

Поликарпов Дмитрий Игоревич

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И
СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ БОРОСОДЕРЖАЩИХ НАНОТРУБОК
РАЗЛИЧНОЙ МОДИФИКАЦИИ**

Специальность: 01.04.10
Физика полупроводников

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

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

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Запороцкова Ирина Владимировна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник, профессор кафедры
физики твердого тела Саратовского
государственного университета
Сучков Сергей Германович

доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры учетных и математических

дисциплин Волгоградского института бизнеса
Белоненко Михаил Борисович

Ведущая организация: Астраханский государственный университет

Защита диссертации состоится « 22 » мая 2014г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.132.06 в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, ул. Крымский вал, д.3, ауд. К-212.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС»

Автореферат разослан «08» апреля 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Д 212.132.06, доктор физ.-мат. наук, доцент

В.Г. Костишин

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Текущий этап исследований нанотубулярных форм неорганических соединений определяется работами по поиску методов их получения, совершенствованию схем синтеза, усилиями по дальнейшему расширению числа веществ в нанотубулярной форме, изучению их свойств, а также попытками технологического применения этих наноматериалов. К числу новейших наноматериалов в настоящее время относят боросодержащие нанотрубные системы, в том числе борные и бороуглеродные тубулены, которые были синтезированы в 2004 году [1,2]. Данные соединения могут быть рассмотрены как новый класс нанотубулярных систем, обладающих уникальными физико-химическими свойствами, открывающими широчайшие перспективы их использования от производства новых элементов питания до фрагментов наноэлектронных устройств.

В настоящее время не существует однозначного мнения о точной и энергетически выгодной структуре борных и бороуглеродных нанотрубок, довольно мало известно об их электронно-энергетическом строении, физических и химических свойствах. Именно поэтому исследования нанотубулярных боросодержащих структур и композитов на их основе в настоящее время являются чрезвычайно **актуальными** ввиду ожидаемых перспектив применения. Экспериментальные исследования борных и бороуглеродных нанотрубок весьма затруднительны, так как пока нет отработанной технологии синтеза качественного нанотубулярного материала в необходимом для исследовательских и промышленных целей масштабе. Поэтому теоретические прогностические исследования боросодержащих нанотрубок, позволяющие изучить особенности их электронного строения и энергетические характеристики, физические и физико-химические свойства, предсказать области их применения чрезвычайно важны, **актуальны** и своевременны.

Основным **объектом** исследования диссертационной работы являются однослойные борные нанотрубки треугольного и альфа-структурированного типов, однослойные бороуглеродные BC_3 нанотрубки и некоторые композиты на основе выбранных тубуленов, полученные путем структурного или поверхностного модифицирования.

Целью диссертационной работы является установление основных закономерностей пространственной конфигурации, электронной структуры, энергетических характеристик и некоторых физико-химических свойств полупроводящих боросодержащих нанотрубок - борных треугольных, борных альфа-структурированных и бороуглеродных - и некоторых композитов на их основе в рамках моделей ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера, молекулярного кластера с использованием полуэмпирического квантово-химического расчетного метода MNDO, метода DFT и предсказание на основе выполненных теоретических исследований новых, полезных с точки зрения практических приложений свойств изучаемых нанообъектов.

Задачи, решаемые в рамках поставленной цели:

- 1) Исследовать возможность образования триангулярных и альфа-структурированных борных нанотрубок (БНТ), бороуглеродных BC_3 нанотрубок скручиванием соответствующих квазипланарных форм и выяснить особенности геометрии и проводящего состояния названных однослойных боросодержащих тубуленов.
- 2) Исследовать особенности строения триангулярных и α -структурированных борных нанотрубок с дефектом замещения атомов поверхности атомами и ионами, близкими к бору по радиусу и числу валентных электронов, и изучить влияние дефектов на проводящие характеристики нанотрубок.
- 3) Изучить механизм образования вакансионного дефекта поверхности боросодержащих нанотрубок и особенности миграции вакансии по поверхности тубуленов.
- 4) Исследовать одиночную адсорбцию атома водорода на внешней поверхности триангулярных и альфа-структурированных борных нанотрубок как способ создания носителя заряда на поверхности борного тубулена.
- 5) Исследовать возможность протонной проводимости борных нанотрубок путем изучения механизмов миграции протона вдоль поверхности тубулена.
- 6) Исследовать возможность поверхностного модифицирования триангулярных и α -структурированных борных нанотрубок атомами газовой фазы (кислорода, фтора, хлора) и изучить влияние этих атомов на тип проводимости полученного композита.

Научная новизна. В настоящей работе в рамках моделей молекулярного (МК) и ионно-встроенного ковалентно-циклического кластеров (ИБ-КЦК) [3] на основе расчетных методов MNDO и DFT [4] изучено электронно-энергетическое строение полупроводящих боросодержащих нанотрубок и некоторых композитов на их основе. **Впервые** получены следующие результаты:

- 1) Определены структурные и геометрические характеристики борных триангулярных и α -структурированных нанотрубок, бороуглеродных BC_3 тубуленов; изучение электронно-энергетического строения боросодержащих нанотрубок позволило отнести их к классу полупроводников, за исключением триангулярных и α -структурированных БНТ малого диаметра, являющихся полуметаллами; установлено, что наличие атомов углерода в бороуглеродных BC_3 нанотрубках приводит к увеличению ширины запрещенной зоны по сравнению с борными триангулярными и α -структурированными тубуленами, являющимися узкозонными полупроводниками.
- 2) Изучены структурно-модифицированные композиты на основе борных триангулярных и α -структурированных тубуленов, полученные путем введения дефектов поверхности (вакансий, атомов и ионов замещения), определены основные энергетические характеристики полученных систем; установлено, что дефекты вызывают уменьшение ширины запрещенной зоны борных нанотрубок и изменение проводящих свойств систем в сторону металлизации.
- 3) Изучены триангулярные и α -структурированные тубулены, содержащие вакансионные дефекты, и исследованы процессы миграции вакансии по поверхности нанотрубок; установлен наиболее вероятный способ её переноса.

4) Изучен механизм адсорбции атома водорода на внешней поверхности борных триангулярных и α -структурированных тубуленов и обнаружен факт переноса электронной плотности с атома Н на поверхность трубки, приводящий к появлению носителя положительного заряда на поверхности – протона H^+ .

5) Изучены способы миграции протона по внешней поверхности борных нанотрубок, определен наиболее вероятный способ его переноса и доказана возможность реализации протонной проводимости в борных триангулярных и альфа-структурированных тубуленах.

6) Изучены механизмы поверхностного модифицирования внешней поверхности однослойных борных триангулярных и альфа-структурированных тубуленов некоторыми атомами газовой фазы (O, F, Cl), определены особенности строения и проводящие характеристики полученных композитных систем.

Достоверность основных положений и выводов диссертации обеспечивается использованием корректной математической модели ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера и полуэмпирической квантово-химической схемы MNDO, параметры которой получены из эксперимента, а также точного расчетного метода функционала плотности с функционалами PBE и B3LYP. Результаты, полученные при расчетах разными методами, имеют хорошую сходимость. Отдельные результаты хорошо согласуются с результатами теоретических расчетов, выполненных другими авторами [5,6].

Научно-практическое значение работы. Результаты, полученные в диссертационной работе, вносят большой вклад в фундаментальные исследования боросодержащих нанотрубок и могут быть использованы для стимуляции экспериментальных исследований по сделанным теоретическим прогнозам; установленные закономерности электронно-энергетического строения и некоторых физико-химических свойств прогнозируемых композитных систем на основе борных и бороуглеродных нанотрубок могут служить предпосылкой для направленного синтеза новых материалов, создания полупроводниковых элементов электронных устройств нанометровых масштабов и определения их роли в решении народно-хозяйственных задач.

На защиту выносятся следующие **основные положения**:

1. Возможно получение триангулярных, альфа-структурированных борных нанотрубок и бороуглеродных нанотрубок путем их скручивания из квази-планарных прекурсоров. Атомы углерода вызывают увеличение ширины запрещенной зоны бороуглеродных нанотрубок по сравнению с узкощелевыми борными триангулярными и альфа-структурированными тубуленами, тем не менее, все рассмотренные боросодержащие нанотрубки относятся к классу полупроводников.

2. Введение дефектов (атомов замещения атомами и ионами азота и углерода, вакансий) в структуру борных триангулярных и альфа-структурированных нанотрубок приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны структурно-модифицированного композита на основе БНТ. Основные электронно-энергетические характеристики триангулярных нанотрубок не зависят от места локализации дефекта, в отличие от альфа-структурированных

тубуленов, что определяется неэквивалентностью геометрических состояний дефектов в данном виде нанотруб.

3. Адсорбция атомарного водорода на поверхности борных нанотруб возможна, приводит к изменению проводимости полученных комплексов в сторону металлизации по сравнению с состоянием чистой БНТ и вызывает перенос электронной плотности с атома Н на поверхность тубулена, что свидетельствует об образовании свободного носителя положительного заряда - протона H^+ . Миграция протона по поверхности триангулярных и альфа-структурированных борных нанотрубок возможна, причем наиболее выгодным является путь миграции вдоль прямой, параллельной оси тубулена, независимо от особенностей строения поверхности БНТ.

4. Возможно создание газофазных композитов на основе боросодержащих нанотрубок путем адсорбции атомов кислорода, фтора и хлора на их внешней поверхности, причем во всех случаях происходит уменьшение ширины запрещенной зоны системы по сравнению с чистыми нанотрубками, за исключением атома кислорода, присутствие которого не влияет на тип проводимости нанотубулярного композита.

Личный вклад автора.

Основные положения диссертации опубликованы в соавторстве с научным руководителем профессором, доктором физико-математических наук Запороцковой И.В. Автор принимал активное участие в построении геометрических моделей борных и бороуглеродных нанотруб, проведении теоретических расчетов и анализе полученных результатов, написании статей.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: Всероссийской научно-технической конференции «Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области» (2010, Волгоград); международной конференции «Перспективные углеродные наноструктуры» (2011, Санкт-Петербург); Международной конференции «Физика, химия и применение наноструктур» (Physics, Chemistry and Applications of nanostructures. (2011, Минск, Беларусь); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2011, Волгоград); Международной конференции «Фундаментальные и прикладные НаноЭлектроМагнетики» («Fundamental and Applied NanoElectroMagnetics») (2012, Минск, Беларусь); Международной конференции «Нанонаука и нанотехнологии» («Nanoscience & Nanotechnology») (2012, 2013 Фраскати, Италия); Всероссийской конференции с международным участием «Химия поверхности и нанотехнология» (2012, Хилово); IX Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (2012, Астрахань); Международной конференции «Европейский Полимерный Конгресс» («European Polymer Congress») (Пиза, Италия); XIX Международном симпозиуме «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова (2013, Москва),

Международной конференции «Международный Вакуумный Конгресс» (International Vacuum Congress IVC – 19») (Париж, Франция).

