

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
"Волгоградский государственный университет"

Борознина Наталья Павловна

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА УПРАВЛЕНИЯ
СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТЬЮ НАНОТУБУЛЯРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ СОЗДАНИЯ СЕНСОРНЫХ НАНОУСТРОЙСТВ**

01.04.10 – физика полупроводников

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Научный консультант - д.т.н., профессор,
Заслуженный деятель науки Кожитов Лев Васильевич

Волгоград – 2019

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Одним из самых перспективных и активно развивающихся в последнее время направлений физики является область исследований полупроводниковых низкоразмерных электронных систем. Учет квантово-размерных эффектов приводит к качественной перестройке энергетического спектра систем и существенным образом сказывается на их свойствах. Развитие полупроводниковых технологий активизирует углубленное изучение новых явлений в полупроводниковых наноматериалах. Это необходимо для создания полупроводниковых устройств нового поколения на их основе. К таким устройствам относятся и приборы новой области электроники – так называемой наноэлектроники, оперирующей объектами нанометрового масштаба. В числе таких объектов выделяются одни из наиболее перспективных и привлекательных по своим свойствам материалов - углеродные нанотрубки (УНТ) и структуры на их основе. Уникальные сорбционные, механические и проводящие характеристики, высокая подвижность носителей в структурах на основе УНТ приводят к уникальным физическим свойствам, которые используются в различных областях, в том числе, нанотехнологиях, приборах нано-, оптоэлектроники и плазмоники.

Следует сказать, что новейшие нанотехнологии, наряду с информационными и биотехнологиями, являются базисом научно-технической революции 21 века, сравнимым и даже превосходящим по своим масштабам с прогрессом в технике, вызванным научными открытиями 20 века. В последние годы нанотехнологии стали одной из наиболее значимых областей знаний. Они являются одной из наиболее перспективных ветвей высоких технологий и рассматриваются как системообразующий фактор экономики 21 века. Помимо того, что нанотехнологии стимулируют развитие новой системы методов, технических навыков и средств всей производственной деятельности, основанной на движении от отдельных атомов и молекул к изделию, они также являются источником новых подходов к решению многих социальных проблем.

Основным элементом нанотехнологий являются наноматериалы, размеры которых лежат в пределах 1 – 100 нм [1-3], обладающие новыми уникальными свойствами и характеристиками. Как известно, с каждым свойством вещества связана характеристическая длина. При уменьшении размеров твердых тел до размеров, сопоставимых с этой длиной, лежащей в нанометровых пределах, свойства тел изменяются. Примером этого является изменение поведения частиц полупроводника размеров порядка длины волны электрона или дырки в зоне проводимости, что представляет основу так называемых квантовых точек, которые имеют нанометровые размеры в трех измерениях.

Основным объектом данной диссертационной работы являются квазиодномерные 1D наносистемы – нанотрубки и структуры на их основе. Углеродные нанотрубки (УНТ) - это своеобразные цилиндрические структуры диаметром от нескольких нанометров и длиной до нескольких микрометров, занимающие промежуточное положение между графитом и фуллеренами, но по многим свойствам принципиально отличающиеся от них. Поэтому нанотрубки нужно рассматривать как новый материал с необычными физико-химическими свойствами, применение которых может быть чрезвычайно широким [3]: как активные добавки в полимеры, панели дисплеев, газоразрядные трубки, аноды в литиевых батареях, материалы для хранения водорода, преобразование энергии, композиты (заполнители или покрытия), поглощающие и экранирующие электромагнитные излучения, нанозонды, сенсоры, датчики, суперконденсаторы и т.п. Уникальные механические, сорбционные, электрические и магнитные свойства нанотрубок обеспечивают прорыв в наноэлектронике и полупроводниковой технике.

Благодаря аномально высокой удельной поверхности, в которой сосредоточена вся масса, нанотрубки проявляют чрезвычайно высокие сорбционные свойства и характеристики. Обладая высокой чувствительностью электронных характеристик к присутствию молекул, сорбированных на поверхности, и учитывая величину удельной поверхности, обеспечивающей такую сорбцию, углеродные нанотрубки являются перспективным материалом для создания сверхчувствительных и миниатюрных сенсоров (химических и биологических) [4], принцип работы которых основан на изменении вольтамперных характеристик нанотрубки при сорбции молекул

определенного сорта на поверхности трубок. Сенсоры на основе нанотрубок обладают высокой селективностью, быстрым откликом и большой скоростью восстановления.

В последние годы активно ведутся исследования по изучению возможностей модифицирования углеродных нанотрубок, приводящих к прогнозируемому изменению их свойств. Различные способы такого модифицирования и функционализации поверхности и границ тубуленов могут влиять, в числе прочего, и на сорбционную активность нанотрубок, делая их более чувствительными к присутствию различных веществ. То есть, расширяются возможности использования тубуленов в качестве элементов сенсорных наноустройств. Таким образом, разработка научных основ способов управления сорбционной активностью нанотрубулярных материалов, приводящих к выработке рекомендаций по их эффективному применению, является актуальной задачей, требующей решения для создания высокоэффективных сенсоров, позволяющих с высокой точностью определять присутствие и концентрации различных веществ. Именно эта проблема и решается в представленной диссертации. Эта работа соответствует Стратегии научно-технического развития Российской Федерации, утвержденной Указом Президента РФ В.В. Путина № 642 от 1 декабря 2016 г. В Указе отмечается, что в ближайшие десятилетия «приоритетами научно-технологического развития Российской Федерации станут направления, которые позволят получить научные и научно-технические результаты и создать технологии, являющиеся основой инновационного развития внутреннего рынка продуктов и услуг, устойчивого положения России на внешнем рынке, и обеспечат, в числе прочих, переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, создание систем обработки больших объемов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта» (п. 20 а) Указа).

Одним из способов модифицирования углеродных нанотрубок является способ замещения атомов углерода на другие элементы. Среди них особенно привлекательными выглядят нанотрубки, полученные в 2004 году путем замещения атомов углерода поверхности УНТ на атомы бора в потоке газа BCl_3 . Такие нанотрубки являются стабильными полупроводниками и, как показали исследования, проявляют лучшие сорбционные свойства по сравнению с чисто углеродными, что также делает их перспективными для использования, в том числе, и в качестве датчиков сенсорных устройств [5].

На протяжении всей истории развития физики, наряду с экспериментальными работами, широко велись теоретические исследования, позволяющие как интерпретировать и объяснять получаемые из эксперимента результаты, так и предсказать новые свойства веществ, новые эффекты в них и новые области применения. Поэтому и в настоящее время для получения новых глубоких представлений о структуре и свойствах твердых тел (к которым относятся и нанотрубки), для детального описания электронно-энергетического строения и различных процессов на в них необходимо применять последовательные теоретические подходы и эффективные модели, которые дополняют физические методы исследования.

В данной диссертационной работе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований способов управления сорбционной активностью нанотрубулярных материалов при их модифицировании и функционализации, выполненных с использованием современных квантово-химических неэмпирических и полуэмпирических расчетных методов - теории функционала плотности DFT (Density Functional Theory) и метода пренебрежения двухатомным перекрыванием MNDO (Modified Neglecting of Diatomic Overlap). Изучено влияние структурного модифицирования нанотрубок на сорбционную активность, выполненного путем присоединения к поверхности УНТ атомов и молекул газовой фазы, щелочных, легких и переходных металлов, структурных единиц некоторых распространенных органических веществ и полимеров, путем частичного замещения атомов углерода поверхности нанотрубок на атомы бора. Исследовано граничное и поверхностное модифицирование нанотрубок различными функциональными группами как способ создания высокоэффективных сенсорных зондов. Теоретически и экспериментально оценена поверхностная сорбционная активность УНТ в отношении молекул спиртов. Проведено исследование электронного и энергетического строения модифицированных нанотрубок, выполнена оценка зарядового состояния и подвижности носите-

лей в них, что обеспечивает отклик сенсорных систем на присутствие атомов и молекул идентифицируемых веществ.

Целью диссертационной работы является разработка способов управления сорбционной активностью нанотубулярных материалов для создания сенсорных наноустройств на основе установления основных закономерностей влияния способов модифицирования и функционализации нанотрубок на особенности электронной структуры, энергетических характеристик наносистем при выполнении теоретических и экспериментальных исследований с использованием моделей молекулярного и ионно-встроенного ковалентно-циклического кластеров и неэмпирических и полуэмпирических расчетных схем.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Выполнить моделирование процесса сорбции некоторых атомов металлов на внешней и внутренней поверхностях однослойных углеродных нанотрубок и нанотрубок, поверхность которых структурно-модифицирована замещающими атомами бора, определить основные электронно-энергетические характеристики процессов и оценить сорбционную активность УНТ в отношении выбранных элементов.
2. Исследовать механизм адсорбции атомов газовой фазы на внешней и внутренней поверхностях нанотрубок, полученных путем замещения части атомов углерода на атомы бора с образованием бороуглеродной BC_3 нанотубулярной структуры и бороуглеродной BC структуры, различающихся процентным соотношением замещающих атомов бора и основных атомов углерода поверхности, для различных вариантов ориентации адсорбирующихся атомов относительно поверхности, и оценить влияние атомов бора на сорбционную активность нанотрубок в отношении выбранных элементов.
3. Выполнить моделирование процесса адсорбции атомарного водорода на поверхности борных нанотрубок различных конфигураций (гексагональной, триангулярной и альфаструктурированной), исследовать возможность миграции иона H^+ по их поверхности и оценить влияние структурного упорядочения поверхности борных нанотрубок на эти процессы.
4. Исследовать механизмы адсорбции газофазных атомов на поверхности борных нанотрубок различных конфигураций (гексагональной, триангулярной и альфаструктурированной) и оценить влияние структурного модифицирования борных нанотрубок на их сорбционную активность в отношении выбранных элементов.
5. Изучить механизмы внешней и внутренней сорбции некоторых газофазных атомов на поверхности боронитридных нанотрубок, которые можно считать случаем модифицирования борных гексагональных тубуленов путем замены половины атомов бора на атомы азота для различных способов ориентации адсорбирующихся атомов относительно поверхности, и определить влияние атомов азота на сорбционную активность боронитридных тубуленов.
6. Выполнить моделирование и изучить влияние граничного модифицирования углеродных нанотрубок атомами кислорода и некоторыми функциональными группами на процессы внедрения атомарного и молекулярного кислорода в полость тубуленов.
7. Изучить механизмы граничного и поверхностного модифицирования углеродных и бороуглеродных нанотрубок функциональными гидроксильной, нитро- и аминогруппами и исследовать сенсорную активность таких систем в отношении атомов и ионов некоторых щелочных металлов.
8. Изучить механизм граничного и поверхностного модифицирования гексагональных борных и боронитридных нанотрубок некоторыми функциональными группами и исследовать сенсорную активность таких систем в отношении атомов и ионов некоторых щелочных металлов.
9. Изучить механизмы взаимодействия УНТ с молекулами некоторых спиртов и определить сорбционную активность нанотрубок путем выполнения экспериментальных исследований (методами ИК-спектроскопии, хроматографии, титриметрии) по очистке жидкостей от примесей тяжелых спиртов путем фильтрации через слой углеродных нанотрубок, полученных методом каталитического пиролиза.

10. Изучить особенности структурного модифицирования углеродных нанотрубок некоторыми полимерами и их мономерами путем моделирования процесса присоединения к поверхности УНТ полимерных звеньев и отдельных мономеров (этилена, пропилена, винилхлорида, бутилметакрилата, метилметакрилата), определить основные электронно-энергетические характеристики процесса и сорбционную активность УНТ в отношении выбранных полимеров, выполнить экспериментальные исследования проводящих свойств полученных наносистем.

11. На основании выполненных теоретических и экспериментальных исследований предложить способы эффективного управления сорбционной активностью нанотубулярных материалов путем их структурного, граничного и поверхностного модифицирования для создания сенсорных наноустройств.

Научная новизна.

В диссертационной работе **впервые** были получены следующие научные результаты и новые физические знания:

1. Теоретически и экспериментально доказано, что возможно насыщение полости немодифицированных углеродных нанотрубок и УНТ, поверхностно-модифицированных замещающими атомами бора, атомами легких и переходных металлов за счет внутренней сорбционной активности тубулярных структур с образованием так называемых "квантовых нанопроводов", причем структурное модифицирование углеродной поверхности замещающими атомами бора незначительно влияет на сорбционную активность нанотрубок.

2. Выявлено, что модифицирование поверхности углеродных нанотрубок замещающими атомами бора с образованием тубулярных систем типа BC_3 и BC , способствует усилению как внешней, так и внутренней сорбционной активности УНТ в отношении газофазных и металлических атомов (водорода, кислорода, хлора, фтора, атомов щелочных металлов), при этом замещающие атомы обеспечивают стабильность формы тубулена при сорбционных процессах. Такие нанотрубки можно использовать в качестве сенсоров на определение сверхмалого количества металлов или присутствие газов в воздухе или иной газовой среде.

3. Доказано, что структурное модифицирование гексагональной борной нанотрубки (добавление атомов бора в центры одних гексагонов с образованием треугольного вида поверхности или удаление части атомов В из центров треугольных БНТ с образованием альфа-структурированного вида поверхности) повышает ее сорбционную активность в отношении атомов водорода, кислорода, фтора и хлора. Теоретически предсказана возможность существования протонной проводимости в борных нанотрубках (гексагональных, треугольных и альфа-структурированных), осуществляемой по прыжковому или эстафетному механизму, при образовании иона H^+ в процессе адсорбции атомарного водорода на поверхности нанотрубок.

4. Изучена сорбционная активность борнитридных нанотрубок, являющихся случаем модифицирования борных гексагональных тубуленов путем замены половины атомов бора на атомы азота, в отношении газофазных атомов и выявлены способы ориентации адсорбирующихся атомов относительно поверхности нанотрубок, приводящие к образованию стабильных комплексов.

5. Исследовано влияние граничного модифицирования полубесконечных углеродных нанотрубок, выполненного атомами кислорода (мостиковыми и замещающими атомы углерода нанотрубки в граничных состояниях), гидроксильными и аминными группами, на процессы внедрения атомарного и молекулярного водорода в полость нанотруб и доказано, что насыщение границы нанотрубки атомарным кислородом повышает внутреннюю сорбционную активность УНТ, что выражается в уменьшении потенциальных барьеров на пути водорода при его движении в полость нанотрубки.

6. Доказана возможность граничного модифицирования нанотрубок (углеродных, бороуглеродных, борнитридных) функциональными карбоксильной, аминной и нитрогруппами для создания высокочувствительных химически активных зондов, представляющих собой полупроводниковые сенсорные системы с граничной модификацией, которые могут выступать в каче-

стве острия кантиливера атомно-силового микроскопа. Установлено, что модифицирование приводит к чувствительности наносистемы в отношении щелочных металлов, причем сорбционное взаимодействие гранично-модифицированной нанотрубки и выбранных металлов осуществляется за счет малых сил Ван-дер-Ваальса, обеспечивающих возможность многократного использования сенсорного датчика на основе гранично-модифицированной углеродной нанотрубки, в то время как наличие химической связи (как в случае немодифицированного тубулена) привело бы к разрушению сенсора в процессе его эксплуатации.

7. Предложен механизм граничного модифицирования карбоксильной группой гексагональных борных и боронитридных нанотрубок, обладающих полупроводниковыми свойствами, независимыми от их типов, диаметров и хиральности, что выгодно отличает их от углеродных нанотрубок, чьи проводящие свойства зависят от этих параметров, и доказано, что гранично-модифицированные борные тубулены могут быть использованы в качестве фрагмента сенсорного устройства, обладающего чувствительностью в отношении щелочных металлов, в том числе входящих в состав солей и щелочей.

8. Предложены и изучены механизмы поверхностного модифицирования однослойных углеродных и бороуглеродных нанотрубок карбоксильной и аминной группами, позволяющие создать полупроводниковые нанотубулярные сенсорные системы, носителем заряда в которых выступает электрон, поставляемый присоединенной функциональной группой, обладающие высокой чувствительностью к атомам и ионам щелочных металлов.

9. Теоретически предсказана возможность создания сенсорного зонда на основе боронитридных нанотрубок, поверхность которых модифицирована функциональными аминогруппой, цианогруппой, карбоксильной, гидроксильной группами и группой ацилхлоридов.

10. Теоретически и экспериментально доказана высокая сорбционная активность углеродных нанотрубок в отношении тяжелых спиртов, что может быть использовано при создании сенсорных устройств, чувствительных к наличию органических молекул.

11. Предложены и изучены способы и механизмы структурного модифицирования углеродных нанотрубок некоторыми полимерами и их мономерами путем моделирования процесса присоединения к поверхности УНТ полимерных звеньев и отдельных мономеров (этилена, пропилена, винилхлорида, бутилметакрилата, метилметакрилата), позволяющие утверждать, что подобные способы насыщения поверхности УНТ полимерами за счет реализации адсорбционного механизма приводят к созданию структурно-модифицированных нанотубулярных систем, которые используются при создании элементов сенсорных устройств, в том числе, газовых сенсоров.

12. Путем теоретического и экспериментального анализа электропроводности полимерных наносистем состава «полиметилметакрилат – УНТ» доказано, что модифицирование диэлектрического полимера углеродными нанотрубками приводит к созданию нового композиционного материала, обладающего полупроводящими свойствами.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается выбором адекватных физических моделей, соблюдением пределов применимости используемых подходов и приближений, применением современных и апробированных методов компьютерного моделирования, согласованием выводов исследования основным физическим закономерностям, а также совпадением ряда полученных расчетных результатов с экспериментальными результатами, в том числе, ранее опубликованными в отечественной и зарубежной печати.

Научно-практическая значимость работы заключается в расширении и уточнении существующих знаний о свойствах нанотрубок, являющихся полупроводниковыми системами для наноэлектроники, а именно, в разработке способов управления сорбционной активностью нанотубулярных структур для создания, в числе прочего, сенсорных устройств, высокочувствительных к наличию различных соединений или отдельных атомов, ионов или молекул, позволяющих выполнять идентификацию веществ или диагностику, в том числе медицинского характера для определения заболеваний человека по анализу выдыхаемого воздуха. Результаты диссертационной работы могут быть использованы для объяснения экспериментальных данных

и для выбора направления экспериментальных исследований с учетом теоретических предсказаний.

Результаты исследований используются в учебном процессе в Волгоградском государственном университете при чтении специальных курсов по направлению 280000 – Нанотехнологии и наноматериалы (280301 – Нанотехнологии и микросистемная техника, 280302 – Наноинженерия, 280402 – Наноинженерия), а также по направлению аспирантуры 030601 – Физика и астрономия, профиль 010407 – Физика конденсированного состояния.

Совокупность полученных результатов, научная и практическая значимость диссертации, новизна положений, развитых в работе, позволяют утверждать, что проведенные исследования можно классифицировать как крупное научное достижение в области физики полупроводников, развивающее новое научное направление по созданию новых устройств наноэлектроники и полупроводниковой техники на основе модифицированных нанотубулярных структур.

ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ:

1. Одним из способов управления сорбционной активностью углеродных нанотрубок является структурное модифицирование их поверхности замещающими атомами бора, приводящее к созданию нанотубулярных систем типа ВСЗ и ВС взаимного упорядочения атомов бора и углерода поверхности, причем такое модифицирование способствует усилению как внешней, так и внутренней сорбционной активности нанотрубок в отношении газофазных и металлофазных атомов (водорода, кислорода, хлора, фтора, атомов щелочных металлов) и обеспечивает стабильность формы тубулена при сорбционных процессах. Такие нанотрубки можно использовать в качестве сенсоров на определение сверхмалого количества металлов или присутствие газов в воздухе или иной газовой среде.

2. Структурное модифицирование гексагональной борной нанотрубки путем добавления атомов бора в центры одних гексагонов с образованием треугольного вида поверхности или удаления части атомов В из центров треугольных борных нанотрубок с образованием альфа-структурированного вида поверхности повышает ее сорбционную активность в отношении атомов газовой фазы, а доказанный факт образования иона H^+ при адсорбции атома водорода свидетельствует о возможности существования протонной проводимости в борных нанотрубках (гексагональных, треугольных и альфаструктурированных), осуществляемой по прыжковому или эстафетному механизму.

3. Модифицирование борных гексагональных тубуленов путем замены половины атомов бора поверхности на атомы азота обеспечивает создание стабильных комплексов, сорбционно активных в отношении газофазных атомов.

