



О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАССИВА ОРИЕНТИРОВАННЫХ НАНОТРУБОК ПРИ АДСОРБЦИОННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА С ОДНОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ТУБУЛЕНАМИ

И.В. Запороцкова, Е.В. Прокофьева, П.А. Запороцков, О.Ю. Прокофьева

1. ВВЕДЕНИЕ

Нанотехнологии обеспечивают принципиальное развитие наноэлектроники и микро-системной техники при постоянном уменьшении размеров их функциональных элементов. Становится возможным путем изменения структурных и размерных параметров в широких пределах менять характеристики создаваемых систем, а значит, получать необходимую комбинацию различных свойств – механических, электрофизических, оптических и многих других. Одним из наиболее востребованных направлений развития электроники является исследование возможности создания холодных катодов электровакуумных приборов СВЧ, в основном для космического применения.

Экспериментальной научной группой Саратовского государственного университета под руководством доктора физико-математических наук, профессора, заслуженного деятеля науки РФ Д.А. Усанова было высказано инновационное предложение о возможности получения пленки с ориентированными перпендикулярно плоскости пленки углеродными нанотрубками в твердой матрице из оксида железа трех- и двухвалентного. Подобная структура будет являться элементом холодных катодов на основе углеродных нанотруб.

Предложен следующий способ создания такой пленки. Углеродные нанотрубки помещаются в магнитную жидкость – керосин с размешанными в нем наноразмерными зернами оксидов железа в основном вытянутой, несферической формы. То есть размеры зерен сравнимы с размерами нанотрубок. Маг-

нитная жидкость является устойчивой коллоидной суспензией однодоменных магнитных частиц в жидкости-носителе. Свойства магнитной жидкости в значительной мере определяются тепловым броуновским движением взвешенных частиц и тем обстоятельством, что каждая однодоменная частица имеет постоянную намагниченность. Кроме того, существенным компонентом коллоидной магнитной жидкости в дополнение к частицам и несущей жидкости являются слои из длинных молекулярных цепочек на поверхности частиц, которые предотвращают их агломерацию.

При таких размерах зерен в магнитном поле жидкость принимает форму, описываемую магнитными силовыми линиями (в свободном пространстве), или изменяет заполнение разных сложных по форме сосудов, причем становится не жидким, а твердым веществом. Это используется, например, в ракетной технике в магнитоуправляемых клапанах.

Если высушить магнитную жидкость в магнитном поле, то получится пленка с анизотропией магнитной проницаемости. Это придает пленке свойство поляризатора электромагнитных волн СВЧ-диапазона.

Данная работа посвящена исследованию возможности реализации адсорбционного взаимодействия углеродных нанотруб различного диаметра с наноразмерными зернами оксидов железа трех- и двухвалентного: FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , приводящего к возможному пространственному ориентированию нанотруб в магнитных полях. Исследованы механизмы взаимодействия, определены основные геометрические и электронно-энергетические характеристики получаемых адсорбционных

комплексов. Выполнена визуализация пленки с ориентированными магнитными полями различной направленности углеродными нанотрубками в твердой матрице из оксида железа с использованием атомно-силового микроскопа и проведен анализ топологии поверхности экспериментально полученных образцов.

**2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ
ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА
С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

Как известно, углеродные нанотрубки обладают исключительными адсорбционными свойствами [1], которые неоднократно исследовались теоретически [2–5; 8–9]. Это позволяет предположить, что существует возможность адсорбционного взаимодействия углеродных нанотрубок с оксидами железа, являющимися компонентами магнитной жидкости. Для изучения положительного влияния оксидов Fe на возможность создания заданной ориентации углеродных нанотрубок в магнитном поле были выполнены расчеты взаимодействия нанотрубок типов arm-chair и zig-zag с оксидами разновалентного железа. Проведены полуэмпирические квантово-химические

исследования с использованием известной расчетной схемы MNDO/PM3 [7–6] в рамках модели молекулярного кластера.

