

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Борознин Сергей Владимирович

**УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ С ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ БОРА:
ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ**

1.3.11 – физика полупроводников

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Волгоград – 2023

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Известно, что электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок (УНТ) сильно зависят от размера и хиральности. Однако при получении УНТ данные параметры не всегда можно получить с необходимой точностью, поэтому для управления физико-химическими свойствами УНТ используют внедрение примесных атомов. Но есть ряд ограничений для элементов, замещающих атомы углерода в гексагональных ячейках, поскольку это необходимо реализовывать таким образом, чтобы не нарушалась одномерность, кривизна и равновесность квантовых состояний системы. Данные механизмы, как правило, называют «функционализацией поверхности» или «функционализацией замещения». Одним из основных элементов, применяемых для функционализации углеродных нанотрубок, является бор. Этому способствуют следующие естественные причины:

- 1) атомы бора имеют близкие к атому углерода значения атомных радиусов;
- 2) благодаря небольшой разности в свойствах материалов можно реализовывать путем замещающих примесей атомов бора в углеродных нанотрубках проводимость различных типов (р или n) по аналогии с другими полупроводящими материалами, что делает данный новый вид наноструктур, которые можно назвать бороуглеродными нанотрубками, эффективным для использования в ряде нанoeлектронных приборов.

По сравнению с другими материалами на основе углерода, такими как графит, углеродные пленки или алмаз, отношение поверхности к объему для УНТ очень велико. Это свойство является определяющим при реализации реакций замещения гетероатомами атомов углерода в гексагональной решетке. Кроме того, реализация механизмов замены атомов С на атомы В в конечном итоге изменяет местную химическую активность, а это повышает энергию связи. Этот факт открывает возможность взаимодействия молекул газа с бороуглеродными нанотрубками. Фактически, при реакции замещения происходит изменение химического потенциала нанотрубки, что приводит к изменению типа ее проводимости. Таким образом, замещение атомами бора в гексагональной структуре УНТ не только существенно влияет на энергию связи, но и в целом на физико-химические свойства полученных наноматериалов по сравнению с чистыми углеродными нанотрубками, что позволяет предсказать новые области их применения. Концентрация бора в наноструктурах может быть различна. В зависимости от количества атомов замещения можно разделить виды функционализации на низкую и высокую. При этом стоит отметить, что внедрение атомов бора предпочтительнее допирования другим ближайшим соседом – азотом – поскольку не вызывает изменений в структуре нанотрубки, как это происходит в случае с атомом N в силу его размеров и электронного строения.

Однако стоит отметить, что получение однослойных УНТ с высоким процентом замещенных атомов довольно проблематично с точки зрения практической реализации. В целом, основное достоинство использования нанoeлектронных устройств на основе бороуглеродных нанотрубок - это возможность управлять электронными состояниями в валентной зоне и зоне проводимости, что позволяет говорить об эффективном управлении проводящими и сенсорными свойствами исследуемого материала.

Хорошо известно, что донорно-акцепторные реакции приводят к существенному сдвигу энергии Ферми даже при ничтожно малых концентрациях замещающих гетероатомов. В литературе системы, легированные бором, обычно обозначаются как B_xC_y , где x и y являются положительными простыми целыми числами. С точки зрения физики электронные явления и сопутствующие им эффекты в любой бороуглеродной нанотрубке проявляются на порядок сильнее, чем в квазипланарном карбиде бора. Эта особенность может эффективно повышать стабильность новой структуры, образованной путем реакции замещения, причем в ней уровни бора могут играть значительную роль в формировании сильно разделенных акцепторных связей.

Однако в настоящее время не представлены исследования, связанные с изучением и систематизацией знаний о влиянии концентрации (количества) примесных атомов бора на электронное строение и физико-химические свойства углеродных нанотрубок. Ранее обсуждались способы управления сорбционными свойствами углеродных нанотрубок с помощью структурных модификаций. Одним из рассмотренных вопросов было изучение

бороуглеродных тубулярных структур ВС и ВС₃ (структуры с 25 и 50% содержания атомов бора), рассмотрено структурное модифицирование нанотрубок с помощью ряда функциональных групп (карбоксильная, аминная и нитрогруппа). Эти исследования были продолжены и систематизированы в представленной работе. А именно, был расширен ряд концентраций примесных атомов бора, введенных в углеродные нанотрубки, были исследованы планарные системы - однослойный графен и графен, модифицированный атомами бора, исследована сорбционная активность сенсорных датчиков на основе бороуглеродных нанотрубок в отношении газов: углекислого, хлора и фтора. Было изучено влияние концентрации примесных атомов бора на формирование сверхрешетки атомов металла над поверхностью бороуглеродных нанотрубок и оценена возможность управления этим процессом для создания композитных наноструктур с заданными проводящими характеристиками.

Выявленные в ходе выполнения диссертационной работы закономерности изменения физико-химических характеристик углеродных наноструктур (нанотрубок и графена) позволит предложить принципы управления ими путем проведения реакций замещения атомарного углерода на атомы бора. Поэтому выполненные исследования, посвященные получению и систематизации знаний о влиянии примесных атомов бора на электронно-энергетическое строение, адсорбционные, проводящие и сенсорные свойства нанотрубок и планарных углеродных наноструктур графена, **важны и актуальны.**

Диссертация посвящена теоретическому исследованию с помощью методов квантовой химии, таких как методы теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) и модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием (Modified Neglect of Diatomic Overlap, MNDO), изменений физико-химических свойств и электронной структуры углеродных наноматериалов при введении в них различных (от 15% до 50%) концентраций примесных атомов бора. Для современного и широко применяемого в мире неэмпирического метода DFT установлен тип функционала и базисного набора, позволяющие получать наиболее корректные результаты для углеродных наноструктур, модифицированных примесными замещающими атомами бора. Полученные результаты выполненных модельных экспериментов позволяют предложить способы управления химической активностью тубулярных и планарных наноструктур за счет создания зарядовой неоднородности в гетероструктуре, электронных свойств, проводящих характеристик нанообъектов, например, ширины запрещенной зоны. Были выполнены исследования по изучению влияния легирующих примесей бора на электронное строение графеноподобных плоских нанослоев и скрученных из них однослойных нанотрубок, а затем определено их воздействие на сорбционную активность таких модифицированных бором наносистем в отношении атомов лития, натрия, калия, кислорода, водорода, фтора и хлора, а также молекул углекислого газа. Впервые для изучения свойств наноструктур после легирования бором были построены модели нанообъектов, содержащих минимальную равномерно распределённую по всему объёму концентрацию атомов бора – 15%, так называемые структуры ВС₅. Выполнена систематизация исследований по модификации нанотрубок функциональными группами и легирующими добавками бора. Впервые проведены модельные эксперименты по сенсорной активности наноструктур, содержащих 15% примесных атомов бора. Для определения наиболее вероятных механизмов работы активных элементов сенсорных устройств на основе модифицированных бором нанотрубок и сравнения их активности с элементами на основе чистых нанотрубок были оценены изменения зарядового распределения и электронной плотности изучаемых наносистем. Впервые выполнено исследование влияния примесных атомов бора на физико-химические свойства нанослоев графена. Установлено, что между шириной запрещенной зоны и содержанием примесных атомов бора существует связь, которая отражается в значении показателя преломления, позволяющая предположить использование данных боросодержащих наноматериалов в качестве фотонных кристаллов для решения прикладных оптических задач. Результаты проделанной работы могут быть использованы при выборе боросодержащих наноматериалов в качестве хранилищ водорода за счет лучшей сорбционной способности, в качестве фильтров и нанодатчиков для нужд экологии (изучение взаимодействия В_xС_y наносистем с углекислым газом, хлором и фтором). Изучение возможности внутреннего

заполнения боросодержащих наноструктур атомами металлов позволяет предложить их применение в качестве нанопроводов, а изучение регулярно адсорбированных на их поверхности атомов сверхрешетки металлов – полупроводниковых наноэлектронных приборов, например, конденсаторов или устройств с р-п переходами. Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты теоретического исследования подтверждаются сопоставлением и хорошим согласием с экспериментальными данными, в частности, данными по электронной структуре боросодержащих нанотрубок, процесса сорбции на их поверхности водорода и кислорода. В итоге была выполнена систематизация зависимости свойств тубулярных и планарных углеродных наноструктур от количества примесных замещающих атомов бора, что позволяет прогнозировать управлять проводящими, сорбционными и сенсорными свойствами.

Целью диссертационного исследования является теоретическое изучение и систематизация результатов компьютерного моделирования с применением методов и моделей квантовой химии процессов модифицирования тубулярных и планарных углеродных наносистем примесными замещающими атомами бора для определения наиболее эффективных способов управления проводящими и сорбционными свойствами нанотрубок и нанослоев.

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

1. Исследовать особенности электронно-энергетического строения углеродных нанотрубок с различным содержанием примесных атомов бора от 15 до 50% для установления зависимости их проводящих характеристик и структурных особенностей от концентрации атомов примеси.

2. На основании выполненного моделирования взаимодействия боросодержащих нанотрубок BC_5 , BC_3 , BC провести исследование влияния примесных атомов бора на взаимодействие углеродных нанотрубок с атомами лития, натрия и калия, присоединяющихся к внешней и внутренней поверхности нанообъектов.

3. Изучить особенности образования вакансионного дефекта на поверхности боросодержащих нанотрубок и определить влияние на формирование дефекта взаимной ориентации атомов бора и углерода на поверхности нанотрубки.

4. Исследовать механизм образования дефекта в углеродных нанослоях графена, содержащих примесные атомы бора, и сделать вывод об их влиянии на процесс образования вакансий и реализацию активационной проводимости в нанослое.

5. Исследовать механизмы внутреннего заполнения водородом и кислородом боросодержащих нанотрубок для определения влияния концентрации примесных атомов бора на процесс интеркалирования.

6. Провести моделирование процессов взаимодействия водорода, кислорода, хлора и фтора с внешней и внутренней поверхностью бороуглеродных нанотрубок с целью установления влияния концентрации и взаимного расположения атомов бора в них на процессы сорбции выбранных газов.

7. Исследовать возможность модифицирования границы боросодержащей нанотрубки, содержащей 15% примесных атомов бора, карбоксильной группой и оценить эффективность полученного зондового элемента наносенсора в отношении молекул угарного и углекислого газов.

8. Провести модельный эксперимент по модифицированию боросодержащей нанотрубки аминогруппой и определить эффективность данного вида датчика наносенсора в отношении щелочных металлов.

9. Изучить влияние концентрации примесных атомов бора на формирование сверхрешетки атомов металла над поверхностью бороуглеродных нанотрубок и оценить возможность управления этим процессом для создания композитных наноструктур с заданными проводящими характеристиками.

10. Выявить основные закономерности влияния замещающих примесных атомов бора на основные свойства модифицированных углеродных тубулярных и планарных наносистем для управления проводящими и сорбционными свойствами одно- и двумерных углеродных наносистем.

Научная новизна.

В рамках диссертации были получены следующие результаты:

1. Построены модели и выполнены теоретические исследования в рамках теории функционала плотности с применением функционала B3LYP и оптимального для данных систем базисного набора 6-31G углеродных нанотрубок с равномерным распределением примесных атомов бора, взятым в различных концентрациях (15%, 25%, 50%), и впервые выявлена обратная зависимость ширины запрещенной щели от степени легирования, согласующаяся с экспериментальными данными о проводящем состоянии боросодержащих нанотрубок, что доказывает корректность построенных моделей, обосновывает и объясняет результаты эксперимента.

2. Впервые построена модель углеродной нанотрубки, содержащей 15% примесных атомов бора, и проведено исследование особенностей взаимодействий таких нанотрубок с атомами водорода, кислорода, хлора и фтора, что позволило выявить увеличение числа адсорбционных центров на поверхности нанотрубок с ростом концентрации примесных атомов бора.

3. Впервые установлена зависимость между концентрацией примесных атомов бора в углеродных нанотрубках и высотой потенциального барьера, возникающего при интеркалировании наноструктур атомами водорода, кислорода, хлора и фтора, а именно, выявлено, что с увеличением примесных атомов бора происходит уменьшение высоты потенциального барьера.

4. Проведен модельный эксперимент процесса взаимодействия атомов металлов лития, калия и натрия с углеродными нанотрубками, содержащими различные концентрации примесных атомов бора (15%, 25%, 50%), установивший, что увеличение количества атомов примеси приводит к увеличению количества адсорбционных центров на поверхности нанотрубки, а при внутреннем заполнении нанотрубки высота потенциального барьера на пути внедряющегося атома металла уменьшается при увеличении концентрации атомов бора.

5. Впервые построены модели и выявлена прямая зависимость ширины запрещенной зоны ΔE_g графена от концентрации примесных атомов бора в нем (с увеличением количества бора происходит увеличение величины ΔE_g), что согласуется с экспериментальными данными, установившими полупроводящий характер бороуглеродных нанослоев. Учитывая известную связь ширины запрещенной зоны и показателя преломления среды, можно предположить применение графена, модифицированного атомами бора, в качестве двумерных фотонных кристаллов для использования в устройствах задержки и управления полем излучения.

6. Впервые изучен механизм и доказана возможность использования графеновых нанослоев, содержащих примесные атомы бора, в качестве материалов, обладающих структурной периодичностью расположения атомов в них, с активационной проводимостью. Обнаружено, что с увеличением количества примесных атомов В происходит снижение энергии активации процесса перемещения вакансии по поверхности графена, модифицированного атомами В.

7. Впервые предложены и построены модели краевого и поверхностного модифицирования углеродных нанотрубок с содержанием примесных атомов бора 15% и проведена систематизация зависимости данного процесса от количества примесных атомов бора. Установлено, что при проведении легирования атомарным бором повышается энергия взаимодействия модифицированных нанотрубок с атомами металлов, что подтверждает вероятность более эффективного их использования в качестве активного материала сенсорных нанодатчиков.

8. Впервые проведена систематизация электронных и физико-химических свойств углеродных нанотрубок и графена, содержащих примесные атомы бора, позволяющая определиться с выбором концентрации бора для получения проводящих, сорбционных, сенсорных свойств наносистем, требуемых их применением.

Достоверность полученных в рамках диссертации основных результатов и сделанных на их основе выводов достигается за счет использования неоднократно апробированных расчетных методов (MNDO, DFT) и моделей физических тел (молекулярный кластер, ионно-встроенный

ковалентно-циклический кластер), выбором и работой с корректными функционалами и использованием соответствующих базисных наборов в рамках актуального метода квантовой химии – теории функционала плотности, а также тем, что ряд полученных результатов согласуется с экспериментальными работами и теоретическими исследованиями других ученых, опубликованными в рецензируемых изданиях. Построение моделей, подтверждающих и объясняющих эксперимент, представленное в главах 3 и 4, доказывает корректность их использования для дальнейшего исследования физико-химических свойств данного класса наноматериалов.

Научно-практическая значимость работы заключается во всестороннем анализе и систематизации знаний о влиянии примесей бора на физико-химические свойства углеродных нанотрубок. Так, например, ранее представленные данные о зависимости ширины запрещенной зоны как одномерных, так и планарных наноструктур не содержали сведений о построенных моделях и четкой зависимости данного параметра от диаметра нанотрубок. Совокупность и систематизация полученных результатов, научная и практическая значимость диссертации, новизна положений, развитых в работе, позволяют утверждать, что проведенные исследования можно классифицировать как значительное научное достижение в области физики полупроводников, развивающее научное направление по созданию новых устройств наноэлектроники и полупроводниковой техники на основе теоретического исследования и создания модифицированных примесными атомами одномерных и двумерных наноструктур.

ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ:

1. Легирование примесными атомами бора углеродных нанотрубок приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны вплоть до достижения равновесной концентрации основного и легирующего элемента, когда энергетическая щель сужается практически до нуля.

2. Образование дефекта в виде вакансии на поверхности углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора, изменяет ширину энергетической щели, причем эта величина зависит также от локализации атомов бора.

3. Введение в углеродные нанотрубки примесных замещающих атомов бора влияет на процессы присоединения атомов металлов и газов вследствие воздействия на рассматриваемые процессы возникающей неоднородности электронной плотности, при этом наиболее эффективным адсорбционным центром является именно атом бора.

4. Увеличение количества примесных атомов бора приводит к уменьшению потенциального барьера на пути внедряющегося атома водорода или металла при капиллярном заполнении бороуглеродных нанотрубок по сравнению с чисто углеродными.

5. Зависимость ширины запрещенной зоны и показателя преломления в графеновых нанослоях, содержащих примесные атомы бора, от концентрации легирующего элемента позволяет использовать их в качестве материала для создания двумерных фотонных кристаллов.

6. Введение примесных атомов бора, замещающих атомы углерода монослоя графена, приводит к тому, что процесс миграции вакансии по его поверхности происходит безбарьерно, в отличие от миграции вакансии по поверхности чисто углеродного слоя.

7. Добавление примесных атомов бора в углеродные нанотрубки позволяет улучшить их химическую активность в отношении газов (угарного, фтора и хлора), а изменение при этом ширины запрещенной зоны является индикатором, на основе которого будут функционировать сенсорные или фильтрующие полупроводниковые наноэлектронные датчики.

Публикации. Все описанные в диссертационном исследовании результаты были опубликованы в научных журналах и представлены на всероссийских и международных конференциях, где были достоверно, четко и полностью отражены. По материалам диссертации опубликовано **100** научных работ, среди них **52** статьи входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования из Перечня ВАК РФ, из которых **41** в международных базах данных Scopus/Web of Science, **12** статей в рецензируемых научных изданиях, **21** тезис докладов на конференциях, **2** монографии, **2** базы данных, **2** учебных пособия, **4** учебно-методических рекомендации.

Личный вклад автора. Все результаты, изложенные в диссертации, получены непосредственно автором. Разработка моделей нанотрубок и нанослоев, содержащих примесные атомы бора, моделирование процессов внешней адсорбции атомов металлов и газов, а также механизмов миграции вакансий по поверхности нанообъектов, выбор расчетного метода и условий модельного эксперимента выполнены автором лично. Формулировка выводов о зависимости физико-химических свойств исследуемых нанообъектов от содержания примесных атомов бора, а также результаты исследования сенсорных свойств модифицированных функциональными группами нанотрубок обсуждались с научным консультантом д.ф.-м.н., проф. И.В. Запороцковой. Для систематизации и сравнительного анализа влияния атомов бора на сенсорные свойства нанотрубок были использованы результаты, полученные в ряде совместных работ с соавторами.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ.

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на 43 всероссийских и международных конференциях, в том числе International Science and Technology Conference on Earth Science, ISTCEarthScience (2020, Владивосток, РФ), 5th World Congress on Recent Advances in Nanotechnology (RAN'20) (2020, Лиссабон, Португалия), «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение»: Международная научно-практическая конференция (2019, 2020, 2021 Тамбов, Россия), Nanoscience & nanotechnology. International Workshop on Nanotechnology (2011, 2012, 2013, 2017, 2018 Фраскати, Италия).

Материалы работы включены в отчеты 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), грант РФФИ совместно с Администрацией Волгоградской области № 18-42-343009, р_мол_а «Разработка базиса научных основ перспективных технологий на основе углеродо- и боросодержащих наноструктур, улучшающих сенсорные свойства новых материалов: улучшение селективности приборов за счет заданной атомной структуры и модифицирующих добавок», грант Президента РФ № МК-1758.2020.8 «Исследование влияния борных примесей на полупроводниковые свойства углеродных нанотубулярных систем для прогнозирования их применения в создании устройств наноэлектроники, включая сенсорные приборы».

