

Углеродные нанокластеры как элементы наностроительств

Лекция 1.

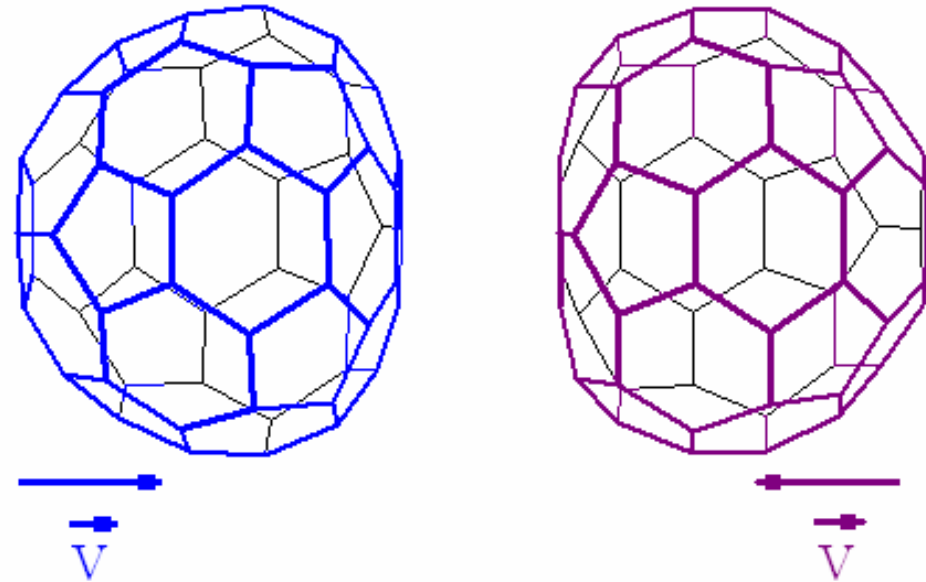
Применение нанотрубок в качестве наноэмиттеров в электронных приборах. Углеродные нанотрубки и устройства на их основе. Эмиссионные свойства: бездефектных и с дефектами атомного каркаса (с дефектами вида изомеризации 5-7-7-5, элиминирования атомов, допирования атомами углерода).

Лекция 2.

Наностройства на базе многослойных фуллеренов. Наногирроскоп – свободно вращающийся фуллерен/тубулен в поле удерживающего потенциала внешней оболочки (фуллерена или нанотрубки). Нанотермодатчик на основе двухслойного фуллерена с нецентральным эффектом.

Лекция 3.

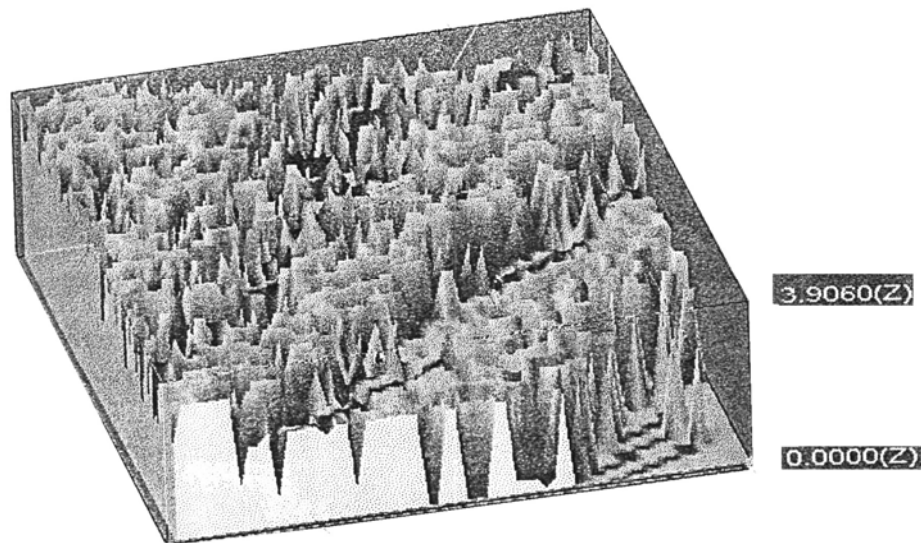
Углеродные нанокластеры сложных форм (бамбукоподобные, наностручки, гибридные кластеры). Влияние усложнения формы на физические свойства кластеров. Применение углеродных нанокластеров сложных форм в качестве нанореакторов, наноэлементов памяти, эластичных и прочных наностержней и др.



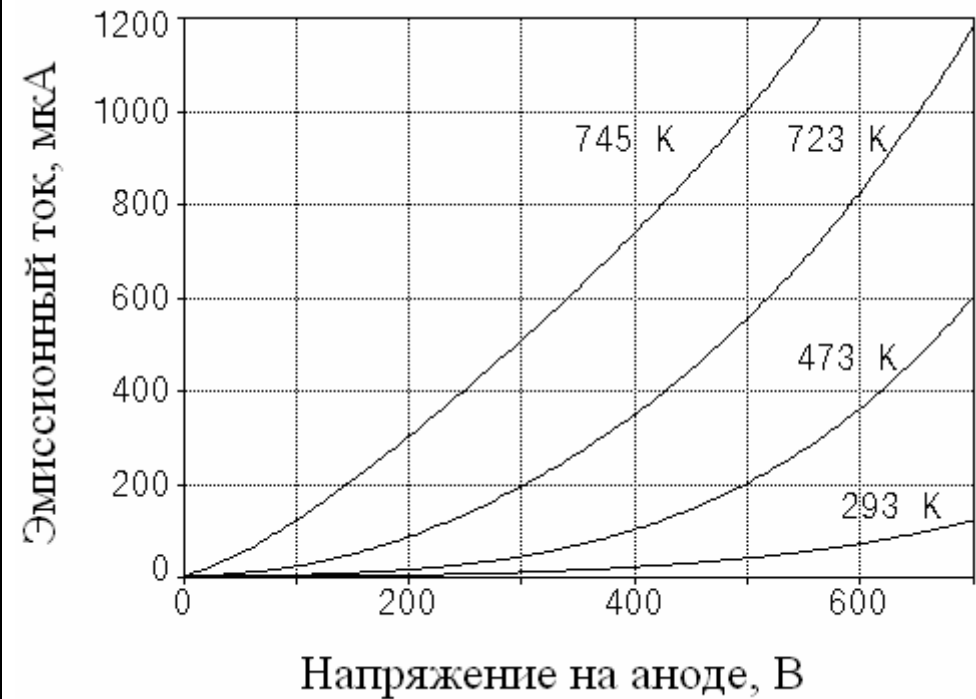
Практическое занятие

Моделирование финитных нанотрубок, фуллеренов, гибридных структур (нанотрубок с инкапсулированным фуллереном/тубуленом); моделирование столкновений фуллеренов в полости нанотрубки; моделирование диффузии внутреннего фуллерена в поле внешней оболочки

Вольтамперные характеристики углеродной нанотрубной пленки

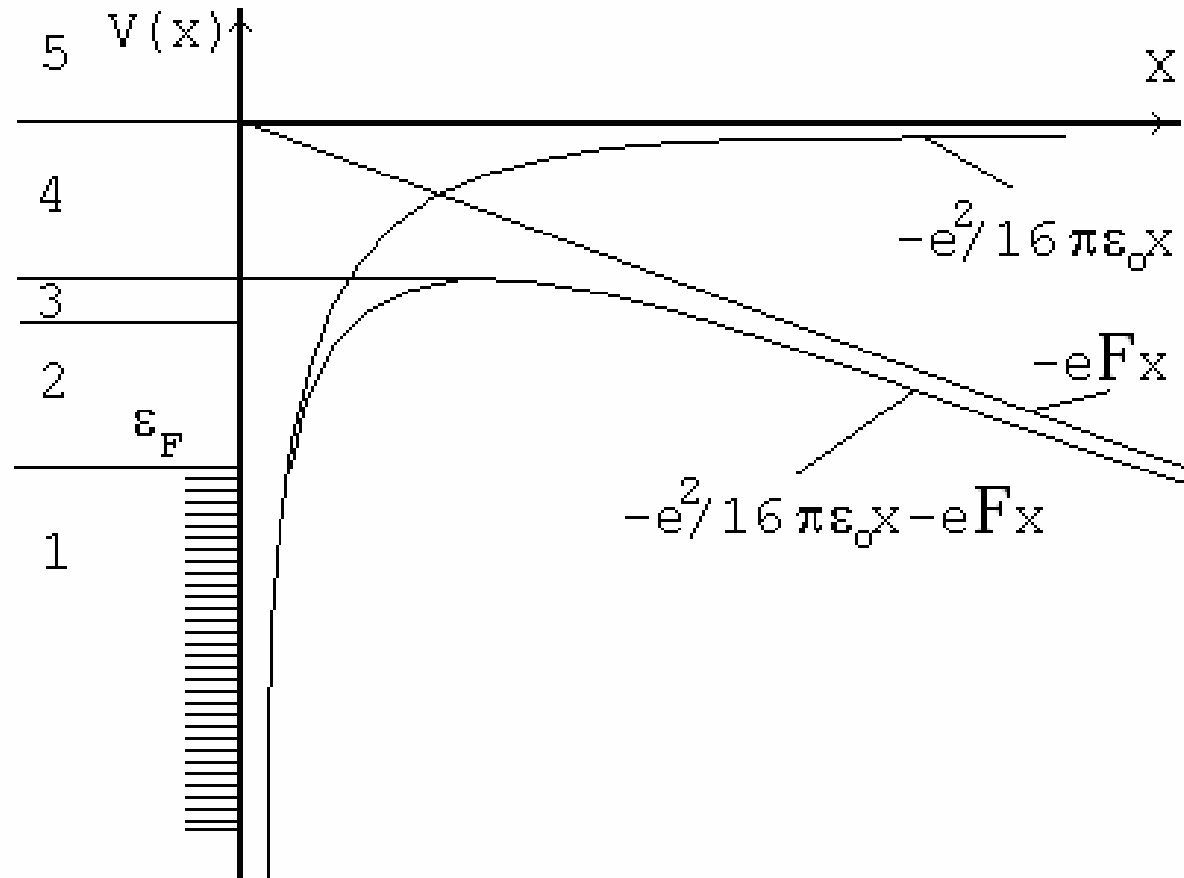


Снимок углеродной нанотрубной пленки, сделанный с помощью туннельного микроскопа в СФ ИРЭ РАН



Вольтамперные характеристики углеродной нанотрубной пленки при различных значениях температуры среды

*Схема распределения потенциальной энергии
электронов по характерным областям*



Двумерная (плоская) топологическая модель нанотрубной пленки

Плотность эмиссионного тока определяется формулой Ричардсона-Шоттки:

$$j = AT^2 \frac{\pi\gamma}{\sin(\pi\gamma)} \exp\left\{-\frac{\varphi - \sqrt{e^3 F}}{kT}\right\}, \quad (*) \quad \gamma = \left(\frac{E\hbar^4}{m^2 e^5}\right)^{1/4} \frac{\sqrt{e^3 F}}{\pi kT},$$

