

Прогнозирование стабильности и электронных свойств углеродных нанотрубок, синтезируемых при высоковольтном импульсном разряде в парах этанола

© О.Е. Глухова*, В.А. Кондрашов+, В.К. Неволин+, И.И. Бобринецкий+,
Г.В. Савостьянов*, М.М. Слепченков*

* Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012 Саратов, Россия

+ Национальный исследовательский университет „МИЭТ“,
124498 Зеленоград, Москва, Россия

E-mail: slepchenkvm@mail.ru

(Получена 10 марта 2015 г. Принята к печати 6 октября 2015 г.)

Предложена экспериментальная методика повышения выхода нанотрубок из углеродных нанотрубок при модифицированном методе дугового синтеза. Впервые теоретически установлены новые физические знания о закономерностях взаимосвязи свойств нанотрубок с топологией атомной сетки. Экспериментальные исследования проведены на основе новой технологии синтеза нанотрубок на частицах никелевого катализатора при высоковольтном импульсном разряде в парах этанола и с использованием метода атомно-силовой микроскопии. Прогнозирование стабильности осуществлялось с помощью оригинальной методики расчета локальных атомных напряжений. В результате моделирования выявлено, что наиболее стабильной топологии нанотрубок соответствует тип киральности zigzag. С помощью метода сильной связи установлено, что в зависимости от типа киральности нанотрубки разделяются на два класса — с металлической и полупроводниковой проводимостью.

1. Введение

После открытия молекулы фуллерена C_{60} в 1985 г. [1] и углеродных нанотрубок в 1991 г. [2] большой интерес научно-исследовательских групп по всему миру вызывают углеродные наноструктуры в целом. Одной из таких структур является нанотор [3]. Впервые нанотрубки были обнаружены в 1997 г. при синтезе нанотрубок методом лазерной абляции [4]. При этом доля нанотрубок в образце составляла $< 1\%$. Позднее для повышения выхода нанотрубок использовались такие экспериментальные технологии, как обработка ультразвуком [5], органические реакции [6], метод химического осаждения из газовой фазы [7]. Интерес к наноторам обусловлен в том числе перспективами их использования в качестве идеального наномасштабного электромагнитного структурного элемента в современных наноэлектромеханических системах [8]. Углеродные нанотрубки обладают многими интересными физическими свойствами, такими как эффект осцилляций Ааронова–Бома [9], диффузия молекул воды внутрь нанотора [10] и др. Несмотря на это, для расширения границ применимости тороидальных нанообъектов необходимо совершенствование технологии синтеза нанотрубок для получения стабильных структур и выявление способов управления их свойствами путем модификации атомного строения.

Целью данной работы является исследование механизма формирования тороидальных структур при высоковольтном импульсном разряде в спиртосодержащих средах и прогнозирование методами компьютерного моделирования их свойств для возможного применения в наноэлектронике.

2. Синтез нанотрубок при высоковольтном импульсном разряде в парах этанола

Синтезирование тороидальных наноструктур происходило на частицах никелевого катализатора при высоковольтном импульсном разряде в парах этанола. Метод дугового распыления графита обеспечивает преимущественно рост бездефектных прямых нанотрубок благодаря высоким температурам и скорости процесса, тогда как химическое осаждение из газовой фазы благодаря более низким температурам и низким скоростям реакции обеспечивает вероятность формирования кольцеобразных нанотрубок или витков из их пучков [11]. В данной работе реализована попытка совместить преимущества дугового метода, обеспечивающего высокое структурное совершенство нанотрубок, и химического осаждения, обеспечивающего контролируемость процесса и управление геометрией формируемых нанотрубок. Для получения углеродного материала была разработана специальная установка, состоящая из реакторной камеры, двух электронных блоков управления, форвакуумного насоса, системы подачи парогазовой смеси. Конструкция основной камеры реактора позволяет создавать между электродами высоковольтный электрический разряд. В ходе испытания созданной установки было выявлено влияние конфигурации и материала электродов на структуру получаемых в процессе синтеза углеродных нанообъектов. Результаты проведенных тестовых испытаний показали, что наиболее оптимальной конфигурации электродов для получения углеродных нанотрубок соответствуют заостренные металлические

электроды в парах углеродсодержащей жидкости (в работе использовался этанол). В работе электрод формировался из никелевого сплава либо из углеродного стержня, питаемого никелевым золь-гель катализатором. Оптимальными параметрами, при которых происходит рост углеродных наноторов, являются частота разряда, равная 120 Гц, и расстояние между электродами, равное 8 мм. Отклонение от параметров приводило в экспериментах к получению прямых или искривленных нанотрубок в соответствии с классическими схемами химического осаждения из газовой фазы.