Были изучены процессы адсорбционного взаимодействия некоторых выбранных типов однослойных углеродных нанотрубок со структурными единицами (элементарными фрагментами) оксидов FeO, Fe₂O₃ и их объединением Fe₃O₄. Процесс моделировался пошаговым приближением выбранного оксида железа к поверхности углеродного тубулена. Рассмотрен способ перпендикулярного присоединения структурных единиц оксидов к поверхности нанотрубок с использованием одного из активных центров структурной составляющей: либо атома Fe, либо атома O. Это так называемое одноцентровое взаимодействие. Были исследованы углеродные нанотрубки типов arm-chair (*n,n*) и zig-zag (*n,0*), где *n* = 6, 8, 10, 12 и 18. Примеры молекулярных кластеров нанотрубок с адсорбированными на их поверхности оксидами железа представлены на рисунке 1.

В результате выполненных расчетов построены профили потенциальных энергий взаимодействия нанотрубок с элементарными фрагментами оксидов железа, анализ которых позволил определить основные адсорбционные характеристики процессов.

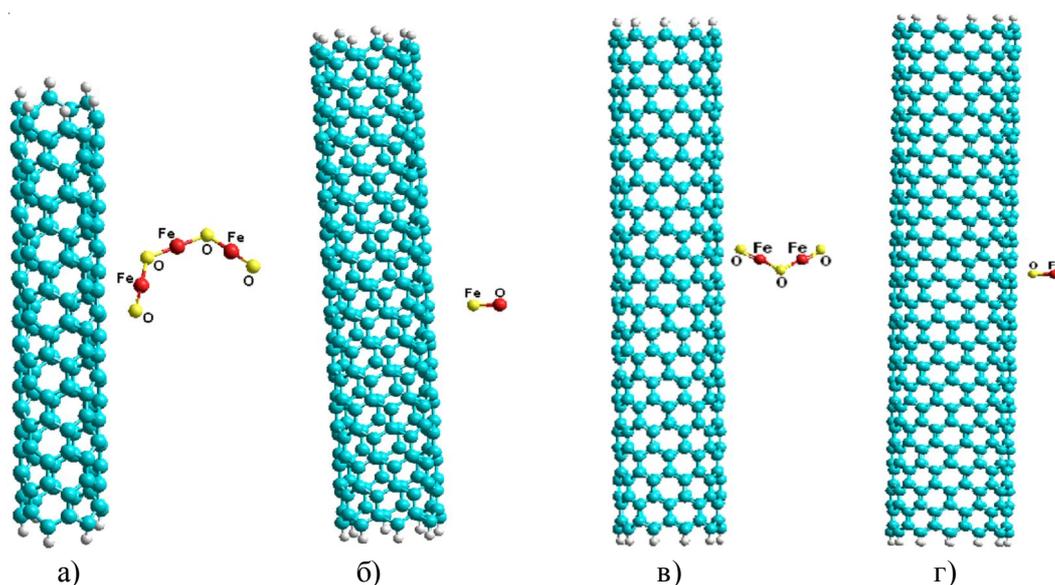


Рис. 1. Молекулярные кластеры однослойных углеродных нанотрубок, взаимодействующих с элементарными фрагментами разновалентных оксидов железа: а) (6,0) с Fe₃O₄; б) (8,0) с FeO; в) (10,0) с Fe₂O₃; г) (12,0) с FeO

Установлено, что фрагмент окиси железа FeO активно адсорбируется на поверхности тубулена (10,10) с образованием «кислородного мостика». Расстояние между атомом углерода поверхности трубки и атомом кислорода (расстояние адсорбции) составляет $r = 1,5 \text{ \AA}$, что указывает на факт химической связи атома O оксида Fe (II) и атома C с обменом электронной плотностью между ними (так называемая химическая адсорбция). Энергия адсорбции для такого варианта – $E_{\text{адс}} = 2,6 \text{ эВ}$ (см. рис. 2 а).

Изучено взаимодействие оксида железа Fe₂O₃ с нанотрубкой (10,10). Анализ результатов расчетов также позволил установить факт химической адсорбции при этом взаимодействии, причем из всех возможных вариантов ориентации структурной единицы относительно поверхности тубулена единственно возможной оказалась реализация варианта взаимодействия через активные краевые атомы кислорода. Расстояния адсорбции составили в среднем $1,6 \text{ \AA}$, энергия адсорбции при этом – $E_{\text{адс}} = 2,5 \text{ эВ}$ (см. рис. 2 б). Аналогичная картина наблюдалась и при изучении адсорбционного взаимодействия оксида Fe₃O₄ с тубуленом (10,10) (см. рис. 2 в).

