

На правах рукописи

Тучин Андрей Витальевич

**РАЗМЕРНАЯ МОДУЛЯЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И
ЭФФЕКТЫ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В
УЛЬТРАКОРОТКИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ**

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж – 2015

Работа выполнена в Воронежском государственном университете

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Бормонтов Евгений Николаевич

Официальные оппоненты: Дьячков Павел Николаевич,
доктор химических наук, профессор,
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории квантовой химии

Калинин Юрий Егорович,
доктор физико-математических наук,
профессор, Воронежский государственный
технический университет, заведующий
кафедрой физики твердого тела

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский
государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова
(Ленина)»

Защита диссертации состоится «14» мая 2015 г. в 15²⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.038.10 при Воронежском государственном университете, расположенном по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 428.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета по адресу 394006, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, и на сайте ВУЗа <http://www.vsu.ru>, с авторефератом – также на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки РФ <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан «6» апреля 2015 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Маршаков
Владимир Кириллович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Перспективы применения одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в нанoeлектронике предполагают использование нанотрубок длиной от единиц до десятков нанометров – ультракороткие ОУНТ (ук-ОУНТ). В настоящее время достигнуты значительные успехи в области синтеза ук-ОУНТ с контролируемой хиральностью и длиной 1.3-80 нм [1, 2]. С точки зрения практического применения большой интерес вызывает их системная характеристика, включающая данные об электронной структуре, фундаментальных параметрах и функциональных свойствах, сведения о которых неполны и неоднозначны.

При переходе от приближения бесконечных нанотрубок (1D) к ук-ОУНТ существенным становится квантово-размерное ограничение электронов вдоль оси нанотрубки и отсутствие трансляционной симметрии. При теоретическом исследовании размерной перестройки электронной структуры ук-ОУНТ адекватным является молекулярный подход, с использованием которого Rochefort et al. в конце 90-х г.г. впервые установил немонотонную зависимость размерно-индуцированной ширины запрещенной зоны ук-ОУНТ (6, 6) от длины [3].

Среди известных способов управления свойствами полупроводниковых ук-ОУНТ, воздействие электрических полей для нанoeлектроники является наиболее перспективным. Малые размеры и высокая степень кривизны поверхности ук-ОУНТ определяют наличие сильных локальных электрических полей (~ 2 В/Å) и возникновение эффекта Штарка [4, 5]. Исследование эффекта Штарка открывает новые возможности управления функциональными свойствами полупроводниковых ук-ОУНТ.

Размерные и полевые изменения электронной структуры и фундаментальных параметров являются предпосылкой расширения и появления новых функциональных свойств (спиновые, автоэмиссионные, оптические, зарядовые, реакционные) ук-ОУНТ [2, 4].

Материалы диссертации использованы в научной работе по гранту РФФИ №14-02-31315 мол_а “Модуляция электронной структуры и эффекты сильного электрического поля в ограниченных по длине одностенных углеродных нанотрубках сверхмалого диаметра”, руководителем которого является автор и в проекте FP7-IRSES-295260 “ECONANOSORB” при поддержке акций Марии Кюри седьмой рамочной программы Европейского союза. Работа поддержана Федеральной целевой программой «Исследования и разработка по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы», госконтракт 14.574.21.0112.

Цель работы – исследование влияния перестройки электронной структуры на фундаментальные параметры и функциональные свойства ультракоротких одностенных полупроводниковых углеродных нанотрубок в основном и возбужденных сильным электрическим полем состояниях.

Для этого решались следующие задачи:

1. Исследование влияния длины в интервале 0.7–6.1 нм на электронную структуру и фундаментальные параметры ук-ОУНТ (5, 5).
2. Исследование эффекта Штарка в ук-ОУНТ (5, 5) в интервале длин 0.7–3.5 нм.
3. Исследование влияния длины и напряженности электрического поля на функциональные свойства семейства ук-ОУНТ (5, 5).
4. Разработка концепции базы данных для идентификации ук-ОУНТ методами ИК- спектроскопии и туннельной микроскопии.
5. Разработка алгоритмов квантово-химических расчетов и выбор численных схем для решения поставленных задач.

Научная новизна

1. Расширена система параметров характеризации семейства ук-ОУНТ (5, 5), содержащая индексы хиральности, симметрию и число кольцевых сегментов i атомов углерода образующих остов нанотрубки.
2. Обнаружено влияние кратности числа кольцевых сегментов ($i=3m, 3m+1, 3m+2, m=0, 1, 2, \dots$) атомов углерода ук-ОУНТ (5, 5) на полевую модуляцию электронной структуры и фундаментальных параметров в сильном электрическом поле.
3. Обнаружено возбуждение сильным электрическим полем 9 и 6 неактивных колебательных мод в ИК- спектре закрытых ук-ОУНТ с числом сегментов $i=0, 1$.
4. Впервые проведена характеризация семейства полупроводниковых ук-ОУНТ (5, 5) в основном и возбужденных электрическим полем состояниях.
5. Для ук-ОУНТ (5, 5) обнаружены спинзависимые размерные осцилляции фундаментальных параметров в интервале длин 0.7–2.2 нм.
6. Обнаружен эффект образования высокотемпературных нанофаз (карбид кремния) при комнатной температуре, обусловленный локальной топологической хемоактивностью атомов углерода закрытых ОУНТ.