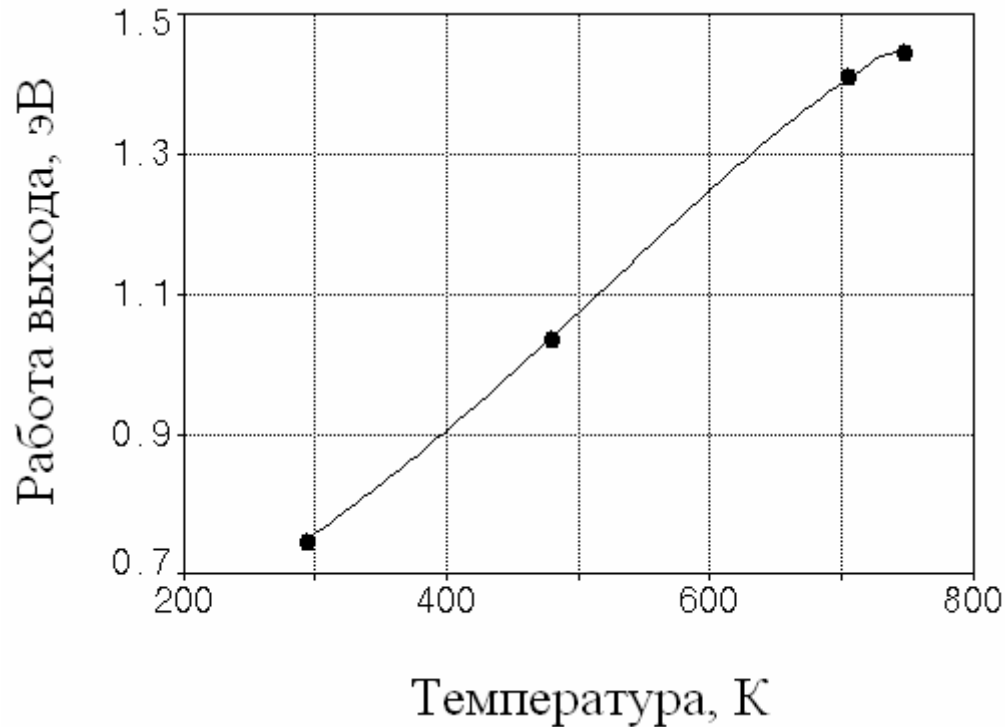
где A – постоянная величина; T – температура (К), φ – работа выхода, e – элементарный заряд, k – постоянная Больцмана, F – напряженность, В/Å; параметр γ вычисляется по формуле

Условие применимости формулы Ричардсона-Шоттки определяется неравенствами

$$\ln \frac{1-\gamma}{\gamma} - \frac{1}{\gamma(1-\gamma)} > -\pi \sqrt{\frac{me}{\hbar^2}} (eF)^{-3/4} [\varphi - \sqrt{e^3 F}], \quad \ln \frac{1-\gamma}{\gamma} - \frac{1}{1-\gamma} > -\pi^4 \sqrt{\frac{me^3}{\hbar^2}} (eF)^{-1/8}.$$

При $\pi\gamma \ll 1$, выражение (*) обращается в формулу Шоттки для плотности тока термоэлектронной эмиссии с учетом влияния внешнего поля:

$$j = AT^2 \exp\left\{-\frac{\varphi - \sqrt{e^3 F}}{kT}\right\}.$$



Зависимость эффективной работы выхода углеродной нанотрубной пленки (двумерная топологическая модель) от температуры

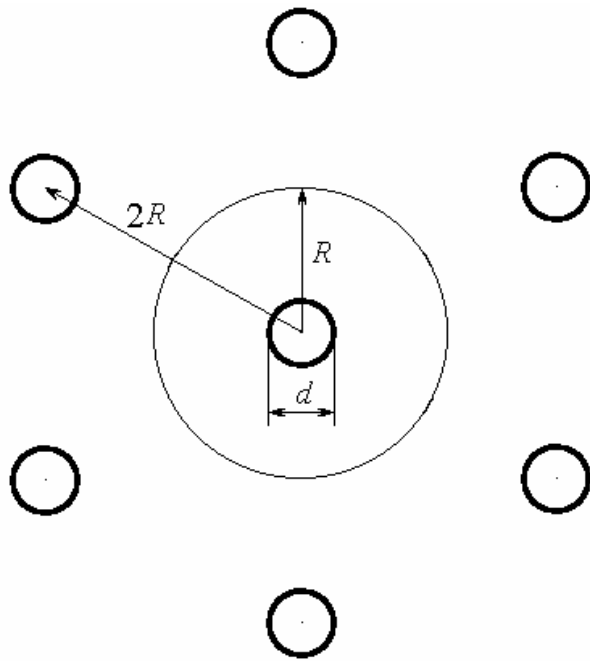
Напряженность электрического поля вычисляется по формуле известной для плоского конденсатора:

$$F = \frac{U_a - U_k}{d},$$

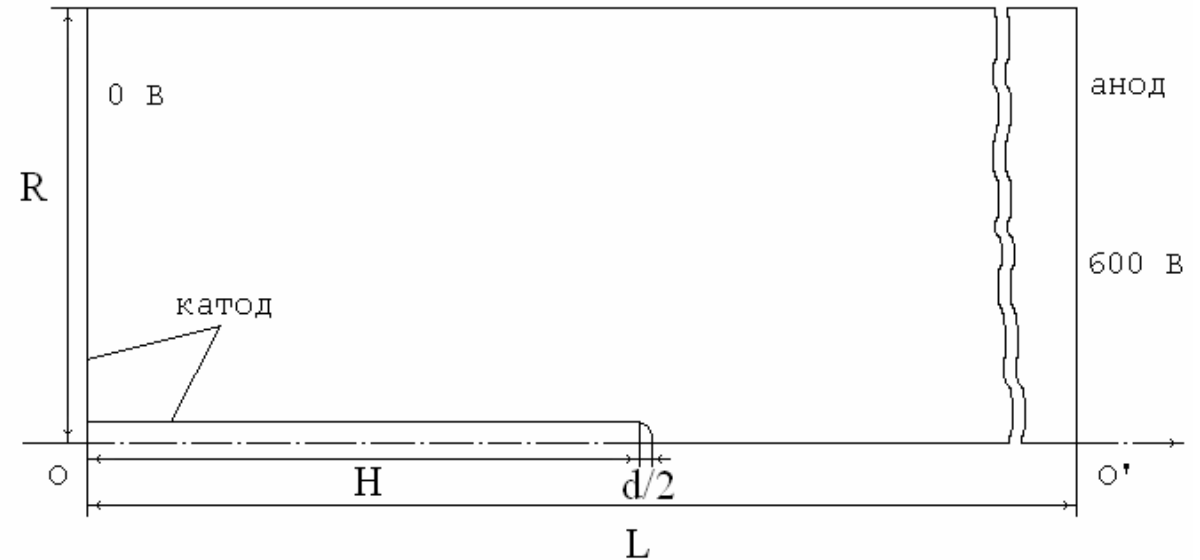
где U_a – напряжение на аноде, U_k – напряжение на катоде, d – расстояние между катодом и анодом. Температура на поверхности пленки принимается равной температуре среды.

При напряжениях $U_a = 600$ В и $U_k = 0$ В напряженность на поверхности пленки равна $4 \cdot 10^5$ В/см. Температуру, при которой наблюдается эмиссия, будем считать равной температуре окружающей среды.

Тубулярная (трехмерная) модель нанотрубной пленки



Топологическая модель
позиционирования
тубулярных
нанокластеров-эмиттеров
в нанотрубной пленке



Расчетная область для вычисления напряженности
на поверхности тубулярного нанокластера

Потенциал на катоде равен 0 В, на аноде – 600 В. Расстояние катод-анод $L=15$ мкм, высота $H=100$ Å, диаметр $d=5$ Å; $2R = 250$ Å.

Эффективная работа выхода наноэмиттера равна $\sim 4,2$ эВ

Эмиссионный ток, вызванный большей частью электронами области 2, наблюдается при относительно сильных полях (10^7 - 10^8 В/см) и невысоких температурах. Этот ток следует определять как автоэлектронный. Вычисление плотности этого тока проводится по формуле, предложенной Мэрфи и Гудом:

$$j = \frac{F^2}{16\pi^2 t^2(y)\varphi} \left[\frac{\pi ckT}{\sin(\pi ckT)} \right] \exp \left[-\frac{4\sqrt{2}\varphi^{3/2}}{3F} \theta(y) \right],$$

$$c = \frac{2\sqrt{2}\varphi t(y)}{F},$$

t и θ – табулированные функции аргумента \sqrt{E}/φ , k – постоянная Больцмана, φ – работа выхода, F – напряженность (В/см), T – температура (К).

Обязательным условием применения для расчета плотности тока формулы (1.3) является выполнение неравенства:

$$ckT < 1.$$

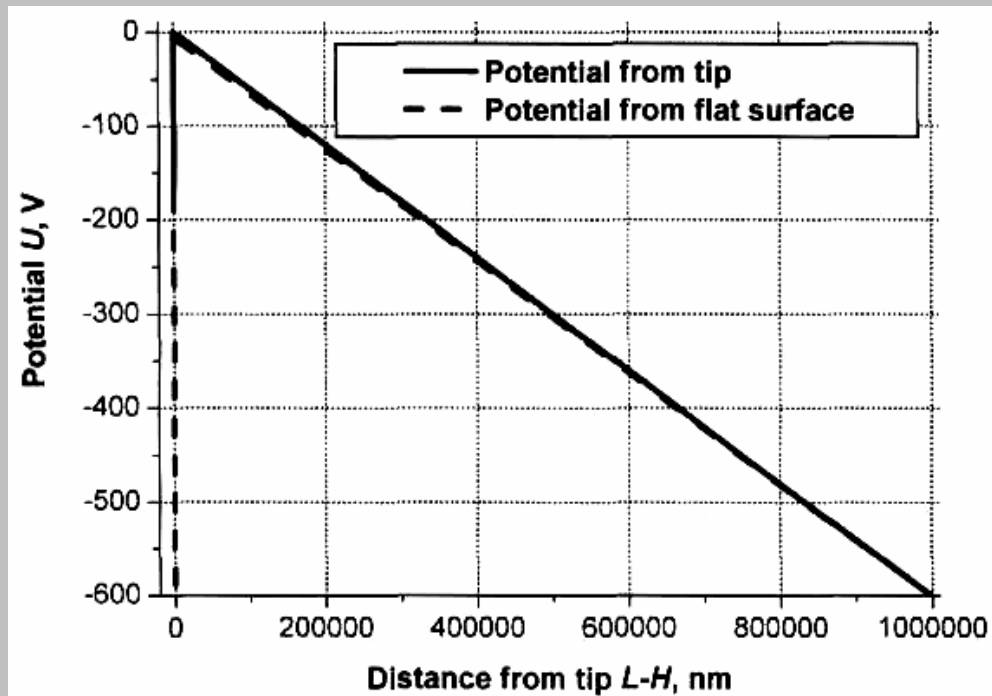
Область применения формулы для плотности тока определяется следующими неравенствами:

$$\varphi - \sqrt{E} > \frac{E^{3/4}}{\pi} + \frac{kT}{1 - ckT},$$

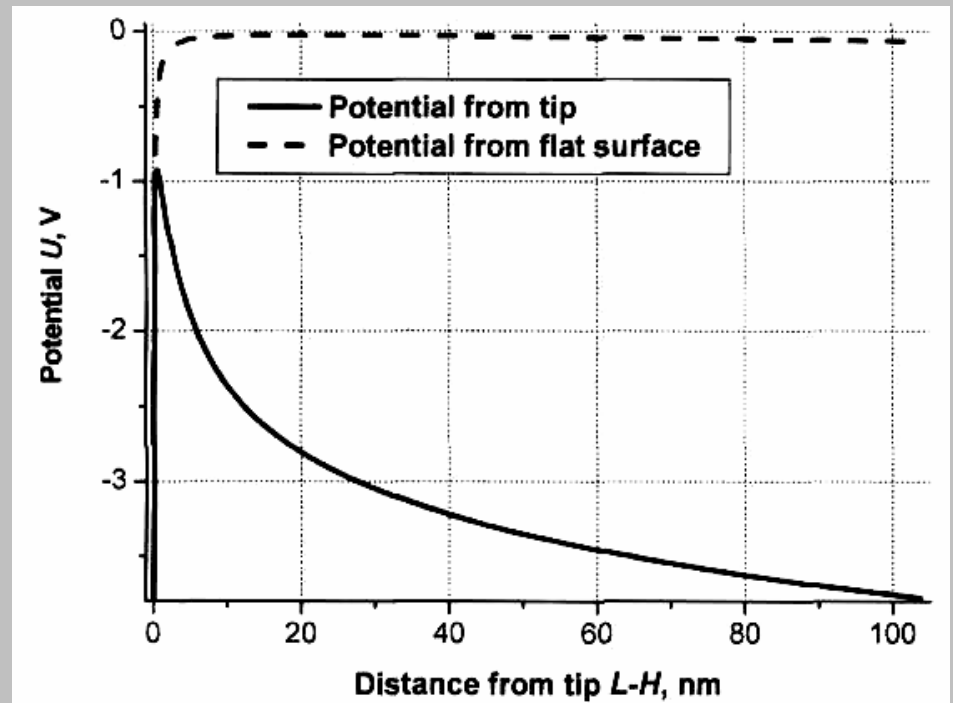
$$1 - ckT > \sqrt{2f} kT,$$

$$f = \frac{\sqrt{2}}{2E} \varphi^{3/2} \frac{\theta(\sqrt{E}/\varphi)}{\varphi^2 - E}.$$

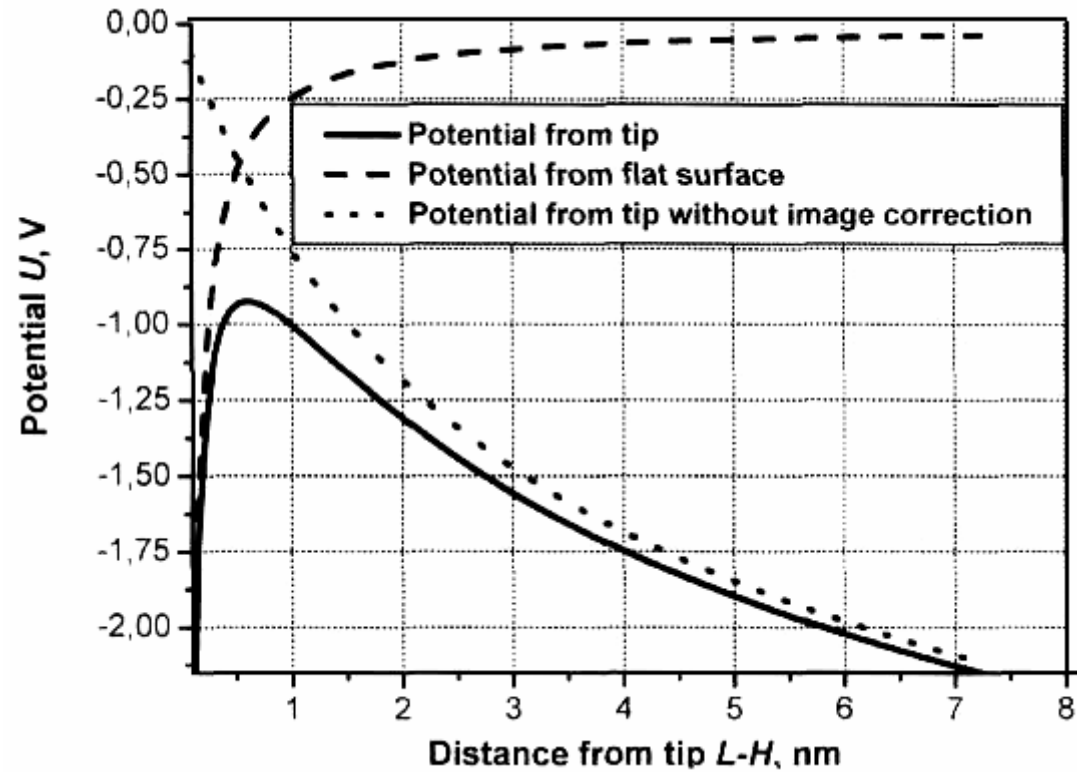
Форма потенциального барьера вблизи наноэмиттера



Эмитирующая поверхность – плоская

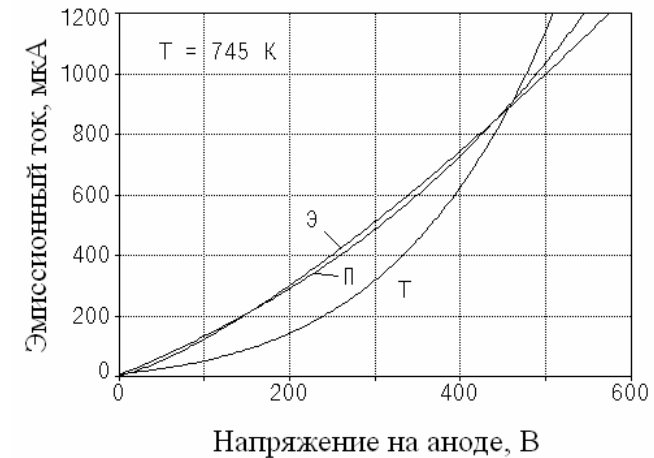
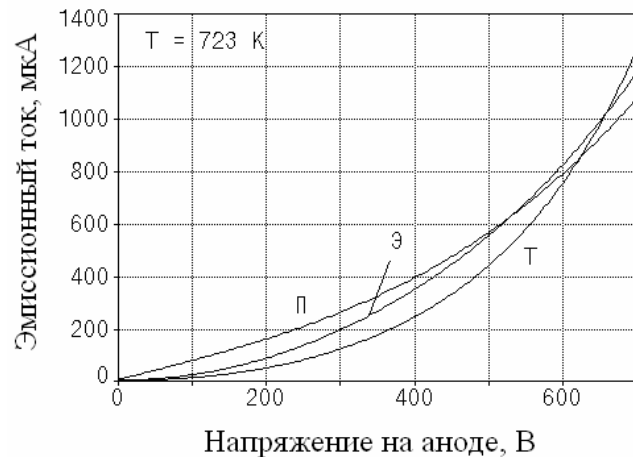
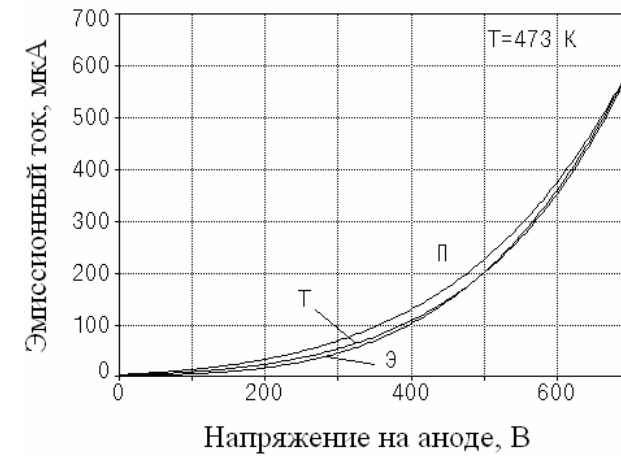
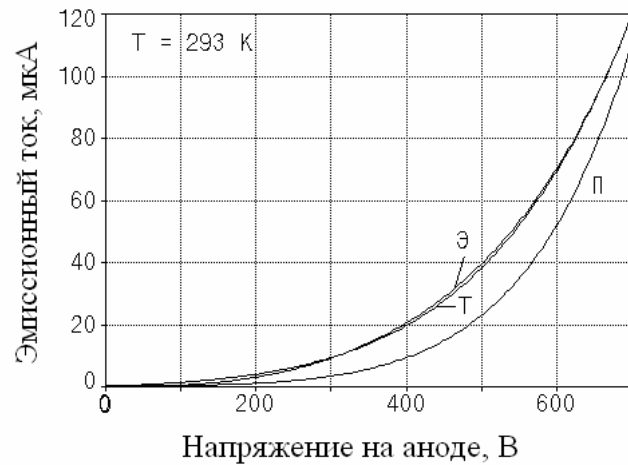


Эмитирующая поверхность –
криволинейная



Форма потенциального барьера вблизи наноэмиттера

Сравнение моделей нанотрубной пленки



Вольтамперные характеристики углеродной нанотрубной пленки при 293 К, 473 К, 723 К, 745 К: "Э" – экспериментальная кривая, "П" – двумерная (плоская) топологическая модель пленки, "Т" – тубулярная (трехмерная) модель пленки

Температурное поле нанотрубной пленки

Уравнение Пуассона:

$$\operatorname{div} \lambda \operatorname{grad} T + \omega = 0,$$

где ω – объемная мощность внутренних источников тепла, λ – коэффициент теплопроводности.

