

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиотехники и
электродинамики

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ
студента физического факультета 4 курса 422 группы
Кривды Ильи Владимировича
по направлению 03.03.03 «Радиофизика»
профиль «Физика и техника электронных средств»

Тема работы:

**О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОТРУБОК,
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КИСЛОРОДОМ, ДЛЯ СОЗДАНИЯ
УЗКОПОЛОСНОГО СВЕТОДИОДА**

Научный руководитель
Профессор, д. ф.-м. н.

Г.Н. Тен

15.05.2017

Зав. кафедрой радиотехники и
электродинамики
Профессор, д. ф.-м. н.

О.Е. Глухова

15.05.2017

Саратов 2017

Введение

Специфика электронных свойств углеродных нанотрубок делает очень перспективным их применение в качестве различных устройств в нанoeлектронике [1-3]. Помимо уникальности (например, сверхпроводимость [4]), нанотрубки характеризуются и многообразием свойств – например, они могут проявлять либо металлические, либо полупроводниковые свойства [5]. Такое разнообразие может быть обусловлено не только числом слоёв (однослойные или многослойные – ОУНТ и МУНТ), их геометрическими параметрами (хиральность, диаметр, длина элементарной ячейки и др), но и различными дефектами.

Известно, что появление в структуре топологического дефекта, известного как дефект Стоуна-Велса, структура которого состоит из двух семи- и двух пяти- угольников, приводит к изменению проводимости нанотрубок [6-7]. Такие дефекты могут возникнуть в нанотрубке самопроизвольно, например, в процессе её роста.

В то же время можно создать искусственные дефекты, позволяющие управлять (усиливать или ослаблять) какими-либо (например, оптическими) характеристиками нанотрубки. В частности, к трубкам можно присоединять атомы других веществ. Этот процесс называется функционализацией нанотрубки, а модифицированная таким образом трубка - функционализированной [8-10].

Цель работы – изучить изменение электронных спектров поглощения однослойных нанотрубок при их функционализации атомами кислорода с целью применения в качестве узкополосного светодиода.

Для этого необходимо решить следующие задачи:

1. Вычислить электронный спектр поглощения одностенной углеродной нанотрубки.
2. Методом молекулярного моделирования осуществить функционализацию фрагмента ОУНТ одним, двумя, четырьмя и шестью атомами кислорода. Определить энергию

ковалентной связи. Определить изменения геометрических характеристик фрагментов функционализированных ОУНТ.

3. Выполнить расчёты электронных спектров функционализированных кислородом фрагментов ОУНТ. Проанализировать изменение интенсивности полос поглощения и смещение их максимумов по сравнению с нефункционализированным фрагментом ОУНТ.
4. Выполнить аналогичные расчёты при функционализации фрагмента ОУНТ атомами фтора и меди.
5. Сделать выводы о возможных преимуществах функционализированных ОУНТ для использования их в качестве узкополосного светодиода.

ВКР состоит из двух разделов, общий объём которой составляет 37 стр. Названия разделов: 1 – Углеродная нанотрубка как светодиод (обзор литературы); 2 – Исследование влияния функционализации нанотрубки на электронные спектры поглощения.

Исследование влияния функционализации нанотрубки на электронные спектры поглощения

Расчёт структуры и электронных спектров проводился методом DFT с использованием программного продукта Gaussian [11-14].

В качестве «чистой» нанотрубки была выбрана трубка А 25x8. Надо отметить, что практически во всём спектральном диапазоне – ИК, видимой области и УФ нанотрубка поглощает падающий свет. В то же время можно выделить три области, в которых электронный спектр нанотрубки имеет наиболее интенсивные полосы поглощения: это области ~ 1000, ~700 и ~300 нм. Все три области могут быть использованы для решения практических задач:

- Известно, что большинство веществ, используемых, например, для доставки лекарственных препаратов до мишени с целью тестирования, флуоресцируют на длине волны меньше 900 нм. Но в этой же области флуоресцируют и белки, что существенно затрудняет диагностику. Свечение нанотрубок в области ~1000 и более (до 1400) нм даёт возможность получить чёткие изображения доставки лекарства;
- Область ~700 нм может быть использована для технических применений нанотрубки, например, при создании светодиодов;
- Область ~300 нм, в которой полосы поглощения нанотрубки имеют наибольшую интенсивность, может быть при определённых условиях использована, например, для усиления флуоресценции белков (фёрстеровский перенос энергии).

С целью изменения свойств нанотрубок обычно используют два основных способа 1) ковалентное модифицирование - образование функциональных групп; 2) нековалентное модифицирование - содержание

химических соединений поверхностью УНТ, благодаря Ван-дер-Ваальсовым силам (электростатическое или π -электронного взаимодействие) [15].

