

Поликарпова Наталья Павловна

**СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
НАНОТУБУЛЯРНЫХ СИСТЕМ**

Специальность: 01.04.10
Физика полупроводников

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в федеральном государственном автономном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования
«Волгоградский государственный университет»

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор кафедры судебной экспертизы и
физического материаловедения Волгоградского
государственного университета
Яцышен Валерий Васильевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор кафедры физики
твердого тела Национального исследовательского
Саратовского государственного университета
им. Н.Г. Чернышевского
Сучков Сергей Германович

доктор физико-математических наук,
профессор кафедры учетных и математических
дисциплин НОУ ВПО "Волгоградский институт
бизнеса" Белоненко Михаил Борисович

Ведущая организация: Астраханский государственный университет

Защита диссертации состоится «12» декабря 2013 г. в 16.00 час. на заседании диссертационного совета Д 212.132.06 в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049 г. Москва, ул. Крымский вал, 3, ауд. К-212.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС»

Автореферат разослан «_08_» ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Д 212.132.06

Владимир Григорьевич Костишин

Общая характеристика работы

Актуальность работы

На протяжении последних лет в различных областях науки и техники все более популярными становятся объекты нанометрового масштаба. Это фуллерены, углеродные нанотрубки (УНТ), нанокомпозиты, тонкопленочные многослойные наноструктуры и т.д. Подобные системы интересны сочетанием ряда параметров, недостижимых для традиционных моно- и поликристаллических структур. Проблема создания твердотельных наноструктур с заданными свойствами и контролируемыми размерами входит в число важнейших задач XXI века. Ее практическое решение вызовет революцию в материаловедении, электронике, механике, химии, медицине и биологии.

Открытие УНТ относится к наиболее значительным достижениям современной науки. Нанотрубки следует рассматривать как новый материал с уникальными физико-химическими свойствами, открывающий большие возможности для широкого применения [1]. Разнообразие новых и необычных механических, электрических и магнитных свойств трубок обеспечивает основу прорыва в электронной технике и наноэлектронике. УНТ обладают необычными электронными свойствами. Только треть из них имеют металлический тип проводимости, а остальные принадлежат к классу полупроводников.

Помимо углеродных нанотрубок особое внимание в последние годы уделяется недавно синтезированным борным нанотрубкам [2], обладающим более стабильными проводящими характеристиками. Обнаружено, что все они, независимо от особенностей морфологии поверхности, типа и диаметра, являются узкозонными полупроводниками. Именно эта стабильность позволяет ожидать, что борные нанотрубулярные системы станут функциональными элементами нового поколения электронных устройств.

Для исследования наноструктур в настоящее время используется весь спектр современной техники, в том числе одним из мощнейших инструментов нанотехнологии является сканирующая зондовая микроскопия [3]. Тем не менее, для детального описания электронного строения наноструктур и различных процессов на их поверхности использование только экспериментальных подходов оказывается недостаточным. Физические методы исследования требуют также применения последовательных теоретических подходов и эффективных моделей. Модельные представления и квантово-механические расчеты электронной структуры могут обеспечить более полную информацию об особенностях электронного строения вещества, чем известные экспериментальные методы, а также предсказать его возможные свойства и сферы применения.

В диссертационной работе в качестве **исследуемых объектов** выбраны полупроводниковые нанотрубулярные системы - однослойные углеродные и однослойные гексагональные борные нанотрубки, в том числе модифицированные функциональными группами и отдельными атомами. Эти замкнутые поверхностные структуры проявляют ряд специфических свойств, которые позволяют использовать их как своеобразные физические и химические системы, обладающие высокой поверхностной активностью и уникальными сенсорными свойствами.

Нанотрубки - это вытянутые структуры, представляющие собой трубки диаметром в несколько нанометров и длиной до нескольких микрометров, поверхность которых выполнена правильными шестичленными циклами (гексагонами), состоящими из атомов углерода (углеродные нанотрубки) или бора (борные нанотрубки). Необычные свойства нанотрубок связаны с их уникальной квазиодномерной (1D) структурой, что делает их идеальными элементами для создания электронных устройств, таких как квантовые провода, диоды, полевые транзисторы, сенсоры и холодные катоды полевых эмиттеров.

Углеродные нанотрубки обладают высокой сорбционной активностью и являются эффективными адсорбентами различных частиц, что, с учетом их проводящего состояния, делает возможным их применение в качестве химических и биологических сенсоров. В [4] представлен подробный обзор работ, посвященных исследованиям широкого ряда газовых сенсоров, основным принципом действия которых является адсорбция газообразных молекул, при которой молекула отдает или забирает электрон у нанотрубки, что приводит к изменениям электрических свойств УНТ, которые могут регистрироваться. В качестве активных сенсоров часто рассматриваются устройства, созданные на основе полевых транзисторов с одной полупроводящей углеродной нанотрубкой или на основе ультратонких пленок углеродных нанотрубок [5]. Также в качестве сенсоров могут выступать устройства, использующие гранично-модифицированные углеродные нанотрубки, например, атомно-силовой микроскоп, на острие которого расположена нанотрубка со специально подобранной функциональной группой.

Мы предполагаем, что модифицированные углеродные нанотрубки могут выступать не только в качестве газовых сенсоров, но и определять другие химические элементы, например, металлы. Так, острие атомно-силового микроскопа, оснащенное нанотрубкой со специальным образом выбранной химической группой на ее конце, по-разному взаимодействует с поверхностями образцов разного химического состава, т.е. является химически чувствительным. Кроме того, мы предполагаем, что поверхностная активность углеродных нанотрубок в отношении многоатомных молекул может обеспечить их применение в качестве сенсоров на молекулы органической природы, что также может быть использовано при создании приборов электронной техники.

Несмотря на имеющиеся эксперименты по исследованию сорбционной активности углеродных нанотрубок в отношении некоторых газов, эксперименты по созданию карбоксилированных углеродных нанотрубок, до настоящего времени не исследован механизм присоединения функциональной карбоксильной группы $-COOH$ к границе углеродного тубулена и не исследована активность такой модифицированной нанотубулярной системы в отношении других химических элементов, например, металлов, не изучены механизмы поверхностного взаимодействия УНТ с тяжелыми органическими молекулами, позволяющие утверждать возможность поверхностной сенсорной активности углеродных нанотрубок. Все сказанное и определяет **актуальность** данной работы.

Борные нанотрубки (БНТ), обладающие столь же развитой поверхностью, как и УНТ, также могут проявлять высокую поверхностную активность, в том числе в отношении атомов газовой фазы. Соответственно, они также могут быть использованы в качестве элементов газовых сенсорных устройств. А стабильность их полупроводящего состояния может обеспечить лучшее (по сравнению с углеродными нанотрубками) качество таких сенсоров. Поэтому исследование поверхностной активности БНТ в отношении атомов газовой фазы (например, водорода) для установления возможной сенсорной активности борных нанотрубок, также является весьма **актуальным**.

Целью диссертационной работы является установление основных закономерностей строения, энергетических характеристик и сенсорных свойств полупроводящих нанотубулярных систем на основе углеродных и борных нанотрубок путем анализа механизмов взаимодействия нанотубуленов с модифицирующими группами, отдельными атомами и молекулами для образования химически активного сенсора на основе созданных нанотубулярных систем, в рамках моделей молекулярного (МК) и ионно-встроенного ковалентно-циклического кластеров (ИБ-КЦК) с использованием расчетных методов MNDO и DFT, а также предсказание на основе выполненных теоретических и экспериментальных исследований новых сенсорных свойств нанотубулярных систем, полезных с точки зрения практических приложений при конструировании приборов электронной техники.

Задачи, решаемые в рамках поставленной цели:

- 1) исследовать возможность образования гранично-модифицированной нанотубулярной системы на основе однослойной углеродной нанотрубки, открытая граница которой насыщена функционализирующей карбоксильной COOH -группой, и определить наиболее вероятную геометрическую конфигурацию такой системы для образования химически активного сенсора;
- 2) исследовать взаимодействия карбоксилированной углеродной нанотрубки (элемента сенсорного устройства) с атомами некоторых щелочных металлов (калия, натрия и лития) и определить основные характеристики этих процессов;
- 3) выполнить моделирование процесса сканирования произвольной поверхности, содержащей атомы и ионы щелочных металлов, и определить активность полупроводящей нанотубулярной системы «УНТ + группа -COOH » в отношении выбранного атома;
- 4) изучить и проанализировать поверхностную активность углеродной нанотрубки в отношении тяжелых органических молекул, а именно, исследовать взаимодействия молекул тяжёлых спиртов этанола, нормального пропанола, изопропанола, изобутанола, бутанола-2, третбуанола с однослойными углеродными нанотрубками малого диаметра;
- 5) выполнить экспериментальные исследования современными физико-химическими методами (молекулярной спектроскопии, титриметрии, хроматографии) и проанализировать спиртосодержащие жидкости до и после взаимодействия с УНТ для доказательства сенсорной активности углеродных нанотрубок в отношении органических спиртов;

6) изучить механизмы взаимодействия полупроводящих гексагональных борных нанотрубок с атомом водорода для определения сенсорной активности нанотрубок в отношении газофазного атома Н;

7) исследовать возможность использования борных нанотубулярных систем с адсорбированным атомом водорода в качестве протонпроводящих материалов для приборов электронной техники.