Соискатель являлся обладателем Диплома I степени Всероссийской молодежной выставки-конкурса изобретений, разработок и инноваций за проект "Технология получения композитных материалов на основе углеродных нанотрубок" (2009 г.).

Соискатель являлся руководителем Гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МК-1735.2017.8 "Наностройства на основе боросодержащих наносистем: структура, свойства, особенности применения" (2017-2018), гранта РФФИ № 18-42-343009, р_мол_а «Разработка базиса научных основ перспективных технологий на основе углеродо- и боросодержащих наноструктур, улучшающих сенсорные свойства новых материалов: улучшение селективности приборов за счет заданной атомной структуры и модифицирующих добавок» (2018-2019), гранта Президента РФ № МК-1758.2020.8 «Исследование влияния борных примесей на полупроводниковые свойства углеродных нанотубулярных систем для прогнозирования их применения в создании устройств наноэлектроники, включая сенсорные приборы» (2020-2021).

СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы из 254 наименований, содержит 362 страниц основного текста, 164 рисунка и 51 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 углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора. Приведены способы получения углеродных боросодержащих нанотрубок. Особое внимание уделено анализу физико-химических свойств углеродных нанотрубок с примесными атомами бора, обеспечивающих возможности их применения. Подробно рассмотрены работы, посвященные возможности управления сорбцией различных веществ с помощью атомов бора, замещающих атомы углерода на поверхности нанотрубки. Завершается глава выводом о необходимости предложения эффективных моделей и способов управления сорбционными свойствами углеродных нанослоев и нанотрубок с помощью введения в их поверхность примесных атомов бора в различной концентрации и конфигурации.

Вторая глава представляет методы теоретического изучения строения и свойств наносистем, использованные при выполнении диссертационной работы. Рассмотрены некоторые особенности полуэмпирических и неэмпирических методов расчета. Особое внимание уделено описанию и обоснованию выбора базисных наборов в методе DFT, наиболее предпочтительных при расчетах углеродных наноструктур, модифицированных примесными атомами бора. Обосновывается целесообразность выбора кластерного подхода для исследования нанотрубок и нанослоев и применения моделей молекулярного (МК) или ионно-встроенного ковалентно-циклического кластеров (ИБ-КЦК) для решения исследовательских задач диссертации. На основании проведенных модельных экспериментов по подбору базисов и функционалов было установлено, что наиболее достоверные, сходящиеся с практикой результаты, получаются при применении функционала B3LYP и базиса 6-31G в рамках теории функционала плотности. Согласие практики с теорией позволило на основе используемой модели расширять представление о рассматриваемых наносистемах за счет описанных далее модельных экспериментов.

В третьей главе представлены результаты исследования способов управления электронными свойствами углеродных нанотрубок с помощью примесных атомов бора.

В разделе 3.1 рассмотрены особенности строения и энергетические характеристики углеродных наноструктур с примесными атомами бора. Расчеты показали, что нанотрубки типа «кресло» являются диэлектриками, поэтому в данной диссертационной работе основным объектом исследования выступают нанотрубки типа «зигзаг».

В пункте 3.1.1 представлены результаты моделирования углеродных нанотрубок с примесными атомами бора в равном процентном соотношении, то есть наноструктуры ВС (рис.

1). Расчеты, выполненные с использованием теории функционала плотности, позволили построить одноэлектронные спектры и на их основании определить основные полупроводниковые свойства нанотрубок. Их анализ (таблица 1) привел к выводу, что при равновесной концентрации атомов В и С в нанотрубке они становятся узкощелевыми полупроводниками, при этом сохраняя ширину энергетической щели в исследуемом диапазоне независимо от диаметра. Для чистых углеродных нанотрубок типа «зигзаг», также относящихся к классу полупроводников, наблюдается иная ситуация – при увеличении диаметра уменьшается ширина запрещенной зоны ΔE_g . Следует отметить, что значение ΔE_g определялось как разность энергий верхней заполненной и нижней вакантной молекулярных орбиталей.



Рис. 1. Кластер ВС нанотрубки (6,0)

(n, 0)	D, Å	ΔE_g , эВ
(4, 0)	3,03	0,02
(6, 0)	4,77	0,02
(8, 0)	6,35	0,02
(10, 0)	7,72	0,02
(12, 0)	9,57	0,02

Таблица 1. Зависимость ширины запрещенной зоны для борсодержащих ВС нанотрубок (n, 0). Исследования проводились с применением функционала B3LYP в рамках расчетного метода DFT.

С точки зрения управления сорбционными свойствами такое постоянство величины энергетической щели является положительным свойством, поскольку предсказанные эффекты будут справедливы для любого диаметра нанотрубок с содержанием примесных атомов 50%. Также было обнаружено, что при распределении электронной плотности в системе бор-углерод в рамках рассматриваемого фрагмента нанотрубок бор выступает в качестве донора с положительным зарядом, приобретаемым вследствие локализации электронной плотности вблизи атомов углерода.

Полученные данные теоретического исследования борсодержащих нанотрубок согласуются с результатами, полученными Лю (Liu K. et al.) [1] в ходе проведения экспериментальных измерений с помощью сканирующего туннельного микроскопа, показавшими, что понижение уровня Ферми приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны до значений меньше 0,1 эВ. Эти результаты согласуются с данными модельного эксперимента, при котором значение ΔE_g оказалось равным 0,02 эВ. Также эффективность управления электронными свойствами нанотрубок с помощью примесных атомов бора была показана в работе Вэя (Wei B. et al.) [2]. В работе сообщается, что углеродные нанотрубки с примесными атомами бора имеют меньшие значения сопротивлений при комнатной температуре по сравнению с углеродными ($7.4 \times 10^{-7} - 7.7 \times 10^{-6} \Omega m$ и $5.3 \times 10^{-6} - 1.9 \times 10^{-5} \Omega m$ соответственно) и в целом проявляют свойства, присущие полупроводникам. Таким образом, можно утверждать, что полученные в ходе теоретических исследований результаты подтверждаются экспериментальными данными и это позволяет сделать вывод о правильном описании реальной системы в модельном эксперименте. Следовательно, данные модели и методы могут быть использованы для прогностического изучения свойств бороуглеродных нанотрубок

В пункте 3.1.2 изучена зависимость проводящих свойств углеродных нанотрубок при уменьшении содержания примесных атомов бора в нанотрубке. Объектом исследования стали бороуглеродные нанотрубки BC_3 с содержанием бора 25%, различающиеся видом атомного упорядочения (А или Б) (рисунок 2). Принципиальное различие в атомном упорядочении моделируемых наноструктур заключается в том, что в нанотрубках вида А атомы бора расположены по диагонали на максимальном удалении друг от друга в гексагоне, а в нанотрубках вида Б они локализованы рядом, образуя В-В связь.

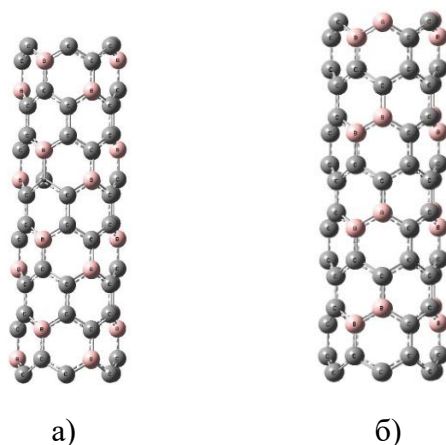


Рис. 2. Варианты атомного упорядочения в кластерах BC_3 нанотрубок (6,0): а) взаимное положение В и С атомов в нанотрубках вида А; б) взаимное положение В и С атомов в нанотрубках вида Б.

Для нанотрубок с упорядоченностью атомов углерода и бора, соответствующей структуре вида А, результаты вычислений значений ширины запрещенной щели ΔE_g позволили выявить особенности электронно-энергетического строения (рис. 3). Исходя из полученных значений ширины запрещенной зоны, можно утверждать, что нанотрубки являются полупроводниками и для них, аналогично чисто углеродным нанотрубкам, имеется зависимость между диаметром и шириной энергетической щели, а именно, при увеличении d происходит уменьшение ΔE_g . Электронно-энергетическая структура нанотрубок вида Б показала, что они относятся к узкощелевым полупроводникам. Валентная зона образована s - и p - орбиталями атома С и s -орбиталями атома В. Зона проводимости формируется за счет вкладов $2p$ -орбиталей обоих видов атомов. Для более наглядной демонстрации наличия взаимосвязи между диаметром и энергетической щелью нанотрубок ее графическое представление изображено на рисунке 3 для обоих видов BC_3 нанотрубок. Численные значения ширины запрещенной зоны представлены в таблице 2. Как и в случае с равновесной концентрацией атомов В и С, введение примесных атомов в структуру нанотрубки приводит к неоднородному зарядовому распределению. Следствием этого является появление на атомах бора положительного заряда $Q=0,13$, а на атомах углерода отрицательного заряда $Q = -0,07$.

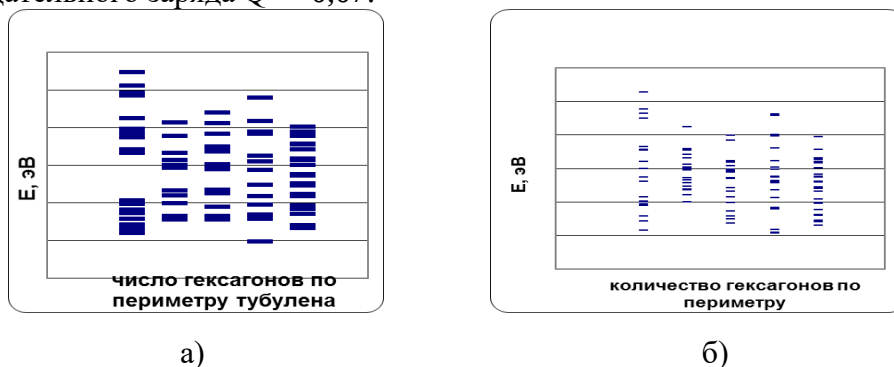


Рис. 3. Одноэлектронные энергетические спектры УНТ (6,0) структуры BC_3 : а) атомное упорядочение вида А; б) атомное упорядочение вида Б.

В результате проведенных исследований электронного строения BC_3 нанотрубок типа «зигзаг» было установлено, что они по своим свойствам становятся ближе к чистым углеродным нанотрубкам в случае атомного упорядочения вида А и показывают независимость электронного строения от диаметра, как нанотрубки с содержанием бора и углерода в равных концентрациях, для вида Б. Это объясняется тем, что при наличии парных атомов бора они представляют собой точечные дефекты на поверхности нанотрубки, создавая большую неоднородность в распределении электронной плотности по сравнению с относительно равномерной структурой

нанотрубки вида А. В этом случае изменение диаметра нанотрубок вида Б не так сильно влияет на изменение ширины запрещенной зоны в рамках изучаемого диапазона диаметров, как само наличие примесных атомов бора. Как и в случае с ВС нанотрубками, в ВС₃ наноструктурах атом бора выступает донором, смещая электронное облако в сторону атома углерода. Однако заряд на последнем оказывается меньше, чем в случае равновесной концентрации атомов В и С. Все проведенные расчеты подтвердились сходимостью результатов, полученных двумя различными методами – MNDO и DFT. Таким образом, было установлено, что за счет изменения взаимного расположения атомов бора в углеродной нанотрубке возможно осуществлять управление электронными характеристиками нанотрубок.

Полученные в ходе теоретического исследования результаты о том, что для одномерных наноструктур с содержанием бора 50 % и 25 % наиболее стабильными оказались нанотрубки типа «зигзаг» согласуются с результатами, полученными Сатишкумаром (Satishkumar B.C. et al.) [3]. Для определения реальной структуры углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора, было проведено исследование с помощью дифракции электронов как для одиночных нанотрубок, так и для их агломератов. Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что однослойные нанотрубки действительно имеют структуру «зигзаг». Следовательно, предложенные нами структуры боросодержащих нанотрубок корректны и могут быть использованы для изучения физико-химических свойств наноструктур.

В пункте 3.1.3 представлено исследование случая УНТ с минимальной концентрацией атомов В, а именно, когда происходит замещение лишь одного атома С в гексагоне. Такая нанотрубка может быть обозначена как ВС₅ нанотрубка. Вариант атомного упорядочения в ВС₅ нанотрубке (6, 0) представлен на рисунке 4.

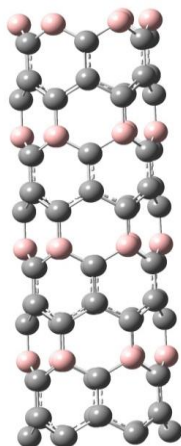


Рис. 4. Вариант атомного упорядочения В и С атомов в кластере ВС₅ нанотрубки (6,0).

Расчеты обнаружили, что углеродные нанотрубки, содержащие в каждом гексагоне один замещающий атом бора, являются узкощелевыми полупроводниками или полуметаллами. Анализ изменения ширины запрещенной щели от диаметра показал отличие от нанотрубок ВС₃ вида А, показывающего уменьшение ΔE_g с увеличением диаметра, так и от ВС нанотрубок и ВС₃ нанотрубок вида Б, в которых данная зависимость отсутствует. Численные значения изменения энергетической щели с увеличением диаметра для углеродных нанотрубок с различным содержанием примесных атомов бора приведены в таблице 2. Немонотонный характер зависимости ширины запрещенной зоны от диаметра может быть объяснен тем, что в данной периодической структуре атомы углерода фактически разделены борными кольцами в гексагонах, что приводит к изменению перераспределения электронной плотности.

Теоретическое изучение минимальной концентрации атомов В в боросодержащих углеродных нанотрубках может быть объяснено, основываясь на результатах исследований Редлиха (Redlich P. Et al.) [4], в котором сообщается, что при малых концентрациях атома бора (5% и 10%) происходит осаждение атомов бора на вершинах нанотрубки, а не распределение атомов по всему объему. Только при достижении значений концентрации примесных атомов В

15% становится возможным получить нанотрубку с распространенными по всей площади атомами бора. Поэтому, опираясь на результаты эксперимента, рассматривать способ управления сорбционной активностью углеродных нанотрубок с помощью примесных атомов целесообразно только с данного значения содержания атомов бора в образцах, поскольку при меньших концентрациях используемые примеси носят точечный характер и не влияют на структуру всей нанотрубки в целом.

Таблица 2. Зависимость значений энергетической щели для боросодержащих нанотрубок и чистых углеродных нанотрубок от диаметра.

Диаметр нанотрубки, Å	ΔE_g , эВ (C)	ΔE_g , эВ (BC ₅)	ΔE_g , эВ (BC ₃)		ΔE_g , эВ (BC)
			вид А	вид Б	
3,03	0,81	0,13	0,81	0,54	0,02
4,77	0,81	0,69	0,54	0,54	0,02
6,35	0,27	0,26	0,26	0,54	0,02
7,72	0,27	0,19	0,19	0,54	0,02
9,57	0,27	0,69	0,07	0,54	0,02

По результатам сводного анализа всех изучаемых концентраций примесных атомов бора в углеродных нанотрубках можно отметить следующее. Боросодержащие нанотрубки типа (n, 0) являются узкощелевыми полупроводниками. При этом при концентрации примесных атомов бора менее 25% происходит увеличение ширины запрещенной щели. Это может быть объяснено наличием неоднородностей зарядового распределения на поверхности боросодержащей нанотрубки, так как атомы бора аккумулируют положительные заряды, в то время как электронная плотность сконцентрирована у атомов углерода. При достижении равновесной концентрации атомов бора и углерода происходит схлопывание энергетической щели, которая становится практически нулевой. Таким образом, главным выводом анализа изменения ширины запрещенной зоны углеродных нанотрубок с примесными атомами бора является теоретически доказанная возможность управления шириной запрещенной зоны нанотрубок введением различного количества (в процентном эквиваленте) атомов бора, подтвержденная экспериментальными исследованиями других авторов.

Все построенные в ходе модельных экспериментов варианты расположения и концентраций атомов бора в углеродных нанотрубках были подтверждены согласованием с данными экспериментов. Было установлено, что наиболее стабильным типом боросодержащих нанотрубок является «зигзаг», что подтвердилось путем квантово-химических расчетов с использованием теории функционала плотности. Также было установлено, что минимальная концентрация примесных атомов бора, при которой они распространяются по всему телу нанотрубки и формируют с углеродом полноценную гетероструктуру, соответствует 15%, то есть структуре BC₅.

Сопоставление полученных результатов с международными исследованиями, приведенное в **пункте 3.1.7** показало, что проводимые на предложенных нами моделях квантово-химические расчеты находятся в соответствии не только с реальными экспериментами, но и со схожими исследованиями других ученых. При этом, без построения единой системы данных, выполненных на одних и тех же моделях с одинаковым функционалом и базисным набором, нельзя говорить об установлении единой системы знаний о свойствах нанообъекта. Именно поэтому нами было проведено моделирование не только различных концентраций примесей в нанотрубках одного диаметра или изучение обратной ситуации, а выстроена полная картина, позволяющая системно оценить изменение полупроводниковых свойств нанотрубок в зависимости от изменения концентрации примесных атомов бора.

В разделе 3.2 проводится изучение влияния вакансионных дефектов на полупроводниковые свойства боросодержащих углеродных нанотрубок. Для изучения изменения электронно-энергетической структуры за счет появления вакансии в углеродных нанотрубках с примесными атомами бора в соотношении 1:3 был проведен модельный эксперимент в рамках модели молекулярного кластера с применением квантово-химического метода MNDO для двух видов атомного упорядочения А и Б (рис. 2). Для исключения влияния

краевых эффектов вакансии (V дефект) была расположена в центре кластера нанотрубки. Для оценки влияния дефекта на электронную структуру нанотрубки были созданы два варианта образования дефекта: 1) удаление с поверхности атома бора - V_B дефект; 2) удаление с поверхности атома углерода - V_C дефект. Для изучения механизма образования дефекта был смоделирован отрыв атома от поверхности нанотрубки. Для этого с шагом $0,1 \text{ \AA}$ выбранный атом двигался вдоль прямой, перпендикулярной к главной оси нанотрубки в направлении от нее, до достижения стационарного состояния комплекса, отождествляемого с полным разрывом химического и физического взаимодействия с поверхностью нанотрубки. Квантово-химическое моделирование отрыва происходило с условием оптимизации геометрии атомов, находящихся вблизи от удаляемого. Им были даны три степени свободы для воссоздания возможности свободного смещения из стационарных положений. Однако в ходе модельного эксперимента было установлено, что атомы не смещаются из первоначальных равновесных положений. Эта ситуация существенно отличает исследуемый процесс от аналогичного в углеродных нанотрубках, в которых наблюдалось перемещение атомов к месту локализации вакансионного дефекта. Сохранение такой стабильности структуры также может быть объяснено положительным влиянием примесных атомов бора на свойства рассматриваемых наноструктур.