Ковалентная химическая связь функциональных групп с нанотрубкой называется «функционализацией». Одним из самых распространенных способов химического модифицирования углеродных нанотрубок, применяемых при функционализации, является окисление. При использовании такой обработки на поверхности углеродных нанотрубок формируются множество кислородсодержащих групп – гидроксильные, альдегидные, кетонные, эфирные, карбоксильные, ангидридные, лактонные. При этом кислородсодержащие группы на поверхности нанотрубок проявляют обычные для них свойства, в том числе взаимодействуя с другими молекулярными соединениями.

Наибольшую способность вступать в химические реакции обладают поверхности углеродных нанотрубок, а также их концевые участки и дефекты боковых поверхностей [16]. В результате проведенных спектроскопических исследований для двухслойных нанотрубок было показано [17-18], что присоединение функциональных групп происходит только в местах дефектов внешней стенки (особенно на приконцевых участках). Внутренняя стенка не функционализируется. Можно считать, что МУНТ обладают такими же свойствами.

Как было сказано выше, перспективным направлением использования функционализированных атомами кислорода нанотрубок является создание на их основе узкополосных светодиодов. Одним из условий такого применения является увеличение светимости нанотрубки. С целью исследования влияния функционализации нанотрубки кислородом на электронный спектр поглощения нанотрубки нами были вычислены спектры поглощения нанотрубок, функционализированных разным количеством атомов кислорода.

Сравнение с электронным спектром поглощения «чистой» нанотрубки показывает, что функционализация нанотрубки одним атомом кислорода

приводит к появлению в электронном спектре полосы поглощения сильной интенсивности ($\epsilon \sim 17000$) с длиной волны 618 нм, что \sim в 3 раза увеличивает интенсивность полосы поглощения «чистой» нанотрубки с длиной волны 612 нм.

При функционализации нанотрубки двумя атомами кислорода наблюдается ещё более существенное (в ~ 5 раз) увеличение коэффициента поглощения в области ~ 645 нм.

Результаты теоретического моделирования молекулярного фрагмента нанотрубки, функционализированной шестью атомами кислорода показывают, что происходит резкое уменьшение интенсивности полосы поглощения в области ~ 600 нм. Но в то же время наблюдается существенное увеличение интенсивности полосы поглощения в области ~ 500 нм.

В результате сравнения спектров поглощения функционализированных кислородом нанотрубок можно сделать следующие выводы:

1. Сравнение энергетических характеристик комплексов нанотрубки с атомами кислорода показывает, что их особенности для моделей 1-3 заключаются в следующем:

- увеличение числа атомов кислорода приводит к уменьшению энергии взаимодействия с нанотрубкой (модели 1-3) от 923 до 437 кДж/мол, что согласуется с увеличением длины связи $C_{УНТ}O$ (на 0.03 Å). Это показывает, что сложнее всего образуются ковалентная связь с одним атомом кислорода.
- Присоединение атома кислорода к нанотрубке приводит к её деформации – чем больше атомов кислорода, тем сильнее деформация. Меняя точки присоединения кислорода к трубке, можно менять конфигурацию УНТ, что можно использовать при создании трубки-каркаса заданной формы.

Таким образом, теоретические расчёты подтверждают экспериментальный факт – чем больше наблюдается структурных изменений (дефектов) в нанотрубке, тем легче идёт функционализация.

1. Сравнение максимумов полос поглощения в области 450-700 нм показывает:

А) наиболее сильное увеличение интенсивности в области ~600-700 нм наблюдается в случае функционализации трубки 1-2 атомами кислорода. Дальнейшее увеличение атомов кислорода приводит к существенному уменьшению интенсивности полос поглощения в этой области;

Б) В области ~500-600 нм, напротив, увеличение интенсивности происходит при увеличении числа атомов кислорода, образующих ковалентную связь с нанотрубкой;

В) В области ~400-500 нм находятся две полосы поглощения, интенсивность одной из которых увеличивается (~450 нм), а второй (405 нм) – уменьшается с увеличением атомов кислорода.

Таким образом, увеличение атомов кислорода, участвующих в функционализации, может привести к увеличению интенсивности свечения нанотрубки в области ~600-700 нм. Изменение максимума полосы поглощения приводит к изменению цвета свечения нанотрубки, что может быть использовано для создания светодиодов.

Представляет интерес рассмотреть влияние других атомов – атома фтора и меди, способных образовывать с нанотрубками ковалентную связь, на интенсивность полос поглощения нанотрубки.

Согласно выполненному расчёту, функционализация атомами меди приводит к увеличению интенсивности нанотрубки в области ~650 нм, а функционализация нанотрубки атомами фтора – к увеличению интенсивности в области ~400 нм.