Научная новизна. В настоящей работе в рамках моделей МК и ИВ-КЦК на основе расчетной схемы MNDO и метода DFT изучено электронно-энергетическое строение и сенсорные свойства нанотубулярных систем, гранично- и поверхностно-модифицированных атомами, молекулами и функциональными группами.

Впервые получены следующие результаты:

1) Изучены механизмы создания сенсоров на основе углеродных нанотрубок с краевой модификацией. Построена модель, описывающая взаимодействие УНТ с краевой функционализирующей карбоксильной группой -COOH. Установлены особенности пространственной конфигурации полученной нанотубулярной системы и энергетические характеристики процесса присоединения группы – COOH к открытой границе полубесконечной углеродной нанотрубки.

2) Построена модель сенсора на основе гранично-модифицированной карбоксильной группой однослойной УНТ и изучена его активность в отношении атомов металлов. Исследована и доказана возможность взаимодействия атомов калия, натрия и лития с краевыми атомами водорода и кислорода карбоксильной группы, модифицирующей открытую границу полубесконечной углеродной нанотрубки.

3) Анализ характеристик взаимодействия между атомами Н и О функциональной группы и выбранными атомами металлов доказал, что имеет место слабое вандерваальсово взаимодействие, что обеспечивает возможность многократного использования сенсора без его разрушения, к которому привело бы образование химической связи с выбранными атомами щелочных металлов.

4) Впервые выполнено моделирование процесса сканирования произвольной поверхности, содержащей анализируемые атомы и ионы металлов, сенсорным зондом на основе углеродной нанотрубки с краевой функциональной группой – COOH и доказано, что УНТ, модифицированная карбоксильной группой, чувствительна к атомам и ионам калия, натрия и лития.

5) Изучена и проанализирована поверхностная активность углеродных нанотрубок в отношении органических молекул спиртов: исследованы взаимодействия молекул спиртов (этанола, нормального пропанола, изопропанола, изобутанола, бутанола-2, третбуанола) с УНТ, установлены наиболее эффективные центры адсорбции выбранных молекул.

6) Экспериментально доказана сенсорная активность углеродных нанотрубок в отношении органических спиртов при анализе спиртосодержащих жидкостей до и после взаимодействия с УНТ методами молекулярной ИК-спектроскопии, жидкостной хроматографии и титриметрии.

7) Изучены механизмы взаимодействия полупроводящих нанотубулярных борных систем с атомом водорода и установлена сенсорная активность нано-

трубок в отношении атома Н с образованием протона H^+ , что обусловлено переносом электронной плотности с атома водорода на поверхность тубулена.

8) Предложены и изучены особенности двух способов миграции протона по внешней поверхности борной нанотрубки, определен наиболее вероятный способ его переноса, рассчитана подвижность протона и доказана возможность реализации протонной проводимости в борных тубуленах.

Достоверность основных положений и выводов диссертации обеспечивается использованием корректной математической модели встроеного циклического кластера, полуэмпирической квантово-химической схемой MNDO, параметры которой получены из эксперимента, и неэмпирического метода функционала плотности с функционалами PBE и B3LYP.

Научно-практическое значение работы. Результаты, полученные в диссертационной работе, вносят большой вклад в фундаментальные исследования полупроводящих нанотубулярных систем и могут быть использованы для стимуляции экспериментальных исследований по сделанным теоретическим прогнозам, а установленные особенности строения и сенсорных свойств нанотрубок могут служить предпосылкой для направленного синтеза новых полупроводниковых материалов, используемых в приборах электронной техники, и определения их роли в решении народно-хозяйственных задач.

На защиту выносятся следующие **основные положения**:

1. Возможно создание сенсора на основе нанотубулярной системы, представляющей собой полубесконечную однослойную углеродную нанотрубку, гранично-модифицированную карбоксильной группой.

2. Сенсор на основе карбоксилированной углеродной нанотрубки чувствителен к наличию атомов и ионов щелочных металлов, причем реализация слабого вандерваальсового взаимодействия между атомами, подлежащими инициализации, и атомами функциональной группы $-COOH$ обеспечивает многократное использование полученного таким образом зонда без его разрушения.

3. Присутствие атомов или ионов металлов на произвольно выбранной поверхности может быть экспериментально зафиксировано изменением потенциала в зондовой системе на основе нанотрубки с функциональной группой, причем величина падения потенциала будет соответствовать энергии взаимодействия (энергии связи) между краевыми атомами группы и атомами (ионами), подлежащими инициализации.

4. Углеродные нанотрубки малого диаметра чувствительны к молекулам органических спиртов, что теоретически доказывается и экспериментально подтверждается наличием взаимодействия молекул этанола, нормального пропанола, изопропанола, изобутанола, бутанола-2 и третбуанола с внешней поверхностью УНТ. Эти результаты указывают на возможность создания сенсорного устройства на основе углеродных нанотрубок для определения сложных органических молекул.

5. Адсорбция атома водорода на внешней поверхности борных нанотрубок высокоэффективна, а появление положительного носителя заряда протона H^+ при адсорбции и доказанная возможность осуществления процесса переноса протона по внешней поверхности борных нанотрубок позволяет отнести

данные тубулены к классу новых протонпроводящих материалов, обладающих сенсорной активностью в отношении водорода, для использования при изготовлении приборов электронной техники.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в построении геометрических моделей нанотруб, проведении теоретических расчетов, выполнении экспериментальных исследований, написании статей. Основные положения диссертации опубликованы в соавторстве с научным руководителем профессором, доктором технических наук Яцышеном В.В. и профессором, доктором физико-математических наук Запороцковой И.В.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на следующих российских и международных конференциях: Международной конференции «Фуллерены и атомные кластеры» («Fullerenes and Atomic Clusters») (2007, 2009, 2011, С.-Петербург); VI Всероссийской конференции молодых учёных «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (2007, Саратов); Международной конференции «Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области» (2008, 2009, Волгоград); Европейском симпозиуме по мартенситным превращениям (European Symposium on Martensitic Transformations) (2009, Прага, Чехия); Втором международном форуме по нанотехнологиям (2009, Москва); Всероссийской молодёжной выставке-конкурсе прикладных исследований, изобретений и инноваций (2009, Саратов, победитель, 2 место); Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодёжи (2009, Белгород); Международной конференции по наноструктурам самосборки (International Conference on NANO-structures Self-Assembly NanoSEA) (2010, Марсель, Франция); Международной конференции «Нанонаука и нанотехнологии» (Nanoscience & Nanotechnology) (2010, 2011, 2012, 2013, Фраскати, Италия); Всероссийской конференции студентов-физиков и молодых учёных ВНКСФ-17 (2011, Екатеринбург); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2011, Волгоград); Международном симпозиуме «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова (2012, Ярополец); Пятой Всероссийской конференции с международным участием «Химия поверхности и нанотехнология» (2012, С.-Петербург); Международной конференции «Фундаментальные и прикладные наноэлектромagnetики» (Fundamental and Applied NanoElectroMagnetics) (2012, Минск, Беларусь); Международной конференции «Европейский полимерный конгресс» (European Polymer Congress) (2012, Пиза, Италия); Международной конференции «Перспективные Углеродные Наноструктуры» (Advanced Carbon Nanostructures) (2013, С.-Петербург); Международной конференции «Международный Вакуумный Конгресс» (International Vacuum Congress) (2013, Париж, Франция); X Международной Конференции «Перспективные технологии, приборы и аналитические системы для науки материалов и наноматериалов» (Advanced technologies equipment and analytical systems for material science and nanomaterials) (2013, Алматы, Республика Казахстан), а также на конференциях и научных семинарах ВолГУ.

