На правах рукописи (подпись)

Fal

Запороцков Павел Александрович

ПОЛУПРОВОДЯЩИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Специальность: 01.04.10 «Физика полупроводников»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Москва – 2016

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

Научный руководитель: Белоненко Михаил Борисович

доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения Волгоградского государственного университета

Официальные оппоненты: Сучков Сергей Германович

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, руководитель Научнотехнологического центра «Микро- и наноэлектроника» Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского

Дьячков Павел Николаевич доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Института общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова РАН

Ведущая организация: Астраханский государственный университет

Защита диссертации состоится «_27__» октября 2016 г. в 14.30 час. на заседании диссертационного совета Д 212.132.06 в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049 г. Москва, ул. Крымский вал, 3, ауд. К-212.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте по адресу: http://old.misis.ru/science/aspirantura/avotoreferaty-dissertacij

Автореферат разослан «____» сентября 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Доктор физико-математических наук, профессор

Владимир Григорьевич Костишин

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Одним из наиболее уникальных наноматериалов в настоящее время являются углеродные нанотрубки (УНТ), или тубулены. Поразительные механические, электрические и магнитные свойства углеродных нанотрубок [1] обеспечивают их различные применения в науке и технике и стимулируют поиск новых способов их модифицирования с целью получения новых заранее прогнозируемых свойств и характеристик. Одна треть УНТ имеет металлический тип проводимости, а остальные являются полупроводниками. Они имеют высокую поверхностную активность, что позволяет получать различные нанокомпозиты на их основе. Благодаря уникальным сорбционным свойствам нанотрубки являются высокоэффективными адсорбентами [2,3]. Это свойство может обеспечить их использование как биологических или химических сенсоров. Создание композитных систем на основе УНТ, полученных путем модифицирования нанотрубок, решит множество технологических проблем в различных областях: электронике, микросистемной технике, энергетике, инженерии, медицине и т.п. Несмотря на широкие исследования в области создания и изучения композиционных материалов на основе углеродных нанотрубок, систематизация и детализация физико-химических свойств композитов по-прежнему актуальны, имеют научную и практическую значимость ввиду широчайших возможностей, которые открываются при использовании различных способов модифицирования нанотубулярных структур.

В представляемой диссертации основным объектом исследования являются полупроводящие нанотрубные структуры - однослойные углеродные тубулены, модифицированные функциональными группами и отдельными атомами. Мы предполагаем, что модифицирование УНТ может производиться несколькими способами: путем насыщения внешней поверхности различными атомами и молекулами, путем изменения состава и структуры поверхности, путем присоединения функционализирующих групп к границе тубулена. Соответственно, в зависимости от способа модифицирования мы предлагаем выделить несколько классов модифицированных углеродных нанотрубок: 1 – поверхностно-модифицированные УНТ, 2 – структурно-модифицированные УНТ, 3 – гранично-модифицированные УНТ. В диссертационной работе исследованы некоторые способы модифицирования углеродных нанотрубок, относящиеся к классам. И выполнено сравнение свойств и названным электронноэнергетических характеристик полученных модифицированных систем с характеристиками немодифицированных полупроводящих УНТ.

Цель работы: определение основных закономерностей строения, электронно-энергетических характеристик и свойств полупроводящих нанотубулярных систем, полученных способами поверхностного, структурного и граничного модифицирования углеродных нанотрубок, путем анализа механизмов взаимодействия тубуленов с отдельными атомами и модифицирующими группами, выявлением зависимости свойств полупроводящих модифицированных углеродных наносистем от геометрической структуры, наличия дефектов и функционализирующих групп при использовании моделей молекулярного кластера, ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера и методов MNDO и DFT и предсказание на основе выполненных исследований и сравнений со свойствами чистых УНТ новых полезных с точки зрения практического применения свойств модифицированных нанотрубулярных систем.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) изучить способ создания поверхностно-модифицированной нанотрубной системы на основе однослойной углеродной нанотрубки путем насыщения внешней поверхности УНТ атомарным водородом и изучить механизмы миграции протона в такой системе, путем сравнения с характеристиками проводимости борных нанотрубок определить нанотубулярный материал, обладающий лучшей протонной проводимостью;

2) исследовать взаимодействие углеродных нанотрубок с разновалентными оксидами железа для доказательства возможности создания массивов ориентированных УНТ в магнитной жидкости при наложении магнитных полей;

3) исследовать возможность структурного модифицирования однослойных углеродных нанотрубок путем замещения части атомов углерода поверхности на атомы бора с образованием структуры типа BC₃ и изучить сорбционную активность такой системы в отношении атомарного водорода;

4) изучить механизм образования и миграции вакансиионного дефекта на поверхности структурно-модифицированной атомами бора УНТ;

5) изучить особенности взаимодействия структурно-модифицированных боросодержащих углеродных нанотрубок с атомами щелочных металлов, поверхностно насыщающих и интеркалирующих модифицированные наносистемы;

6) изучить влияние гранично-модифицирующих атомов кислорода, гидроксильных и аминных групп на процессы капиллярного заполнения УНТ;

7) исследовать особенности взаимодействия гранично-модифицированных карбоксильной, аминной и нитрогруппами однослойных углеродных нанотрубок с атомами и ионами калия, натрия и лития.

Научная новизна. В диссертации изучено строение и некоторые свойства поверхностно-модифицированных, структурно-модифицированных и гранично-модифицированных УНТ. Впервые получены результаты:

1) Установлено, что в углеродной нанотрубной системе, поверхностномодифицированной атомарным водородом, возможен процесс миграции протона, происходящий путем реализации «эстафетного» или «прыжкового» механизма. Выполнена оценка подвижности протона и сделан вывод о том, что его подвижность на поверхности углеродных нанотрубок сравнима с подвижностью основных носителей типичных полупроводников.

2) Теоретически доказана и экспериментально подтверждена возможность поверхностного модифицирования однослойных углеродных нанотрубок путем адсорбционного взаимодействия с оксидами железа FeO, Fe_2O_3 и комплексом этих оксидов Fe_3O_4 , что может обеспечить создание ориентированного массива нанотрубок, находящихся в магнитной жидкости, при воздействии постоянного магнитного поля. 3) Доказана возможность структурного модифицирования углеродных нанотрубок путем замещения части атомов углерода поверхности атомами бора и образование структурно-модифицированных бороуглеродных нанотруб двух типов (А и Б) взаимной ориентации атомов бора и углерода, относящихся по типу проводимости к узкощелевым полупроводникам.

4) Исследована внешняя адсорбция атома водорода на поверхности структурно-модифицированных однослойных углеродных нанотрубок с замещающими атомами бора вариантов А и Б и на основе выполненного анализа сделан вывод, что более эффективным адсорбентом атомарного водорода являются немодифицированные углеродные нанотрубки, т.е. наличие замещающих атомов бора в структуре УНТ уменьшают активность структурно-модифицированных систем в отношении атома Н.

5) Изучены механизмы образования и миграции вакансии на поверхности структурно-модифицированных бороуглеродных нанотруб и обнаружено появление положительных и отрицательных зарядов на атомах В и С, расположенных вблизи дефекта, это позволяет считать, что движение вакансии есть перемещение ионов бора или углерода по поверхности трубки.

6) Исследован процесс присоединения к внешней поверхности и внедрения в полость бороуглеродных нанотрубок атомов щелочных металлов и доказано, что поверхностное и внутреннее насыщение структурно-модифицированных бороуглеродных нанотрубок атомами металлов приводит к внешней и внутренней металлизации полупроводникового бороуглеродного тубулена.

7) Доказано, что граничное модифицирование углеродных нанотрубок функциональными группами О, ОН и NH₂ положительно влияет на процесс капиллярного внедрения Н в полость трубок: в этих случаях внедрение происходит безбарьерно, в отличие от случая немодифицированных УНТ, для проникновения в полость которых атому Н необходимо преодолевать потенциальные барьеры.

8) Определены механизмы получения зондов на основе УНТ, граничномодифицированных карбоксильной, аминной и нитрогруппами, доказана чувствительность таких наносистем к атомам и ионам лития, калия и натрия и установлено, что зонд на основе гранично-модифицированной УНТ может быть неоднократно использован для обнаружения этих веществ без разрушения из-за слабого вандерваальсового взаимодействия.

Достоверность основных положений и выводов диссертации обеспечена использованием корректных математических моделей и расчетных полуэмпирических и неэмпирических схем MNDO и DFT.

Научно-практическое значение. Результаты диссертационной работы вносят вклад в фундаментальные исследования полупроводящих нанотрубных структур и могут быть полезны для стимулирования экспериментов, опирающихся на теоретические выводы, для синтеза новых полупроводниковых модифицированных материалов и определения их роли в решении народнохозяйственных задач.

