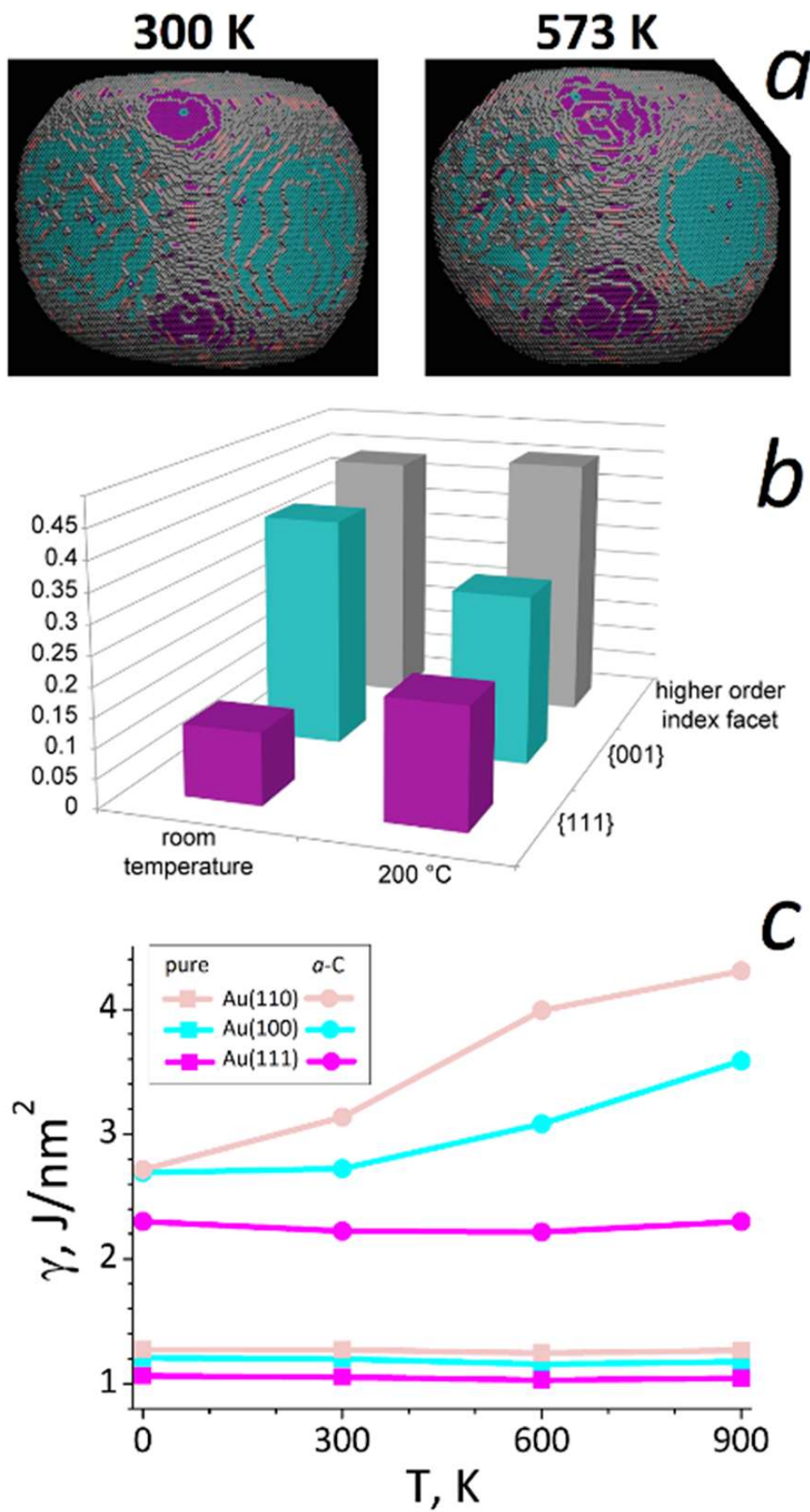


Figure 15. (a) Changes of facets of Au nanocube: (b) experimental evaluation and (c) its interpretation by surface energies.