Тепловой поток q_k , переносимый в единицу времени через единичную площадь изотермической поверхности:

$$\vec{q}_k = -\lambda \operatorname{grad} T.$$

Тепловой поток q_l , излучаемый в единицу времени поверхностью с единичной площадью:

$$q_l = \varepsilon k (T^4 - T_{\text{cp}}^4),$$

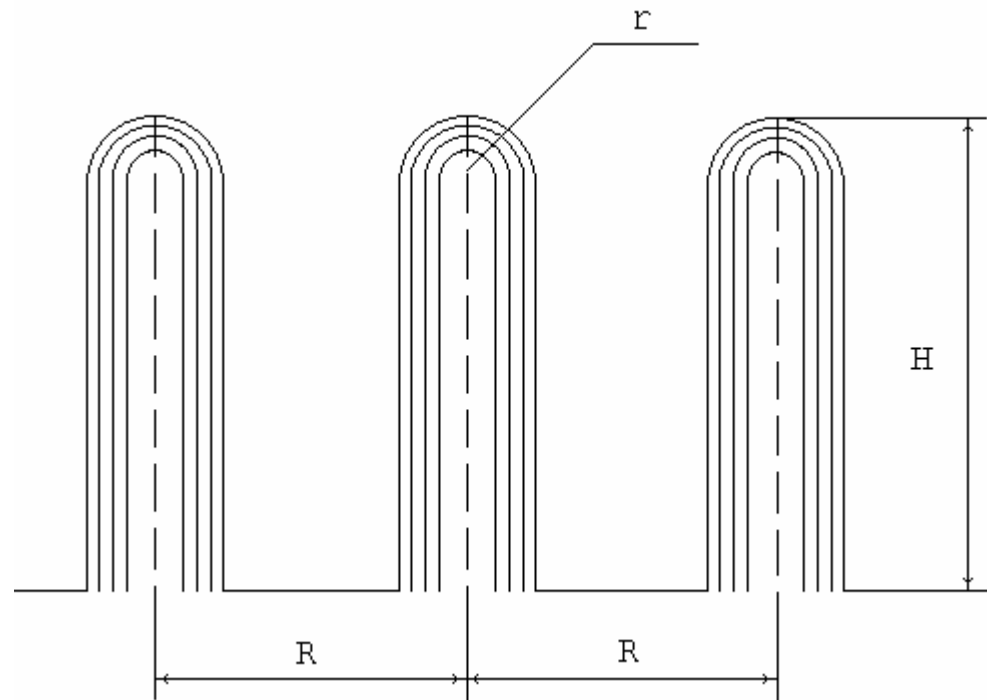
где ε – излучательная способность, k – постоянная Стефана-Больцмана, T_{cp} – температура среды.

Количество энергии, выделяемое или поглощаемое в единицу времени на единице поверхности эмиттера определяется выражением

$$q_N = \frac{j_F}{e} \pi k T \operatorname{ctg} \left(\frac{\pi T}{2T^*} \right),$$

$$T^* = \frac{ehF}{8\pi k \sqrt{2m\phi}},$$

где j_F – плотность автоэмиссионного тока, описываемая формулой Фаулера-Нордгейма, рассчитываемая при данной напряженности без учета температурной зависимости, T – температура при которой наблюдается эмиссия, T^* – температура инверсии, e – заряд электрона, h – постоянная Планка, F – напряженность, k – постоянная Больцмана, m – масса электрона и ϕ – работа выхода.



Результирующий тепловой поток на поверхности электрода:

$$Q_{\text{рез}} = Q_{\text{соб}} + Q_{\text{пад}} - Q_{\text{отр}}.$$

$$Q_{\text{пад}} = \sum_{i=1}^n Q_{\text{рез}_i},$$

где n – число излучающих поверхностей электродов.

$$Q_{\text{отр}} = \rho \sum_{i=1}^n Q_{\text{пад}_i},$$

где ρ – коэффициент отражения данной поверхности.

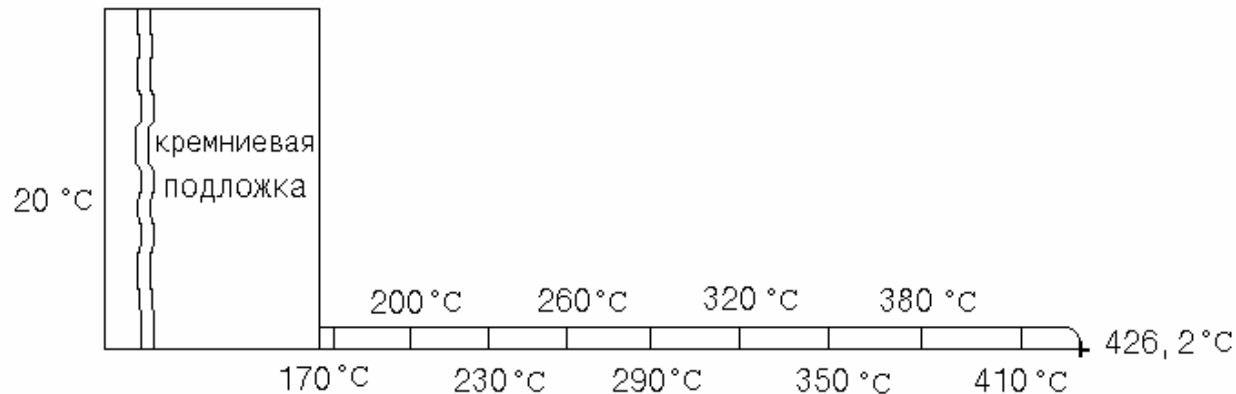
Угловой коэффициент излучения с конечной диффузной поверхности k площадью S_k на конечную диффузную поверхность i площадью S_i :

$$\gamma_{S_k-S_i} = \frac{1}{S_k} \int_{S_i} \int_{S_k} d\gamma_{dS_k-dS_i} dS_k,$$

в котором $d\gamma_{dS_k-dS_i}$ (коэффициент излучения между двумя бесконечно малыми элементами площадью dS_k и dS_i) рассчитывается по формуле

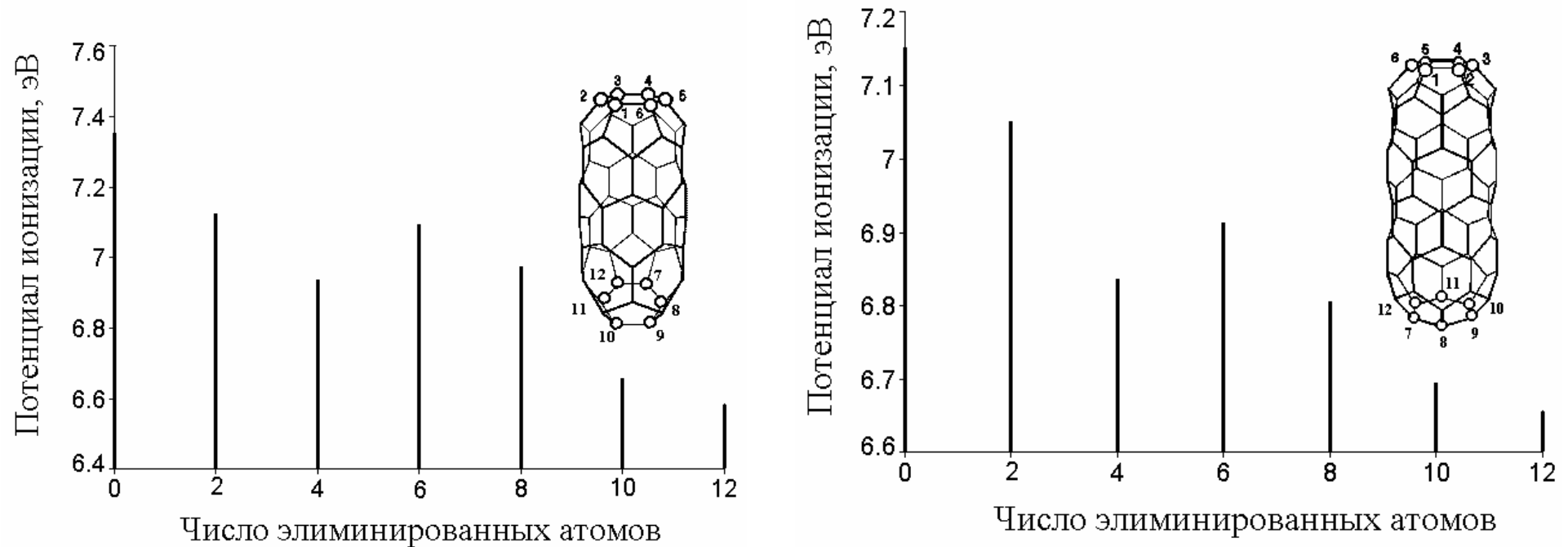
$$d\gamma_{dS_k-dS_i} = \frac{\cos\beta_i \cos\beta_k dS_i}{\pi r^2},$$

где r – расстояние между элементарными площадками; β_i и β_k – углы, образованные единичными нормальными векторами к элементарным площадкам dS_i , dS_k и линией, соединяющей центры площадок.

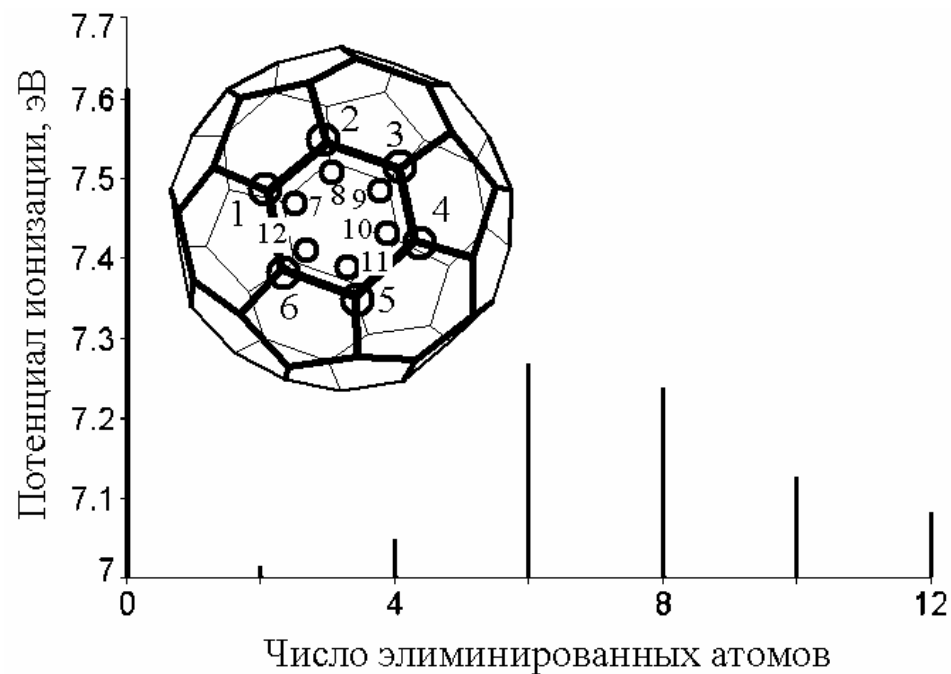
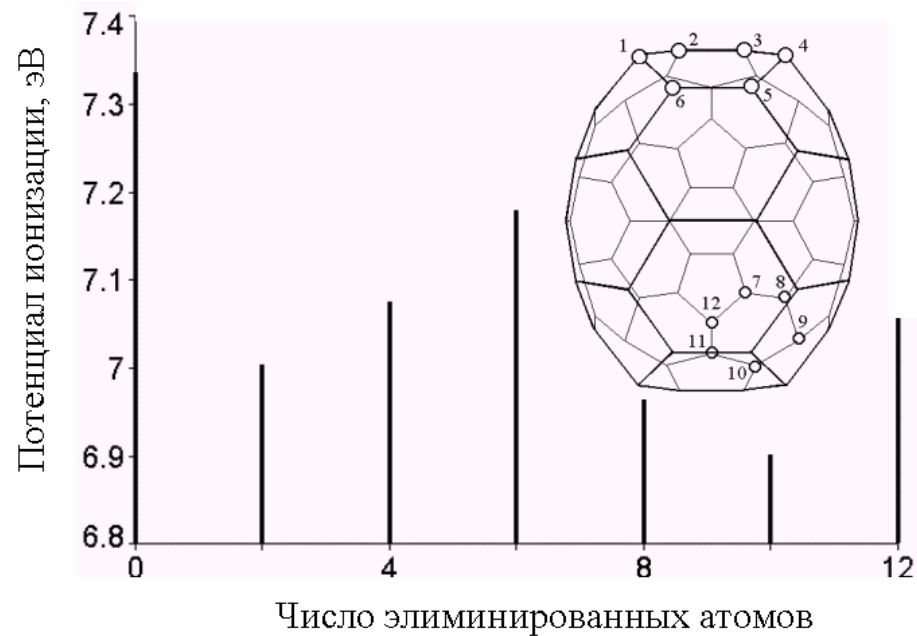