Материалы работы использовались при выполнении проектов: Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, проект «Комплексное исследование строения, физико-химических свойств и применения композитов на основе углеродных и неуглеродных наноструктур» (2009 – 2011); Государственный контракт с Администрацией Волгоградской области, проект «Разработка промышленных технологий наноуровня на основе исследования основных свойств углеродосодержащих наноматериалов и изучения возможностей сканирующей микроскопии» (2009), Научный грант ВолГУ (2012), Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, проект «Исследование строения, физико-химических и динамических свойств композитных углеродо- и боросодержащих наноматериалов, в том числе биосовместимых полимерных материалов для медицинских нужд» (2012-2013), Государственный научный грант Волгоградской области «Исследование строения и свойств композитных углеродо- и боросодержащих наноматериалов, в том числе биосовместимых полимерных материалов» (2013), Государственный заказ Министерства образования и науки № 3.2067.2011 «Исследование строения, физико-химических и динамических свойств наноструктур» (2012-2014).

Диссертационная работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 год.

Публикации.

По рассматриваемым в диссертации вопросам опубликованы 44 научные работы, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 6 статей в зарубежных журналах.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 162 наименований, содержит 142 страницы основного текста, 40 рисунков и 9 таблиц.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность проведенных исследований, сформулирована их основная цель и решаемые задачи, научная новизна и практическая ценность работы, а также представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит обзор публикаций, посвященных исследованию строения и свойств углеродных и борных нанотрубок. Обсуждаются сорбционные и сенсорные свойства углеродных нанотрубок, особенности их электронного строения и проводящего состояния. Рассматриваются вопросы использования углеродных нанотрубок в качестве устройств электронной техники, в том числе газовых сенсоров на основе УНТ [4]. Выявлены основные проблемы, не получившие разрешения до настоящего времени, что определяет целесообразность дальнейшего изучения сенсорных свойств нанотрубулярных систем.

Во второй главе рассмотрены основные модели и расчетные методы, использованные в работе для описания протяженных нанотрубных систем, изучения их структуры и свойств. Обосновывается целесообразность выбора кластерного подхода для исследования твердых тел. Представлено описание метода ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера (ИВ-КЦК) в рамках полуэмпирической расчетной схемы MNDO [5], позволяющего корректно учитывать кривизну поверхности и протяженность рассматриваемых систем, и метода теории функционала плотности DFT [6], в котором все электронные свойства системы, включая энергию, могут быть получены из электронной плотности (без знания волновых функций). Рассматриваются их возможности и ограничения.

В третьей главе "Карбоксилированные углеродные нанотрубки как активные компоненты сенсорных устройств" представлены результаты исследования сенсорных свойств однослойной углеродной нанотрубки, гранично-модифицированной карбоксильной группой -COOH. Расчеты выполнены в рамках модели молекулярного кластера с помощью полуэмпирической схемы MNDO, отдельные результаты получены с помощью метода DFT.

В разделе 3.1 представлены результаты исследования механизма краевой функционализации УНТ группой -COOH для определения механизма образования сенсора на основе подобной нанотубулярной системы. Был исследован механизм присоединения группы к открытой границе полубесконечной углеродной нанотрубки (6, 0). В качестве молекулярного кластера выбран фрагмент УНТ, содержащий 96 атомов углерода. Одна граница кластера замыкалась псевдоатомами, в качестве которых были выбраны атомы водорода, а к атому углерода другой границы присоединялась карбоксильная группа (рис. 1).

Были выявлены особенности пространственной ориентации карбоксильной группы относительно границы нанотубулена, её геометрические параметры и распределение зарядов в ней. Расчеты показали, что карбоксильная группа присоединяется к нанотрубке под углом 109° . Длины связи С-О оказались равными 1,23 Å и 1,36 Å, а длина связи О-Н 0,95 Å. Заряды на атомах функциональной группы составили: на атоме углерода $q_c = +0,4$; на атомах кислорода $q_{(1)} = -0,3$; $q_{(2)} = -0,3$; на атоме водорода $q_h = 0,2$. Заряд на атоме углерода функциональной группы свидетельствует о том, что при присоединении -COOH к границе тубулена происходит перенос электронной плотности от атома С группы на поверхность нанотрубки. То есть, реализуется механизм действия сенсора на основе полевого транзистора на одной нанотрубке, описанный в работе [4], в результате которого в полученной нанотубулярной системе, выступающей в качестве сенсорного датчика, появляется дополнительный носитель заряда, обеспечивающий возникновение проводимости в системе.

Процесс присоединения группы -COOH к выбранному атому углерода на открытой границе нанотрубки моделировался путем пошагового приближения (с шагом 0,1 Å) карбоксильной группы вдоль перпендикуляра, проведённого к границе трубки и ориентированного на атом С. В результате был построен профиль поверхности потенциальной энергии системы "нанотрубка - COOH", представленный на рис. 2. На нормированной кривой отчетливо виден энерге-

тический минимум, соответствующий результату образования химической связи между трубкой и функциональной группой.

Было исследовано зонное строение построенного датчика (зонда) состава "нанотрубка - COOH". Анализ ширины запрещенной зоны обнаружил, что система по типу проводимости представляет собой полупроводник ($\Delta E_g = 0,9$ эВ), носителем заряда в которой является электрон, поставляемый атомом углерода присоединенной карбоксильной группы.

Итак, выполненные исследования доказали возможность функционализации однослойных углеродных нанотрубок карбоксильной группой с целью создания высокочувствительных химически активных зондов на их основе.

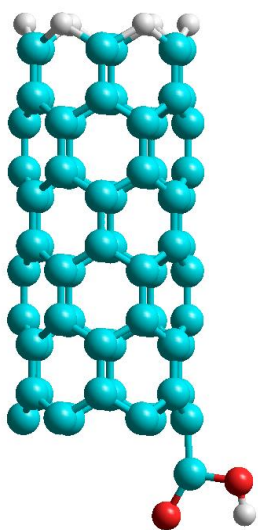


Рис. 1. Модель полубесконечной углеродной нанотрубки (6, 0) с краевой функциональной карбоксильной группой.

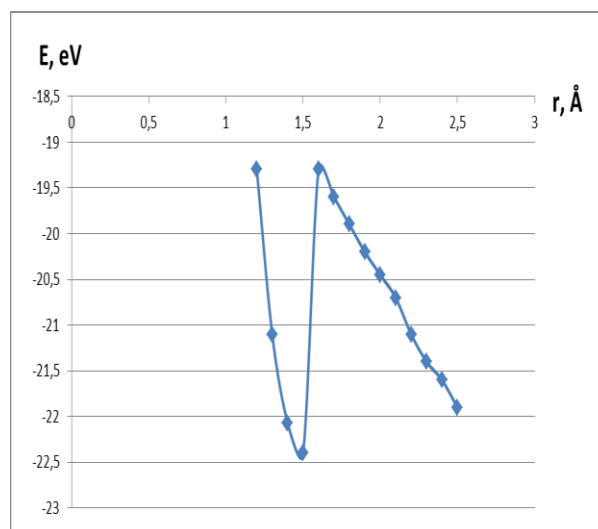


Рис. 2. Энергетическая кривая присоединения карбоксильной группы к граничному атому углерода нанотрубки.

В разделе 3.2 представлены результаты исследования механизма взаимодействия углеродной нанотрубки, модифицированной группой -COOH, с атомами щелочных металлов.

Был исследован механизм взаимодействия некоторых атомов калия, натрия, лития с краевыми атомами кислорода и водорода карбоксильной группы. Процесс моделировался пошаговым приближением выбранных атомов металлов к атому О или Н функциональной группы. Построены профили поверхности потенциальной энергии систем "нанотрубка + COOH – атом металла", которые представлены на рис. 3. Каждая кривая имеет минимум, соответствующий образованию связей на определённых расстояниях. В таблице 1 представлены полученные в результате расчётов основные характеристики процесса присоединения атомов К, Li, Na к краевым атомам карбоксильной группы. Анализ результатов позволил сделать следующий вывод: так как расстояния, соответствующие минимуму на энергетических кривых, довольно велики, можно утверждать, что взаимодействие между атомами функциональной груп-

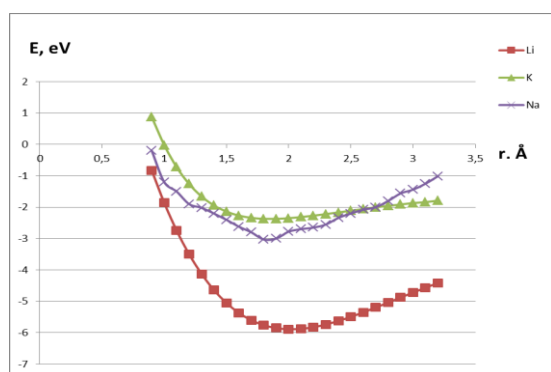
пы и выбранными атомами металлов – слабое вандерваальсово. Это важный результат, подтверждающий возможность многократного использования полученного таким образом зонда без его разрушения, к которому привело бы образование химической связи с выбранными атомами щелочных металлов. Кроме того, в зондовой системе на основе нанотрубки с функциональной группой при взаимодействии с атомами металлов может изменяться величина барьера Шоттки между нанотубулярной системой "нанотрубка+COOH" и электродами сенсорного устройства, что будет регистрироваться в процессе работы сенсора.