Also, the energy value for the $\{111\}$ facet is close agreement with experimental values in the range of 1.1-1.5 J/nm². The results indicate that the surface energy of pure Au surfaces does not depend on the temperature lower than the melting point (~ 1350 K), i.e., $\gamma(\text{ijk}) (T < T_{\text{melt}}) = \text{const}$. When Au surface is covered by *a*-C film, however, the surface energy increases significantly ($\gamma(\text{ijk}) < \gamma_a(\text{ijk})$) due to the surface degradation. The results show that the Au(111)-*a*-C structure keeps surface stability at higher temperatures as well, i.e., $\gamma_a(111) (T < T_{\text{melt}}) \approx \text{const}$, albeit its surface energy is (about 2.2 times) higher than the energy of pure Au(111) surface. However, other *a*-C containing structures lose their stability by increasing a surface temperature. In spite of the surface stability on Au(100)-*a*-C structure at room temperature, i.e., $\gamma_a(100) (T \leq 300\text{K}) \approx \text{const}$, the energy gradually increases by increasing a surface temperature. The largest changes, however, in surface energy corresponds to the Au(110) surface with *a*-C film among of all Au structures, albeit its value at 0 K is very close to the value of Au(100)-*a*-C. In overall, these results interpreted abovementioned experimental observation. Also, it was found that (111) facet of the nanocube is favorable catalyzes the nucleation of a graphene rather than other surfaces at low temperatures due to its stability.

Finally, it was discussed about a support material, i.e., amorphous SiO₂ film (*a*-SiO₂) for aforementioned nanocatalyst particles. In particular, the mechanisms of Si nano-oxidation were theoretically and experimentally investigated in order to obtain *a*-SiO₂. Unfortunately, traditional thermal growth of SiO₂ on a planar Si surface does not allow one to obtain such high quality ultrathin oxide due to either the high oxygen diffusivity at high temperature or the very low sticking ability of incident oxygen at low temperature. Two recent techniques, both operative at low (room) temperature, have been put forward to overcome these obstacles: (i) hyperthermal oxidation of planar Si surfaces, and (ii) thermal or plasma-assisted oxidation of nonplanar Si surfaces. In this work, these two selected Si nano-oxidation and subsequent ultrathin (<2 nm) SiO₂ formation processes are carefully studied by atomic-scale simulations and compared to both hyperthermal and thermal oxidation experiments, as well as to well-known models of thermal oxidation, including the Deal–Grove, Cabrera–Mott, and Kao models and several alternative mechanisms. To prevent energy-induced damage, the incident energy of oxygen species is preferentially chosen in the range of 1–5 eV in hyperthermal oxidation of planar Si surfaces. The hyperthermal growth mechanism shows two growth modes, which are not observed in the traditional thermal oxidation, nor theoretically considered by already existing models. In these modes, the oxide thickness depends either on (1) the kinetic energy of the incident oxygen species if the growth temperature is below the transition temperature ($T_{\text{trans}} = 600$ K), or (2) on both the incident energy and the growth temperature if the growth temperature is above T_{trans} . Below T_{trans} , the oxygen mobility (diffusivity) is significantly reduced due to interfacial stresses in the SiO_x region, allowing one to control the thickness of ultrathin *a*-SiO₂.

Alternatively, control over such ultrathin amorphous oxide can also be obtained by thermal or plasma-assisted oxidation of small Si nanowires. In the self-

limiting oxidation at low temperature, partially oxidized nanostructures are obtained due to curvature and temperature dependent stresses at the $c\text{-Si}|a\text{-SiO}_2$ interface. In both oxidation cases, the type of oxygen species and their fluence (or flux) can affect the oxide thickness as well, besides the energy and temperature effects. The obtained oxide structure is amorphous, whereas the structure contains some intrinsic defects, such as O peroxy linkages and Si-epoxide bonds, which are also observed in thermal oxidation experiments.