Публикации.

По рассматриваемым в диссертации вопросам опубликовано 28 научных работ, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК, из них 2 статьи в рецензируемом зарубежном журнале.

Диссертационная работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 год (ГК № П328).

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 117 наименований, содержит 168 страниц основного текста, 82 рисунка и 22 таблицы.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, кратко изложено содержание диссертации.

Первая глава содержит обзор публикаций, посвященных исследованию борных и боросодержащих кластеров, слоёв и нанотрубок. Обсуждаются возможные структурные модификации элементарного бора, различных кластерных форм бора. Приведены теоретические предсказания возможной электронной структуры борных нанотрубок различных конфигураций (триангулярные, гексагональные, нанотрубки на основе альфа-слоя), обусловленные полиморфизмом борных слоев, и их зонного строения. Обсуждаются возможные структурные модификации бороуглеродных нанотруб, различные варианты атомного упорядочения в них. Приведены теоретические предсказания возможной электронной структуры бороуглеродных нанотрубок различных конфигураций. Описаны основные методы синтеза и обнаружения борных и бороуглеродных нанотрубок.

Во **второй главе** рассмотрены основные модели и расчетные методы, использованные в настоящей работе для описания протяженных наносистем на основе карбида бора и изучения их структуры и свойств. Представлено краткое описание метода ИВ-КЦК и основы метода функционала плотности DFT.

В **третьей главе** представлены результаты исследования строения и электронно-энергетических характеристик боросодержащих нанотруб различных структурных модификаций: триангулярных и альфа-структурированных борных нанотрубок, бороуглеродных BC_3 нанотрубок, полученные с использованием расчетного метода MNDO и моделей МК и ИВ-КЦК, а также подтвержденные расчетами более точным методом DFT.

В **разделе 3.1** представлены результаты расчетов электронной структуры, энергетических и геометрических характеристик триангулярного тубулярного бора типов (n, n) и $(n, 0)$, где $n = 4, 6, 8, 10, 12$ (рис. 1а,б). Длина связи В-В оказалась равной 1,76 Å, что согласуется с результатами теоретических исследований [5,6], и свидетельствует о корректности использования метода ИВ-КЦК для

расчетов борсодержащих наноструктур. Были рассчитаны энергии деформации $E_{\text{деф}}$ как разности энергий расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) слоя из атомов бора и РЭЯ соответствующей нанотрубки. Анализ результатов показал, что поскольку при увеличении диаметра тубулена наблюдается уменьшение энергии деформации, то такие нанотрубки можно и энергетически выгодно получать из квазипланарных борных слоев путем их скручивания. Значения энергий связи, возрастающие с увеличением диаметра тубуленов, также свидетельствуют о структурной устойчивости рассматриваемых триангулярных борных наносистем. Анализ ширины запрещенной зоны ΔE_g для всех триангулярных нанотрубок позволили отнести их к классу узкощелевых полупроводников. Основные электронно-энергетические параметры триангулярных борных нанотрубок приведены в таблице 1.

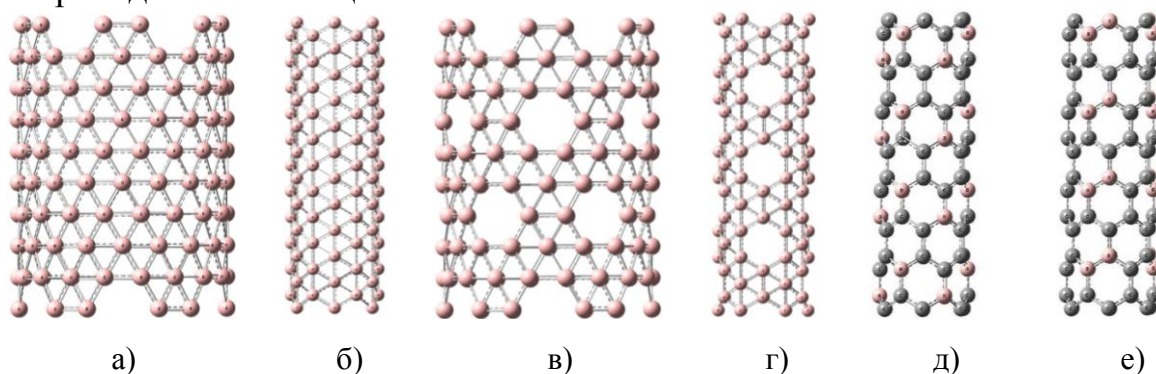


Рис. 1. РЭЯ борсодержащих нанотрубок: а) борная триангулярная (6,6); б) борная триангулярная (6,0); в) борная альфа-структурированная (6,6); г) борная альфа-структурированная (6,0); д) BC_3 (6,0) типа А; е) BC_3 (6,0) типа Б.

В разделе 3.2 приведены результаты исследования электронной структуры, энергетических и геометрических характеристик альфа-структурированного тубулярного бора (рис. 1в,г). Длина связи В-В составила 1,74 Å. Анализ поведения энергии деформации и удельной энергии связи доказывает возможность образования устойчивых α -структурированных борных тубуленов путем скручивания соответствующих борных слоев. Анализ ΔE_g позволили отнести α -структурированные тубулены к классу полупроводников. Замечена особенность, что как триангулярные, так и альфа-структурированные борные тубулены наименьшего диаметра, в отличие от более широких нанотруб по своей электропроводности относятся к металлам.

В разделе 3.3 представлены расчеты электронной структуры, энергетических и геометрических характеристик бороуглеродных нанотруб типа BC_3 . Рассмотрены два возможных варианта атомного упорядочения в них - так называемые типы А и Б нанотруб (рис. 1д,е). Была рассчитана энергия деформации, которая в случае тубуленов типа Б монотонно убывала с увеличением диаметра рассматриваемой структуры. Для бороуглеродных нанотруб типа А на кривой имеется минимум энергии в области значений диаметров 4 - 7 Å. Это приводит к выводу, что получение BC_3 -тубуленов данного вида и диаметров наиболее вероятно. Анализ ширины запрещенной зоны ΔE_g для BC_3 нанотруб типа А показал, что данные структуры по характеру проводимости относятся к полупро-

водникам, а тубулены типа Б оказались узкощелевыми полупроводниками. На рис. 2 представлены одноэлектронные спектры BC_3 трубок типов А и Б.

Таблица 1. Некоторые характеристики борных треугольных и альфа-структурированных нанотрубок: d - диаметр нанотрубок, $E_{\text{деф}}$ - энергия деформации, $E_{\text{св}}$ - энергия связи, $E_{\text{ВЗМО}}$ - энергия верхней занятой молекулярной орбитали, $E_{\text{НВМО}}$ - энергия нижней вакантной молекулярной орбитали, ΔE_g - ширина запрещенной щели.

Тип БНТ	n	d, Å	Энергия деформации $E_{\text{деф}}$, эВ	Энергия связи $E_{\text{св}}$, эВ	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	$E_{\text{НВМО}}$, эВ	ΔE_g , эВ
(n, n) треугольная	4	6,73	58,24	3,57	5,05	5,01	0,04
	6	10,10	28,22	3,81	5,58	4,49	1,09
	8	13,46	31,59	3,84	5,09	4,39	0,70
	10	16,83	30,58	3,94	4,57	4,57	0
	12	20,19	18,99	4,03	4,24	3,99	0,25
(n, 0) треугольная	3	2,91	106,52	2,80	4,22	3,88	0,34
	6	5,83	70,35	3,47	5,88	5,49	0,39
	8	7,77	43,74	3,71	5,88	5,60	0,28
	9	8,74	29,52	3,71	5,58	5,40	0,18
	10	9,72	27,88	3,79	5,05	5,01	0,04
	12	11,66	27,31	3,83	5,58	4,49	1,09
(n, n) α -структурированная	4	6,64	29,32	4,14	5,12	5,12	0
	6	9,96	10,03	4,32	4,42	4,26	0,16
	8	13,28	6,61	4,36	-----	-----	-----
	10	16,60	14,14	4,31	-----	-----	-----
	12	19,92	3,82	4,38	-----	-----	-----
(n, 0) α -структурированная	3	2,88	60,99	3,58	5,40	5,36	0,04
	6	5,75	22,90	4,14	4,86	4,46	0,4
	9	8,63	13,41	4,24	4,73	4,41	0,32
	12	11,50	8,66	4,33	5,63	4,58	1,05

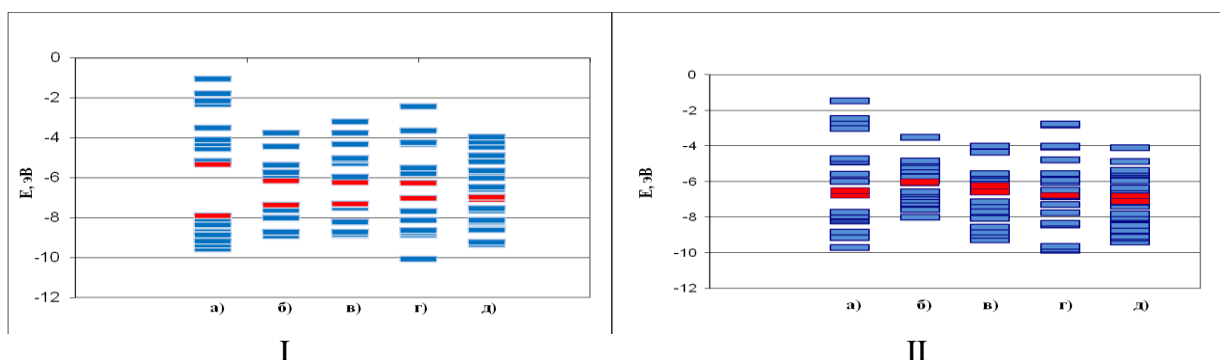


Рис. 2. Одноэлектронные энергетические спектры бороуглеродных тубуленов BC_3 типа А (I) и типа Б (II). Слева направо располагаются спектры по увеличению диаметра; красным цветом обозначены уровни, соответствующие высшей занятой и нижней вакантной молекулярным орбитали (расчет методом MNDO в рамках модели ИВ-КЦК).

В четвертой главе диссертации представлены результаты теоретического исследования особенностей строения и свойств полупроводящих борных треугольных, альфа-структурированных и бороуглеродных BC_3 нанотрубок, содержащих дефекты замещения атомами и ионами углерода и азота, вакансии-

онные дефекты, а также изучения процессов миграции вакансии по поверхности этих нанотрубок. Расчеты выполнены с использованием моделей ИВ-КЦК и МК в рамках расчетной схемы MNDO. Отдельные результаты получены путем расчетов более точным методом DFT.