Удаление любого из вида атомов и, как следствие, образование вакансии приводит к тому, что меняются значения энергий верхней занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей для нанотрубок вида А. Появление вакансионного дефекта приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны на 8% при появлении V_C дефекта и на 16 % при удалении атома бора. Данные значения ширины запрещенной зоны получены при расчете модели молекулярного кластера и отражают качественное изменение параметров, обусловленное меньшим размером кластера для экономии расчетного времени. При удалении атома бора из нанотрубки вида Б происходит поднятие дна зоны проводимости на 30%. Появление на поверхности второго вида нанотрубок вакансии на месте атома углерода приводит к существенному увеличению энергетической щели в три раза за счет опускания потолка валентной зоны на 20 % и поднятия дна зоны проводимости. Наглядно различия в энергетическом строении на примере одноэлектронных спектров BC_3 нанотрубок видов А и Б с дефектами и без них приведены на рисунках 5 и 6.

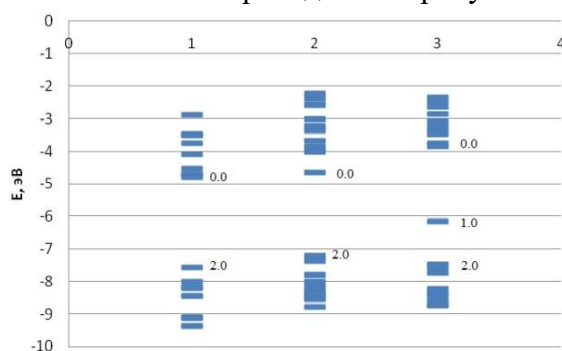


Рис. 5. Электронно-энергетическая структура BC_3 (6,0) нанотрубок вида А на примере их одноэлектронных спектров: 1 – бездефектная нанотрубка; 2 - структура с одним удаленным атомом углерода; 3 - структура с удаленным атомом бора. Расчеты выполнены в рамках модели молекулярного кластера с применением полуэмпирического метода MNDO.

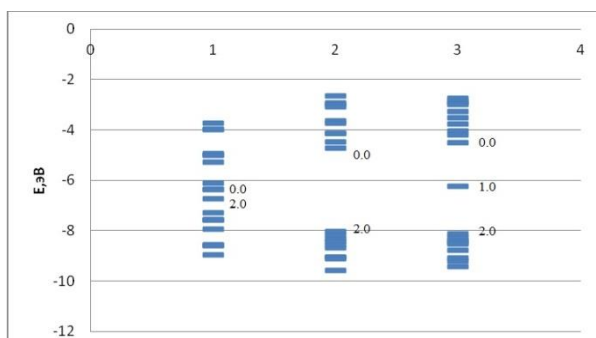


Рис. 6. Электронно-энергетическая структура BC_3 (6,0) нанотрубок вида Б на примере их одноэлектронных спектров: 1 – бездефектная нанотрубка; 2 – структура с одним удаленным атомом углерода; 3 – структура с удаленным атомом бора. Расчеты выполнены в рамках модели молекулярного кластера с применением полуэмпирического метода MNDO.

Далее был исследован процесс перемещения вакансии по поверхности нанотрубки. Как было показано, атомы углеродных нанотрубок с примесными атомами бора приобретают ненулевые заряды, что позволяет отождествлять движение вакансии как перемещение соответствующего иона бора или углерода. Такая интерпретация данного явления позволяет говорить о реализации так называемой активационной проводимости в бороуглеродных нанотрубках и проводить исследование ее механизма. Для лучшего понимания механизмов активационной проводимости в изучаемых наноструктурах, а именно, углеродных нанотрубках с содержанием примесных атомов бора 25 % в двух вариантах взаиморасположения С и В атомов (трубки А и Б видов), выполнялось исследование перемещения вакансионного дефекта по поверхности нанотрубки с помощью модельного эксперимента. Миграция дефекта осуществлялась путем движения одного из ближайших атомов бора или углерода на место отсутствующего атома вдоль линии химической связи между ними в начальном положении равновесия (связь В-В или С-В). Для всестороннего изучения явления были выбраны два пути перемещения вакансии в соответствии с двумя неэквивалентными между собой химическими связями (обозначим связи как «I» и «II»). Смысл неэквивалентности химических связей в нанотрубке можно интерпретировать следующим образом: «I» – связь, лежащая на изгибающейся поверхности нанотрубки, а «II» – связи, находящиеся с двух сторон от искривления поверхности нанотрубки абсолютно симметрично для нанотрубок типа «зигзаг». На рисунке 7 стрелками показаны направления перемещения атомов углерода к вакансии, находящейся на месте атома бора, и обозначены соответственные типы связей. Для изучения изменения топологии поверхности в процессе миграции вакансии геометрия двух ближайших к V-дефекту соседних атомов оптимизировалась. Как и при изучении электронной структуры нанотрубок с вакансией, при исследовании механизмов ее перемещения была использована модель молекулярного кластера в рамках расчетной квантово-химической схемы MNDO. Движение атома в направлении локализации вакансии означает, соответственно, ее перемещение на место атома и, как следствие, может описывать перемещение V-дефекта по всей поверхности нанотрубки.

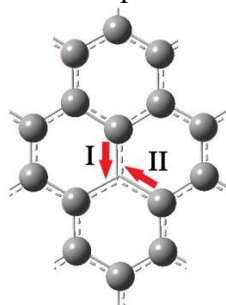


Рис. 7. Схема перемещения атомов в направлении локализации вакансии по неэквивалентным химическим связям.

Полученные по результатам расчетов энергии активации (таблица 3) с учетом описанного выше моделирования процессов перемещения вакансии могут быть полезны для исследования зависимости активационной проводимости от температуры в рамках приближения жесткой решетки по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где σ_0 – константа, не зависящая от температуры, k – константа Больцмана, T – температура. Существенным условием применимости данной формулы является условие $kT \ll E_a$ для пренебрежения температурной зависимостью величины E_a .

Таблица 3. Активационные энергии миграций V-дефектов: E_a^A - энергии активации для бороуглеродных нанотрубок А вида; E_a^B - значение энергии активации для BC_3 нанотрубок вида Б; E_a^C - значение энергии активации для чистых углеродных нанотрубок

Путь миграции	E_a^A , эВ	E_a^B , эВ	E_a^C , эВ
I	2,38	3,44	3,40
II	0,84	1,63	4,12

По результатам сопоставления энергий активации наиболее эффективно активационная проводимость будет реализовываться в BC_3 нанотрубках вида А. Температурная зависимость относительной активационной проводимости инвариантна к наличию или отсутствию примесных атомов бора. Но уменьшение значений энергии активации для бороуглеродных нанотрубок по сравнению с чисто углеродными свидетельствует, что с помощью введения примесных атомов можно сделать изучаемый процесс энергетически более выгодным, а, следовательно, и более вероятным.

Четвертая глава посвящена изучению возможности управления сорбционными свойствами углеродных нанотрубок в отношении атомов и молекул газов с помощью примесных атомов бора. Рассмотрены механизмы внешней адсорбции атомов водорода, кислорода, фтора и хлора на бороуглеродные нанотрубки, а также возможность их внутреннего заполнения газовыми атомами. Расчеты выполнены с применением моделей МК и ИВ-КЦК и расчетных схем MNDO и DFT.

В разделе 4.1 рассмотрены способы управления сорбционными процессам на примере BC_3 нанотрубок типа «кресло». Первым этапом исследования стало изучение внешней адсорбции атомарного водорода. На рисунке 8 представлена модель, используемая для изучения адсорбции. Атом водорода присоединялся к поверхности боросодержащей нанотрубки пошаговым приближением с шагом 0,1 Å к нескольким выбранным положениям: атомам бора и углерода, центру связи между ними и центру гексагона. Проведенные по методу координаты реакции квантово-химические расчеты позволили построить профили поверхности потенциальной энергии. Анализ построенных энергетических кривых (рис. 9) показал, что происходит химическая адсорбция атома Н на поверхность нанотрубки независимо от его положения относительно НТ. При образовании адсорбционного комплекса возникает перераспределение электронной плотности ($\Delta\rho_{ад}$) от атома водорода к поверхности нанотрубки с образованием за счет смещения электронного облака положительно заряженного иона H^+ , который может быть отождествлен с протоном. Указанное свойство адатома, появляющееся в ходе присоединения, дает нам возможность прогнозировать использование углеродных нанотрубок с примесными атомами бора в качестве элементов наноэлектронных приборов с протонной проводимостью.

Описываемые теоретические квантово-химические исследования согласуются с экспериментальными данными, сообщенными Санкараном (Sankaran M. et al.), [5] о процессе насыщения водородом боросодержащих нанотрубок. Было установлено, что реакция в них проходит более успешно, чем для чистых углеродных нанотрубок. Для многослойных УНТ этот процент составил 0,02%; для однослойных УНТ – 0,022%; для боросодержащих нанотрубок – 0,157% (при давлении в 1 МПа и температуре 303 К). При анализе механизмов, сопутствующих адсорбции, большое значение уделяется зарядовому распределению на поверхности адсорбата. Висванатхан (Viswanathan et al) в работе предположил, что наличие гетероатомов дополнительно инициирует адсорбирование водорода. Поскольку высказанные предположения и полученные данные экспериментов согласуются с результатами теоретических исследований, можно утверждать, что моделируемая система взаимодействующего адатома и нанотрубки корректна, а сама методика моделирования может быть использована для подробного изучения способов управления сорбционной активностью углеродных нанотрубок с различным содержанием примесных атомов бора.

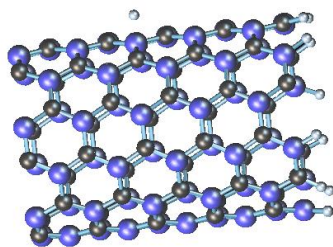


Рис. 8. Кластер ВС нанотрубки (6,6) с атомом Н, присоединяющимся к ее поверхности.

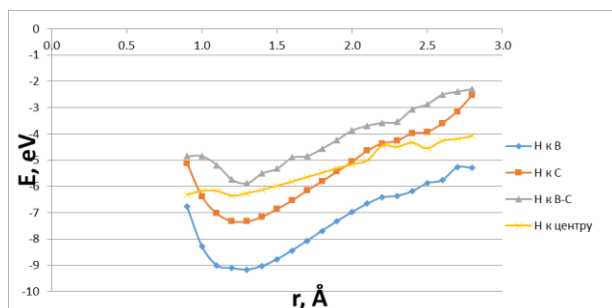


Рис. 9. Энергетические кривые взаимодействия атомарного водорода с углеродной боросодержащей нанотрубкой ВС. Справа отмечено обозначение каждой кривой соответственно положению Н над НТ.

Далее по аналогии с атомарным водородом были проведены исследования адсорбции атомов О, Cl, F на внешнюю поверхность ВС нанотрубок. Профили поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) для исследуемых процессов представлены на рисунках 10-12. Как показали результаты, для всех рассмотренных атомов реализуется химическая адсорбция на поверхность ВС нанотрубок.

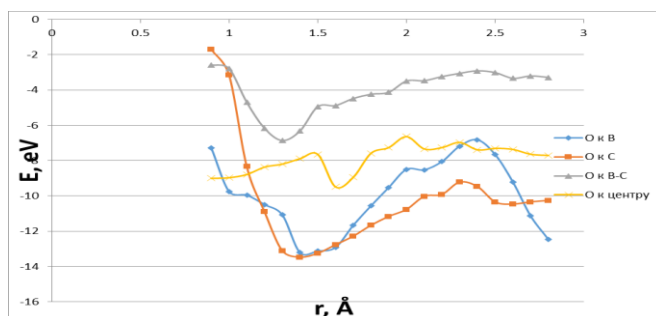


Рис. 10 Энергетические кривые взаимодействия атомарного кислорода с углеродной боросодержащей нанотрубкой ВС. Справа отмечено обозначение каждой кривой соответственно положению О над НТ.

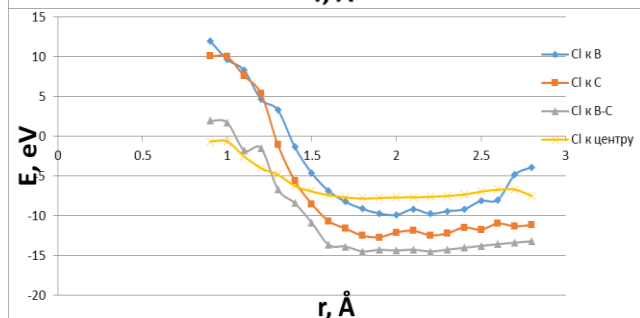


Рис. 11. ППЭ адсорбции атомарного хлора на поверхность углеродных (6, 6) ВС нанотрубок с примесными атомами бора. Справа отмечено обозначение каждой кривой соответственно положению Cl над НТ.

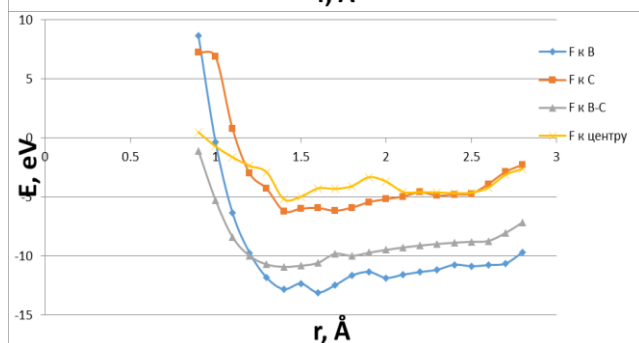


Рис. 12. ППЭ адсорбции атомарного фтора на поверхность углеродных (6, 6) ВС нанотрубок с примесными атомами бора. Справа отмечено обозначение каждой кривой соответственно положению F над НТ.

В разделе 4.2 рассматривается адсорбционная способность BC_3 нанотрубок в отношении атомов и молекул газовой фазы. Для определения возможности с помощью примесных атомов бора

управлять присоединением атомов водорода к углеродным нанотрубкам было проведено исследование присоединения атома Н к BC_3 нанотрубкам видов А и Б и проведено сравнение полученных результатов с другими видами боросодержащих нанотрубок, а также чистыми углеродными нанотрубками. В отличие от чистых углеродных нанотрубок, как показал анализ оптимизированной геометрии системы, при приближении атома Н и последующего образования адсорбционного комплекса с поверхностью нанотрубки с содержанием примесных атомов бора 25% не происходит существенных изменений ее геометрии. При анализе процессов адсорбции на поверхности BC_3 нанотрубок было установлено, что при присоединении атомарного водорода примесные атомы бора не оказывают влияния на протекание адсорбции в НТ А вида. Но ситуация меняется при рассмотрении BC_3 НТ вида Б. Причиной этому может служить отличный порядок расположения атомов бора и углерода в гексагонах нанотрубок этого вида, а именно – наличие в некоторых из них двух атомов В. При выборе адсорбционных центров вблизи этих парных атомов В процесс адсорбции становится более вероятным с энергетической точки зрения, подтверждением чему является общий вид ППЭ для случая приближения к атому В, связи В-В, а также гексагону с двумя атомами В. При этом сопоставление значений энергий адсорбции для чистых борных нанотрубок, бороуглеродных и боронитридных нанотрубок демонстрирует примерно равные значения для нанотрубок, содержащих бор в виде примесей ($\approx 1,5$ эВ), и меньшую энергию адсорбции для чистых борных одномерных наноструктур (0,07 эВ). При определении самого эффективного материала для адсорбции атомарного водорода стоит отметить, что УНТ - наиболее вероятный кандидат на эту роль, потому что величина энергии адсорбции в них составляет 4,07 эВ. Поэтому можно сделать вывод об уменьшении сорбционной активности нанотрубок в отношении атомарного водорода при добавлении в них примесных атомов бора. Практически во всех случаях, кроме присоединения атома Н к бору и гексагону с двумя атомами В, анализ зарядового распределения показал перенос электронной плотности с атома на поверхность нанотрубки. Данный факт объясняется тем, что возникает кулоновское взаимодействие, которое положительно влияет на процесс адсорбции. Анализ электронной структуры изучаемого адсорбционного комплекса показал, что атомные орбитали атома Н дают вклад в валентную зону.

Следующим этапом исследований стало выяснения влияния на процесс поверхностной адсорбции атомарного кислорода примесных атомов бора в углеродных (6, 0) нанотрубках при концентрации примеси 25%. Для моделирования механизма взаимодействия были выбраны пять адсорбционных центров на поверхности нанотрубки, как это показано на рисунке 13, а именно: I) в центре гексагона, II) и III) атомы В или С, IV) и V) середина связи ближайших атомов гексагона.

По результатам модельного эксперимента можно сделать вывод о том, что атомарный кислород успешно адсорбируется только на поверхность углеродных нанотрубок с содержанием примесных атомов бора 25% и взаимной ориентацией атомов вида А во всех рассмотренных вариантах, о чем свидетельствует минимум на энергетической кривой, типовой вид которой представлен на рисунке 14. Основные параметры представлены в таблице 4. Нанотрубки Б вида не взаимодействуют с атомарным кислородом.

Результаты теоретического моделирования согласуются с данными эксперимента по изучению оксидирования боросодержащих нанотрубок, описанному Бином (Bin W. et al.). [6] Механизм препятствия окислению углеродных нанотрубок с борными примесями объясняется наличием потенциального барьера на профиле поверхности потенциальной энергии. Однако, в ряде других работ делается предположение, что именно через атом кислорода происходит взаимодействие нанотрубок с биомолекулами. Поэтому используемая нами теоретическая модель наиболее успешно показывает согласие с экспериментальными результатами, когда в ней учитывается и препятствие оксидированию из кислорода воздуха за счет потенциального барьера, но, с другой стороны, описывается и взаимодействие атомов кислорода с нанотрубками при преодолении данного барьера. Следствием этого является широкий спектр возможностей изучения сорбционных процессов, происходящих с участием углеродных нанотрубок с примесными атомами бора. Например, в работе Ченга (Cheng et.al) [7] описывается эффективное

использование нанотрубок с примесными атомами бора для реакции восстановления кислорода путем его адсорбции на поверхность нанотрубок.

По результатам изучения зарядового распределения было установлено, что происходит перенос электронной плотности от атома О на нанотрубку. Данное перераспределение сообщает углероду отрицательный заряд $Q_C = -0,54$, а атомам В и О - положительный заряд с величинами $Q_B = 0,65$ и $Q_O = 0,06$, соответственно. Возникновение зарядового распределения и физический характер адсорбции указывают на то, что помимо вандерваальсового взаимодействия, существенную роль в образовании адсорбционного комплекса играет и кулоновское взаимодействие.

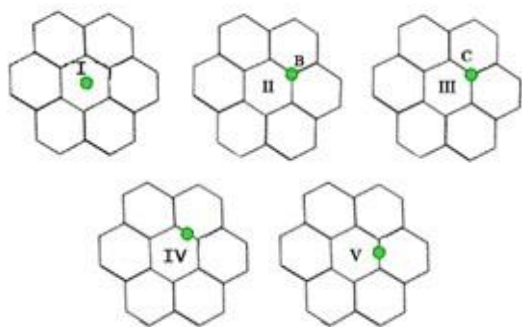


Рис. 13. Расположение адсорбционных центров на поверхности (6, 0) углеродной BC_3 нанотрубки с примесными атомами бора.