Картина температурного поля в многослойной нанотрубке

Влияние дефектов на эмиссионную способность тубулярных нанокластеров

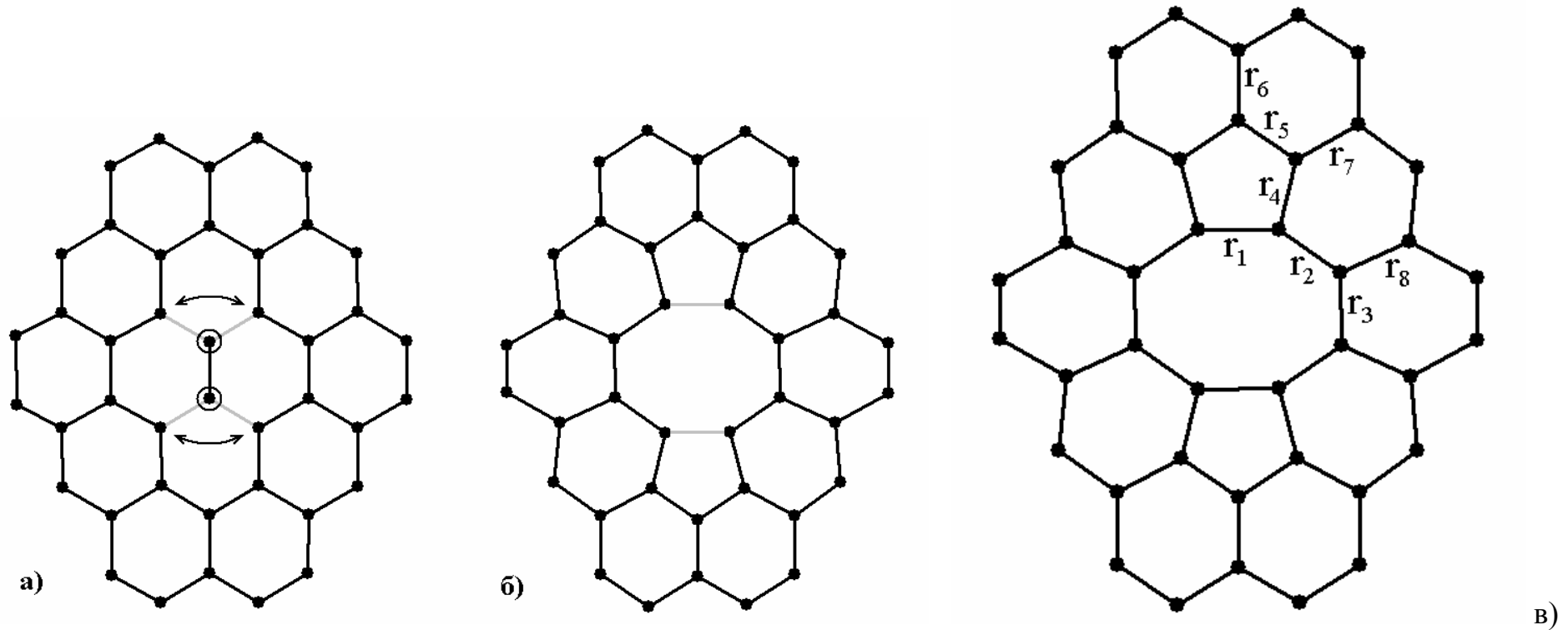


Изменение потенциала ионизации тубеленов

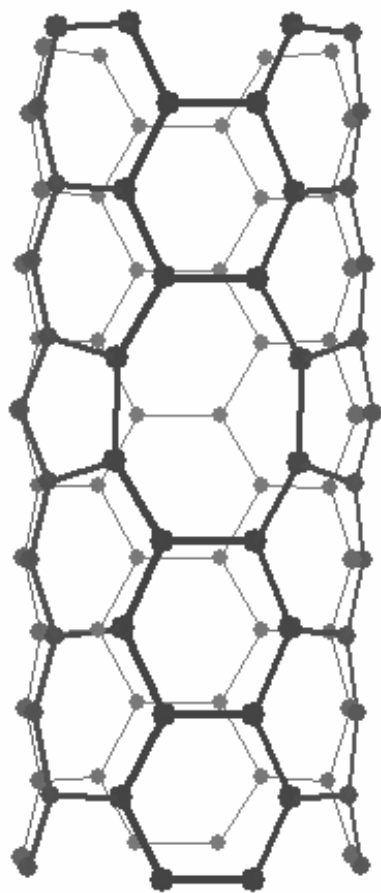
*a**б*

Изменение потенциала ионизации фуллерена C₆₀ (а)
и фуллерена C₇₀ (б) при удалении двенадцати атомов

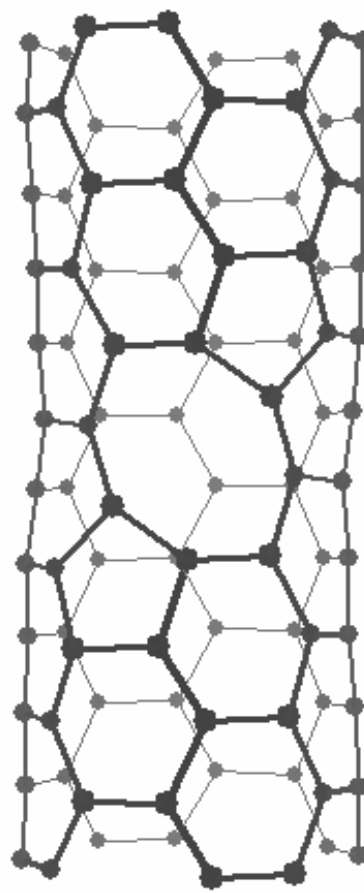
Дефект двойной вакансии ($2V$ -дефект)



Изменение структуры нанокластера в области $2V$ -дефекта: а) сегмент бездефектного нанокластера, б) сегмент нанокластера с $2V$ -дефектом, в) изменяющиеся длины связи (серым цветом и стрелочками помечены те связи, которые перестраиваются при появлении дефекта)



а)

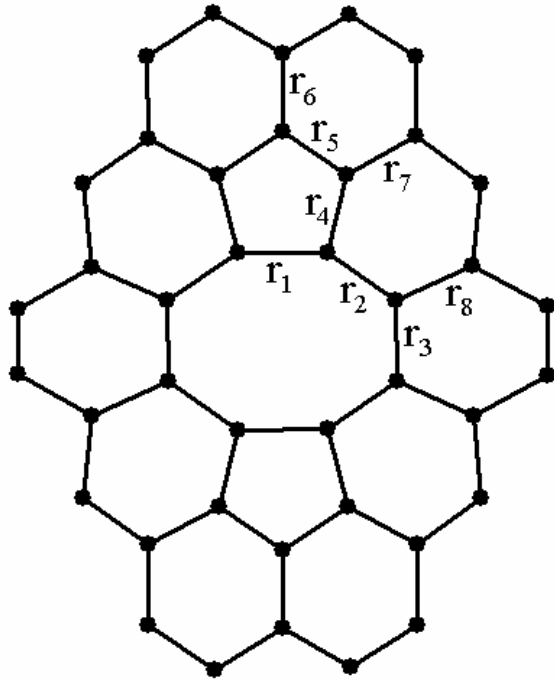


б)

Классификация $2V$ - дефекта

. Нанокластер C_{96} (4,4) с $2V$ -дефектом:

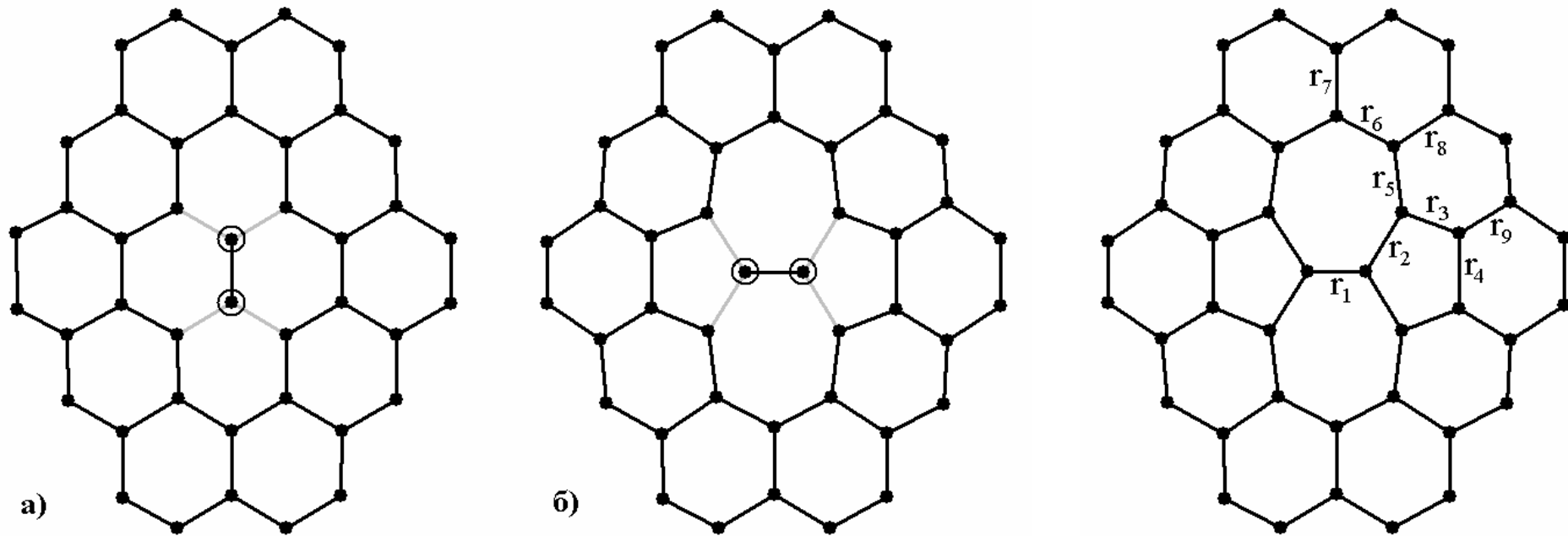
а) класса $2V_1$, б) класса $2V_2$



Влияние дефекта типа $2V$ на геометрические, энергетические, эмиссионные и упругие параметры нанокластера