Положения, выносимые на защиту:

1. Поверхностно-модифицированные атомарным водородом углеродные нанотрубки могут быть отнесены к классу материалов с протонной проводимостью, причем подвижность протонов на поверхности УНТ сравнима с подвижностью основных носителей типичных полупроводников.

2. Поверхностное модифицирование углеродных нанотрубок разновалентными оксидами железа обеспечивает создание упорядоченного массива нанотруб в магнитной жидкости.

3. Наличие замещающих атомов бора в структурно-модифицированных углеродных нанотрубках уменьшает активность таких модифицированных систем в отношении атомарного водорода, а вакансионный дефект на их поверхности, вызывающий появление зарядов на атомах, локализованных вблизи вакансии, позволяет говорить об ионной проводимости структурно-модифицированных бороуглеродных тубуленов.

4. Поверхностное и внутреннее насыщение структурно-модифицированных бороуглеродных нанотрубок атомами щелочных металлов приводит к внешней и внутренней металлизации трубки и появлению переходов «металл - полупроводник» в полупроводниковом бороуглеродном тубулене.

5. Граничное модифицирование углеродных нанотрубок функциональными группами О, ОН и NH₂ активизирует процесс капиллярного внедрения атомарного водорода в полость трубок по сравнению с немодифицированными УНТ.

6. Возможно создание сенсорных зондов многократного использования на основе углеродных нанотруб, гранично-модифицированных карбоксильной, аминной или нитрогруппами, обладающих активностью в отношении атомов и ионов щелочных металлов.

Авторский вклад. Автор участвовал в моделировании систем и процессов в них, выполнении теоретических исследований, написании тезисов и статей. Основные положения диссертации опубликованы в соавторстве с членами коллектива Научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» ВолГУ и научным руководителем проф. М.Б. Белоненко.

Апробация результатов. Основные результаты были представлены на российских и международных конференциях: «Фуллерены и атомные кластеры» (2005, 2007, 2009, 2011, г. Санкт-Петербург); «Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области» (2008, г. Волгоград); «Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и наноэлектроники» (2007, г. Саратов), «Нанонаука и нанотехнологии» (2012, 2015, г. Фраскати, Италия); «Европейский полимерный конгресс» (2012, г. Пиза, Италия); «Перспективные углеродные наноструктуры» (2013, 2015, г. Санкт-Петербург); «Международный Вакуумный Конгресс» (2013, г. Париж, Франция); «Перспективные технологии, приборы и аналитические системы для науки материалов и наноматериалов» (2013, г. Алматы, Казахстан, 2015, г. Усть-Каменогорск, Казахстан, 2016, г. Курск, Россия), Европейской конференции по поверхностной науке (2015, г. Барселона, Испания), «Современная химическая физика» (2015, г. Туапсе), «Физика и технология наноматериалов» (2015, г. Курск), а также на конференциях и научных семинарах ВолГУ.

Полученные в работе результаты использовались при выполнении следующих проектов: ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы» (2009–2011); Государственный контракт с Администрацией Волгоградской области (2009), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы» (2012-2013), Государственный заказ Министерства образования и науки № 3.2067.2011 (2012-2014), Государственный заказ Министерства образования и науки № 252 (2015-2016).

Публикации.

По рассматриваемым в диссертации вопросам опубликовано 40 научных работ, в том числе 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК, в том числе 2 статьи в зарубежных журналах, включенных в базы SCOPUS и Web of Science, и 1 статья в журнале, входящем в российскую базу цитирования на платформе Web of Science (Russian Science Citation Index).

Структура и объем работы.

В состав диссертационной работы входит ВВЕДЕНИЕ, Главы 1 - 5, ВЫ-ВОДЫ, СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ из 142 наименований. Работа содержит 123 страницы основного текста, 39 рисунков и 16 таблиц.

Основное содержание работы

Во **ВВЕДЕНИИ** обосновывается актуальность выполненной работы, сформулирована цель и задачи, требующие решения, научная новизна и практическая ценность диссертации, приведены выносимые на защиту положения, изложено краткое содержание работы.

В Главе 1 представлены результаты публикаций, в которых описаны строение и некоторые характерные и уникальные свойства углеродных нанотрубок. Озвучены вопросы, не имеющие решения до настоящего времени и определяющие целесообразность проведения дальнейших исследований нанотубулярных структур и поисков методов и способов прогнозированного изменения свойств и характеристик углеродных тубуленов.

В Главе 2 описаны модели и расчетные методы, использованные при выполнении диссертационной работы для описания модифицированных нанотрубных систем, изучения особенностей их электронно-энергетической структуры и свойств. Обоснован выбор модели молекулярного кластера (МК) для изучения локальных явлений в наносистемах, к которым относятся рассматриваемые явления адсорбционного взаимодействия и одиночные дефекты структуры. Описаны особенности модели ионно-встроенного ковалентноциклического кластера, примененной в рамках схемы MNDO. Приведены основные положения теории функционала плотности.

В **Главе 3** диссертации приведены результаты изучения поверхностномодифицированных углеродных нанотрубок типов (n, n) и (n, 0).

В разделе 3.1 представлены результаты исследования особенностей поверхностного модифицирования УНТ атомарным водородом при его адсорбции, приводящей к перераспределению электронной плотности в системе и возникновению протона, который при создании необходимых условий (например, разности потенциалов на концах трубки) может двигаться по поверхности

УНТ (протонная проводимость нанотрубок). Изучены механизмы миграции протона по поверхности УНТ типа (6, 6), МК которой с Н⁺ представлен на рис. 1, и трубок типов (6, 0) и (8, 0). Рассмотрены два способа движения H⁺: I -«прыжковый», заключающийся в движении протона от одного атома углерода поверхности до другого атома С над двумя следующими друг за другом углеродными гексагонами для трубок (n, n) или от одного атома С до другого через центр гексагона для трубок (n, 0) (путь I, рис. 2); II - «эстафетный», заключающийся в движении протона от одного атома С до другого вдоль связи С - С (путь II, рис. 2). Проведенные расчеты, выполненные с использованием модели МК и схемы MNDO, позволили построить энергетические кривые, иллюстрирующие процесс миграции протона для двух способов движения (рис. 3). Процесс перемещения моделировался изменением координаты движения (расстояние между Н⁺ и местом конечного стационарного состояния протона на поверхности тубулена) на величину $\Delta R = 0.01$ Å (шаг процесса). Нулем энергии считалась энергия начального состояния системы. На всех кривых имеются максимумы - потенциальные барьеры, которые необходимо преодолеть протону при движении. Для трубки (6, 6) при движении по пути I высота барьера оказалась равной 1,40 эВ, а для пути II - 1,34 эВ. То есть движение H⁺ по пути II более предпочтительно, чем движение по пути І. Но так как разность энергий невелика, то вероятны оба способа движения. Для нанотрубки (6, 0) высота барьера, который надо преодолеть на пути I, равна 3,44 эВ, а для движения по пути II – 0,48 эВ. То есть миграция H⁺ по пути II также более предпочтительна. Для трубки (8, 0) величина барьера на пути I равна 3,34 эВ, а на пути II - 0,83 эВ. Следовательно, движение H⁺ по пути II также более выгодно.

Таким образом, для УНТ типа «zig-zag» более вероятным является перемещение протона по поверхности эстафетным способом, а для «arm-chair» более предпочтителен прыжковый способ движения. В результате поверхностной модификации УНТ водородом может быть создана композитная гидридная структура, в которой вероятно наличие протонной проводимости.





Рис. 1. Молекулярный кластер нанотрубки (6, 6) с протоном.

Рис. 2. Способы движения протона по поверхности нанотруб: a) (n, n) типа, б) (n, 0) типа.

Была выполнена оценка скорости протона с использованием выражения:

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

здесь n – концентрация протонов, m - масса протона, α – доля частиц с энергией, достаточной для преодоления барьера классическим способом:

$$\alpha = \exp\left(-\frac{E_{a\kappa m}}{kT}\right),\tag{2}$$

где Е_{акт} – величина барьера. Расчеты выполняли при условии, что температура водорода T = 1000 К. Результаты расчетов приведены в таблице 1.



Рис. 3. Энергетические кривые процесса миграции протона по поверхности нанотруб: a) (6, 6): line 1 - путь I; без номера - путь II; б) (6, 0): line 1 - путь I, line 2 - путь II; (8, 0): line 3 - путь I, без номера - путь II.