4. Граничное модифицирование углеродных, борных, бороуглеродных и боронитридных нанотрубок атомами кислорода (мостиковыми и замещающими атомы углерода нанотрубки в граничных состояниях), гидроксильными, карбоксильными, аминными и нитрогруппами может обеспечить создание высокочувствительных химически активных зондов многоцветового использования, представляющих собой полупроводниковые сенсорные системы, которые могут использоваться в качестве острия кантиливера атомно-силового микроскопа, пригодных для обнаружения и идентификации атомов и ионов щелочных металлов, в том числе входящих в состав солей и щелочей.

5. Эффективным способом управления сорбционной активностью нанотрубок является их поверхностная модификация функциональными карбоксильной и аминной группами, позволяющая создать полупроводниковые нанотубулярные сенсорные системы, носителем заряда в которых выступает электрон, поставляемый присоединенной функциональной группой, обладающие высокой чувствительностью к атомам и ионам щелочных металлов.

6. Высокая сорбционная активность углеродных нанотрубок в отношении тяжелых спиртов может быть использована при создании сенсорных устройств, чувствительных к наличию органических молекул.

7. Структурное модифицирование углеродных нанотрубок некоторыми полимерами и их мономерами (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полибутилметакрилат, полиме-

тилметакрилат) приводит к созданию структурно-модифицированных нанотубулярных полупроводящих систем, которые используются при создании элементов сенсорных устройств, в том числе, газовых сенсоров.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы **121** работа, в том числе **37** статей в журналах (отечественных и зарубежных), рекомендованных ВАК РФ для опубликования результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук, из них **22** статьи в журналах, включенных в международные базы цитирования SCOPUS и Web of Science, 1 монография, 3 учебных пособия.

Личный вклад автора. Все результаты, изложенные в диссертации, получены автором лично. Автору принадлежит постановка задач в большинстве работ. Отдельные результаты исследования обсуждались с научным консультантом профессором Л.В. Кожитовым и соавторами статей.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ.

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на 43 всероссийских и международных конференциях, которые проводились в Российской Федерации (Москва, Санкт-Петербург, Екатеринбург, Белгород, Волгоград, Саратов, Курск, Астрахань, Ярополец), Италии (Рим, Фраскати, Пиза), Франции (Париж, Марсель), Чехии (Прага), Беларуси (Минск), Казахстане (Алматы, Усть-Каменогорск), Испании (Барселона), были опубликованы в сборниках трудов и материалов конференций (см. по списку литературы).

Материалы работы включены в отчет по следующим проектам и грантам:

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), 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 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), 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), Государственная работа Министерства науки и образования «Проведение научно-исследовательских работ (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок)», проект «Исследование строения и физико-химических свойств композитных наноструктурных материалов, в том числе полимерных наносистем» (№ 252, 2014 – 2016 гг.), грант Российского фонда фундаментальных исследований «Разработка научных основ перспективных технологий на основе введения углеродных нанотрубок, улучшающих эксплуатационные характеристики созданных новых материалов: улучшение характеристик ГСМ путем введения углеродных нанотрубок» (№ НК 15-48-02314, 2015-2016 гг.), грант Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МК-1735.2017.8 «Наноустройства на основе боросодержащих наносистем: структура, свойства, особенности применения» (2017-2018).

Соискатель являлся победителем Всероссийского конкурса У.М.Н.И.К. 2011-2012 гг., победителем конкурса ВолГУ на получение пакета социальной поддержки молодых ученых (2013 г.).

Соискатель являлся руководителем Гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МК-8945.2016.8 «Модифицированные нанотубулярные системы как элементы наноустройств, в том числе сенсорных приборов» (2016-2017), а также стал победителем конкурса на получение стипендии Президента РФ молодым ученым (2019-2020 г.).

Специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 01.04.10 – Физика полупроводников.

СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы из 324 наименований, содержит 352 страницы основного текста, 147 рисунков и 63 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, его научная новизна, сформулированы положения, выносимые на защиту, кратко изложено содержание диссертации.

Первая глава содержит обзор публикаций, посвященных исследованию строения и некоторых свойств нанотубулярных материалов. Приведены способы химической функционализации углеродных нанотрубок. Особое внимание уделено анализу современного состояния исследований сорбционных свойств УНТ, обеспечивающих возможности их применения. Подробно рассмотрены работы, посвященные сенсорам на основе углеродных нанотрубок (газовым, биосенсорам, фотосенсорам, датчикам давления). Завершается глава выводом о необходимости предложения эффективных способов повышения сорбционной активности углеродных нанотрубок, являющейся основой действия сенсорных датчиков современных устройств.

Вторая глава представляет методы теоретического изучения строения и свойств нанотубулярных систем, использованные при выполнении исследований диссертационной работы. Рассмотрены некоторые особенности полуэмпирических и неэмпирических методов расчета. Особое внимание уделено описанию и обоснованию выбора базисных наборов метода DFT, наиболее предпочтительных при расчетах углеродных наноструктур. Обосновывается целесообразность выбора кластерного подхода для исследования нанотубулярных систем и применения моделей молекулярного или ионно-встроенного ковалентно-циклического кластеров для решения исследовательских задач диссертации.

В третьей представлены результаты исследования механизмов влияния структурного модифицирования нанотубулярных систем на их сорбционную активность.

В разделе 3.1 рассмотрена внутренняя сорбционная активность углеродных нанотрубок в отношении атомов легких и переходных металлов. Представлены результаты моделирования внедрения атомов алюминия в однослойные УНТ через открытую границу и границу, модифицированную атомами водорода (рис. 1). Расчеты, выполненные с использованием модели молекулярного кластера и метода MNDO/PM3, позволили построить энергетические кривые процесса (рис. 2,3) и определить его основные характеристики. Были построены одноэлектронные спектры УНТ (6, 6), заполненной атомами Al (рис. 4), анализ которых привел к выводу, что интеркалирование нанотрубок приводит к уменьшению ширины запрещенной щели, определяемой как разность энергий верхней заполненной и нижней вакантной молекулярных орбиталей.

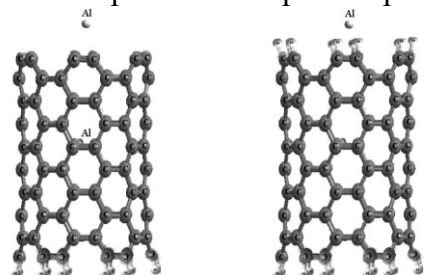


Рис. 1. Модели молекулярных кластеров углеродных нанотрубок (6, 6) с атомами алюминия: а) проникновение двух атомов через открытую границу; б) проникновение через границу, насыщенную атомами водорода.

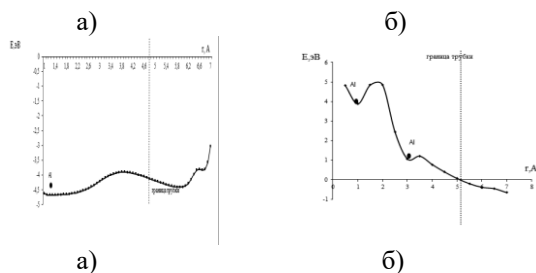


Рис. 2. Энергетические кривые процессов внедрения атомов алюминия в УНТ (6, 6) с открытой границей: а) внедряется первый атом; б) внедряется второй атом.

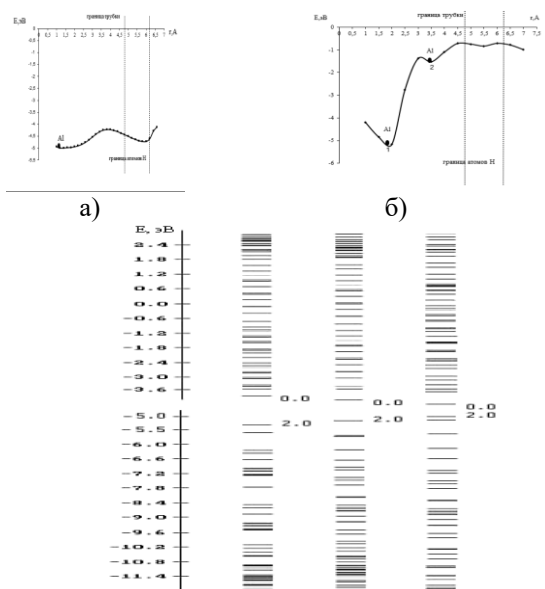


Рис. 3. Энергетические кривые процессов внедрения атомов алюминия в УНТ (6, 6) через насыщенную атомами водорода границу: а) внедряется первый атом; б) внедряется второй атом.

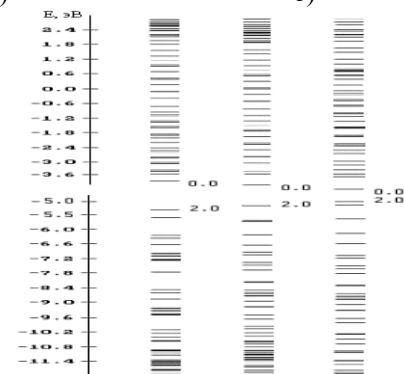


Рис. 4. Одноэлектронные энергетические спектры углеродной нанотрубки (6, 6), заполненной: а) одним атомом алюминия; б) двумя атомами алюминия; в) тремя атомами алюминия. Обозначение 2.0 относится к верхнему занятому уровню, 0.0 – в нижнем вакантному.

Выполнено исследование способов преодоления потенциальных барьеров на пути атомов при внедрении (классического и туннелирование). Доля атомов, обладающих достаточной энергией для преодоления барьера классическим путем, может быть найдена по формуле $\alpha = \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{kT}\right)$, где k – постоянная Больцмана. Доля атомов алюминия, обладающих энергией,

достаточной для преодоления барьера высотой $E_{\text{акт}} = 3,9$ эВ, составляет $\alpha \sim 10^{-20}$. Вероятность же прохождения частицы массы m через потенциальный барьер высотой $E_{\text{акт}}$ и характерной полушириной d (или туннелирования) $w \sim \exp\left(-\frac{\pi d(E_{\text{акт}} - 1.5kT)}{h} \sqrt{\frac{2m}{E_{\text{акт}}}}\right)$. Для частицы массы $44,8 \cdot 10^{-27}$ кг (масса

алюминия) вероятность прохождения через барьер высотой $E_{\text{акт}}$ и полушириной $d = 2,4$ Å будет равна $w \sim 10^{-8} \text{ с}^{-1}$. Сравнение полученных значений позволяет сделать вывод, что преодоление алюминием потенциального барьера происходит способом туннелирования. Аналогично выполнено моделирование и анализ процесса внедрения атомов никеля в полость УНТ (12,12) и (12,0). В обоих случаях внедрения атомов металлов наличие на границе трубки атомов водорода способствует более активному проникновению атомов в полость, что приводит к созданию так называемых квантовых нанопроводов, которые могут найти широкое применение в нанoeлектронике. Выполненные теоретические исследования были экспериментально подтверждены. Осуществлен синтез углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза на установке CVDompa (г. Зеленоград) с применением новых катализаторов – никель-хромового и катализатора на основе пористого оксида алюминия, напитанного дихлоридом гексааммония никеля. Выполненный анализ получаемого материала с использованием просвечивающей и атомно-силовой микроскопии (рис. 5) обнаружил, что в полости нанотрубок находится частица металла, входящего в состав катализатора, а именно, алюминий и никель (в зависимости от типа используемого катализатора). Эти результаты доказывают факт капиллярного всасывания атомов легких и переходных металлов в углеродные нанотрубки, что, в свою очередь, является следствием внутренней сорбционной активности УНТ в отношении металлических атомов.

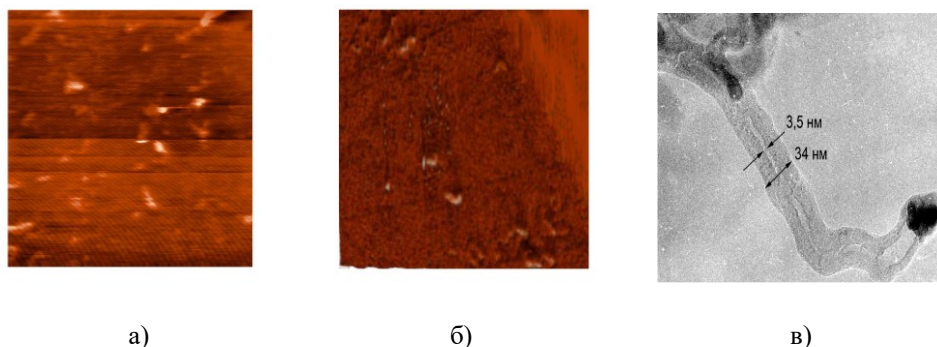


Рис. 5. Изображения углеродных нанотрубок с металлическими частицами: а) 2D-изображения атомно-силовой микроскопии, б) 3D-изображения атомно-силовой микроскопии, в) изображение, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии.

В разделе 3.2 приведены результаты исследования влияния структурного модифицирования УНТ замещающим атомом бора с образованием системы типа BC_3 на сенсорную активность трубки. Изучен механизм адсорбции атомарного водорода на поверхности BC_3 нанотрубок типов А и Б, различающихся взаимным упорядочением атомов С и В (рис. 6). Варианты расположения атомов Н относительно поверхности тубуленов – на рис. 7. Анализ построенных в результате расчетов кривых (рис. 8) обнаружил, что присоединение атома Н к атому поверхности BC_3 -нанотруб происходит безбарьерно, в отличие от адсорбции водорода на поверхности чисто углеродных (немодифицированных) тубуленов (см. табл. 1). То есть, модифицирование поверхности углеродных нанотрубок замещающими атомами бора с получением нанотрубки конфигурации BC_3 способствует усилению сорбционной активности УНТ для варианта присоединения атомарного водорода к атомам поверхности. Характеристики присоединения водорода – в табл. 2 и 3.

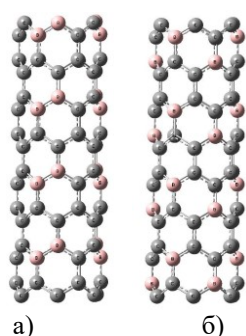


Рис. 6. Молекулярные кластеры BC_3 нанотрубок (6, 0):
а) тип А взаимной ориентации атомов С и В;
б) тип Б взаимной ориентации атомов С и В.

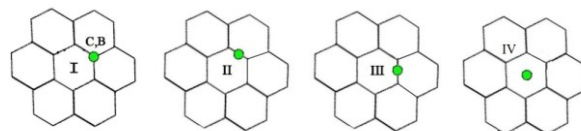


Рис. 7. Варианты расположения атома водорода относительно поверхности нанотрубок.

Таблица 1. Сравнительная таблица основных характеристик адсорбции атома Н на поверхности углеродных и бороуглеродных BC_3 нанотрубок для варианта расположения над атомами гексагонов: $r_{ад}$ - расстояние адсорбции, $E_{адс}$ - энергия адсорбции, $E_{акт}$ - энергия активации (высота потенциального барьера).

	Атом поверхности	$r_{ад}$, Å	$E_{адс}$, эВ	$E_{акт}$, эВ
С-трубка	С	1,1	1,70	2,2
BC_3 -трубка, тип А	С	1,2	2,45	-
	В	1,3	2,37	-
BC_3 -трубка, тип Б	С	1,2	2,09	-
	В	1,2	4,12	-

Для всех вариантов ориентации атома Н анализ геометрии модифицированных BC_3 нанотрубок показал, что существенной деформации их поверхности при адсорбции водорода не происходит, в отличие от адсорбции водорода на внешней поверхности углеродных тубуленов [2]. То есть, модифицирование поверхности УНТ замещающими атомами бора обеспечивает стабильность формы тубулена при сорбционных процессах. Для обоих типов BC_3 нанотрубок и для всех вариантов ориентации атома Н происходит перенос электронной плотности от атома водо-

рода к атомам поверхности. Анализ одноэлектронных спектров показал, что АО водорода попадают в валентную зону комплекса.

Таблица 2. Основные характеристики процесса адсорбции атома водорода на поверхности BC_3 нанотрубок типа А для различных вариантов ориентации Н: $E_{ад}$ - энергия адсорбции; $r_{ад}$ – расстояние адсорбции; Q_A - эффективные заряды на атомах (по Малликену).

	метод	$r_{ад}$, Å	$E_{ад}$, эВ	Q_A
Над атомом В	MNDO	1,3	2,37	0,11
	DFT	1,3	1,09	0,20
Над атомом С	MNDO	1,2	3,77	0,17
	DFT	1,2	2,45	0,22
Над центром связи С-С	MNDO	1,2	3,59	0,24
	DFT	1,3	1,09	0,30

Над центром связи С-В(1)	MNDO	1,3	3,06	0,22
	DFT	1,3	0,80	0,26
Над центром связи С-В(2)	MNDO	1,2	3,2	0,19
	DFT	1,2	1,63	0,23
Над центром гексагона	MNDO	1,0	1,26	0,51
	DFT	1,0	1,02	0,61

Таблица 3. Основные характеристики процесса адсорбции атома водорода на поверхности BC_3 нанотрубок типа Б для различных вариантов ориентации Н: $E_{ад}$ - энергия адсорбции; $r_{ад}$ – расстояние адсорбции; Q_A - эффективные заряды на атомах (по Малликену).

	метод	$r_{ад}$, Å	$E_{ад}$, эВ	Q_A
Над атомом В	MNDO	1,2	4,12	- 0,09
	DFT	1,2	1,90	- 0,14
Над атомом С	MNDO	1,2	2,09	0,16
	DFT	1,2	0,04	0,21
Над центром связи С-С	MNDO	1,0	2,59	0,16
	DFT	1,0	0,04	0,20
Над центром связи С-В(1)	MNDO	1,5	1,40	0,05
	DFT	1,5	0,06	0,08

Над центром связи С-В(2)	MNDO	1,8	0,07	0,15
	DFT	1,8	0,11	0,12
Над центром связи В-В	MNDO	1,1	5,40	0,02
	DFT	1,1	0,16	0,05
Над центром гексагона с одним атомом бора	MNDO	1,4	3,06	0,21
	DFT	1,4	0,03	0,23
Над центром гексагона с двумя атомами бора	MNDO	1,1	1,18	- 0,21
	DFT	1,1	0,05	- 0,19

Далее исследовано влияние структурного модифицирования на процессы внутренней сорбции атома водорода в BC_3 нанотрубках (пример – на рис. 8). Анализ результатов показывает, что при внедрении внутрь немодифицированной УНТ атом Н должен преодолеть барьер $E_{акт} = 3,43$ эВ. При этом скачок потенциала приходится на границу трубки. Для модифицированной бором нанотрубки при внедрении в полость атом Н должен преодолеть барьер 2,56 эВ для нанотрубки типа А и 1,41 эВ для трубки типа Б, находящиеся на расстояниях 1,1 Å и 0,2 Å от границы трубки, соответственно. Сравнение показывает (рис. 9), что высоты потенциальных барьеров на пути внедряющегося в полость BC_3 нанотрубки атома водорода ниже, чем при его проникновении в полость чисто углеродного тубулена. То есть структурное модифицирование поверхности УНТ замещающими атомами бора стимулирует внутреннюю сорбцию нанотрубок.

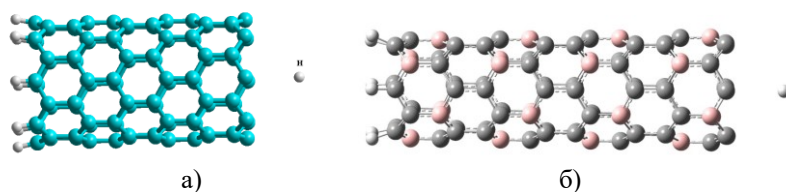


Рис. 8. Модели процесса проникновения атома водорода: а) в углеродную нанотрубку (6, 0), б) в BC_3 -нанотрубку (6, 0) типа А.

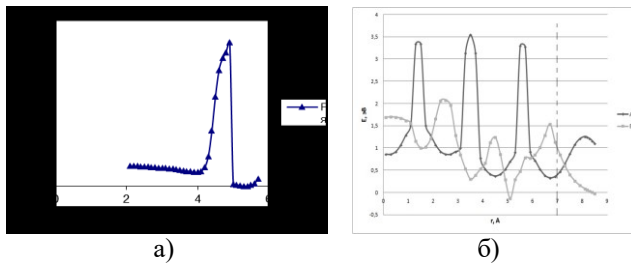


Рис. 9. Энергетические кривые процесса проникновения атомарного водорода в полость нанотрубок (6, 0) через открытую границу: а) углеродная нанотрубка, б) бороуглеродная ВС₃ нанотрубка, пунктиром показана граница трубки.