Анализ зарядового состояния системы обнаружил, что происходит перенос электронной плотности от атомов металлов к зондовой системе, что увеличивает число носителей и обеспечивает изменение ее электрических свойств.

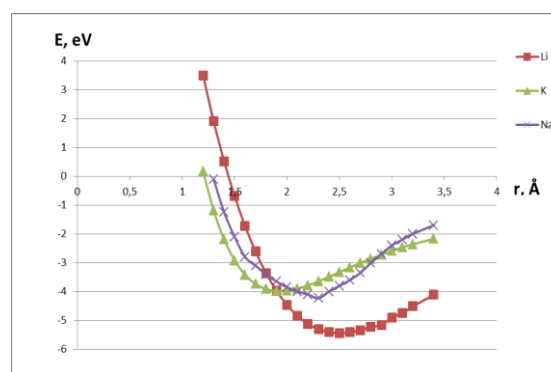
Таким образом, выполненные исследования доказали возможность взаимодействия краевых атомов функциональной карбоксильной группы с выбранным атомом металла.

Таблица 1. Основные характеристики присоединения Na, K, Li к краевым атомам O и H карбоксильной группы, модифицирующей углеродную нанотрубку (6, 0): $r_{вз}$ - расстояние взаимодействия между атомом металла и атомом O (или H) функциональной группы, $E_{вз}$ – соответствующая энергия взаимодействия.

Межатомная связь	$r_{вз}$, Å	$E_{вз}$, эВ (MNDO)	$E_{вз}$, эВ (DFT)	Заряд на атомах металлов
Na - O	2,2	-4.23	-3.21	+0,7
Na - H	1,8	-3.03	-1.77	+0,7
K - O	2,5	-4.00	-4,3	+0,4
K - H	1,8	-2.41	-1.04	+0,4
Li – O	2,0	-5.45	-4.39	+0,9
Li – H	1,9	-5.90	-4.62	+0,9



а)



б)

Рис. 3. Энергетические кривые взаимодействия нанотрубки, модифицированной карбоксильной группой –COOH, с Na, K, Li в зависимости от расстояния: а - между атомами металлов и атомом водорода группы; б - между атомами металлов и атомом кислорода группы.

В разделе 3.3 представлены результаты исследования сенсорных свойств углеродной нанотрубки, модифицированной карбоксильной группой, в отношении некоторых щелочных металлов.

Были исследованы сенсорные свойства зонда, выполненного на основе модифицированной УНТ, в отношении атомов и ионов натрия, калия, лития. Изучен процесс сканирования произвольной поверхности, содержащей подлежащий инициализации атом, и определена активность УНТ с краевой функциональной группой в отношении выбранного элемента. Процесс моделировался пошаговым приближением атома металла к функциональной группе вдоль прямой, параллельной модифицированной границе нанотрубки. Анализ построенных в результате расчётов энергетических кривых взаимодействия (рис. 4) установил, что тубулен с выбранной функциональной группой становится чувствительным в отношении атомов металлов: на кривых присутствует характерный минимум, свидетельствующий об образовании взаимодействия атома с карбоксильной группой. Энергии связи представлены в таблице 2. Полученные результаты доказывают возможность использования модифицированных углеродных нанотрубок в качестве сенсоров на определённые элементы и радикалы. Их присутствие может быть экспериментально зафиксировано изменением потенциала в зондовой системе на основе нанотрубки с функциональной группой.

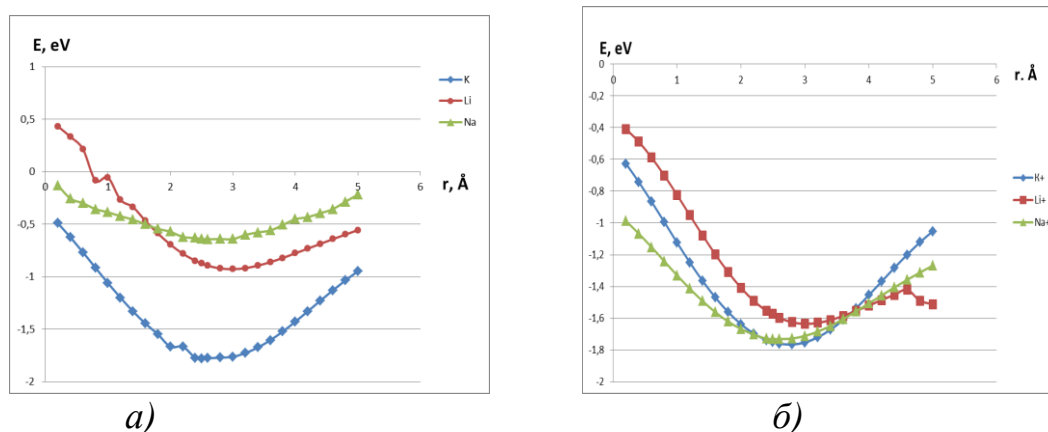


Рис. 4. Энергетические кривые взаимодействия между атомами (ионами) металла и граничными атомами функциональной группы, полученные путем моделирования процесса сканирования, расстояние 0 Å соответствует точке под атомом водорода: а – для атомов K, Li, Na; б – для ионов K^+ , Li^+ , Na^+ .

Таблица 2. Основные характеристики процесса взаимодействия между карбоксилированной нанотрубкой (6, 0) с атомами и ионами Na, Na^+ , K, K^+ , Li, Li^+ , полученные при сканировании поверхности, где $r_{с-вз}$ – расстояние сенсорного взаимодействия, $E_{с-вз}$ – энергия сенсорного взаимодействия.

Атом/ион	$r_{с-вз}$, Å	$E_{с-вз}$, эВ
Na	3,0	-0,64
Na^+	2,6	-1,73
K	2,5	-1,77
K^+	2,8	-1,76
Li	3,0	-0,93
Li^+	3,0	-1,63

В четвертой главе диссертации «Сенсорная активность углеродных нанотрубок в отношении молекул органических спиртов» представлены результаты теоретического и экспериментального исследования поверхностной активности УНТ в отношении тяжелых органических молекул, а именно, молекул спиртов, входящих в состав спиртосодержащих жидкостей широкого ряда применений. Исследования обусловлены возможностью создания сенсоров на основе УНТ, электронные характеристики которых чувствительны к наличию сорбированных молекул на их поверхности. Индикатором присутствия сорбированных молекул будут служить изменения значения термоЭДС системы [4]. Расчеты сорбционных свойств однослойных нанотрубок выполнены в рамках модели МК и методов MNDO и DFT. Доказывается сенсорная активность углеродных нанотрубок в отношении органических спиртов, входящих в состав широкого ряда спиртосодержащих жидкостей.

В разделе 4.1 представлены результаты компьютерного моделирования процессов адсорбционного взаимодействия молекул этанола, нормального пропанола, изопропанола с однослойными углеродными нанотрубками типа (6, 6). Выбор нанотрубки малого диаметра и, соответственно, большой кривизны поверхности определен доказанным ранее влиянием кривизны поверхности на эффективность адсорбционного взаимодействия с большими органическими молекулами за счет одноцентрового нормального взаимодействия, позволяющего реализовать их множественную адсорбцию [7].

Молекулярный кластер нанотрубки содержал 96 атомов углерода, а оборванные связи на границе замыкались псевдоатомами водорода. Процесс моделировался пошаговым приближением (с шагом 0,1 Å) выбранной молекулы спирта к внешней поверхности углеродной нанотрубки вдоль нормали, проведенной к атому углерода поверхности, находящемуся в центре кластера. Рассмотрено одноцентровое нормальное взаимодействие для следующих вариантов присоединения молекул выбранных спиртов к атому углерода поверхности нанотрубки: а) молекула присоединяется по нормали к внешней поверхности углеродной нанотрубки, используя активный центр 1 – атом кислорода; б) молекула присоединяется по нормали к внешней поверхности нанотрубки, используя центры 2 и 3 – радикальные атомы водорода молекулы спирта (рис. 5). В качестве примера на рис. 6 представлена модель адсорбционного взаимодействия нанотрубки (6, 6) и молекулы нормального пропанола с присоединением через адсорбционный центр 1.