Отличительной особенностью предложенной конструкции установки является разделение процессов формирования источников углерода и катализатора: кластеры катализатора формируются за счет распыления металла анода при дуговом разряде, а углерод вводится в форме паров и заполняет все реакционное пространство в рабочей камере. Подобное разделение режимов генерации компонентов синтеза наноструктур позволяет иметь несколько реакционных зон: зону высокоэнергетических атомов катализатора, зону кластеров катализатора, зону активного углерода, зону нагретого углеродсодержащего пара. Предпосылкой для роста углеродных наноторов является наличие дополнительного закручивания частиц катализатора, которое может возникать в процессе роста нанотрубок в области переходной зоны, с одновременной сорбцией атомов активного углерода [12].

Результаты осаждения продуктов реакции из паров этанола в плазме импульсного дугового разряда на поверхность кремниевой подложки были исследованы методами атомно-силовой микроскопии (Солвер-П47, ЗАО „Нанотехнологии-МДТ“). В образце наблюдаются торы радиусом от 100 до 500 нм, толщиной 1–8 нм (рис. 1). Наблюдались также образования с минимальным диаметром 20 нм и высотой (диаметром нанотрубки) 1–2 нм. Тем не менее конволюция зонда атомно-силового микроскопа (АСМ) не позволяла увидеть его реальную геометрию, равно как и приводила к уширению изображения наноторов большего диаметра. Поэтому за истинное значение диаметра нанотрубки, составляющей тор, принималась высота тора, лежащего горизонтально на подложке. Таким образом, можно предположить, что разделение источников каталитических частиц и углерода обеспечивает лучшие параметры синтеза углеродных наноторов при импульсном дуговом осаждении.

Тем не менее до конца не выяснена структура стыковочного шва формируемого нанотора. Предположительно, в разработанной установке синтезирование нанотора должно происходить на частицах катализатора, находящихся в магнитном поле. Эти частицы инкапсулируются в нанотрубку в процессе ее роста. Можно ожидать, что рост нанотора заканчивается при контакте углеродного витка с катализатором образованием кольца со швом, проходящим по каталитической частице. Для более точного определения структуры шва необходима разработка новых высокоразрешающих методов, обеспечи-

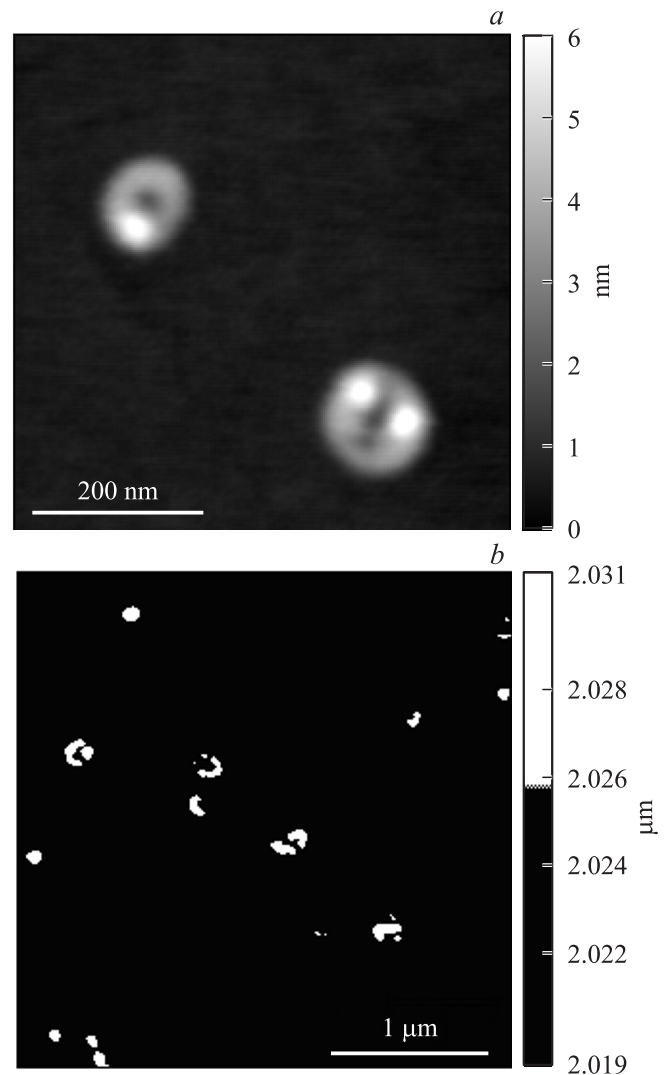


Рис. 1. АСМ-изображение наноторов, полученных в электрическом разряде в этаноле: *a* — в жидкости, *b* — в парах.