Аналогичные расчеты были выполнены для исследования взаимодействия выбранных оксидов железа с углеродной нанотрубкой (12,12). Профили поверхностей адсорбционного взаимодействия тубулена (12,12) с FeO, Fe₂O₃ и Fe₃O₄ представлены на рисунке 3. Расстояние адсорбции ($1,5 \text{ \AA}$) указывает на факт химической адсорбции для данного типа нанотрубок.

Результаты исследования взаимодействия нанотрубок малого диаметра (6,6) и (8,8) с выбранными оксидами, представленные на рисунках 4, 5, указывают на возможность создания метастабильного адсорбционного комплекса «нанотрубка – оксид Fe».

Далее были рассмотрены трубки типа (n,0), где $n = 6, 8, 10, 12, 18$. Анализ результатов расчетов установил, что процесс адсорбции фрагментов FeO, Fe₂O₃ и Fe₃O₄ на поверхности исследуемых нанотрубок малого диаметра (6,0), (8,0), (10,0) и (12,0) имеет метастабильный характер (см. рис. 6). Стабильны лишь адсорбционные комплексы выбранных оксидов с нанотрубкой (18,0) (см. рис. 7), диаметр которой сравним с диаметром трубки (12,12) ($d_{(18,0)} = 19,6 \text{ \AA}$, $d_{(12,12)} = 16,5 \text{ \AA}$).

Таким образом, выполненные исследования позволили сделать вывод, что диаметр нанотрубок оказывает существенное влияние на процессы адсорбционного взаимодействия между углеродными тубуленами и оксидами железа. Чем больше диаметр трубки, тем активнее этот процесс и стабильнее получаемый адсорбционный комплекс.

Доказанный факт возможности адсорбционного взаимодействия углеродных нанотрубок с оксидами железа, входящими в состав магнитной жидкости, позволяет утверждать, что именно оксиды железа играют одну из ключевых ролей при создании массивов ориентированных в магнитных полях нанотрубок, не являющихся по своей природе магнитными.

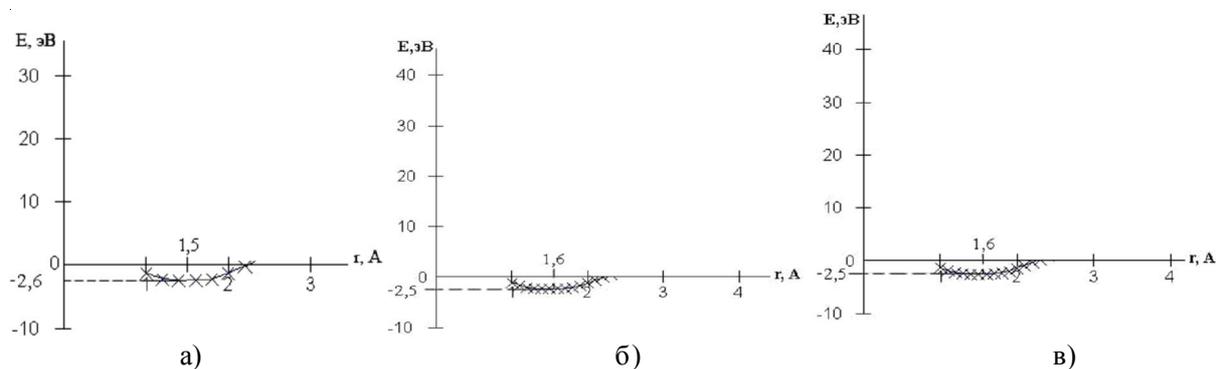


Рис. 2. Профили поверхности потенциальной энергии адсорбционного взаимодействия нанотрубки (10,10) с элементарными фрагментами:

а) FeO; б) Fe₂O₃; в) Fe₃O₄ (нормированные на бесконечность)