Выполнена оценка возможности реализации классического и туннельного вариантов преодоления потенциальных барьеров атомом водорода. Доля атомов Н, обладающих достаточной энергией для преодоления барьера при температуре $T = 1000$ К, оказалась равной $\alpha_A = 1,26 \cdot 10^{-13}$ (для ВС₃-нанотрубки типа А) и $\alpha_B = 7,69 \cdot 10^{-8}$ (для ВС₃-нанотрубки типа Б). Число частиц массой m , присоединившихся к поверхности трубки за единицу времени (скорость реакции), можно найти, используя выражение (в приближении, что каждое столкновение приводит к положительному результату – захвату атома водорода) $v_s = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} n \alpha$, где n – концентрация

атомов Н, масса атома Н $m = 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг. При описанных выше условиях скорость реакции по порядку величины будет равна $v_{sA} \sim 10^{-10} n$ (для нанотрубки типа А); $v_{sB} \sim 10^{-4} n$ (для нанотрубки типа Б). Тогда для давления 300 торр, взятого из эксперимента, была оценена концентрация атомарного водорода по формуле $n = p/kT$. Она оказалась равной $n \sim 10^{19} \beta \text{ см}^{-3}$, где β – доля атомов Н в идеальном газе. Энергия связи молекулы Н₂ составляет 4,75 эВ. Считаем для простоты, что диссоциация молекулы водорода происходит за счет столкновения с другими молекулами, когда ее энергия становится сравнимой с энергией связи. Отсюда получаем $\beta \sim 10^{-24}$. Тогда концентрация атомарного Н $n \sim 10^{-5} \text{ см}^{-3}$, а скорость реакции $V_{sA} \sim 2,13 \cdot 10^{-15} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$; $V_{sB} \sim 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$ для нанотрубок типов А и Б, соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что процесс заполнения атомарным водородом модифицированной бором УНТ – процесс довольно медленный.

Второй способ преодоления потенциального барьера для частиц, обладающих средней энергией при заданной температуре, – туннельный. Доля атомарного водорода составляет по-прежнему $\beta \sim 10^{-24}$. Вероятность туннелирования можно определить по формуле квазиклассического приближения, аппроксимируя потенциальный барьер квадратичным потенциалом

$$E(R) = E_{akt} - \frac{K(R - R_{akt})^2}{2}, \text{ где } K = 2(E_{akt} - E_0)/d^2 - \text{коэффициент, определяемый из граничных}$$

условий $E(R) = E_0$; d – характерная полуширина потенциального барьера; $E_0 = (3/2)kT$ – кинетическая энергия атома водорода. Тогда вероятность прохождения частицы массы m через квадратичный потенциальный барьер высотой E_{akt} и характерной полушириной d , определенной из рис. 9 для нанотрубки типа А $d_A = 0,4 \cdot 10^{-10}$ м, для типа Б $d_B = 1,3 \cdot 10^{-10}$ м, $\omega_A \sim 10^3 \text{ с}^{-1}$ и $\omega_B \sim 10^7 \text{ с}^{-1}$. Анализ результатов расчета показывает, что при заполнении нанотрубок атомарным водородом путем их проникновения через открытую границу преодоление барьера с большей вероятностью осуществляется классическим способом, при этом более активно происходит заполнение бороуглеродной нанотрубки типа Б. Сравнение же со случаем проникновения атомарного водорода в полость чисто углеродных нанотрубок показывает, что модифицирование поверхности УНТ замещающими атомами бора приводит к уменьшению потенциального барьера на его пути, то есть одним из способов усиления внутренней сорбционной активности углеродных нанотрубок является способ структурного модифицирования атомами бора.

Был изучен механизм сорбции атомарного и молекулярного кислорода на поверхности бороуглеродного тубулена ВС₃ (6, 0). Исследованы 5 вариантов расположения атома О и 8 вариантов ориентации молекулы О₂ (рис. 10): I – над центром гексагона поверхности, II, III – над атомами бора, или углерода, или азота нанотруб, IV, V – над серединой связи между ближайшими атомами поверхности. Выяснилось, что адсорбция во всех случаях возможна, причем, ввиду переноса электронной плотности между поверхностью нанотрубки и кислородом, сорб-

ционная активность модифицированных бором углеродных нанотрубок вида BC_3 обусловлена наряду со слабым вандерваальсовым и возникающим кулоновским взаимодействием.

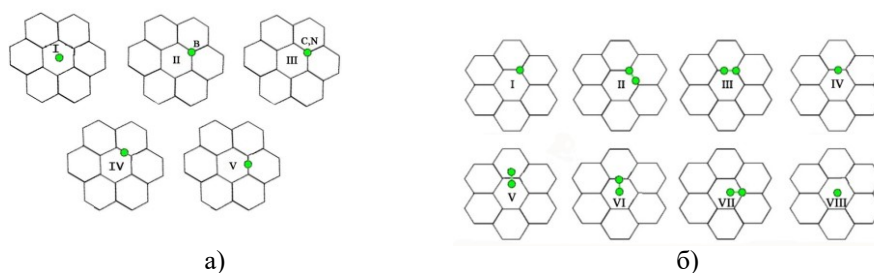


Рис. 10. Варианты ориентации атома кислорода (а) и молекулы кислорода (б) относительно поверхности BC_3 нанотрубки на примере бороуглеродного гексагона.

Далее был изучен механизм заполнения полости BC_3 нанотрубок атомами металлов калия, натрия, лития, алюминия и исследовано электронное строение полученных сорбционных комплексов. Результаты расчетов представлены в табл. 4, 5. Сравнение процессов заполнения полости немодифицированных бором углеродных нанотрубок установило, что модифицирование замещающими атомами бора изменяет сорбционную активность нанотруб. Внедрение атома алюминия в полость BC_3 тубулена - безбарьерный процесс, в то время как внедрение алюминия в немодифицированную УНТ происходит с преодолением небольшого потенциального барьера (порядка 0,5 эВ). Но с другой стороны энергия интеркалирования (или энергия стабильного положения атома Al в полости бороуглеродной нанотрубки типа А (-0,57 эВ) существенно ниже этой же энергии для углеродной нанотрубки (-4,89 эВ). Анализ ширины запрещенной зоны показал, что присутствие атомов металлов в полости нанотрубки способствует уменьшению ΔE_g (см. табл. 4). Таким образом, можно считать, что структурная модификация поверхности углеродной нанотрубки замещающими атомами бора с образованием тубулярной структуры типа BC_3 незначительно изменяет внутреннюю сорбционную активность УНТ.

Таблица 4. Основные характеристики процесса внедрения атомов лития и алюминия в бороуглеродные тубулены (8, 0) типов А и Б: $E_{\text{инт}}$ – энергия интеркалирования; $r_{\text{инт}}$ – оптимальное положение металлических атомов в полости трубок, отсчитываемое от границы тубулена; q – заряды на атомах Al и Li; ΔE_g – ширина запрещенной щели бороуглеродной нанотрубки с внедренными металлами; $\Delta E_{g(\text{tube})}$ – ширина запрещенной зоны чистой BC_3 нанотрубки.

	Тип А		Тип Б	
	Al	Li	Al	Li
$E_{\text{инт}}, \text{эВ}$	-0,57	-8,00	1,92	-2,00
$r_{\text{инт}}, \text{\AA}$	1,2	2,2	0,8	вся трубка
q	0,9	0,6	0,9	0,6
$\Delta E_g, \text{эВ}$	1,93	0,1	1,00	0,3
$\Delta E_{g(\text{tube})}, \text{эВ}$	1,42		1,13	

Таблица 5. Энергии интеркалирования при внедрении атомов калия и натрия в полость бороуглеродных тубуленов (8, 0) типов А и Б.

	Тип А		Тип Б	
	K	Na	K	Na
$E_{\text{инт}}, \text{эВ}$	-15,36	-6,79	-16,07	-7,76

Мы изучили механизмы взаимодействия атомов лития, натрия и калия с поверхностью BC_3 нанотрубок и сравнили эти результаты с результатами исследования поверхностного взаимодействия металлов с немодифицированными УНТ. Сравнение значений энергий при адсорбции атомов K, Li, Na на поверхности немодифицированных углеродных [2] и модифицированных бором углеродных нанотрубок установило, что большей сорбционной активностью по отношению к выбранным атомам щелочных металлов обладают нанотрубки BC_3 . Таким образом, можно утверждать, что одним из способов усиления сорбционной активности углеродных нанотрубок будет являться способ замещения атомов углерода поверхности на атомы бора.

Далее было исследовано регулярное поверхностное насыщение внешней поверхности бороуглеродных тубуленов атомами щелочных металлов (рис. 11).

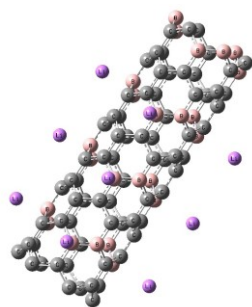


Рис. 11. Модель бороуглеродной BC_3 нанотрубки (6, 0), поверхность которой регулярно насыщена атомами лития.

В результате расчетов были построены одноэлектронные спектры исследуемых наносистем, которые сравнивались со спектром BC_3 -тубулена (рис. 12). Анализ спектров обнаружил, что насыщение поверхности нанотрубки атомами металлов приводит к уменьшению ширины запрещенной щели: от 1 эВ для нанотрубки без металлов до 0-0,15 эВ для полученной системы, что вызвано появлением уровней в зоне проводимости, вклад в которые дают атомные орбитали металлов. Ширина запрещенной щели BC_3 нанотруб, поверхность которых декорирована атомами Li, по сравнению с чистым BC_3 тубуленом в пределах заданной точности не изменяется. Для тубуленов, декорированных атомами K, запрещенная щель близка к нулю. При насыщении поверхности трубки атомами Na запрещенная щель незначительно увеличивается. Но эти структуры по-прежнему можно отнести к узкозонным полупроводникам. Также, как и в случае одиночной адсорбции, происходит перенос электронной плотности от атомов щелочных металлов на поверхностные атомы нанотрубки.

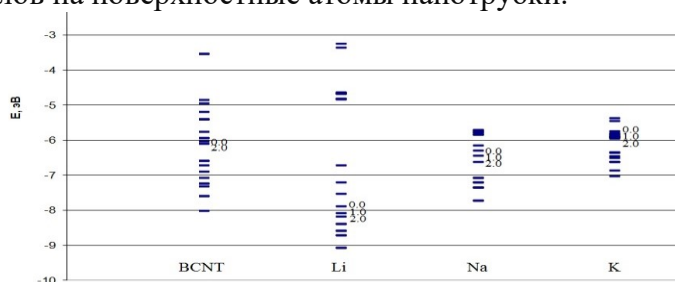


Рис. 12. Одноэлектронные энергетические спектры BC_3 -тубуленов (6,0) и тубуленов, поверхность которых модифицирована атомами лития, натрия и калия.

Итак, декорирование поверхности BC_3 нанотрубок металлическими атомами не меняет их тип проводимости (полупроводящий), но приводит к появлению свободных носителей заряда на поверхности трубки. Такие BC_3 нанотрубки можно использовать в качестве сенсоров на определение сверхмалого количества металлов. В подобных сенсорных системах будет возникать изменения вольтамперных характеристик, которые могут регистрироваться.

В разделе 3.3 приведены результаты исследования структурного модифицирования УНТ замещающими атомами бора с образованием тубулярной системы типа BC (замещается каждый второй атом углерода) на сенсорную активность нанотруб. Изучен механизм адсорбции атомов кислорода, хлора и фтора на внешней поверхности таких модифицированных нанотрубок для различных вариантов расположения адсорбирующихся атомов: 1) над центром гексагона, 2) над центром связи B - C, 3) над атомом углерода, 4) над атомом бора. В результате выполненных MNDO расчетов молекулярных кластеров таких систем были построены энергетические кривые процессов (рис. 13). Установлено, что адсорбция всех рассмотренных атомов возможна, при этом активность процесса зависит от вариантов расположения атомов над поверхностью трубки. Для адсорбции атома фтора энергетически более выгодным является вариант расположения атома F над атомом бора поверхности. Процесс адсорбции Cl реализуется эффективнее в случае, когда атом располагается над серединой связи B - C. Изучение механизма адсорбции атома O на поверхности BC нанотрубки установило, что процесс присоединения энергетически более выгоден при расположении адсорбирующегося атома над атомом углерода поверхности.

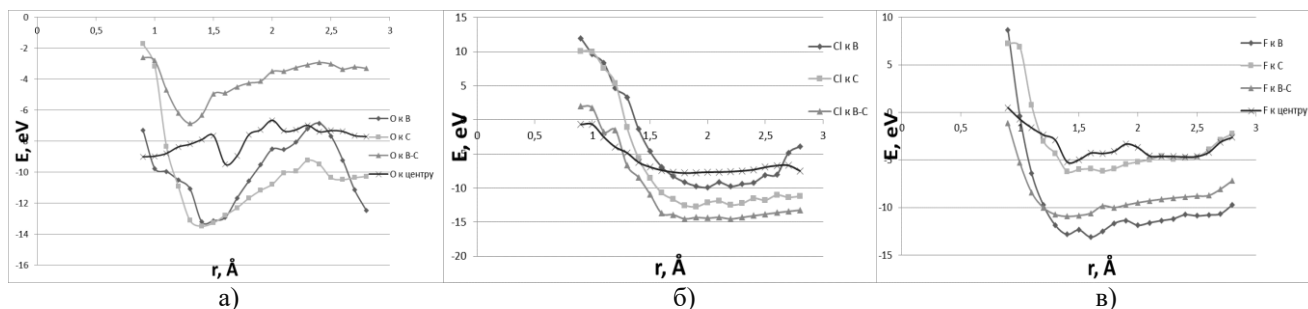


Рис. 13. Энергетические кривые процесса адсорбции атомов кислорода (а), хлора (б) и фтора (в) на поверхности ВС нанотрубки (6, 6) для четырех вариантов расположения.

Таблица 6. Некоторые сорбционные характеристики взаимодействия атомарного кислорода с углеродной и BC_3 нанотрубками для четырех вариантов ориентации атома О относительно поверхности: $E_{акт}$ – энергия активации (высота потенциального барьера), $r_{ад}$ – расстояние адсорбции, $E_{ад}$ – энергия адсорбции.

Вариант	$E_{акт}$, эВ	$r_{ад}$, Å	$E_{ад}$, эВ
ВС нанотрубка			
4	5,63	1,4	-13,21
3	1,04	1,4	-13,48
2	4,24	1,3	-6,85
1	1,06	1,6	-9,48
BC_3 нанотрубка (п. 3.2.3)			
1	-	2,5	-5,67
2	-	2,8	-6,71
3	-	2,9	-7,96
4	-	2,7	-6,57
5	-	2,9	-7,94
С нанотрубка [2]			
1	-	2,0	-4,92
2	-	-	-
3	-	1,5	-2,63

Сравнение полученных результатов адсорбции атомов газовой фазы на поверхности структурно-модифицированной замещающими атомами бора нанотрубки видов ВС и BC_3 с результатами адсорбции на поверхности немодифицированной углеродной нанотрубки [2] позволило сделать вывод, что введение замещающих атомов бора способствует более активному присоединению атомов О, Cl, F к поверхности нанотрубки (табл. 6). Следовательно, структурное модифицирование приводит к повышению сорбционной активности УНТ.

Раздел 3.4 посвящен исследованию сорбционной активности нанотрубок из бора, которые можно считать предельным случаем структурного модифицирования поверхности углеродных нанотрубок замещающими атомами В. Как известно, выделяют следующие основные виды БНТ: гексагональные, треугольные и альфа-структурированные (рис. 14). Подробно изучена сорбционная активность борных тубуленов в отношении атомарного водорода.

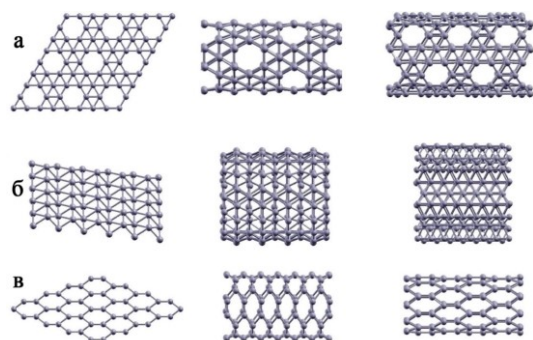


Рис. 14. Борные слои (первая колонка) и полученные из них креслообразные (вторая колонка) и зигзагообразные (третья колонка) нанотрубки: а) α -слой, б) треугольный слой, в) гексагональный слой.

Для гексагональной борной нанотрубки (Нех-БНТ) исследованы следующие варианты расположения Н относительно поверхности: I - над атомом бора, II - над центром связи В - В, III - над центром гексагона. Энергетические кривые процессов адсорбции – на рис. 15, а неко-

торые характеристики – в табл. 7. По характеру проводимости Нех-БНТ с присоединенным атомом Н оказалась полупроводником независимо от места расположения атома Н, причем значение ширины запрещенной щели Нех-БНТ с атомом Н не изменилось по сравнению с чистой Нех-БНТ. При адсорбции водорода во всех случаях происходит перенос электронной плотности от атома Н на поверхность борной нанотрубки, в системе появляется внешний носитель положительного заряда – протон, что приводит к возможности использования БНТ в качестве элементов наноэлектроники с поверхностной протонной проводимостью, так же как и УНТ.

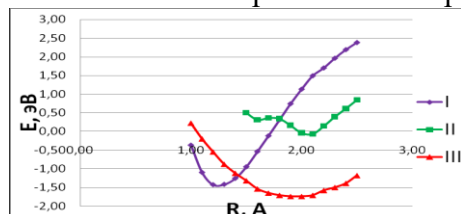


Рис. 15. Энергетические кривые адсорбции атома Н на поверхности гексагональной борной нанотрубки (6, 6) для вариантов: I – над атомом бора, II – над центром связи В - В, III – над центром борного гексагона.

Таблица 7. Некоторые характеристики процесса адсорбции атома Н на поверхности гексагональной борной нанотрубки при расположении атома водорода: I) над атомом бора, II) над центром связи В-В, III) над центром борного гексагона; $E_{ад}$ – энергия адсорбции; $r_{ад}$ – расстояние адсорбции; ΔE_g – ширина запрещенной щели; q_v и q_n – распределение электронной плотности в системе «борная нанотрубка и атомом Н».

	$E_{ад},$ эВ	$r_{ад}, \text{Å}$	$\Delta E_g,$ эВ	q_v	q_n
I	-1,43	1,2	1,2	-0,32	0,17
II	-0,07	2,1	1,3	-0,17	0,18
III	-1,74	2,0	1,5	-0,23	0,23
Нех-БНТ			1,4		

Для доказательства этого предположения мы исследовали молекулярные кластеры Нех-БНТ (6, 6) и (8, 8), вдоль поверхности которых было смоделировано перемещение иона H^+ . Перемещение осуществлялось двумя способами между двумя устойчивыми состояниями адсорбированного атома водорода на расстоянии 1,2 Å от поверхности нанотрубки: а) когда частица перемещается между атомами бора над гексагоном (прыжковый механизм, рис. 16, путь I), б) когда частица перемещается вдоль связи В – В (эстафетный механизм, путь II). Построены энергетические кривые, описывающие эти процессы при пошаговом перемещении протона с шагом 0,1 Å (рис. 17). Анализ показал, что для обоих способов миграции на кривой имеется максимум, который может быть отождествлен с потенциальным барьером на пути протона, или энергией активации ($E_{акт}$). Для нанотрубки (6, 6) величина барьера на пути I оказалась $E_{акт}(I) = 0,77$ эВ, а для миграции по пути II $E_{акт}(II) = 0,22$ эВ. Это свидетельствует о том, перемещение H^+ с большей степенью вероятности происходит по пути II. Оценка подвижности протона

$\mu = \frac{v_{др}}{E}$ была выполнена при условии отнесения скорости миграции v_s к концентрации частиц.

Вычисленные величина подвижности для рассматриваемых нанотрубок приведены в табл. 8. Следует отметить, что полученные значения сравнимы с аналогичными величинами для подвижности основных носителей типичных полупроводников (подвижность электронов в кремнии (0,14...0,19) $m^2/(В \cdot с)$, в арсениде галлия – (0,93...1,1) $m^2/(В \cdot с)$, п дырок в кремнии и арсениде галлия (0,04...0,05) $m^2/(В \cdot с)$ и 0,045 $m^2/(В \cdot с)$, соответственно).

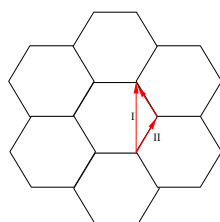


Рис. 16. Иллюстрация способов перемещения иона водорода (протона) вдоль поверхности нанотрубки: способы I - прыжковый и II - эстафетный.