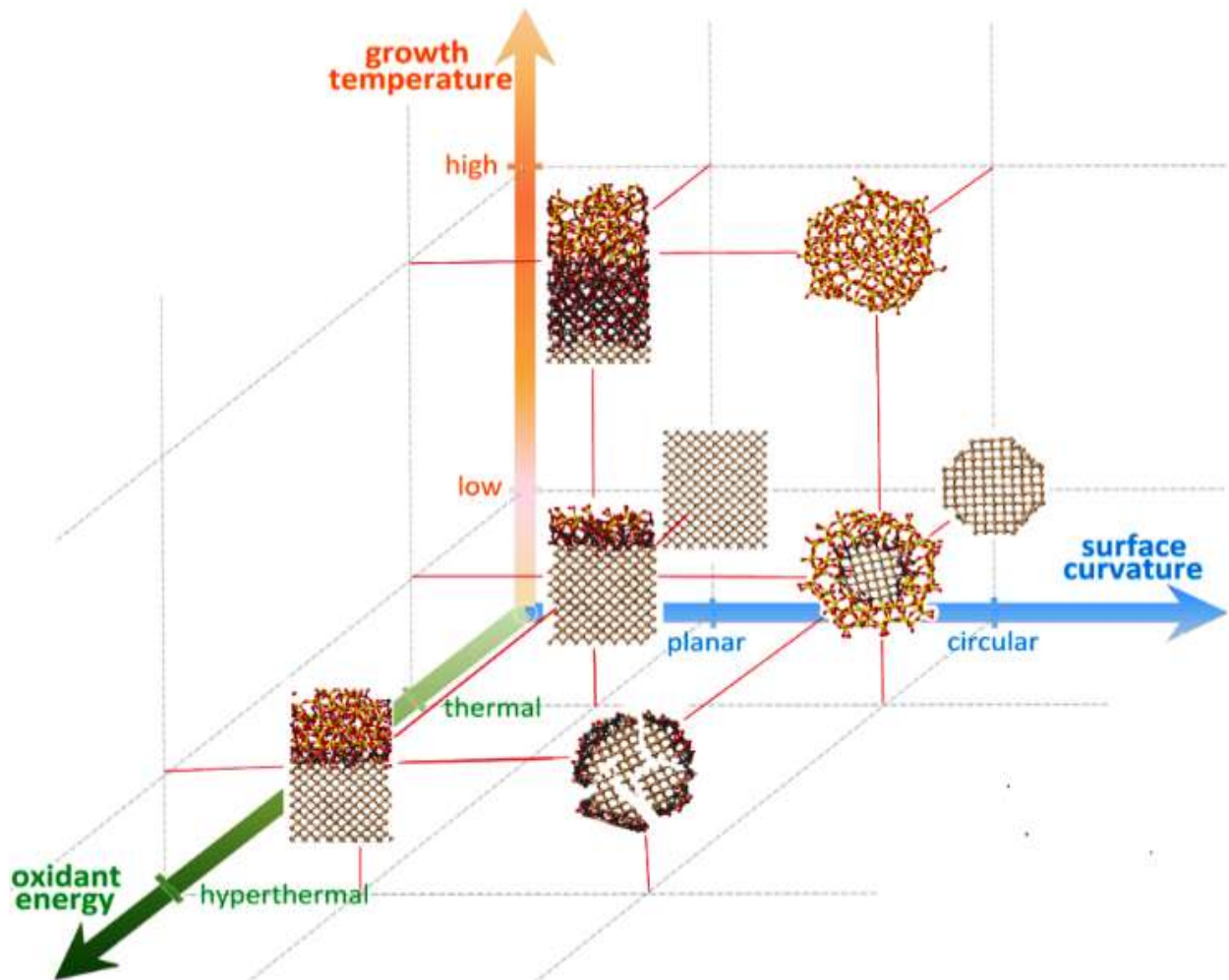


Figure 16. Dependence of the $a\text{-SiO}_2$ thickness on the three growth parameters.

In general, the results strongly indicated that the scaling of the ultrathin thickness of $a\text{-SiO}_2$ is possible by accurately tuning the oxidant energy, the growth temperature, and the surface curvature (Fig. 16).

CONCLUSIONS

Based on the results of fundamental research, computer modeling has been shown to be one of the main directions for the study of controlled selective synthesis of new carbon nanostructures. In particular, we can conclude from the simulation-based studies as follows:

1. The careful choice of the growth feedstock (such as hydrocarbon and oxygen-containing hydrocarbons) allows preferable carbon contributor to be selectively incorporated into a growing tube, contributing to controlled CNT wall, diameter and chirality.

2. The k -coefficient was introduced to characterize the dehydrogenation degree and it leads to distinguish sub-stages in CNT nucleation from hydrocarbon C_xH_y precursors. In addition, the dependence of the SWNT growth rate and the control of the wall number to this coefficient was demonstrated.

3. Prior to the completely etching/removal, carbon cap or tube transforms to different intermediate carbon nanostructures, including a carbon cage (or fullerene), a nanosheet (or graphene) and a polyynes chain (or carbyne).

4. The γ -angle (the angle between ortho HC-CH bond and the tube chirality vector), in addition to the nanotube curvature and its electronic structure, which explains the etching onset of SWNTs with certain chirality in H_2 -plasma. It was found that the etching probability of semiconductor SWNTs strongly depends on the minimum γ -angle and this phenomenon was confirmed by experimental observations.

5. The selective growth of encapsulated and metalated tube or ribbon is respectively determined by a catalyst or feedstock domination in their competition.

6. The electronic band gap in the Ni-terminated carbyne can be tuned by steering the H concentration along the chain. In particular, an increase in the hydrogen concentration leads to a decrease the band gap of carbyne.

7. Metalated encapsulated carbon nanostructures were found less stable than metal-free carbon nanostructures. Consequently, oxidation can assist to purify encapsulated (metalated) carbon structure from metal atoms in order to obtain a stable counterpart.

8. Hydrogenation assists to keep the size of catalyst nanoparticles due to restructuring of ultrathin Ni film in H_2 -plasma.

9. The scaling of the ultrathin thickness of the catalyst support like amorphous silica a - SiO_2 is possible by accurately tuning the oxidant energy, the growth temperature, and the surface curvature.