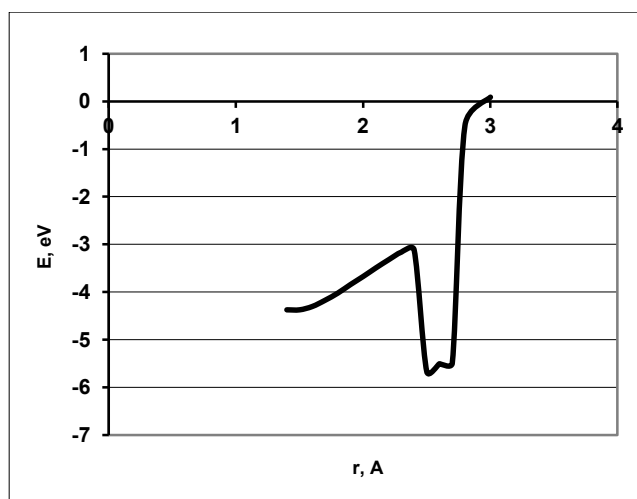


Рис. 14. Энергетическая кривая присоединения атома О к BC_3 нанотрубке А вида в положении I.

Таблица 4. Основные параметры присоединения атома О к углеродным боросодержащим нанотрубкам BC_3 : $E_{ад}$ – адсорбционная энергия, эВ; $R_{ад}$ – расстояние взаимодействия, Å; Q_A – заряд на атоме О. Также для сравнения приведены данные для процесса адсорбции атомарного кислорода на поверхность углеродных нанотрубок.

	BC_3 type A (I)	BC_3 type A (II)	BC_3 type A (III)	BC_3 type A (IV)	BC_3 type A (V)	УНТ (I)	УНТ (III)
$R_{ад}$	2,5	2,8	2,9	2,7	2,9	1.5	2.0
$E_{ад}$	5,67	6,71	7,96	6,57	7,94	2.63	4.92
Q_A	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	- 1.99	- 1.98

При исследовании процессов взаимодействия боросодержащих нанотрубок BC_3 с атомарным кислородом было обнаружено, что адсорбция происходит во всех вариантах расположения адатома над нанотрубкой. Поскольку при сопоставлении полученных результатов с данными для аналогичных процессов в углеродных нанотрубках было обнаружено, что в последних возможно присоединение атома О только в определенных позициях, то можно сделать вывод о положительном влиянии примесных атомов В на рассматриваемое явление. При этом стоит отметить, что неравномерная локализация атомов В создает препятствие для протекания процесса адсорбции, о чем свидетельствует отсутствие минимумов энергии на потенциальных кривых взаимодействия кислорода с нанотрубками вида Б. Таким образом, можно сделать вывод об эффективности допирования УНТ атомами бора в соотношении 1:4 в случае необходимости

оксидирования нанотрубок. Однако стоит пытаться контролировать распределение атомов В в нанотрубке, иначе это может привести к негативному эффекту.

Успешные исследования атомарной адсорбции кислорода на BC_3 нанотрубки вида А позволили нам продолжить их исследование уже в направлении изучения молекулярной адсорбции. По результатам проведенных исследований было обнаружено, что молекула кислорода успешно адсорбируется над поверхностью нанотрубки в случае локализации адсорбционного центра над связью между атомами или центром гексагона параллельно или перпендикулярно поверхности нанотрубки.

После изучения гидрогенизации и оксидирования углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора и имеющих формулу BC_3 , интересной исследовательской задачей стало установление влияния атомов В на процессы сорбции атомарного хлора на поверхность нанотрубок. Для проведения квантово-химических расчетов был использован МК с использованием метода MNDO. При этом сам модельный эксперимент и выбор вариантов расположения атома Cl над поверхностью нанотрубки выполнялись по алгоритмам, подробно рассмотренным в п. 4.1.

Сопоставление результатов исследований позволило сформулировать следующее. При изучении взаимодействия атома Н и поверхности боросодержащих нанотрубок было обнаружено, что допирование атомами В оказывает положительное влияние на эффективность сорбционного процесса, так как присоединение атома происходит безбарьерно для всех рассматриваемых случаев введения борных примесей по сравнению с чистыми углеродными нанотрубками, где высота потенциального барьера составляет величину 2 эВ. При этом при локализации адатома над участком с большой концентрацией атомов бора, что наблюдается в случае взаимной ориентации атомов в бороуглеродной нанотрубке Б вида и к формированию В-В связи в одном гексагоне, наблюдается уменьшение энергии адсорбции. Таким образом, введение замещающих атомов бора в УНТ приводит к увеличению эффективности процесса адсорбции, а намеренное управление их локализацией повысит также и вероятность присоединения атомов водорода к необходимым участкам нанотрубки. В случае присоединения атомарного кислорода адсорбция возможна во всех рассмотренных положениях, в отличие от этого процесса в чистых УНТ. Для присоединения атомарного хлора наиболее предпочтительными сорбентами являются чистые углеродные нанотрубки. Это обусловлено наличием потенциального барьера на профилях поверхности потенциальной энергии для боросодержащих нанотрубок, требующего дополнительных энергетических затрат для реализации адсорбции. Тем не менее, стоит отметить, что и в этом случае допирование атомами бора оказывает свой эффект. Это выражается в том, что только при добавлении примесных атомов бора происходит адсорбирование к центру гексагона. Сравнительные результаты представлены в таблице 5.

Таблица. 5. Энергии адсорбции ($E_{ад}$, эВ) для различных атомов газовой фазы при приближении к углеродным нанотрубкам с различным содержанием примесных атомов бора.

Тип нанотрубки	Вариант ориентации	$E_{ад}$		
		Н	О	Cl
BC	Над атомом	8,1	13,3	11,3
	Над центром связи	5,87	6,85	14,5
	Над центром гексагона	6,36	9,48	7,8
BC_3	Над атомом	1	5,67	
	Над центром связи	1,5	7,3	4,58
	Над центром гексагона	0,5	7,4	3,43
УНТ	Над атомом	4.71	4.92	6.91
	Над центром связи	4.00	-	1.20
	Над центром гексагона	4.51	2.63	-

Полученные в ходе модельного эксперимента результаты подтверждают полученные в эксперименте результаты – появление в нанотрубках гетероатомов способствует успешному протеканию адсорбции. Причем, чем ближе гетероатомы расположены к адсорбционному

центру, тем эффективнее процесс насыщения. Научными группами под руководством Даса (Das T. et al.) [8], Шарма (Sharma A. et al.) [9] и Чена (Chen L. et al.) [10] были рассмотрены другие варианты внедренных в углеродные нанотрубки гетероатомов, таких как палладий, азот и т.п. Среди указанных элементов только бор показал положительное влияние на протекание процесса адсорбции водорода в углеродных нанотрубках.

Раздел 4.3. посвящен изучению возможности управления внутренним заполнением газовыми атомами и молекулами углеродных нанотрубок с примесными атомами бора. На первом этапе изучалось заполнение атомарным водородом нанотрубок ВС₃ двух видов взаимной ориентации атомов бора и углерода – А и Б. Было предложено два способа проникновения атома Н внутрь нанотрубки – капиллярный и метод просачивания. На рисунке 15 представлены два варианта проникновения атомов внутрь нанотрубки.

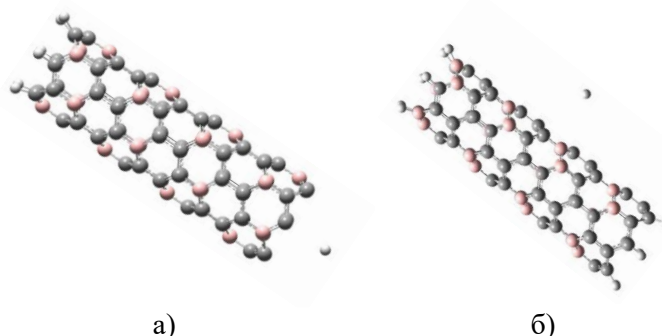


Рис.15. Варианты проникновения атома Н в полость ВС₃нанотрубки: а) капиллярный способ; б) способ просачивания

При обнаружении на пути движения атома потенциального барьера, он может преодолеть его классическим и квантовым способом. Для классического способа необходимо, чтобы энергия атома Н была больше высоты потенциального барьера. Если предположить, что частицы будут группироваться по скоростям в зависимости от их температуры, то разогретые быстро движущиеся частицы будут обладать энергией, достаточной для преодоления барьера. Для оценки количества атомов, энергия которых удовлетворяет этому условию, в рамках квазиклассического приближения используют формулу:

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

Если предположить, что $T = 1000 \text{ K}$, то значение $\alpha_A = 1,26 \cdot 10^{-13}$ (углеродная нанотрубка с примесными атомными бора в варианте расположения их вида А), $\alpha_B = 7,69 \cdot 10^{-8}$ (углеродная нанотрубка с примесными атомными бора в варианте расположения их вида Б). Скорость реакции и, соответственно, количество присоединившихся частиц к нанотрубке в единицу времени, оценивается с учетом допущения о положительном результате контакта нанотрубки и атомов Н, то есть их проникновению в полость НТ, применяя формулу:

$$v_s = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} n\alpha, \quad (3)$$

где n – количество частиц атомарного водорода, $m = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ (масса одной частицы, то есть одного атома водорода). Подставляя эти известные данные в формулу, становится возможным оценить соответствующие скорости реакций $v_{sA} \sim 10^{-10}n$ (А вид); $v_{sB} \sim 10^{-4}n$ (Б вид).

Воспользовавшись известными из эксперимента данными о давлении молекулярного водорода (40 кПа) и подставив их в уравнение для идеального газа $n = p/kT$, мы можем теперь оценить количество атомов Н, полученных в ходе эксперимента. Это значение равно $n \sim 10^{19} \beta \text{ см}^{-3}$, β – количество атомарного водорода в молекулярном идеальном газе. Энергия связи в молекуле водорода Н₂ составляет 4,75 эВ. Для дальнейших рассуждений допустим, что диссоциация молекул Н₂ происходит исключительно за счет соударения с другими молекулами, при которых они сообщают друг другу энергию, необходимую для разрыва связи. С учетом

указанного допущения, $\beta \sim 10^{-24}$. Теперь мы можем подставить эту величину в выражение для количества атомарного водорода и получить итоговую концентрацию $n \sim 10^{-5} \text{ см}^{-3}$, а уже зная ее, без труда приходим к окончательным величинам для скоростей реакции $V_{SA} \sim 2,13 \cdot 10^{-15} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$; $V_{SB} \sim 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$. При оценке данного значения становится очевидным, что заполнение атомом Н полости бороуглеродных нанотрубок является медленным процессом.

Если частица при определенной температуре имеет некоторую энергию, то она может преодолеть барьер также туннельным или квантовым способом. Ранее нами уже была определена доля атомов Н в идеальном молекулярном газе. Она составляет порядок $\beta \sim 10^{-24}$. Если аппроксимировать энергетический барьер квадратичным потенциалом, то вероятность его перехода туннелированием в рамках квазиклассической модели будет оцениваться по формуле:

$$E(R) = E_{akt} - \frac{K(R - R_{akt})^2}{2}, \quad (4)$$

где $K = 2(E_{akt} - E_0)/d^2$ – коэффициент, зависящий от значения энергии в начальной точке, то есть при $E(R) = E_0$; d – $1/2$ ширины энергетического барьера; $E_0 = (3/2)kT$ – кинетическая энергия исследуемого атома водорода при движении до столкновения с барьером. С учетом всех указанных характеристик барьера и анализируемой частицы можно оценить вероятность туннелирования по формуле:

$$w \approx \exp\left(-\frac{\pi d(E_{akt} - 1.5kT)}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E_{akt}}}\right). \quad (5)$$

Данные о ширине энергетических барьеров можно получить из анализа энергетических кривых, в нашем случае это $d_A = 0,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $d_B = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ для видов А и Б, соответственно. Подставив эти значения в выражение (5), получаем порядок величин для вероятности такого способа заполнения $\omega_A \sim 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $\omega_B \sim 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, а добавив к этому известное значение для доли атомарного водорода, получим вероятность проникновения квантовым путем исходного числа атомов Н для видов А и Б, соответственно: $\omega_{BA} \sim 10^{-27} \text{ с}^{-1}$; $\omega_{BB} \sim 10^{-31} \text{ с}^{-1}$.

Таблица 6. Сравнительная таблица для нанотрубок видов А и Б процессов внутреннего их заполнения атомом Н: d – диаметр НТ, Å; E_{akt} – высота потенциального барьера, отождествляемая с активацией процесса, эВ; α – процент атомарного водорода Н, с энергией, достаточной для преодоления барьера по классическому пути; V_s – скорость реакции, $\text{с}^{-1} \text{ см}^{-2}$; ω_β – вероятность туннелирования атомов Н через барьер, с^{-1} . Также для сравнения приведены данные для чистых углеродных нанотрубок

Трубка	d	E_{akt}	α	V_s	ω_β
«Капиллярный» метод					
УНТ(6, 6)	8,25	3,43	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$1,85 \cdot 10^{-13}$	$\sim 10^{-63}$
УНТ (8, 0)	6,26	0,87	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$\sim 10^{-12}$
ВСНТ вид А	4,63	2,56	$1,26 \cdot 10^{-13}$	$1,85 \cdot 10^{-15}$	$\sim 10^{-27}$
ВСНТ вид Б	4,63	1,41	$7,69 \cdot 10^{-8}$	$1,15 \cdot 10^{-9}$	$\sim 10^{-31}$
«Просачивание»					
УНТ (6, 6)	8,25	4,85	$3,79 \cdot 10^{-25}$	$4,36 \cdot 10^{-22}$	$\sim 10^{-90}$
УНТ (8, 0)	6,26	5,69	$2,23 \cdot 10^{-29}$	$2,56 \cdot 10^{-31}$	$\sim 10^{-152}$
ВСНТ вид А	4,63	4,01	$6,34 \cdot 10^{-21}$	$2,31 \cdot 10^{-17}$	$\sim 10^{-12}$
ВСНТ вид Б	4,63	9,41	$4,59 \cdot 10^{-48}$	$1,67 \cdot 10^{-44}$	$\sim 10^{-18}$

Далее по аналогии с атомарным водородом были рассмотрены механизмы внутреннего заполнения атомами О, Cl и F нанотрубок.

По результатам анализа внутреннего заполнения углеродных нанотрубок с замещающими атомами бора атомарным водородом можно сделать вывод о том, что внедрение примесных атомов бора оказывает положительное влияние на данный процесс. Это выражается в том, что происходит уменьшение высоты потенциального барьера, приводящее к увеличению вероятности проникновения атомов в полость нанотрубки. Наиболее вероятными нанотрубками, в которых может реализовываться внутреннее заполнение, являются НТ типа "зигзаг" при

проникновении капиллярным методом, а также боросодержащие нанотрубки "зигзаг" видов А и Б с заполнением их методом просачивания. Дальнейший анализ внутреннего заполнения боросодержащих нанотрубок типа "кресло" показал, что заполнение их всеми видами атомов газовой фазы происходит стандартным путем - на границе нанотрубки находится энергетический барьер, высоту которого мы соотносили с энергией активации процесса. Единственным исключением является случай капиллярного заполнения нанотрубок атомарным водородом. В целом, значения высот потенциальных барьеров показывает, что наиболее вероятным является заполнение нанотрубок капиллярным методом, что может быть обосновано тем, что атомы не должны преодолевать энергию отталкивания, которая препятствует им проникать через центр гексагона при реализации механизма "просачивание". При этом стоит отметить, что заполнение чистых углеродных нанотрубок происходит более эффективно, чем при допировании их атомами бора, что может быть объяснено кулоновским притяжением между атомами газовой фазы и поверхности нанотрубки.

В разделе 4.4 исследована возможность управления сорбционными процессами в бороуглеродных нанотрубках с малым содержанием примесных атомов бора, а именно 15%. Было исследовано присоединение атома и молекулы водорода к внешней поверхности однослойной бороуглеродной нанотрубке BC_5

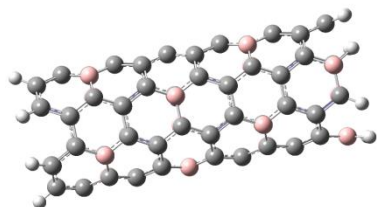


Рис. 16. Расширенная элементарная ячейка BC_5 нанотрубки (6,6) с указанием взаимной ориентации атомов бора и углерода.

Результаты проведенных исследований показали, что атомарный водород присоединяется ко всем изучаемым нанотрубкам. При этом, молекулярный водород присоединяется только к чистым углеродным НТ и BC_5 нанотрубкам. Как правило, расстояние адсорбции соответствует длине химической связи. Величины энергий адсорбции позволяют сделать вывод об образовании метастабильного комплекса «водород - бороуглеродная нанотрубка». Молекулярный водород наиболее вероятно присоединяется к атому углерода поверхности нанотрубки. Анализ зарядового распределения показал, что положительный заряд концентрируется на атоме водорода, в то время как электронная плотность смещается к атомам бора или углерода поверхности. То есть боросодержащие нанотрубки могут выступать в качестве хранилищ для атомарного и молекулярного водорода, поскольку возможно его присоединение как с внешней стороны нанотрубок, так и их внутреннее заполнение.

Таблица 7. Основные характеристики процессов адсорбции атомарного водорода на поверхности бороуглеродных нанотрубок вида Б для рассматриваемых вариантов ориентации атома Н относительно поверхности тубуленов: $E_{ад}$ - расстояние адсорбции, эВ; $R_{ад}$ – расстояние адсорбции, Å; Q_A - эффективные заряды на адатомах.

Положение атома Н и молекулы H_2 над нанотрубкой	$E_{ад}$	Q_A	$R_{ад}$
Н над атомом В	0,28	0,07	1,6
Н над атомом С	0,52	0,09	1,2
H_2 над атомом С	0,01	0,05	2.4

Сопоставление полученных в ходе модельных экспериментов результатов с данным реальных экспериментов позволил установить следующее. При взаимодействии с нанотрубками, содержащими примесные атомы бора, адсорбция водорода становится более эффективной, что подтверждается данными эксперимента. Также, при проведении насыщения водородом нанотрубок исследователями было высказано предположение, что на процесс адсорбции положительно влияет перераспределение электронной плотности, возникающее благодаря внедрению гетероатомов в нанотрубку. Данное предположение было подтверждено в ходе

модельного эксперимента, поскольку наиболее эффективной оказалась адсорбция Н при его локализации над участками, содержащими атомы В на поверхности нанотрубки. Анализ зарядового распределения показал, что электронная плотность с атома водорода переходит на нанотрубку. То есть, выступая в роли донора для углерода, бор потом притягивает к себе электронное облако водорода, тем самым способствуя более эффективной адсорбции. В нанотрубках, содержащих атомы одного вида, подобные эффекты более сложно реализовать без приложения внешних полей, поскольку столь яркое распределение в них электронной плотности отсутствует.

В пятой главе рассмотрены механизмы управления сорбционной активностью углеродных нанотрубок в отношении атомов металлов с помощью примесных атомов бора. Рассмотрено внешнее присоединение атомов щелочных металлов к поверхности нанотрубок с различным процентным содержанием атомов бора (15%, 25%, 50%), внутреннее их заполнение атомами металлов, а также возможность создания металлизированного нанокомпозита за счет регулярной адсорбции атомов металлов на поверхность нанотрубок.

В разделе 5.1 рассмотрен процесс поверхностной адсорбции атомов щелочных металлов на поверхность бороуглеродной нанотрубки ВС. Модельный эксперимент по взаимодействию атомов лития, натрия и калия с внешней поверхностью углеродных нанотрубок, в которых каждый второй атом углерода был замещен атомом бора был рассмотрен в рамках модели молекулярного кластера, границы которого замыкались псевдоатомами водорода для компенсации ненасыщенных связей (рис. 17).