Таким образом, модифицирование поверхности Нех-БНТ атомарным водородом, возможность которой обеспечена высокой сорбционной активностью нанотрубок, приводит к появлению положительных носителей заряда в них, что обеспечивает применение борных тубу-

ленов в качестве материалов с протонной проводимостью, которые также могут быть использованы в качестве элементов сенсорных устройств на обнаружение, в частности, водорода.

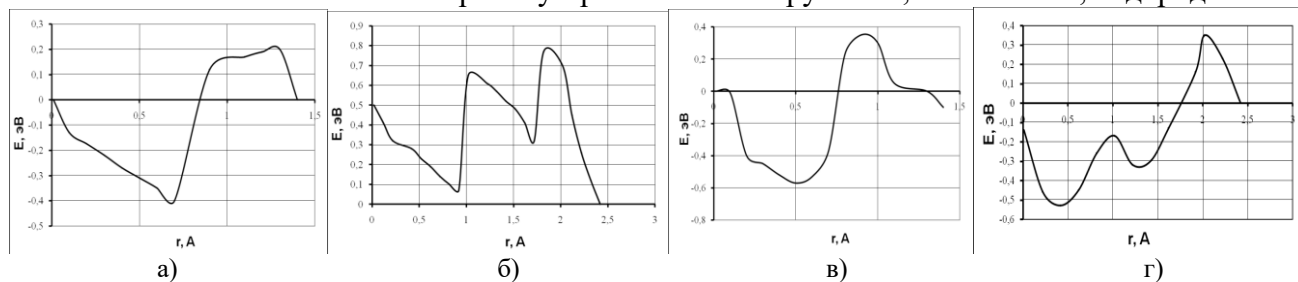


Рис. 17. Энергетические кривые процесса перемещения протона по поверхности гексагональной нанотрубки: а) (6, 6), путь II; б) (6, 6), путь I, в) (8, 8), путь II; г) (8, 8), путь I.

Таблица 8. Некоторые характеристики процесса перемещения протона по поверхности гексагональных борных нанотрубок (6, 6) и (8, 8): α - доля частиц, преодолевающих потенциальный барьер классическим способом; v_s - скорость миграции, μ - подвижность.

Нех-БНТ	(6, 6)		(8, 8)	
путь миграции	I	II	I	II
α	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
$v_s, \text{ c}^{-1} \text{ м}^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	8,9	1,9	2,3
$\mu, \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,89	0,19	0,23

Далее была изучена адсорбция водорода на поверхности треугольных и альфа-структурированных борных нанотрубок. Полученные в результате расчетов одноэлектронные спектры (рис. 18) обнаружили, что ширина запрещенной зоны наносистем с адсорбированным атомом водорода уменьшается по сравнению с ΔE_g борных нанотрубок без атома Н. Также, как и в случае гексагональной борной нанотрубки, при адсорбции атома Н происходит перераспределение электронной плотности, результатом чего является появление положительно заряженной частицы – протона. Сравнение характеристик процесса адсорбции атомарного водорода на поверхности БНТ различных видов (гексагональной, треугольной, альфа-структурированной) для варианта расположения Н над атомом бора показал (табл. 9), что структурное модифицирование гексагональной БНТ (добавление атомов бора в центры одних гексагонов с образованием треугольного вида поверхности или удаление части атомов В из центров треугольных БНТ с образованием альфа-структурированного вида поверхности) повышает ее сорбционную активность. Это выражается в увеличении значения энергии адсорбции атома Н для модифицированных нанотрубок от значения 1,43 эВ для гексагональной БНТ до значений 5,65 эВ для альфа-структурированной и 5,98 эВ для треугольной борных тубуленов. Таким образом, можно полагать, что заданное структурное модифицирование борных нанотрубок может являться одним из способов управления сорбционной активностью БНТ. Также были выполнены оценки эффективности миграции протона по поверхностям данных видов нанотрубок и установлено, что энергетически более выгодным способом перемещения протона вдоль поверхности треугольной БНТ является последовательное перемещение частицы от атома к атому вдоль связей, а для альфа-структурированной - движение, при котором протон движется вдоль прямой линии, параллельной оси тубулена.

Смоделированы и изучены процессы адсорбции атомарных кислорода, фтора и хлора на внешней поверхности треугольных и альфа-структурированных борных нанотрубок (6, 0) и (6, 6). Варианты расположения центров адсорбции на поверхности БНТ были выбраны такими же, как и при адсорбции атомарного водорода: над атомом бора в центре гексагона, над атомом бора в узле гексагона (для треугольной борной нанотрубки эти варианты идентичны по атомному окружению), над свободным центром гексагона (для альфа-структурированной нанотрубки). В результате выполненных расчетов были построены энергетические кривые, описывающие процессы адсорбции, и определены основные характеристики процесса. Сравнение характеристик процессов показал (табл. 10), что структурное модифицирование гексагональной БНТ повышает ее сорбционную активность. Это выражается в увеличении значения энергии

адсорбции атомов при их взаимодействии с поверхностью модифицированных нанотрубулярных структур. Причем наилучшей активностью в отношении всех выбранных адсорбирующихся атомов обладает триангулярная борная нанотрубка (значения энергий адсорбции наибольшие). Таким образом, можно утверждать, что структурное модифицирование БНТ является одним из способов управления их сорбционной активностью.

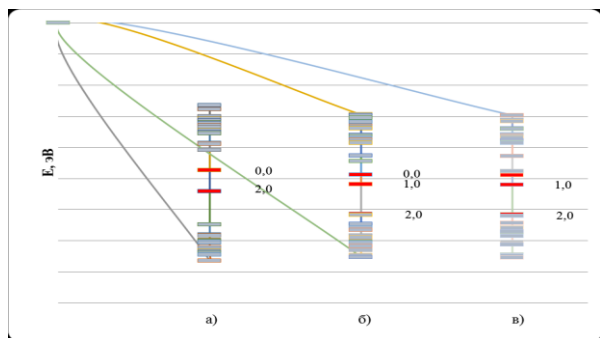


Рис. 18. Одноэлектронные спектры альфа-структурированного борной нанотрубки (6, 0): а) БНТ без Н, б) БНТ с адсорбированным атомом Н, способ 1, в) БНТ с адсорбированным атомом Н, способ 2; цифрами 2,0 и 1,0 обозначены энергетические уровни, соответствующие дважды и единожды заполненным состояниям на границе валентной зоны, 0,0 – незанятый уровень.

Таблица 9. Некоторые характеристики процесса адсорбции атома Н на поверхности гексагональных, триангулярных и альфа-структурированных борных нанотрубок (6, 0) и (6, 6) для способа ориентации атома водорода над атомом бора (сравнительные данные).

Борная нанотрубка		$r_{ад}, \text{\AA}$	$E_{ад}, \text{эВ}$
Гекс-БНТ (6, 6)		1,2	-1,43
Альфа - БНТ	(6, 0)	1,2	-2,26
	(6, 6)	1,4	-5,65
Триангулярная	(6, 0)	1,2	-2,17
	(6, 6)	1,6/1,2	-5,98/-2,92

Таблица 10. Некоторые характеристики процесса адсорбции атомов О, F, Cl на поверхности гексагональных, триангулярных и альфа-структурированных борных нанотрубок (6, 6) для расположения их над атомом бора: $E_{ад}$ – энергия адсорбции; $r_{ад}$ – расстояние адсорбции; ΔE_g – ширина запрещенной щели. (сравнительные данные).

Атом	Вид БНТ	$r_{ад}, \text{\AA}$	$E_{ад}, \text{эВ}$
О	Гекс-БНТ	1,4	-3,70
	Альфа - БНТ	1,4	-4,47
	Триангулярная	1,4	-5,96
F	Гекс-БНТ	1,6	-1,86
	Альфа - БНТ	1,5	-2,62
	Триангулярная	1,5	-4,10
Cl	Гекс-БНТ	2,0	-0,02
	Альфа - БНТ	2,2	-4,40
	Триангулярная	2,1	-6,44

В разделе 3.5 представлены результаты исследования сорбционной активности боронитридных нанотрубок, в узлах которых чередуются атомы В и N, в отношении атомов газовой фазы - водорода, кислорода, фтора и хлора. Рассмотрены четыре варианта ориентации атомов относительно поверхности тубулена: 1 - над атомом В, 2 - над центром связи В - N, 3 - над атомом N, 4 - над центром гексагона. На рис. 19 в качестве примера изображен молекулярный кластер BN-нанотрубки (6, 6) с адсорбированным атомом кислорода в выбранных вариантах его расположения. Выполненные расчеты позволили определить основные характеристики процесса адсорбции (табл. 11).

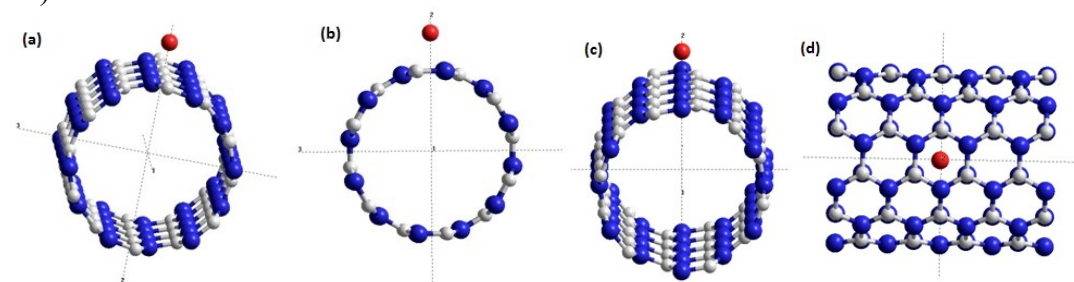


Рис. 19. Модели взаимодействующих BN-тубулена (6, 6) и атома кислорода для различных вариантов атома О: а - вариант 1, б - вариант 2, с - вариант 3, d - вариант 4; атом кислорода изображен в виде шара красного цвета.

Таблица 11. Сводные характеристики процессов адсорбции для всех положений 1 - 4 атомов Н, О, F, Cl на внешней поверхности однослойных боронитридных нанотрубок, $E_{ад}$ – энергия адсорбции, $r_{ад}$ – расстояние адсорбции, $E_{акт}$ – величина потенциального барьера, $r_б$ – расстояние между максимумом потенциального барьера и поверхностью трубки.

Нанотрубка	Вариант ориентации	$E_{ад}$, эВ	$r_{ад}$, Å	$E_{акт}$, эВ	$r_б$, Å
Атом кислорода					
(6, 6)	2	-0,40	1,2	1,1	1,9
(10, 10)	2	-0,04	1,2	1,5	1,8
(8, 0)	2	-0,72	1,3	1,1	2,0
(10, 0)	2	-1,14	1,3	0,9	1,9
(10, 0)	3	-0,06	1,4	0,8	1,9
(12, 0)	2	-2,24	1,3	1,0	2,0
Атом фтора					
(12, 0)	1	-0,43	2,4	0,8	2,8
(12, 0)	1	-0,01	1,5	0,9	2,0
(12, 0)	2	-0,02	2,2	0,9	2,6
(12, 0)	4	-0,04	2,1	1,0	2,0
Атом хлора					
(12, 0)	2	-0,30	1,9	0,7	2,2
Атом водорода					
(12, 0)	3	-0,05	1,2	1,1	1,4

Четвертая глава посвящена изучению влияния граничного модифицирования на сорбционную активность и сенсорные свойства однослойных углеродных, борных и боронитридных нанотрубок, гранично-модифицированных различными функциональными группами (карбоксильной, аминной, гидроксильной, нитрильной группами, нитрогруппой и т.п.). Рассмотрены механизмы образования гранично-модифицированных нанотубулярных комплексов и изучены особенности сенсорного взаимодействия наносистем с атомами и ионами некоторых щелочных металлов, атомов и молекул газовой фазы. Расчеты выполнены с применением моделей МК и ИВ-КЦК и расчетных схем MNDO и DFT.

В разделе 4.1 рассмотрены способы граничной модификации углеродных нанотрубок периодически расположенными функциональными группами и их влияние на процессы внедрения атомарного водорода в полость нанотруб. Проведено моделирование процесса внедрения атома Н в полость полубесконечных УНТ (6, 6), открытая граница которых насыщалась О, ОН и NH₂ (рис. 20). Анализ построенных энергетических кривых (рис. 21) показал, что во всех случаях модифицирования атом Н внедряется в полость нанотрубки безбарьерно, в том числе и для случая замыкания границы кислородом, что отличает от процесса внедрения в немодифицированные УНТ [2]. Это также доказывает, что граничное модифицирование является эффективным способом повышения внутренней сорбционной активности углеродных нанотрубок.

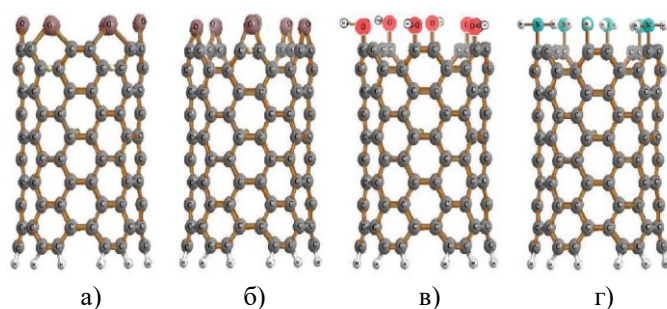


Рис. 20. Молекулярные кластеры полубесконечных УНТ (6, 6), открытая граница которых насыщена: а) шестью атомами О, образующими мостиковую структуру между атомами углерода двух соседних гексагонов; б) шестью атомами О, образующими мостиковую структура на грани гексагона; в) шестью гидроксильными группами; г) шестью аминогруппами.

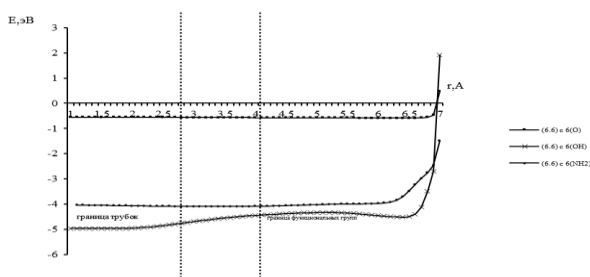


Рис. 21. Энергетические кривые процессов внедрения атома Н в УНТ (6, 6), модифицированных шестью атомами О, или ОН или NH₂.

В разделе 4.2 рассмотрено граничное модифицирование УНТ карбоксильной группой. Изучен механизм процесса и сенсорная активность таких модифицированных систем, которые к настоящему времени уже получены экспериментально [6], в отношении некоторых щелочных металлов. При модифицировании границы на расстоянии 1,5 Å образуется химическая связь между нанотрубкой и модифицирующей группой, энергия взаимодействия 2,24 эВ. Система является полупроводником, носителем заряда в которой выступает электрон, поставляемый атомом углерода карбоксильной группы. Ширина запрещенной щели равна $\Delta E_g = 0,9$ эВ. Далее были определены расстояния, на которых происходит взаимодействие созданной наносистемы с атомами лития, калия и натрия (табл. 12). Расстояния свидетельствуют о наличии вандерваальсового взаимодействия. Это иллюстрирует возможность неоднократного использования такого зонда (в случае химического взаимодействия образовавшаяся связь между металлом и зондом приводила бы к его выводу из рабочего состояния после первого же применения). При взаимодействии заряд переносится от металлического атома к атомам сложной зондовой системы, что приводит к увеличению числа носителей в ней и изменению электрических свойств.

Таблица 12. Некоторые характеристики присоединения атомов Na, K, Li к атомам О и Н системы «УНТ + COOH»: $r_{вз}$ - расстояние взаимодействия между атомом металла и атомом О или Н, $E_{вз}$ - 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	-4,30	+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

Далее была изучена чувствительность сенсорной зондовой системы на основе гранично-модифицированной группой COOH однослойной УНТ (6,0) к наличию на произвольной модельной поверхности атомов и ионов лития, натрия и калия. Для этого нами моделировался процесс сканирования воображаемой поверхности и определялся отклик системы на присутствие названных металлов. Моделирование осуществлялось пошаговым движением атома к граничной карбоксильной группе вдоль прямой, параллельной границе нанотрубки (рис. 22), что привело к построению энергетических кривых, описывающих этот процесс (рис. 23). Их анализ продемонстрировал, что углеродная нанотрубка, гранично-модифицированная COOH, чувствительна к выбранным металлам, что иллюстрируется минимумом на кривых, который находится в точке, расположенной практически под краевым атомом кислорода карбоксильной группы. Характеристики взаимодействий - в таблице 13. Присутствие атомов или ионов металлов, которые могут также входить в состав солей и щелочей, может быть зафиксировано изменением потенциала в зондовой системе на основе нанотрубки с функциональной группой.

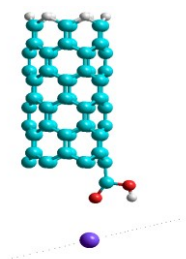


Рис. 22. Модель процесса сканирования воображаемой поверхности, содержащей атом металла; точками показан путь перемещения атома относительно системы «УНТ + COOH».

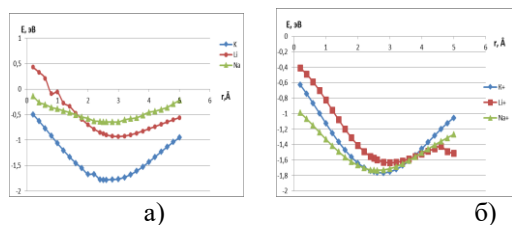


Рис. 23. Энергетические кривые взаимодействия между атомами (ионами) металла и гранично-модифицированной карбоксильной группой нанотубулярной системой, полученные путем моделирования процесса сканирования: а) для атомов K, Li, Na; б) для ионов K^+ , Li^+ , Na^+ ; расстояние 0 Å соответствует точке под атомом водорода группы COOH.

Таблица 13. Основные характеристики процесса взаимодействия между гранично-карбоксилированной нанотрубкой (6, 0) с атомами и ионами Na, Na^+ , K, K^+ , Li, Li^+ , полученные при сканировании поверхности: $r_{с-вз}$ – 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 разделах 4.3 и 4.4 аналогичным образом выполнено исследование механизмов граничного модифицирования УНТ аминогруппой (4.3) и нитрогруппой (4.4) (рис. 24) и изучена сенсорная активность построенных зондовых наносистем к атомам и ионам лития, калия и натрия путем моделирования сканирования воображаемой поверхности и определения отклика системы на присутствие названных металлов. Сводная таблица 14 содержит основные параметры процессов присоединения атомов щелочных металлов к краевым атомам функциональных групп, модифицирующих границу нанотрубок (для случая трубки (6, 0)), а в сводной таблице 15 приведены основные характеристики процесса сканирования модельной поверхности с этими металлическими атомами или ионами зондами на основе гранично-модифицированных нанотрубных систем.

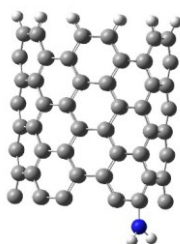


Рис. 25. Молекулярный кластер УНТ (6, 6), гранично-модифицированной аминогруппой. Путем моделирования сканирования воображаемой поверхности.

Таблица 14. Основные параметры процесса присоединения атомов металлов к краевым атомам функционализирующих групп, модифицирующим границу УНТ: $r_{вз}$ – расстояние взаимодействия, $E_{вз}$ – энергия взаимодействия.

Межатомная связь (для CO-OH)	$r_{вз}$, 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	-4,30	+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
Межатомная связь (для NH ₂)	$r_{вз}$, Å	$E_{вз}$, эВ (MNDO)	$E_{вз}$, эВ (DFT)	Заряд на атомах металлов
Na - H	1,6	-1,90	-2,43	+0,7
K - H	1,6	-3,60	-3,22	+0,4
Li - H	1,8	-1,17	-1,0	+0,7
Межатомная связь (для NO ₂)	$r_{вз}$, Å	$E_{вз}$, эВ (MNDO)	$E_{вз}$, эВ (DFT)	Заряд на атомах металлов
Na - O	2,3	-3,07	-3,24	+0,7
K - O	2,8	-3,26	-4,02	+0,7
Li - O	2,1	-1,97	-2,12	+0,7

Таблица 15. Основные характеристики процесса сканирования поверхности, содержащей атомы (ионы) натрия, калия, лития, зондом на основе УНТ, гранично-модифицированной карбоксильной, аминной и нитрогруппами: r_{c-B3} – расстояние сенсорного взаимодействия, E_{c-B3} – энергия сенсорного взаимодействия.