В разделе 4.1 представлены результаты моделирования структурного модифицирования поверхности триангулярных и α -структурированных борных нанотрубок типа (6,0) одиночными дефектами замещения в виде атомов и ионов C, N, C⁺, N⁺, C⁻, N⁻, помещенных в различные структурные положения на поверхности нанотрубок. Исследованы электронно-энергетические характеристики этих структурно-модифицированных композитов. На рис. 3 в качестве примера приведены варианты расположения дефекта для триангулярного тубулена. Анализ результатов установил, что уровни молекулярных орбиталей борных триангулярных и альфа нанотубуленов с атомами замещения группируются в зоны. Причем во всех случаях дефекты приводят к изменению положения верхней заполненной и нижней вакантной орбиталей, ширины запрещенной зоны в сторону ее уменьшения по сравнению со случаем бездефектного тубулена (см. табл. 2). Таким образом, появление одиночных дефектов замещения - атомов углерода и азота - приводит к изменению проводящих характеристик борных тубуленов в сторону их металлизации.

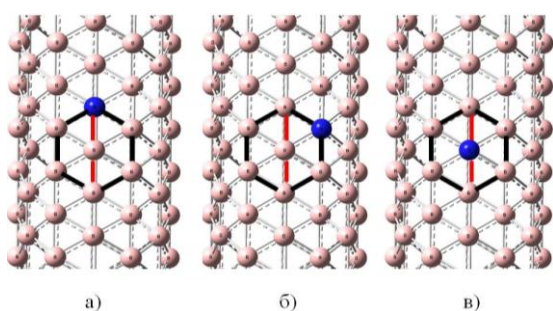


Рис. 3. Фрагменты РЭЯ триангулярной борной нанотрубки типа (6,0) с одиночными дефектами замещения в различных вариантах: а) вариант I; б) вариант II; в) вариант III; черным цветом выделен рассматриваемый гексагон, красным – линия излома гексагона.

Кроме того, обнаружено, что для с триангулярных нанотрубок изменения, происходящие в положениях ВЗМО, НВМО, ширине запрещенной зоны, зарядах на дефектах, затухании зарядов по сферам взаимодействия, вызванные введением одиночных дефектов замещения, не зависят от места расположения данных дефектов, в отличие от альфа-структурированных борных тубуленов, для которых при расположении дефекта в позиции III, то есть в центре борного гексагона, все названные параметры отличаются от таковых, полученных для случаев положения дефектов в позициях I и II.

Раздел 4.2 посвящен исследованию структуры и некоторых электронно-энергетических характеристик триангулярных борных нанотрубок с вакансией (так называемый V-дефект). При расчете электронной структуры применялся расчетный метод MNDO в рамках модели ИВ-КЦК. Для исключения влияния граничных условий в процессе моделирования вакансии помещалась в центр кластера. Рассматривались три варианта положения дефекта на поверхности тубулена: вариант I соответствует положению вакансии на грани борного тубулена, параллельной оси нанотрубки, вариант II соответствует положению дефекта в вершине борного гексагона на линии излома шестиугольника, вариант III соответствует положению вакансии в центре борного гексагона. Для всех

вариантов была проведена оптимизация геометрии наноструктуры. Установлено, что при нахождении вакансии в положениях I и III значительных изменений геометрии не наблюдается. Когда же дефект располагается в положении II, то происходят существенные изменения локальной геометрии, связанные с перегруппировкой химических связей и образованием в месте дефекта сложной семиугольной фигуры неправильной формы.

Таблица 2. Электронно-энергетические характеристики триангулярного и альфа-структурированного борных тубуленов (6, 0) с дефектом замещения в позициях I-III расположения дефекта.

Тип тубу- лена	Располо- жение дефекта	Дефект	$E_{\text{НВМО}},$ эВ	$\Delta E_{\text{g}},$ эВ	Тип ту- булена	Располо- жение дефекта	Дефект	$E_{\text{НВМО}},$ эВ	$\Delta E_{\text{g}},$ эВ
			$E_{\text{ВЗМО}},$ эВ					$E_{\text{ВЗМО}},$ эВ	
(6,0) альфа- структури- рованный	I, II	C	5,14	0,23	(6,0) триангу- лярный	I, II, III	C	6,00	0,12
			5,37					6,12	
		C ⁺	5,74	0,02			C ⁺	6,16	0
			5,77					6,16	
		C ⁻	4,77	0,24			C ⁻	4,81	0,16
			5,01					4,97	
		N	5,25	0,15			N	5,34	0,21
			5,40					5,55	
		N ⁺	5,55	0,13			N ⁺	6,54	0,11
			5,68					6,65	
		N ⁻	4,56	0,26			N ⁻	5,01	0,09
			4,82					5,10	
	III	C	4,59	0,28			Без дефекта	3,99	0,25
			4,87					4,24	
		C ⁺	4,26	0,18			N ⁺	4,12	0,11
			4,44					4,23	
		C ⁻	5,30	0,05			N ⁻	5,05	0,02
			5,35					5,07	
		N	4,71	0,23			Без дефекта	4,46	0,40
			4,94					4,86	

Анализ результатов обнаружил, что для всех вариантов расположения дефектов происходит незначительное уменьшение ширины запрещенной зоны системы с дефектом по сравнению с чистой борной нанотрубкой (табл. 3). При этом наблюдается смещение границ валентной зоны и зоны проводимости.

Таблица 3. Электронные характеристики триангулярной борной нанотрубки типа (6,0) для различных вариантов I - III положения вакансии.

Положение дефекта	$E_{\text{ВЗМО}},$ эВ	$E_{\text{НВМО}},$ эВ	$\Delta E_g,$ эВ
I	-4,88	-4,66	0,22
II	-4,99	-4,82	0,17
III	-4,72	-4,50	0,22
Бездефектная трубка	-4,24	-3,99	0,25

Раздел 4.3 посвящен исследованию процесса миграции вакансии по поверхности триангулярных борных тубуленов. Процесс моделировался пошаговым приближением соседнего атома бора к месту локализации вакансии вдоль виртуальной связи "атом В – V-дефект". В случае расположения дефекта в центре борного гексагона рассматривались два варианта перемещения вакансии по двум химически неэквивалентным связям (рис. 4,а): связь I находится в одной плоскости излома, а связь II проходит непосредственно по линии излома. В случае положения дефекта в узле борного гексагона (рис. 4,б) рассматривались три пути движения вакансии: I – вдоль виртуальной химической связи, расположенной на линии излома, II – вдоль линии связи от атома бора гексагона, на котором находится вакансия, III – вдоль линии связи от атома бора, находящегося в центре гексагона, расположенного по соседству с тем, на котором находится дефект. Учитывая, что атомы борных нанотрубок имеют положительные или отрицательные заряды, движение дефекта может быть трактовано как движение ионов бора. Следовательно, можно говорить о возникновении так называемой ионной проводимости.

Профили поверхности потенциальной энергии (рис. 5а,б), соответствующие вариантам I и II переноса вакансии от центра гексагона, качественно и количественно подобны. На графиках присутствуют два минимума энергии, разделенные потенциальным барьером, который можно считать энергией активации. С энергетической точки зрения перемещения вдоль линии связи в направлении от центра борного гексагона для вакансионных дефектов более выгодней совершать по пути II, для которого высота потенциального барьера, который надо преодолеть при миграции, на 0,18 эВ ниже, чем высота потенциального барьера при миграции по пути I.

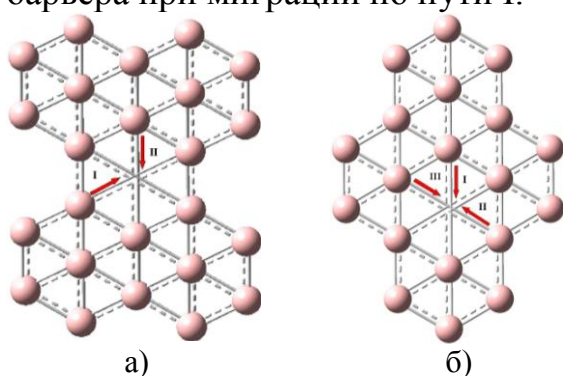


Рис. 4. Пути миграции атомов в триангулярном борном тубулене типа (6,0) по направлению к вакансии, расположенной: а) в центре борного гексагона; б) в узле борного гексагона

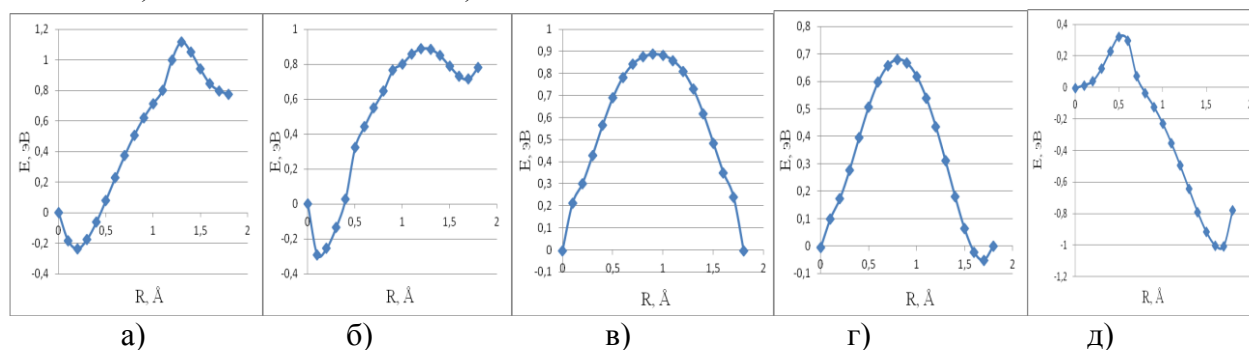


Рис. 5. Профили поверхности потенциальной энергии, соответствующие случаям миграции вакансионного дефекта в направлении от центра борного гексагона по пути: а) I; б) II и в направлении от узла борного гексагона по пути: в) I; г) II; д) III.

На графиках, соответствующих движению V-дефекта от атома бора узла гексагона (рис. 5в,г), также имеются два энергетических минимума, разделенные потенциальным барьером. Профиль поверхности потенциальной энергии, соответствующий варианту III миграции, характеризуется тем, что высота барьера более чем в два раза ниже, чем энергии потенциальных барьеров рассмотренных ранее вариантов I и II, и равна 0,32 эВ. Таким образом, вариант миграции вакансии по пути III является энергетически более выгодным.