Далее была выполнена оценка концентрации атомарного водорода, который образуется в экспериментальных установках при давлении 300 торр, с помощью формулы n = p/kT: n ~ $10^{19}\beta$ см⁻³, где β – доля атомов H, полученных при диссоциации молекулы водорода H₂. По формуле (2) получили β ~ 10^{-24} . В результате концентрация атомарного водорода, а в нашем случае и концентрация протонов, n ~ 10^{-5} см⁻³. Используя эти данные, выполнена оценка скорости движения протона v_s (табл. 1). Считали дрейфовой скорость движения протона, отнесенную к концентрации n, и использовали ее для расчета подвижности протона:

$$\mu = \frac{v_{\partial p}}{E},\tag{3}$$

где Е – напряженность электрического поля. Величины подвижности приведены в таблице 1. Для сравнения: подвижность электронов в кремнии составляет (0,14...0,19) м²/(В·с), подвижность дырок в кремнии и арсениде галлия (0,04...0,05) м²/(В·с) и 0,045 м²/(В·с), соответственно. Таким образом, величина подвижности протона в углеродных нанотрубках соизмерима с подвижностью основных носителей типичных полупроводников.

Таблица 1. Характеристики процесса движения протона по поверхности углеродных нанотрубок: v_s - скорость движения протона, µ - подвижность протона.

Тип УНТ		(6, 6)		(6, 0)		(8, 0)
путь движения	Ι	II	I	II	Ι	II
$V_{s}, c^{-1} M^{-2}$	1,3.10-2	7,9.10-2	1,5.10-2	3,6.10-2	1,8.10-2	$2,2 \cdot 10^{-2}$
μ, м²/В·с	0,13·10 ⁻³	0,79.10-3	0,15.10-3	0,36.10-3	0,18.10-3	$0,22 \cdot 10^{-3}$

В работе [4] был подробно исследован механизм протонной проводимости в борных нанотрубках. В отличие от УНТ при движении по поверхности борных тубуленов протон попадает в дополнительные области энергетических минимумов, которые располагаются над серединой связи В – В для движения по эстафетному способу и в области середины двух последовательных связей В – В при движении по прыжковому способу. Этот факт является следствием доказанной возможности адсорбции Н над серединой связи и центром борного гексагона, приводящей к появлению промежуточного стабильного состояния мигрирующего протона, отсутствующего в углеродных нанотрубках.

Итак, мы доказали, что модифицирование поверхности УНТ атомарным водородом не только приводит к созданию композитных гидридных систем, но и обеспечивает возможность миграции протона по поверхности нанотрубок, что позволяет использовать модифицированные УНТ в качестве материалов с протонной проводимостью.

В разделе 3.2 представлены результаты исследования поверхностного модифицирования УНТ оксидами железа, в результате которого возможно создание пленок из массива ориентированных нанотрубок в магнитной жидкости при наложении постоянного магнитного поля, которые могут использоваться в качестве элементов холодных катодов. Выполнены расчеты взаимодействия однослойных нанотрубок с FeO, Fe_2O_3 и их объединением Fe_3O_4 с использованием схемы MNDO и модели МК. Выполнено моделирование процесса путем пошагового приближения молекул оксида Fe к поверхности УНТ типов (n, n) и (n, 0), n = 6, 8, 10, 12, 18. Примеры кластеров таких систем - на рис. 4. Расчеты позволили построить энергетические кривые взаимодействий УНТ с оксидами Fe и определить основные характеристики процессов (табл. 2). Исследования показали, что поверхностная модификация УНТ оксидами железа возможна только для тубуленов достаточно большого диаметра (не меньше 13,8 Å). Взаимодействие УНТ с оксидами железа, входящими в состав магнитной жидкости, является ключевым условием, благодаря которому создаются массивы ориентированных в магнитных полях нанотрубок, не являющихся по своей природе магнитными.



Рис. 4. Примеры кластеров однослойных УНТ, взаимодействующих с оксидами железа: a) (6,0) с Fe₃O₄; б) (8,0) с FeO; в) (10,0) с Fe₂O₃.

Таблица 2. Характеристики взаимодействия УНТ с разновалентными оксидами железа: d - диаметр наноторубки, r_{алс} - расстояние адсорбции, E_{adc}- энергия адсорбции.

Тип УНТ	d,Å	оксид	r _{adc} ,Å	$\mathrm{E}_{\mathrm{adc}}$, $\Im \mathbf{B}$
(10,10)	13,8	FeO	1,5	2,6
(10,10)	13,8	Fe ₂ O ₃	1,6	2,5
(10,10)	13,8	Fe ₃ O ₄	1,6	2,5
(12,12)	16,5	FeO	1,5	6,0
(12,12)	16,5	Fe ₂ O ₃	1,5	5,0
(12,12)	16,5	Fe ₃ O ₄	1,4	6,0
(18,0)	19,6	FeO	1,5	9,0

(18,0)	19,6	Fe ₂ O ₃	1,5	9,0
(18,0)	19,6	Fe ₃ O ₄	1,4	8,0

Для экспериментального подтверждения полученных теоретически выводов были выполнены исследования пленок магнитной жидкости с УНТ с использованием атомно-силового микроскопа SolverPro (рис. 5). На СЗМизображении чистой магнитной жидкости, не содержащей УНТ отчетливо видны зерна оксидов железа эллиптической формы. Далее была изучена топология пленок магнитной жидкости с УНТ, на которую было осуществлено воздействие постоянного магнитного поля. Анализ изображений обнаружил наличие ориентированных нанотрубок на зернах оксидов железа в магнитной жидкости, расположенных перпендикулярно или параллельно подложке.



Рис. 5. СЗМ-изображение: а) магнитной жидкости (3D), б) перпендикулярное ориентирование УНТ в магнитной жидкости после наложения магнитного поля, в) параллельное ориентирование УНТ в магнитной жидкости после наложения магнитного поля.

Четвертая глава посвящена теоретическому исследованию структурномодифицированных углеродных нанотрубок.

В разделе 4.1 изучаются особенности строения модифицированных УНТ, полученных путем замещения части атомов углерода поверхности атомами бора. Рассмотрены два варианта А и Б расположения замещающих атомов бора на поверхности, примеры кластеров которых приведены на рис. 6.



Рис. 6. Кластеры углеродных нанотрубок (6, 0) с замещающими атомами бора: а) вариант А взаимной ориентации атомов С и В; б) вариант Б взаимной ориентации атомов С и В.

Исследованы однослойные тубулены типов (n, 0), n = 4, 6, 8, 10, 12. Расчёты выполнены с использованием модели ИВ-КЦК в рамках MNDO и методом DFT. Анализ электронно-энергетического строения модифицированных нанотрубок позволил определить ширину запрещенной зоны ΔE_g . Для бороуглеродных нанотрубок варианта A анализ значений ΔE_g показал их полупроводящий характер, причем ширина запрещенной зоны уменьшается при увеличении диаметра тубуленов. ВС₃ нанотрубки варианта Б оказались узкощелевыми полупроводниками, независимо от их диаметра. Значения ширины запрещенной зоны представлены в табл. З. Выполненное сравнение величин ΔE_g чисто углеродных нанотрубок [З] и УНТ, модифицированных бором, показало, что введение замещающих атомов приводит к изменению проводящего состояния наносистем, при этом все структурно-модифицированные нанотрубки являются полупроводниками, независимо от их типов и диаметров, в отличие от УНТ, проявляющих как полупроводящие, так и металлические свойства.

Таблица 3. Значения ширины запрещенной зоны ΔE_g структурно-модифицированных УНТ двух вариантов расположения замещающих атомов бора на поверхности.

Тип нанотрубки	Диаметр нанотрубки D, Å	$\Delta E_{ m g}, \Im { m B}$	
		Вариант А	Вариант Б
(4, 0)	3,03	2,54	0,27
(6, 0)	4,77	1,21	0,07
(8, 0)	6,35	1,07	0,35
(10, 0)	7,72	0,77	0,03
(12, 0)	9,57	0,12	0,29

В разделе 4.2 исследован процесс адсорбции атома водорода на поверхности однослойных (6, 0) УНТ с замещающими атомами бора вариантов А и Б и проведено сравнение полученных результатов с результатами, полученными при изучении процесса адсорбции атома Н на поверхности немодифицированных углеродных тубуленов. Использована модель МК и схема MNDO. Рассмотрены четыре способа расположения атома Н над поверхностью нанотрубок (рис. 7): I) над атомами В или С, II) над центром связи, ориентированной под углом к оси трубки, III) над центром связи, параллельной оси трубки, IV) над центром гексагона. Выбранные положения адатома водорода соответствуют положениям, рассмотренным в работах других авторов [3,4], что обеспечивает корректность дальнейшего проведения сравнительного анализа.



Рис. 7. Способы расположения атома H над поверхностью струк турно-модифицированных бором УНТ.