Теоретическая и практическая ценность

Результаты численного моделирования электронной структуры ук-ОУНТ (5, 5) с учетом квантово-размерных ограничений электронов вдоль оси нанотрубки позволили провести их характеризацию и классификацию. Размерная и полевая модуляция фундаментальных параметров позволяет выделить ук-ОУНТ в новый

класс полупроводниковых материалов с расширенными функциональными свойствами.

Разработанная база данных характеризации и идентификации семейства ук-ОУНТ (5, 5) в основном и возбужденных электрическим полем состояниях необходима при разработке элементной базы наноэлектроники: спинтроника, автоэмиссионная, молекулярная и органическая электроника.

Теоретические и экспериментальные результаты холодного синтеза карбида кремния являются основой для разработки энерго- и ресурсосберегающих технологий синтеза высокотемпературных нанопаз.

Обоснованность научных положений и выводов обеспечена: использованием хорошо апробированных теоретических методов квантовохимических расчетов и программных комплексов для их реализации; соответствием результатов расчетов опубликованным экспериментальным и теоретическим данным об электронном строении ОУНТ и фуллеренов.

Положения и результаты, выносимые на защиту

1. Закономерность размерной модуляции фундаментальных параметров семейства кресельных открытых и закрытых полупроводниковых ук-ОУНТ (5, 5) заключающаяся в осцилляции потенциала ионизации, средства к электрону, работы выхода, энергетического зазора между граничными орбиталями в интервале длин 0.7–6.1 нм.

2. Полифункциональность ук-ОУНТ (автоэмиссионные, спиновые, оптические свойства), обусловленная квантово-размерным ограничением электронов вдоль оси нанотрубки.

3. Наличие области пространственного заряда (шириной $\sim 3.4 \text{ \AA}$) и локализованного сильного электрического поля в закрытых нанотрубках обусловлено перераспределением электронной плотности в интерфейсе на границе шапка/остов ОУНТ.

4. Размерный эффект Штарка в семействе ук-ОУНТ (5, 5) приводящий к перестройке электронной структуры и полевой модуляции фундаментальных параметров.

5. База данных характеризации и идентификации семейства полупроводниковых ук-ОУНТ (5, 5), включающая фундаментальные параметры; функциональные свойства в основном и возбужденных электрическим полем состояниях.

Апробация результатов. Основные положения и результаты работы докладывались на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: XI, XII, XIV международной научно-технической конференции “Кибернетика и

высокие технологии XXI века” (г. Воронеж, Россия, 2010, 2011, 2013 г. г.), III Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению “Наноматериалы” (г. Рязань, Россия, 2010 г.), 12 и 15 молодежной конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (г. Санкт-Петербург, Россия, 2010, 2013 г. г.), XI Всероссийской конференции “Структурные основы модификации материалов (МНТ-XI)” (г. Обнинск, Россия, 2011 г.), международной научно-технической конференция “Нанотехнологии – 2012” (г. Таганрог, Россия, 2012 г.), международной молодежной конференции “Компьютерное моделирование новых материалов” (г. Москва, Россия, 2012 г.), 3 и 4 международной научно-технической конференции “Технологии микро- и наноэлектроники в микро- и наносистемной технике” (г. Зеленоград, Россия, 2012–2014 г. г.), V Всероссийской конференции по наноматериалам “НАНО2013” (г. Звенигород, Россия, 2013 г.), 19th International Conference on Nanoscience and Technology “ICN+T 2013” (г. Париж, Франция, 2013 г.), International Conference on Chemical Engineering and Material Science “CEMS’14” (г. Венеция, Италия, 2014 г.), 1st International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures “Saint-Petersburg OPEN 2014” (г. Санкт-Петербург, Россия, 2014 г.), XII International Conference on Nanostructured Materials “NANO2014” (г. Москва, Россия, 2014 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 26 работ, в том числе 11 статей в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для публикаций основных результатов диссертаций.

Личный вклад автора заключается в подготовке и проведении расчетов, анализе и интерпретации полученных результатов. Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо при его непосредственном участии. Основные положения диссертации опубликованы в соавторстве с научным руководителем профессором, доктором физико-математических наук Бормонтовым Е.Н., доцентом, кандидатом химических наук Битюцкой Л.А. и аспирантом Жукалиным Д.А.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы из 179 наименований. Общий объем диссертации составляет 166 страниц, включая 59 рисунков и 14 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель работы и задачи исследования, показана ее научная новизна, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор теоретических и экспериментальных литературных данных об электронной структуре и фундаментальных параметрах бесконечных и ук-ОУНТ. Индексы хиральности (n , m) полностью определяют геометрическое строение и электронную структуру бесконечных ОУНТ [6, 7]. В области малых длин ($L < 10$ нм) общепринятая классификация нанотрубок на металлические и полупроводниковые по индексам хиральности неприменима, что определяется размерной зависимостью фундаментальных параметров, сведения о которых неполны. Для практического применения ук-ОУНТ необходима их системная характеристика, включающая данные об электронной структуре, фундаментальных параметрах, функциональных свойствах.