вающих визуализацию локальных атомарных переходов в нанотрубках, а также исследования их киральности. В качестве альтернативы в данной работе предлагается использовать методы прогностического моделирования.

3. Методы теоретического исследования углеродных наноторов

Исследование стабильности углеродных наноторов осуществлялось методом молекулярной динамики, с использованием модифицированного метода на основе потенциала Бреннера для расчета полной энергии. В рамках данного подхода полная энергия E_{tot} системы представляется суммой трех термов [13]:

$$E_{\text{tot}} = E_b + E_{\text{tors}} + E_{\text{vdW}}. \quad (1)$$

Для удобства описания сферы действия каждого потенциала, входящего в выражение (1), топологическая сетка в окрестности атома с номером i разбивается на три группы атомов, окружающих данный. Первая группа представлена атомами, связанными с i -м химическими связями, вторая группа — атомами, образующими химические связи с атомами первой группы, третья — со всеми остальными.

Рассмотрим подробнее потенциалы в выражении (1). Терм E_b представляет энергию химически взаимодействующих атомов и описывается потенциалом Бреннера [14]:

$$E_b = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{at}} \left\{ \sum_{j(\neq i)} \left[V_R(r_{ij}) - B_{ij} V_A(r_{ij}) \right] \right\}, \quad (2)$$

где $V_R(r_{ij})$ и $V_A(r_{ij})$ представляют собой парные потенциалы отталкивания и притяжения между атомами первой группы по отношению к i -му, определяемые химическими типами атомов и расстоянием между ними r_{ij} ; i, j — номера атомов, N_{at} — количество атомов, индекс j пробегает все номера атомов первой группы в окружении i -ого атома. Многочастичный терм B_{ij} корректирует энергию взаимодействия данной пары атомов $i-j$, учитывая специфику взаимодействия σ - и π -электронных облаков.

Терм E_{tors} в (1) представляет энергию торсионного взаимодействия на связи $i-j$, которая определяется величиной угла между двумя гранями, общим ребром которых является связь $i-j$. Таким образом, этот терм рассчитывается с учетом атомов первой и второй групп по отношению к i -му. Энергия торсионного взаимодействия играет большую роль при расчете атомной структуры и механических свойств деформаций неплоских систем, какими становятся в частности графеновые нанопластины при деформациях изгиба. Выражение для энергии E_{tors} можно записать как [14]

$$E_{tors} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{at}} \left(\sum_{j \neq i} \left(\sum_{k \neq i, j} \left(\sum_{l \neq i, j, k} V_{tors}(\omega_{ijkl}) \right) \right) \right), \quad (3)$$

где торсионный потенциал $V_{tors}(\omega_{ijkl})$ обычно представляется как функция линейного угла ω_{ijkl} между двумя гранями, построенного на базе атомов i, j, k, l с ребром на связи $i-j$ (k и l — атомы первой группы по отношению к атомам с номерами i и j соответственно):

$$V_{tors}(\omega) = t \left[\frac{256}{405} \cos^{10} \left(\frac{\omega}{2} \right) - \frac{1}{10} \right]. \quad (4)$$

Здесь t — высота вращательного барьера, которая задается индивидуально для данного типа структуры (для связи типа углерод–углерод $t = 0.3079$ эВ [14]).

Терм E_{vdw} (1) описывает ван-дер-ваальсово взаимодействие несвязанных атомов:

$$E_{vdw} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{at}} \left(\sum_{j(\neq i)} V_{vdw}(r_{ij}) \right). \quad (5)$$

Для расчета энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия i -го атома с атомами третьей группы использовался потенциал Морзе [15]:

$$V_{Morse}(r_{ij}) = D_e \left\{ \left[1 - \exp[-\beta(r_{ij} - r_e)] \right]^2 - 1 \right\} + E_r \exp(-\beta' r_{ij}), \quad (6)$$

где D_e — равновесная энергия связи для данного типа взаимодействующих атомов, r_e — равновесное расстояние между атомами, E_r — энергия, представляющая межъядерное отталкивание, β и β' — величины, обратные характерным межатомным расстояниям для взаимодействующих атомов (для углеродных структур, подобных графиту, $D_e = 0.0065$ эВ, $E_r = 0.00694$ эВ, $r_e = 0.405$ нм, $\beta = 10$ нм⁻¹, $\beta' = 40$ нм⁻¹ [16]).