Раздел 4.4 посвящен исследованию структуры и электронно-энергетических характеристик альфа-структурированных борных нанотрубок с вакансией. Дефект помещался в трех разных позициях на поверхности тубулена, а именно: по линии излома в вершине гексагона, в центре которого отсутствует атом бора – положение I (рис. 6,а); на грани гексагона, параллельной оси нанотрубки, в центре которого отсутствует атом бора – положение II (рис. 6,б); в центре борного гексагона, в котором присутствовал атом бора – положение III (рис. 6,в). Выполненные расчеты обнаружили, что наличие V-дефекта в позиции III вызывает незначительные искажения геометрии наносистемы. При нахождении вакансии в положении I происходят сильные локальные искажения геометрии, приводящие к образованию гептагона неправильной формы в месте расположения дефекта, а соседний гексагон преобразуется в пентагон почти правильной формы. Нахождение вакансии в положении II приводит к объединению двух гексагонов, на границе которых находится дефект, в восьмиугольник неправильной формы.

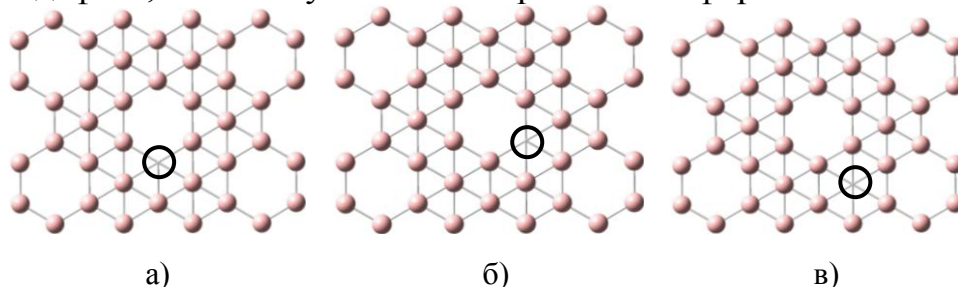


Рис. 6. Варианты положения вакансионного дефекта на поверхности альфа-структурированной борной нанотрубки типа (6,0): а) положение I; б) положение II; в) положение III. Кругом обозначены места расположения дефекта.

Анализ электронно-энергетической структуры α -структурированных нанотрубок с вакансией показал, что для варианта I положения дефекта изменения ширины запрещенной зоны не наблюдается, несмотря на сильные геометрические искажения в области вакансии. При нахождении вакансии в позициях II и III наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны на величины 0,11 эВ и 0,21 эВ, соответственно (табл. 4).

Таблица 4. Электронно-энергетические характеристики альфа-структурированной борной нанотрубки типа (6,0) с вакансией для различных вариантов расположения дефекта.

Положение дефекта	$E_{ВЗМО}$, эВ	$E_{НВМО}$, эВ	ΔE_g , эВ
I	-5,11	-4,87	0,24
II	-4,97	-4,83	0,14
III	-4,76	-4,72	0,04
Бездефектная трубка	-4,86	-4,46	0,25

Раздел 4.5 посвящен исследованию процесса миграции вакансии по поверхности альфа-структурированных борных тубуленов. На рис. 7,а представлены два варианта миграции вакансии, расположенной в центре гексагона. Вариант I соответствует движению атома бора вдоль виртуальной связи по направлению к центру гексагона по линии излома. Вариант II соответствует движению атома бора вдоль виртуальной связи по направлению к центру гексагона, но не по излому. На рис. 7,б представлены пять вариантов миграции вакансии, расположенной в узле борного гексагона, в центре которого отсутствует атом бора. Варианты движения I и III соответствуют движению атомов бора вдоль граней гексагона, в центре которого отсутствует атом бора: I – движение по грани, не лежащей на линии излома, III – по грани, лежащей на линии излома. Варианты IV и V характеризуются движением атомов бора к месту расположения вакансии от центров ближайших гексагонов: IV – по линии излома, V – не по линии излома. Вариант II соответствует движению атома гексагона, соседнего с гексагоном, в центре которого отсутствует атом бора, движение происходит не по линии излома.

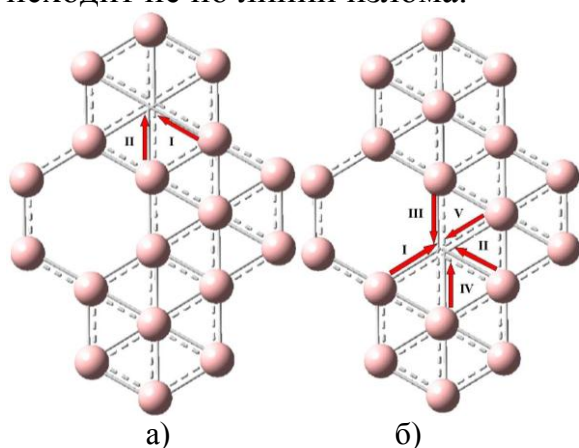


Рис. 7. Пути миграции атомов в α -структурированном борном тубулоне типа (6,0) по направлению к вакансии, расположенной: а) в центре гексагона; б) в узле гексагона.

Кривые потенциальной энергии, описывающие процесс миграции вакансии из его положения в центре гексагона, содержат два энергетических минимума, разделенные потенциальным барьером (рис. 8а,б). Разница высот потенциальных барьеров при миграциях по пути I и II $\Delta E_{\text{акт}} = 0,43$ эВ - путь I оказывается энергетически более выгодным. При анализе процесса миграции вакансии по пути I и III (рис. 7б) обнаружено, что на соответствующих профилях поверхности потенциальной энергии (рис. 8в,д) наблюдаются два минимума, разделенные потенциальным барьером. Барьер, соответствующий варианту миграции I, на 0,55 эВ выше барьера, соответствующего варианту миграции III. Следовательно, миграция дефекта по поверхности «пустого» гексагона оказывается энергетически более выгодной в том случае, когда движение происходит вдоль линии излома (вариант III). При сравнении энергетических кривых для вариантов миграции IV и V (рис. 8е,ж), соответствующих движению вакансии вдоль линии виртуальной связи в сторону центров ближайших гексагонов, обнаружено, что высоты барьеров, которые преодолевает вакансия, оказываются практически одинаковыми ($\Delta E_{\text{акт}} = 0,01$ эВ). При движении по пути II вакансии приходится преодолевать не один, а два потенциальных барьера с энергиями $E_{\text{акт1}} = 0,22$ эВ и $E_{\text{акт2}} = 0,13$ эВ, соответственно (рис. 8г).

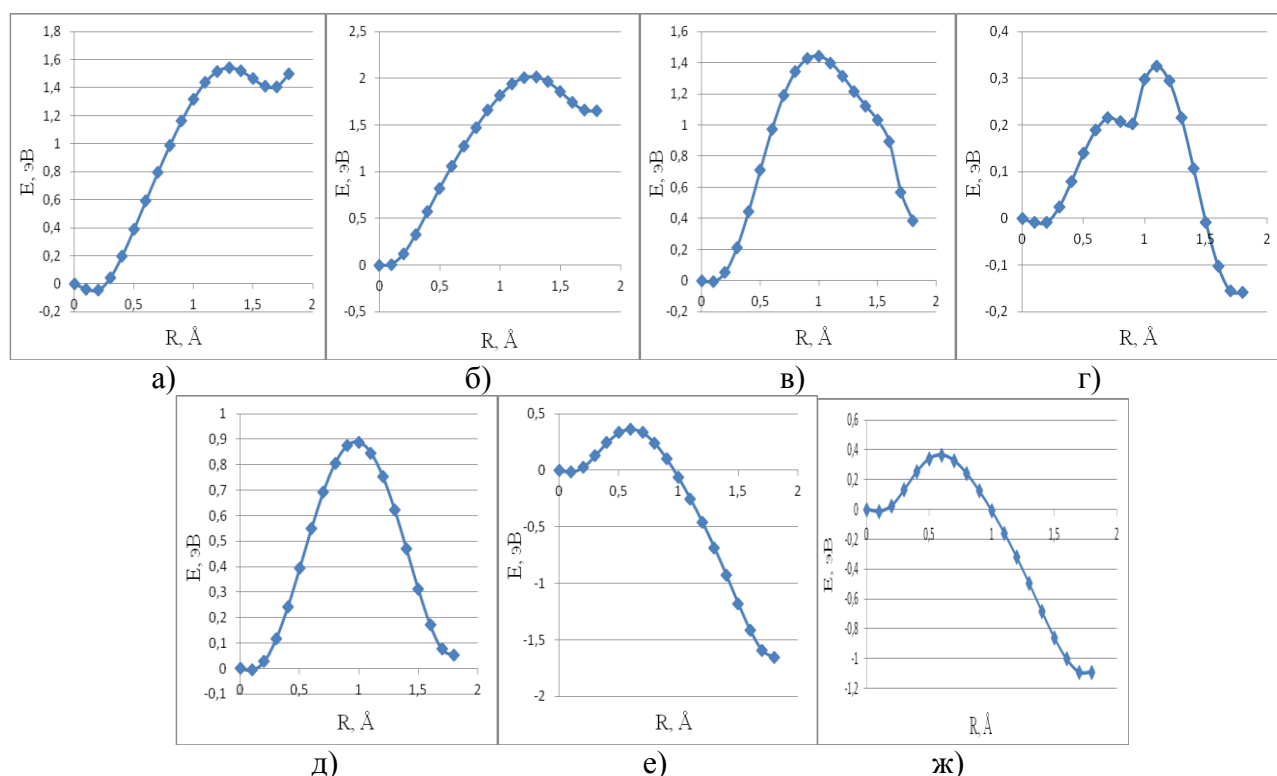


Рис. 8. Профили поверхности потенциальной энергии, соответствующие случаям миграции вакансионного дефекта в направлении от центра борного гексагона по пути: а) I; б) II и в направлении от поверхности борного гексагона по пути: в) I; г) II; д) III; е) IV; ж) V.

Следовательно, миграция вакансии может осуществляться с большей вероятностью по пути IV или V, когда высота потенциального барьера, который надо преодолеть, минимальная среди всех рассмотренных вариантов движения.

В разделе 4.6 представлено исследование процесса миграции вакансии по поверхности бороуглеродных BC_3 -нанотрубок (6,0). Рассмотрены два типа дефекта: 1) V_B дефект, когда из структуры удаляется атом бора; 2) V_C дефект, когда из структуры удаляется атом углерода. Анализ оптимизированной структуры показал, что атомы поверхности, окружающие дефект, не покидают мест своей локализации.

Анализ электронно-энергетического строения нанотрубуленов с вакансиями (табл. 5) установил, что введение V_B и V_C дефектов в BC_3 нанотрубку приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, также, как это наблюдалось и для борных нанотрубок. Однако общий характер проводимости боросодержащих нанотрубулярных систем сохраняется (борные нанотрубки - узкозонные полупроводники, бороуглеродные нанотрубки - широкозонные полупроводники).