10. The interpretation of several important experimental observations/evidences on the base of the obtained simulations results leads to reduce the gap between simulation and experiment. In particular, the following experimental observations were successfully interpreted: (i) intermediate carbon protrusions during SWNT nucleation; (ii) low/high growth rate in C_xH_y -based CNT growth; (iii) nucleation onset of few-wall CNTs; (iv) The role of feedstock in SWNT and DWNT growth; (v) necking and broadening of the tube diameter depending on the feedstock; (vi) SWNT growth termination; (vii) the maximum coverage degree

of SWNT surface by H atoms; (viii) preferable etching of metallic SWNTs and selective etching of semiconducting SWNTs using H₂ plasma; (ix) appearance of uniform and ultra-small Ni nanoparticles in H₂ plasma; (x) facet alteration in carbonized Au nanocubes; (xi) shrinking of the Si/SiO₂ interface by growth temperature, etc.

In general, the collaboration between experiment and simulation leads to the creation and improvement of a new generation of devices based on carbon nanostructures. This, in turn, will lead to significant shifts in the fields of materials science, molecular physics, electronics and instrumentation (or device manufacturing).

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02/30.12.2019.FM.65.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ
ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**АНТВЕРПЕНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ (БЕЛЬГИЯ)
ИНСТИТУТ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

ХАЛИЛОВ УМЕДЖОН БОЙМАМАТОВИЧ

**СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР
НА МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ**

**01.04.03 – Молекулярная физика и теплофизика
(физико-математические науки)**

ПРЕЗЕНТАЦИЯ

**на соискание ученой степени доктора физико-математических наук (DSc)
на основании статей, опубликованных в научных журналах с импакт-фактором 1,0 и
выше, и включенных в международные научные базы данных
(без защиты диссертации)**

(степень доктора философии (PhD) утверждена в 2013 году)

ТАШКЕНТ – АНТВЕРПЕН – 2020

Тема исследования (DSc) зарегистрирована под номером B2020.3.DSc/FM159 в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Работа проводилась в Университете Антверпена и Институте ионно-плазменных и лазерных технологий.

Научный консультант: **Мирзаев Сирожиддин Зайниевич**
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Бахрамов Сагдулла Абдуллаевич**
доктор физико-математических наук, профессор
академик Академии наук Республики Узбекистан

Кутлиев Учкун Отабоевич
доктор физико-математических наук

Ясуши Шибута
Профессор
Университет Токио (Япония)

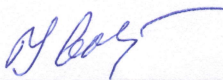
Ведущая организация: **ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ АН РУз**

Презентация состоится «02» 12 2020 г. в 14:00 часов на заседании Научного совета DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 при Институте ионно-плазменных и лазерных технологий (адрес: 100125, г. Ташкент, ул. Дурмон йўли 33.Тел./факс: (99871) 262-32-54, e-mail: info@iplt.uz).



Х.Б. Ашуров
Председатель Научного совета
по присуждению ученых степеней
д.т.н., профессор

И.Дж. Ядгаров
Ученый секретарь Научного совета
по присуждению ученых степеней
д.ф.-м.н.


Б.Е. Умирзаков
Председатель научного семинара при Научном совете
по присуждению ученых степеней
д.ф.-м.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация презентации)

Актуальность и востребованность темы исследования. Одной из самых актуальных проблем физики конденсированного состояния и материаловедения является получение новых углеродных наноматериалов с уникальными свойствами, а так же нахождение путей ее достижения в ходе синтеза. Потому что, физические и химические характеристики углеродных наноматериалов изученные экспериментально, такие как превосходная механическая прочность, высочайшая теплопроводность, необычайная электропроводность, баллистическая квантовая проводимость при комнатной температуре значительно увеличивают коммерческий интерес во всем мире.

Поскольку наноструктуры, состоящие из углеродных наноструктур с такими уникальными свойствами, считаются основной альтернативой традиционным микроструктурам и устройствам на основе кремния, особое внимание во всем мире уделяется исследованиям селективного синтеза этих структур на молекулярном уровне. Хотя экспериментальные методы предоставляют информацию о широком спектре процессов, включая зародышеобразование, катализ, адсорбцию, фазовые переходы и т. д., происходящих во время формирования структуры, получение информации о ключевых промежуточных процессах на стадиях синтеза происходит в наносекундном масштабе все еще не полностью доступны. Поэтому методы компьютерного моделирования в настоящее время пытаются использовать одновременно с экспериментальными методами. Моделирование синтеза наноразмерных структур широко используется для детального понимания природы необычных процессов при зарождении и росте наноструктур. По результатам моделирования были найдены критерии образования некоторых углеродных наноструктур (УНС), таких как графен и углеродные нанотрубки (УНТ). Хотя такие методы успешно интерпретировали некоторые экспериментальные наблюдения и объяснили лежащие в основе механизмы синтеза, остается разрыв между моделированием и экспериментами, касающимися манипуляции с селективным синтезом. Чтобы сократить этот разрыв, многие ведущие научные группы мира в настоящее время работают над совместными экспериментами и моделированием по многим актуальным вопросам, включая селективный синтез углеродных наноструктур, таких как углеродные нанотрубки, графеновые наноленты и карбины.