Атом/ион (группа - COOH)	r_{c-B3} , Å	E_{c-B3} , эВ
Na	3,0	-0,64
K	2,5	-1,77
Li	3,0	-0,93
Na ⁺	2,6	-1,73
K ⁺	2,8	-1,76
Li ⁺	3,0	-1,63
Атом/ион (группа – NH ₂)	r_{c-B3} , Å	E_{c-B3} , эВ
Na	1,9	- 3,12
K	2,0	-5,47
Li	2,0	-2,25
Na ⁺	1,2	-2,05
K ⁺	1,4	-5,54
Li ⁺	1,5	-2,15
Атом/ион (группа – NO ₂)	r_{c-B3} , Å	E_{c-B3} , эВ
Na	1,2	-2,87
K	2,2	-2,09
Li	1,7	-2,56
Na ⁺	1,1	-0,10
K ⁺	1,4	-0,96
Li ⁺	1,5	-0,10
Li ⁺	1,5	-0,10

Сравнительный анализ показал, что для всех гранично-модифицированных структур реализуется слабое вандерваальсовое взаимодействие между наносистемой и выбранными металлами, что показывает устойчивость такого сенсорного зонда. Число носителей заряда в системе увеличивается при взаимодействии за счет переноса электронной плотности от металлического атома или иона к атомам зонда. УНТ, гранично-модифицированные карбоксильной, аминной и нитрогруппами, чувствительны к калию, натрию и литию, но наибольшей сенсорной активностью обладают системы, функционализированные аминогруппой.

Итак, выполненные теоретические исследования доказали, что наличие на границе УНТ функциональных групп изменяет сорбционные свойства нанотрубок, делая их чувствительными в отношении некоторых атомов и ионов щелочных металлов. То есть, одним из способов управления сорбционной активностью нанотубулярных материалов является способ их граничного модифицирования. Этот способ делает возможным создание чувствительных сенсорных устройств с соответствующими системами усиления сигнала на основе углеродной нанотрубки, гранично-модифицированной карбоксильной, аминной или нитрогруппами. Присутствие металлов будет определяться изменением потенциала, величина которого может быть определена по значению энергии взаимодействия нанотубулярной системы и металла.

В разделе 4.5 изучен механизм присоединения карбоксильной группы к границе борной нанотрубки для создания сенсорного устройства (рис. 26). Стабильная химическая связь между атомом В и атомом углерода карбоксильной группы образуется на расстоянии 1,6 Å.

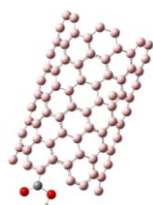


Рис. 26. Модель борной нанотрубки, граница которой модифицирована карбоксильной COOH группой.

Далее изучено взаимодействие системы «БНТ + COOH» с атомами щелочных металлов K, Li, Na и определены расстояния взаимодействия, которые были использованы затем для моделирования процесса сканирования произвольной поверхности, содержащей эти металлы. Атом или ион перемещался параллельно модифицированной границе нанотрубки на расстоя-

нии, равном расстоянию взаимодействия. В результате расчетов были построены графики энергетических кривых (рис. 27). Характеристики процесса – в табл. 16.

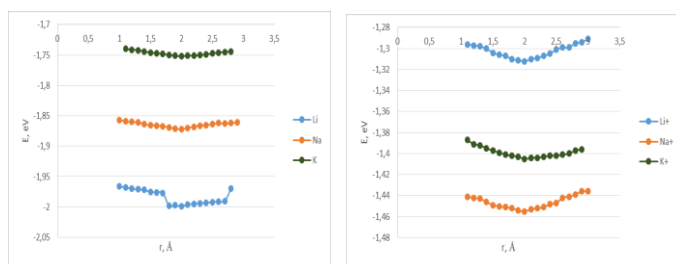


Рис 26. Энергетические кривые процесса сканирования модельной поверхности, содержащей атомы или ионы металлов, системой «БНТ + COOH».

Таблица 16. Характеристики процесса сканирования поверхности, содержащей металлические частицы, зондовой системой «БНТ-COOH»: $r_{c-вз}$ – расстояние сенсорного взаимодействия, $E_{c-вз}$ – энергия сенсорного взаимодействия.

Атом/ион	$r_{c-вз}$, Å	$E_{c-вз}$, эВ
Li+	2	-1,31
Na+	2	-1,46
K+	2	-1,41
Li	2	-1,75
Na	2	-1,87
K	2	-2,0

Таким образом, выполненные исследования доказали возможность функционализации открытой границы борной нанотрубки карбоксильной группой –COOH, а также возможность сенсорной активности получившейся системы в отношении атомов и ионов щелочных металлов. Это может сделать возможным создание высокочувствительных сенсоров, помимо углеродных нанотрубок, и на основе борных нанотрубуленов.

В разделе 4.6 изучены механизмы образования гранично-модифицированных карбоксильной группой боронитридных нанотрубок и их взаимодействия с атомами Li, Na, Mg, K (рис. 27). BN-трубки относятся к полупроводникам с большой запрещенной зоной, независимой от радиуса и хиральности нанотрубки, что заметно отличает их от углеродных нанотрубок, для которых электронные свойства изменяются от металлических до полупроводящих. Постоянство проводящих свойств БННТ может обеспечить их лучшую эффективность при использовании в качестве элементов сенсорных наноустройств.

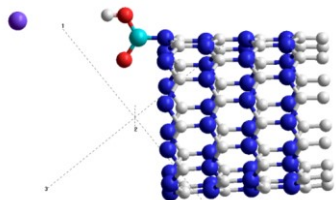


Рис. 27. Структурная модель взаимодействия боронитридной нанотрубки (10,0), гранично-модифицированной карбоксильной группой, и атома калия.

Процесс сканирования воображаемой поверхности системой «БННТ+COOH» моделировался путем движения выбранных атомов вдоль прямой, параллельной насыщенной карбоксильной группой границе нанотрубки, на оптимальных расстояниях, определенных при изучении процессов взаимодействия выбранных атомов с краевыми атомами группы COOH, присоединенной к границе БННТ. Установлено, что точка минимума энергии взаимодействия исследуемых атомов с комплексом «БННТ+COOH» находится примерно посередине между атомами О и Н группы. Это свидетельствует о том, что сенсорно активным является весь комплекс «боронитридная нанотрубка – модифицирующая карбоксильная группа».

В разделе 4.8 изучены гранично-модифицированные нитрильной CN-группой боронитридные нанотрубки. Рассмотрены два варианта модифицирования: 1) когда нитрильная группа $C\equiv N$ присоединяется к граничному атому бора тубулена, ориентируясь атомом углерода, образуя конфигурацию BCN, 2) когда нитрильная группа присоединяется к граничному атому бора, ориентируясь атомом азота с образованием конфигурации BNC (рис. 28). Анализ результатов установил возможность создания гранично-модифицированных нитрильной группой нано-

трубок обеих конфигураций, которые могут выступать в качестве зондов сенсорных устройств. В обоих случаях электронная плотность переносится от группы к атомам БННТ, что увеличивает число носителей в ней.

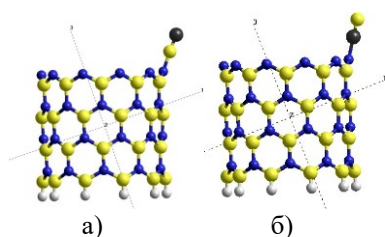


Рис. 28. Структурные модели боронитридного тубулена (10, 0), гранично-модифицированного функциональной группой CN: а) конфигурация BCN, б) конфигурация BNC.

Далее были смоделированы и изучены процессы присоединения атомов газовой фазы H, O, F, Cl и металлических атомов Li, Na, Mg, K к гранично-модифицированной нанотубулярной системе «БННТ+CN» вдоль перпендикуляра, проведённого к границе трубки. Расчеты позволили построить энергетические кривые присоединения атомов к краевым атомам нитрильной группы для двух вариантов ее ориентации и определить основные характеристики процесса (табл. 17). Анализ результатов показал, что наиболее выгодной конфигурацией для присоединения выбранных атомов является конфигурация BNC, при которой значения энергий взаимодействия намного выше, чем в случае конфигурации BCN. Наиболее активно присоединяется атом кислорода: расстояние взаимодействия с гранично-модифицированным комплексом составляет 1,3 Å для обоих вариантов ориентации группы. Разница энергий взаимодействия для конфигураций BNC и BCN составила 5 эВ. Процессы взаимодействия с остальными атомами газовой фазы приводят к образованию либо метастабильных комплексов, либо вообще не реализуются. То есть, выбирая различные варианты расположения функциональной группы относительно границы боронитридной нанотрубки, можно управлять сорбционной активностью подобных тубулярных наносистем.

Таблица 17. Параметры сенсорного взаимодействия атомов с гранично-модифицированными БННТ для BNC и BCN конфигураций: E_{c-v3} – энергия сенсорного взаимодействия, r_{c-v3} – расстояние сенсорного взаимодействия.

Атомы и типы БННТ	Вариант 2 - BNC		Вариант 1 - BCN	
	E_{c-v3} , эВ	r_{c-v3} , Å	E_{c-v3} , эВ	r_{c-v3} , Å
H (10, 0)	-2,24	1,0	-0,87	1,0
H (12, 0)	-2,50	1,0	-	-
Li (10, 0)	-4,30	1,9	-2,62	1,7
Li (12, 0)	-5,04	2,0	-2,40	1,9
O (10, 0)	-8,23	1,3	-2,25	1,2
O (12, 0)	-8,58	1,3	-3,11	1,2
F (10, 0)	-2,13	1,2	-	-
F (12, 0)	-1,38	1,3	-	-
Na (10, 0)	-4,14	2,0	-2,44	2,2
Na (12, 0)	-4,76	2,1	-2,18	2,2
Mg (10, 0)	-2,57	2,0	-1,41	1,9
Mg (12, 0)	-3,62	2,1	-1,01	2,2
Cl (10, 0)	-	-	-	-
Cl (12, 0)	-1,15	1,6	-	-
K (10, 0)	-5,07	2,2	-3,61	2,3
K (12, 0)	-5,56	2,3	-3,36	2,2

В пятой главе рассмотрены механизмы поверхностного модифицирования однослойных нанотубулярных структур для определения возможности управления их сорбционной активностью и сенсорными свойствами. Рассмотрены некоторые наиболее распространенные функциональные группы (карбоксильная, гидроксильная, аминогруппа, цианогруппа, группа ацилхлоридов), присоединяемые к внешней поверхности углеродных, бороуглеродных и боро-

нитридных нанотрубок для их модифицирования, и изучены особенности сенсорного взаимодействия наносистем с атомами некоторых щелочных металлов.

В разделе 5.1 рассмотрен процесс поверхностного модифицирования углеродных нанотрубок карбоксильной группой. Моделирование процесса осуществлялось пошаговым приближением --COOH вдоль перпендикуляра к продольной оси нанотрубки, проходящего через поверхностный атом углерода, расположенный примерно в середине молекулярного кластера УНТ, чтобы избежать влияние краевых псевдоатомов (рис. 29).

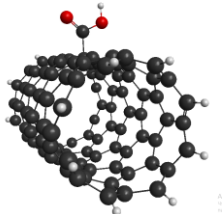


Рис. 29. Модель углеродной нанотрубки (6, 0) с поверхностной функциональной карбоксильной группой.

Выполненные расчеты позволили построить энергетическую кривую взаимодействия УНТ и группы --COOH (рис. 30), анализ которой обнаружил наличие минимума, свидетельствующего о присоединении карбоксильной группы к поверхности нанотрубки (6, 0). Энергия взаимодействия составляет 1,83 эВ и соответствует расстоянию 1,66 Å. Значения полученных параметров иллюстрируют факт образования химической связи между УНТ и выбранной группой и доказывают возможность поверхностного модифицирования однослойной углеродной нанотрубки группой COOH для создания химически активной системы. Анализ зарядового перераспределения в полученном комплексе установил факт переноса заряда от карбоксильной группы к атомам нанотрубки: заряд на атоме углерода группы $q_C = +0,65$, а на атоме углерода нанотрубки $q_{C(\text{tub})} = -0,7$. То есть в нанотубулярной структуре проводимость будет обеспечиваться дополнительным носителем заряда, появившимся в системе в результате поверхностного модифицирования. Построенный одноэлектронный спектр поверхностно-модифицированной системы «УНТ+ COOH » продемонстрировал ее полупроводящие свойства ($\Delta E_g = 1,2$ эВ). Итак, мы доказали возможность осуществления поверхностной модификации однослойных УНТ карбоксильной группой, что может привести улучшению сорбционной активности нанотрубок и, соответственно, может быть применено при создании сенсоров с зондами на их основе, представляющими собой полупроводниковые нанотубулярные системы.

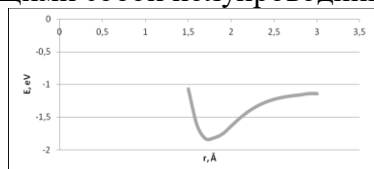


Рис. 30. Энергетическая кривая взаимодействия УНТ (6,0) с карбоксильной группой, ориентированной к ее поверхности.

В монографии [2] представлены исследования поверхностной активности однослойной немодифицированной УНТ в отношении атомов щелочных металлов - лития и калия. Оказалось, что при взаимодействии между ними образуется достаточно сильная связь на расстоянии в среднем 1,6 Å. То есть при использовании такой нанотрубки в качестве элемента сенсорной системы, чувствительной к наличию металлических атомов, для обеспечения работы такого сенсора необходимо создание условий для того, чтобы разорвать возникшие связи между атомами металлов и поверхностью УНТ. Такой сенсор требует дополнительного времени восстановления его работоспособности. В противном случае его работа прекратится после первого же контакта с атомами, требующими инициализации. Возможно, что эта проблема может быть решена при использовании поверхностной функционализации нанотрубки. Нами было изучено взаимодействие поверхностно-карбоксилированной УНТ с атомами щелочных металлов. Установлено, что атомы и поверхностно-модифицированная УНТ взаимодействуют друг с другом посредством малых сил Ван-дер-Ваальса (табл. 18). Этот факт доказывает возможность создания сенсорного датчика многократного использования на основе поверхностно-модифицированной углеродной нанотрубки, в то время как наличие химической связи (если бы таковая обнаружилась) привело бы к разрушению сенсора в процессе его эксплуатации.

Таблица 18. Некоторые характеристики взаимодействия металлических атомов с поверхностно-модифицированной УНТ (6, 0): $r_{вз}$ - расстояние взаимодействия между атомом металла и атомом О или Н функциональной группы, $E_{вз}$ - энергия взаимодействия, $Q_{ме}$ - заряд на атоме металла.

Межатомная связь	$r_{вз}, \text{\AA}$	$E_{вз}, \text{эВ}$	$Q_{ме}$
Na - O	2,7	-3,94	+0,9
Na - H	3,4	-4,05	+0,9
K - O	3,2	-3,89	+0,9
K - H	4,1	-2,97	+0,9
Li - O	2,0	-4,57	+0,7
Li - H	2,2	-3,74	+0,7

Используя значения основных параметров взаимодействия карбоксильной группы с поверхностью и границей УНТ, можно выполнить сравнение сорбционной активности созданных модифицированных структур в отношении атомов щелочных металлов (табл. 19). Анализ результатов показывает, что в среднем оба способа модифицирования приводят к достаточно эффективному взаимодействию сенсорной наносистемы с выбранными атомами щелочных металлов, энергии взаимодействия порядка 2 – 4 эВ. Во всех случаях осуществляется вандерваальсовое взаимодействие с переносом электронной плотности от атомов металла на атомы поверхностно-модифицированных систем.

Таблица 19. Характеристики присоединения атомов металлов к гранично- и поверхностно-модифицированной Группой COOH УНТ (6, 0): $r_{вз}$ - расстояние взаимодействия между металлом и атомом О (или Н) группы, $E_{вз}$ - энергия взаимодействия, $Q_{ме}$ - заряд на атоме металла.

Межатомная связь	$r_{вз}, \text{\AA}$	$E_{вз}, \text{эВ}$	$Q_{ме}$	$r_{вз}, \text{\AA}$	$E_{вз}, \text{эВ}$	$Q_{ме}$
	Гранично-модифицированная система			Поверхностно-модифицированная система		
Na - O	2,2	-3,21	+0,7	2,7	-3,94	+0,9
Na - H	1,8	-1,77	+0,7	3,4	-4,05	+0,9
K - O	2,5	-4,30	+0,4	3,2	-3,15	+0,9
K - H	1,8	-1,04	+0,4	4,1	-2,97	+0,9
Li - O	2,0	-4,39	+0,9	1,9	-4,00	+0,7
Li - H	1,9	-4,62	+0,9	2,2	-3,74	+0,7

Далее была исследована сенсорная активность такой системы путем моделирования сканирования воображаемой поверхности, на которой находились идентифицируемые атомы. Рассмотрены два возможных варианта сканирования: 1-ый путь - когда атом металла движется вдоль прямой, перпендикулярной продольной оси нанотрубки, и проходит мимо функциональной группы, последовательно перемещаясь от атома Н к атому О группы (рис. 31, а); 2-ой путь - когда атом металла движется вдоль прямой, параллельной оси нанотрубки, и проходит мимо функциональной группы, одновременно минуя атомы Н и О группы (рис. 31, б). В этом варианте рассмотрено движение атома металла вдоль прямой, проходящей через: атом кислорода (обозначим этот путь 2-I) и атом водорода (обозначим этот путь 2-II). Процессы моделировались пошаговым приближением с шагом 0,1 $\text{\AA}$ атома металла к модифицирующей поверхность УНТ (6, 0) группе вдоль прямой, соответствующей пути 1 или пути 2 перемещения атома и проходящей на расстоянии от граничных атомов карбоксильной группы, определенном для каждого металла. Причем для пути 1 смоделированы процессы перемещения атома металла в двух направлениях - по пути от атома Н к атому О карбоксильной группы (обозначим этот путь 1-Н-О) и по пути от атома О к атому Н (обозначим этот путь 1-О-Н) (рис. 31). Расстояние, на котором двигался атом того или иного металла вдоль прямой, для атома К составило 3,7 $\text{\AA}$, для атома Na - 3,05 $\text{\AA}$, для атома Li - 2,05 $\text{\AA}$. Анализ энергетических кривых установил, что поверхностно-модифицированная нанотрубка чувствительна к выбранным металлам (минимум на кривых). Для пути перемещения 1 этот минимум находится примерно посередине между атомами Н и О карбоксильной группы, то есть сенсорное взаимодействие обеспечивается всей поверхностно-модифицированной системой. Установленные энергии сенсорного взаимодействия представлены в таблице 20.

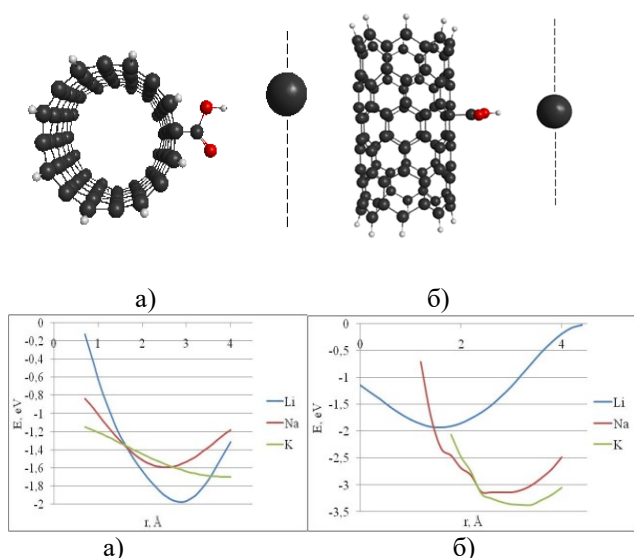


Рис. 31. Кластерная модель процесса сканирования воображаемой поверхности, содержащей атом Li (изображен шаром большего размера): а) путь 1 перемещения атома металла, б) путь 2 перемещения атома металла; пунктирной линией показан путь перемещения атома лития относительно нанотрубки с поверхностно-модифицирующей карбоксильной группой; шары серого цвета – атомы углерода, красного цвета – атомы кислорода, белого цвета – атомы водорода

Рис. 32. Энергетические кривые сенсорного взаимодействия поверхностно-модифицированной системой «УНТ + COOH» с атомами металлов, полученные путем моделирования при движении атомов лития, натрия, калия по пути 1-Н-О; а) точка 0 Å соответствует точке под атомом кислорода карбоксильной группы, б). точка 0 Å соответствует точке под атомом водорода карбоксильной группы.