В результате выполненных расчетов были построены профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия и выявлены геометрические и энергетические особенности процесса адсорбции. В качестве примера на рис. 7 представлены энергетические кривые, полученные в результате расчетов методом MNDO.

Анализ результатов установил, что адсорбция возможна для всех вариантов взаимодействия нанотрубки с молекулами изомеров пропанола, что иллюстрируется наличием минимумов на кривых, находящихся в области отрицательных значений. Реализуется так называемая физическая адсорбция, так как расстояния адсорбции довольно велики. Основные параметры взаимодействия

представлены в таблице 3. Молекула этанола на поверхности УНТ не адсорбируется ни в одном из вариантов присоединения, энергетические кривые находятся в области положительных значений.

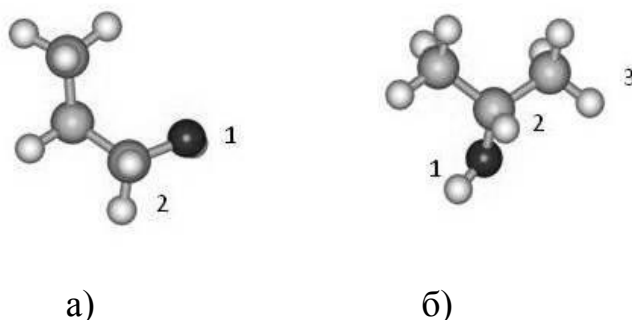


Рис. 5. Модели молекул нормального пропанола (а) и изопропанола (б) с указанием центров адсорбции.

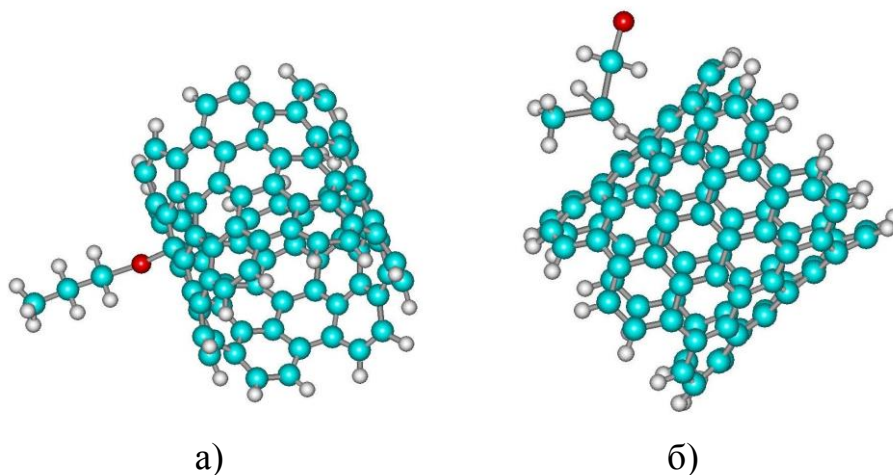


Рис. 6. Модели адсорбционного взаимодействия нанотрубки (6, 6) и молекулы спирта нормального пропанола с присоединением: а) через адсорбционный центр 1, б) через адсорбционный центр 2.

Сравнение энергий адсорбции для различных вариантов взаимодействия молекул изопропанола и нормального пропанола позволило определить наиболее активные адсорбционные центры этих молекул. Ими оказались центр адсорбции 1 для нормального пропанола ($E_{ад} = -2,62$ эВ) и центр адсорбции 3 для изопропанола ($E_{ад} = -3,51$ эВ).

Аналогично выполнены исследования механизмов взаимодействия молекул изобутанола, бутанола-2 и третбуанола с углеродной нанотрубкой (6, 6). Расчеты выполнялись с использованием метода DFT. Основные параметры взаимодействия представлены в таблице 4. Анализ результатов показал, что наиболее активным для всех рассмотренных молекул является центр адсорбции 1. Во всех случаях реализуется физическая адсорбция на достаточно больших расстояниях взаимодействия.

Таблица 3. Основные параметры адсорбционного взаимодействия углеродной нанотрубки (б, б) с молекулами этанола, нормального пропанола и изопропанола для различных вариантов присоединения молекул к поверхности УНТ: $r_{ад}$ – расстояние адсорбции; $E_{ад}$ – энергия адсорбции, MNDO и DFT расчеты.

Варианты взаимодействия	$r_{ад}$, Å (MNDO)	$E_{ад}$, эВ (MNDO)	$r_{ад}$, Å (DFT)	$E_{ад}$, эВ (DFT)
Этанол	-	-	-	-
Пропанол: центр адсорбции 1	3,4	-2,62	2,8	-0,89
Пропанол: центр адсорбции 2	3,5	-1,71	2,6	-0,38
Пропанол: центр адсорбции 3	-	-	2,3	-0,26
Изопропанол: центр адсорбции 1	3,2	-1,56	-0,82	2,4
Изопропанол: центр адсорбции 2	3,1	-1,58	-0,53	3,0
Изопропанол: центр адсорбции 3	3,2	-2,51	-0,20	3,2

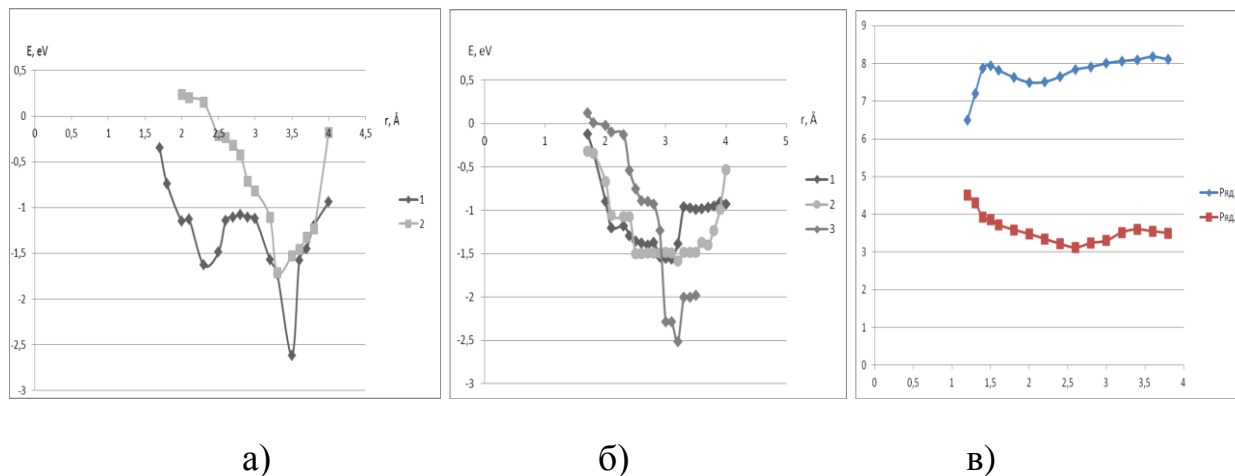


Рис. 7. Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия углеродной нанотрубки (б, б) с молекулами: а) нормального пропанола; б) изопропанола; в) этанола; 1 - присоединение через адсорбционный центр 1 молекулы, 2 - присоединение через адсорбционный центр 2 молекулы, 3 - присоединение через адсорбционный центр 3 молекулы.

Таблица 4. Основные параметры адсорбционного взаимодействия углеродной нанотрубки (6,6) с молекулами изобутанола, бутанола-2 и третбутанола для различных вариантов присоединения молекул к поверхности нанотрубки: $r_{ад}$ – расстояние адсорбции; $E_{ад}$ – энергия адсорбции, DFT- расчеты.

Параметры	Центры адсорбции	$E_{ад}$, эВ	$r_{ад}$, Å
Изобутанол	1	-2,49	2,3
	2	-1,32	3,8
	3	-0,98	3,9
Бутанол-2	1	-1,53	2,3
	2	-1,40	2,5
	3	-1,37	2,9
Третбутанол	1	-3,01	4,2
	2	-2,90	4,2
	3	-2,70	4,4

В разделе 4.2 представлены результаты экспериментального исследования поверхностной активности УНТ в отношении молекул органических спиртов. Исследованы спиртосодержащие жидкости до и после взаимодействия с углеродными нанотрубками. Углеродный наноматериал получен методом каталитического пиролиза на установке CVDomna (производства г.Зеленоград).

Был выполнен спектральный ИК-анализ спиртосодержащей жидкости, содержащей все выбранные спирты, с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра модификации ФСМ 1202 с помощью программного обеспечения ASpec. При сравнении ИК спектров жидкостей до и после взаимодействия с УНТ (рис. 8) обнаружено отсутствие в спектре спиртосодержащего раствора после взаимодействия некоторых характеристических полос поглощения, что свидетельствует об уменьшении в растворе некоторых спиртов (пропанол, бутанол).