Для положения I процесс адсорбции моделировался приближением атома Н к атому В или С поверхности нанотрубок с шагом 0,1 Å. В результате построены энергетические кривые, иллюстрирующие данные процессы (рис. 8). Анализ кривых показал, что адсорбция Н возможна для обоих вариантов расположения замещающих атомов бора, кроме случая, когда водород присоединялся к атому В трубки Б: получившийся в этом случае комплекс метастабилен (рис. 8, б). Электронная плотность переносится от атома Н к атомам В или С поверхности. Присоединение Н происходит безбарьерно, в отличие от случая адсорбции водорода на поверхность УНТ, когда атом Н должен преодолеть потенциальный барьер при приближении к поверхности.

При адсорбции для положений II и III атом Н приближался к центру межатомной связи структурно-модифицированных нанотруб. Водород приближался или к связям между различными атомами (С - С, С - В, В - В), или к связям, лежащим либо параллельно оси трубки (связь С - В(2)), либо под углом к ней (связь С - В(1)). Построены энергетические кривые процессов (рис. 9), анализ которых показал, что адсорбция возможна для обоих вариантов (А и Б) нанотруб. На это указывает минимумы на энергетических кривых, соответствующие химической адсорбции атома водорода на поверхности тубулена.



Рис. 8. Энергетические кривые процесса адсорбции атома H на поверхность структурномодифицированных бором нанотрубок для положения I: а) вариант A; б) варианта Б.

Далее моделировались процессы адсорбции атома Н на поверхности нанотрубок для положения IV - на центр гексагона (рис. 10). Обнаружено, что для нанотрубки варианта А адсорбция происходит, но для попадания в минимум энергии ему необходимо преодолеть барьер высотой 2,71 эВ. Для нанотруб варианта Б адсорбция Н также возможна, однако механизмы адсорбции над центрами гексагонов, содержащих различное число атомов бора, различаются. Адсорбционный комплекс при расположении атома Н над гексагоном, содержащим один атом бора, - метастабилен (минимум на кривой приходится на область положительных значений энергии). При адсорбции на центр гексагона, содержащего два атома В, реализуется химическая адсорбция без преодоления барьера.



Рис. 9. Энергетические кривые процесса адсорбции атома H на поверхности структурномодифицированных бором УНТ для положения II, III: а) вариант А; б) вариант Б.



Рис. 10. Энергетические кривые процесса адсорбции атома Н на поверхности структурномодифицированных бором нанотрубок для положения IV: а) вариант А; б) вариант Б;

кривая с обозначением B1- над центром гексагона с одним атомом бора, B2 - над центром гексагона с двумя атомами бора.

Основные характеристики процессов адсорбции представлены в табл. 4, 5. Анализ геометрии боросодержащих структурно-модифицированных углеродных нанотруб показал, что геометрия нанотрубок при адсорбировании водорода практически не изменяется, что отличает рассмотренный нами процесс от случая адсорбции Н на поверхности немодифицированных УНТ.

Таблица 4. Некоторые характеристики адсорбции атомарного водорода на поверхности бороуглеродных нанотрубок типа А для различных положений атома Н относительно поверхности: E_{ad} - расстояние адсорбции; r_{ad} – расстояние адсорбции; Q_{μ} - эффективные заряды на адсорбированных атомах водорода.

	r _{ад} , Å	Еад, эВ	Q _H
Над атомом В	1,3	2,37	0,11
Над атомом С	1,2	3,77	0,17
Над центром связи С-С	1,2	3,59	0,24
Над центром связи С-В(1)	1,3	3,06	0,22
Над центром связи С-В(2)	1,2	3,2	0,19
Над центром гексагона	1,0	1,26	0,51

Анализ зарядового распределения установил, что адсорбция водорода на поверхности структурно-модифицированных УНТ с замещающими атомами бора приводит к появлению внешнего положительного заряда H⁺, который при определенных условиях может мигрировать по поверхности тубуленов, что приведет к появлению протонной проводимости таких модифицированных систем.

Таблица 5. Характеристики адсорбции атомарного водорода на поверхности бороуглеродных нанотрубок типа Б для различных положений атома Н относительно поверхности.

	r _{ад} , Å	Еад, эВ	Q _H
Над атомом В	1,2	4,12	0,09
Над атомом С	1,2	2,09	0,16
Над центром связи С - С	1,0	2,59	0,16
Над центром связи С - В(1)	1,5	1,40	0,05
Над центром связи С - В(2)	1,8	0,07	0,15
Над центром связи В - В	1,1	5,40	0,02
Над центром гексагона с одним атомом бора	1,4	3,06	0,21
Над центром гексагона с двумя атомами бора	1,1	1,18	0,21

Сравнение адсорбции Н на поверхности боросодержащих нанотрубок со случаем адсорбции атома водорода на поверхности чисто углеродных тубуленов показало, что более эффективным адсорбентом Н являются углеродные нанотрубки, где энергия адсорбции равна 4,07 эВ [3]. Таким образом, наличие замещающих атомов бора в структуре УНТ уменьшает активность таких структурномодифицированных систем в отношении атома Н.

В **разделе 4.3** рассмотрен перенос вакансии как базовый механизм ионной проводимости в УНТ, структурно-модифицированных атомами бора. Использована модель молекулярного кластера и схема MNDO.

В п. 4.3.1 исследованы модифицированные (6, 0) нанотрубки вариантов А и Б, в которых создан одиночный дефект поверхности – вакансия (так называемый V дефект). Рассмотрены дефекты двух типов: 1) V_B дефект, созданный путем удаления атома бора из поверхности тубулена; 2) V_C дефект, созданный путем удаления атома углерода поверхности. Для моделирования процесса образования вакансии атом В (или С) отодвигался от поверхности нанотрубки (с шагом 0,1 Å) до момента, когда его связи с ближайшими атомами разрывались, т.е. происходил отрыв атома от поверхности, а на его месте появлялась вакансия. Анализ оптимизированной геометрии показал, что атомы поверхности, явближайшими соседями дефекта, не покидают ляющиеся мест своей локализации. Для чистых же УНТ в [3] описана иная картина: при образовании дефекта атомы углерода поверхности смещаются из своих первоначально стабильных положений в направлении расположения вакансии. Таким образом, можно сделать вывод, что присутствие замещающих атомов бора обеспечивает геометрическую устойчивость структурно-модифицированных нанотрубок по отношению к вакансионным дефектам. В совокупности с доказанной стабильностью проводящего состояния наносистемы это обеспечивает большую привлекательность структурно-модифицированных бором нанотрубок для использования в качестве элементов наноэлектроники.

Выполнен анализ электронно-энергетического строения структурномодифицированных нанотубуленов с вакансиями и бездефектных боросодержащих нанотрубок и установлено следующее. Образование V_B и V_c дефектов в нанотрубке варианта А приводит к изменению положений верхней заполненной Евзмо и нижней вакантной Енвмо орбиталей. При этом ширина запрещенной зоны, определяемая как разность энергий Е_{НВМО} и Е_{ВЗМО}, изменяется от 2,77 эВ для бездефектной нанотрубки до 2,54 эВ и 2,31 эВ для нанотруб, содержащих V_c и V_B дефект, соответственно. V_B дефект в нанотрубке варианта Б приводит к подъему дна зоны проводимости на 2 эВ. Наличие V_c дефекта в этом варианте нанотубулена приводит к более существенным изменениям, а именно, потолок валентной зоны опускается на 2 эВ, а дно зоны проводимости поднимается на такую же величину, что, соответственно, приводит к увеличению ширины запрещенной щели до значения 3,3 эВ. Для сравнения, ΔE_g бездефектной боросодержащей нанотрубки (6, 0) варианта Б равна 0,38 эВ. Для немодифицированных УНТ с вакансией, изученных в работе [3], введение одиночного Vдефекта в структуру типа (n, 0) не изменяет положения уровней E_{B3MO} и E_{HBMO} . Для структурно-модифицированных бороуглеродных нанотруб появление дефекта в структуре поверхности изменяет ширину запрещенной зоны. Таким образом, подбирая условия введения вакнечонных дефектов того или иного типа можно целенаправленно изменять проводящие свойства таких структурномодифицированных нанотубуленов, обеспечивая их заданное применение.