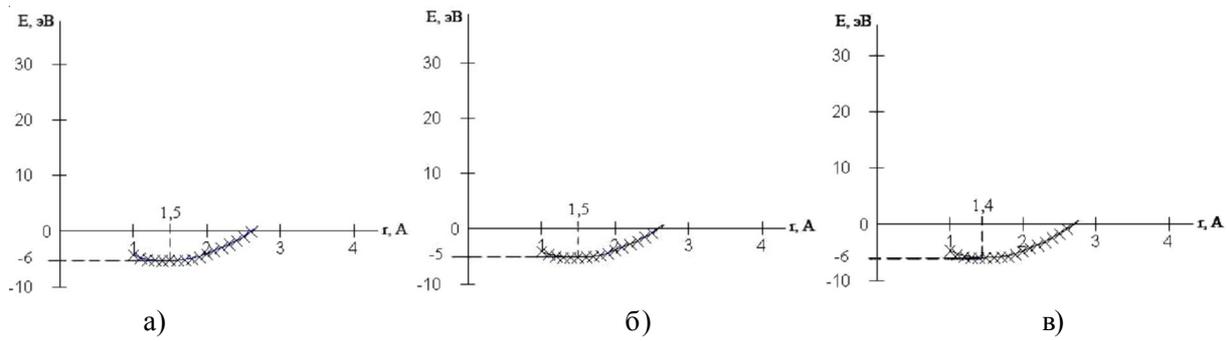


Рис. 3. Профили поверхности потенциальной энергии адсорбционного взаимодействия нанотрубки (12,12) с элементарными фрагментами:
 а) FeO; б) Fe₂O₃; в) Fe₃O₄ (нормированные на бесконечность)

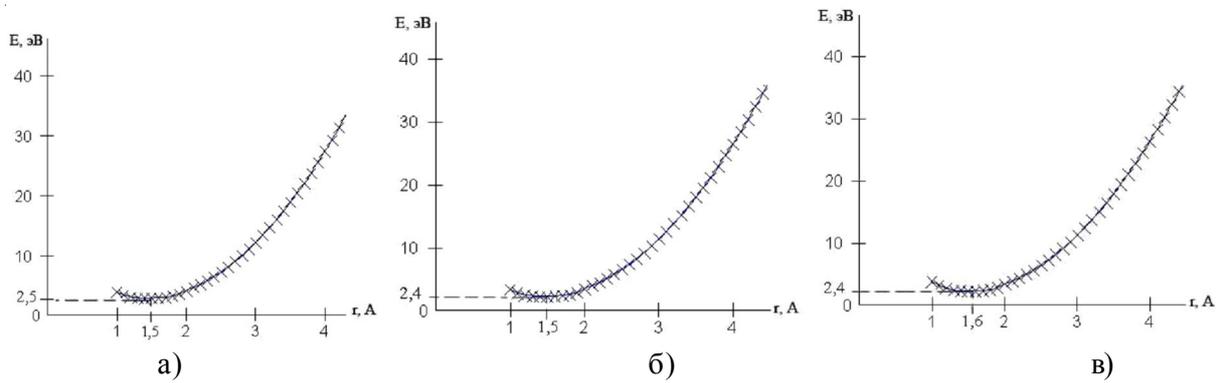


Рис. 4. Профили поверхности потенциальной энергии адсорбционного взаимодействия нанотрубки (6,6) с элементарными фрагментами:
 а) FeO; б) Fe₂O₃; в) Fe₃O₄ (нормированные на бесконечность)