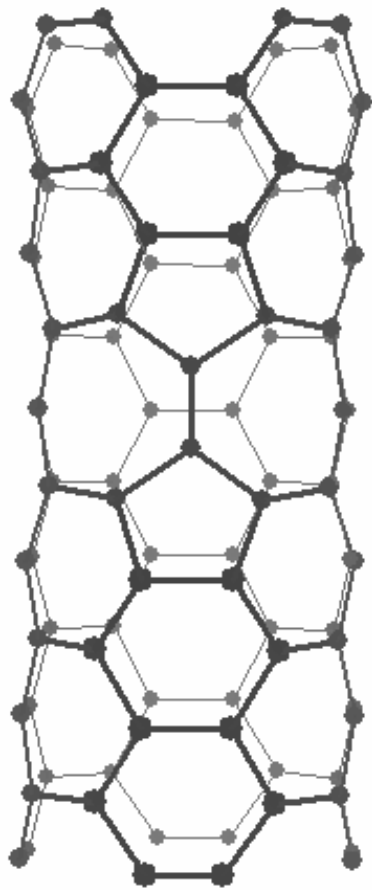
Дефект	$2V_1$			$2V_2$		
$C_{96} (6,0)$						
Кол-во дефектов	0	1	2	0	1	2
$r_1, \text{Å}$	–	1,49	1,49	–	1,53	1,56
$r_2, \text{Å}$	1,44	1,44	1,43	1,44	1,43	1,44
$r_3, \text{Å}$	1,41	1,42	1,42	1,44	1,47	1,46
$r_4, \text{Å}$	1,42	1,43	1,43	1,44	1,46	1,46
$r_5, \text{Å}$	1,44	1,45	1,46	1,44	1,45	1,46
$r_6, \text{Å}$	1,42	1,39	1,39	1,44	1,41	1,41
$r_7, \text{Å}$	1,44	1,43	1,43	1,42	1,40	1,38
$r_8, \text{Å}$	1,44	1,44	1,45	1,42	1,47	1,47
IP, эВ	6,59	6,58	6,58	6,59	6,62	6,64
$\Delta E_g, \text{эВ}$	0,03	0,05	0,06	0,03	0,13	0,17
Y, TPa	1,08	0,63	0,49	1,08	0,70	0,96
$C_{96} (4,4)$						
IP, эВ	6,26	6,34	6,43	6,26	6,21	6,16
Y, TPa	1,02	0,55	1,27	1,02	0,50	0,70

SW-дефект (дефект изомеризации Стоуна-Велса)

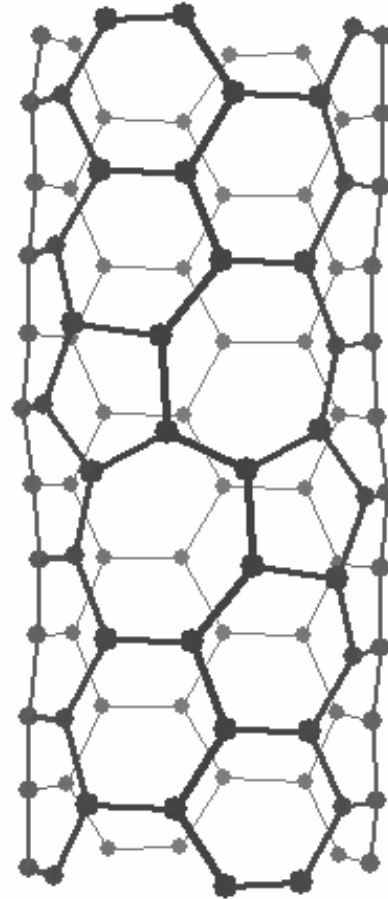


Изменение атомного каркаса нанокластера в окрестности дефекта Стоуна-Велса:

- а) фрагмент бездефектного нанокластера;
- б) фрагмент нанокластера, содержащий дефект Стоуна-Велса (серым цветом отмечены те связи, которые перестраиваются при появлении дефекта)



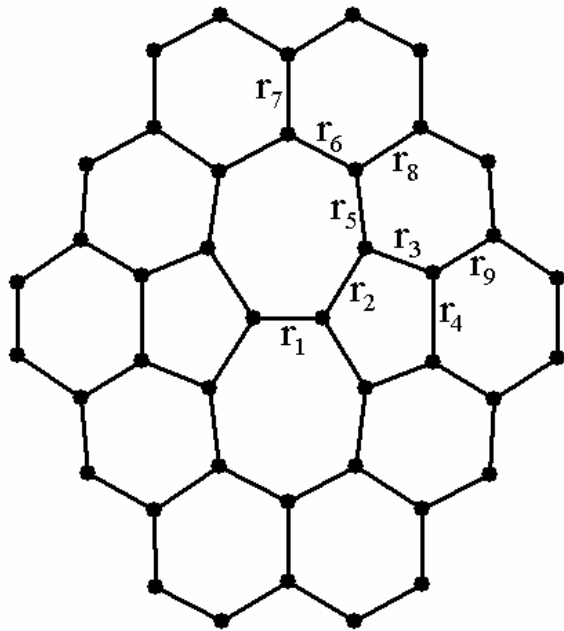
а)



б)

*Классификация
SW-дефекта*

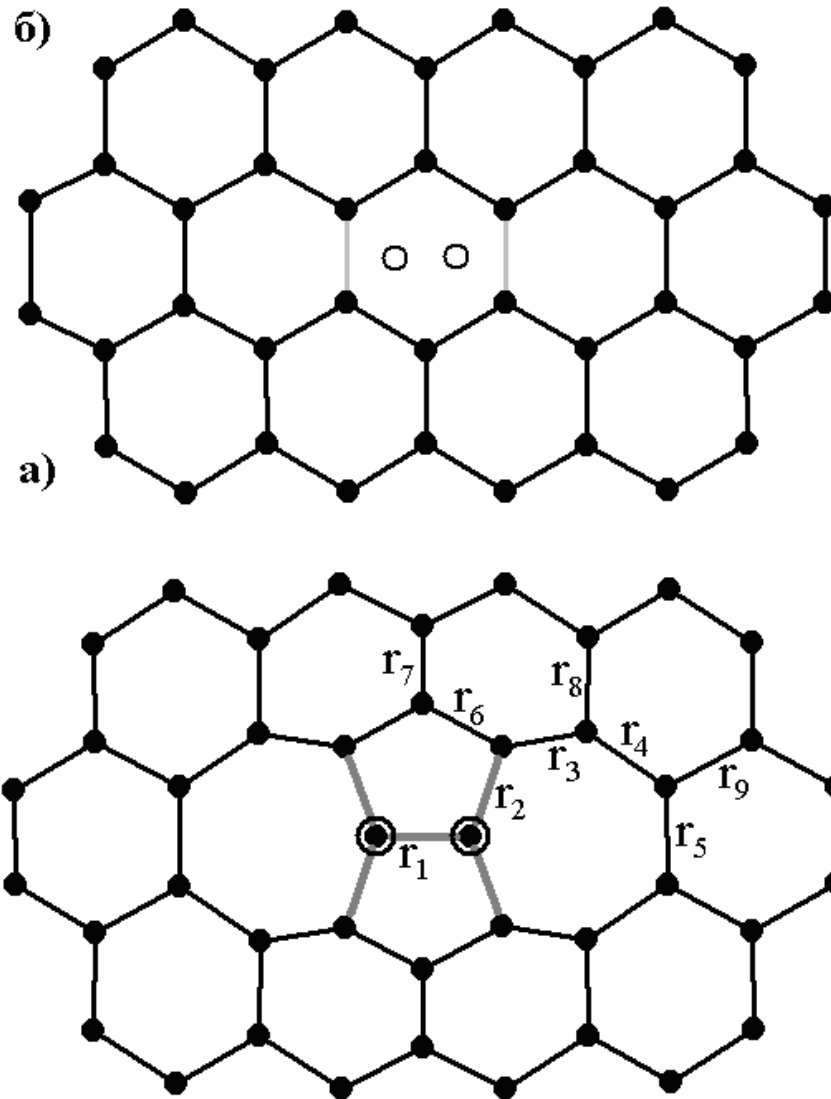
Нанокластер C_{96} (4,4) с различными классами дефектов
5-7-7-5: а) дефект класса SW_1 ,
б) дефект класса SW_2



Влияние SW -дефекта (дефект Стоуна-Велса) на геометрические характеристики нанокластера

Дефект	SW_1			SW_2		
	0	1	2	0	1	2
Кол-во дефектов	0	1	2	0	1	2
Кол-во атомов	96	96	96	96	96	96
Нанокластер C_{96} (6,0)						
$E_{\text{атом}}, \text{ эВ}$	-42,70	-42,68	-42,66	-42,70	-42,67	-42,64
$IP, \text{ эВ}$	6,59	6,63	6,60	6,59	6,60	6,59
$\Delta E_g, \text{ эВ}$	0,03	0,04	0,10	0,03	0,06	0,09
$Y, \text{ ТПа}$	1,08	1,64	0,46	1,09	0,88	0,94
Нанокластер C_{96} (4,4)						
$E_{\text{атом}}, \text{ эВ}$	-42,88	-42,84	-42,81	-42,88	-42,85	-42,83
$IP, \text{ эВ}$	6,26	6,24	6,28	6,26	6,39	6,50
$\Delta E_g, \text{ эВ}$	0,33	0,17	0,34	0,33	0,45	0,54
$Y, \text{ ТПа}$	1,02	0,45	1,13	1,02	0,35	0,93