Во второй главе описываются квантово-химические методы расчета электронной структуры ук-ОУНТ, использованные в работе. Отсутствие трансляционной симметрии определяет необходимость использования молекулярного подхода при исследовании зависимости перестройки электронной структуры ук-ОУНТ от длины. Для решения поставленных в работе задач использованы полуэмпирический метод AM1, метод DFT с обменно-корреляционными функционалами LSDA и B3LYP в базисах 3-21*G и 6-31G соответственно. Исследование полевой модуляции электронной структуры проводилось методом DFT/LSDA в базисе 3-21*G. Вибрационный спектр рассчитывался методом DFT/B3LYP в базисе 6-31G. Расчеты выполнены с использованием программного комплекса Gaussian09 в Суперкомпьютерном центре Воронежского государственного университета.

Шапки закрытой ук-ОУНТ (5, 5) представляют собой две половины фуллерена C_{60} , хорошо изученного экспериментально и теоретически. В результате сравнительного анализа расчетных значений и литературных данных о фундаментальных параметрах тестового объекта – фуллерена C_{60} введены соответствующие корректирующие слагаемые.

Третья глава посвящена исследованию размерной зависимости электронной структуры и фундаментальных параметров ук-ОУНТ (5, 5) с числом атомов от 60 до 500, что соответствует интервалу длин 0.7–6.1 нм. Стехиометрическая формула закрытой ОУНТ – C_{60+10i} . Базовыми элементами такой структуры являются остов с ограниченным числом кольцевых сегментов $i=0-42$ и шапки, представляющие

собой две половины фуллера C_{60} рассеянного перпендикулярно оси пятого порядка (рис. 1). Расстояние между сегментами $l=a \cdot \cos \alpha$ и составляет 1.23 \AA (где $a=1.42 \text{ \AA}$ – длина связи, $\alpha=30^\circ$ – угол между связью и направляющей остова нанотрубки). При увеличении числа сегментов происходит поворот фуллереновых шапок относительно друг друга на угол $\pi/5$. Закрытая ук-ОУНТ при нечетном числе сегментов i имеет D_{5h} , при четном – D_{5d} симметрии. Таким образом, число сегментов i определяет симметрию, длину и число атомов ук-ОУНТ (5, 5) и совместно с индексами хиральности образует полную систему параметров характеризующих геометрическое строение нанотрубки. Электронная структура ОУНТ не зависит от числа сегментов в приближении бесконечной длины. Ультракороткие нанотрубки занимают промежуточное положение между фуллеренами (0D) и бесконечными ОУНТ (1D).

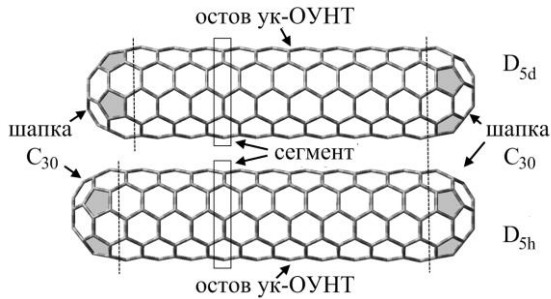


Рис. 1. Структура закрытых одностенных ук-ОУНТ (5, 5) симметрии D_{5d} и D_{5h} на примере C_{240} (вверху) и C_{250} (внизу).

При численном моделировании ук-ОУНТ (5, 5) обнаружена зависимость перестройки электронной структуры от кратности числа сегментов. При сегментном наращивании ук-ОУНТ (5, 5) установлена противофазная, с периодом три сегмента, динамика закономерного изменения распределения электронной плотности граничных орбиталей. На основании полученных данных выделено три типа ук-ОУНТ (5, 5) с числом сегментов $3m$, $3m+1$ и $3m+2$, где $m=1, 2, \dots$

Особенности перестройки электронной структуры ук-ОУНТ (5, 5) определяют размерную модуляцию фундаментальных параметров: зазора между граничными орбиталями E_{LH} , потенциала ионизации IP , сродства к электрону EA , работы выхода электронов W . В интервале числа сегментов $i=0-24$ зазор E_{LH} осциллирующе уменьшается с 1.827 эВ до 0.080 эВ (рис. 2). Три типа нанотрубок с числом сегментов $i=3m+1$, $3m+2$ и $3m$ имеют максимальный, минимальный и промежуточный зазор E_{LH} .

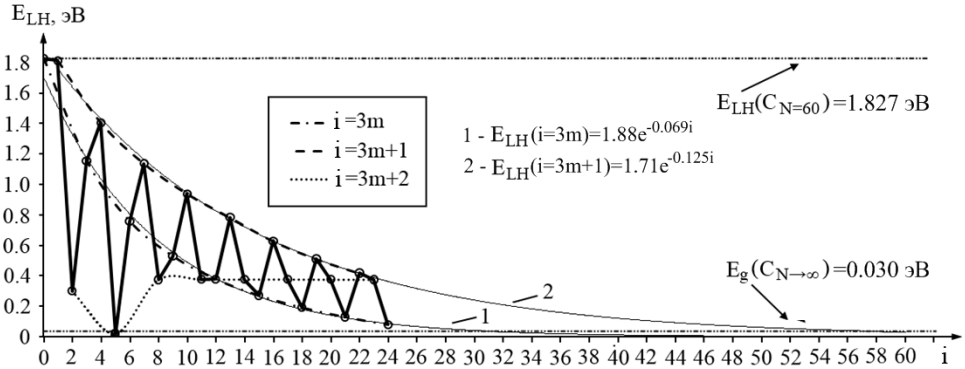


Рис. 2. Энергетический зазор между граничными молекулярными орбиталями E_{LH} трех типов ук-ОУНТ (5, 5) рассчитанный методом DFT/LSDA.