Основные результаты и выводы

1. В данной работе методами оптической спектроскопии была рассмотрена возможность применения одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), функционализированных атомами кислорода, фтора и меди, в качестве элемента узкополосного светодиода.

2. Вычислен электронный спектр молекулярного фрагмента полупроводниковой ОУНТ и проведено сравнение с экспериментальным спектром поглощения. Показано, что нанотрубка поглощает практически во всём спектральном диапазоне – ИК, видимой области и УФ области. В то же время можно выделить три области, в которых электронный спектр нанотрубки имеет наиболее интенсивные полосы поглощения: это области ~ 1000 , ~ 700 и ~ 300 нм.

3. Методом молекулярного моделирования выполнена функционализация нанотрубки одним, двумя и шестью атомами кислорода. Определены энергетические и геометрические параметры ковалентной связи СО.

4. Как показал расчёт электронных спектров поглощения, функционализация трубки 1-2 атомами кислорода приводит к увеличению интенсивности свечения нанотрубки в области ~ 600 -700 нм. При бóльшем количестве атомов кислорода наблюдается резкое уменьшение интенсивности в этой же спектральной области.

5. Были выполнены расчёты электронных спектров поглощения при функционализации фрагмента ОУНТ атомами фтора и меди. При функционализации нанотрубки 2 атомами меди наблюдается увеличение интенсивности в области ~ 650 нм, а при функционализации 2 атомами фтора в области ~ 400 нм.

6. Таким образом, для увеличения интенсивности свечения наиболее целесообразно использовать массив нанотрубок, функционализированных небольшим (1-2) числом атомов кислорода.

Применение функционализированных различными атомами (кислородом, фтором, медью) нанотрубок в светодиоде может не только привести к увеличению его светоизлучающей способности, но и изменению максимума полосы поглощения приводит, т.е. к изменению цвета свечения нанотрубки. Этот эффект может быть использован для создания светодиодов различного цвета свечения.

Список литературы:

1. А.В. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. 2002. Т. 172, №4. С. 419-422
2. П.Н. Дьячков. Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: БИНОМ. 2011. 65-147 с.
3. А.В. Елецкий. Углеродные нанотрубки // УФН. 1997. Т. 167, № 9. С. 969-971
4. S. Frank S., et al. Carbon nanotube quantum resistors // Science. 1998. V. 280. P. 1744-1746
5. А.В. Макунин. Полимер-наноуглеродные композиты для космических технологий. Часть 1. Синтез и свойства наноуглеродных структур: учебное пособие. М.: Университетская книга. 2011. С. 41-42
6. О. Е. Глухова и др. Вычислительный практикум по курсу «Молекулярная электроника и наноустройства». Часть 1. Учебное пособие. Саратов. СГУ. 2010. С. 25-31
7. Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. Дефекты Стоуна–Уэльса в фаграфене // ФТТ. 2016. Т. 58. В. 8. С. 1646-1651
8. Т.П. Дьячкова, А.Г. Ткачев. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М.: Издательский дом «Спектр», 2013. С. 3-10.

9. А.Н. Морозов и др. Функционализация углеродных нанотрубок // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX. № 1. С. 63-65
10. Е.А. Захарычев и др. Исследование влияния степени функционализации на некоторые свойства многослойных углеродных нанотрубок // Вестник Нижегород. Ун-та. 2013. № 1 (1). С. 100–104
11. П.В. Сербя, С.П. Мирошниченко, Ю.Ф. Блинов. Квантово-химические расчеты в программе Gaussian // Физика низкоразмерных структур. Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ. 2012. С. 5-27
12. Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий. Сравнение производительности квантово-химических программных пакетов Gaussian 09, Orca 2.8 И Priroda 11 на примере расчета структур комплексов никеля(II) И меди(II) // Вестник Казанского технологического университета. 2011, №15, Т. 16, С. 12-14
13. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности. // УФН. 2002. Т.172. № 3. С. 336-348.
14. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III The role of exact exchange. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. N 7. P. 5648-5652
15. В. М. Анищик и др. Наноматериалы и нанотехнологии / под ред. В. Е. Борисенко, Н. К. Толочко. Минск: Изд. Центр БГУ. 2008. 375.
16. Е. А. Ковальская и др. Влияние нековалентного модифицирования на структурные характеристики многослойных углеродных нанотрубок // Поверхность. 2010. В. 2(17). С. 205-213
17. А. Н. Маслий, А. М. Кузнецов, Г. В. Коршин. Структура вещества и теория химических процессов: Вестник Казанского технологического университета. 2012, №12, Т. 15, С. 7-11
18. Т. П. Дьячкова, А. Г. Ткачев В методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М.: Издательский дом «Спектр», 2013. – 152 с.