Электронное строение изучаемых наноторов исследовалось с помощью квантово-химического метода сильной связи. В рамках метода сильной связи полная энергия системы представляется суммой двух слагаемых:

$$E_{tot} = E_{bond} + E_{rep}, \quad (7)$$

где E_{bond} — энергия занятых электронных состояний с учетом спина, E_{rep} — энергия отталкивания, которая является результатом электронного взаимодействия между атомами углерода. Энергия занятых электронных состояний определяется по формуле

$$E_{bond} = 2 \sum_n \epsilon_n. \quad (8)$$

Это выражение является суммой энергий молекулярных орбиталей, полученных в результате диагонализации гамильтониана, n — число занятых орбиталей, ϵ_n — энергия орбитали одиночной частицы. Химическая связь в углеродном кластере определяется валентными электронами. Атом углерода в возбужденном состоянии обладает четырьмя валентными электронами, находящимися в одном s - и трех p -состояниях.

Энергия отталкивания, учитывающая межэлектронное и межъядерное взаимодействие, представляется суммой парных потенциалов,

$$E_{rep} = \sum_{i < j} V_{rep}(|r_i - r_j|), \quad (9)$$

где i, j — номера взаимодействующих атомов, r_i, r_j — декартовы координаты.

Матричные элементы гамильтониана, который учитывает четыре типа взаимодействия $ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$ и $pp\pi$, и парный отталкивающий потенциал рассчитываются по формулам:

$$V_{ija}(r) = V_{ija}^0 \left(\frac{p_3}{r} \right)^{p_1} \exp \left\{ p_1 \left[- \left(\frac{r}{p_2} \right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{p_4} \right] \right\}, \quad (10)$$

$$V_{rep}(r) = p_5 \left(\frac{p_3}{r} \right)^{p_6} \exp \left\{ p_6 \left[- \left(\frac{r}{p_2} \right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{p_4} \right] \right\}, \quad (11)$$

где i, j обозначают орбитальные моменты волновых функций, α — индекс, указывающий тип связи

Значения параметров

ϵ_s , эВ	ϵ_p , эВ	$V_{ss\sigma}^0$, эВ	$V_{sp\sigma}^0$, эВ	$V_{pp\sigma}^0$, эВ	$V_{pp\pi}^0$, эВ
-10.932	-5.991	-4.344	3.969	5.457	-1.938
p_1	p_2 , нм	p_3 , нм	p_4	p_5 , эВ	p_6
2.796	0.232	0.154	22	10.92	4.455

(σ или π). На главной диагонали гамильтониана находятся атомные термы ϵ_s, ϵ_p , которые являются атомными орбитальными энергиями углерода. Параметры p_n ($n = 1, 2, 3, 4, 5$), равновесные интегралы перекрытия $V_{ss\sigma}^0, V_{sp\sigma}^0, V_{pp\sigma}^0, V_{pp\pi}^0$ и атомные термы ϵ_s, ϵ_p представлены в таблице. Показатели степеней p_4, p_1, p_6 , коэффициенты p_5 и p_3 определяют общую форму и крутизну функции, а параметр p_2 — предельное расстояние для перекрытия матричных элементов. Для той же самой пары атомов первоначальное расстояние r является одним и тем же для матричных элементов и для энергии взаимного отталкивания ядер.