Таблица 20. Основные характеристики сенсорного взаимодействия атомов калия, лития, натрия с поверхностно-карбоксилированной углеродной нанотрубкой (6, 0), полученные при сканировании поверхности, содержащей эти атомы, по пути 1 - когда атом металла движется вдоль прямой, перпендикулярной продольной оси нанотрубки, и проходит мимо функциональной группы последовательно от атома О в направлении атома Н группы (путь 1-Н-О) или от атома Н в направлении атома О (путь 1-О-Н): $r_{c-вз}$ - расстояние сенсорного взаимодействия, $E_{c-вз}$ - энергия сенсорного взаимодействия.

Атом металла	$r_{c-вз}$, Å	$E_{c-вз}$, эВ
путь 1-Н-О		
Na	2,4	-1,61
K	3,5	-1,69
Li	2,8	-1,95
путь 1-О-Н		
Na	2,3	-3,22
K	3,2	-3,45
Li	1,9	-1,99

Для движения атомов металлов по пути 2, когда атом движется вдоль прямой, параллельной продольной оси нанотрубки, проходя группу COOH, одновременно минуя атомы Н и О группы, прямая перемещения располагалась либо на расстоянии, соответствующем расстоянию взаимодействия атома металла с атомом водорода карбоксильной группы, либо на расстоянии, соответствующем расстоянию взаимодействия атома металла с атомом кислорода группы. Так, для атомов лития, натрия, калия эти расстояния составили: 1,9 Å (Li); 2,7 Å (Na) и 3,2 Å (K) для проведения сканирования относительно О (путь 2-I), и 2,2 Å (Li), 3,4 Å (Na) и 4,1 Å (K) для проведения сканирования относительно Н (путь 2-II), соответственно. Выполненные расчеты установили, что сенсорное взаимодействие обнаруживается в момент, когда атом металла находится напротив атома О для пути 2-I или Н для пути 2-II, при этом энергии сенсорного взаимодействия практически равны энергиям, определенным при моделировании процесса взаимодействия с выбранными атомами металла. Таким образом, углеродная нанотрубка, поверхность которой модифицирована COOH группой, обладает сенсорной активностью к атомам щелочных металлов, что может быть измерено путем определения потенциала в сенсорной системе.

Далее было выполнено сравнение величин сенсорного взаимодействия гранично- и поверхностно-карбоксилированных углеродных нанотрубок с атомами калия, лития и натрия, результаты которого представлены в таблице 21, причем для анализа выбраны результаты, полученные при сканировании по пути 1-О-Н, то есть когда атом металла движется вдоль прямой, перпендикулярной продольной оси нанотрубки и проходит мимо функциональной группы последовательно от атома О в направлении атома Н группы, см. рис. 31, а. Анализ показал, что поверхностно-модифицированная система обладает большей сенсорной активностью по отношению к выбранным атомам металлов (величины энергий сенсорного взаимодействия выше по абсолютному значению). Однако подобную систему невозможно использовать в виде острия атомно-силового микроскопа, который может быть легко адаптирован под сенсорную зондовую систему. Поэтому граничная модификация углеродных нанотрубок может быть более востребована при создании высокоточных сенсорных устройств в виде активных пластин, поверхность

которых покрыта модифицированными углеродными нанотрубками. В этом случае отклик системы обеспечивается суммарным откликом всей поверхности на наличие атомов или ионов щелочных металлов, которые могут присутствовать в виде растворов, солей и щелочей.

Таблица 21. Характеристики присоединения атомов металлов к гранично- и поверхностно-модифицированной Группой COOH УНТ (6, 0): $r_{вз}$ - расстояние взаимодействия между металлом и атомом О (или Н) группы, $E_{вз}$ – энергия взаимодействия, $Q_{ме}$ - заряд на атоме металла.

Межатомная связь	$r_{вз}$, Å	$E_{вз}$, эВ	$Q_{ме}$	$r_{вз}$, Å	$E_{вз}$, эВ	$Q_{ме}$
	Гранично-модифицированная система			Поверхностно-модифицированная система		
Na - O	2,2	-3,21	+0,7	2,7	-3,94	+0,9
Na - H	1,8	-1,77	+0,7	3,4	-4,05	+0,9
K - O	2,5	-4,30	+0,4	3,2	-3,15	+0,9
K - H	1,8	-1,04	+0,4	4,1	-2,97	+0,9
Li - O	2,0	-4,39	+0,9	1,9	-4,00	+0,7
Li - H	1,9	-4,62	+0,9	2,2	-3,74	+0,7

В разделе 5.2 аналогичным описанному в предыдущем пункте способом исследовано поверхностное модифицирование углеродной нанотрубки аминогруппой NH_2 , изучен механизм взаимодействия созданной системы с атомами лития, калия и натрия и проанализирована сенсорная активность поверхностно-модифицированной системы (рис. 33, 34). В таблице 22 - результаты расчетов характеристик сенсорного взаимодействия. Минимумы энергий находятся посередине между атомами водорода группы. Это доказывает, что сенсорная чувствительность датчика на основе поверхностно-модифицированной УНТ обеспечивается всей системой.

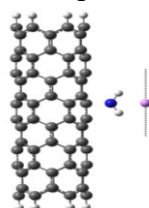


Рис. 33. Модель сканирования участка воображаемой поверхности, содержащей атом металла (шар розового цвета большего размера), поверхностно-модифицированной УНТ (6, 0); линией показан путь атома относительно нанотрубной поверхностно-модифицированной системы.

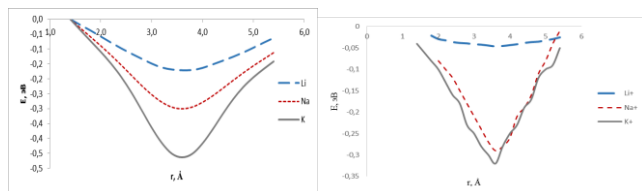


Рис. 34. Энергетические кривые процесса сканирования воображаемой поверхности, содержащей металлические частицы, поверхностно-модифицированной системой «УНТ + NH_2 »: а) для атомов металлов, б) для ионов металлов; точка «1 Å» находится около атома водорода аминогруппы, к которому осуществляется движение атома металла.

Таблица 22. Энергии сенсорного взаимодействия поверхностно-модифицированной аминогруппой нанотубулярной системы с атомами и ионами лития, натрия и калия.

Межатомные связи	$E_{с-вз}$, эВ
K - H	-0,46
K^+ - H	-0,32
Na - H	-0,30
Na^+ - H	-0,28
Li - H	-0,17
Li^+ - H	-0,05

Итак, УНТ, поверхность которых модифицирована аминогруппой, обладают сенсорной активностью по отношению к щелочным металлам и могут быть использованы для создания высокочувствительных сенсоров. Полученное таким образом сенсорное устройство будет иметь особую селективность, определяемую энергией его взаимодействия с различными элементами, соответствующую различному отклику системы на присутствие щелочных металлов.

Раздел 5.3 посвящен анализу возможности создания сенсоров на основе поверхностно-карбоксилированных бороуглеродных нанотрубок. Изучен механизм процесса поверхностного

модифицирования BC_3 нанотрубки (рис. 35), определены расстояния взаимодействия такой системы с атомами щелочных металлов и проанализирована ее сенсорная чувствительность (табл. 23).

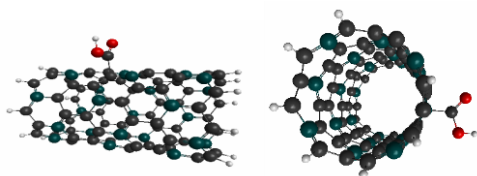


Рис. 35. Кластерная модель BC_3 нанотрубки (6, 0) с поверхностной модификацией карбоксильной группой: а) горизонтальный вид, б) фронтальный вид.

Таблица 23. Основные характеристики сенсорного взаимодействия между атомами металлов лития, натрия, калия и поверхностно-модифицированной группой $-COOH$ бороуглеродной нанотрубкой (6, 0) при движении Li, Na и K в направлении атома кислорода (путь Н - О) и в направлении атома водорода (путь О - Н): r_{c-vz} - расстояние сенсорного взаимодействия, E_{c-vz} - энергия сенсорного взаимодействия.

Атом металла	r_{c-vz} , Å	E_{c-vz} , эВ
Движение по пути от атома Н к атому О (путь О - Н)		
Na	3,2	-4,99
K	4,1	-5,10
Li	2,0	-4,37
Движение по пути от атома О к атому Н (путь Н - О)		
Na	3,6	-3,99
K	4,5	-4,79
Li	2,3	-4,05

Итак, выполненные исследования показали, что модифицирование поверхности BC_3 нанотрубок группой $COOH$ приводит к усилению их сорбционной активности и они могут быть использованы в качестве датчиков сенсорных устройств многократного использования для идентификации определенного набора элементов, в том числе, щелочных металлов. При взаимодействии датчика с металлами электронная плотность смещается к карбоксилированной наносистеме. Как следствие, число носителей заряда в модифицированной нанотубулярной системе возрастает, что приводит к изменению ее электронных (проводящих) свойств.

В разделе 5.4 рассмотрена возможность создания сенсорных устройств на основе поверхностно-модифицированных боронитридных нанотрубок, стабильность проводящих свойств которых является ключевым преимуществом их применения в нанoeлектронике. Однако большая запрещенная зона и химическая инертность накладывает ограничение на широкое применение боронитридных тубуленов. В связи с этим модификация BN-нанотрубок функциональными группами, которые могут быть присоединены к их внешней поверхности или располагаться на открытой границе BN трубки (см. Главу 4), может привести к изменению некоторых, в том числе, сорбционных свойств нанотубулярной структуры. Нами выполнены теоретические исследования модифицирования однослойных боронитридных нанотруб аминогруппой (NH_2), цианогруппой (CN), карбоксильной группой ($COOH$), гидроксильной группой (OH) и группой ацилхлоридов ($COCl$). Модели таких поверхностно-модифицированных систем приведены на рис. 36. Теоретические расчеты выполнены методом теории функционала плотности (DFT) с использованием модели молекулярного кластера.

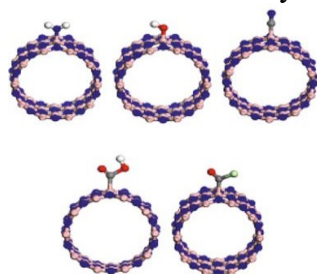


Рис. 36. Структурные модели боронитридного тубулена (10, 0), поверхностно-модифицированного функциональными группами NH_2 , OH , CN , $COOH$, $COCl$.

Исследованы варианты присоединения выбранных функциональных групп к атомам бора и азота поверхности нанотрубки, а также способ присоединения групп к середине связи В - N. Рассмотрены все возможные активные центры групп. Так, для радикала $-COCl$ рассмотрены три варианта присоединения к нанотрубке, используя следующие активные центры: атом углерода, атом кислорода и атом хлора группы. Результаты расчетов показали, что для $-COCl$ пред-

почтительным является вариант ориентации, когда группа присоединяется к атому В или N поверхности нанотрубки, используя активный центр - атом углерода. Вероятно, это связано с тем, что заряды группы COCl в основном локализованы на атоме С. Обнаружено, что практически для всех выбранных функциональных групп более предпочтительным с энергетической точки зрения является присоединение к атому бора поверхности нанотрубки. Известно, что в BN-трубке электроны преимущественно локализованы на атомах азота, в то время как атомы бора электронодефицитны [5]. Таким образом, легко понять, что из-за электронодонорных свойств для аминогруппы $-\text{NH}_2$ и гидроксильной группы $-\text{OH}$ предпочтительным будет вариант присоединения к атому В поверхности тубулена. Однако, цианогруппа $-\text{CN}$, карбоксильная группа $-\text{COOH}$ и группа ацилхлорида $-\text{COCl}$, являясь электроноакцепторными группами, также предпочитают присоединение к атому В. Можно предположить, что это связано с большей разницей в электроотрицательности между бором и парой атомов С-О групп, чем между азотом и этой парой. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что для модификации внешней поверхности боронитридного тубулена различными функциональными группами и отдельными атомами предпочтительно их расположение над атомом бора. Расстояния между атомом В нанотрубки и группой находятся в диапазоне 1,56 – 1,79 Å, как показано в таблице 24, что свидетельствует об образовании устойчивых химических связей между радикалом и нанотубуленом. Это доказывает возможность создания сенсоров на основе поверхностно-модифицированных боронитридных нанотрубок.

Таблица 24. Основные характеристики процесса взаимодействия аминогруппы, цианогруппы, карбоксильной группы, гидроксильной группы и группой ацилхлоридов с боронитридной нанотрубкой (10, 0) при присоединении групп к атому бора ее поверхности: $E_{\text{вз}}$ - энергия взаимодействия, $R_{\text{вз}}$ - расстояние взаимодействия, Q_{N} - заряд на атоме азота нанотрубки.

Группа	$E_{\text{вз}}$, эВ	$R_{\text{вз}}$, Å	Q_{N}
$-\text{NH}_2$	-1,60	1,56	-0,06
$-\text{OH}$	-1,77	1,48	-0,21
$-\text{CN}$	-2,05	1,62	-0,26
$-\text{COOH}$	-0,87	1,76	-0,09
$-\text{COCl}$	-0,45	1,79	-0,18

В шестой главе обсуждаются вопросы поверхностной сорбционной активности УНТ в отношении органических соединений - тяжелых спиртов и полимеров. Выполнены теоретические расчеты сорбционного взаимодействия молекул с поверхностью однослойных углеродных нанотрубок с использованием модели молекулярного кластера и расчетных методов MNDO и DFT. Обсуждаются экспериментальные исследования сорбционной активности УНТ к спиртам, доказывающие возможность создания сенсоров на основе нанотрубок, принцип действия которых основан на изменении электронных характеристик УНТ и величины ЭДС системы при сорбировании молекул на их поверхности, и результаты измерения проводящие характеристик композитных материалов, созданных путем взаимодействия УНТ с некоторыми полимерами.

В разделе 6.1 исследована сорбционная активность УНТ к тяжелым спиртам путем моделирования процесса адсорбции молекул спиртов на их внешней поверхности. Для этого выбрана нанотрубка малого диаметра (6, 6) с большой кривизной, что может привести к высокой эффективности сорбции больших органических молекул при одноцентровом нормальном взаимодействии с использованием активных центров молекул - атома кислорода (центр 1) или радикальных атомов водорода (центры 2 и 3) (рис. 37). Из ряда спиртов выбраны наиболее распространенные этанол, пропанол, изопропанол, изобутанол, бутанол-2 и третбутанол. Расчеты обнаружили, что этанол, в отличие от остальных спиртов, не адсорбируется на поверхности УНТ. Некоторые параметры сорбционного процесса представлены в табл. 25, 26. Наиболее активными являются центр 1 для нормального пропанола ($E_{\text{ад}} = -2,62$ эВ) и центр 3 для изопропанола ($E_{\text{ад}} = -3,51$ эВ).

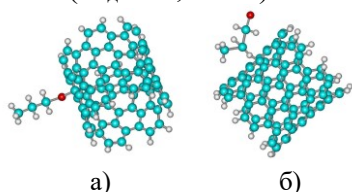


Рис. 37. Кластерные модели взаимодействующих УНТ и молекулы нормального пропанола, использующей: а) активный центр 1, б) активный центр 2.

Таблица 25. Некоторые параметры адсорбции нормального пропанола и изопропанола на внешней поверхности УНТ: $r_{ад}$ – расстояние адсорбции; $E_{ад}$ – энергия адсорбции.

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

Таблица 26. Некоторые параметры взаимодействия УНТ с молекулами изобутанола, бутанола-2 и трет-бутанола: $r_{ад}$ – расстояние адсорбции; $E_{ад}$ – энергия адсорбции.

	Активные центры	$E_{ад}, \text{эВ}$	$r_{ад}, \text{\AA}$
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 6.2 приведены результаты экспериментальных исследований сорбционной активности УНТ в отношении спиртов. Был искусственно создан спиртосодержащий раствор - водный раствор этанола, пропанола, бутанола и их изомеров, который пропусклся через фильтр, заполненный углеродными нанотрубками (рис. 38), и анализировался его состав до и после фильтрации. Углеродный наноматериал был получен методом каталитического пиролиза на установке CVDomna. При пропускании через фильтр использовали 0,001г углеродных нанотрубок для фильтрации 50 мл спиртосодержащего раствора.



Рис. 38. Фильтр на основе углеродных нанотрубок.

Методом титриметрии определялась щелочность спиртосодержащего раствора до и после прохождения через фильтр. Установлено, что фильтрация снижает показатель щёлочности на 98 % (табл. 27).

Таблица 27. Результаты титрования спиртосодержащей жидкости до и после фильтрации через слой УНТ.

	До	После
Объём раствора HCl, израсходованный на титрование, мл	2,5	0,05

Далее спиртосодержащая жидкость подверглась анализу методом молекулярной спектроскопии на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1202. Были получены ИК спектры спиртовых растворов до и после прохождения их через фильтр из УНТ (рис. 39). Обнаружено, что после фильтрации в спектре раствора исчезают полосы поглощения 1273, 1328, 1455, 2981 см^{-1} , что свидетельствует об исчезновении деформационных колебаний групп CH_3 , CH_2 , валентных колебаний группы CH , которые присутствуют в структуре пропанолов, бутанола и их производных. Интенсивность полос в области 2900-2980 см^{-1} уменьшается, что свидетельствует об уменьшении количества примесных спиртов в растворе. Полоса поглощения в области 3600-3200 см^{-1} уширяется, что говорит о присутствии в спиртосодержащем растворе полиассоциатов, количество которых увеличивается с уменьшением количества тяжелых спиртов.

Следующим экспериментальным исследованием был анализ спиртосодержащей жидкости до и после прохождения фильтра с УНТ с применением высокоэффективного жидкостного хроматографа «Стайер» (результаты разделения водной смеси спиртов - на рис. 40). Установле-

но, что в растворе после фильтрации содержание высших спиртов уменьшается: на хроматограмме отсутствует пик, соответствующий примеси изопропилового спирта (рис. 40 б).

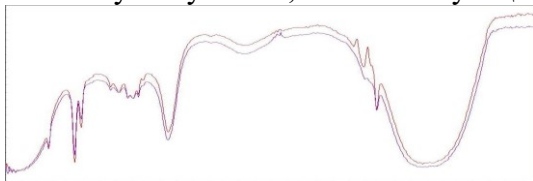


Рис. 39. ИК спектры спиртосодержащей жидкости до взаимодействия с УНТ в фильтре (красный спектр) и после (фиолетовый спектр).

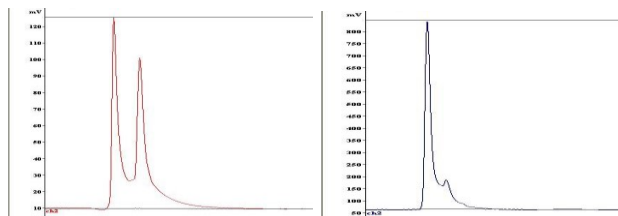


Рис. 40. Хроматограммы спиртосодержащей жидкости, полученные методом ВЭЖХ: а) до фильтрации через углеродные нанотрубки; б) после фильтрации через углеродные нанотрубки

Далее был выполнен анализ спиртосодержащей смеси до и после фильтрации методом газовой хроматографии с использованием хроматографа КРИСТАЛЛ 4000М. Полученные хроматограммы приведены на рис. 41. Красной линией показан спектр раствора после очистки нанотрубками, синей – до прохождения через фильтр. Отчетливо видно, что после взаимодействия с углеродными нанотрубками в процессе фильтрации пики альдегидов, которые выходят до этилового спирта, исчезли. Это подтверждает высокую эффективность очистки спиртосодержащей жидкости от тяжелых спиртов в результате их осаждения на поверхности УНТ при фильтрации.

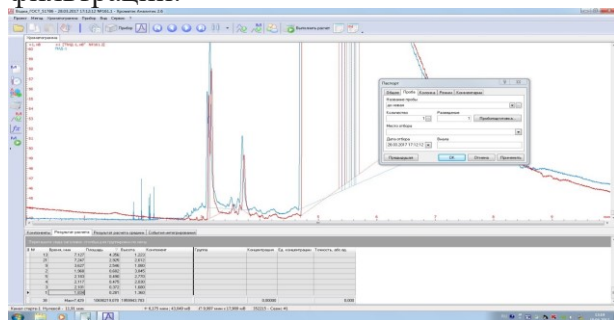


Рис. 41. Хроматограммы спиртосодержащей жидкости, полученные методом газовой хроматографии до фильтрации через углеродные нанотрубки (синяя линия) и после фильтрации (красная линия).

Таким образом, выполненные экспериментальные исследования доказали, что после взаимодействия с УНТ в спиртосодержащей жидкости существенно уменьшается количество тяжелых спиртов. Это показывает высокую сорбционную активность нанотрубок к спиртам и подтверждает теоретические выводы. Эти результаты могут быть учтены при создании сенсорных устройств, чувствительных к наличию в жидких и газовых средах органических молекул.