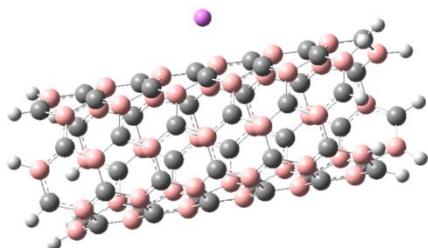


Рис. 17. Молекулярный кластер ВС нанотрубки с атомом лития.

В качестве центров адсорбции выступали поверхностные атомы нанотрубки, расположенные в центре кластера. При расчетах использовал метод координаты реакции. Для этого атом металла приближался с шагом 0,1 Å к адсорбционному центру вдоль перпендикуляра, проходящего через выбранный атом поверхности к продольной оси нанотрубулена. Все геометрические параметры в процессе расчетов оптимизировались. В результате проведенных расчетов были получены такие характеристики процесса, как энергия и расстояние адсорбции, а также данные об изменении ширины запрещенной щели нанотрубки при взаимодействии с металлом. В результате расчетов были получены энергетические кривые, описывающие эти процессы, представленные на рисунке 18.

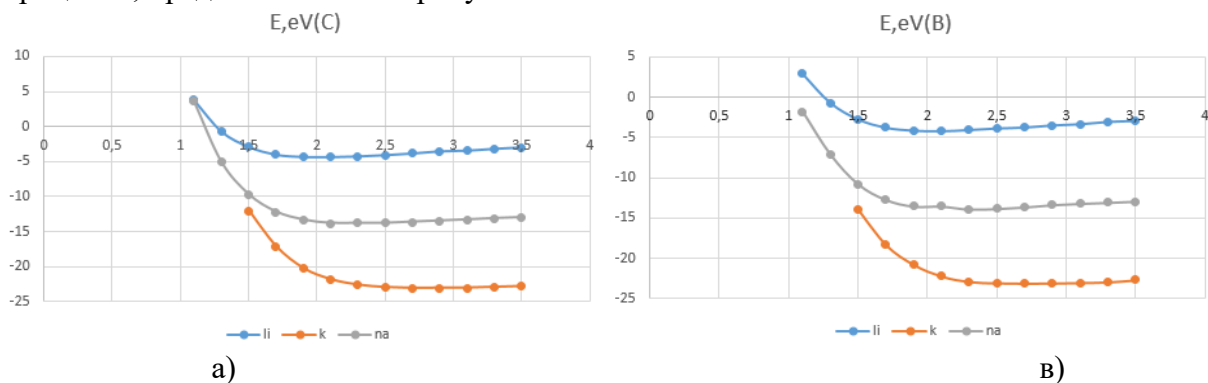


Рис. 18. Энергетические кривые присоединения атомов щелочных металлов к ВС нанотрубке: а) к атому углерода НТ; б) к атому бора НТ.

На рисунке 19 показана на примере одноэлектронных спектров электронная структура исследуемых полупроводниковых нанотрубок для каждого случая адсорбирования атомов металлов. Было установлено, что присоединение атома металла приводит к изменению энергетической щели и ее величина становится $\Delta E_g = 0,54$ эВ. Проведенные ранее исследования свидетельствуют о том, что для углеродной боросодержащей ВС нанотрубки (6, 6) $\Delta E_g = 0,81$ эВ, а значит введение атомов металла в данную наноструктуру приводит к ее металлизации (уменьшение ΔE_g).

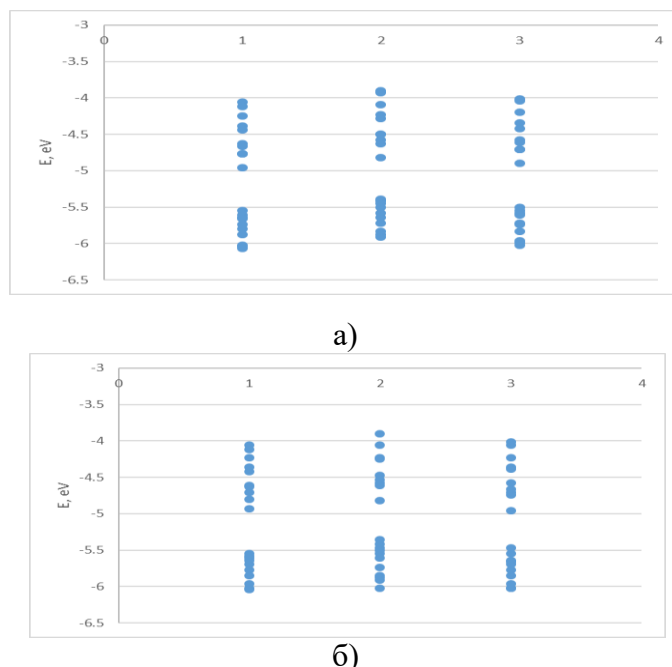


Рис. 19. Одноэлектронные спектры ВС-нанотрубки (6,6), 1 – с атомом лития, 2 – с атомом калия, 3 – с атомом натрия: а) металл приближался к атому углерода; б) металл приближался к атому бора.

Таблица 8. Основные энергетические характеристики взаимодействия ВС нанотрубки с атомами щелочных металлов; буквами С и В обозначены выбранные адсорбционные центры на поверхности ВС-НТ.

	Li		K		Na	
	С	В	С	В	С	В
$E_{ад}, \text{эВ}$	4,34	4,20	6,09	6,11	5,81	5,91
$R_{ад}, \text{\AA}$	2,1	2,1	2,7	2,7	2,1	2,3
Q	0,52	0,56	0,78	0,77	0,67	0,7
$\Delta E_g, \text{эВ}$	0,54					
$\Delta E_g (\text{tube}), \text{эВ}$	0,81					

В разделе 5.2 аналогичным описанному в предыдущем пункте способом исследована поверхностная адсорбция металлов для углеродной нанотрубки, содержащей 25% примесных атомов бора (рис. 20, 21). Одноэлектронные спектры для НТ вида А приведены на рисунке 22, для наноструктур вида Б они были качественно подобны.

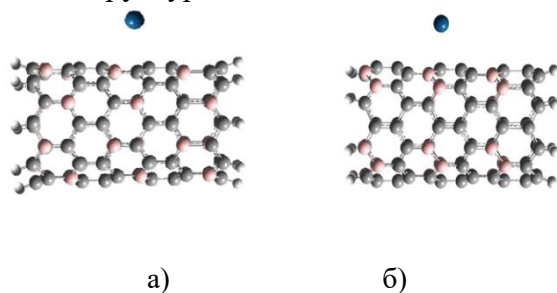


Рис. 20. Фрагмент BC_3 нанотрубки (8, 0) с адсорбируемым атомом Li: а) А вид структурного упорядочения атомов С и В; б) Б вид структурного упорядочения атомов С и В.

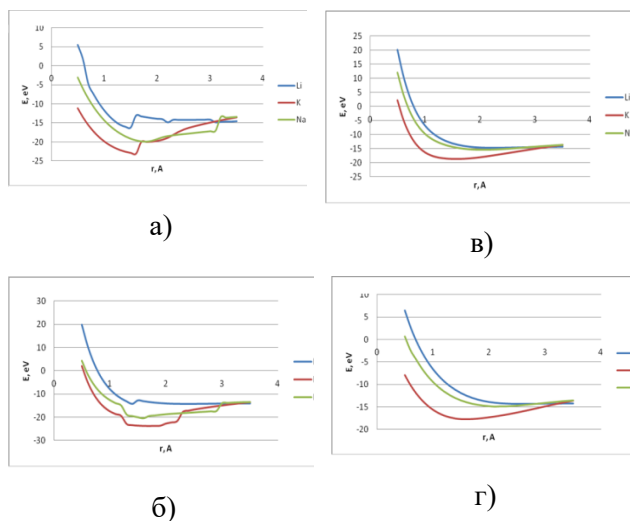


Рис. 21. Энергетические кривые присоединения атомов щелочных металлов к BC_3 нанотрубке для четырех вариантов локализации адсорбционных центров: а) к атому бора нанотрубки вида А; б) к атому углерода нанотрубки вида А; в) к атому углерода нанотрубки вида Б; г) к атому бора нанотрубки вида Б

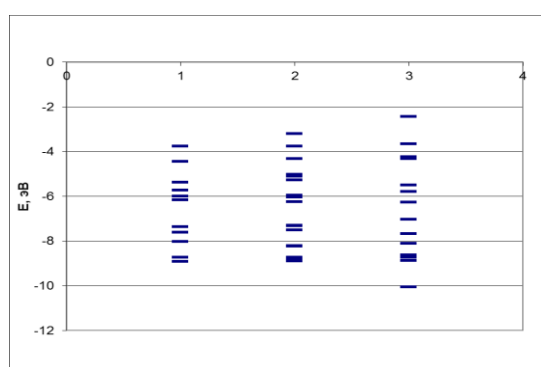
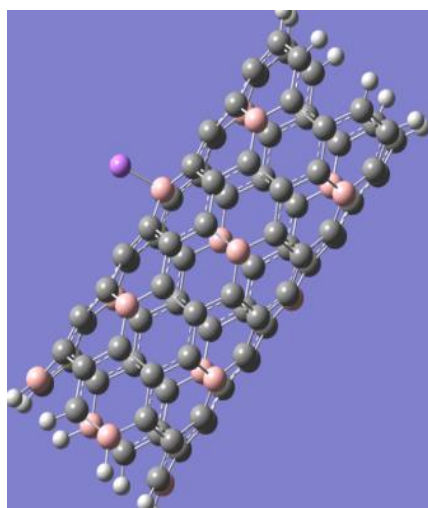


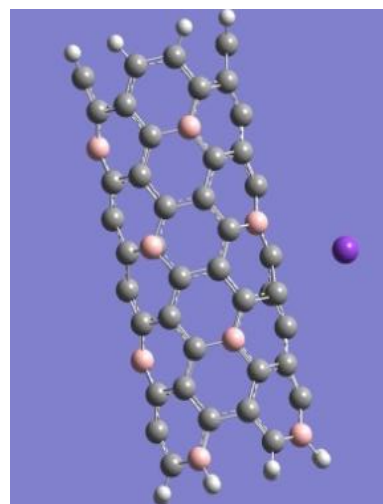
Рис. 22. Одноэлектронные спектры BC_3 нанотрубки (8,0): 1 – с атомом лития, 2 – с атомом калия, 3 – с атомом натрия.

При адсорбировании, как показало зарядовое распределение, электронная плотность смещается от атомов металлов к поверхности бороуглеродной нанотрубки. Результатом этого становится увеличение основных носителей заряда – электронов - в нанотрубке. Это может привести к появлению поверхностной проводимости. Адсорбция металлических атомов вызывает уменьшение энергетической щели. Данное явление происходит из-за вклада 2p-атомных орбиталей металлов, которые располагаются на нижней границе зоны проводимости и верхней границе валентной зоны. Поднятие потолка валентной зоны происходит за счет появления полузаполненного энергетического уровня за счет примесных орбиталей атомов металлов. Таким образом, путем присоединения атомов металлов можно менять электронно-энергетические характеристики боросодержащих нанотрубок.

Раздел 5.3 посвящен анализу возможности взаимодействия атомов щелочных металлов с поверхностью нанотрубок с 15% содержанием примесных атомов бора. Для моделирования процесса присоединения атомов лития, натрия и калия к внешней поверхности BC_5 (6, 6) нанотрубок исследование выполнялось в рамках модели МК, при этом длина кластера выбиралась достаточно большой, чтобы середина его не оказывалась под воздействием находящихся на границе атомов, оборванные связи которых для исключения краевых эффектов замыкались псевдоатомами водорода, и составляла 6 гексагонов вдоль центральной оси нанотрубки (рис. 23).



а)



б)

Рис.23. Молекулярные кластеры BC_5 нанотрубки (6, 6) с атомом лития, присоединяющимся к адсорбционному центру - атому бора (а) и атомом калия, присоединяющимся к центру - атому углерода нанотрубки (б)

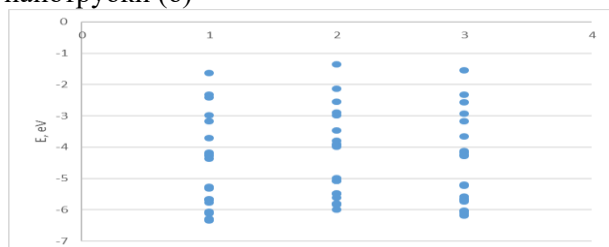
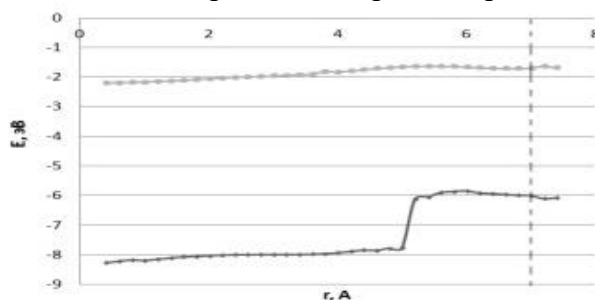


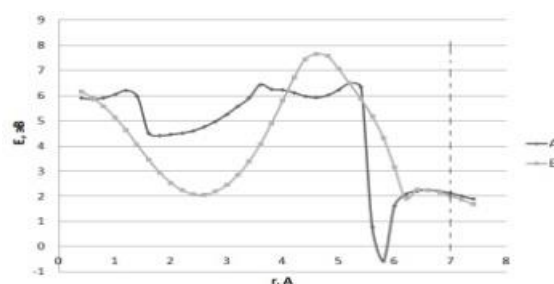
Рис. 24 Одноэлектронные спектры BC_5 -нанотрубки (6,6) 1 – с атомом лития, 2 – с атомом калия, 3 – с атомом натрия.

При адсорбировании электронная плотность смещается от атомов металлов к поверхности бороуглеродной нанотрубки. Результатом этого становится увеличение основных носителей заряда в BC_5 нанотрубке. Адсорбция металлических атомов приводит к уменьшению энергетической щели из-за появления дополнительных уровней атомных орбиталей металлов в валентной зоне, что приводит к поднятию ее потолка на 0,3 эВ (рис. 24).

В разделе 5.4 рассмотрена возможность создания металлических композитных наноматериалов за счет внутреннего заполнения бороуглеродных нанотрубок атомами металлов. Рассмотрен процесс заполнения полости бороуглеродных BC_3 нанотрубок атомами Al и Li путем моделирования внедрения их в полость через открытую границу нанотрубки вдоль ее продольной оси (так называемое интеркалирование нанотрубки). Энергетические кривые, описывающие процесс внедрения, приведены на рис. 25



а)



б)

Рис.25. Энергетические кривые процесса внедрения атомов лития (а) и алюминия (б) в бороуглеродную BC_3 нанотрубку (8,0); пунктирной линией отмечена граница трубки.

В разделе 5.5 представлено изучение влияния примесных атомов бора на внутреннее заполнение BC_5 нанотрубок (6, 0) атомами металлов. В рамках проведения модельного эксперимента для изучения основных физико-химических и электронно-энергетических характеристик данного процесса в полубесконечной нанотрубке была использована модель

молекулярного кластера, одна из границ которой была замкнута псевдоатомами водорода для компенсации незавершенных валентностей, а другая оставалась открытой. Внедрение атомов металлов в полость нанотрубки происходило через ее открытую границу вдоль продольной оси. В процессе пошагового движения геометрия положения интеркалированных атомов металлов оптимизировалась, а геометрия трубки не изменялась. В таблице 9 представлены результаты некоторых основных параметров процесса, вычисленных с помощью теории функционала плотности в рамках функционала B3LYP с базисом 6-31G. Энергия интеркалирования определялась путем вычитания из энергии исследуемого комплекса суммы отдельных энергий бороуглеродной нанотрубки и одиночного атома металла.

	Na	Li	K
$E_{\text{инт}}, \text{эВ}$	-0,05	-0,05	-0,05
$r_{\text{инт}}, \text{\AA}$	1,6	1,2	2,2
Q	0,7	0,7	0,9
$\Delta E_g, \text{эВ}$	0,51	0,51	0,01
$\Delta E_{g(\text{tube})}, \text{эВ}$	0,51		
$d, \text{\AA}$	6,35		

Таблица 9. Основные параметры углеродных боросодержащих (6, 0) нанотрубок вида BC_5 в чистом виде и с находящимися внутри атомами щелочных металлов: $E_{\text{инт}}$ – высота потенциального барьера, отождествляемая с энергией интеркалирования; $r_{\text{инт}}$ – расстояние от торца нанотрубки до позиции с энергетическим минимумом системы, отождествляемое со стабильным положением атома металла; q – эффективные заряды на атомах щелочных металлов; d – диаметр изучаемых НТ; ΔE_g – величина энергетической щели в BC_5 нанотрубках, интеркалированных атомами металлов; $\Delta E_{g(\text{tube})}$ – величина энергетической щели нанотрубки без атомов металла.

В разделе 5.6 был исследован процесс взаимодействия бороуглеродного тубулена с несколькими атомами металлов, которые регулярно располагались относительно поверхности нанотрубки на расстояниях, определенных при изучении одиночной адсорбции. Такую металлическую систему можно назвать сверхрешеткой. Для определения влияния на данный процесс примесных атомов В был выбран кластер бороуглеродной (8, 0) нанотрубки вида А с регулярно адсорбированными на ее поверхности атомами щелочных металлов. Изучаемый фрагмент нанотрубки с присоединенными к ней атомами металлов показан на рисунке 26. Сверхрешетка атомов металлов состояла из 32 атомов, расположенных над энергетически более выгодными адсорбционными центрами. По типу взаимного расположения атомов рассматриваемые сверхрешетки атомов металлов относились к прямоугольному типу, при котором не происходит смещения колец атомов металла друг относительно друга над разными слоями нанотрубки. Атомы металлов обладали свободой смещения из положений равновесия для оптимизации геометрии сверхрешетки, а атомы нанотрубки были зафиксированы в приближении жесткой решетки.

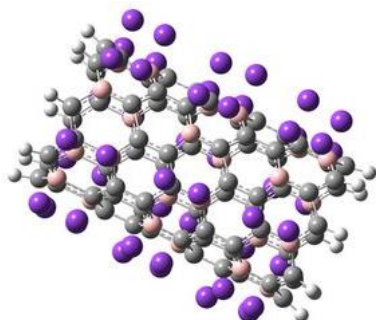


Рис. 26. Кластер BC_3 нанотрубки (8, 0) с расположенными над ее поверхностью атомами Li.

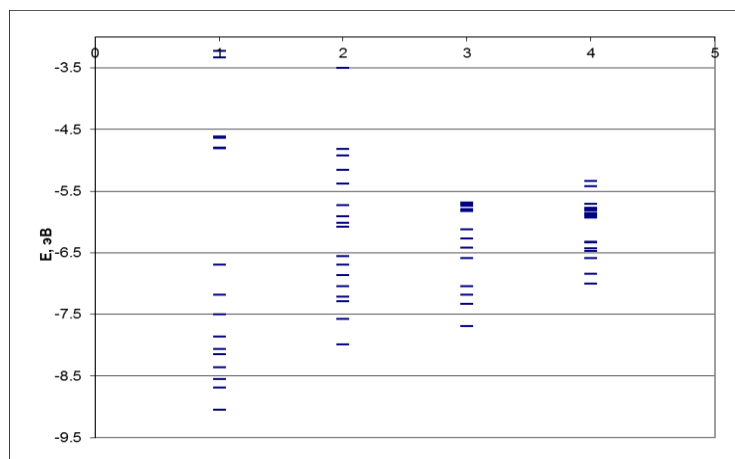


Рис. 27 Одноэлектронные спектры BC_3 -нанотрубки (8,0) типа А: 1 – чистая БУНТ, 2 – со сверхрешеткой атомов лития, 3 – со сверхрешеткой атомов натрия, 4 – со сверхрешеткой атомов калия.