Далее выполнен анализ спиртосодержащего раствора до и после взаимодействия с УНТ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. На рис. 9 представлены результаты разделения смеси до и после пропускания раствора через фильтр с УНТ, выполненные на ВЭЖХ системы «Стайер». Анализ результатов показал, что в результате взаимодействия в составе раствора уменьшается содержание изопропилового спирта (отсутствует соответствующий пик на кривой, рис. 9,б).

Таким образом, была экспериментально продемонстрирована поверхностная сенсорная активность углеродных нанотрубок в отношении молекул тяжелых органических спиртов, которая может быть зафиксирована изменением значения ЭДС в зондовой системе.

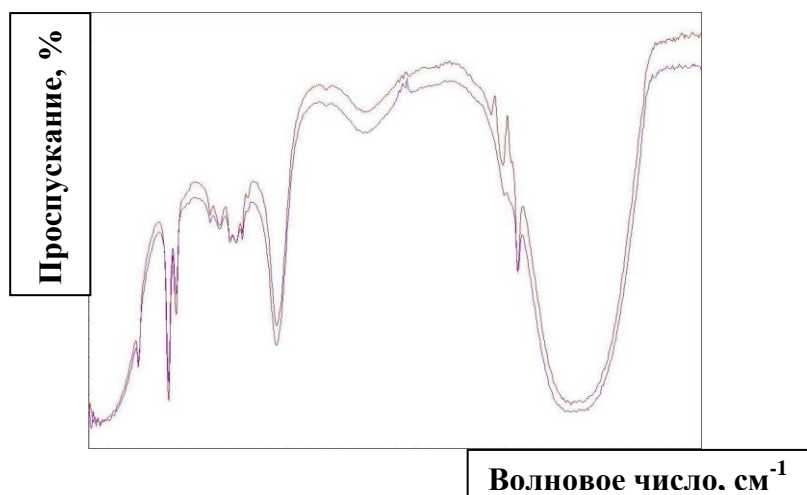


Рис. 8. ИК спектры спиртосодержащей жидкости: красный спектр – до взаимодействия с углеродными нанотрубками; фиолетовый спектр – после взаимодействия с УНТ.

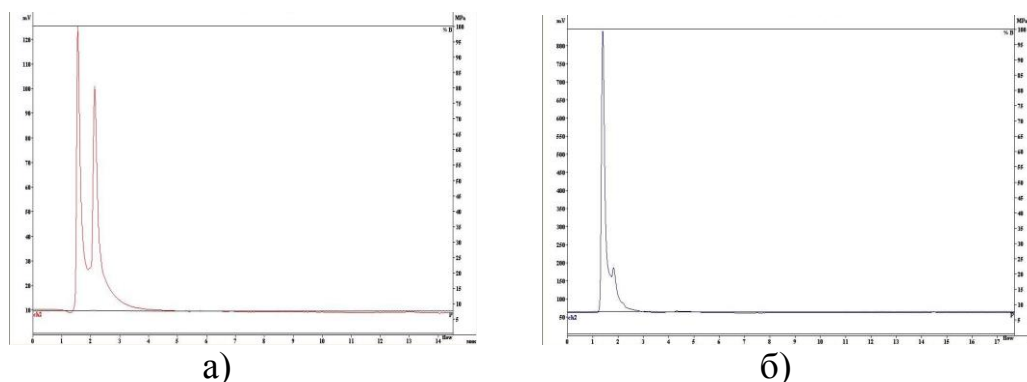


Рис. 9. Хроматограммы спиртосодержащей жидкости: а) до взаимодействия с углеродными нанотрубками; б) после взаимодействия с УНТ.

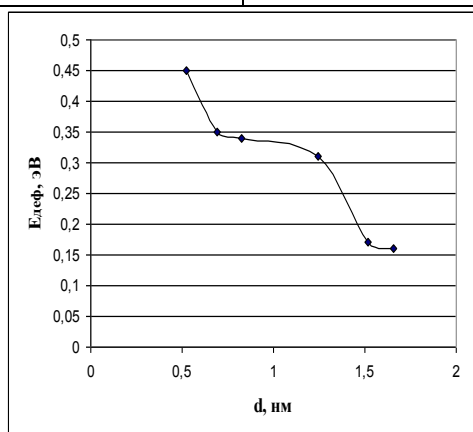
В главе 5 диссертации "Поверхностная активность борных нанотрубок в отношении атомарного водорода" представлены результаты исследования механизмов взаимодействия однослойных гексагональных борных тубуленов с атомарным водородом, выполненные в рамках моделей ИВ-КЦК и МК, и определение активности полупроводящих борных нанотрубок в отношении выбранного газофазного атома.

В разделе 5.1 представлены результаты исследования особенностей электронно-энергетического строения борных нанотрубок типов (n, n) ($n = 4, 5, 6, 9, 11, 12$) и $(n, 0)$ ($n = 4, 5, 6, 8, 12$), выполненные методом ИВ-ЦК. Результаты расчетов основных электронно-энергетических характеристик борных нанотрубок приведены в таблице 5. Анализ ширины запрещенной зоны ΔE_g позволил сделать вывод, что все рассмотренные тубулены являются узкощелевыми полупроводниками, независимо от диаметра. Также были вычислены энергии деформации $E_{\text{деф}}$. Установлено, что в пределах заданной точности энергия деформации уменьшается с увеличением диаметра борной (n, n) -нанотрубки и увеличивается с увеличением диаметра $(n, 0)$ -нанотрубки (рис. 10). Эти результаты

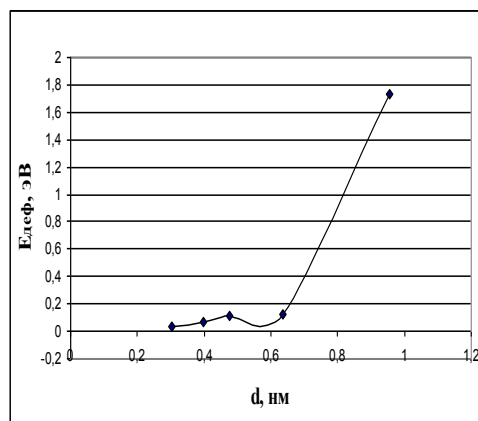
позволяют сделать вывод, что процесс образования «zig-zag»-нанотрубок из плоской гексагональной структуры бора энергетически менее выгоден и менее вероятен. Поэтому в дальнейшем остановимся на рассмотрении только борных тубуленов типа «arm-chair» (n, n).

Таблица 5. Основные электронно-энергетические характеристики борных нанотрубок (n, n) и (n, 0) типов.

Тип трубки	Количество трансляций	Удельная энергия, эВ	ΔE_g , эВ
(4, 4)	4	68,01	0,07
(5, 5)	4	67,91	0,04
(6, 6)	4	68,14	0,90
(9, 9)	3	68,97	0,02
(11, 11)	2	69,34	0,35
(12, 12)	2	69,33	0,22
(4, 0)	4	67,85	0,27
(5, 0)	4	67,80	0,02
(6, 0)	4	67,88	0,20
(8, 0)	3	67,92	0,01
(12, 0)	2	69,03	0,02



а)



б)

Рис. 10. Зависимость энергии деформации $E_{\text{деф}}$ от диаметра d борных тубуленов: а) (n, n)-типа, б) (n, 0)-типа.

Далее был изучен процесс присоединения атома водорода к внешней поверхности борной гексагональной нанотрубки как способ создания носителя заряда на её поверхности. Рассмотрены три варианта ориентации атома Н: 1) над атомом бора, 2) над центром связи В-В, 3) над центром борного гексагона. Рассчитанные величины энергий адсорбции показали, что атом водорода активно адсорбируется на внешней поверхности борной нанотрубки для всех ва-

риантов. Профили поверхности энергии взаимодействия борной нанотрубки и атома Н представлены на рис. 11.

Выявлено, что при адсорбции атома Н во всех случаях имеет место перенос электронной плотности с адатома на поверхность трубки. Таким образом, присоединение атома водорода к поверхности борного тубулена приводит к созданию внешнего носителя положительного заряда – протона H^+ , что позволяет предположить возможность использования поверхностно-модифицированных атомом водорода борных нанотрубок в качестве элементов наноэлектроники с поверхностной протонной проводимостью.