Введен размерный критерий для ук-ОУНТ (5, 5) по числу сегментов $i_{кр}$ и длине $L_{кр}$. При $i \geq i_{кр}$ зазор $E_{LH}(i) = \text{const}$ и равен ширине запрещенной зоны бесконечной ОУНТ (5, 5). Экстраполяцией зависимости $E_{LH}(i)$ определены характеристические интервалы длин: 0.7–4.7 нм для ОУНТ $3m$ типа и 0.7–8.0 нм – для $(3m+1)$ типа. Для ОУНТ $(3m+2)$ обнаружена особенность, заключающаяся в постоянстве зазора $E_{LH} \approx 0.38$ эВ в интервале числа сегментов $i = 8–24$.

При численном моделировании размерной зависимости работы выхода электронов, потенциала ионизации и сродства к электрону установлены аналогичные затухающие осцилляции, однако амплитуда осцилляций работы выхода W в 5–7 раз меньше IP и EA , что определяется противофазной осцилляцией энергий высшей занятой (HOMO) и низшей свободной (LUMO) молекулярных орбиталей ук-ОУНТ (5, 5) от длины (рис. 3). Установлено, что при числе сегментов $i > 5$ работа выхода ук-ОУНТ (5, 5) меньше работы выхода графита, как для бесконечных кресельных ОУНТ. Отклонение рассчитанной работы выхода между тремя расчетными методами составляет менее 2%, что позволяет применять полуэмпирический метод AM1 для расчета работы выхода ук-ОУНТ (5, 5) на большем интервале длин.

При численном моделировании электронной структуры ук-ОУНТ (5, 5) с различной мультиплетностью обнаружена инверсия зависимости зазора E_{LH} от длины для триплетного состояния, относительно синглетного: ОУНТ $(3m+1)$, $(3m+2)$ и $3m$ типа имеют минимальный, максимальный и промежуточный зазор E_{LH} . В отличие от синглетного состояния работа выхода триплетного состояния заметно модулирована с амплитудой осцилляций < 0.5 эВ. Энергия перехода синглет-триплет трех типов ук-ОУНТ (5, 5) лежит в интервале 20 мэВ–2 эВ.

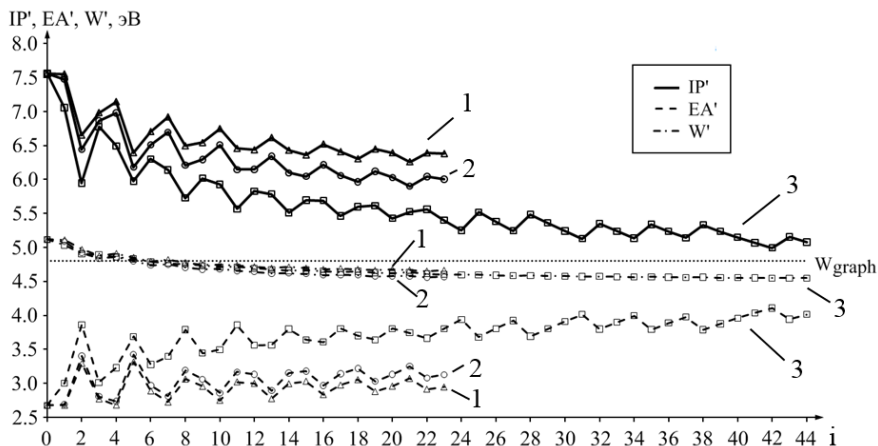


Рис. 3 Корректированный потенциал ионизации IP' , средство к электрону EA' , работа выхода W' ук-ОУНТ (5, 5) с числом сегментов i , рассчитанные методом DFT/LSDA в базе 3-21*G (1), DFT/B3LYP в базе 6-31G (2) и AM1 (3). Точечной линией отмечена работа выхода электронов графита $W_{graph}=4.8$ эВ.

Исследование электронной структуры открытых, закрытых и открыто-закрытых ук-ОУНТ показало, что число сегментов независимо от ориентации и наличия шапок является ключевым параметром характеризующим геометрию, электронную структуру и фундаментальные параметры массива ук-ОУНТ (5, 5). Закономерные размерные осцилляции фундаментальных параметров, ненулевой зазор между граничными орбиталями позволяют классифицировать массив ук-ОУНТ (5, 5) как новое семейство полупроводниковых наноматериалов.

В четвертой главе представлены результаты исследования полевой модуляции электронной структуры и фундаментальных параметров семейства полупроводниковых ук-ОУНТ (5, 5) в интервале длин 0.7–3.5 нм и напряженностей электрического поля $E=0-1$ В/Å. Полевая ориентационная деформация углеродного скелета учитывалась оптимизацией геометрии ук-ОУНТ (5, 5) в электрическом поле, направленном параллельно оси нанотрубки, без сохранения симметрии.