4. Прогнозирование стабильности и электронных свойств углеродных наноторов

Теоретическое исследование стабильности тороидальных структур и прогнозирование их свойств осуществлялось на примере модели наноторов диаметром ~ 20 нм, толщиной 1 нм. Экспериментально киральность структур не определялась, поэтому были построены три модели нанотора: на основе трубки armchair (10, 10) диаметром 20.6 нм с количеством атомов 8192, zigzag (13, 0) диаметром 21.4 нм с количеством атомов 7800 и киральностью (10, 6) диаметром 20.1 нм с числом атомов 7872. Структурные модели наноторов были получены в результате изгиба нанотрубки соответствующей конфигурации и соединением ее концов. Нами рассчитано изменение полной энергии исследуемой структуры в процессе формирования наноторов из нанотрубок. Результаты расчетов показали, что изменение энергии объекта в процессе образования тора из нанотрубки составляет 55 эВ для (10, 10), 25 эВ для (13, 0) и 150 эВ для (10, 6). Для количественной оценки стабильности тора нами рассчитано поле локальных напряжений атомной сетки по аналогии с изучением сжатого графена [17] и бамбукоподобных нанотрубок [18]. Под напряжением на атоме структуры понимается разность плотности энергии атома в торе и плотности энергии атома в исходной нанотрубке, из которой тор был образован. Максимальное напряжение на атомах тора не превышает 1 ГПа, что отвечает стабильной структуре. Ранее было показано, что для нанотрубок с гибридизацией электронных облаков $sp^{2+\Delta}$ критическим

является напряжение ~ 7 ГПа [17]. Минимальное напряжение 0.5 ГПа наблюдается у тора из трубки (13, 0), а максимальное 0.9 ГПа — у кирального тора (10, 6) (рис. 2). Максимальные напряжения наблюдаются на атомах, расположенных на внешнем ободе тора, где длины связей достигают ~ 0.145 нм. В целом межъядерные расстояния нанотора лежат в пределах 0.141–0.145 нм, что свидетельствует о минимальных деформациях атомного каркаса тора, а также о его стабильности. На основе приведенных расчетных данных можно предположительно заключить, что энергетически выгодным будет процесс синтеза некиральных наноторов с топологией zigzag.

Для описанных моделей наноторов с помощью квантового метода сильной связи были рассчитаны электронная структура и плотность электронных состояний (DOS). Для расчета DOS строился электронный спектр структуры, в котором энергия каждой орбитали представлялась в виде спектральной линии. Далее каждая линия заменялась гауссовым распределением с полушириной на заданной полувысоте 0.1 эВ. По электронному спектру определялись такие электронно-энергетические характеристики исследуемых объектов, как потенциал ионизации и энергетическая щель. Потенциал ионизации отсчитывается относительно последнего заполненного энергетического уровня (HOMO), энергетическая щель спектра представляет собой интервал энергий между последним заполненным энергетическим уровнем (HOMO) и первым вакантным (LUMO). На рис. 3 представлены кривые DOS нанотрубок и соответствующих им наноторов (пунктирная кривая отвечает нанотрубке, сплошная — тору, вертикальные

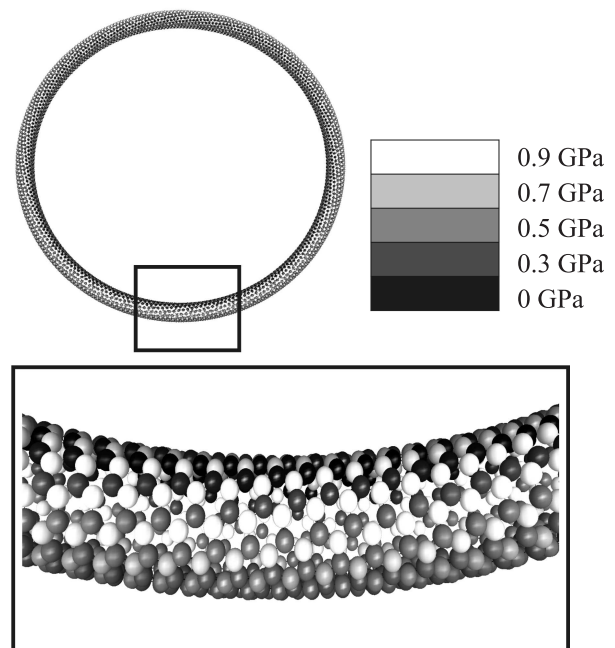


Рис. 2. Распределение локальных напряжений по атомам нанотора (10,6).