Таблица 5. Энергетические характеристики BC_3 нанотрубок (6,0) с вакансиями (расчет методом MNDO в рамках модели МК).

	$E_{ВЗМО}, \text{эВ}$	$E_{НВМО}, \text{эВ}$	$\Delta E_g, \text{эВ}$
Без дефекта	-7,56	-4,79	2,77
с V_C дефектом	-7,21	-4,67	2,54
с V_B дефектом	-6,15	-3,84	2,31

Далее были исследованы механизмы процесса перемещения V-дефекта по поверхности BC_3 нанотрубок. Рассмотрены два типа перемещения по двум химически неэквивалентным связям (рис. 9,а): одна связь лежит на геометрическом изломе поверхности трубки (I), а две другие (II) – симметрично по разные стороны от излома.

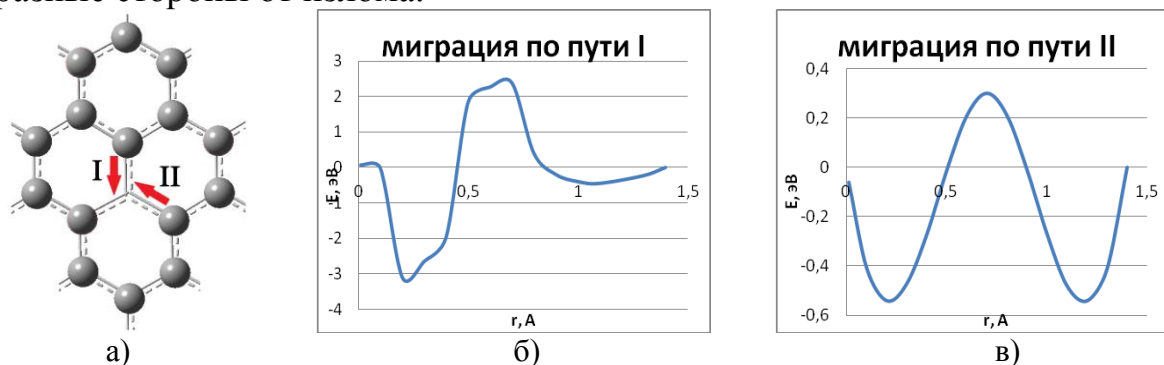


Рис. 9. Пути миграции атомов к вакансии в бороуглеродных нанотрубках (а), профили потенциальной энергии процессов переноса вакансий: б) путь I; в) путь II.

Анализ построенных в результате расчетов энергетических кривых процессов миграции (рис. 9б,в) показывает, что на имеются два минимума энергии, соответствующие стационарному положению вакансии на поверхности трубки, разделенные энергетическим барьером. Аналогичную с качественной точки зрения картину мы наблюдали и для рассмотренных борных нанотрубок. Анализ результатов (табл. 6) показал, что величины $E_{\text{акт}}$ для BC_3 нанотрубок при движении вакансии превышают значения $E_{\text{акт}}$ для борных тубуленов. Сравнение же процесса миграции V-дефекта в боросодержащих (борных и бороуглеродных) и углеродных нанотрубках [7] (табл. 6) позволило сделать вывод, что присутствие атомов углерода негативно влияет на эффективность движения вакансионного дефекта в тубуленах.

Таблица 6. Энергии активации процесса переноса вакансии в нанотрубках: $E_{\text{акт}}^{\text{BC}_3}$ - для бороуглеродного тубулена, $E_{\text{акт}}^{\text{C}}$ - для углеродного тубулена.

Путь миграции	$E_{\text{акт}}^{\text{BC}_3}$, эВ	$E_{\text{акт}}^{\text{C}}$, эВ
I	2,38	3,40
II	0,84	4,12

В пятой главе приведены результаты изучения механизмов адсорбции атомарного водорода, кислорода, фтора и хлора на внешней поверхности однослойных бороосодержащих нанотрубок. Исследовано влияние газофазных атомов на характер проводимости рассматриваемых наноструктур. Изучен процесс миграции протона, образующегося при адсорбции атома водорода, по внешней поверхности борных нанотрубок.

В разделе 5.1 приводятся результаты исследования адсорбции атомарного водорода на поверхности триангулярных и альфа-структурированных борных нанотрубок (6,0) и (6,6). Рассмотрены три варианта ориентации адсорбирующегося атома (адатома) водорода относительно

поверхности БНТ: I) над атомом бора, находящегося в центре борного гексагона, II) над атомом бора, образующего гексагон, III) над свободным центром гексагона (для альфа-структурированной нанотрубки) (рис. 10).

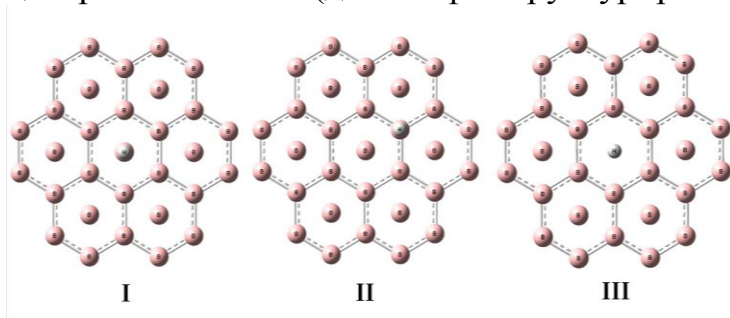


Рис. 10. Три варианта ориентации адатома водорода относительно поверхности борных тубуленов.

Процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением атома Н к поверхности борного тубулена в указанных выше позициях (вариантах). Для исключения влияния краевых эффектов на рассматриваемый процесс центр адсорбции находился в середине молекулярного кластера. Атом приближался вдоль нормали, проведенной к продольной оси трубки и проходящей либо через атомы бора (положения I и II), либо через фиктивный атом, помещенный в центр гексагона борных кластеров альфа-структуры (положение III).

Выполненные расчеты позволили построить профили поверхности потенциальной энергии процессов взаимодействия БНТ и атома водорода (рис. 11). Анализ установил, что адсорбция возможна для вариантов I и II, о чем свидетельствует наличие энергетических минимумов на кривых. Были определены энергии и расстояния адсорбции, приведенные в табл. 8. Для (6,6) трубок обеих структурных модификаций на кривых имеются два характерных минимума, разделенные потенциальным барьером. Однако первый минимум, в который попадает атом Н при приближении к поверхности нанотрубки, соответствует меньшей энергии, чем второй. Следовательно, именно второе адсорбционное состояние будет энергетически более выгодным и, соответственно, более вероятным. В положении III для альфа-структурированных борных нанотрубок адсорбция происходит только для БНТ типа (6,6).

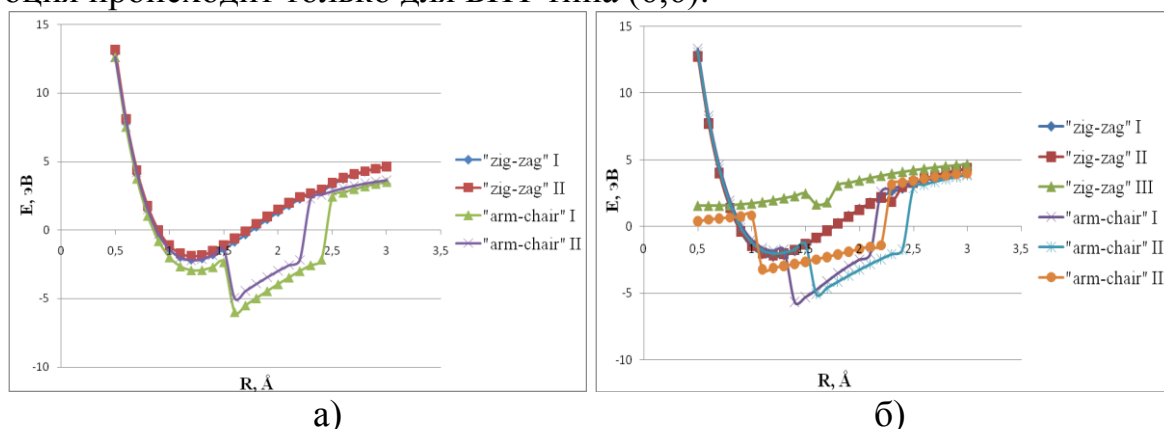


Рис. 11. Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия атома Н с поверхностью борной нанотрубки: а) триангулярной; б) альфа-структурированной.

Анализ электронно-энергетического строения полученных комплексов «БНТ - атом Н» установил, что ширина запрещенной зоны ΔE_g трубки с адсорбированным атомом Н уменьшается по сравнению с чистой БНТ. Анализ заря-

дового распределения в системах обнаружил, что во всех случаях адсорбции происходит перенос электронной плотности с атома водорода на атомы бора нанотрубок, что доказывает факт образования протона при адсорбции H на поверхность триангулярной и альфа-структурированной БНТ. Это позволяет отнести борные нанотрубки рассмотренных структурных модификаций к протон-проводящим материалам.

В разделе 5.2 исследуется механизм адсорбции атомарного водорода на внешней поверхности однослойных (6,0) бороуглеродных BC_3 нанотрубок типов А и Б. Рассмотрены четыре варианта расположения атома водорода над поверхностью тубуленов (рис. 12): I) над атомами бора или углерода, II) над центром связи атомов, находящейся под углом к продольной оси нанотрубки, III) над центром связи атомов, лежащей параллельно продольной оси нанотрубки, IV) над центром гексагона поверхности тубулена.

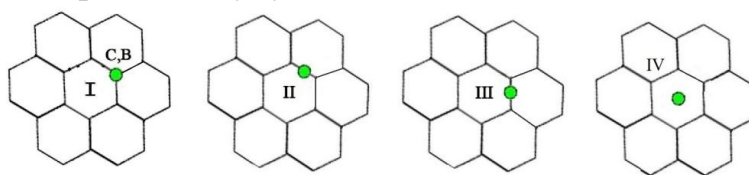


Рис. 12. Варианты ориентации атома водорода относительно поверхности BC_3 тубуленов.