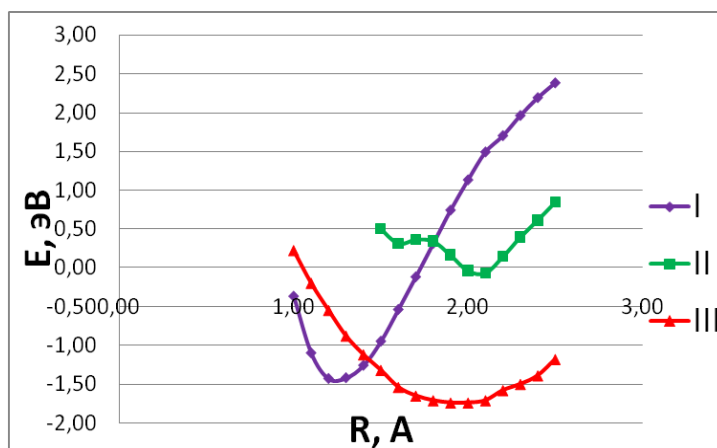


Рис. 11. Профили поверхности энергии взаимодействия атома Н с борной нанотрубкой (6, 6) для трех вариантов расположения его относительно борного тубулена: I – над атомом бора, II – над центром связи В-В, III – над центром борного гексагона.

Раздел 5.2 посвящен изучению процесса миграции протона по поверхности гексагональных БНТ типа (n, n), где $n = 6, 8$. Рассмотрены два механизма миграции одиночного протона H^+ вдоль поверхности нанотрубки между двумя стационарными состояниями адсорбированной частицы: 1) «прыжковый» механизм, когда протон H^+ движется от одного атома бора поверхности до другого над двумя следующими друг за другом гексагонами (путь I, рис. 12); 2) «эстафетный» механизм, когда протон H^+ перемещается от одного атома бора до другого вдоль соединяющей их связи (путь II, рис. 12). На рис. 13 представлены графики зависимости потенциальной энергии миграции протона по поверхности трубки типа (8, 8). Для трубки типа (6, 6) кривые качественно подобны.

Установлено, что во всех случаях на потенциальной кривой имеется максимум, который отождествляется с энергией активации ($E_{акт}$). Для трубки (6, 6) величина потенциального барьера, который необходимо преодолеть протону H^+ при продольной поверхностной миграции по пути I, оказалась равной $E_{акт}(I) = 0,77$ эВ, а для миграции по пути II $E_{акт}(II) = 0,22$ эВ. Таким образом, можно утверждать, что процесс миграции H^+ по пути II более предпочтителен по сравнению с вариантом I ($\Delta E_{акт} = 0,55$ эВ). В отличие от трубки (6, 6) миграция протона вдоль трубки типа (8, 8) равновероятна (с точки зрения преодоления энергетических барьеров) как для движения по пути I, так и для движения по пути II: $E_{акт}(I) = 0,35$ эВ, $E_{акт}(II) = 0,34$ эВ (рис. 11). Наличие минимумов на пути миграции, располагающихся в области середины связи В – В для движения по

«эстафетному» механизму и в области середины двух последовательно расположенных связей В – В при миграции протона по «прыжковому» механизму, может быть объяснено доказанной ранее возможностью адсорбции атома Н над серединой связи борного гексагона. Очевидно, это и вызывает энергетическое возмущение, выражающееся в возникновении стабильного промежуточного состояния при миграции протона.

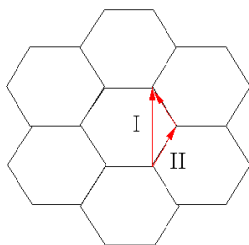


Рис. 12. Пути миграции протона по поверхности борных (n,n) нанотруб: I – прыжковый механизм, II – эстафетный механизм.

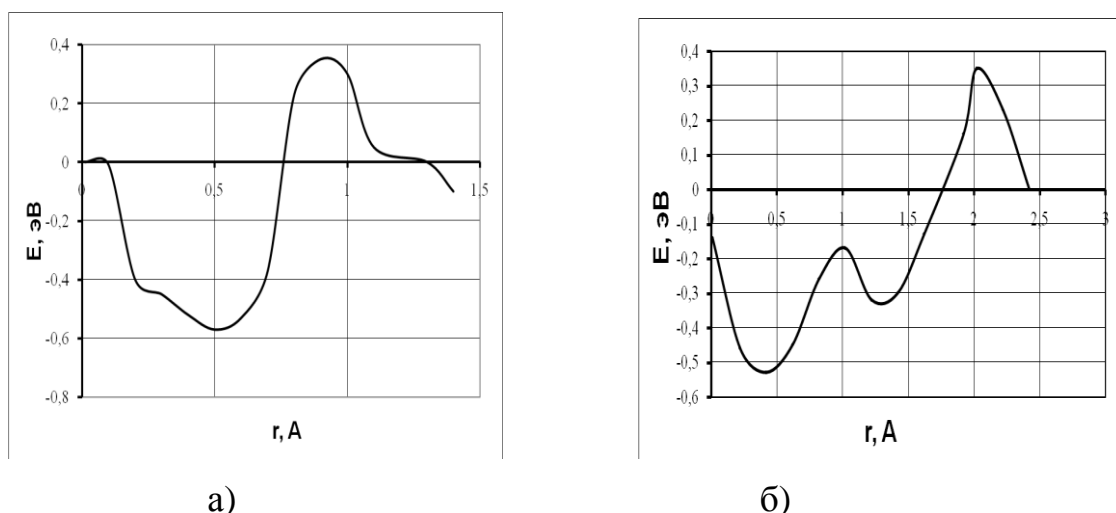


Рис. 13. Потенциальная энергия миграции протона по поверхности нанотрубки типа (8, 8): а) путь II; б) путь I.

Для определения подвижности протонов, была найдена скорость поверхностной миграции [8]:

$$v_s = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} n\alpha, \quad (1)$$

где n – концентрация протонов, m – масса протона, α – доля частиц, обладающих достаточной энергией для преодоления потенциального барьера классическим способом. α определялась по формуле:

$$\alpha = \exp\left(-\frac{E_{акт}}{kT}\right), \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Для определенности считаем, что газ атомов водорода обладает температурой $T = 1000$ К.

В нашем случае скорость поверхностной миграции протонов, отнесенная к значению концентрации протонов n , может считаться дрейфовой и использоваться для оценки подвижности протонов, являющихся внешними носителями положительного заряда по формуле [7]:

$$\mu = \frac{v_{др}}{E}, \quad (3)$$

где E – напряженность электрического поля.

Расчеты показали (табл. 6), что подвижность протона на поверхности гексагональных борных нанотрубок сравнима с подвижностью основных носителей типичных полупроводников: подвижность электронов в кремнии по различным данным составляет $(0,14...0,19) \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, в арсениде галлия – $(0,93...1,1) \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, подвижность дырок в кремнии и арсениде галлия составляет $(0,04...0,05) \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и $0,045 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, соответственно. Таким образом, борные гексагональные нанотрубки не только обнаруживают чувствительность в отношении атомарного водорода, но и демонстрируют возможность миграции протона вдоль поверхности, что позволяет отнести их к классу протонопроводящих материалов, которые могут быть использованы в устройствах электронной техники.

Таблица 6. Значения подвижности μ протона для гексагональных борных нанотрубок типа (n, n) , $n = 8, 8, \text{I}$ и II - пути миграции протона по поверхности нанотрубок.

	(6, 6)		(8, 8)	
Пути миграции протона	I	II	I	II
$\mu, \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,89	0,19	0,23

В заключении сформулированы основные выводы и результаты диссертационной работы.

Основные результаты и выводы

1. Изучены механизмы создания сенсоров на основе нанотрубок с краевой модификацией. Построена модель, описывающая взаимодействие однослойной углеродной нанотрубки типа $(6, 0)$ с краевой функционализирующей карбоксильной группой $-\text{COOH}$. Установлены особенности пространственной конфигурации полученной нанотубулярной системы, ее электронно-энергетического строения и энергетические характеристики процесса присоединения группы $-\text{COOH}$ к открытой границе полубесконечной углеродной нанотрубки. Обнаружен факт переноса электронной плотности от атома углерода функциональной группы на поверхность нанотрубки, в результате которого в полученной нанотубулярной системе, выступающей в качестве сенсорного датчика, появляется дополнительный носитель заряда, обеспечивающий возникновение проводимости в системе.

2. Построена модель сенсора на основе гранично-модифицированной карбоксильной группой однослойной УНТ и изучена его активность в отношении атомов металлов (калия, натрия, лития). Исследована и доказана возможность взаимодействия атомов калия, натрия, лития с краевыми атомами водорода и кислорода карбоксильной группы.

3. Анализ характеристик взаимодействия между атомами Н и О функциональной группы и выбранными атомами щелочных металлов доказал, что имеет место слабое вандерваальсово взаимодействие, что обеспечивает возможность многократного использования сенсора без его разрушения, к которому привело бы образование химической связи с выбранными атомами.