В разделе 6.3 обсуждаются особенности структурного модифицирования УНТ при присоединении к их поверхности полимерных звеньев и отдельных мономеров. В результате подобного структурного модифицирования получают композитные системы, обладающие интересными свойствами. Увеличиваются модуль упругости и разрывная прочность, при этом одновременно также увеличивается теплопроводность и электропроводность. Известно, что в настоящее время уже созданы газовые сенсоры на основе УНТ, функционализированных полимерами. Это обсуждалось в Главе 1 настоящей диссертации. Однако, несмотря на целый ряд имеющихся экспериментальных работ, доказывающих возможность использования УНТ, модифицированных полимерами, в качестве элементов сенсорных устройств, подробное изучение механизма структурного модифицирования нанотрубок некоторыми видами полимеров было сделано только нами. Были изучены особенности взаимодействия однослойных УНТ с полиэтиленом, полипропиленом, поливинилхлоридом, бутилметакрилатом и метилметакрилатом, проходящего по механизму адсорбции. На рис. 42 в качестве примера приведены кластерные модели взаимодействия мономера поливинилхлорида с УНТ, а энергетические кривые процессов и основные характеристики представлены на рис. 43 и в табл. 28, 29.

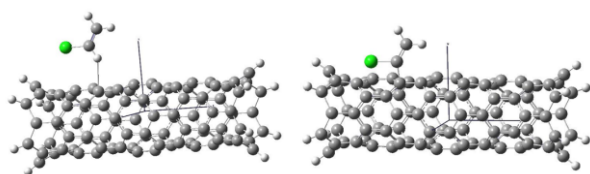


Рис. 42. Кластерные модели взаимодействия мономера поливинилхлорида с УНТ: а) через центр Н винилхлорида; б) через центр С винилхлорида.

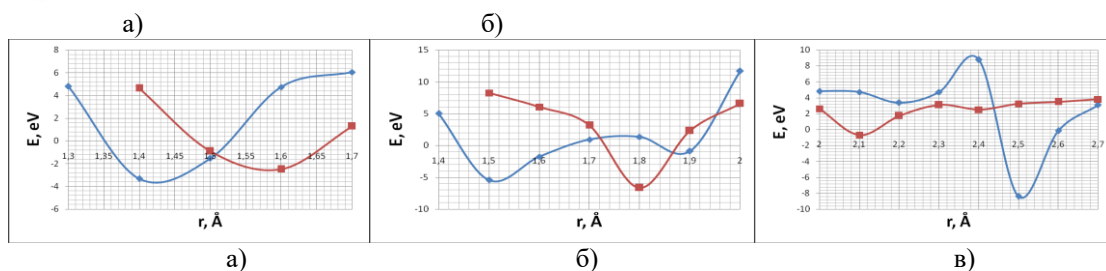


Рис. 43. Энергетические кривые процесса присоединения этилена к внешней поверхности УНТ (6, 6) через центр Н (синяя линия) и через центр С (красная линия): а) этилена, б) пропилена, в) винилхлорида.

Расчеты позволили построить одноэлектронные спектры всех полученных адсорбционных комплексов «УНТ + полимер», в которых основной вклад в валентную зону дают s- и p-АО углерода и s-АО водорода мономеров выбранных полимеров. Для комплекса с винилхлоридом в валентную зону также дают вклад s- и p-АО хлора. Зона проводимости во всех случаях выполнена 2p-АО углерода УНТ. Итак, основным механизмом взаимодействия УНТ с выбранными полимерами является адсорбция их на поверхности нанотрубок с использованием активного центра – атома водорода полимеров, при этом между УНТ и мономерами полиэтилена и полипропилена образуется химическая связь, а между УНТ и винилхлоридом реализуется физическая адсорбция. Таким образом, мы считаем возможным использование материала на основе УНТ, поверхность которых модифицирована полимерами, в качестве фрагмента сенсорного устройства, чувствительного к отдельным элементам, которые могут взаимодействовать с модифицирующими поверхность УНТ активными фрагментами полимеров.

Таблица 27. Характеристики адсорбционного взаимодействия метилметакрилата с УНТ при использовании активных центров 1 и 2 мономера: $r_{ад}$ – расстояние адсорбции, $E_{ад}$ – энергия адсорбции.

УНТ	Активный центр	$r_{ад}$, Å	$E_{ад}$, эВ
(5, 5)	1	2,9	-0,08
(5, 5)	2	2,9	-0,05
(6, 6)	1	2,9	-0,12
(6, 6)	2	3,0	-0,05
(8, 8)	1	3,0	-0,15
(8, 8)	2	2,7	-0,13
(6, 0)	1	2,9	-0,09
(6, 0)	2	-	-
(9, 0)	1	2,9	-0,15
(9, 0)	2	3,0	-0,09
(12, 0)	1	2,9	-0,03

Таблица 28. Характеристики адсорбционного взаимодействия бутилметакрилата с УНТ при использовании активных центров 1 и 2 мономера: $r_{ад}$ – расстояние адсорбции, $E_{ад}$ – энергия адсорбции.

УНТ	Активный центр	$r_{ад}$, Å	$E_{ад}$, эВ
(5, 5)	1	-	-
(5, 5)	2	-	-
(6, 6)	1	2,9	-0,10
(6, 6)	2	-	-
(8, 8)	1	2,9	-0,12
(8, 8)	2	2,9	-0,11
(6, 0)	1	2,9	-0,09
(6, 0)	2	-	-
(9, 0)	1	2,9	-0,15
(9, 0)	2	3,0	-0,09
(12, 0)	1	2,9	-0,03
(12, 0)	2	2,9	-0,02

Далее были экспериментально исследованы свойства наноматериала состава «полиметилметакрилат + УНТ». Используя технологию, заключающуюся во введении дисперсии углеродных нанотрубок, взятых в различных концентрациях, были получены образцы 15x10x5 мм с содержанием УНТ от 0,01 до 0,05 мас.% и образец без УНТ (0 мас. %). Данные образцы подвергались испытаниям для измерения их электропроводности на прецизионном цифровом измерителе LCR. В качестве измеряемой электрофизической характеристики бралась проводимость материала которая оказалась равной $\sigma = (2 \div 3) \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Удельная проводимость материалов, отнесенных к классу полупроводников, находится в пределах $10^{-4} - 10^7 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Таким образом, полученные нами значения находятся в диапазоне значений удельной проводимости, характерной для полупроводников. Это доказывает, что созданный композитный материал на основе диэлектрического полимера полиметилметакрилата и углеродных нанотрубок приобретает

свойства полупроводника. Далее была определена ширина запрещенной щели полученного модифицированного наноматериала. Как известно, изучение температурной зависимости электропроводности или сопротивления полупроводников лежит в основе одной из распространенных методик определения ширины запрещенной зоны. Известно, что распределение электронов характеризуется функцией Ферми-Дирака $f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}}$, где E – энергия электрона, E_F – энер-

гия Ферми, k – постоянная Больцмана, T – температура. Значение уровня Ферми в чистом полупроводнике, отсчитываемое от потолка валентной зоны, приблизительно равно половине ширины запрещенной зоны. То есть, $E - E_F = (1/2)\Delta E$. Так как удельная проводимость полупроводника пропорциональна концентрации носителей тока, то она пропорциональна и функции Ферми-Дирака, соответственно справедливо следующее равенство:

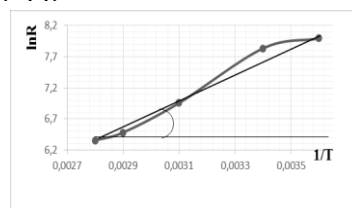
$$\sigma = \sigma_0 \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta E}{2kT}}},$$

где σ_0 – постоянная величина, зависящая от типа полупроводника. Как известно, сопротивление $R = 1/\sigma$, тогда:

$$R = A e^{\frac{\Delta E}{2kT}},$$

где A – коэффициент, зависящий от физических свойств полупроводника. Для определения ширины запрещенной зоны ΔE_g необходимо прологарифмировать значение сопротивления и построить график зависимости $\ln R(1/T)$. Были выполнены следующие исследования. Приготовленные образцы предварительно охлаждали до температуры 0°C , а затем нагревали до 82°C . Были зафиксированы сопротивления при некоторых значениях температур в интервале от 0°C до 82°C . Сопротивление измерялось с помощью цифрового измерителя LCR параметров. В результате была построена зависимость, приведенная на рис. 44.

Рис. 44. График логарифмической зависимости сопротивления от обратной температуры.



$$\ln R_1 = \ln A + \frac{\Delta E}{2kT_1}, \quad \ln R_2 = \ln A + \frac{\Delta E}{2kT_2}$$

$$\ln R_1 - \ln R_2 = \frac{\Delta E}{2k} (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$\Delta E_g = 2k \frac{\ln R_1 - \ln R_2}{(1/T_1 - 1/T_2)},$$

где $\frac{\ln R_1 - \ln R_2}{(1/T_1 - 1/T_2)}$ – тангенс угла наклона согласно графику зависимости $\ln R(1/T)$.

Пусть $\text{tg} \alpha = \frac{\ln R_1 - \ln R_2}{(1/T_1 - 1/T_2)}$, тогда получаем: $\Delta E_g = 2k \cdot \text{tg} \alpha$. Используя полученные зависимости (рис. 44), получаем $\Delta E_g = 0,4$ эВ.

Таким образом, вычисленное значение ширины запрещенной щели, полученные при анализе экспериментальных результатов, доказывает наличие полупроводящих свойств у созданного наноматериала состава «полиметилметакрилат + УНТ».

В заключении сформулированы основные результаты и выводы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1. Изучена внутренняя сорбционная активность углеродных нанотрубок в отношении атомов легких и переходных металлов, приводящая к созданию квантовых нанопроводов, установлены электронно-энергетические характеристики этого процесса. Обнаружено, что атомы

металлов активно проникают внутрь трубок, при чем граничное модифицирование нанотрубок атомарным водородом способствует этому процессу. Увеличение числа атомов металлов приводит к уменьшению запрещенной щели за счет появления энергетических уровней металлов в запрещенной зоне, характерной для пустых нанотрубок. Теоретические исследования подтверждены серией экспериментов по визуализации УНТ, в полости которых обнаружили частицы Al и Ni, входящие в состав катализатора.

Сравнение процессов заполнения полости немодифицированных углеродных нанотрубок и УНТ, поверхность которых структурно-модифицирована замещающими атомами бора, показало, что внедрение атома алюминия в полость BC_3 тубулена - безбарьерный процесс, в то время как внедрение алюминия в немодифицированную углеродную нанотрубку происходит с преодолением потенциального барьера высотой порядка 0,5 эВ. В то же время энергия стабильного положения металлического атома Al в полости бороуглеродной нанотрубки типа А (-0,57 эВ) существенно ниже этой же энергии для углеродной нанотрубки (-4,89 эВ). То есть структурная модификация поверхности углеродной нанотрубки атомами бора незначительно изменяет внутреннюю сорбционную активность УНТ. Внедрение в полость BC_3 -нанотрубки (8, 0) атомов калия и натрия – процесс маловероятный, так как барьеры, которые необходимо преодолеть атомам, довольно велики (5 – 10 эВ).

2. Выполнено исследование процесса адсорбции атомарного водорода на поверхности нанотрубок, полученных путем замещения части атомов углерода на атомы бора с образованием бороуглеродной BC_3 нанотубулярной структуры для четырех вариантов ориентации Н относительно поверхности. Доказано, что такое структурное модифицирование поверхности углеродных нанотрубок замещающими атомами бора способствует усилению сорбционной активности УНТ в отношении атомарного водорода для варианта его присоединения к узловым атомам поверхности тубулена, причем модифицирование обеспечивает стабильность формы нанотрубки при сорбционных процессах по сравнению с немодифицированной УНТ. При адсорбции электронная плотность переносится от атома водорода на поверхность нанотрубки, что приводит к образованию на ней положительно заряженной частицы – протона.

Исследования механизмов заполнения полости нанотрубок типа BC_3 атомарным водородом показало, что структурное модифицирование поверхности УНТ замещающими атомами бора стимулирует внутреннюю сорбцию нанотрубок. Это доказывается установленным фактом уменьшения высот потенциальных барьеров на пути внедрения водорода в бороуглеродные нанотрубки по сравнению с барьером на пути внедрения в полость углеродных тубуленов, которые преодолеваются классическим способом.

Доказано, что для структурно-модифицированных замещающими атомами бора углеродных BC_3 нанотрубок адсорбция атома кислорода на поверхности возможна только для тубуленов типа А для всех рассмотренных вариантов ориентации атома О, при во всех случаях атомы кислорода оказываются заряженными отрицательно. Можно утверждать, что сорбционная активность модифицированных бором углеродных нанотрубок вида BC_3 обусловлена, наряду со слабым вандерваальсовым, и возникающим кулоновским взаимодействием.

3. Изучение механизмов поверхностного взаимодействия бороуглеродных BC_3 нанотрубок с атомами металлов и сравнение значений энергий при адсорбции атомов калия, лития и натрия на поверхности немодифицированных углеродных и модифицированных бором углеродных нанотрубок установило, что большей сорбционной активностью по отношению к выбранным атомам щелочных металлов обладают бороуглеродные нанотрубки. Таким образом, можно утверждать, что одним из способов усиления сорбционной активности углеродных нанотрубок в отношении металлических атомов будет являться способ замещения атомов углерода поверхности на атомы бора. Во всех случаях происходит перенос электронов от атомов металла на поверхность бороуглеродных нанотрубок, что увеличивает число основных носителей заряда в тубуленах. Насыщение поверхности бороуглеродных нанотрубок атомами металлов не меняет их тип проводимости, но приводит к появлению свободных носителей заряда на поверхности трубки, тем самым обеспечивая появление перехода «узкозонный полупроводник -

металл» в полученных таким образом наносистемах. Такие BC_3 нанотрубки можно использовать в качестве сенсоров на определение сверхмалого количества металлов. В подобных сенсорных системах будет возникать изменение вольтамперных характеристик, которые могут регистрироваться.

4. Установлено, что на поверхности углеродной нанотрубки, в которой замещены бором 50 % атомов углерода (BC нанотрубки), возможна адсорбция атомов кислорода, фтора и хлора, при этом активность процесса зависит от вариантов их расположения над поверхностью: для атома фтора энергетически более выгодным является вариант расположения над атомом бора поверхности, для хлора - расположение над серединой связи $B - C$, для кислорода - над атомом углерода.

Сравнение адсорбции атомов газовой фазы на поверхности структурно-модифицированных замещающими атомами бора BC и BC_3 нанотрубок с адсорбцией на поверхности немодифицированной углеродной нанотрубки позволило сделать вывод, что введение атомов бора способствует более активному присоединению атомов O , Cl , F к поверхности нанотрубки, то есть структурное модифицирование приводит к повышению сорбционной активности углеродных нанотрубок. При этом для создания сенсорного датчика для определения кислорода предпочтительнее использовать модифицированные УНТ вида BC_3 , т.к. в них осуществляется взаимодействие с помощью сил Ван-дер-Ваальса, что позволяет многократно использовать такой сенсор без затрат времени и дополнительных воздействий для восстановления сенсора путем десорбции.

5. Предельным случаем структурного модифицирования поверхности углеродных нанотрубок замещающими атомами бора можно считать борный нанотубулен (БНТ), существующий в трех различных конфигурациях поверхности: гексагональной, триангулярной и альфа-структурированной. Все типы БНТ обладают сорбционной активностью в отношении атомарного водорода, кислорода, фтора и хлора, при этом адсорбция водорода приводит к появлению положительно заряженного иона H^+ на поверхности и позволяет использование нанотрубок в качестве элементов наноэлектроники с протонной проводимостью, осуществляемой по одному из двух механизмов перемещения – прыжковому или эстафетному. Структурное модифицирование гексагональной БНТ добавлением атомов бора в центры одних гексагонов с образованием триангулярного вида поверхности или удалением части атомов B из центров триангулярных БНТ с образованием альфа-структурированного вида поверхности повышает ее сорбционную активность, что выражается в увеличении энергии адсорбции атомов для модифицированных нанотрубок. Таким образом, заданное структурное модифицирование борных нанотрубок может являться одним из способов управления их сорбционной активностью.

6. Анализ механизмов адсорбции атомов водорода, кислорода, фтора и хлора на внешней поверхности боронитридных нанотрубок, которые можно считать случаем модифицирования борных гексагональных тубуленов путем замены половины атомов бора на атомы азота, для четырех вариантов расположения атомов (над атомом бора, над центром связи $B - N$, над атомом азота, над центром BN -гексагона) показал, что при расположении атомов газовой фазы над атомом азота, как правило, образуется метастабильный комплекс. Стабильное соединение образуется лишь при расположении атомов кислорода и хлора над серединой связи $B - N$, для атома фтора – над атомом бора, для атома водорода – над атомом азота.

Невозможно проникновение атомов водорода в полость боронитридных нанотрубок через границу, модифицированную атомами водорода, что связано, очевидно, с кулоновским отталкиванием между внедряющимся атомом водорода и водородами, замыкающими границу тубулена. Внедрение остальных атомов в полость нанотрубок довольно большого диаметра (12, 0) приводит либо к образованию метастабильного состояния (для кислорода и фтора), либо вообще не происходит (для хлора).

7. Граничное модифицирование полубесконечных углеродных нанотрубок (6, 6) и (6, 0) атомами кислорода (мостиковыми и замещающими атомы углерода нанотрубки в граничных

состояниях), гидроксильными и аминными группами влияют на процессы внедрения атомарного и молекулярного водорода в полость: группы OH и NH₂ обеспечивают эффективное заполнение тубуленов атомами и молекулами водорода за счет возникающих сил электростатического взаимодействия, то есть подобное граничное модифицирование способствует усилению внутренней сорбционной активности УНТ, в отличие от случая модифицирования границы нанотрубки атомами кислорода, при котором внедряющемуся атому водорода необходимо преодолеть потенциальный барьер, находящийся практически на границе трубки, и затем оказаться в метастабильном состоянии в полости тубулена. Тем не менее, разность высот потенциальных барьеров для случая функционализации границы нанотрубки тремя атомами кислорода и случая внедрения атома водорода в гранично-немодифицированную УНТ составляет $\Delta_1 = 1,2$ эВ, а разность высот для случая функционализации границы шестью атомами О и немодифицированной УНТ $\Delta_2 = 2,5$ эВ. То есть, можно утверждать, что насыщение границы нанотрубки атомарным кислородом повышает внутреннюю сорбционную активность УНТ, что выражается в уменьшении потенциальных барьеров на пути водорода при его движении в полость нанотрубки.

8. Модифицирование границы УНТ карбоксильной группой –COOH, аминогруппой NH₂ или нитрогруппой NO₂ позволяет создать нанотубулярную систему, которая может быть использована для создания чувствительных химически активных зондов, представляющих собой полупроводниковые сенсорные системы с граничной модификацией, которые могут вступать в качестве острия кантиливера атомно-силового микроскопа. Носителем заряда в такой нанотубулярной системе выступает электрон, поставляемый присоединенными функциональными группами. Подобные системы оказываются сенсорно активными в отношении щелочных металлов лития, натрия, калия, причем модифицированные наносистемы и металлы взаимодействуют друг с другом посредством малых сил Ван-дер-Ваальса. Этот факт доказывает возможность создания сенсорного датчика на основе гранично-модифицированной углеродной нанотрубки многократного использования, в котором изменение ее электрических свойств, которые могут быть зафиксированы, обеспечивается изменением числа носителей при взаимодействии с идентифицируемыми атомами. Такой датчик будет обладать селективностью: энергии взаимодействия сенсорной полупроводниковой наноструктуры с разными атомами и ионами неодинаковы, поэтому различным будет и отклик системы на присутствие атомов или их ионов.

Таким образом, одним из способов управления сорбционной активностью нанотубулярных материалов является способ их граничного модифицирования, при этом наибольшей чувствительностью в отношении щелочных металлов является нанотрубка, модифицированная аминогруппой. Этот способ делает возможным создание чувствительных сенсорных устройств с соответствующими системами усиления сигнала на основе углеродной нанотрубки, гранично-модифицированной карбоксильной, аминной или нитрогруппами. Присутствие металлов будет определяться изменением потенциала, величина которого может быть определена по значению энергии взаимодействия нанотубулярной системы и металла.