Фуллерен C_{60} использовался в качестве тестового объекта для проверки применимости метода DFT для исследования возбужденных сильными электрическими полями состояний ук-ОУНТ (5, 5). В поле $E=0-0.01$ В/Å фуллерен поляризуется, индуцированный дипольный момент и эффективный заряд пропорциональны напряженности. При напряженности $E>0.01$ В/Å происходят заметные изменения электронной структуры, сопровождающиеся полевым квадратичным смещением и расщеплением трехкратно и пятикратно вырожденных

граничных t_{1u} - и h_u - орбиталей вследствие эффекта Штарка (рис. 4). Таким образом, определены численные значения слабого и сильного электрического поля.

В сильном электрическом поле свободная t_{1u} - орбиталь независимо от ориентации молекулы в поле стабилизируется и расщепляется на два уровня. В поле $E||C_3$ и $E||C_5$ занятая h_u - орбиталь расщепляется на три. Вырождение полностью снимается при низкосимметричных ориентациях фуллерена в поле и при $E||C_2$. В интервале напряженностей 0–1 В/Å полевое смещение энергии НОМО вверх и LUMO вниз определяют квадратичное уменьшение зазора E_{LH} с 1.83 до ~1.45 эВ (рис.4б). Установленные закономерности расщепления граничных орбиталей в сильном электрическом поле (рис. 4а) совпадают с результатами исследования эффекта Штарка в фуллерене C_{60} с использованием теории групп [5], что подтверждает адекватность метода DFT.

Для ук-ОУНТ (5, 5), как и для фуллерена C_{60} , дипольный момент и индуцированный эффективный заряд пропорциональны напряженности электрического поля при числе сегментов $i>5$. Полевое смещение энергии свободной орбитали превышает смещение занятой. Следствием чего является слабая полевая модуляция потенциала ионизации $|\Delta IP|= 1-50$ мэВ в сравнении с модуляцией сродства к электрону $|\Delta EA|= 0.5-412$ мэВ (при напряженности $E= 0.5$ В/Å). Работа выхода увеличивается на 5–198 мэВ (рис. 5а). Полевая модуляция работы выхода электронов и зазора между граничными орбитальными коррелирует с величиной E_{LH} . Таким образом, три типа ук-ОУНТ (5, 5) отличаются размерной зависимостью фундаментальных параметров и величиной их полевой модуляции.

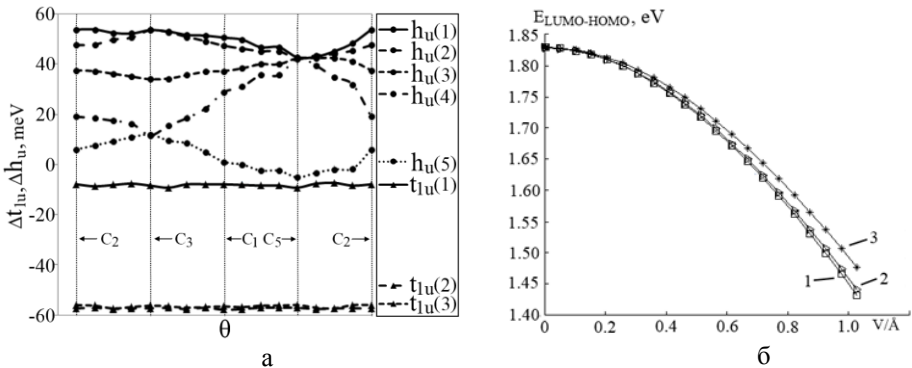


Рис. 4 Расщепление t_{1u} - и h_u - орбиталей фуллерена C_{60} в зависимости от ориентации в поле напряженностью $E=0.5$ В/Å (C_1 , C_2 – центры одинарной и двойной связей, C_3 , C_5 – центры шестиугольника и пятиугольника) (а). Энергетический зазор между граничными орбитальными E_{LH} в интервале напряженностей $E=0-1$ В/Å при трех симметричных ориентациях фуллерена C_{60} : $E||C_{2r}$ - (1) $E||C_{3r}$ - (2) и $E||C_{5r}$ - (3) (б).

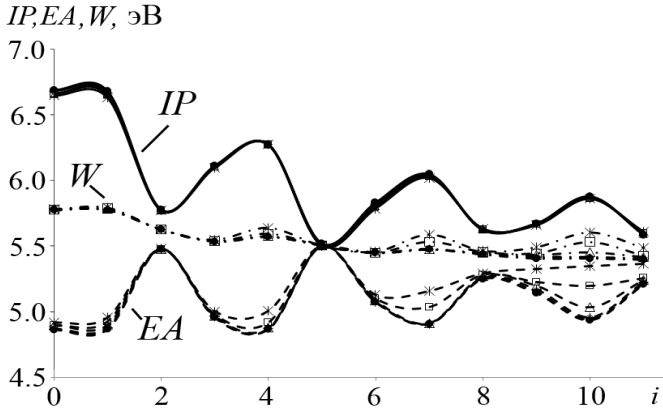


Рис.5 Зависимость потенциала ионизации IP , сродства к электрону EA и работы выхода W ук-ОУНТ (5, 5) от числа сегментов i в интервале напряженностей $E=0.1-0.5$ В/Å ($\circ-0.1$, $+0.2$, $\Delta-0.3$, $\square-0.4$, $*-0.5$) (б).