Обработка результатов расчетов электронного строения BC_3 нанотрубок с адсорбированными на их поверхности атомами металлов показала (рис. 27), что ширина запрещенной щели уменьшается при регулярной адсорбции атомов металлов от 0,54 эВ до 0-0,15 эВ для полученного нанокомпозита. Зона проводимости расщепляется на уровни с широкими интервалами запрещенных значений - так называемые минизоны, образующиеся из-за появления сверхрешетки из атомов металлов. Поэтому при формировании сверхрешетки становится возможным использование нанокомпозитных материалов не только в качестве нанопроводов, но и базисов для приборов с технологией р-п переходов.

В шестой главе обсуждаются вопросы управления сорбционными и проводящими свойствами графена путем введения в них замещающих атомов бора.

В разделе 6.1 исследовано электронное строение углеродных нанослоев графена с содержанием атомов бора 25% для двух видов атомного упорядочения, соответственно обозначенных, как и нанотрубки, А и Б видов. Указанные виды расположения атомов в BC_3 нанослоях приведены на рисунке 28, а прямоугольником на самом рисунке отмечена область, соответствующая элементарной ячейке (ЭЯ) рассматриваемой наноструктуры. Для выполнения модельного эксперимента и установления основных свойств, характеристик и выяснения электронного строения нанослоев производилось расширение нанокластера с помощью расширения ЭЯ на 4 единичных вектора трансляции $\mathbf{a}_i$ ($i=4$) вдоль оси ординат. Для выполнения моделирования и теоретических расчетов использовался квантово-химический полуэмпирический метод MNDO с применением модели ИВ-КЦК, а также теория функционала плотности в рамках функционалов B3LYP и PBE с базисом 6-31G. При оптимизации геометрии системы было установлено, что расстояние между атомами ячейки составило 1,4 Å.

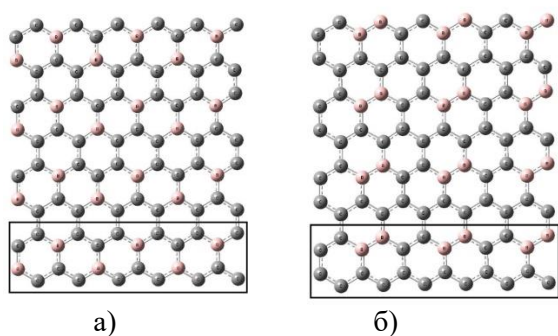


Рис. 28 Кластерная модель углеродного нанослоя с примесными атомами бора: а) расположение борных примесей в нанослое графена – вид А, б) расположение борных примесей в нанослое графена – вид Б. Выделенная прямоугольником область соответствует элементарной ячейке.

(n, 0) Вид А	ΔE_g , эВ	(n, 0) Вид Б	ΔE_g , эВ
(4, 0)	0,17	(4, 0)	0,27
(6, 0)	1,07	(6, 0)	0,14
(8, 0)	0	(8, 0)	0,11
(10, 0)	0,41	(10, 0)	0,17
(12, 0)	0,12	(12, 0)	0,29

Таблица 10. Энергетические характеристики графеновых нанослоев с примесными атомами бора вида BC_3 .

В разделе 6.2 приведены результаты изучения электронной структуры нанослоя графена с 15% содержанием примесных атомов бора. В таблице 11 приведены полученные результаты значений энергетической щели. Анализ значений позволяет сделать вывод, что нанослои BC_5 по типу проводимости являются узкозонными полупроводниками, практически полуметаллами. Графический вид зависимости энергетической щели от размера кластера приведен на рисунке 29.

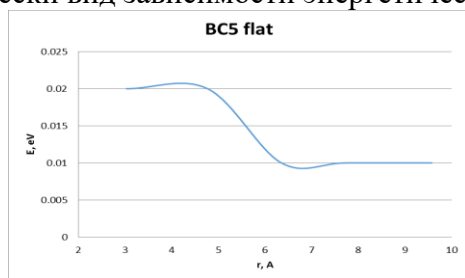


Рис. 29. Зависимость величины энергетической щели от размера графеновых нанослоев, содержащих 15 % атомов бора, являющихся примесными.

Таблица 11. Значения энергетической щели для графенового нанослоя с примесными атомами бора вида BC_5 .

(n, 0)	Размер кластера L, Å	ΔE_g , эВ
(4, 0)	9,51	0,02
(6, 0)	14,98	0,02
(8, 0)	19,39	0,01
(10, 0)	24,24	0,01
(12, 0)	30,05	0,01

Сравнение величин энергетической щели для нанослоев, содержащих различное количество примесных атомов бора, показал, что при их появлении происходит увеличение значения ΔE_g . Рассматриваемые наноматериалы относятся к полупроводникам, причем с увеличением концентрации борных примесей происходит увеличение запрещенной щели. Данная величина оказалась инвариантна к типу упорядоченности В и С атомов в нанослое. Таким образом, путем внедрения примесей в виде атомов В возможно управлять проводящими свойствами углеродных нанослоев.

Исследование с помощью теории функционала плотности электронно-энергетического строения легированных бором графеновых нанослоев позволило сделать выводы об их проводящих свойствах, что позволяет оценить возможность их использования в качестве фотонных кристаллов. С ростом концентрации примесных атомов бора происходит увеличение запрещенной зоны в графеновом нанослое. Однако, несмотря на возможность контролируемого изменения данной величины, все изучаемые нанослои по типу проводимости относятся к узкощелевым полупроводникам. При этом изучаемые нанослои представляют периодические

(квазипериодические) гетероструктуры, образуемые путем создания равномерного распределения электронной плотности в наноструктурах: концентрации положительного заряда на атомах бора и отрицательного – на углероде. При достижении равновесной концентрации атомов бора и углерода происходит максимальное увеличение значений ширины энергетической щели, что указывает на прямой характер зависимости между концентрацией и ΔE_g . В итоге установлено, что введение легирующих добавок в виде примесных атомов бора различной концентрации позволяет управлять проводимостью графеновых нанослоев. Таким образом, становится возможным управление показателем преломления среды, состоящей из изучаемых наноструктур. Выполненные исследования электронно-энергетических свойств графеновых нанослоев, допированных бором, позволяют предположить их успешное применение в качестве двумерных фотонных кристаллов для использования в устройствах задержки и управления полем излучения.

В разделе 6.3. представлен сравнительный анализ полученных результатов зависимости ширины запрещенной зоны от различных концентраций примесных атомов бора с данными, содержащимися в аналогичных работах других ученых.

Полученные результаты авторов работы [11] находятся в согласии с результатами наших квантово-химических расчетов. Стоит отметить некоторое расхождение в численных значениях, объяснение чему может быть найдено в выборе различных функционалов и моделей, поскольку без проведения системы экспериментов с одним конкретным объектом исследования и квантово-химическим инструментарием, говорить о необходимости полного совпадения не корректно.

Сопоставление данных результатов с практическими наблюдениями также показывает сходимость результатов, поскольку при появлении примесных атомов бора наблюдается рост сопротивления графеновых нанослоев

В разделе 6.4 проведено исследование перемещения вакансии по поверхности графеновых нанослоев, содержащих различное количество примесных атомов бора. Для моделирования миграции вакансии использовался способ перемещения ближайшего к ней атома бора или углерода вдоль соединяющей их химической связи до замещения им вакантного места в нанослое. Для движения атома были выбраны два основных пути, которые соответствуют двум неэквивалентным химическим связям в нанослое. На рисунке 30 приведены направления движений атомов нанослоя к месту расположения вакансии.

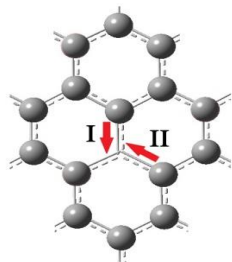


Рис. 30. Основные направления движения атомов к вакансии по поверхности графенового боросодержащего нанослоя

В результате проведенных исследований определена зависимость высоты потенциального барьера от содержания примесных атомов бора. Были рассмотрены все возможные варианты перемещения вакансии по поверхности бороуглеродных нанослоев, поскольку образование вакансионного дефекта на месте атомов бора или углерода неэквивалентно в химическом смысле. Это связано с возникновением неравновесного зарядового распределения, то есть при удалении атома углерода вакансия представляет собой положительно заряженный ион, а при удалении атома бора – выступает в роли носителя отрицательного заряда. Данная неэквивалентность видна при рассмотрении вакансии, движущейся от атома углерода к атому бора по поверхности B_3C нанослоя, поскольку в этом случае наблюдается высокий потенциальный барьер (8 эВ). Во всех остальных случаях введение атомов бора в виде примеси оказывает положительное влияние на процесс миграции, поскольку уменьшает высоту потенциального барьера до нуля в случае, когда концентрация примесных атомов бора превышает 25 %. При меньшей концентрации атомов В наблюдается потенциальный барьер для любого из рассмотренных путей миграции вакансии. Причем значения энергий активации, отождествляемых с высотой потенциального барьера, примерно равны. Безбарьерное

перемещение вакансии по поверхности нанослоя может быть объяснено тем, что из-за смешанного бороуглеродного состава возникает неравновесное распределение электронной плотности, которая сконцентрирована у атомов углерода. При этом такие области могут создавать свои локальные поля, которые будут притягивать или отталкивать вакансию в зависимости от знака заряда на атоме, способствуя эффективному ее перемещению. Однородная электронная плотность в чистых наноструктурах, наоборот, препятствует реализации этого механизма.

Таким образом, можно сделать вывод, что внедрение примесных атомов бора в углеродные нанослои приводит к улучшению его проводящих свойств при реализации активационной проводимости.

Глава 7 посвящена изучению влияния примесных атомов бора на сенсорные свойства углеродных нанотрубок.

В разделе 7.1 исследуется возможность модифицирования карбоксильной группой бороуглеродной нанотрубки BC_5 . В качестве наиболее вероятных адсорбционных центров при взаимодействии углеродной боросодержащей нанотрубки с $COOH$ -группой были выбраны атомы поверхности BC_5 нанотрубок: атом углерода для первого варианта (I) и атом бора для второго варианта (II). При проведении расчетов длина кластера НТ выбиралась такой, чтобы избежать влияния на процесс краевых эффектов, а именно, рассмотрены пять выполненных гексагонами колец вдоль центральной оси нанотрубки общей длиной 15 Å. Для компенсации оборванных связей на границе кластера были использованы псевдоатомы с необходимой валентностью.

Также был исследован механизм присоединения $COOH$ -группы к границе BC_5 нанотрубки. Моделирование фрагмента боросодержащей нанотрубки, взаимодействующей с карбоксильной группой для определения возможности краевой функционализации, происходило следующим образом. Ближайший к группе торец кластера нанотрубки был открыт, а другой (для моделирования нанотрубки бесконечной длины) был замкнут псевдоатомами водорода. Были исследованы 2 варианта присоединения карбоксильной группы: I) к атому углерода на границе НТ, II) к атому бора.

После изучения возможности функционализации, в **разделе 7.2** проводится исследование чувствительности полученной наносистемы в отношении молекулы углекислого газа. Для сравнения эффективности детектирования молекул CO_2 модифицированной карбоксильной группой бороуглеродной BC_5 нанотрубки были рассмотрены механизмы ее взаимодействия с молекулой углекислого газа. Все полученные в ходе модельного эксперимента результаты представлены в таблице 12.

Таблица 12 Основные энергетические параметры присоединения молекулы углекислого газа к нанотрубке BC_5 без модификации и НТ, модифицированной $COOH$ группой

Адсорбционный центр	Расстояние адсорбции, $r_{ад}$, Å	Энергия адсорбции, эВ
С атом	3	1.2
В атом	2.8	1.6
$COOH$ к поверхности	3.3	0.9
$COOH$ к краю	3.2	0.94

При присоединении молекулы к чистой немодифицированной нанотрубке величина энергии адсорбции в обоих случаях больше, чем при контакте с модифицированной карбоксильной группой наноструктурой. Таким образом, первые два рассматриваемых механизма – наиболее вероятные для реализации, что может быть использовано при создании противопожарных устройств нового поколения, использующих наноструктуры на основе УНТ. Это позволяет сделать вывод, что для управления сорбционными свойствами углеродных нанотрубок в целях использования их в противопожарных устройствах достаточно лишь модифицировать их примесными атомами бора без введения дополнительных функциональных групп.

В разделах 7.3-7.6 рассматривается влияние на сенсорные свойства различных модификаций бороуглеродных нанотрубок при их взаимодействии с атомами щелочных металлов. Изучается возможность их детектирования с помощью гранично-модифицированной

карбоксильной группой углеродной нанотрубки с содержанием примесных атомов бора 25% и 15%. Остановимся подробнее на описании механизма изучения сенсорного взаимодействия между такими системами и атомами металла (Li, K, Na). Вначале определялось расстояние взаимодействия между сенсорной наносистемой и металлом путем пошагового приближения его к атому функциональной группы. После этого моделировался процесс сканирования произвольной поверхности, содержащий исследуемый элемент. Для моделирования процесса сканирования происходило перемещение атома металла в плоскости, параллельной границе нанотрубки, вдоль прямой, перпендикулярной продольной оси НТ по направлению к месту присоединения карбоксильной группы на установленном расстоянии взаимодействия. Было проведено два направления перемещения атома: 1) от атома кислорода к атому водорода; 2) атом двигался по направлению от атома водорода к атому кислорода карбоксильной группы. Фиксировался факт сенсорного взаимодействия за счет изменения энергии системы и анализировалось изменение электронно-энергетических характеристик для определения возможных принципов работы сенсорного нанодатчика на основе изучаемых наносистем. Результаты такого сканирования для случая модификации карбоксильной группой представлены в таблице.

Таблица 13. Параметры сканирования по двум описанным путям Н-О воображаемой поверхности, на которой находятся атомы металла, карбоксилированной боросодержащей углеродной нанотрубкой BC_3 и BC_5 типов: r_{c-B3} - дистанция между атомом металла и функциональной группой, на которой происходит сенсорное взаимодействие, E_{c-B3} – энергия системы, отождествляемое с «сенсорной энергией взаимодействия»

Атом металла	$r_{c-B3}, \text{\AA}$			$E_{c-B3}, \text{эВ}$		
	C	BC_5	BC_3	C	BC_5	BC_3
Na	2,4	5,2	3,6	1,61	0,43	3,99
K	3,5	4,9	4,5	1,69	5,32	4,79
Li	2,8	3,1	2,3	1,95	0,43	4,05

Анализ полученных результатов показал, что при взаимодействии с бороуглеродной нанотрубкой, содержащей 25% примесных атомов бора, энергия взаимодействия оказывается выше по сравнению с чистой углеродной, что соответствует образованию более стабильного комплекса. Но, наряду с этим, была обнаружена существенная особенность в детектировании атомов металлов: при добавлении замещающих атомов бора увеличивается расстояние взаимодействия между карбоксильной группой и атомами металлов, что означает большую чувствительность моделируемых наносенсоров на основе изучаемого вида нанотрубок и делает их более эффективным материалом по сравнению с чистыми углеродными.

Таким образом, доказано положительное влияние примесных атомов бора как на процесс поверхностного модифицирования нанотрубок карбоксильной группой, так и на чувствительность полученных наносенсоров в отношении атомов щелочных металлов.

С целью установления чувствительности изучаемых наносистем на основе гранично-модифицированных нитро- и аминогруппой углеродных нанотрубок (6, 0), содержащих примесные атомы бора, моделировалось сканирование полученными наносистемами произвольных поверхностей, содержащих атомы щелочных металлов. В процессе сканирования определялись такие параметры, как энергия и дистанция взаимодействия, позволяющие сделать вывод о селективности и чувствительности изучаемых наносенсоров. Атомы металлов присоединялись к атомам Н аминной группы и атомам О нитрогруппы. На рисунках 31 и 32 приведены зависимости энергии от расстояния взаимодействия, построенные по результатам проведенных модельных экспериментов. Как видно из графиков, в каждом случае происходит безбарьерное присоединение атома металла. Наличие минимумов на кривых соответствует факту взаимодействия между НТ с функциональной группой и металлом. Полученные в результате анализов энергетических кривых основные параметры исследуемых процессов взаимодействия Li, K, Na с изучаемыми наносистемами приведены в таблице 14. Полученные значения основных параметров говорят, что, как и в случае с карбоксилированной бороуглеродной нанотрубкой, происходит физическая адсорбция, обусловленная слабым вандерваальсовым взаимодействием.

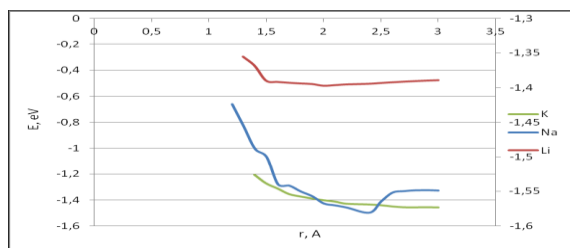


Рис. 31. Профили поверхности потенциальной энергии присоединения к гранично-модифицированной NH_2 группой боросодержащей BC_3 нанотрубке атомов металлов.

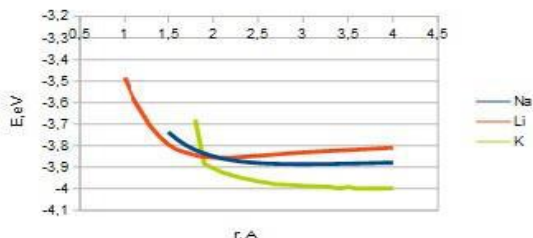


Рис. 32. Профили поверхности потенциальной энергии присоединения атомов металлов к гранично-модифицированной NO_2 группой BC_3 боросодержащей нанотрубке.

Таблица 14. Основные параметры процессов присоединения атомов щелочных металлов к гранично-модифицированным амино- и нитрогруппой углеродным нанотрубкам, содержащим 25 % примесных атомов бора: r_{B3} – дистанция между атомом металла и функциональной группой, на которой происходит взаимодействие, E_{B3} – соответствующее значение энергии системы, отождествляемое с «энергией взаимодействия»

Межатомная связь	r_{B3} , Å	E_{B3} , эВ	Заряд на атомах металлов
Na – O	2,8	3,38	+0,9
Na – H	2,3	1,58	+0,9
K – O	2,6	3,96	+0,9
K – H	1,3	1,71	+0,9
Li – O	2,1	3,85	+0,6
Li – H	2,0	1,39	+0,6

Проведенные квантово-химические расчеты и модельные эксперименты показали возможность создания высокоэффективных наносенсоров на основе гранично-модифицированных амино и нитрогруппой углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора. По своим проводящим свойствам полученный наносенсор относится к полупроводникам.