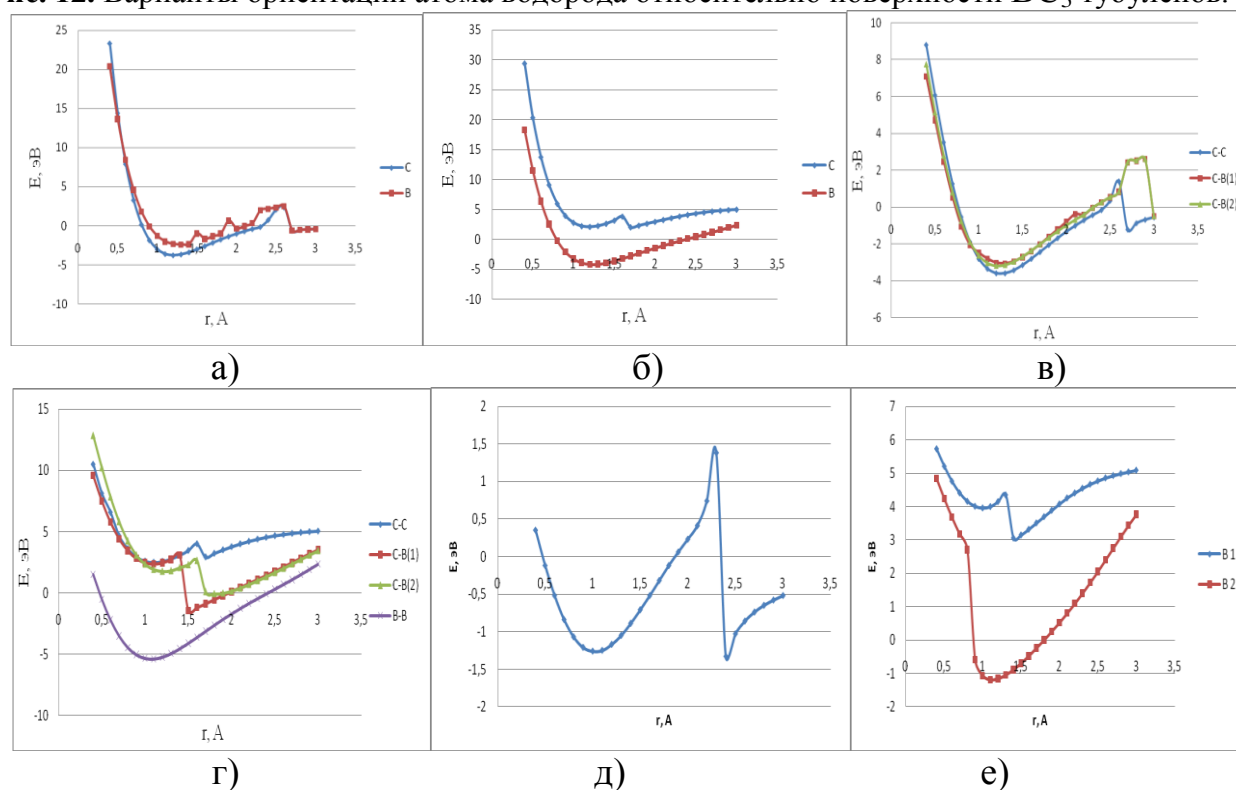


Рис. 13. Профили поверхности потенциальной энергии процесса адсорбции атома водорода на внешней поверхности BC_3 нанотрубок: а) для варианта I нанотрубок типа А; б) для варианта I нанотрубок типа Б; в) для варианта II нанотрубок типа А; г) для варианта II нанотрубок типа Б; д) для варианта IV нанотрубок типа А; е) для варианта IV нанотрубок типа Б (кривая с обозначением B1 - над центром гексагона с одним атомом бора, B2 - с двумя атомами бора).

Процесс адсорбции моделировался аналогично описанному в п.5.2. В результате выполненных расчетов были построены профили поверхности потенциальной энергии данных процессов, приведенные на рис. 13. Установлено, что ад-

сорбционный комплекс, образованный BC_3 нанотрубкой типа Б и атомом Н, расположенным над поверхностным атомом углерода, метастабилен (минимум на кривой взаимодействия находится в области положительных значений (рис. 13б). Процесс присоединения атома Н к поверхности BC_3 -нанотруб обоих типов (А и Б) в положении I происходит безбарьерно. При адсорбции в вариантах II и III, в силу особенности строения данных видов тубуленов, атом водорода приближался к связям между различными атомами (С-С, С-В, В-В), либо к связям, лежащим под углом к продольной оси нанотрубки (связь С-В(1)) или параллельно ей (С-В(2)). Оказалось, что адсорбция возможна для обоих вариантов II и III вне зависимости от типа трубки. При этом энергия адсорбции увеличивается при адсорбции над связями, содержащими бор. Наибольшее значение энергии адсорбции соответствует случаю присоединения атома водорода к центру связи В-В нанотрубки типа Б. При адсорбции варианта IV для нанотрубки типа А обнаружено, что атом Н адсорбируется над центром гексагона с образованием стабильного адсорбционного комплекса, преодолевая потенциальный барьер высотой 2,71 эВ. Для нанотруб типа Б адсорбция Н также возможна.

В разделе 5.3 исследована адсорбция атомов О, F, Cl на поверхности триангулярных и α -структурированных борных тубуленов типов (6,0) и (6,6). Моделирование процесса пошагового приближения, а также варианты расположения для адсорбируемых атомов над поверхностью нанотрубки оставались такими же, как и для случая адсорбции атомарного водорода. В результате расчетов были построены энергетические кривые процессов адсорбции и определить основные характеристики процесса (энергии и расстояния адсорбции, потенциальные барьеры), представленные в табл. 7. Построенные одноэлектронные спектры наносистем позволили определить тип проводимости полученных комплексов и вклад атомных орбиталей адатомов.

Таблица 7. Основные электронно-энергетические характеристики процесса адсорбции атомов О, F, Cl на поверхность триангулярных борных нанотрубок типов (6,0) и (6,6) для вариантов: I) над атомом бора в центре гексагона, II) над атомом бора гексагона; E_a – энергия адсорбции; R_a – расстояние адсорбции, ΔE – высота потенциального барьера; ΔE_g – ширина запрещенной зоны.

БНТ	Адаом	Вариант	$R_1, \text{\AA}$	$E_{a1}, \text{эВ}$	$R_2, \text{\AA}$	$E_{a2}, \text{эВ}$	$\Delta E_a, \text{эВ}$	$\Delta E_g, \text{эВ}$
(6,0)	О	I	1,4	-1,56	—	—	—	1,84
		II	1,4	-1,48	—	—	—	1,79
	F	I	2,6	-1,08	1,4	-0,74	3,51	0,82
		II	2,7	-1,02	1,5	-0,09	3,48	—
	Cl	I	2,1	-0,78	—	—	—	0,84
		II	2,1	-0,69	—	—	—	0,83
	Чистая НТ		—	—	—	—	—	1,80
(6,6)	О	I	2,7	-5,31	1,4	-5,96	3,86	1,07
		II	1,4	-6,12	—	—	—	1,12
	F	I	1,5	-4,10	—	—	—	0,51
		II	1,5	-3,94	—	—	—	0,12
	Cl	I	2,1	-6,44	—	—	—	0,26
		II	2,1	-6,04	—	—	—	0,39
	Чистая НТ		—	—	—	—	—	1,09

Таблица 8. Основные электронно-энергетические характеристики процесса адсорбции атомов О, F, Cl на поверхность альфа-структурированных борных нанотрубок типов (6,0) и (6,6), центром гексагона, в котором отсутствует атом бора; E_a – энергия адсорбции; R – расстояние адсорбции, ΔE – высота потенциального барьера; ΔE_g – ширина запрещенной зоны.

БНТ	Атом	Вариант	$R_1, \text{\AA}$	$E_{a1}, \text{эВ}$	$\Delta E_{a1}, \text{эВ}$	$R_2, \text{\AA}$	$E_{a2}, \text{эВ}$	$\Delta E_g, \text{эВ}$
(6,0)	О	I	1,4	-1,76	—	—	—	1,34
		II	1,3	-2,43	—	—	—	1,29
		III	—	—	—	—	—	—
	F	I	2,9	-1,33	3,52	1,5	-0,05	—
		II	2,7	-1,40	3,55	1,5	-1,16	0,30
		III	2,7	-1,08	1,38	2,3	-0,86	—
	Cl	I	2,1	-0,75	—	—	—	0,31
		II	2,0	-1,34	—	—	—	0,30
		III	1,9	-0,02	—	—	—	—
	Чистая БНТ	—	—	—	—	—	—	0,68
(6,6)	О	I	1,4	-4,47	—	—	—	0,78
		II	1,4	-6,36	—	—	—	0,80
		III	0,9	-1,22	—	—	—	0,86
	F	I	2,9	-1,61	3,91	1,5	-2,62	0,33
		II	2,9	-1,68	3,56	1,5	-4,79	0,32
		III	2,8	-1,58	4,11	1,9	-1,44	0,34
	Cl	I	2,2	-4,40	—	—	—	0,33
		II	2,1	-5,25	—	—	—	0,31
		III	1,8	-4,64	—	—	—	0,32
	Чистая БНТ	—	—	—	—	—	—	0,90

В разделе 5.4 исследуется процесс миграции протона по поверхности борных триангулярных и альфа-структурированных нанотрубок типа (6, 0).

Для трангулярных нанотрубок рассмотрены десять вариантов пути H^+ (рис. 14). Восемь из них I-VIII относятся к "эстафетному" механизму, когда перемещение H^+ осуществляются по поверхности нанотрубки от одного ее атома до другого вдоль соединяющей их связи, а два IX и X можно отнести к «прыжковому» механизму, при котором протон перемещается от одного атома нанотрубки к другому над двумя следующими друг за другом гексагонами. Процесс миграции моделировался пошаговым (с шагом 0,1 Å) движением протона между двумя выбранными точками. В результате были построены энергетические кривые процесса. В качестве примера на рис.15 представлены некоторые из них. Установлено, что во всех случаях на кривых имеются потенциальные барьеры, которые отождествляется с энергией активации ($E_{акт}$). Минимальные значения энергии соответствуют положениям H^+ над атомами бора. При этом протону энергетически выгодней располагаться над атомами В, находящимися в узле грани гексагона, параллельной оси трубки. Анализ кривых показал, что энергетически более выгодным вариантом миграции H^+ является путь II. В этом случае протон будет преодолевать меньшее число потенциальных барьеров, при этом максимальная $E_{акт}$ равна 0,94 эВ, в отличие от других вариантов, при которых значения высот барьеров больше.