Хотя Республика Узбекистан уделяет особое внимание таким исследованиям на основе сотрудничества в области материаловедения, электроники и молекулярной физики, исследования по селективному синтезу наноструктур находятся на начальной стадии. Таким образом, целесообразно расширить исследования в таких молодых и перспективных областях, как физика и химия наночастиц, а также компьютерное моделирование физических и химических процессов. В частности, одной из ключевых задач

производства устройств на основе нанотехнологий завтрашнего дня является развитие наших знаний в области управления синтезом различных углеродных наноструктур и передача полученного опыта нашему молодому поколению. Эти фундаментальные исследования играют важную роль в развитии науки в нашей стране. Данное докторское исследование в определенной степени послужит выполнению задач, поставленных Указом Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № ПФ-4947 «О стратегии Действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан на 2017–2021 годы» и в Резолюции № РР-3855 от 14 июля 2018 года «О дополнительных мерах по повышению эффективности коммерциализации результатов научно-технической деятельности», а также изложенных в других нормативных актах, касающихся этой деятельности.

Целью исследования является изучение управляемых механизмов селективного синтеза новых углеродных наноструктур с определенными свойствами на молекулярном уровне и, следовательно, разработка метода возможного управления структурой их с использованием современных методов моделирования.

Объектом исследования являются наночастицы катализатора Ni (или Au), углеродсодержащие частицы, такие как углеводородные C_xH_y и кислородсодержащие углеводородные $C_xH_yO_z$, а также H_2 и O_2 молекулы или H и OH радикалы, Al, Si и SiO_2 поверхности и так далее.

Предметом исследования являются явления и процессы (в том числе промежуточные процессы) в управляемом селективном синтезе новых углеродных наноструктур.

Научная новизна исследования:

впервые было показано, что образование трех различных поставщиков углерода, а именно: поверхностный углерод, диффузионный углерод (просачивающийся в катализатор) и углерод в газообразной среде (предварительно протравленных), сильно зависит от типа углеродного (углеводородного) газа;

впервые было показано, что степень дегидрирования системы (определяемая коэффициентом k) позволяет выделить промежуточные этапы на стадии инкубации углеродных нанотрубок (УНТ);

экспериментально было установлено, что появление параллельных углеродных наностен объясняет первый шаг в развитии многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ);

показано, что вероятность зарождения УНТ с низкими слоями (стенками) за счет эффекта очистки кислорода помогает понять результаты загадочного (головоломного) эксперимента;

впервые было обнаружено, что обратная зависимость диаметра трубки (то есть расширения или сжатия одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ)) от скорости добавления поставщиков углерода объясняет

экспериментальные данные (наблюдения) как альтернативу результатам исследований, основанных на других методах моделирования;

было обнаружено, что крышка ОУНТ последовательно преобразуется в углеродную клетку (включая фуллерен), углеродную наноленту (включая графен) и полииновые цепи (включая карбин) до полного травления;

впервые было обнаружено, что вероятность травления ОУНТ с H_2 -плазмой зависит от γ -угла, то есть угла между орто-связью $HC-SH$ и вектором хиральности;

было обнаружено, что селективный рост нанотрубки или графена внутри ОУНТ определяется скоростью превращений цепочка-кольцо-крышка соответственно;

впервые было обнаружено, что ширину запрещенной зоны в Ni -концевом карбине можно настроить путем контроля концентрации H вдоль цепи;

было обнаружено увеличение стабильности капсулированных углеродных наноструктур за счет удаления металлических (каталитических) наночастиц внутри ОУНТ в результате очистки на основе окисления;

впервые было показано, что гидрирование наночастиц катализатора позволяет им сохранить свой объем в среде H_2 -плазмы;

впервые было оценено, что можно контролировать ультратонкую толщину $\alpha-SiO_2$ (в качестве подложки катализатора) путем точной настройки энергии окислителя, температуры роста и кривизны поверхности.