При сопоставлении сенсорной активности углеродных и боросодержащих нанотрубок, модифицированных аминной и нитрогруппами, было установлено, что внедрение замещающих атомов бора положительно влияет на сенсорные свойства нанотрубки, модифицированной нитрогруппой, поскольку внедрение примесных атомов бора увеличивает расстояние взаимодействия и энергию, что говорит о большей эффективности таких наносенсоров. При изучении взаимодействия атомов металлов с аминогруппой оказалось, что при введении примесных атомов бора уменьшается расстояние взаимодействия, что может приводить к большей трудоемкости обнаружения металлов, а также уменьшается энергия взаимодействия, что говорит о меньшей эффективности наносенсоров на ее основе. Таким образом, сенсорные наносистемы на основе углеродных боросодержащих нанотрубок, модифицированных нитрогруппой, являются более предпочтительными по сравнению со случаем модификации аминогруппой.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время существует множество способов получать наноматериалы с заданными свойствами. Для корректного проведения модельных экспериментов были выстроены модели боросодержащих нанотрубок и нанослоев, содержащих различное содержание примеси, которые занесены в соответствующие базы данных. Помимо этого, для подбора корректных условий проведения эксперимента проводилось сравнение различных методов исследования –

полуэмпирический MNDO, теория функционала плотности, различные кластерные модели – ионно-встроенный ковалентно-циклический и молекулярный кластеры, а также работа с подбором функционала. Итогом проведенных действий по выстраиванию алгоритма проведения модельного эксперимента стал выбор определенных параметров в рамках теории функционала плотности, а именно – функционал B3LYP и базис 6-31G, которые наилучшим способом позволяют описать изучаемые бороуглеродные наносистемы. Отдельные результаты диссертации также проверялись и другими методами, о чем присутствует указание в соответствующих разделах. Вывод о достоверности используемой модели продиктован тем, что ряд результатов находится в хорошем согласии с результатами экспериментальных исследований, что позволяет использовать предложенные алгоритмы для прогнозирования путем квантово-химических расчетов других свойств изучаемых наноматериалов. Проведенные исследования впервые показывают системные изменения электронно-энергетического строения и физико-химических параметров, таких как ширина запрещенной зоны, энергии сорбционного и сенсорного взаимодействия, зарядовое состояние, показатель преломления, высота потенциального барьера при реализации ионной проводимости и интеркалирования в нанослоях и нанотрубках, при добавлении в них легирующих атомов бора. Впервые в рамках предложенных моделей изучены тубулярные и планарные углеродные наноструктуры, содержащие 15% примесных атомов бора. Проведенные исследования позволяют прогнозировать использование и управления свойствами боросодержащих углеродных наноструктур при создании фильтров, датчиков, нанопроводов, газовых хранилищ.

ВЫВОДЫ:

1. Установлено, что замещение 50 % атомов углерода однослойных углеродных нанотрубок типа зигзаг примесными атомами бора приводит к стабильности ширины запрещенной щели так называемых ВС нанотрубок, не зависящей от их диаметра, обеспечивая полупроводящий характер их свойств (они являются узкощелевыми полупроводниками), в отличие от чисто углеродных НТ, для которых ширина щели уменьшается при увеличении их диаметра. Замещение 25 % атомов углерода атомами бора обнаружило, что такие ВС₃ нанотрубки по своим свойствам становятся ближе к чистым углеродным нанотрубкам в случае атомного упорядочения вида А и показывают независимость электронного строения от диаметра, как и нанотрубки с содержанием бора и углерода в равных концентрациях для вида Б. Углеродные нанотрубки, содержащие в каждом гексагоне один замещающий атом бора (так называемые нанотрубки ВС₅), являются узкощелевыми полупроводниками или полуметаллами. Анализ изменения ширины запрещенной щели от диаметра показал их отличие как от нанотрубок ВС₃ вида А, в которых наблюдается уменьшение ΔE_g с увеличением диаметра, так и от ВС нанотрубок и ВС₃ нанотрубок вида Б, в которых данная зависимость отсутствует, а именно, в ВС₅ нанотрубках зависимость ширины запрещенной щели от диаметра тубулена имеет периодический характер. Немонотонный характер зависимости ширины запрещенной зоны от диаметра может быть объяснен тем, что в данной периодической структуре атомы углерода фактически разделены борными кольцами в гексагонах, что приводит к изменению перераспределения электронной плотности. Итак, установлено, что нанотрубки (п, п) являются диэлектриками, а боросодержащие нанотрубки (п, 0) - узкощелевыми полупроводниками. При этом при концентрации примесных атомов бора менее 25% происходит увеличение ширины запрещенной щели. При достижении равновесной концентрации атомов бора и углерода происходит схлопывание энергетической щели, которая становится практически нулевой. Таким образом, впервые теоретически доказана возможность управления проводимостью нанотрубок введением различного количества (в процентном эквиваленте) атомов бора.

2. Установлено, что при появлении на поверхности углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора, вакансионного дефекта происходит изменение ширины запрещенной щели системы по сравнению с бездефектными тубулярными структурами. То есть управление сорбционными и проводящими свойствами возможно не только за счет различных концентраций

примесных атомов бора, но и при изменении их взаимной ориентации с атомами углерода на поверхности нанотрубки. Анализ механизмов миграции вакансий по поверхности нанотрубок показал, что их перемещение может быть отождествлено с так называемой активационной проводимостью ввиду перераспределения электронной плотности и приобретением соседними атомами положительных и отрицательных зарядов (то есть движение вакансий можно отождествить с перемещением ионов В или С по поверхности нанотрубки), причем наиболее эффективно активационная проводимость будет реализовываться в BC_3 нанотрубках вида А. Температурная зависимость относительной активационной проводимости инвариантна к наличию или отсутствию примесных атомов бора. Обнаруженное уменьшение значений энергии активации процесса для бороуглеродных нанотрубок по сравнению с чисто углеродными НТ свидетельствует, что с помощью введения примесных атомов можно сделать процесс энергетически более выгодным, а, следовательно, и более вероятным.

3. Модельный эксперимент показал, что присоединение атома Н к углеродной нанотрубке в присутствии примесных атомов В происходит более эффективно, чем на чисто углеродной трубке. Расположение адсорбционного центра вблизи атомов бора увеличивает вероятность адсорбции. Таким образом, введение замещающих атомов бора в УНТ приводит к увеличению эффективности процесса адсорбции, а намеренное управление их локализацией может повысить вероятность присоединения атомов водорода к необходимым участкам нанотрубки.

4. Адсорбция атомарного кислорода на поверхности боросодержащих BC_3 нанотрубок реализуется для всех рассмотренных вариантов расположения атома О относительно поверхности НТ, в отличие от аналогичных процессов в чисто углеродных нанотрубках, для которых существуют лишь выборочные позиции адсорбции кислорода. Таким образом, допирование УНТ атомами бора в процентном соотношении 1:4 приводит к большей эффективности процесса оксидирования нанотрубок. Однако необходимо контролировать распределение атомов В в нанотрубке, так как неравномерная локализация атомов бора в НТ вида Б оказывает негативное влияние на протекание процесса адсорбции, о чем свидетельствует отсутствие минимумов энергии на потенциальных кривых взаимодействия кислорода с такими нанотрубками.

5. Сравнительный анализ процессов адсорбции атомарного хлора на внешнюю поверхность углеродных и бороуглеродных нанотрубок обнаружил, что углеродные нанотрубки являются более эффективными адсорбентами. При присоединении Cl к боросодержащим нанотрубкам появляется потенциальный барьер. Наиболее вероятным является механизм присоединения атома хлора к середине связи между атомами бора.

6. Анализ внутреннего заполнения бороуглеродных нанотрубок газовыми атомами показал, что наличие замещающих примесных атомов бора оказывает положительное влияние на данный процесс. Это выражается в уменьшении высоты потенциального барьера, приводящего к увеличению вероятности проникновения атомов в полость НТ. Наиболее предпочтительными для внутреннего заполнения капиллярным методом являются углеродные нанотрубки типа "зигзаг", а для заполнения методом просачивания - боросодержащие нанотрубки "зигзаг" видов А и Б. Внутреннее заполнение через открытый торец боросодержащих нанотрубок типа "кресло" всеми рассмотренными атомами газов происходит с преодолением потенциального барьера, находящегося на границе НТ. Стоит отметить, что заполнение чисто углеродных нанотрубок происходит более эффективно по сравнению с НТ, допированных атомами бора, что может быть объяснено кулоновским притяжением между атомами газовой фазы и заряженными атомами поверхности бороуглеродных нанотрубок.

7. Доказана возможность образования стабильных комплексов при сорбции атомов металлов на внешнюю поверхность углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора. На поверхность BC_5 нанотрубок наиболее эффективно адсорбируется атом лития при приближении к атому бора, на поверхность BC_3 нанотрубок вида А – литий при приближении к атому бора, для BC_3 нанотрубок вида Б – калий при приближении к атому бора. Для BC_3 нанотрубок также лучше всех адсорбируется атом калия, при этом локализация над

поверхностью НТ не имеет большого значения (с энергетической точки зрения). Наибольшее сужение запрещенной щели происходит для BC_3 нанотрубок обоих видов благодаря вкладам, которые дают 2p-атомные орбитали металлов в валентную зону, поднимая ее потолок, и в зону проводимости, понижая ее дно. Во всех рассмотренных процессах имел место перенос электронной плотности от атомов металлов к атомам поверхности нанотрубки, что говорит о появлении на ее поверхности дополнительных носителей зарядов. Таким образом, введение в углеродные нанотрубки примесных атомов бора приводит к изменению электронно-энергетических свойств нанокompозита и позволяет точно локализовать участки присоединения атомов металлов, что может быть крайне важно при проектировании и создании наноэлектронных устройств.

8. Исследование механизмов внутреннего заполнения боросодержащих нанотрубок атомами металлов показало, что при малых содержаниях примесных атомов бора (BC_5 -нанотрубки) наблюдается более эффективное заполнение нанотрубок, чем для концентрации атомов бора 25%. При этом механизм заполнения нанотрубок выглядит фактически во всех случаях тождественно – при внедрении в полость нанотрубки атом преодолевает потенциальный барьер, затем достигает точки с минимальной энергией на расстоянии интеркаляции, а после этого находится еще один барьер, преодоление которого уже энергетически невыгодно. При этом для BC_5 нанотрубок наблюдается фактически «всасывание» атомов металлов внутрь без преодоления барьера. В случае K и Li происходит стабилизация атомов металлов приблизительно посередине первого ряда гексагонов нанотрубки, что может быть объяснено возрастанием сил притяжения между атомами, которые не позволяют металлу двигаться дальше и фиксируют его в равновесном состоянии. Атом натрия преодолевает всю нанотрубку типа BC_5 без потенциальных барьеров.

Анализ зарядового распределения установил, что при взаимодействии боросодержащих нанотрубок с атомами металлов происходит перенос электронной плотности от них на атомы нанотрубки, что приводит к появлению дополнительных носителей зарядов. При интеркалировании атомов металлов происходит сужение запрещенной щели для BC_3 нанотрубок, что позволяет прогнозировать эффективное использование углеродных нанотрубок с большой концентрацией примесных атомов бора для создания нанопроводов за счет появления в них отличных от чистых наноструктур проводящих свойств.

Качественно механизмы интеркалирования углеродных и бороуглеродных нанотрубок атомами металлов подобны, но имеются количественные различия. Так, при малых концентрациях атомов бора (BC_5 нанотрубки) величина потенциального барьера мала, как и для чистых УНТ. При увеличении концентрации наблюдается увеличение высоты потенциального барьера. Полная металлизация, как в случае интеркалирования атомов калия в полость УНТ, для нанотрубок с примесными атомами бора не наблюдалась, они всегда сохраняли свои полупроводниковые свойства. Увеличение концентрации атомов В приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны нанокompозита. Таким образом, при интеркалировании атомами металлов углеродных нанотрубок с примесными атомами бора последние влияют не только на эффективность процесса (изменение высоты потенциального барьера), но и на проводящие свойства исследуемого нанокompозита, что проявляется уменьшением ширины запрещенной зоны с увеличением примесных атомов бора. Это существенный вывод, позволяющий предложить боросодержащие нанотрубки в качестве материалов для нанопроводов, в которых возможно задавать значение проводимости или менять ее без введения в схему дополнительных узлов.

9. При регулярном модифицировании BC_3 нанотрубок атомами металлов происходит существенное уменьшение ширины запрещенной щели, что объясняется появлением дополнительных уровней в зоне проводимости, которые формируются атомными орбиталями металлов. При образовании системы «нанотрубка - металлическая сверхрешетка» зона проводимости расщепляется на уровни с широкими интервалами запрещенных значений. Заряды на атомах сверхрешетки распределены так, что подтверждается перенесение электронной плотности от металлов на BC_3 -нанотрубку, приводящее к увеличению числа носителей в

тубуленах и возникновению полуметаллических свойств у полупроводниковых трубок (8, 0). Насыщение внешней поверхности бороуглеродной BC_3 нанотрубки (8, 0) атомами щелочных металлов приводит к внешней «металлизации» трубки, возникновению переходов «полупроводник - металл» в полупроводниковом тубулоне. Схожая картина наблюдается и для чисто углеродных нанотрубок, в которых появление металлической сверхрешетки приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и появлению у металлофазных нанокомпозитов металлической проводимости. Это позволяет эффективно использовать для создания на их основе материалов с различными типами проводимости, например, конденсаторов или наноэлектронных микросхем, в которых возможно контролировать распределение электронной плотности или движение потока частиц между слоями и внутри них.

10. Сравнение величин энергетической щели для графеновых слоев, содержащих различное количество примесных замещающих атомов бора, показало, что примесные атомы вызывают увеличение значения ΔE_g , а сами рассматриваемые наноматериалы относятся к полупроводникам. Данная величина оказалась инвариантна к типу упорядоченности В и С атомов в нанослое. Таким образом, путем внедрения примесей атомов бора возможно управлять проводящими свойствами углеродных нанослоев: с ростом содержания атомов бора в нанослое увеличивается ширина запрещенной щели.

11. Впервые исследован механизм перемещения вакансионного дефекта по поверхности слоев графена с различным содержанием примесных атомов бора для различных вариантов расположения вакансионных дефектов (на месте атома С или В слоя), приводящих к возникновению положительно заряженного (при удалении атома углерода) и отрицательно заряженного (при удалении атома бора) иона. При движении вакансии от атома углерода к атому бора по поверхности B_3C нанослоя наблюдается высокий потенциальный барьер - 8 эВ. Во всех остальных случаях введение замещающих атомов бора оказывает положительное влияние на процесс миграции: высота потенциального барьера уменьшается до нуля в случае, когда концентрация примесных атомов бора превышает 25 %. При меньшей концентрации атомов В наблюдается потенциальный барьер для любого из рассмотренных путей миграции вакансии. Безбарьерное перемещение вакансии по поверхности нанослоя может быть объяснено тем, что из-за смешанного бороуглеродного состава возникает перераспределение электронной плотности, которая сконцентрирована у атомов углерода. Такие области могут создавать локальные поля, которые будут притягивать или отталкивать вакансию в зависимости от знака заряда на атоме, способствуя эффективному ее перемещению. Таким образом, внедрение примесных атомов бора в углеродные нанослои приводит к улучшению проводящих свойств при реализации активационной проводимости.

12. Результаты компьютерного моделирования процессов взаимодействия углекислого газа с немодифицированными бороуглеродными BC_5 нанотрубками и с модифицированными карбоксильной группой показали, что адсорбция молекулы углекислого газа возможна при ее расположении над атомами бора или углерода поверхности, причем при присоединении молекулы к немодифицированной нанотрубке величина энергии адсорбции во обоих случаях больше, чем при контакте с модифицированной наноструктурой. При присоединении к поверхности нанотрубки молекулы углекислого газа наблюдалось изменение ширины запрещенной щели системы. Таким образом, в целях использования углеродных нанотрубок в противопожарных устройствах для идентификации углекислого газа достаточно лишь модифицировать их примесными атомами бора без введения дополнительных функциональных групп. Функционирование датчиков основано на адсорбции молекул CO_2 с последующим детектированием, возможным благодаря изменению проводящих свойств нанообъектов.

13. Карбоксилированные бороуглеродные нанотрубки, содержащие различные количества примесных замещающих атомов бора, могут быть успешно использованы в качестве компонентов сенсорных устройств многократного использования для детектирования щелочных металлов. Возможности успешного детектирования металла способствует факт переноса электронной плотности с атомов металла на сенсорную наносистему. Это обстоятельство порождает увеличение носителей заряда в системе «карбоксилированная бороуглеродная

нанотрубка – атом металла», и, в свою очередь, приводит к изменению электронных или проводящих свойств. Селективность описанных сенсорных наносистем будет обеспечиваться за счет различных энергий взаимодействия между карбоксилированными бороуглеродными нанотрубками и атомами металлов.