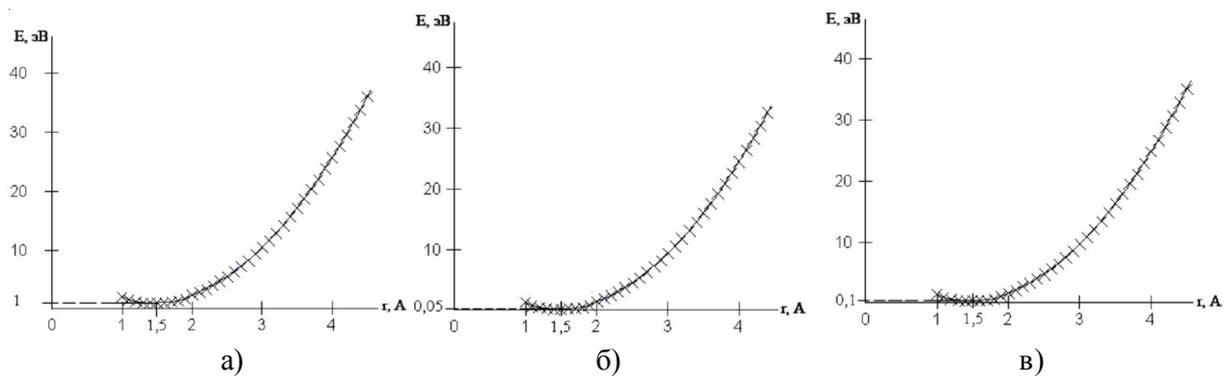


Рис. 5. Профили поверхности потенциальной энергии адсорбционного взаимодействия нанотрубки (8,8) с элементарными фрагментами:
 а) FeO; б) Fe₂O₃; в) Fe₃O₄ (нормированные на бесконечность)

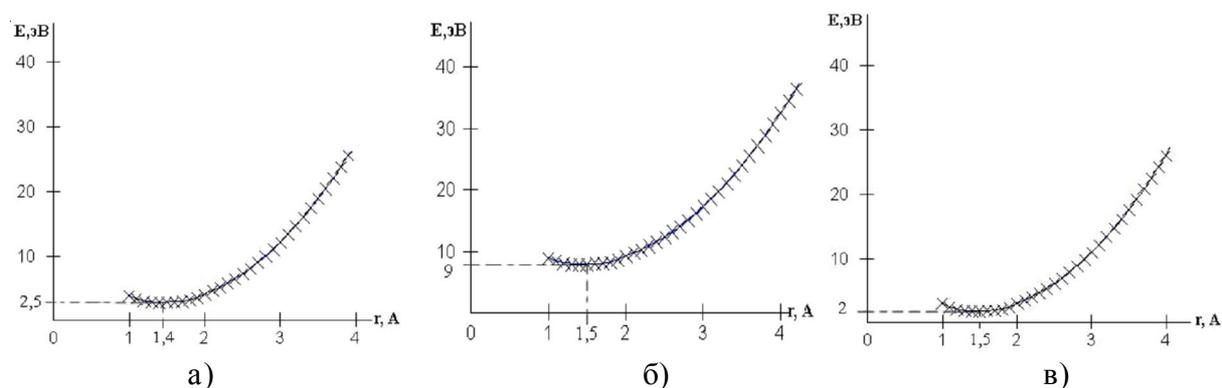


Рис. 6. Профили поверхности потенциальной энергии адсорбционного взаимодействия нанотрубок (n, 0) с элементарными фрагментами:
а) (6,0) с FeO; б) (8,0) с Fe₂O₃; в) (12,0) с Fe₃O₄ (нормированные на бесконечность)