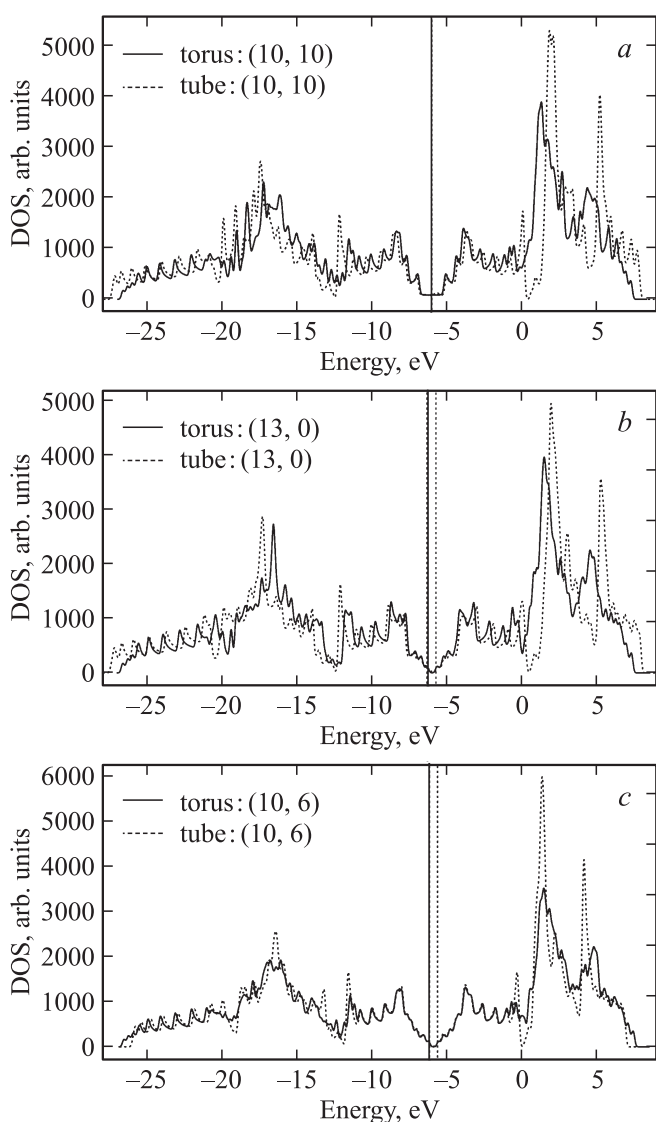


Рис. 3. Распределение плотности электронных состояний для нанотора (10, 10) (a), (13, 0) (b) и (10, 6) (c).

линии — уровни HOMO и LUMO). Наноторы имеют те же свойства, что и нанотрубки, из которых они образованы. Энергетическая щель (E_g) практически не меняется. Для тора armchair E_g незначительно увеличивается с 0.0078 эВ до 0.038 эВ, потенциал ионизации (абсолютная энергия уровня HOMO) не меняется, оставаясь равной 6.01 эВ. Тор (13, 0) имеет величину щели $E_g = 0.52$ эВ, тор (10, 6) — $E_g = 0.54$ эВ. При этом потенциал ионизации тора (10, 6) не изменился, хотя у тора (13, 0) он существенно снизился — с 6.34 до 6.27 эВ. Общая закономерность изменения характера распределения DOS наноторов по сравнению с трубками заключается в следующем: плотности электронных состояний для тора и трубки идентичны в валентной зоне, а в зоне проводимости у торов наблюдается снижение максимальной интенсивности пиков по сравнению с распределением для трубки.

5. Заключение

Разработана технология синтеза углеродных наноторов на частицах никелевого катализатора при высоковольтном импульсном разряде в парах этанола, которая позволяет получать наноторы диаметром от 20 до 500 нм и с толщиной кольца от 1 нм и выше. На основании проведенных экспериментов и прогностического моделирования можно заключить, что подобные торы являются стабильными, мало отличающимися от нанотрубок по электронным свойствам структурами. На основе теоретических исследований удалось установить, что наиболее вероятно образование наноторов из трубок типа zigzag, так как, с одной стороны, у них самая малая энтальпия образования из трубки (25 эВ), а с другой, — атомная сетка таких наноторов испытывает наименьшие напряжения по сравнению с другими, т.е. является наиболее устойчивой к внешним воздействиям.