14. Построена модель нанотрубки, содержащей 15% примесных атомов бора в углеродной нанотрубки, и проведено сравнение сенсорной активности углеродных и бороуглеродных нанотрубок, содержащих 25 и 50 % бора, модифицированных аминной и нитрогруппами. Установлено положительное влияние борной примеси на сенсорные свойства нанотрубки, модифицированной нитрогруппой: увеличиваются расстояние и энергия взаимодействия, что говорит о большей эффективности таких активных материалов наносенсоров. Модифицирование аминогруппой уменьшает эти параметры, что говорит о меньшей эффективности таких систем. Таким образом, системы на основе углеродных боросодержащих нанотрубок, модифицированные нитрогруппой, являются более предпочтительными для использования в качестве активных элементов сенсорных устройств по сравнению с бороуглеродными нанотрубками, модифицированными аминогруппой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu, K. Electrical transport in doped multiwalled carbon nanotubes / K. Liu, Ph. Avouris, R. Martel, W.K. Hsu // *Phys Rev B*. – 2001. – V. 63. – P. 161404-4
2. Wei, B. Electrical transport in pure and boron-doped carbon nanotubes / B. Wei, R. Spolenak, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, E. Arzt // *Appl Phys Lett*. – 1999. – V. 74. – P. 3149–51
3. Satishkumar, B.C. Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications / B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, K.R. Harikumar, J.P. Zhang, A.K. Cheetham, C.N. Rao // *Chem. Phys. Lett.* - 1999. - V. 300. - P. 473.
4. Hsu, W. K. Boron-doping effects in carbon nanotubes / W.K. Hsu, S. Firth, P. Redlich, M. Terrones, H. Terrones, Y.Q. Zhu, D. R. M. Walton // *Journal of Materials Chemistry*. – 2000. – V. 10. - № 6. – P. 1425-1429
5. Sankaran, M. Hydrogen storage in boron substituted carbon nanotubes / M. Sankaran, B. Viswanathan // *Carbon*. – 2007. – V. 45. – P. 1628-35
6. Bin, W. Preparation and oxidation resistance of B₂O₃-coated boron-modified carbon foams / W. Bin, H. Li, Y. Zhang, W. Qian // *Trans Nonferrous Metals Soc China*. – 2013. – V. 23. – P. 2123-8
7. Cheng, Y. Boron doped multiwalled carbon nanotubes as catalysts for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction in alkaline media / Y. Cheng, Y. Tian, X. Fan, J. Liu, C. Yan // *Electrochim Acta*. – 2014. – V. 143. – P. 291-6
8. Das, T. Nature of the Pd–CNT interaction in Pd nanoparticles dispersed on multi-walled carbon nanotubes and its implications in hydrogen storage properties / T. Das, S. Banerjee, K. Dasgupta, J.B. Joshi, V. Sudarsan // *RSC Adv*. – 2015. – V. 5. – P. 41468-74.
9. Sharma, A. In-situ nitrogen doping in carbon nanotubes using a fluidized bed reactor and hydrogen storage behavior of the doped nanotubes / A. Sharma, K. Dasgupta, S. Banerjee, A. Patwardhan, D. Srivastava, J.B. Joshi // *Int J Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – P. 10047-56.
10. Chen, L. Facile synthesis and hydrogen storage application of nitrogen-doped carbon nanotubes with bamboo-like structure / L. Chen, K. Xia, L. Huang, L. Li, L. Pei, S. Fei // *Int J Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – P. 3297-303.
11. Jana, D. Ab-initio calculation of electronic and optical properties of nitrogen and boron doped graphene nanosheet / P. Nath, S. Chowdhury, D. Sanyal, D. Jana // *Carbon*. – 2014. – V. 73. – p. 275-282

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

По материалам диссертации опубликованы **100** научных работ, среди них **52** статьи входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования из Перечня ВАК РФ, из которых **41** в международных базах данных Scopus/Web of Science, в том числе:

1. Борознин, С.В. Адсорбция легких атомов на поверхности борных нанотрубок / **С.В. Борознин**, И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова, А.Ю. Степанова // Технология металлов. – 2010. - № 10. - С.25 – 29 (БАК).
2. Борознин, С.В. Нанопровода на основе интеркалированных атомами легких и переходных металлов углеродных нанотрубок / Е.В. Прокофьева, Н.П. Запороцкова, О.Ю. Прокофьева, **С.В. Борознин**, И.В. Запороцкова // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2010. – Т. 13. - № 4. - С. 87-95 (БАК).
3. Борознин, С.В. Процессы оксидирования борсодержащих нанотрубок / **С.В. Борознин**, И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова, А.Ю. Степанова, Е.В. Прокофьева // Технология металлов. – 2011. – № 6. - С.17 – 21 (БАК).
4. Boroznin, S.V. Research of oxidation processes of boron-carbon nanotubes / **S.V. Boroznin**, I.V. Zaporotskova, E.V. Perevalova // Book of abstract Nanoscience & nanotechnology 2011. - 2011. - P.67-68. (тезис)
5. Boroznin, S.V. Investigation of oxidation in boron-containing nanotubes / **S.V. Boroznin**, I.V. Zaporotskova, E.V. Perevalova // Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2012. – V. 4. - № 11. - P. 1096-1099 (Scopus, WoS)
6. Борознин, С.В. Исследование процесса ионной проводимости ВС3 нанотрубок / **С.В. Борознин**, И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова, Д.И. Поликарпов // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2012. – Т. 19. - № 3. - С.130-137 (БАК).
7. Boroznin, S.V. Structure and Some Properties of boron-carbon nanotubes / **S.V. Boroznin**, I.V. Zaporotskova, E.V. Boroznina, D.I. Polikarpov // 13th International Workshop on Nanotechnology Nanoscience & nanotechnology 2012 – 2012. - P.16 (тезис)
8. Boroznin, S.V. Adsorption of atomic hydrogen on the surface of the boron-carbon nanotubes / **S.V. Boroznin**, I.V. Zaporotskova, E.V. Boroznina, D.I. Polikarpov // Russian Journal of General Chemistry. – 2013. – V. 83. - № 8. - P. 1580-1585. (Sc, WoS)
9. Boroznin, S.V. Migration processes on the surface of carbon nanotubes with substitute boron atoms / **S.V. Boroznin**, I.V. Zaporotskova, E.V. Boroznina, P.A. Zaporotskov // Book of abstracts International Conference Advanced Carbon Nanostructures. - 2013. - P.106. (тезис)
10. Борознин, С.В. Транспортные свойства вакансий в борууглеродных ВС3 нанотрубках / **С.В. Борознин**, И.В. Запороцкова, Е.В. Борознина, Д.И. Поликарпов, А.А. Крутойров // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2013. - Т.16. - №2. С. 14-18 (БАК).
11. Boroznin, S.V. Vacancy Transport Properties in Boron–Carbon BC3 Nanotubes / **S.V. Boroznin**, I.V. Zaporotskova, Boroznina E.V., Polikarpov D.I. // Nanoscience and Nanotechnology Letters – 2013. - V. 5, № 11. - p. 1164-1168 (Sc, WoS).
12. Boroznin, S.V. Hydrogenation of Boron-Carbon nanotubes / **S.V. Boroznin**, I.V. Zaporotskova, E.V. Boroznina, D.I. Polikarpov, N.P. Polikarpova // Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2013. – V. 5. - № 11. - P. 1195-1200 (Sc, WoS)
13. Boroznin, S.V. Migration processes on the surface of carbon nanotubes with substitute boron atoms / **S.V. Boroznin**, E.V. Boroznina, I.V. Zaporotskova, P.A. Zaporotskov, O.A. Davletova // Nanosystems: physics chemistry mathematics. - 2014. - V 5. - № 1. - P. 107-112. (Sc, WoS, БАК)
14. Boroznin, S.V. Boron-carbon nanotube modification using alkaline metal atoms / **S.V. Boroznin**, E.V. Boroznina, I.V. Zaporotskova, N.P. Polikarpova // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2014. – V. 6. – № 3. – P. 03006. (Sc, WoS)

15. Boroznin, S.V. About using carbon nanotubes with amino group modification as sensors / N.P. Polikarpova, I.V. Zaporotskova, **S.V. Boroznin**, P.A. Zaporotskov // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2015. – V. 7. - № 4. – P. 04089 (Sc)
16. Борознин, С.В. Квантовохимический анализ взаимодействия атомарного водорода с борными нанотрубками различных структурных модификаций / **С.В. Борознин**, И.В. Запороцкова, Д.И. Поликарпов, Н.П. Поликарпова // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. - 2015. - Т. 18. - № 1. - С. 44-49 (БАК)
17. Boroznin, S.V. The adsorption of a hydrogen atom on the two types of boron sheets surface / E.V. Boroznina, N.N. Borkhoeva, **S.V. Boroznin** // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – V. 586, №1. – P. 012007 (Sc)
18. Boroznin, S. Investigation of the gas atoms interaction with BC nanotube / **S. Boroznin**, I. Shanaev, I. Zaporotskova, N. Polikarpova // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2015. – V. 7. - № 4. – P. 04060. (Sc)
19. Борознин, С.В. О взаимодействии бороуглеродных нанотрубок с металлами / **С.В. Борознин**, Н.П. Поликарпова, П.А. Запороцков, И.В. Запороцкова // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2015. - т. 18. - № 2. - С. 20-24 (БАК)
20. Boroznin, S.V. Kvantovohimicheskii analiz vzaimodeistvia atomarnogo vodoroda s bornimi nanotrubkami razlichnih strukturnih modifikatsii [quantum chemical analysis of the interaction of atomic hydrogen with boron nanotubes with different structural modifications] / **S.V. Boroznin**, I.V. Zaporotskova, N.P. Polikarpova, L.V. Kozhitov // Материалы IX Международной конференции «Эффективное использование ресурсов и охрана окружающей среды – ключевые вопросы развития горно-металлургического комплекса» и XII Международной научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». - 2015. -С. 185-191. (тезис)
21. Boroznin, S.V. Research of vacancy defect formation on the surface of two-dimensional boron sheets / E.V. Boroznina, T.A. Zhiganova, **S.V. Boroznin** // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – V. 586. - № 1. – P. 012010 (Sc).
22. Boroznin, S.V. Sorption properties of carbon nanotubes with different concentration of boron impurities / **S.V. Boroznin**, I.V. Zaporotskova, N.P. Polikarpova // Book of abstract 31st European Conference on Surface Science. – 2015. - P. 366. (тезис)
23. Boroznin, S.V. Investigation of the sorption properties of carbon nanotubes with different boron impurity contents / I.V. Zaporotskova, N.P. Polikarpova, **S.V. Boroznin** // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2016. - V. 7. - № 1. P. 93–98. (Scopus, WoS, БАК)
24. Борознин, С.В. Динамика электромагнитных солитонов в системе углеродных нанотрубок. Роль дефектов / **С.В. Борознин**, М.Б. Белоненко, Н.П. Борознина, И.В. Запороцкова // Известия Юго-западного государственного университета. Серия Техника и технологии. - 2016. - № 2 (19). – с. 15 – 25 (БАК)
25. Борознин, С.В. Ионная проводимость бороуглеродных нанотрубок / **С.В. Борознин**, И.В. Запороцкова, Н.П. Борознина // Труды международной научно-практической конференции "Нанотехнологии функциональных материалов". - 2016. - С. 412-419. (тезис)
26. Boroznin, S.V. Research of the Vacancy Migration Process on the Surface of BC Nanolayer / I.V. Zaporotskova, N.P. Boroznina, **S.V. Boroznin** // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. - V. 9. - No 2. – P. 02034-1-02034-4 (Sc)

27. Boroznin, S.V. Comparative analysis of sensor activity of carbon nanotubes modified with functional groups / I.V. Zaporotskova, N.P. Boroznina, **S.V. Boroznin** // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. – V. 9. - №3. – P. 03038-1-03038-4 (Sc)
28. Boroznin, S.V. Comparative analysis of sensor activity of carbon nanotubes modified with functional groups / I.V. Zaporotskova, N.P. Boroznina, **S.V. Boroznin** // Journal of nano- and electronic physics. – 2017. - V. 9. - № 3. - P. 03038-1 - 03038-4 (Sc)
29. Boroznin, S.V. Comparative analysis of sensor activity of carbon nanotubes modified with functional groups / I.V. Zaporotskova, N.P. Boroznina, **S.V. Boroznin** // Journal of nano- and electronic physics. – 2017. - V. 9. - № 3. - P. 03038-1 - 03038-4 (Sc)
30. Борознин, С.В. Особенности электронно-энергетического строения бороуглеродных нанотрубок типа «кресло» / **С.В. Борознин**, И.В. Запороцкова, Н.П. Борознина // В сборнике: Физика и технология наноматериалов и структур. Сборник научных статей 3-й Международной научно-практической конференции. В 2-х томах. Издательство: Закрытое акционерное общество "Университетская книга". – 2017. - С. 213-218. (тезис)
31. Boroznin, S.V. Sensitivity of carboxyl-modified carbon nanotubes to alkaline metals / I.V. Zaporotskova, N.P. Boroznina, **S.V. Boroznin**. // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2018. – V. 9. - № 1. - P. 79–84 (Scopus, WoS, BAK)
32. Boroznin, S.V. On the Practicability of Sensors Based on Surface-Carboxylated Boron–Carbon Nanotubes / I.V. Zaporotskova, **S.V. Boroznin**, L.V. Kozhitov, A.V. Popkova., N.P. Boroznina // Russ. J. Inorg. Chem. – 2019. – V. 64. - № 1. - P. 74-78 (Scopus, WoS, BAK)
33. Boroznin, S.V. Sensors Based on Amino Group Surface-Modified CNTs / N.P. Boroznina, I.V. Zaporotskova, **S.V. Boroznin**, E.S. Dryuchkov // Chemosensors. – 2019. – V. 7. - № 11. – P. 1-7. (Scopus, WoS)
34. Boroznin, S.V. Light Bullets in a Periodically Inhomogeneous Medium of Oriented Carbon Nanotubes in an Optical Cavity / M. B. Belonenko, I.S. Dvuzhilov, Yu.V. Dvuzhilova, **S.V. Boroznin** // Optics and spectroscopy. – 2019. – V. 126. - № 4. - P. 394-399 DOI: 10.1134/S0030400X19040039 (Scopus, WoS, BAK)
35. Boroznin, S.V. Investigation of BC5 nanotube interaction with alkaline metal atoms / **S.V. Boroznin**, D.V. Streltsova, I.V. Zaporotskova // AIP Conference Proceedings. – 2019. - V. 2174. - P. 020011 (Sc)
36. Boroznin, S. Influence of the boron impurities in carbon nanotubes on the atomic and molecular hydrogen sorption processes / **S. Boroznin**, I. Zaporotskova, N. Boroznina, L. Kozhitov, D. Dolgova // World Congress on Recent Advances in Nanotechnology. – 2020. - P. 127-1-127-5 (Sc)
37. Boroznin, S.V. Computer simulation of the sensory interaction of carbon nanotubes with various modifications in relation to alkali metal atoms / I.V. Zaporotskova, N.P. Boroznina, **S.V. Boroznin**, Y.S. Bakhracheva // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2020. – V. 1479. – P. 012092-1-012092-8 (Sc)
38. Boroznin, S. Comparative analysis of sensory activity of carbon nanotubes with boundary modification / N. Boroznina, I. Zaporotskova, **S. Boroznin**, L. Kozhitov, P. Zaporotskov // World Congress on Recent Advances in Nanotechnology. – 2020. – P. 125-1-125-7 (Sc)
39. Boroznin, S.V. Study of interaction of BC_n-type borocarbon nanotubes with alkali metal atoms / I.V. Zaporotskova, **S.V. Boroznin**, N.P. Boroznina, Z.A. Zhitnikov // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2313. – P. 030001 (Sc)

40. Boroznin, S. Investigation of interaction of borocarbon nanotubes with gas phase atoms / **S. Boroznin**, I. Zaporotskova, N. Boroznina, Y. Bakhracheva // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1479. - № 1. – P. 012093. (Sc)
41. Boroznin, S.V. Study of carbon dioxide interaction with modified functional amino group of carbon nanotubes / N.P. Boroznina, A.A. Grechko, I.V. Zaporotskova, **S.V. Boroznin**, P.A. Zaporotskov // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2313. – P. 050004 (Sc)
42. Boroznin, S.V. About the possibility of creating a high-performance sensor based on boron nitride nanotubes / N.P. Boroznina, M.A. Vdovin, I.V. Zaporotskova, **S.V. Boroznin**, P.A. Zaporotskov // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2313. – P. 050005 (Sc)
43. Boroznin, S.V. About the Creation of Sensor of New Firefighting, Devices Based on Nanostructures for Determination of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Components / **S.V. Boroznin**, O.A. Kakorina, I.A. Kakorin, E.S. Dryuchkov // Lecture Notes in Networks and Systems. – 2021. – V. 155. – P. 277-287 (Sc)
44. Boroznin, S.V. Comparative Analysis of the Effectiveness of the Sensory Properties of Carbon Nanotubes When Modifying Their Surface with Boron Atoms. / N.P. Boroznina, **S.V. Boroznin**, I.V. Zaporotskova, P.A. Zaporotskov // Lecture Notes in Networks and Systems. – 2021. – V. 155. – P. 288-296 (Sc)
45. Boroznin, S.V. Features of sorption and sensory interaction of boron-nitride nanotubes with alkali metal atoms / **S.V. Boroznin**, N.P. Boroznina, P.A. Zaporotskov, I.V. Zaporotskova, L.V. Kozhitov // Journal of Physics: Conference Series. - 2021. - V. 1967(1). - p. 012044 (Sc)
46. Boroznin, S.V. About the Creation of Sensor of New Firefighting, Devices Based on Nanostructures for Determination of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Components / **S.V. Boroznin**, O.A. Kakorina, I.A. Kakorin, E.S. Dryuchkov // Lecture Notes in Networks and Systems. – 2021. – V. 155. – P. 277-287 (Sc)
47. Boroznin, S.V. About the Creation of Sensor of New Firefighting, Devices Based on Nanostructures for Determination of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Components / N.P. Boroznina, I.V. Zaporotskova, **S.V. Boroznin** // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – V. 666. - № 2. – p.022012 (Sc)
48. Boroznin, S.V. Study of modification of carbon univariate nanostructures with boron atoms impurities / **S.V. Boroznin**, I.V. Zaporotskova, N.P. Boroznina // Journal of Physics: Conference Series. - 2021. - V. 1967(1). - p. 012045 (Sc)
49. Boroznin, S. V. Nanotechnology: Contribution to inclusive growth in Russia / Zaporotskova, I. V., Boroznina, N. P., **Boroznin, S. V.** // Smart Innovation, Systems and Technologies. – 2022. – 287. – p. 137-149 (Sc)
50. Boroznin, S. V. Carbon nanotubes doped with boron as a basis for two-dimensional photonic crystals / I.V. Zaporotskova, N.P. Boroznina, **S.V. Boroznin**, E.S. Drychkov, Y.V. Butenko, M.B. Belonenko // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. - 2022. - T. 86. № 6. - p. 673-677. (Sc, BAK)
51. Борознин, С.В. Исследование роли примесных атомов бора в металлизации углеродных нанотрубок / **С.В. Борознин** // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. - 2022. - Т. 12. № 1. - С. 159-173 (BAK)
52. Boroznin, S. V. Carbon nanostructures containing boron impurity atoms: synthesis, physicochemical properties and potential applications / **S.V. Boroznin** // Modern Electronic Materials. - 2022. - Т. 8. № 1. – p. 23-42 (BAK)

53. Boroznin, S. V. Carbon nanolayers modified with boron atoms as a basis for devices with ionic conductivity: theoretical study / **S.V. Boroznin** // Journal of Advanced Materials and Technologies. - 2022. - Т. 7. № 2. - p. 97-103 (BAK)
54. Борознин, С.В. Исследование влияния примесных атомов бора на сенсорные свойства углеродных нанотрубок, модифицированных карбоксильной группой / И.В. Запороцкова, Н.П. Борознина, **С.В. Борознин**, Е.С. Дрючков // Материаловедение. - 2022. - № 7. - С. 15-22 (Sc, BAK)
55. Борознин, С.В. О возможности использования углеродных нанотрубок с примесными атомами бора в качестве фильтров для нужд экологии / **С.В. Борознин** // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. - 2022. - Т. 12. № 2. - С. 130-145 (BAK).
56. Борознин, С.В. Углеродные наноструктуры, содержащие примесные атомы бора: особенности получения, физико-химические свойства и возможности применения / **С.В. Борознин** // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. - 2022. - Т. 25. № 1. - С. 64-91 (BAK).
57. Boroznin, S. V. Sensory properties of carbon nanotubes containing impurity boron atoms / I.V. Zaporotskova, **S.V. Boroznin** // Letters on Materials. – 2022. - Т. 12. № 3 (47). – p. 214-218 (Sc, BAK)
58. Борознин, С.В. Механизм адсорбции атомов хлора на бороуглеродных BC_3 трубках типов А и В / И.В. Запороцкова, Н.П. Борознина, **С.В. Борознин**, Е.С. Дрючков // Материаловедение. - 2022. - № 12. - С. 3-6 (Sc, BAK)
59. Борознин, С. В. Интеркалированные атомами металлов углеродные нанотрубки с примесными атомами бора, как базис для создания нанопроводов: теоретические исследования / **С. В. Борознин**, И. В. Запороцкова, П. А. Запороцков, Н. П. Борознина, М. Govindhasamy, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. - 2022. - Т. 25, № 2. - С. 137—145 (BAK)
60. Борознин С.В. Графеновые наноленты, модифицированные примесными атомами бора, как основа для двумерных фотонных кристаллов / И.В. Запороцкова, **С.В. Борознин**, М.Б. Белоненко, Е.С. Дрючков, Ю.В. Бутенко // Известия российской академии наук. Серия физическая. – 2022. – Т. 86, №12. – С. 1704-1707 (BAK)