В п. 4.3.2 исследованы особенности перемещения одиночного вакансионного дефекта по поверхности бороуглеродных нанотрубок (6, 0). Процесс движения моделировался пошаговым приближением атома углерода (или бора) поверхности трубки к месту расположения вакансии (V), т.е. моделировалось движение атома вдоль виртуальной связи С - V или В - V. Вакансия перемещалась в направлении, противоположном движению атома. Рассмотрены перемещения по двум неэквивалентным связям. Связи С - С подразделяются на две группы: І – когда одна связь С – С лежит на геометрическом (модельном) изломе поверхности нанотрубки, а две другие (II группа) расположены

симметрично по разные стороны от излома. Пути перемещения атомов С и В по описанным группам связей показаны стрелками на рис. 11. Учитывая, что на структурно-модифицированных нанотрубок сосредоточены атомах положительные или отрицательные заряды, движение вакансии можно предкак перемещение по поверхности ионов бора или углерода. ставить Следовательно, можно говорить об ионной проводимости бороуглеродных нанотруб. Были построены энергетические кривые процесса переноса вакансии, анализ которых показал, что на каждой из них присутствуют два минимума, совакансии ответствующие стационарному положению на поверхности барьером нанотрубки, разделенные энергетическим Ea. Аналогичная с качественной точки зрения картина была получена и для немодифицированных УНТ [3], содержащих вакансионный дефект. Анализ результатов (табл. 6) показал, что величины барьеров E_a мало различаются для движения по связи I в бороуглеродных нанотрубах, однако высота барьеров в модифицированных бором углеродных тубуленах на 1 эВ меньше, чем для немодифицированных УНТ. В случае движения по связи II высоты барьеров различны для разных вариантов нанотруб. Наименьшая величина E_a наблюдается для модифицированных нанотрубок варианта А, а наибольшая – для углеродных нанотрубок [3]. Разница между ними составляет 2,5 эВ. То есть, реализация механизма ионной проводимости в структурно-модифицированных бороуглеродных нанотрубах с энергетической точки зрения более вероятна, чем в углеродных тубуленах.



Рис. 11. Направления движения атомов бора или углерода к месту расположения вакансии по связям I и II.

Таблица 6. Потенциальные барьеры на пути миграции вакансии: $E_a^A - dля$ структурномодифицированной нанотрубки варианта A, E_a^B - dля структурно-модифицированной нанотрубки варианта Б, $E_a^C - dля$ чисто углеродной нанотрубки.

Путь миграции	Е _а ^A , эВ	E _a ^Б , эВ	Ea ^C , эВ
Ι	2,38	3,44	3,40
II	0,84	1,63	4,12

В **разделе 4.4** изучен механизм взаимодействия структурномодифицированных бором УНТ с атомами щелочных металлов.

В п. 4.4.1 исследовано внешнее насыщение поверхности нанотрубки (8, 0) варианта А атомами лития, калия и натрия. Пример кластера нанотрубки, модифицированной восемью атомами Na, расположенными над центрами гексагонов и образующими так называемую прямоугольную сверхрешетку, когда кольца, выполненные атомами металлов, не смещены друг относительно друга, приведен на рис. 12. Анализ электронно-электронного строения нанотрубок с атомами металла на поверхности установил, что происходит существенное уменьшение ширины запрещенной зоны: от 1 эВ для немодифицированной бороуглеродной нанотрубки до 0 - 0,15 эВ для полученного металлофазного нанокомпозита. В запрещенной щели появляются мини-зоны, выполненные атомными орбиталями металлов, что приводит к ее исчезновению, т.е. к возникновению металлической проводимости таких нанотруб. Этот результат является следствием появления так называемой сверхрешетки, выполненной металлическими атомами.



Рис. 12. Модель молекулярного кластера нанотрубки (8, 0) с регулярно расположенными относительно поверхности атомами натрия.

Анализ зарядового распределения обнаружил перенос электронной плотности от атомов металла к атомам поверхности тубулена, что приводит к увеличению число носителей заряда в модифицированных нанотрубках. Постоянная сверхрешетки, выполненной щелочными атомами, оказывается больше 4 Å. Расстояние между металлическими атомами и поверхностью трубки составляет 2 Å. Все это говорит о существовании двух проводящих каналов в структурномодифицированных бороуглеродных тубуленах, поверхность которых регулярно модифицирована металлами. Это металлическая сверхрешетка и сама нанотрубка. Атомы щелочных металлов имеют на внешней оболочке по одному электрону, который переносится на нанотрубку. Поэтому проводимость таких наносистем с большей вероятностью осуществляется по второму каналу – самому бороуглеродному тубулену.

Итак, поверхностное насыщение структурно-модифицированных бороуглеродных нанотрубок атомами щелочных металлов приводит к так называемой внешней металлизации трубки и возникновению в полупроводниковом боросодержащем углеродном тубулене переходов «полупроводник - металл». Аналогичные результаты получены при исследовании УНТ, поверхность которых модифицировалась атомами щелочных металлов [3]. Следовательно, наличие атомов бора в структуре нанотрубки не влияет на процесс создания металлической сверхрешетки при регулярном насыщении поверхности нанотрубки атомами металлов. Однако, ввиду того, что модифицированные бором структуры обладают стабильно полупроводящими свойствами (в отличие от углеродных нанотрубок, обладающих как полупроводящими, так и металлическими свойствами в зависимости от диаметра и хиральности), то их использование может оказаться более предпочтительным для создания наносистем с заданными свойствами. Так, например, помещая металлические атомы в межслоевое пространство многослойных структурно-модифицированных бором углеродных тубуленов, можно создавать чередующиеся металлические сверхрешетки, нанотрубные проводники в полупроводящей оболочке и другие композитные структуры, обладающие новыми проводящими, электрическими и магнитными свойствами.

В п. 4.4.2 исследован процесс внедрения атомов К и Na в структурномодифицированные бороуглеродные нанотрубки (8,0) А и Б вариантов (рис. 13). Построены энергетические кривые процесса внедрения атомов металлов (рис. 14), анализ которых показал, что при внедрении в полость нанотрубки А барьер, который необходимо преодолеть атому, составляет 2 эВ для атомов К и Na, а для трубки Б барьер составляет 5 эВ для атома К и 10 эВ для Na, что свидетельствует о том, что внедрение атомов К и Na в полость Б-тубулена выбранного диаметра маловероятно. Энергии интеркалирования представлены в таблице 7.



Рис. 13. Модель молекулярных кластеров нанотрубки (8, 0) различных вариантов, интеркалированных атомом К или Na: а) вариант А нанотрубки; б) вариант Б нанотрубки.

Таблица 7. Энергии интеркалирования атомов калия и натрия в полость бороуглеродных тубуленов (8,0) вариантов А и Б.

	Вариант А		Вариант Б	
	Κ	Na	Κ	Na
Еинт, эВ	-15,36	-6,79	-16,07	-7,76

Выполнено сравнение полученных результатов с результатами исследования процессов внедрения атомов щелочных металлов в полость немодифицированных УНТ, представленных в работе [3]. Для УНТ процесс заполнения полости происходит безбарьерно, то есть наличие замещающих атомов бора негативно влияет на процесс внедрения атомов металлов. Очевидно, это происходит из-за возникновения кулоновских сил отталкивания между внедряющимися атомами и атомами бора и углерода нанотрубки, имеющими некоторые заряды, в отличие от нулевых зарядов на атомах С углеродной нанотрубки.





В главе 5 представлены результаты исследования строения и свойств гранично-модифицированных УНТ.

В разделе 5.1 исследовано влияние граничной модификации УНТ на заполнение их атомарным водородом. Исследован механизм проникновения атома H в однослойные УНТ (n, n) и (n, 0), n = 6, 8, открытая граница которых насыщалась: атомами кислорода, гидроксильными группами, аминогруппами. На рис. 15 представлены энергетические кривые процесса внедрения атома H в УНТ (6, 0), гранично-модифицированную тремя или шестью атомами О. Для обоих систем получающее состояние является метастабильным. Следовательно, в реальных условиях для внедрения атома H в такую трубку необходимо наличие дополнительных условий, например, внешнего давления. Внедрение атома H в УНТ (6, 0), граница которых модифицирована шестью NH₂ или шестью OH, происходит безбарьерно (рис. 16) с образованием стабильного комплекса. Следовательно, группы OH и NH₂ способствуют капиллярному заполнению УНТ водородом, причем существенную роль при этом играют возникающие силы электростатического взаимодействия.

Далее были рассмотрены однослойные УНТ (8, 0), граница которых насыщена атомами кислорода. Расчеты показали, что атом Н не внедряется в трубку, модифицированную восемью атомами О, а в тубулен, насыщенный четырьмя атомами О, проникает безбарьерно. То есть, чем меньше кислорода на границе нанотрубки, тем легче внедряется водород. Сравнение полученных результатов с результатами заполнения немодифицированных УНТ (8, 0), описанных в работе [6], показало, что граничное модифицирование в целом облегчает процесс проникновения атомарного водорода в полость нанотруб, т.к. внедрение происходит безбарьерно, в отличие от случая немодифицированных тубуленов, для проникновения в полость которых атому Н необходимо преодолевать потенциальные барьеры.



Рис. 15. Энергетические кривые процессов внедрения атома Н в углеродные нанотрубки (6, 0), гранично-модифицированные тремя или шестью атомами кислорода.