4. Впервые выполнено моделирование процесса сканирования произвольной поверхности, содержащей подлежащие инициализации атомы и ионы металлов, сенсорным зондом на основе нанотрубки с краевой функциональной группой –COOH и доказано, что углеродная нанотрубка, модифицированная карбоксильной группой, чувствительна к атомам металлов калия, натрия и лития. Наличие сенсорного взаимодействия может быть обнаружено по падению потенциала в сконструированной сенсорной системе, включающей углеродную нанотрубку с функциональной группой на ее границе, причем величина падения потенциала будет соответствовать энергии взаимодействия (энергии связи) нанотубулярной системы и атома металла.

5. Изучена и проанализирована поверхностная активность углеродных нанотрубок в отношении тяжелых органических молекул спиртов. Исследованы взаимодействия молекул этанола, нормального пропанола, изопропанола, изобутанола, бутанола-2, третбуанола с УНТ. Установлены наиболее эффективные центры адсорбции выбранных молекул.

6. Выполнены экспериментальные исследования спиртосодержащих жидкостей до и после взаимодействия с УНТ при анализе методами молекулярной ИК-спектроскопии, жидкостной хроматографии и титриметрии и доказана сенсорная активность углеродных нанотрубок в отношении органических спиртов.

7. Исследован механизм адсорбционного взаимодействия атома водорода с внешней поверхностью полупроводящих гексагональных борных нанотрубок (6, 6) для трех вариантов расположения атома Н: над атомом бора, над центром связи В-В и над центром борного гексагона. Выяснено, что во всех рассмотренных положениях атом Н активно адсорбируется и образует с поверхностью БНТ стабильный комплекс. Определены геометрические параметры и энергетические характеристики процесса. При адсорбции атомов Н во всех случаях имеет место перенос электронной плотности с атома Н на поверхность тубулена, что фактически свидетельствует об образовании свободного носителя положительного заряда - протона H^+ .

8. Предложены и исследованы два механизма миграции протона H^+ по внешней поверхности однослойной борной нанотрубки типа (n, n), где $n = 6$ и 8 : «эстафетный» и «прыжковый». Установлено, что более вероятным является «прыжковый» механизм переноса протона для трубки (6, 6) и равновероятны оба механизма для трубки (8, 8). Доказано, что меньший диаметр нанотрубки обеспечивает лучшую продольную протонную проводимость системы. Проведена оценка подвижности протонов БНТ и установлено, что она сравнима с подвижностью основных носителей типичных полупроводников. Таким образом, нанотрубки на основе бора могут быть отнесены к классу протонпроводящих материалов, что обеспечит новые интересные перспективы их использования в электронной технике.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Дьячков, П. Н. Электронные свойства и применение нанотрубок / П. Н. Дьячков. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 488 с.
2. Ciuparu, D. Synthesis of Pure Boron Single-Wall Nanotubes / D. Ciuparu [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108. – P. 3967—3969.
3. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – Нижний Новгород : РАНИФМ, 2004. – 110 с.
4. Wei-De Zhang and Wen-Hui Zhang. Carbon Nanotubes as Active Components for Gas Sensors, Journal of Sensors. 2009, Article ID 160698, 16 pages, doi:10.1155/2009/160698
5. Литинский, А. О. Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера в MNDO-расчетах межмолекулярных взаимодействий в гетерогенных системах / А. О. Литинский, Н. Г. Лебедев, И. В. Запороцкова // Журнал физической химии. – 1995. – Т.69, №1 – С.189.
6. Kah, C. L. Stability and Electronic Properties of Atomistically-Engineered 2D Boron Sheets / C. L. Kah, R. Pandey // J. Phys. Chem. C. – 2007.– Vol. 111.- P. 2906 – 2912.
7. Запороцкова, И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства [Текст]:[монография] / И.В. Запороцкова; Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования «Волгогр. гос. ун-т». – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. – 490 с.
8. Китиль, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Китиль // – М.: Наука. – 1978. – 79 С.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Всего по теме диссертации опубликовано 44 научные работы, в их числе следующие:

1. Запороцкова, И.В., Нанопровода на основе интеркалированных атомами легких и переходных металлов углеродных нанотрубок / И.В.Запороцкова, Е.В. Прокофьева, Н.П. Запороцкова, О.Ю. Прокофьева, С.В.Борознин // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2010. – Т. 13, № 4. - С. 87-95.
2. Перевалова, Е.В. Протонная проводимость нанотрубок на основе бора / Е.В. Перевалова, И.В. Запороцкова, Н.П. Запороцкова // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. - 2011. - Т. 14, № 1. - С. 100-104.
3. Запороцкова, И.В. Компьютерное моделирование взаимодействия тяжёлых органических спиртов с однослойными углеродными нанотрубками / И.В. Запороцкова, Н.П. Поликарпова, Т.А. Ермакова, В.В. Яцышен // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. - 2012, № 3(19). - С.137-145.
4. Запороцкова, И.В. Углеродные нанотрубки – новый материал для очистки водно-этанольных смесей от изомеров пропанола / И. В. Запороцкова, Н.П. Поликарпова, Д.И. Поликарпов // Журнал общей химии. - 2013, - Т. 83, №. 8, - С. 1372–1377.

5. Запороцкова, И.В. Карбоксилированные углеродные нанотрубки как активные компоненты сенсорных устройств / И.В.Запороцкова, Н.П. Поликарпова, Д.Э.Вилькеева, П.А. Запороцков // Нанотехника. - 2013, - № 1 (33). - С. 46 - 51.
6. Zaporotskova, I. Carbon Nanotubes, New Material for Purification of Water-Ethanol Mixtures from Isomers of Propanol / I. Zaporotskova, N. Polikarpova, T. Ermakova, D. Polikarpov // Russian Journal of General Chemistry. - 2013. - Vol. 83, No. 8. - pp. 1601–1606.
7. Zaporotskova, I.V. Boron nanotubes and their properties: semi-empirical investigation / I.V. Zaporotskova, E.V. Perevalova, N.P. Zaporotskova // ESOMAT 2009, 02037 (2009). - DOI:10.1051/esomat/200902037.
8. Zaporotskova, I.V. Boron Nanotubes: Sorption Properties and Proton Conductivity / I.V. Zaporotskova, E.V. Perevalova, N.P. Zaporotskova // Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2011. – Vol. 3, № 6. – P. 1 - 6.
9. Zaporotskova, I.V. Carbon Nanotubes as a New Material for the Purification of Alcohol-Containing liquids / I.V. Zaporotskova, N. P. Polikarpova, T.A. Ermakova, D.I. Polikarpov // Nanoscience and Nanotechnology Letters. - 2012. - Vol. 4, № 11. - p. 1044-1049.
10. Zaporotskova, I.V. Sensor Activity of Carbon Nanotubes with a Boundary Functional Group / I.V. Zaporotskova, N. P. Polikarpova, D. E. Vil'keeva // Nanoscience and Nanotechnology Letters. - 2013. - Vol. 5, № 11. - P.1169-1173.
11. Zaporotskova, I.V. Hydrogenation of boron-carbon nanotubes / I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, E.V. Boroznina, N. P. Polikarpova // Nanoscience and Nanotechnology Letters. - 2013. - Vol. 5, № 11. - P. 1195-1200.
12. Запороцкова, И.В. Получение углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза и определение активных катализаторов процесса / И.В.Запороцкова, С.В.Борознин, Н.П. Запороцкова, А.А.Крутояров, Е.В.Прокофьева, М.В.Симуни // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. - 2009-2010. - № 4. - с. 59 - 62.
13. Запороцкова, Н.П. Исследование влияния углеродных нанотрубок на процесс очистки спиртосодержащих жидкостей / Н.П. Запороцкова, И.В. Запороцкова, Т.А. Ермакова, Е.В.Перевалова А.Ю.Степанова С.В. Борознин, А.В. Марутич // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. - 2009-2010. - № 4. - с. 42 - 51.
14. Поликарпова, Н.П. Сорбционная активность углеродных нанотрубок как основа инновационной технологии очистки водно-этанольных смесей / Н.П. Поликарпова, И.В.Запороцкова, Т.А.Ермакова // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. - 2012. - Вып. 6. - с.106-110.
15. Поликарпова, Н.П. Фильтр на основе углеродных нанотрубок для очистки спиртосодержащих жидкостей./ Н.П. Поликарпова, И.В.Запороцкова, Ермакова Т.А., Запороцков П.А.// Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. - 2012. - Вып. 6. - с. 75-80.