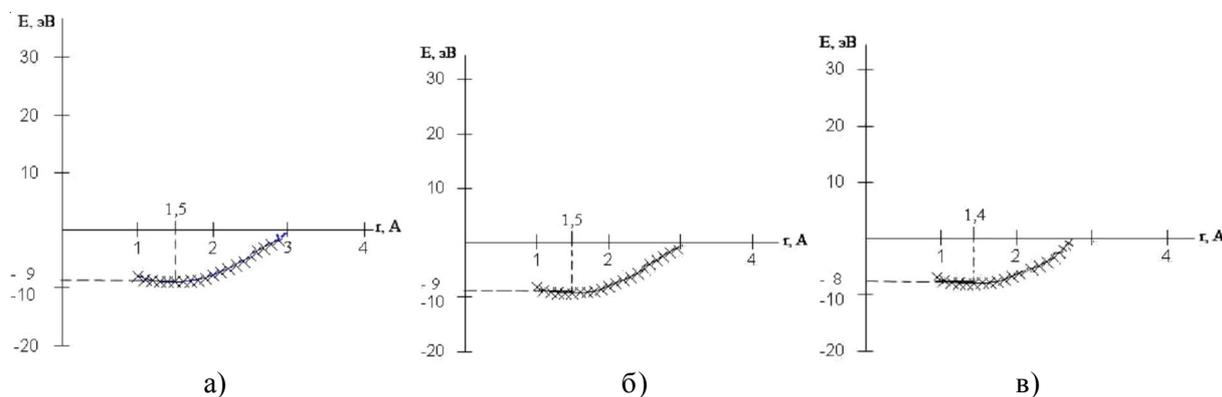


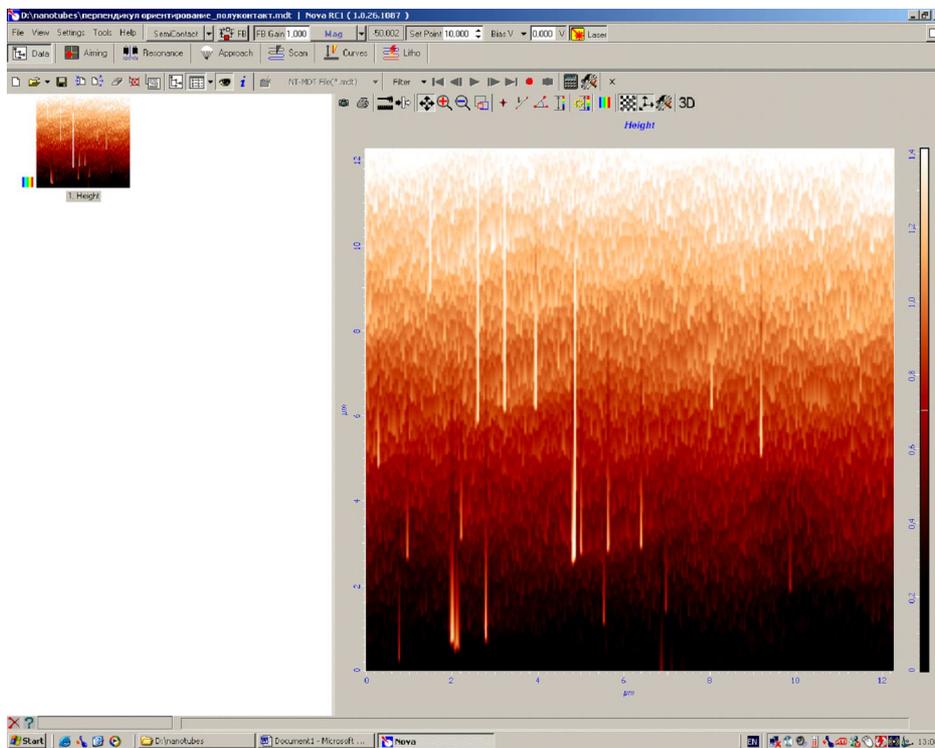
Рис. 7. Профили поверхности потенциальной энергии адсорбционного взаимодействия нанотрубки (18,0) с элементарными фрагментами:
а) FeO; б) Fe₂O₃; в) Fe₃O₄ (нормированные на бесконечность)

3. ПОЛУЧЕНИЕ МАССИВА ОРИЕНТИРОВАННЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

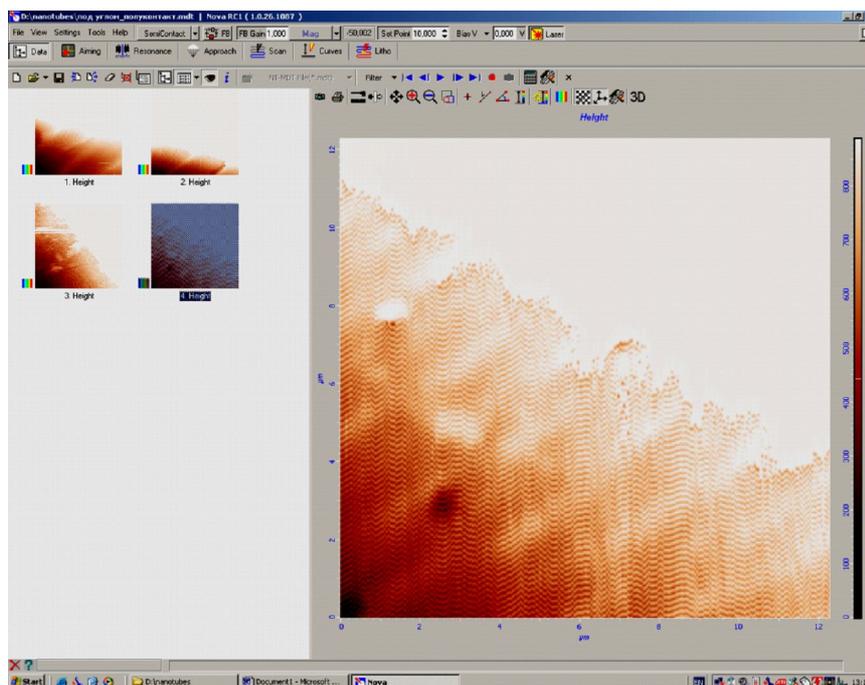
Для доказательства правильности полученных теоретических выводов были исследованы образцы, представляющие собой комплексы углеродных нанотрубок в магнитной жидкости, на которые было оказано воздействие постоянного магнитного поля различной ориентации. Образцы были предоставлены Саратовским государственным университетом. Нами выполнены топогра-