Поляризация, понижение симметрии и возбуждение электронной системы ук-ОУНТ (5, 5) в сильном электрическом поле определяют перестройку ИК и Рамановских спектров. На примере фуллеренов C_{60} и C_{70} (предельный случай ук-ОУНТ с числом сегментов $i=0, 1$) исследован вибрационный эффект Штарка в интервале напряженностей поля $E=0-0.5$ В/Å. Обнаружена активация девяти и шести замороженных колебательных мод в ИК-спектре фуллерена C_{60} и C_{70} .

Поляризация, модуляция фундаментальных параметров, перестройка вибрационного спектра и активация замороженных колебательных мод семейства полупроводниковых ук-ОУНТ (5, 5) открывает возможность эффективного управления их свойствами электрическим полем, экспериментальной идентификации возбужденных состояний, разработки методик измерения локальной напряженности поля в приборах и материалах на основе ук-ОУНТ (5, 5).

Пятая глава. В результате систематизации и анализа совокупности данных, изложенных в третьей и четвертой главах, установлена полифункциональность ук-ОУНТ (5, 5). Полифункциональность определяется размерной и полевой перестройкой электронной структуры и модуляцией фундаментальных параметров, приводящие к параметрическому и функциональному разнообразию нанотрубок. Этот подход использован для разработки базы данных характеристики и идентификации семейства полупроводниковых ук-ОУНТ (5, 5). Учитывая функциональные свойства ук-ОУНТ (5, 5) выделено шесть разделов:

- Фундаментальные параметры и зарядовые свойства (зазор между граничными орбиталями E_{LH} , потенциал ионизации IP , сродство к электрону EA ,

работа выхода W , дипольный момент D , эффективные заряды атомов сегмента шапки Q_{cap} и остова Q_{body} ук-ОУНТ, образующих заряженный интерфейс).

- Автоэмиссионные свойства (коэффициент усиления по полю β , работа выхода в интервале напряженностей поля $E=0-0.5$ В/Å, отношение плотностей тока эмиссии с учетом j и без учета j_0 полевой зависимости $W(E)$).

- Спиновые свойства (энергия триплетного состояния Δ , спинзависимые фундаментальные параметры $E_{LH}^{\uparrow}, IP^{\uparrow}, EA^{\uparrow}, W^{\uparrow}, E_{LH}^{\downarrow}, IP^{\downarrow}, EA^{\downarrow}, W^{\downarrow}$)

- Полевая модуляция зазора между граничными орбиталями ук-ОУНТ (5, 5) в интервале напряженностей поля $E=0-0.5$ В/Å.

- Плотность электронных состояний и распределение электронной плотности граничных орбиталей ук-ОУНТ (5, 5).

- Реакционные свойства.

При исследовании реакционной способности закрытых УНТ теоретически и экспериментально изучены процессы агрегации, допирования и синтеза. В качестве модельных систем выбраны $SiO_2/УНТ$, имеющие большое практическое значение.

Установлено формирование заряженного интерфейса шириной 3.7 Å на границе шапка/остов ук-ОУНТ (5, 5). Численные эксперименты по функционализации ук-ОУНТ атомами различной электроотрицательности (Н, F) показали, что энергии ковалентных связей адсорбированных атомов на отрицательно заряженном сегменте шапки в 1.5–3 раза выше, чем на положительно заряженном сегменте остова ук-ОУНТ. Для системы ук-ОУНТ (5, 5)/ SiO_2 обнаружено два типа взаимодействия: Ван-дер-Ваальсово при $r > r_{Si-C}^{kp}$ и ковалентное при $r < r_{Si-C}^{kp}$ (где $r_{Si-C}^{kp} \approx 1.94$ Å). При ковалентном взаимодействии формирование связей Si-C и O-C, а также мостиков C-Si-O-C указывает на возможность синтеза нанофазы карбида кремния. Экспериментальная проверка проводилась анализом структур, полученных при смешивании коллоидных растворов наноразмерного аморфного SiO_2 (~7 нм) и коротких УНТ ($L \sim 0.5$ мкм) диаметром 20-35 нм с последующим испарением диспергирующей среды – воды. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено образование двух типов структур: стержневых диаметром 250-300 нм, длиной ~4 мкм и сферических диаметром ~2 мкм. Элементный анализ показал, что соотношение атомных концентраций Si:O для стержневых структур составляет 4:1, для сферических – 1:2. Малоугловое дифрактомерическое исследование образцов показало наличие фазы SiC со структурой 4Н-Р6₃mc и параметрами решетки $a=b=3.081$ Å, $c=10.060$ Å.

Таким образом, составленная база данных открывает новые возможности практического применения и идентификации ук-ОУНТ (5, 5), получения новых фаз, композитных и гибридных наноматериалов, а также является прототипом базы данных широкого круга ук-ОУНТ.