Внедрение результатов исследований. Основным применением результатов исследований является применение этих результатов в других экспериментальных и вычислительных исследованиях, а также цитирование и обсуждение в обзорах, а также интерпретация или описание экспериментальных и вычислительных результатов около 130 научных работ, опубликованных в журналах с высокими импакт-факторами (ИФ) в соответствии с научной базой данных Web of Science:

рост углеродных нанотрубок из углеводородов, появление вертикального графенового слоя, эффект гидрирования и другие молекулярные доказательства для зародышеобразования УНТ зависящего от углеродного газа были использованы при интерпретации и описании результатов в [*Chem. Rev.* 2020; 120: 2693 (ИФ=54,301), *Mater. Today* 2018; 21: 845 (ИФ=24,372), *ACS Nano* 2018; 12: 11756 (ИФ=13,903), *J. Catal.* 2017; 349: 149 (ИФ=7,723), *Carbon* 2016; 107: 171 (ИФ=7,466) and *J. Phys. Chem. Lett.* 2015; 6: 2232 (ИФ =7,329)];

плазменный рост и травление УНТ, а также влияние неуглеродных частиц в селективном синтезе углеродных нанотрубок были проанализированы и рассмотрены в [*Mater. Horiz.* 2018; 5: 765 (ИФ=14.356), *Chem. Sci.* 2017; 8: 7160 (ИФ=9.556), *Carbon* 2018; 137: 527 (ИФ=7.466) and *Int. J. Hydrog. Energy* 2020; 45: 15302 (ИФ=4.084)];

результаты, связанные с образованием наночастиц катализатора (металла) и материала носителя катализатора (подложки) с использованием нанooksисления, широко обсуждались в [*ACS Nano* 2019; 13: 3005 (ИФ=13.903), *Phys. Rev. Lett.* 2017; 118: 1 (ИФ=9.227), *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2020; 208: 1 (ИФ=6.019), *Appl. Surf. Sci.* 2020; 505: 1 (ИФ=5.155), *Fuel* 2017; 210: 1 (ИФ=5.128), *J. Phys. Chem. C* 2020; 124: 1932 (ИФ=4.309), *Cryst. Growth Des.* 2015; 15: 3105 (ИФ=4.153), *Phys. Rev. B* 2019; 100: 1 (ИФ=3.736), *Plasma Process. Polym.* 2017; 14: 1 (ИФ=3.173); *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018; 51: 1 (ИФ=2.829), *J. Appl. Phys.* 2014; 116: 1 (ИФ=2.328) and *J. Nanomater.* 2016; 2016: 1 (ИФ=2.233)].

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
LIST OF PUBLISHED WORKS
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

I бўлим (I часть; I part)

1. Khalilov U., Neyts E.C. Mechanisms of selective nanocarbon synthesis inside carbon nanotubes // Carbon, 2020. -vol.: 171C, Issue: 1, -pp.: 72-78, DOI: 10.1016/j.carbon.2020.08.060 (№ 1. Web of Science; IF=8.821).
2. Khalilov U., Vets C., Neyts E.C. Catalyzed growth of encapsulated carbyne // Carbon, 2019. -vol.: 153, Issue: 1, -pp.: 1-5, DOI: 10.1016/j.carbon.2019.06.110 (№ 1. Web of Science; IF=7.466).
3. Khalilov U., Vets C., Neyts E.C. Molecular evidence for feedstock-dependent nucleation mechanisms of CNTs // Nanoscale Horizons, 2019. -vol.: 4, Issue: 3, -pp.: 674-682, DOI: 10.1039/c8nh00323h (№ 1. Web of Science; IF=9.095).
4. Khalilov U., Bogaerts A., Neyts E.C. Atomic-scale mechanisms of plasma-assisted elimination of nascent base-grown carbon nanotubes // Carbon, 2017. -vol.: 118, Issue: 1, -pp.: 452-457, DOI: 10.1016/j.carbon.2017.03.068 (№ 1. Web of Science; IF=7.082).
5. Khalilov U., Bogaerts A., Hussain S., Kovacevic E., Brault P., Boulmer-Leborgne C., Neyts E.C. Nanoscale mechanisms of CNT growth and etching in plasma environment // Journal of Physics D: Applied Physics, 2017. -vol.: 50, Issue: 18, -pp.: 1-9, DOI: 10.1088/1361-6463/aa6733 (№ 1. Web of Science; IF=2.373).
6. Khalilov U., Bogaerts A., Neyts E.C. Towards the Understanding of Selective Si Nano-oxidation by Atomic Scale Simulations // Account of Chemical Research, 2017. -vol.: 50, Issue: 4, -pp.: 796-804, DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00564 (№ 1. Web of Science; IF=20.955).
7. Khalilov U., Bogaerts A., Xu B., Kato T., Kaneko T., Neyts E.C. How the alignment of adsorbed ortho H pairs determines the onset of selective carbon nanotube etching // Nanoscale, 2017. -vol.: 9, Issue: 4, -pp.: 1653-1661, DOI: 10.1039/c6nr08005g (№ 1. Web of Science; IF=7.233).
8. Khalilov U., Yusupov M., Bogaerts A., Neyts E.C. Selective Plasma Oxidation of Ultrasmall Si Nanowires // Journal of Physical Chemistry C, 2016. -vol.: 117, Issue: 19, -pp.: 9819–9825, DOI: 10.1021/jp400433u (№ 1. Web of Science; IF=4.536).
9. Khalilov U., Bogaerts A., Neyts E.C. Atomic scale simulation of carbon nanotube nucleation from hydrocarbon precursors // Nature Communications, 2015. -vol.: 6, Issue: 1, -pp.: 1-7, DOI: 10.1038/ncomms10306 (№ 1. Web of Science; IF=11.329).