9. Возможна граничная модификация карбоксильной группой гексагональных борных и боронитридных нанотрубок, обладающих стабильными полупроводниковыми свойствами, независимыми от их типов, диаметров и хиральности, в отличие от углеродных нанотрубок, чьи проводящие характеристики зависят от этих параметров, что приведет к созданию фрагмента сенсорного устройства, которое будет обладать чувствительностью в отношении металлов лития, натрия, калия и магния, в том числе входящих в состав солей и щелочей.

10. Граничная модификация боронитридных нанотрубок цианогруппой (CN) может осуществляться с образованием двух типов конфигураций: BCN, когда присоединяется к граничному атому бора, ориентируясь атомом углерода, и BNC, когда присоединяется к атому бора, ориентируясь атомом азота, причем сорбционная активность данной модифицированной системы зависит от варианта ориентации группы CN относительно границы нанотрубки. Наилучшей

способ модифицирования, дающий лучший сенсорный отклик зондовой наносистемы на присутствие атомов газовой фазы H, O, F, Cl и металлических атомов Li, Na, Mg, K, продемонстрирован при ориентации группы с образованием конфигурации BNC. То есть, выбирая различные варианты расположения функциональной группы относительно границы боронитридной нанотрубки можно управлять сорбционной активностью подобных тубулярных наносистем.

11. Поверхностное модифицирование углеродной нанотрубки карбоксильной или аминной группами позволяет создать новую наносистему, которая может быть использована в качестве активных зондов, представляющих собой элементы полупроводниковых сенсорных систем, чувствительных к присутствию металлических частиц. При этом благодаря вандерваальсовому взаимодействию между зондовой тубулярной системой и идентифицируемыми металлами такой зонд может быть многократно использован, в то время как наличие химической связи (как в случае немодифицированного тубулена) привело бы к разрушению сенсора в процессе его эксплуатации.

Поверхностно-модифицированные нанотубулярные системы могут быть применены при создании сенсоров в виде активных пластин, поверхность которых покрыта модифицированными углеродными нанотрубками. В этом случае отклик системы обеспечивается суммарным откликом всей поверхности на наличие атомов или ионов щелочных металлов, которые могут присутствовать в виде растворов, солей и щелочей. Сенсоры, создаваемые по предложенному механизму, будут способны обнаруживать сверхмалые количества вещества, вплоть до присутствия атомов, что открывает широкий спектр возможностей их применения в биологии, химии, медицине и т.д.

12. Бороуглеродные BC₃ нанотрубки, поверхность которых модифицирована карбоксильной группой, могут быть использованы в качестве датчиков сенсорных устройств для идентификации определенного набора элементов, в том числе, щелочных металлов, наличие которых устанавливается по изменению потенциала в сенсорной системе. При взаимодействии сенсора с металлом электронная плотность смещается к карбоксилированной нанотубулярной системе и, как следствие, число носителей заряда в модифицированной нанотубулярной системе возрастает, что приводит к изменению ее электронных (проводящих) свойств. Рассматриваемое сенсорное устройство будет иметь особую селективность, определяемую энергией его взаимодействия с различными элементами, соответствующую различному отклику системы на их присутствие.

13. При изучении механизмов поверхностного модифицирования однослойных боронитридных нанотрубок аминогруппой, цианогруппой, карбоксильной группой, гидроксильной группой и группой ацилхлоридов были исследованы варианты присоединения выбранных функциональных групп к атомам бора и азота поверхности нанотрубки, а также способ присоединения групп к середине связи B - N. Обнаружено, что практически для всех выбранных функциональных групп более предпочтительным с энергетической точки зрения является присоединение к атому бора поверхности боронитридной нанотрубки. Такая избирательность может быть объяснена с помощью теории граничных орбиталей: высшая занятая молекулярная орбиталь функциональной группы взаимодействует с нижней вакантной молекулярной орбиталью боронитридной нанотрубки, представленной атомом бора. Наилучшей стабильностью, с точки зрения энергии, обладает комплекс «боронитридная нанотрубка – группа CN». Обнаружен перенос электронной плотности от атомов функциональных групп к боронитридной нанотрубке, о чем свидетельствуют отрицательные значения величины заряда. Это соответственно увеличивает число носителей в созданной сенсорной системе.

14. На основании изучения механизмов взаимодействия этанола, нормального пропанола, изопропанола, изобутанола, бутанола-2, третбутанола с однослойными УНТ малого

диаметра, что является определяющим фактором высокой эффективности процесса сорбции больших органических молекул на поверхности УНТ, происходящего при реализации одноцентрового нормального взаимодействия, обеспечивающего возможность множественной адсорбции молекул, с использованием активных центров молекул – атомов кислорода гидроксильной группы при ее диссоциации по связи С - Н и радикальных атомов водорода, доказана сорбционная активность нанотруб в отношении органических молекул. Молекула этанола не адсорбируется на поверхности УНТ, что доказывает селективность сорбционной активности нанотрубок.

Экспериментально подтвержденная сорбционная активность УНТ в отношении спиртов может быть использована при создании сенсоров, чувствительных к наличию в жидких и газовых средах органических молекул.

15. Модификация поверхности углеродных нанотрубок некоторыми полимерами или их мономерами (этилена, пропилена, винилхлорида, бутилметакрилата, метилметакрилата) осуществляется за счет реализации механизма сорбции на внешней поверхности УНТ с использованием активных центров мономеров, что приводит к созданию структурно-модифицированных нанотубулярных систем, которые используются при создании элементов сенсорных устройств, в том числе, газовых сенсоров.

Экспериментальные исследования электропроводности полимерных наносистем состава «полиметилметакрилат – УНТ» и расчеты по выполненным измерениям ширины запрещенной зоны материала доказали, что модифицирование диэлектрического полимера углеродными нанотрубками приводит к созданию нового материала, обладающего полупроводящими свойствами.

16. Можно выделить три основных способа управления сорбционной активностью нанотубулярных материалов для создания сенсорных наноустройств: способ структурного модифицирования поверхности углеродных нанотрубок, в том числе замещающими атомами бора и азота, способ граничного модифицирования нанотрубок отдельными атомами и функциональными группами, способ поверхностного модифицирования тубуленов функциональными группами, активными молекулами и фрагментами полимеров. Каждый из этих способов может существенно изменять сорбционную способность нанотрубок и их проводимость, что позволяет определяться с выбором варианта модифицирования в зависимости от задач идентификации материалов и отдельных элементов при выполнении исследований с использованием сенсорных устройств.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris P. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and application. - Berlin: Springer-Verlag, 2000. - 464 p.
2. Запороцкова И.В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. - Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. - 456 с.
3. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение углеродных нанотрубок. - М.: БИНОМ, 2010. - 488 с.
4. Wei-De Zhang and Wen-Hui Zhang. Carbon Nanotubes as Active Components for Gas Sensors // Journal of Sensors. vol. 2009, Article ID 160698, 16 pages, 2009. URL: <https://doi.org/10.1155/2009/160698>.
5. Запороцкова И.В. Строение и свойства композитных углеродо- и боросодержащих наноматериалов. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2014. - 438 с.
6. Espinosa, E. H. Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing / E. H. Espinosa, R. Ionescu, B. Chambon, et al. // Sensors and Actuators B. - 2007. - V. 127, №. 1. - P. 137–142.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

По материалам диссертации опубликована 121 научная работа, в том числе:

1. Zaporotskova (Boroznina) N.P., Perevalova E.V., Zaporotskova I.V. Boron nanotubes and their properties: semiempirical investigation ESOMAT 2009, 02037 (2009) DOI:10.1051/esomat/200902037 (Sc, WoS).
2. Zaporotskova (Boroznina) N.P., Perevalova E.V., Zaporotskova I.V. Boron Nanotubes: Sorption Properties and Proton Conductivity // Nanoscience and Nanotechnology Letters Vol. 3, № 6, 2011, p. 850-855 (Sc, WoS).

3. **Polikarpova (Boroznina) N.P.**, Zaporotskova I.V., Ermakova T.A., Polikarpov D.I. Carbon Nanotubes as a New Material for the Purification of Alcohol-Containing Liquids // *Nanoscience and Nanotechnology Letters* Vol. 4, № 11, 2012, p. 1044-1049 (**Sc, WoS**).
4. **Поликарпова (Борознина) Н.П.**, Запороцкова И.В., Ермакова Т.А., Поликарпов Д. И. Углеродные нанотрубки – новый материал для очистки водно-этанольных смесей от изомеров пропанола // *Журнал общей химии*. - 2013, Т. 83, №. 8, с 1372–1377 (**Sc, WoS**).
5. **Polikarpova (Boroznina) N.P.**, Zaporotskova I.V., Ermakova T.A., Polikarpov D.I. Carbon Nanotubes, New Material for Purification of Water–Ethanol Mixtures from Isomers of Propanol // *Russian Journal of General Chemistry*, 2013, Vol. 83, No. 8, pp. 1601–1606 (**Sc, WoS**).
6. **Polikarpova (Boroznina) N.P.**, Zaporotskova I.V., Vil'keeva D. E. Sensor Activity of Carbon Nanotubes with a Boundary Functional Group // *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. – 2013, Vol. 5, № 11, p. 1169-1173. doi:10.1166/nnl.2013.1704 (**Sc, WoS**).
7. **Polikarpova (Boroznina) N.P.**, Boroznin S.V., Boroznina E.V., Polikarpov D.I., Zaporotskova I.V. Hydrogenation of boron-carbon nanotubes // *Nanoscience and Nanotechnology Letters* – 2013, Vol. 5, № 11, p. 1195-1200 (**Sc, WoS**).
8. **Polikarpova (Boroznina) N.P.**, Zaporotskova I.V., Vilkeeva D.E., Polikarpov D.I. Sensor properties of carboxyl-modifies carbon nanotubes // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. - 2014. - Volume 5, Issue 1, pp 101-106 (**WoS**).
9. **Polikarpova (Boroznina) N.P.**, Boroznin S.V., Boroznina E.V., Zaporotskova I.V. Boron-carbon Nanotube Modification Using Alkaline Metal Atoms // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. - 2014, Vol. 6, № 3, pp. 03006-1 – 03006-2 (**Sc, WoS**).
10. **Boroznina N.P.**, Zaporotskova I.V., Boroznin S.V., Zaporotskov P.A. About Using Carbon Nanotubes with Amino Group Modification as Sensors // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. Vol. 7 No 4, 04089(3pp), 2015. PACS number: 73.63.F (**Sc, WoS**).
11. **Boroznina N.P.**, Boroznin S.V., Shanaev I.V., Zaporotskova I.V. Investigation of the Gas Atoms Interaction with BC Nanotube // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. Vol. 7 No 4, 04060(3pp), 2015. PACS number: 61.46, 71.15 (**Sc, WoS**).
12. **Boroznina N.P.**, Boroznin S.V., Zaporotskova I.V. Investigation of the sorption properties of carbon nanotubes with different boron impurity contents // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2016, 7 (1), P. 93-98 DOI 10.17586/2220-8054-2016-7-1-93-98 (**WoS**).
13. **Boroznina N.P.**, Boroznin S.V., Zaporotskova I.V. Research of the Vacancy Migration Process on the Surface of BC Nanolayer // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. Vol. 9 No 2, 02034 (2pp)2017. p. 02034-1 - 02034-2 Doi: 10.21272/jnep.9(2).02034 (**Sc, WoS**).
14. **Boroznina N.P.**, Boroznin S.V., Zaporotskova I.V. Comparative analysis of sensor activity of carbon nanotubes modified with functional groups // *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2017, 9(3), 03046, doi: 10.21272/jnep.9(3).03046 (**Sc, WoS**).
15. **Boroznina N.P.**, Zaporotskova I.V. Modeling the Sensing Activity of Carbon Nanotubes Functionalized with the Carboxyl, Amino, or Nitro Group Toward Alkali Metals // *Russian Microelectronics*. 2017, Vol. 46, No. 8, pp. 580–584. DOI: 10.1134/S1063739717080042 (**Sc, WoS**).
16. Запороцкова И.В., **Борознина Н.П.**, Кожитов Л.В., Сенсорная активность гранично-модифицированной амино-группой углеродной нанотрубки в отношении щелочных металлов // *Журнал неорганической химии*. – 2017, Vol. 62, No. 11, pp. 1464–1469 (**Sc, WoS**).
17. Zaporotskova I.V., **Boroznina N.P.**, Kozhitov L. V. Sensor Activity with Respect to Alkali Metals of a Carbon Nanotube Edge-Modified with Amino Group // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, Vol. 62, No. 11, pp. 1458–1463 (**Sc, WoS**).
18. **Boroznina N.P.**, Boroznin S.V., Zaporotskova I.V. Sensitivity of carboxyl-modified carbon nanotubes to alkaline metals // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2018, 9 (1), P. 79–84 DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-1-79-84 (**WoS**).
19. **Boroznina N.P.**, Dvuzhilov I.S., Dvuzhilova Y.V., Belonenko M.B., Zaporotskova I.V. Three-dimensional few-circle optical pulses in the inhomogeneous environment of carbon nanotubes in an optical resonator // *The European Physical Journal Conferences*, 22-28 сентября 2017; V.161, p.02008 PECS - 2017 <https://doi.org/10.1051/epjconf/201716102008> (**Sc, WoS**).
20. Запороцкова И.В., **Борознина Н.П.**, Борознин С. В., Кожитов Л. В., Попкова А. В. О возможности создания сенсоров на основе поверхностно-карбоксилированных бороуглеродных нанотрубок // *Журнал неорганической химии*, 2019, т. 64, № 1, с. 1–6 (**Sc, WoS**).
21. **Boroznina N. P.**, I.V. Zaporotskova, Boroznin S. V., Kozhitov L. V., Popkova A. V. On the Practicability of Sensors Based on Surface-Carboxylated Boron–Carbon Nanotubes // *Russ. J. Inorg. Chem.*, 64 (1), 74-78 (2019). doi: 10.1134/S0036023619010029 (**Sc, WoS**).
22. **Boroznina N.P.**, Zaporotskova I.V., Boroznin S.V., Dryuchkov E.V. Sensors Based on Amino Group Surface-Modified CNTs // *Chemosensors*, 2019, 7(1), 11; <https://doi.org/10.3390/chemosensors7010011> (**Sc**).
23. Zaporotskova I.V., Parkhomenko Y.N., Kozhitov L.V., **Boroznina N.P.** Carbon nanotubes: Sensor properties. A review // *Modern Electronic Materials*, 2016, vol.2, is. 4, 95–105. <http://dx.doi.org/10.1016/j.moem.2017.02.002> (**BAK**)

24. Кожитов Л.В., Муратов Д.Г., Запороцкова И.В., **Борознина Н.П.**, Сонькин В.С., Попкова А.В., Борознин С.В., Шадрин А.В. Синтез и свойства наночастиц, сплавов и композиционных наноматериалов на основе переходных металлов [Монография] // Волгоград: Изд-во ВолГУ – 2017. - 650 с.
25. **Запороцкова (Борознина) Н.П.**, Прокофьева Е.В., Запороцкова И.В., Прокофьева О.Ю., Борознин С.В. Нанопровода на основе интеркалированных атомами легких и переходных металлов углеродных нанотрубок. Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2010. – Т. 13. № 4. - С. 87-95 (**БАК**).
26. **Запороцкова (Борознина) Н.П.**, Перевалова Е.В., Запороцкова И.В. Протонная проводимость нанотруб на основе бора. Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2011. – Т. 14. № 1. - С. 100-104 (**БАК**).
27. **Поликарпова (Борознина) Н.П.**, Запороцкова И.В., Ермакова Т.А., Яцышен В.В. Компьютерное моделирование взаимодействия тяжелых органических спиртов с однослойными углеродными нанотрубками. Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2012, № 3(19). С.137-145 (**БАК**).
28. **Поликарпова (Борознина) Н.П.**, Запороцкова И.В., Вилькеева Д.Э., Запороцков П.А. Карбоксилированные углеродные нанотрубки как активные компоненты сенсорных устройств. Нанотехника. № 1 (33), 2013, с. 46 – 51 (**БАК**).
29. **Поликарпова (Борознина) Н.П.**, Крутойров А.А., Запороцкова И.В. Теоретические исследования полимерных нанокомпозитов на основе полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида, армированных углеродными нанотрубками. Перспективные материалы. – 2015. - № 3, с. 5 – 12(**БАК**).
30. **Polikarpova (Boroznina) N.P.**, Boroznin S.V., Boroznina E.V., Davletova O.A., Zaporotskova I.V. Research into boron-carbon nanotube modified by alkaline metal atoms. COMPUTER MODELLING & NEW TECHNOLOGIES. – 2015. – V. 19(1A). – p. 15-18 (**БАК**).
31. **Polikarpova (Boroznina) N.P.**, Krutoyarov A.A., Zaporotskova I.V. Adsorption of polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride monomer units on the single-walled carbon nanotube surface. COMPUTER MODELLING & NEW TECHNOLOGIES – 2015. – V. 19(1A). – p. 19-22 (**БАК**).
32. **Поликарпова (Борознина) Н.П.**, Крутойров А.А., Запороцкова И.В. Теоретические исследования полимерных нанокомпозитов на основе. Перспективные материалы. – 2015. - № 3, с. 5 – 12 (**БАК**).
33. **Поликарпова (Борознина) Н.П.**, Поликарпов Д.И., Запороцкова И.В., Борознин С.В. Квантовохимический анализ взаимодействия атомарного водорода с борными нанотрубками различных структурных модификаций. Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2015. Т. 18. № 1. С. 44-49 (**БАК**).
34. **Поликарпова (Борознина) Н.П.**, Борознин С.В., Запороцкова И.В., Запороцков П.А. О взаимодействии бороуглеродных нанотруб с металлами. Физика волновых процессов и радиотехнические системы/ - 2015, т. 18, № 2, с. 20-24 (**БАК**).
35. **Поликарпова (Борознина) Н.П.**, Поликарпов Д.И., Запороцкова И.В. Протонная проводимость борных нанотубулярных систем. Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2015. Т. 18. № 3. С. 51-58 (**БАК**).
36. **Борознина Н.П.**, Белоненко М.Б., Запороцкова И.В., Борознин С.В. Динамика электромагнитных солитонов в системе углеродных нанотрубок. Роль дефектов. Известия Юго-западного государственного университета. Серия Техника и технологии. - 2016. - № 2 (19). – С. 15 – 25 (**БАК**).
37. **Борознина Н.П.**, Запороцкова И.В., Белоненко М.Б., Запороцкова И.В. Сенсорная активность углеродных нанотрубок, модифицированных нитрогруппой. Известия Юго-западного государственного университета. Серия Техника и технологии. - 2016. - № 2 (19). – С. 26 – 32 (**БАК**).
37. Запороцкова И.В., Кожитов Л.В., Пархоменко Ю.Н., **Борознина Н.П.** Сенсорные свойства углеродных нанотрубок. Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. – 2017, т. 20, № 1, с. 5-21 (**БАК**).
38. Запороцкова И.В., **Борознина Н.П.** О сенсорной активности углеродных нанотрубок, модифицированных карбоксильной, аминной и нитрогруппами, в отношении щелочных металлов. Известия вузов. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 4 (**БАК**).
39. **Boroznina N. P.**, Zaporotskova I.V., Dvuzhilov I.S., Dvuzhilova Y.V., Boroznin S.V. Physical and chemical properties of primers with functional additive based on carbon nanotubes. НБИ Технологии, NBI Technologies 2018. V. 12, №3, p. 48-53 (**БАК**).
40. **Boroznina N. P.**, Zaporotskova I.V., Boroznin S.V., Zaporotskov P.A. CARBON NANOTUBES AS ELEMENTS OF SENSOR DEVICES. International Scientific – Practical Conference «INFORMATION INNOVATIVE TECHNOLOGIES», Praha 22-26 April 2019.
41. **Boroznina N. P.**, Zaporotskova I.V., Boroznin S.V., Zaporotskov P.A. HYDROGENATION OF CARBON NANOTUBES WITH BORON IMPURITIES. International Scientific – Practical Conference «INFORMATION INNOVATIVE TECHNOLOGIES», Praha 22-26 April 2019.
42. **Boroznina N. P.**, Zaporotskova I.V., Boroznin S.V. Influence of the boron impurities on the physical-chemical properties and electronic structure of boron-carbon nanotubes. Nanoscience & nanotechnology 2018. International Workshop on Nanotechnology, 18 – 20 December 2018. Frascati National Laboratories INFN. Book of abstract. – Italy, Frascati, 2018, p.9
43. **Boroznina N. P.**, Zaporotskova I.V., Boroznin S.V., Zaporotskov P.A. COMPUTER MODELING OF THE HYDROGENATION PROCESS FOR BORON CONTAINING NANOTUBE. International Scientific – Practical Conference «INFORMATION INNOVATIVE TECHNOLOGIES» 23-27 april 2018, Prague. p.481-485.