Основные результаты и выводы

1. При сегментном наращивании (на 1.23 \AA) ук-ОУНТ (5, 5) в интервале длин $0.7\text{--}6.1 \text{ нм}$ происходит перестройка электронной структуры и перераспределение электронной плотности, приводящие к размерной модуляции фундаментальных параметров (зазор между граничными орбиталями, потенциал ионизации, сродство к электрону, работа выхода электронов) и расширение функциональных свойств.

2. По характеру размерных зависимостей фундаментальных параметров выделено три типа ук-ОУНТ (5, 5) с числом кольцевых сегментов атомов углерода кратным $3m$, $3m+1$ и $3m+2$, где $m=0, 1, 2, \dots$

3. Зазор между граничными орбиталями ук-ОУНТ (5, 5) (аналог ширины запрещенной зоны) изменяется в интервале $0.030\text{--}1.827 \text{ эВ}$, что позволяет классифицировать массив нанотрубок как новое семейство полупроводниковых наноматериалов.

4. Переходы синглет-триплет семейства ук-ОУНТ (5, 5) охватывают видимый и ИК-диапазон, что открывает возможность оптического переключения между спиновыми состояниями.

5. Динамическая перестройка электронной структуры семейства полупроводниковых ук-ОУНТ (5, 5) в электрическом поле имеет два режима: поляризация (при напряженности $E \leq 0.01 \text{ В/\AA}$), поляризация, полевое смещение энергетических уровней (эффект Штарка) и вибрационных мод (вибрационный эффект Штарка) (при напряженности $E > 0.01 \text{ В/\AA}$).

6. Мультиплетность эффекта Штарка для трех типов ук-ОУНТ (5, 5).

7. Активация реакционной способности ук-ОУНТ (5, 5) при локальном взаимодействии со вторым нанокомпонентом в области интерфейса шапка/остов.

Список цитируемой литературы

1. Sanchez-Valencia J. R. Controlled synthesis of single-chirality carbon nanotubes / J.R. Sanchez-Valencia, T. Dienel, O. Gröning, et al. // Nat. Lett. – 2014. – Vol. 512. – P. 61–64.

2. Liu L. Ultrashort Single-Walled Carbon Nanotubes in a Lipid Bilayer as a New Nanopore Sensor / L. Liu, C. Yang, K. Zhao, et al. // Nature Comm. – 2013. – Vol. 4. – P. 3989(8).

3. Rochefort A. Effects of Finite Length on the Electronic structure of Carbon Nanotubes / A. Rochefort, D.R. Salagub, and P. Avouris // J. Phys. Chem. B. – 1999. – Vol. 103, N 4. – P. 641–646.

4. Pascale-Hamri A. Ultrashort Single-Wall Carbon Nanotubes Reveal Field-Emission Coulomb Blockade and Highest Electron-Source Brightness / A. Pascale-

Hamri, S. Perisanu, A. Derouet, et al. // Phys. Rev. Lett. – 2014. – Vol. 112. – P. 126805 (5).

5. Wehrli S. Field doping of C_{60} crystals: polarization and Stark splitting / S. Wehrli, E. Koch, and M. Sigrist // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 68, N 11. – P. 115412 (14).

6. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок / П.Н. Дьячков. – Москва: Бином Лаб. Знаний, 2011. – 488с.

7. Saito R. Physical Properties of Carbon Nanotubes / R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus.-London: Imperial College Press, 1998. – 259 p.

Основные публикации автора по теме диссертационного исследования

Статьи в периодических журналах и изданиях, рекомендованных ВАК

1. Тучин А. В. Поляризация фуллерена C_{60} в постоянном электрическом поле / А. В. Тучин, Л. А. Битюцкая // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12, № 2. – С. 168–172.

2. Тучин А.В. Эффект Штарка в фуллерене C_{60} / А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов // Нано- и микросистемная техника. – 2013. – № 4. – С. 19–21.

3. Жукалин Д. А. Морфология и ИК–спектроскопия клиноптилолита, допированного углеродными нанотрубками / Д. А. Жукалин, А. В. Тучин, Д. Г. Куликов и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16, № 1. – С. 23–26.

4. Tuchin A. V. A theoretical study of an electronic structure of the infinite and finite-length carbon nanotubes / A. V. Tuchin, A. A. Ganin, D. A. Zhukalin, et al. // Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc. – 2014. – Vol. 1. – Pp. 40–46.

5. Tuchin A. V. A vibrational Stark Effect in the Fullerene C_{60} / A. V. Tuchin, L.A. Bitytskaya and E. N. Bormontov // Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc. – 2014. – Vol. 1. – Pp. 121–124.

6. Zhukalin D.A. Charge properties and fractal aggregation of carbon nanotubes / D. A. Zhukalin, A. V. Tuchin, S. V. Avilov, et al. // Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc. – 2014. – Vol. 1. – Pp. 79–81.

7. Тучин А.В. Квадратичный эффект Штарка в фуллерене C_{60} при низкосимметричных ориентациях в поле / А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов // ФТТ. – 2014. – Т. 56, вып.8. – С. 1632–1635.

8. Тучин А.В. Перестройка и активация колебательных мод фуллерена C_{60} и C_{70} в электрическом поле / А.В. Тучин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16, №3. – С.323–336.

9. Жукалин Д.А. Об электростатическом взаимодействии в наносистемах на основе коротких углеродных нанотрубок / Д.А. Жукалин, А.В. Тучин, Л.А.