10. Dumpala S., Broderick S.R., Khalilov U., Neyts E.C., van Duin., A.C.T., Provine J., Howe R.T., Rajan K. Integrated atomistic chemical imaging and reactive force field molecular dynamic simulations on silicon oxidation // *Applied Physics Letters*, 2015. -vol.: 106, Issue: 1, -pp.: 1-5, DOI: 10.1063/1.4905442 (№ 1. Web of Science; IF=3.142).
11. Khalilov U., Bogaerts A., Neyts E.C. Microscopic mechanisms of vertical graphene and carbon nanotube cap nucleation from hydrocarbon growth precursors // *Nanoscale*, 2014. -vol.: 6, Issue: 15, -pp.: 9206-9214, DOI: 10.1039/c4nr00669k (№ 1. Web of Science; IF=7.394).
12. Khalilov U., Pourtois G., Huygh S., van Duin., A.C.T., Neyts E.C., Bogaerts A. New Mechanism for Oxidation of Native Silicon Oxide // *Journal of Physical Chemistry C*, 2013. -vol.: 117, Issue: 19, -pp.: 9819–9825, DOI: 10.1021/jp400433u (№ 1. Web of Science; IF=4.835).
13. Schoeters B., Neyts E.C., Khalilov U., Pourtois G., Partoens B. Stability of Si Epoxide Defects in Si nanowires: A Mixed Reactive Force Field/DFT Study // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013. -vol.: 15, Issue: 36, -pp.: 15091-15097, DOI: 10.1039/c3cp51621k (№ 1. Web of Science; IF=4.198).

II бўлим (II часть; II part)

14. Khalilov U., Mirzaev S. Nanoscale simulations of the synthesis of novel carbon nanostructures // *Доклады Академии наук.-Ташкент*, 2020. - №3, -с.17-22 (01.00.00. №5).
15. Khalilov U., Neyts E.C. Role of growth species in carbon nanotube nucleation: MD/MC study // *International Conference of Computational Methods in Science and Engineering*, May 1-5, 2019, Program, p. 8, invited talk, Rhodes, Greece.
16. Khalilov U., Neyts E.C. Plasma-assisted etching of nascent CNTs // *19th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials (NT 18)*, July 15-20, 2018, Book of abstracts, p. 270, poster presentation (PO046), Beijing, China.
17. Khalilov U., Neyts E.C. Effect of growth species on the onset of CNT growth // *19th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials*, July 15-20, 2018, Book of abstracts, p. 269, poster presentation (PO045), Beijing, China.
18. Khalilov U., Neyts E.C. Nanoscale mechanisms of plasma-based nucleation of carbon nanostructures // *Energy Materials and Nanotechnology Greece Meeting*, May 14-18, 2018, Program and Book of abstracts, p. 17-18, invited talk (A20), Heraklion-Crete, Greece.
19. Khalilov U., Neyts E.C. Atomic-scale simulations of hydrocarbon effects in the nucleation of carbon nanotubes // *28th International Conference on Diamond and*

- Carbon Materials, September 3-7, 2017, Program, p. 4, oral presentation (O7B.2), Gothenburg, Sweden.
20. Khalilov U., Bogaerts A., Neyts E.C. The role of hydrogen in the plasma modification of nanostructures // “iPlasmaNano-VIII” 8th International Conference on Plasma Nanoscience, July 2-6, 2017, Program and Book of abstracts, p. 42, poster presentation, Antwerp, Belgium.
 21. Khalilov U., Neyts E.C. Effect of plasma species in CNT nucleation and etching // Guadalupe VIII workshop - Workshop on Nucleation and Growth Mechanisms of Single Wall Carbon Nanotubes, April 21-25, 2017, Program and Book of abstracts, p. 43, invited poster presentation, Texas, United States.
 22. Khalilov U., Neyts E.C. Understanding the onset of CNT growth by hybrid MD/MC simulations // 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, August 7-13, 2016, Program and Book of abstracts, p. 181-182, poster presentation (H30), Vienna, Austria.
 23. Khalilov U., Xu B., Kato T., Kaneko T., Neyts E.C. Stress as decisive parameter in the selective hydrogen etching of SWNTs // 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, August 7-13, 2016, Program and Book of abstracts, p. 178, poster presentation (H24), Vienna, Austria.
 24. Khalilov U., Bogaerts A., Neyts E.C. Understanding the importance of hydrogen in catalyzed CNT growth from hybrid MD/tfMC simulations // 7th International Workshop and Summer School on Plasma Physics, June 26 - July 02, 2016, Program and Book of abstracts, p. 26, invited talk, Kiten, Bulgaria.
 25. Khalilov U., Bogaerts A., Neyts E.C. Towards an atomistic scale understanding of CNT growth from hydrocarbons // Energy Materials Nanotechnology Croatia Meeting, May 4-7, 2016, Program and Book of abstracts, p. 114-115, invited talk (C39), Dubrovnik, Croatia.
 26. Khalilov U., Bogaerts A., Neyts E.C. Plasma-assisted CNT etching mechanisms in the initial growth stage: combined molecular dynamics and monte carlo study // 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, June 29 - July 3, 2015, Book of abstracts, p. 214, poster presentation (P294), Nagoya, Japan.
 27. Khalilov U., Bogaerts A., Neyts E.C. CNT cap nucleation from hydrocarbons: combined molecular dynamics and monte carlo study // 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, June 29 - July 3, 2015, Book of abstracts, p. 213, poster presentation (P293), Nagoya, Japan.
 28. Khalilov U., Bogaerts A., Neyts E.C. CNT cap nucleation from hydrocarbons: combined molecular dynamics and monte carlo study // 10th International