В ходе исследования установлено, что наноторы, как и трубки, разделяются на два класса — с металлической и полупроводниковой проводимостью. Показано, что обладающие наибольшей стабильностью наноторы (13, 0) характеризуются ярко выраженными полупроводниковыми и высокими эмиссионными свойствами по сравнению с углеродной нанотрубкой zigzag, из которой они были образованы. Процесс образования каждого нанотора сопровождался увеличением энергетической щели спектра. В связи с тем что при импульсном дуговом испарении графита получают наноторы в широком диапазоне диаметров (от 20 нм до 2 мкм), представляется интересным исследование зависимости величины энергетической щели спектра от диаметра нанотора. Было обнаружено, что для нанотора (10, 10) увеличение энергетической щели спектра было незначительным и не оказало существенного влияния на его электронное строение, это позволяет сделать следующий вывод: топология нанотрубок armchair такова, что даже сильные деформации атомного каркаса не сильно меняют их электронные свойства. Таким образом, полученные результаты позволяют рассматривать наноторы как новый материал для наноэлектроники, устойчивый к механическим нагрузкам и деформациям.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.1155.2014/К), поддержке Российского научного фонда (проект № 14-19-01308, МИЭТ) и при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.575.21.0019).

Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [2] S. Iijima. *Nature*, **354**, 56 (1991).

- [3] B.I. Dunlap. *Phys. Rev. B*, **46**, 1933 (1992).
- [4] J. Liu, H.J. Dai, J.H. Hafner, D.T. Colbert, R.E. Smalley, S.J. Tans, C. Dekker. *Nature* **385**, 780 (1997).
- [5] N. Komatsu, T. Shimawaki, S. Aonuma, T. Kimura. *Carbon*, **44**, 2093 (2006).
- [6] J. Geng, Y.K. Ko, S.C. Youn, Y.H. Kim, S.A. Kim, D.H. Jung, H.T. Jung. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 12264 (2008).
- [7] L. Song, L. Ci, L. Sun, C. Jin, L. Liu, W. Ma, D. Liu, X. Zhao, S. Luo, Z. Zhang, Y. Xiang, J. Zhou, W. Zhou, Y. Ding, Z.L. Wang, S. Xie. *Adv. Mater.*, **18**, 1817 (2006).
- [8] B. Sun, X.M.H. Huang. *S. Afr. J. Mar. Sci.*, **104**, 169 (2008).
- [9] C.P. Liu, H.B. Chen, J.W. Ding. *J Phys: Condens. Matter*, **20**, 015 206 (2008).
- [10] B. Mukherjee, P.K. Maiti, C. Dasgupta, A.K. Sood. *ACS Nano*, **4**, 985 (2010).
- [11] K.T. Lau, M. Lu, D. Hui. *Composites: Part B*, **37**, 437 (2006).
- [12] L. Liu, Jijun Zhao. *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and their Composites* (InTech, Croatia, 2013) p. 257.
- [13] O.E. Glukhova, A.S. Kolesnikova. *Phys. Solid State*, **53**, 1957 (2011).
- [14] S.J. Stuart, A.B. Tutein, J.A. Harrison. *J. Chem. Phys.*, **112**, 6472 (2000).
- [15] Yang Wang, D. Tomanek, G.F. Bertsh. *Phys. Rev. B*, **44**, 6562 (1991).
- [16] R.S. Ruoff, D. Qian, W.K. Liu. *C.R. Physique*, **4**, 993 (2003).
- [17] O. Glukhova, M. Slepchenkov. *Nanoscale*, **11**, 3335 (2012).
- [18] O.E. Glukhova, A.S. Kolesnikova, M.M. Slepchenkov. *J. Mol. Model.*, **19**, 985 (2013).

Редактор Л.В. Шаронова

Prediction of the stability and electronic properties of carbon nanotori synthesized under high-voltage pulsed discharge in ethanol vapors

*O.E. Glukhova**, *V.A. Kondrashov⁺*, *V.K. Nevolin⁺*,
I.I. Bobrinetsky⁺, *G.V. Savostyanov**,
*M.M. Slepchenkov**

* Saratov State University,
410012 Saratov, Russia

+ National Research University of Electronic
Technology,
124498 Zelenograd, Moscow, Russia

Abstract An experimental method to increase the yield of nanotori of the carbon nanotubes at the modified arc discharge method was proposed. For the first time a new physical knowledge about the laws for relationship between the properties of nanotori and atom lattice topology were theoretically established. Experiments were carried out on the basis of new technology for synthesizing of nanotori on nickel catalyst particles at high voltage pulsed discharge in ethanol vapors and using the method of the atomic force microscopy. The prediction of stability was carried out using the original method for calculating of the local atomic stress. As a result of the simulation it is revealed that the most stable topology of nanotori corresponds to the type of chirality zigzag. Using tight binding method it is shown that depending on the type of chirality nanotory can be divided into two classes — with metallic and semiconducting conductivity.