Рис. 16. Энергетические кривые процессов внедрения атома Н в углеродные нанотрубки (6,0), гранично-модифицированные шестью гидроксильными или аминогруппами.

Далее была рассмотрена однослойная УНТ (6,6), граничномодифицированная О, ОН и NH₂. Анализ энергетических кривых, описывающих процесс внедрения водорода, показал, что во всех случаях атом проникает в полость УНТ безбарьерно, что отличается от процесса капиллярного заполнения водородом немодифицированных УНТ этого типа [6]. Характеристики

процессов внедрения атома Н в гранично-модифицированные УНТ приведены в табл. 8. Внедрение водорода в полость нанотрубок не изменяет характер проводимости тубулена, ширина ΔE_g изменяется незначительно. На рис. 17 приведены одноэлектронные спектры гранично-модифицированной гидроксильными группами углеродной нанотрубки (6, 6) (чистой и заполненной водородом).

Таблица 8. Характеристики внедрения атома Н в гранично-модифицированные УНТ: d – диаметр нанотрубки, E_{акт} – высота потенциального барьера; E_{ад} – энергия стабильного положения Н в полости.

	Модифицирующая группа	Тип трубки	Число групп	d, Å	Е _{ак} , эВ	Еад, эВ	
Ī	0	(6,0)	3	4,8	2,20	0,26	
ſ	0	(8,0)	4	6,4	0,20	-0,72	
Γ	0	(6,0)	6	4,8	0,93	0,08	
	О	(8,0)	8	6,4	внедре	ния нет	
	ОН	(6,0)	6	4,8	0	- 1,17	
	ОН	(8,0)	8	6,4	0	0,48	
	NH_2	(6,0)	3	4,8	0	2,83	
	NH ₂	(8,0)	4	6,4	0,26	- 0,02	
	NH ₂	(6,0)	6	4,8	0	- 1,35	
	0	(6,6)	6	8,2	0	- 0,55	
	OH	(6,6)	6	8,2	0	- 4,97	
	NH ₂	(6,6)	6	8,2	0	-4,08	
E, 9B 00	$ \begin{array}{c} $	= = _ 0.0 _ 2.0 = = =	0.0 1.0 2.0 	Рис. спен мод ных (6, Н; З ным	17. (стры ифициров нанотру 6) с внед 3) (8, 0); 4 атомом	Одноэлект гра занных у обок: 1) (6 оренным а 4) (8,0) с в Н.	ронные пнично- глерод- , б); 2) томом недрен-

о.

-2.

-4

-6

-8

-10

-12.00 _____

В разделе 5.2 изучено влияние функциональных групп на граничную активность УНТ. Применена модель полубесконечного МК, схемы MNDO и DFT.

В п. 5.2.1 рассмотрен механизм присоединения карбоксильной группы СООН к однослойной УНТ (6, 0) и исследована чувствительность этой гранично-модифицированной системы к некоторым металлам. Расчеты установили оптимизированные параметры группы (длины связи С – О равны 1,23 Å и 1,36 Å, O - H 0,95 Å) и ее оптимальное расположение относительно границы нанотрубки – под углом 109°. Заряды на атомах группы: $q_c = +0,4; q_0 = -0,3; q_H =$ +0,2. Наличие положительного заряда на атоме С доказывает, что электронная плотность переносится с атома углерода группы на атомы УНТ. То есть в гранично-модифицированной наносистеме появляется дополнительный носитель заряда, обеспечивающий проводимость в зонде сенсорного устройства.

Было изучено взаимодействие атомов K, Na, Li с краевыми атомами кислорода и водорода гранично-модифицированной структуры. Основные характеристики процесса присоединения атомов - в табл. 9. Расстояния свидетельствуют о слабом вандерваальсовом взаимодействии между атомами металлов и модифицированной структурой. Можно утверждать, что подобный зонд можно использовать многократно для идентификации атомов, чего нельзя было бы сделать без его разрушения, если бы существовало химическое взаимодействие с выбранными атомами щелочных металлов.

Таблица 9. Характеристики присоединения Na, K, Li к краевым атомам O и H карбоксилированной нанотрубной системы (6, 0): r₆₃ - расстояние между атомом O (или H) функциональной группы и атомом металла, E₆₃ – энергия взаимодействия.

Межатомная связь	r _{в3} , Å	E_{B3} , $\Im B$ (MNDO)	E_{B3} , $\Im B$ (DFT)
Na - O	2,2	-4,23	-3,21
Na - H	1,8	-3,03	-1,77
К - О	2,5	-4,00	-4,3
К - Н	1,8	-2,41	-1,04
Li – O	2,0	-5,45	-4,39
Li – H	1,9	-5,90	-4,62

Далее был смоделирован процесс сканирования некоторой области, на которой условно присутствовали атомы или ионы натрия, калия или лития, что позволило выполнить оценку селективности модифицированной системы по отношению к названным металлам. Процесс моделировался пошаговым движением атома или иона вдоль прямой, параллельной границе УНТ с функциональной группой (рис. 18), в результате чего были построены энергетические кривые процесса (рис. 19). На кривых имеется минимум, иллюстрирующий взаимодействия атома (или иона) с системой, т.е. гранично-модифицированный тубулен чувствителен к выбранным металлам (табл. 10).



Рис. 18. Модель процесса сканирования участка поверхности, содержащего атом Na (изображен шаром фиолетового цвета); точками показан путь перемещения атома натрия относительно граничномодифицированной углеродной нанотрубки с функциональной карбоксильной группой.



Рис. 19. Энергетические кривые взаимодействия между атомами (или ионами) металла и гранично-модифицированной карбоксилированной структурой; точка 0 соответствует точке, расположенной под атомом Н группы: а) для К, Li, Na; б) для К⁺, Li⁺, Na⁺. Таблица 10. Характеристики взаимодействия между гранично-модифицированной карбоксилированной нанотубулярной системой с Na, Na⁺, K, K⁺, Li, Li⁺: r_{c-63} – расстояние сенсорного взаимодействия, E_{c-63} – энергия сенсорного взаимодействия.

Атом/ион	r _{с-вз} , Å	Е _{с-вз} , эВ
Na	3,0	-0,64
Na ⁺	2,6	-1,73
К	2,5	-1,77
K ⁺	2,8	-1,76
Li	3,0	-0,93
Li ⁺	3,0	-1,63

Итак, мы получили результаты, которые свидетельствуют о возможности использования наносистем, полученных путем насыщения границы нанотрубки карбоксильной группой СООН, в качестве чувствительных зондов (датчиков) сенсорных устройств для идентификации различных элементов. Присутствие этих веществ в атомарной, ионной или радикальной форме будет зафиксировано при измерении потенциала в зондовой системе, величина которого соответствует энергии взаимодействия элементов с модифицированной УНТ.

В п. 5.2.2 изучена сенсорная активность граничномодифицированной аминогруппой УНТ в отношении щелочных металлов. Реакционная способность NH₂ обусловлена наличием неподеленной пары электронов. Смоделирован процесс присоединения NH₂ к границе нанотрубки (6, 6) и обнаружен факт образования химической связи между ними. Установлены геоособенности метрические И зарядовые полученной граничномодифицированной нанотубулярной структуры: аминогруппа присоединяется к под углом 114°, связь С – N равна 1,35 Å, N - H - 1 Å, на атоме азота сосредоточен заряд $q_N = -0.22$, на атомах водорода $q_H = +0.21$, на атоме углерода трубки, к которому присоединилась группа, $q_C = +0,2$. По типу проводимости модифицированная система является полупроводником с $\Delta E_g = 0.64$ эВ.

Исследован механизм взаимодействия атомов и ионов Na, K и Li с функционализированной нанотрубкой путем пошагового приближения атомов или ионов металлов к атому H группы. В табл. 11 приведены некоторые характеристики этого процесса. Полученные результаты аналогичны результатам, полученным для случая карбоксилированной системы, и доказывают возможность его многократного использования. Электронная плотность переносится от атомов (ионов) металлов к атомам гранично-модифицированной системы, что увеличивает количество носителей в ней и определяет изменение ее электрических свойств. Значения параметров, полученных при расчетах методами MNDO или DFT, обнаруживают хорошую сходимость, что подтверждает корректность результатов.

Исследована чувствительность гранично-модифицированного аминогруппой нанотубулярного зонда к атомам и ионам натрия, калия и лития. Построены кривые, описывающие энергетику процесса (рис. 20), анализ которых показал, что полученная наносистема чувствительна к наличию металлов: на кривых имеется минимум, иллюстрирующий возникновение взаимодействия металла с модифицированной наносистемой. Характеристики взаимодействия - в табл. 12.