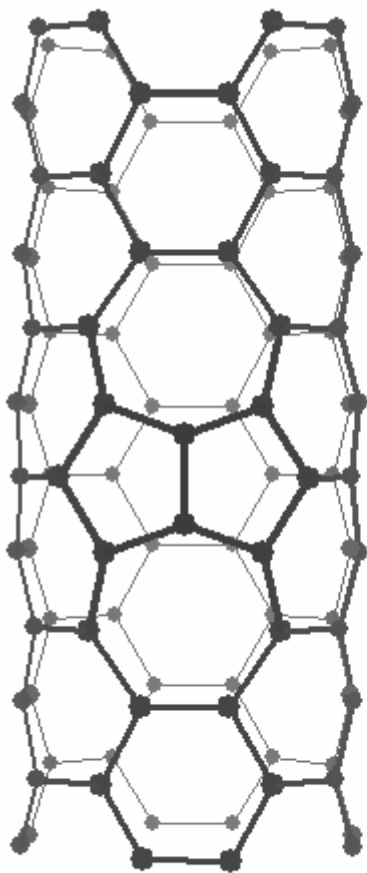
ad-dimer дефект



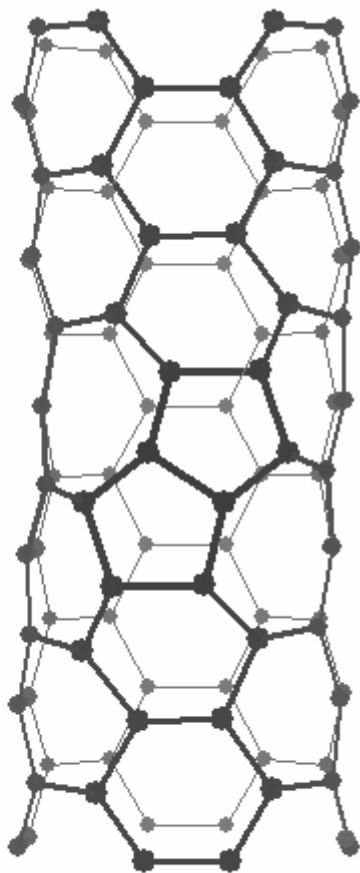
Морфологические изменения гексагональной сетки углеродного нанокластера в окрестности *ad-dimer* дефекта:

а) фрагмент сетки до появления дефекта;

б) после допирования атомами углерода дефект (серым цветом отмечены те связи, которые перестраиваются и/или образуются при появлении дефекта)



а)



б)

Нанокластер $C_{96}(4,4)$ с *ad-dimer* дефектом:

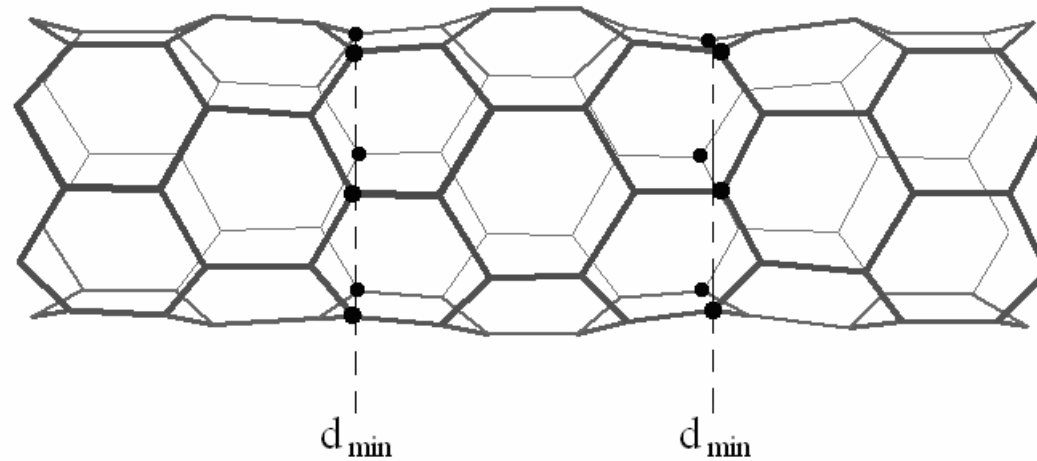
а) класса AD_1 ,

б) класса AD_2

Влияние дефектов *AD* (*ad-dimer*) на некоторые энергетические параметры и модуль Юнга гексагонального нанокластера

Нанокластер C ₉₆ (6,0)						
Дефект	AD ₁			AD ₂		
Кол-во дефек- тов	0	1	2	0	1	2
Кол-во ато- мов	96	98	100	96	98	100
E _{атом} , эВ	-42,70	-42,65	-42,60	-42,70	-42,69	-42,67
IP, эВ	6,59	6,59	6,61	6,59	6,60	6,60
ΔE _g , эВ	0,03	0,09	0,07	0,03	0,07	0,08
Y, ТПа	1,08	0,95	1,07	1,08	0,79	0,49
Нанокластер C ₉₆ (4,4)						
E _{атом} , эВ	-42,88	-42,87	-42,86	-42,88	-42,83	-42,80
IP, эВ	6,26	6,47	6,64	6,26	6,23	6,34
ΔE _g , эВ	0,33	0,49	0,60	0,33	0,25	0,44
Y, ТПа	1,02	1,01	0,83	1,02	0,55	0,59

Дефект замещения атомов углерода атомами **азота**



Топологическая модель нанокластера *C-N*

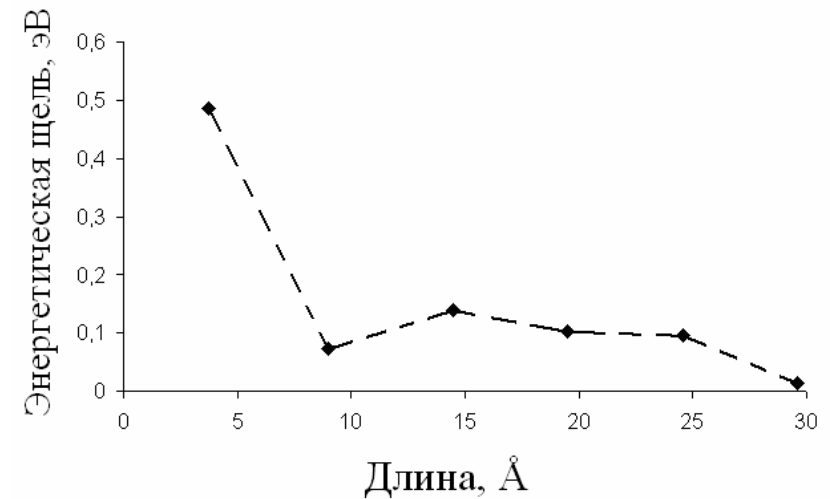
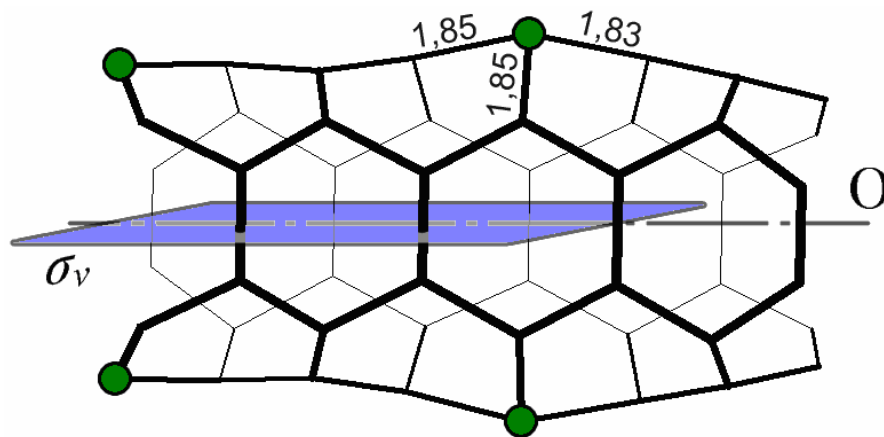
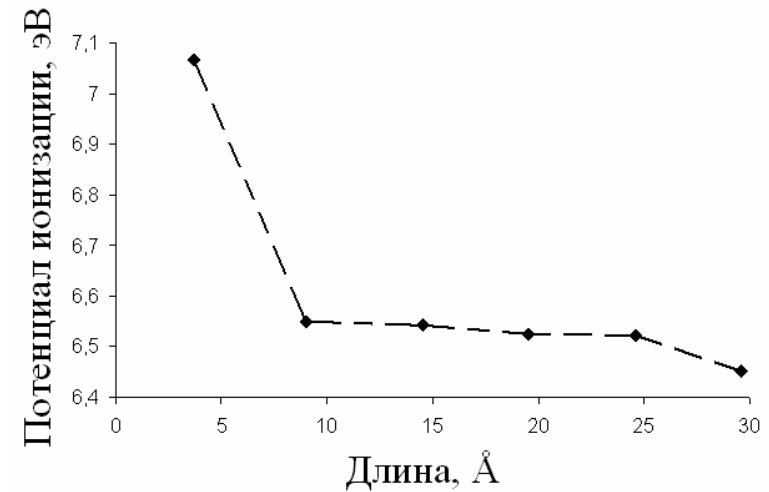
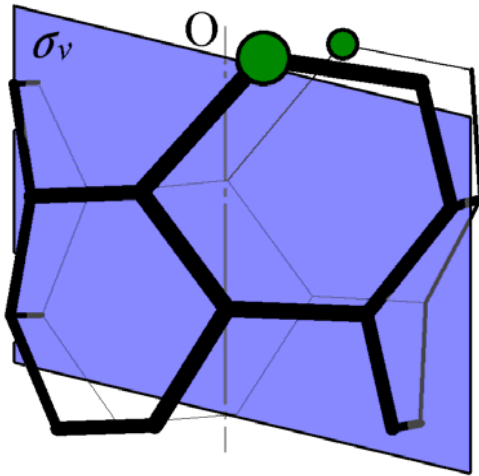
(кружочками отмечены атомы азота) равновесной конфигурации

Некоторые характеристики *C-N* нанокластеров

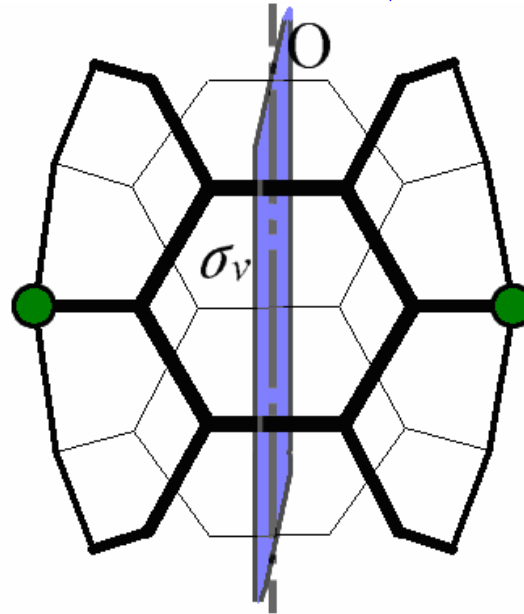
Трубка	Кол-во атомов	$E_{\text{атом}}, \text{эВ}$	$I, \text{эВ}$	$\Delta E_g, \text{эВ}$	$Y, \text{ТПа}$	$Y_p, \text{ТПа}\cdot\text{нм}$	μ
C_{96}	96	-42,70	6,59	0,03	1,08	0,37	0,48
$C_{90}N_6$	96	-44,46	6,57	0,05	0,84	0,28	0,50
$C_{84}N_{12}$	96	-46,22	6,56	0,06	0,95	0,32	0,83