- Symposium on Computational Challenges and Tools for Nanotubes, June 28, 2015, Book of abstracts, p. 385, poster presentation (CCTN P4), Nagoya, Japan.
29. Khalilov U., Bogaerts A., Neyts E.C. Plasma-assisted CNT etching mechanisms in the initial growth stage: combined molecular dynamics and monte carlo study // 10th International Symposium on Computational Challenges and Tools for Nanotubes, June 28, 2015, Book of abstracts, p. 384, poster presentation (CCTN P3), Nagoya, Japan.
 30. Khalilov U., Bogaerts A., Neyts E.C. Plasma-assisted etching of “incipient” carbon nanotubes: a hybrid MD / MC study // International Symposium of Physical Chemistry, July 5-10, 2015, Antwerp, Program and Book of abstracts p. 1-3, oral presentation (O-18-5), Belgium.
 31. Khalilov U., Bogaerts A., Neyts E.C. Hydrogen effect in a cap nucleation stage during SWNT growth by C_nH_m precursors: combined Molecular Dynamics and Monte Carlo study // Guadalupe VII workshop - Workshop on Nucleation and Growth Mechanisms of Single Wall Carbon Nanotubes, April 10-14, 2015, Program and Book of abstracts, p. 40, invited poster presentation, Texas, United States.
 32. Khalilov U., Bogaerts A., Neyts E.C. Combined MD/MC Simulations of Carbon Nanotube Cap Formation from Hydrocarbons and CNT Etching // The 9th International Conference on Computational Physics, January 7-11, 2015, Program and Book of abstracts, p. 4, invited talk (C2-14), NUS, Singapore.
 33. Khalilov U., Pourtois G., van Duin., A.C.T., Neyts E.C. Reactive MD Study of Hyperthermal Si-Oxidation Mechanisms in Ultrathin a-SiO₂ Films // 25th International Conference on Atomic Collisions in Solids, October 21-25, 2012, Program and Book of abstracts, p. 93, poster presentation (Tu-013), Kyoto, Japan.
 34. Khalilov U., Pourtois G., van Duin., A.C.T., Neyts E.C. Wet and plasma-assisted oxidation of small Si nanowires at room temperature: reactive molecular dynamics study // International Conference on Plasma Surface Engineering, September 10-14, 2012, Book of abstracts, p. 308, poster presentation (PO1098), Garmisch-Partenkirchen, Germany.
 35. Khalilov U., Pourtois G., van Duin., A.C.T., Neyts E.C. Reactive MD study of hyperthermal Si oxidation: Effect of growth temperature // The 2012 Computer Simulation in Radiation Effects in Solids international conference, June 24-29, 2012, Program and Book of abstracts, p. 124, poster presentation, Santa Fe, New Mexico, United States.
 36. Khalilov U., Pourtois G., van Duin., A.C.T., Neyts E.C. Self-limiting hyperthermal Si oxidation: a reactive MD study // The 2012 Computer Simulation in Radiation Effects in Solids international conference, June 24-29,

2012, Program and Book of abstracts, p. 123, poster presentation, Santa Fe, New Mexico, United States.

37. Khalilov U., Pourtois G., van Duin., A.C.T., Neyts E.C. Reactive MD study of small Si nanowire oxidation: Control of Si-core radius // The 2012 Computer Simulation in Radiation Effects in Solids international conference, June 24-29, 2012, Program and Book of abstracts, p. 122, poster presentation, Santa Fe, New Mexico, United States.