Таблица 11. Некоторые характеристики процесса присоединения Na, K, Li к краевому атому H аминогруппы, модифицирующей углеродную нанотрубку (6, 6): r₆₃ - расстояние взаимодействия, E₆₃ –энергия взаимодействия.



Рис. 20. Энергетические кривые взаимодействия между атомами (или ионами) металлов и УНТ (6, 6), модифицированной амингруппой, полученные путем моделирования процесса сканирования: а) для атомов Na, K, Li, б) ионов Li+, Na+, в) иона K+.

Таблица 12. Некоторые характеристики взаимодействия модифицированной группой NH₂ нанотрубки (6, 6) с атомами и ионами Na, K, Li: r_{c-63} – расстояние сенсорного взаимодействия, E_{c-63} – энергия сенсорного взаимодействия.

Атом	r _{с-вз} , Å	E _{с-вз} , эВ (MNDO)	E _{с-вз} , эВ (DFT)
K	2,0	-5,47	-5,21
Li	2,0	-2,25	-2,00
Na	1,9	- 3,12	-3,48
Na ⁺	1,2	-2,05	-2,23
K ⁺	1,4	-5,54	-5,15
Li ⁺	1,5	-2,15	-2,36

В п. **5.2.3** представлены результаты изучения сенсорной активности гранично-модифицированной нитрогруппой УНТ в отношении щелочных металлов. Определены основные характеристики процесса присоединения атомов и ионов К, Li, Na к краевому атому О нитрогруппы (табл. 13). Изучена чувствительность такого зонда к атомам и ионам Na, K и Li. Построены энергетические кривые процесса сканирования и определены характеристики процесса (табл. 14). Анализ результатов показал, что УНТ, гранично-модифицированные группой NO₂, становятся химически чувствительными к выбранным металлам.

Таким образом, для нанотрубной модифицированной краевой аминогруппой или нитрогруппой системы мы получили результаты, аналогичные описанным для гранично-карбоксилированных УНТ: зонды на основе УНТ с группой NH₂ или NO₂ могут обнаруживать присутствие щелочных металлов, причем сенсорный датчик будет обладать селективностью: энергии взаимодействия сенсорной структуры с разными атомами неодинаковы. Поэтому различным будет и отклик системы на присутствие таких атомов или их ионов.

Таблица 13. Некоторые характеристики процесса присоединения атомов и ионов натрия, кали и лития к атому О нитрогруппы, модифицирующей углеродную нанотрубку (6, 6): r_{63} - расстояние взаимодействия между атомом О функциональной группы и атомом металла, E_{63} – соответствующая энергия взаимодействия.

Атом	r _{вз} , Å	E _{в3} , эВ (MNDO)	Заряд на атоме металла
Li	2,1	-1,97	+0,7
Na	2,3	-3,07	+0,7
К	2,8	-3,26	+0,7
Li ⁺	2,1	-1,97	+0,7
Na ⁺	2,1	-1,34	+0,7
K+	2,6	-2,76	+0,7

Таблица 14. Характеристики процесса взаимодействия системы «УНТ+нитрогруппа – атом (или ион) металла», где r_{c-63} – расстояние сенсорного взаимодействия, E_{c-63} – энер-гия сенсорного взаимодействия.

.	0	
Атом/ион	r _{с-вз} , Å	Е _{с-в3} , эВ
Na	1,2	-2,87
К	2,2	-2,09
Li	1,7	-2,56
Na ⁺	1,1	-0,10
\mathbf{K}^+	1,4	-0,96
Li ⁺	1,5	-0,10

В заключении сформулированы основные выводы и результаты диссертационной работы.

Основные результаты и выводы

1. Рассмотрены некоторые способы поверхностного, структурного и граничного модифицирования УНТ, приводящие к появлению новых композитных структур, обладающих отличными от чистых УНТ свойствами, обусловленными изменением электронно-энергетического строения и проводящего состояния созданных модифицированных наносистем. Выполнено сравнение свойств данных систем со свойствами немодифицированных нанотрубок.

Изучены особенности поверхностного модифицирования УНТ путем ад-2. сорбции атома Н на внешней поверхности однослойной нанотрубки. Установнанотубулярной углеродной системе, поверхностнолено, что В модифицированной атомарным водородом, происходит перенос электронной плотности от атома Н к атому С нанотрубки. Это может трактоваться, как процесс образования протона Н+, который при создании необходимых условий (например, разности потенциалов на концах трубки) может двигаться по поверхности УНТ. Изучены прыжковый и эстафетный механизмы миграции протона и сделан вывод о том, что для УНТ zig-zag типа более вероятной является миграция протона по эстафетному пути, а для arm-chair трубок более вероятным является реализация прыжкового механизма проводимости. Выполнена оценка подвижности протона и сделан вывод о том, что подвижность Н⁺ в углеродных тубуленах, поверхностно-мадифицированных водородом, сравнима с подвижностью основных носителей типичных полупроводников.

3. Выполнено сравнение особенностей миграции протона по поверхности углеродной и борной гексагональной нанотрубок и установлено, что при миграции по поверхности борных тубуленов возникают стабильные промежуточные состояния, обусловленные адсорбцией атома Н над серединой связи и центром борного гексагона, чего не наблюдается в УНТ. Благодаря этому миграция протона по поверхности борных нанотрубок происходит более эффективно, т.к. потенциальные барьеры, которые преодолевает протон при движении, ниже, чем в случае его миграции по поверхности углеродных нанотрубок.

4. Изучен способ поверхностного модифицирования углеродных нанотрубок путем присоединения к внешней поверхности оксидов железа и доказана реализация взаимодействия УНТ с FeO, Fe₂O₃ и Fe₃O₄, благодаря которому создается упорядоченный ориентированный массив углеродных нанотруб в магнитной жидкости при воздействии постоянного магнитного поля.

5. Изучен способ создания структурно-модифицированных углеродных нанотубулярных систем путем замещения части атомов углерода поверхности УНТ атомами бора, приводящий к созданию тубуленов двух типов (А и Б) вза-имной ориентации атомов бора и углерода. Анализ зарядового распределения обнаружил появление положительных зарядов на атомах бора и отрицательных зарядов на атомах углерода поверхности, в отличие от нулевых зарядов на атомах чисто углеродных нанотрубок. Определены значения ширины запрещенной зоны углеродных нанотрубок с замещающими атомами бора и проведено сравнение с величинами ΔE_g чисто углеродных нанотрубок, показавшее, что введение бора приводит к изменению проводящего состояния наносистем за счет изменения ширины щели, причем все структурно-модифицированные нанотрубки являются полупроводниками, независимо от их типов и диаметров, что отличает их от УНТ, проявляющих как полупроводящие, так и металлические свойства.

6. Исследована адсорбция атомарного водорода на поверхности структурномодифицированных однослойных УНТ с замещающими атомами бора вариантов А и Б и выполнено сравнение с результатами изучения адсорбции атома Н на поверхности немодифицированных углеродных тубуленов. Сделан вывод, что более эффективным адсорбентом атомарного водорода являются углеродные нанотрубки, т.е. наличие замещающих атомов бора в структуре УНТ уменьшают активность таких модифицированных систем в отношении атома Н. Анализ геометрии боросодержащих углеродных нанотруб показал, что при адсорбировании водорода не происходит существенного изменения геометрии нанотрубок, в отличие от адсорбции Н на поверхности немодифицированных УНТ.

7. Изучен механизм образования вакансии на поверхности УНТ, структурно-модифицированных атомами бора. Доказано, что присутствие замещающих атомов В обеспечивает геометрическую устойчивость нанотрубок по отношению к вакансионным дефектам, что отличает их от чисто углеродных тубуленов, в которых образование дефекта изменяет геометрию поверхности. В совокупности с доказанной стабильностью полупроводящего состояния таких наносистем это обеспечивает большую привлекательность структурномодифицированных замещающим бором нанотрубок для использования в качестве элементов наноэлектроники.

8. Исследован процесс переноса вакансии по поверхности структурномодифицированных бороуглеродных нанотруб и обнаружено появление зарядов на атомах бора и углерода, локализованные вблизи вакансии, что позволяет считать движение дефекта как перемещение ионов бора или углерода по поверхности нанотрубки. Анализ величин потенциальных барьеров, которые преодолевает вакансия при движении, позволил сделать вывод, что реализация механизма ионной проводимости в структурно-модифицированных бороуглеродных нанотрубах более выгодна, чем в углеродных тубуленах.