фические исследования пленок с помощью атомно-силового микроскопа SolverPro и получены изображения соответствующих поверхностей. Обнаружена явная ориентация массива нанотрубок относительно подложки для различных направлений магнитного поля (см. рис. 8 а, б).

Таким образом, была экспериментально подтверждена возможность создания массивов ориентированных нанотрубок в магнитных полях при их взаимодействии с оксидами железа, являющимися компонентами магнитных жидкостей.



а)



б)

Рис. 8. Топографические изображения пленок, ориентированных относительно подложки, в магнитном поле:

а) перпендикулярно поверхности образца; б) параллельно поверхности образца

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные полуэмпирические исследования доказали возможность адсорбционного взаимодействия углеродных нанотрубок с фрагментами оксида железа (II, III) двух- и трехвалентного FeO, Fe₂O₃ и комплексом этих оксидов Fe₃O₄, обеспечивающего создание упорядоченной структуры нанотруб в магнитной жидкости при наложении постоянного магнитного поля определенной направленности. Установлен факт адсорбции и определены предельные диаметры нанотрубок для образования устойчивых адсорбционных комплексов. Полученные теоретические выводы подтверждены анализом топологии образцов, представляющих собой высушенные в магнитном поле пленки с углеродными нанотрубками в твердой матрице из оксида железа. Выполненная визуализация пленки с ориентированными магнитными полями различной направленности углеродными нанотрубками в твердой матрице из оксида железа с использованием атомно-силового микроскопа SolverPro доказала возможность создания ориентированного массива тубуленов, что является инновацией в области создания электронной техники нового поколения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий, А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А. В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191–1231.

2. Запороцкова, И. В. Особенности сорбции легких атомов на поверхности однослойного углеродного тубелена / И. В. Запороцкова, А. О. Литинский, Л. А. Чернозатонский // Письма в ЖЭТФ. – 1997. – Т. 66. – Вып. 12. – С. 799–804.

3. Запороцкова, И. В. Нанотубуляные структуры: строение, свойства и перспективы / И. В. Запороцкова // Нано- и микросистемная техника. – 2005. – № 10. – С. 7–18.

4. Запороцкова, И. В. Нанотубулярные композиты и их полуэмпирические исследования / И. В. Запороцкова, Е. В. Прокофьева, Е. В. Первалова, О. А. Давлетова // Материалы электронной техники. – 2006. – № 2. – С. 4–15.

5. Лебедев, Н. Г. Исследование процессов оксидирования и фторирования однослойных углеродных нанотрубок в приближении MNDO / Н. Г. Лебедев, И. В. Запороцкова, Л. А. Чернозатонский // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44, № 3. – С. 464–466.

6. Dewar, M. J. S. A semiempirical model for the two-center repulsion integrals in the NDDO approximation / M. J. S. Dewar, W. Thiel // Theoret. Chem. Acta. – 1977. – V. 46. – P. 89–104.

7. Dewar, M. J. S. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and Parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – V. 99. – P. 4899–4906.

8. Lebedev, N. G. Fluorination of carbon nanotubes within molecular cluster method / N. G. Lebedev, I. V. Zaporotskova, L. A. Chernozatonskii // Microelectronics Engineering. – 2003. – V. 69, № 2–4. – P. 511–518.

9. Lebedev, N. G. Single and regular hydrogenation and oxidation of carbon nanotubes: MNDO calculations / N. G. Lebedev, I. V. Zaporotskova, L. A. Chernozatonskii // International Journal of Quantum Chemistry. – 2003. V. 96, № 2. – P. 149–154.