

Влияние амфотерного допирования на электронную структуру и сенсорные свойства углеродных нанотрубок: исследование методом DFT

Семушкина Г.И.¹, Сысоев В.И.¹, Федосеева Ю.В.¹, Лаврухина С.А.¹, Окотруб А.В.¹, Булушева Л.Г.¹

semushkina.g@niic.nsc.ru

¹ ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) привлекают значительное внимание исследователей благодаря уникальному сочетанию структурных и электронных свойств. Высокая механическая прочность, подвижность носителей заряда и развитая удельная поверхность нанотрубок обуславливают их высокий потенциал в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров. Однако практическое применение немодифицированных ОУНТ ограничено рядом существенных недостатков: низкой селективностью, необратимыми изменениями проводимости после воздействия газов и недостаточной чувствительностью. Эффективным способом преодоления указанных ограничений является допирование ОУНТ путем адсорбции органических молекул. В частности, функционализация сильными акцепторами или донорами позволяет управлять электронными свойствами нанотрубок, выступая в роли легирующих добавок р- и n-типа соответственно. Данный подход привлекателен простотой, универсальностью и отсутствием структурных дефектов, характерных для ковалентной функционализации.

Цель работы заключалась в теоретическом исследовании методом теории функционала плотности (DFT) адсорбции молекул акцепторов (TCNQ, F4-TCNQ) и доноров (TTF, BEDT-TTF) на поверхности ОУНТ, а также в анализе влияния модификации на сенсорные свойства полученных гибридных структур по отношению к газам NH_3 и NO_2 .

В ходе моделирования показано, что геометрия адсорбции определяется природой молекулы: акцепторы располагаются параллельно поверхности трубки, тогда как доноры ориентируются перпендикулярно ее оси. Ключевым результатом работы является теоретическое обоснование высокой селективности модифицированных ОУНТ. Система на основе акцепторов проявляет высокую чувствительность к NH_3 . В присутствии TCNQ энергия адсорбции NH_3 возрастает до $-0,51$ эВ, а перенос заряда увеличивается в шесть раз относительно чистой трубки. Энергия адсорбции NO_2 вблизи молекулы донора (TTF) возрастает до $-2,42$ эВ, а изменение заряда увеличивается вдвое по сравнению с чистой ОУНТ. При этом наблюдается выраженная обратная зависимость: взаимодействие NH_3 с TTF-трубкой и NO_2 с TCNQ-трубкой характеризуется низкой энергией связи и пренебрежимо малым переносом заряда, что подтверждает эффект селективного распознавания. Обнаружено, что адсорбированные молекулы сужают запрещенную зону ОУНТ, улучшая их проводимость, и служат дополнительными активными центрами для взаимодействия с аналитами. Таким образом, результаты DFT-моделирования не только объясняют экспериментально наблюдаемое увеличение отклика сенсоров на основе TTF(BEDT-TTF)/ОУНТ к NO_2 и TCNQ(F4TCNQ)/ОУНТ к NH_3 , но и демонстрируют, что предложенный подход допирования является эффективным способом преодоления фундаментального недостатка ОУНТ — низкой селективности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 24-73-10039).