Изучен механизм взаимодействия структурно-модифицированных бором 9. углеродных нанотрубок с атомами калия, лития и натрия и доказано, что поверхностное насыщение нанотрубок атомами щелочных металлов приводит к внешней металлизации трубки и возникновению переходов «полупроводник металл» в полупроводниковом бороуглеродном тубулене. Аналогичные результаты получены при исследовании УНТ, поверхность которых модифицировалась атомами щелочных металлов. Следовательно, наличие атомов бора в структуре нанотрубки не влияет на процесс создания металлической сверхререгулярном насыщении внешней шетки при поверхности структурномодифицированной бором УНТ. Однако, ввиду того, что подобные модифицированные структур обладают стабильно полупроводящими свойствами (в отличие от углеродных нанотрубок, обладающих как полупроводящими, так и металлическими свойствами в зависимости от диаметра и хиральности), то их использование может оказаться более предпочтительным для создания наносистем с заданными свойствами.

10. Исследован процесс внедрения атомов калия и натрия в структурномодифицированные бороуглеродные нанотрубки. Выполнено сравнение полученных результатов с результатами исследования процессов внедрения атомов щелочных металлов в полость немодифицированных УНТ. Для углеродных трубок заполнение атомами металла происходит безбарьерно, т.е. наличие замещающих атомов бора негативно влияет на процесс внедрения. Очевидно, это происходит из-за возникновения кулоновских сил отталкивания между внедряющимися атомами и атомами бора и углерода нанотрубки, имеющими некоторые заряды, в отличие от нулевых зарядов на атомах С углеродной нанотрубки.

11. Изучены способы граничной модификации углеродных нанотрубок путем присоединения отдельных атомов и функциональных групп. Исследовано влияние О, ОН и NH₂ на процессы заполнения УНТ атомарным водородом. Установлено, что гидроксильные группы и атомы кислорода в случаях неполного насыщения открытой границы активизируют процесс внедрения Н в полость трубок. Сравнение полученных результатов с результатами, полученными при изучении механизма капиллярного заполнения немодифицированных УНТ, показало, что граничное модифицирование облегчает процесс проникновения атома водорода в полость нанотруб, т.к. в этих случаях внедрение происходит безбарьерно, в отличие от немодифицированных тубуленов, для проникновения в полость которых атому необходимо преодолевать потенциальные барьеры.

12. Построены модели зонда на основе гранично-модифицированных карбоксильной, аминной и нитрогруппой однослойных УНТ и изучена сенсорная активность таких зондов к атомам и ионам щелочных металлов. Анализ характеристик взаимодействия между гранично-модифицированной нанотубулярной системой и выбранными атомами (ионами) доказал возможность многократного использования сенсора без его разрушения. Присутствие металлов может быть зафиксировано падением потенциала в сконструированной сенсорной системе, величина которого будет соответствовать энергии взаимодействия гранично-модифицированной нанотубулярной системы и металла.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. Дьячков, П. Н. Электронные свойства и применение нанотрубок / П. Н. Дьячков. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 488 с.
- 2. Елецкий, А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 11. С. 1191 1231.
- Запороцкова, И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства [Текст]:[монография] / И.В. Запороцкова; Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования «Волгогр. гос. ун-т». – Волгоград: Изд-во Вол-ГУ, 2009. – 490 с.
- 4. Запороцкова, И.В. Протонная проводимость нанотруб на основе бора / И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова, Н.П. Запороцкова // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2011. Т. 14, № 1. С. 100 104.
- 5. Запороцкова, И.В. Механизмы заполнения однослойных углеродных нанотрубок атомарным водородом / И.В. Запороцкова, Н.Г. Лебедев// Химическая физика. 2006. Т.25, № 5. С. 91 96.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Всего по теме диссертации опубликовано 40 научных работ, в их числе следующие:

1. Лебедев, Н.Г. Протонная проводимость однослойных углеродных нанотруб: полуэмпирические исследования / Н.Г. Лебедев, И.В. Запороцкова, <u>П.А.</u> <u>Запороцков</u>, // Физика твердого тела. – 2006. - Т. 48, № 4, - С. 756 – 760 (**ВАК**, **Web of Science, Scopus).**

2. Запороцкова, И.В. О возможности получения массива ориентированных нанотрубок при адсорбционном взаимодействии оксидов железа с однослойными углероднными тубуленами / И.В. Запороцкова, Е.В. Прокофьева, <u>П.А. Запороцков</u>, // Наноматериалы и нанотехнологии. Научный потенциал Волгоградской области. Информационно-аналитический сборник, Волгоград. – 2008. - С. 144 – 151.

3. Запороцкова, И.В. О возможности получения массива ориентированных нанотрубок при адсорбционном взаимодействии оксидов железа с однослойными углеродными тубуленами / И.В. Запороцкова, Е.В. Прокофьева, <u>П.А. За-</u>

<u>пороцков</u>, О.Ю. Прокофьева // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. - № 3, 2008. - С. 88 – 94.

4. Zaporotskova, I.V. Semi-Empirical Investigation of Boron Nanotubes and Some Structure-Modification Composites on Their Base / I.V. Zaporotskova, E.V. Perevalova, <u>P.A. Zaporotskov</u> // Fullerenes, nanotubes, and carbon nanostructures. – 2010. - Vol. 18. - P. 579 – 583 (Web of Science, Scopus).

5. <u>Запороцков, П.А.</u> Фильтр на основе углеродных нанотрубок для очистки спиртосодержащих жидкостей / П.А. Запороцков, Н.П. Поликарпова, Т.А. Ермакова, И.В. Запороцкова // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. – 2012, Вып. 6. - С. 75 - 80.

6. Запороцкова, И.В. Карбоксилированные углеродные нанотрубки как активные компоненты сенсорных устройств / И.В. Запороцкова, Н.П. Поликарпова, Д.Э. Вилькеева, <u>П.А. Запороцков</u> // Нанотехника. – 2013. - № 1 (33). - С. 46 – 51 (ВАК).

7. <u>Zaporotskov, P.A.</u> Migration processes on the surface of carbon nanotubes with substitute boron atoms / <u>P.A. Zaporotskov</u>, S.V. Boroznin, E.V.Boroznina, I.V. Zaporotskova, O.A. Davletova // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2014. – Vol.5, Issue 1. - P. 107 – 112 (**BAK, Russian Science Citation Index**).

8. <u>Запороцков, П.А.</u> О взаимодействии бороуглеродных нанотруб с металлами / <u>П.А. Запороцков</u>, С.В. Борознин, Н.П. Поликарпова, И.В. Запороцкова // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2015. - Т. 18, № 2. - С. 20 - 24 (**ВАК**).

9. <u>Zaporotskov, P.A.</u> About Using Carbon Nanotubes with Amino Group Modification as Sensors / <u>P.A. Zaporotskov</u>, N.P. Polikarpova, S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova // JOURNAL OF NANO- AND ELECTRONIC PHYSICS. – 2015. - Vol. 7 No 4, 04089(3pp). - PACS number: 73.63.F (**Scopus**).

10. Белоненко, М.Б. Динамика электромагнитных солитонов в системе углеродных нанотрубок. Роль дефектов / М.Б. Белоненко, <u>П.А. Запороцков</u>, Н.П. Борознина, И.В. Запороцкова, С.В. Борознин // Известия Юго-западного государственного университета. Серия Техника и технологии. - 2016. - № 2 (19). – С. 15 – 25 (**ВАК**).

11. <u>Запороцков, П.А.</u> Сенсорная активность углеродных нанотрубок, модифицированных нитрогруппой / <u>Запороцков П.А.</u>, Борознина Н.П., Белоненко М.Б., Запороцкова И.В. // Известия Юго-западного государственного университета. Серия Техника и технологии. - 2016. - № 2 (19). – С. 26 – 32 (**ВАК**).

12. <u>Zaporotskov, P.A.</u> Ionic conductivity of BC3 Boron-Carbon Nanotubes / <u>P.A.</u> <u>Zaporotskov,</u> S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova // Nanoscience & nanotechnology 2012. 3th International Workshop on Nanotechnology, 1 – 4 October 2012. Frascati National Laboratories INFN. Book of abstract. Italy, Frascati. – 2012. - P.108.

13. <u>Zaporotskov, P.A.</u> Sensor activity of carbon nanotubes with boundary modification / <u>P.A. Zaporotskov</u>, N.P. Polikarpova, D.E. Vil'keeva, I.V. Zaporotskova // IVC-19/ICN+T 2013 and partner conferences. Paris. France. September 9-13, 2013. – 2013. - NST-P2-01.

14. <u>Zaporotskov, P.A.</u> Research of sensor activity of the nitro group modified carbon nanotube to some metal atoms / <u>P.A. Zaporotskov</u>, N.P. Polikarpova, S.V. Boroznin,

I.V. Zaporotskova //31s t European Conference on Surface Science ECOSS-31. Book of Abstracts. – Barcelona, Spain, 31 Aug. - 4 Sept., 2015. – 2015. - P. 345.