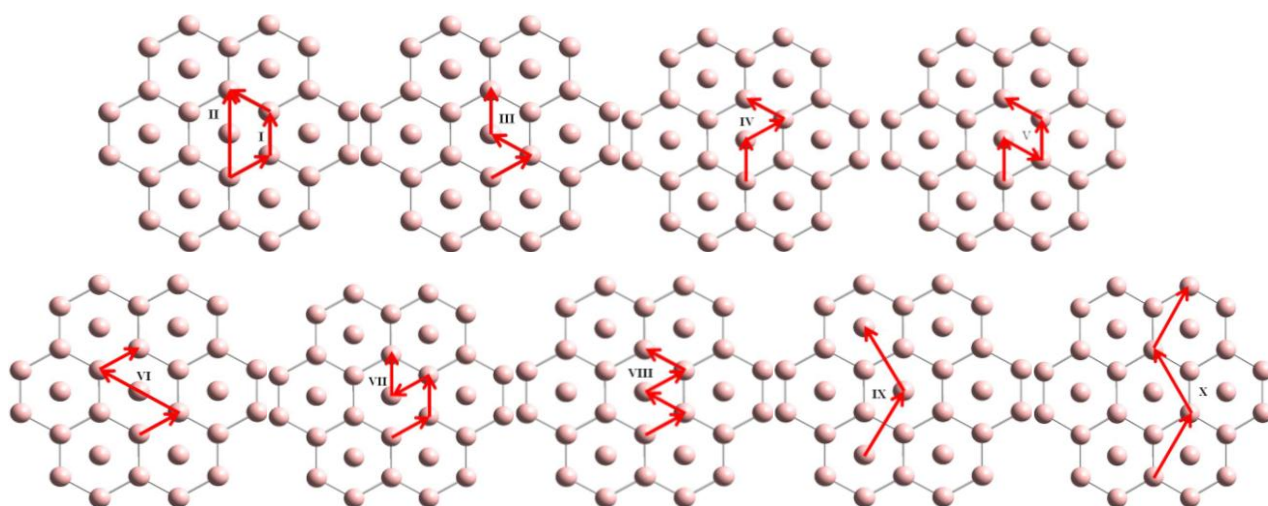


Рис. 14. Варианты пути миграции протона в триангулярной борной нанотрубке.

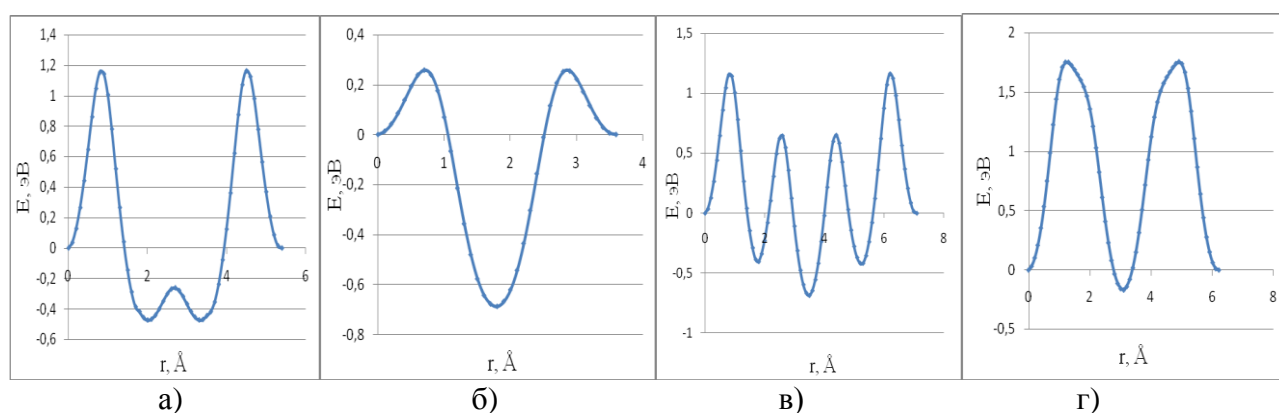


Рис. 15. Энергетические кривые процесса миграции протона по поверхности триангулярной борной нанотрубки (6,0): а) путь I; б) путь II; в) путь VI; г) путь IX.

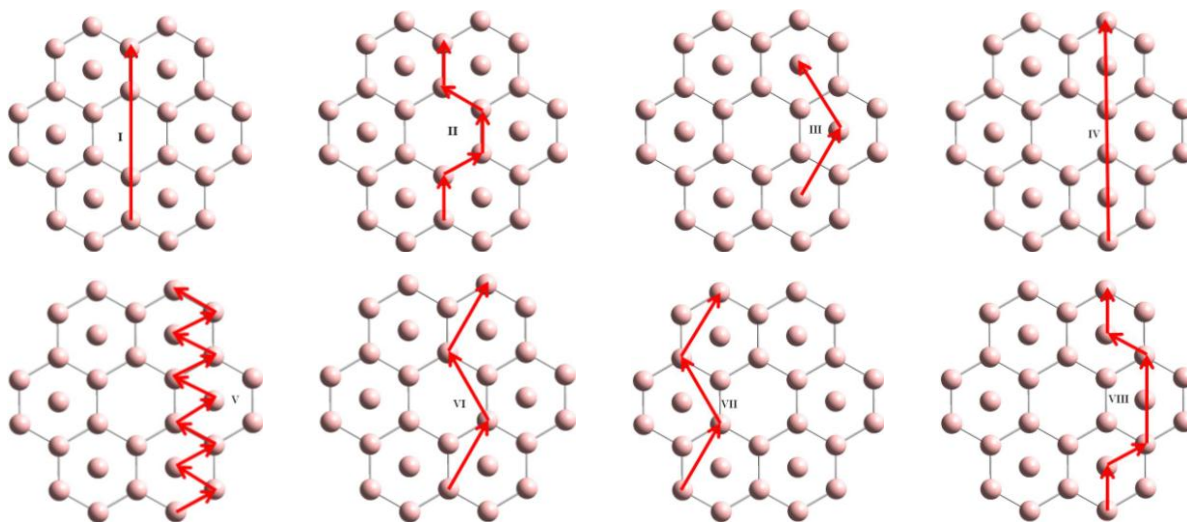


Рис. 16. Возможные варианты миграции протона в α -структурированной борной нанотрубке.

Далее были рассмотрены варианты миграции протона по внешней поверхности альфа-структурированной борной нанотрубки типа (6,0) (рис. 16). Варианты II, IV, V и VIII можно отнести к «эстафетному» механизму, варианты III, VI, VII – к «прыжковому», а вариант I является объединением этих двух ме-

ханизмов. Анализ энергетических кривых, характеризующих процесс миграции (рис. 17), установил, что с энергетической точки зрения наиболее выгодным является путь IV, при котором протон движется вдоль прямой, параллельной оси тубулена.

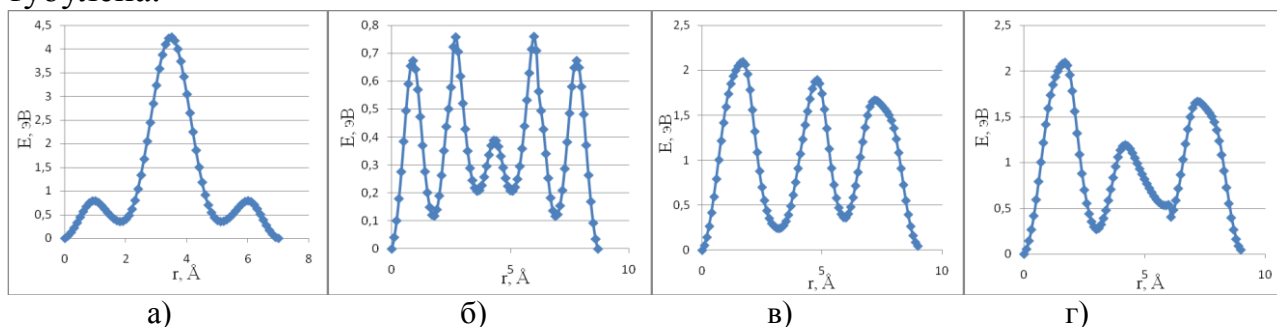


Рис. 17. Энергетические кривые процесса миграции протона по поверхности альфа-структурированной борной нанотрубки (6,0): а) путь I; б) путь IV; в) путь VI; г) путь VII.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Определены геометрические характеристики борных триангулярных и альфа-структурированных нанотрубок и бороуглеродных BC_3 тубуленов типов А и Б. Установлено, что в бороуглеродных нанотрубках длина связи между атомами остается такой же, как и в углеродных нанотрубках ($1,4 \text{ \AA}$). В борных нанотрубках выявлено увеличение длин связей между атомами до значений $1,76 \text{ \AA}$ в триангулярных и $1,74 \text{ \AA}$ в альфа-структурированных.

2. Выполнен анализ энергетических характеристик рассматриваемых боро-содержащих нанотрубок. Значения энергии деформации триангулярных и альфа-структурированных БНТ свидетельствуют о том, что получение данных структур путем их скручивания из квазипланарных прекурсоров возможно и энергетически выгодно как для типов «arm-chair», так и «zig-zag», что иллюстрируется уменьшением энергии деформации при увеличении диаметра борных тубуленов. При этом образование альфа-структурированных тубуленов является более предпочтительным, чем триангулярных. Для бороуглеродных нанотрубок значения энергии деформации также свидетельствуют о возможности их образования из квазипланарных форм. Наиболее вероятной представляется возможность образования BC_3 трубок типа А в области диаметров от 4 до 7 \AA .

3. Анализ электронно-энергетического строения показал, что все рассматриваемые боро-содержащие нанотрубки являются полупроводниками. Исключения составляют триангулярные и α -структурированные БНТ малого диаметра, а также BC_3 тубулены большого диаметра. Наличие атомов углерода в бороуглеродных нанотрубках приводит к увеличению ширины запрещенной зоны по сравнению с борными триангулярными и альфа-структурированными тубуленами, являющимися узкозонными полупроводниками.

4. Определены электронно-энергетические характеристики борных триангулярных и альфа-структурированных нанотрубок с дефектами замещения атомов бора поверхности атомами и ионами азота и углерода. Установлено, что дефекты приводят к изменению проводящего состояния борных тубуленов в сторону их металлизации, что иллюстрируется уменьшением ширины запре-

щенной зоны такого структурно-модифицированного композита. Определены основные причины изменений одноэлектронных спектров рассматриваемых БНТ с дефектами за счет появления дополнительных уровней на границе или внутри валентной зоны или зоны проводимости.

5. Выявлено влияние расположения дефекта на электронно-энергетические характеристики БНТ. Для триангулярных нанотрубок положение дефекта не влияет на изменения положений ВЗМО, НВМО, ширины запрещенной зоны, зарядов на дефектах, затухание зарядового возмущения по сферам взаимодействия, что свидетельствует о химической и структурной эквивалентности рассматриваемых вариантов расположения дефектов (во всех случаях дефект располагается на гранях излома). Для альфа-структурированных тубуленов данные характеристики зависят от положения дефектов и отличаются для вариантов I (по периметру гексагона) и III (в центре гексагона), так как данные варианты структурно неэквивалентны ввиду особенности строения поверхности данного вида нанотрубок.