Дефект замещения атомов углерода атомами кремния

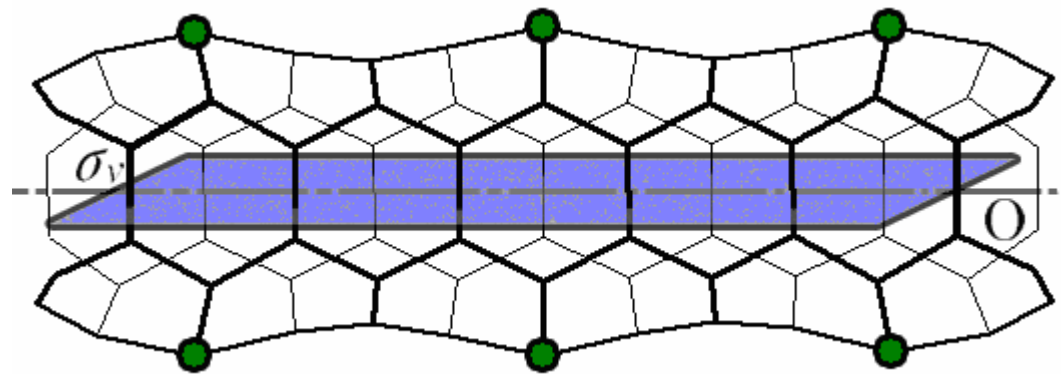
Топологическая модель тубулярного нанокластера (3,3)
с симметричным позиционирование атомов кремния относительно пл. σ_v и конц. 8,3%



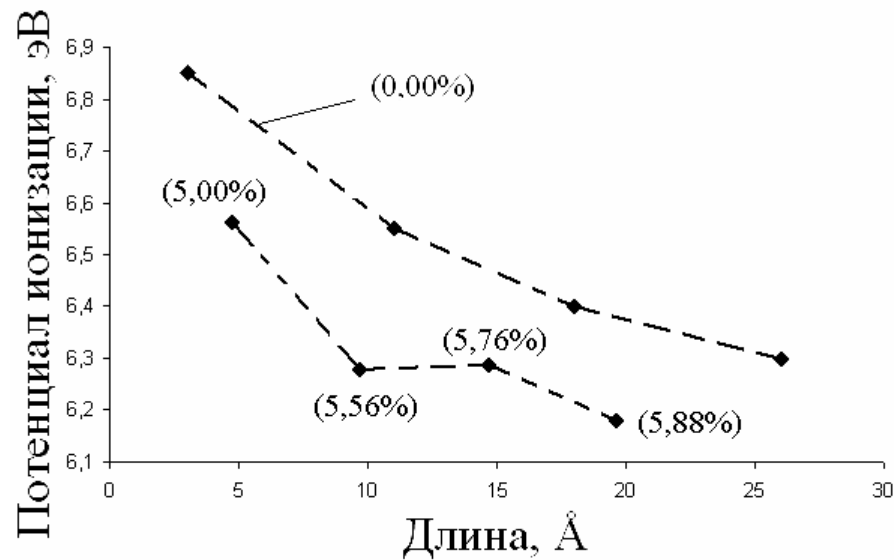
Топологическая модель тубулярного нанокластера (3,3)
с *прямым расположением замещаемых атомов* кремния



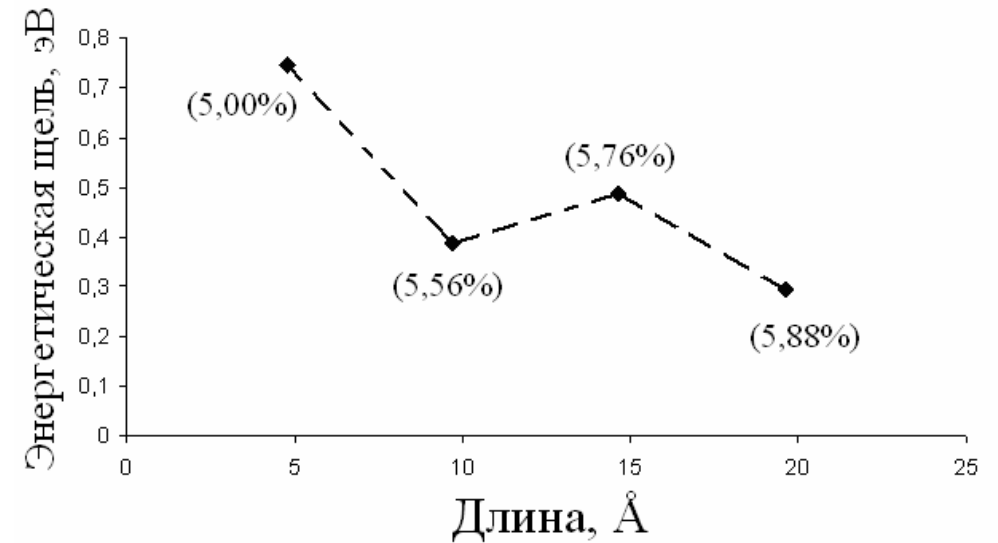
элементарный фрагмент



тубус из трех фрагментов длиной 15,4 Å

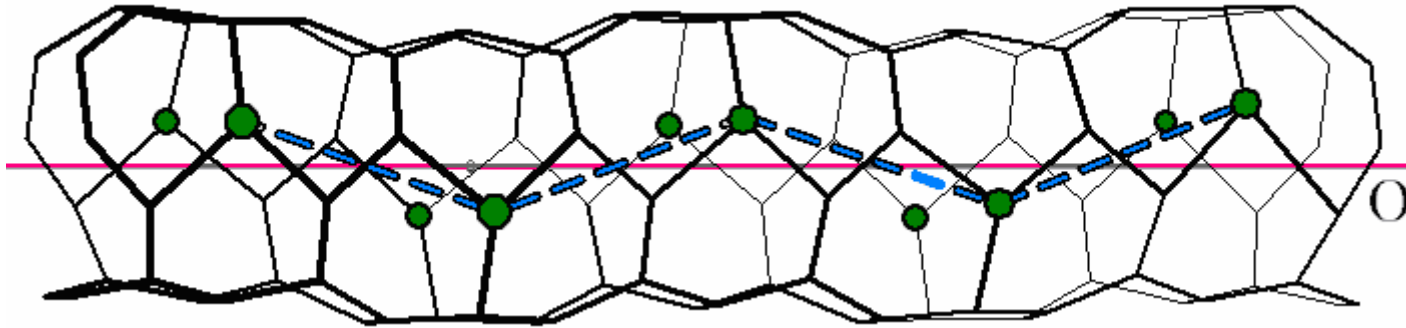


a

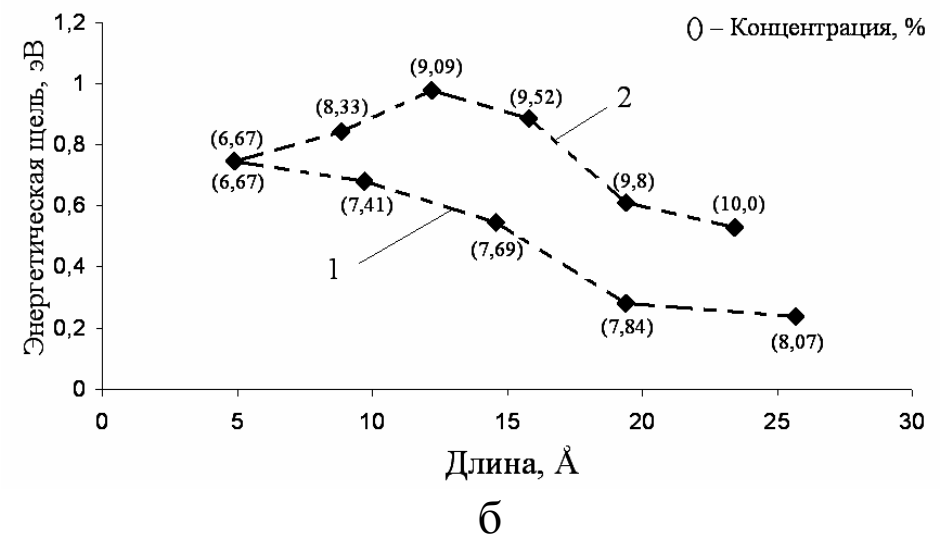
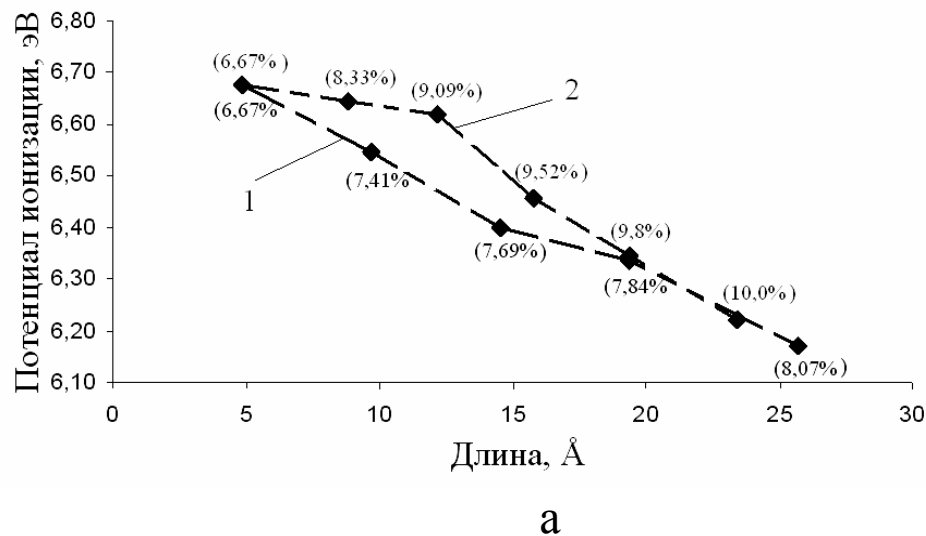


б

Зависимости потенциала ионизации (а) и величины энергетической щели (б) от длины для топологической модели тубулярного нанокластера (4,4) с *прямым расположением замещающих атомов Si* с различной концентрацией (для сравнения приведена зависимость IP трубки без атомов кремния – 0 %)



Топологическая модель тубулярного нанокластера (3,3)
с *зигзагообразным* расположением замещающих атомов кремния



Зависимости потенциала ионизации (а) и величины энергетической щели (б) от длины каркаса для топологической модели тубулярного нанокластера (3,3) с *прямым расположением* замещающих атомов Si (1) и с *зигзагообразным расположением* (2) с различной концентрацией