Битюцкая, Е.Н. Бормонтов // Вестник ВГУ «Физика. Математика». – 2014. – №3. – С. 5–19.

10. Тучин А.В. Модуляция электронной структуры и фундаментальных параметров ограниченной по длине одностенной углеродной нанотрубки (5, 5) в синглетном и триплетном состояниях / А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая, С. В. Попов, Е.Н. Бормонтов // Вестник ВГУ «Физика. Математика». – 2014. – №3. – С. 58–77.

11. Тучин А.В. Теоретическое исследование работы выхода электронов из ограниченной по длине одностенной углеродной нанотрубки с хиральностью (5, 5) / А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов // Известия вузов. Электроника. – 2014. – Т. 109, №5. – С. 58–62.

Публикации в межвузовских сборниках научных трудов и материалах конференций

12. Тучин А.В. Моделирование параметров фуллерена C_{60} в постоянном электрическом поле / А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая // Сб. докладов XI международной научно–технической конференции “Кибернетика и высокие технологии XXI века”. – г. Воронеж, 12–14 мая 2010 г. – Т. 1. – С. 152–159.

13. Тучин А.В. Электронная структура фуллерена C_{60} во внешнем электрическом поле / А.В. Тучин // Труды III Всероссийской школы–семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «НАНОМАТЕРИАЛЫ». – г. Рязань, 27 сентября–2 октября 2010 г. – Т. 2. – С. 59–62.

14. Тучин А.В. Влияние сильного электрического поля на перераспределение электронной плотности фуллерена C_{60} / А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая // Тезисы докладов 12–й молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто– и наноэлектронике. – г. Санкт–Петербург, 25–29 октября 2010 г. – С. 54.

15. Тучин А.В. Активация фуллерена C_{60} электрическим полем в реакциях гидрирования / А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая // Сб. докладов XII международной научно–технической конференции “Кибернетика и высокие технологии XXI века”. – г. Воронеж, 11–13 мая 2011 г. – Т. 2. – С. 685–690.

16. Тучин А.В. Регибридизация орбиталей фуллерена C_{60} в сильном электрическом поле / А.В. Тучин // Тезисы докладов XI конференции “Структурные основы модификации материалов”. – г. Обнинск, 14–17 июня 2011 г. – С. 95–96.

17. Тучин А.В. О полевой зависимости $E_{LUMO-HOMO}$ в фуллерене C_{60} / А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов // Труды международной научно–технической конференции «Нанотехнологии–2012». – г. Таганрог, 25–29 июня 2012 г. – С. 15–16.

18. Тучин А.В. Осцилляции энергетического зазора между низшей свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями ограниченной по длине закрытой

одностенной углеродной нанотрубки (5, 5) / А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов // Сб. докладов XIV международная научно– техническая конференция “Кибернетика и высокие технологии XXI века”. – г. Воронеж, 14–15 мая 2013 г. – Т. 2. – С. 668–673.

19. Тучин А.В. Влияние длины закрытой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5) на энергетический зазор между низшей свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями / А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов // Сб. материалов V Всероссийской конференции по наноматериалам “НАНО2013”. – г. Звенигород, 23–27 сентября 2013 г. – С. 85–87.

20. A. Tuchin The Quadratic Stark Effect In the Fullerene C_{60} / A. Tuchin, L. Bityutskaya, E. Bormontov // Abstracts of the “19th International Vacuum Congress”. – Paris, France, September 9–13, 2013. – P. 1168–1169.

21. A. Ganin Oscillations of the band gap of single–walled carbon nanotubes depending on their length and diameter / A. Ganin, A. Tuchin, L. Bityutskaya, E. Bormontov // Abstracts of the “19th International Vacuum Congress”. – Paris, France, September 9–13, 2013. – P. 1172–1173.

22. Тучин А.В. Особенности изменения электронной структуры ограниченных по длине закрытых одностенных углеродных нанотрубок (5, 5) и (0, 9) / А.В. Тучин, Е.Н. Бормонтов // Тезисы докладов 15–й Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто– и наноэлектронике, г. Санкт–Петербург, 25–29 ноября 2013 г. – С. 57.

23. Tuchin A.V. A finite–length capped single–walled carbon nanotube (5, 5) under an applied electric field / A.V. Tuchin, S.V. Popov, A.M. Bokova // Book of abstracts of the “1st International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures “Saint–Petersburg OPEN 2014”. – St. Petersburg, Russia, March 25–27, 2014. – P. 41–42.

24. Tuchin A.V. Size effects in chiral finite–length single–walled carbon nanotubes / A.V. Tuchin // Abstracts of the “XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO2014)”. – Moscow, July 13–18, 2014. – P.221.

25. Tuchin A.V. The influence of Local Charges on the Fractal Aggregation of Carbon Nanotubes / A.V. Tuchin, D.A. Zhukalin, S.V. Avilov // Abstracts of the “XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO2014)”. – Moscow, July 13–18, 2014. – P. 550.

26. Tuchin A.V. The Electronic Structure and Vibrational Spectrum of the Fullerene C_{60} Excited by the Electric Field / A.V. Tuchin // Abstracts of the “XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO2014)”. – Moscow, July 13–18, 2014. – P. 238.