6. Определены электронно-энергетические и геометрические характеристики боросодержащих нанотрубок с одиночным вакансионным дефектом. Установлено, что присутствие вакансии приводит к изменению проводящего состояния нанотрубок в сторону металлизации, что иллюстрируется уменьшением ширины запрещенной зоны. Исследован механизм миграции вакансии по поверхности боросодержащих нанотрубок. Установлено, что для триангулярных борных нанотрубок наиболее вероятным и энергетически выгодным является путь III миграции вакансии (при движении от стационарного положения, соответствующего атому бора в узле гексагона, до стационарного положения, соответствующего центру гексагона). Для альфа-структурированных борных тубуленов миграция с большей вероятностью осуществляется по пути IV или V (соответствующих случаю движения вакансии вдоль линии виртуальной связи в сторону центров ближайших гексагонов). В этих случаях высоты потенциальных барьеров, который надо преодолеть вакансии при миграции, минимальны среди всех рассмотренных. Для бороуглеродных BC_3 нанотрубок энергетически выгодным маршрутом движения вакансии является вариант II (к центру гексагона). Доказано, что присутствие атомов углерода негативно влияет на эффективность движения вакансионного дефекта, что определяется более высокими потенциальными барьерами при миграции вакансии по поверхности бороуглеродных и углеродных нанотрубок.

7. Исследован механизм адсорбции атома водорода на внешней поверхности борных нанотрубок различных структурных модификаций (триангулярных и альфа-структурированных) и определен наиболее предпочтительный вариант их присоединения - над атомами бора в центре гексагонов. Обнаружено изменение проводимости получившихся гидридов борных нанотрубок в сторону металлизации по сравнению с состоянием чистой БНТ, что демонстрируется уменьшением ширины запрещенной зоны получившегося композита. Выяснено, что при адсорбции происходит перенос электронной плотности с атома H на поверхность тубулена, что свидетельствует об образовании свободного носите-

ля положительного заряда - протона H^+ . Это позволяет отнести борные нанотрубки к классу протонпроводящих тубуленов.

8. Для бороуглеродных BC_3 нанотруб адсорбция атома водорода происходит для всех возможных вариантов ориентации атома H относительно поверхности тубулена. При этом процесс адсорбции в случае расположения водорода над центром связи В-В является энергетически наиболее выгодным, о чем свидетельствуют значения энергии адсорбции и профили поверхности потенциальных энергий данных процессов.

9. Исследованы десять возможных вариантов миграции протона по поверхности триангулярной борной нанотрубки, соответствующих "эстафетному" и "прыжковому" механизмам. Установлено, что наиболее выгодным вариантом миграции является движение протона по прямолинейному пути II, через центр борного гексагона. При этом число потенциальных барьеров, которые преодолевает протон, и их высоты оказываются наименьшими по сравнению с остальными вариантами миграции.

10. Исследованы восемь возможных вариантов миграции протона по поверхности альфа-структурированной борной нанотрубки, соответствующих "эстафетному" и "прыжковому" механизмам. Установлено, что наиболее выгодным вариантом миграции является движение протона по пути IV, при котором протон движется вдоль прямой, параллельной оси тубулена. H^+ перемещается от одного гексагона с атомом бора в центре до другого, а также по граням гексагонов, в центре которых отсутствует атом В.

11. Проведено исследование возможности адсорбции газофазных атомов O, F, Cl на внешней поверхности борных триангулярных и альфа-структурированных тубуленов для трех вариантов взаимной ориентации атомов и нанотрубки: на атоме бора в узле борного гексагона, над центром связи В-В, над центром борного гексагона (пустого или с дополнительным атомом В). Установлено, что для триангулярной нанотрубки наблюдается химическая адсорбция для всех вариантов присоединения газофазных атомов. Для альфа-структурированного борного тубулена для варианта III (над центром гексагона) не происходит адсорбции ни для одного атома, за исключением F, для которого наблюдается физическая адсорбция. Во всех остальных случаях наблюдается адсорбция, характеризующаяся образованием химических связей между адатомом и поверхностью борных нанотрубок.

12. Анализ энергетических кривых процессов адсорбции установил, что присоединение атомов хлора и кислорода происходит безбарьерно, за исключением случая адсорбции O на поверхности триангулярной нанотрубки типа (n, n) в положении над атомом, находящимся в центре гексагона. Атом фтора при адсорбции должен преодолеть потенциальный барьер для всех вариантов взаимной ориентации.

13. Адсорбция газофазных атомов на поверхности борных триангулярных и альфа-структурированных тубуленов приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны системы в сторону ее металлизации, по сравнению с чистыми нанотрубками, для всех атомов, кроме атома кислорода. Адсорбированный

атом кислорода в случае триангулярных нанотрубок не приводит к изменению ширины запрещенной зоны, в случае альфа-структурированных борных тубуленов типа «zig-zag» происходит увеличение ширины запрещенной зоны, а для типа «arm-chair» - незначительное уменьшение ΔE_g .

14. Выполненные исследования показали, что, создавая различные композиты на основе боросодержащих нанотрубок путем модифицирования их поверхности, можно получать системы с контролируемой проводимостью, оставаясь в пределах полупроводящего состояния, что может быть эффективно использовано при создании элементов нанoeлектронных устройств и полупроводниковой техники.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ciuparu, D. Synthesis of Pure Boron Single-Wall Nanotubes / D. Ciuparu [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108. – P. 3967—3969.
2. Rubio, A. Formation and electronic properties of BC_3 single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes. / A. Rubio [et al.] // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69. – P. 245403.
3. Литинский, А. О. Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера в MNDO-расчетах межмолекулярных взаимодействий в гетерогенных системах / А. О. Литинский, Н. Г. Лебедев, И. В. Запороцкова // Журнал физической химии. – 1995. – Т.69, №1 – С.189.
4. Koch, W. A Chemist's Guide to Density Functional Theory / W. Koch, M. Holthausen // Weinheim : Wiley-VCH, 2002. – P. 19-28.
5. Tang, H. Novel precursors for boron nanotubes: the competition of two-center and three-center bonding in boron sheets / H. Tang, S. Ismail-Beigi // Phys. Rev. Lett. – 2007. – Vol. 99. – P. 115501-115504.
6. Kunstmann, J. Broad boron sheets and boron nanotubes: An ab initio study of structural, electronic, and mechanical properties / J. Kunstmann, A. Quandt // Chem. Phys. Lett. – 2005. – V. 21. – P. 402.
7. Запороцкова, И.В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства / И.В. Запороцкова // Волгоград: Изд-во Волгоградского государственного университета. - 2009. – С. 456.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Всего по теме диссертации опубликовано 28 научных работ, в их числе следующие:

1. Поликарпов, Д.И. Исследование процесса ионной проводимости BC_3 нанотрубок / Д.И. Поликарпов, И.В. Запороцкова, С.В. Борознин, Е.В. Перевалова // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2012. - № 3(19). - С.130-137
2. Поликарпов, Д.И. Транспортные свойства вакансий в бороуглеродных BC_3 нанотрубках / Д.И. Поликарпов, И.В. Запороцкова, С.В. Борознин, Е.В. Борознина, А.А. Крутойров // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2013. - Т.16, №2. – С. 14-18.
3. Поликарпов, Д.И. Адсорбция атомарного водорода на поверхности бороугле-

- родных нанотрубок / Д.И. Поликарпов, И.В. Запороцкова, С.В. Борознин, Е.В. Борознина // Журнал общей химии. – 2013. - Т.83, №. 8. - С.1351-1356.
4. Polikarpov, D.I. Vacancy Transport Properties in Boron–Carbon BC₃ Nanotubes // D.I. Polikarpov, I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, E.V. Boroznina // Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2013. - Vol. 5, № 11, p. 1164-1168.
 5. Polikarpov, D.I. Hydrogenation of boron-carbon nanotubes / D.I. Polikarpov, I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, E.V. Boroznina, N.P. Polikarpova // Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2013. - Vol. 5, № 11, p. 1195-1200.
 6. Поликарпов, Д.И. Углеродные нанотрубки – новый материал для очистки водно-этанольных смесей от изомеров пропанола / Д.И. Поликарпов, И.В. Запороцкова, Н.П. Поликарпова // Журнал общей химии. – 2013. - Т.83, №. 8. – С. 1372-1377.
 7. Поликарпов, Д.И. Электронное строение и характеристики некоторых видов борсодержащих нанотрубок / Д.И. Поликарпов, И.В. Запороцкова, С.В. Борознин, Е.В. Перевалова // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. – 2012. - Вып. 6. - С. 81-86.
 8. Поликарпов, Д.И. Нанотубулярные формы бора: особенности электронно-энергетического строения и проводящих свойств / Д.И. Поликарпов, И.В. Запороцкова, С.В. Борознин, Е.В. Перевалова // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. – 2013. - №1 (8). - С. 44-54.
 9. Polikarpov, D.I. Active properties of nanotubular carbon structures with respect to heavy organic molecules / D.I. Polikarpov, I.V. Zaporotskova, N.P. Zaporotskova, T.A. Ermakova // 11th International Worldshop Nanoscience & nanotechnology 2012. Frascati. Book of abstract - 2011. - p.101.
 10. Polikarpov, D.I. Carbon nanotubes as a new material for the purification of alcohol-containing liquids / D.I. Polikarpov, I.V. Zaporotskova, N.P. Polikarpova, T.A. Ermakova // Fundamental and applied NanoElectroMagnetics, FANEM'12. Coference proceedings. Belarus, Minsk. – 2012. - p. 45.
 11. Polikarpov, D.I. Structure and Some properties of boron-carbon nanotubes / D.I. Polikarpov, I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, E.V. Boroznina // Nanoscience & nanotechnology 2012. Frascati. Book of abstract - 2012. - p.16.
 12. Polikarpov, D.I. Boron nanotubes: some structures and properties / D.I. Polikarpov, I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, E.V. Boroznina // Nanoscience & nanotechnology 2012. Frascati. Book of abstract - 2012. - p.111-112
 13. Polikarpov, D.I. Reseach of boron-carbon nanotube modifided by atoms of alkaline metals / D.I. Polikarpov, I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, E.V. Boroznina, O.A. Davletova // 14th International Workshop Nanoscience & nanotechnology 2013. Frascati. Book of abstract - 2013. - p.96.
 14. Поликарпов, Д.И. Квантово-химические исследования некоторых видов борсодержащих нанотрубок и их адсорбционной активности / Д.И. Поликарпов, И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова, С.В. Борознин // Пятая всероссийская конференция (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология». Санкт-Петербург – Хилово. Тезисы докладов – 2012. – С. 38-39.