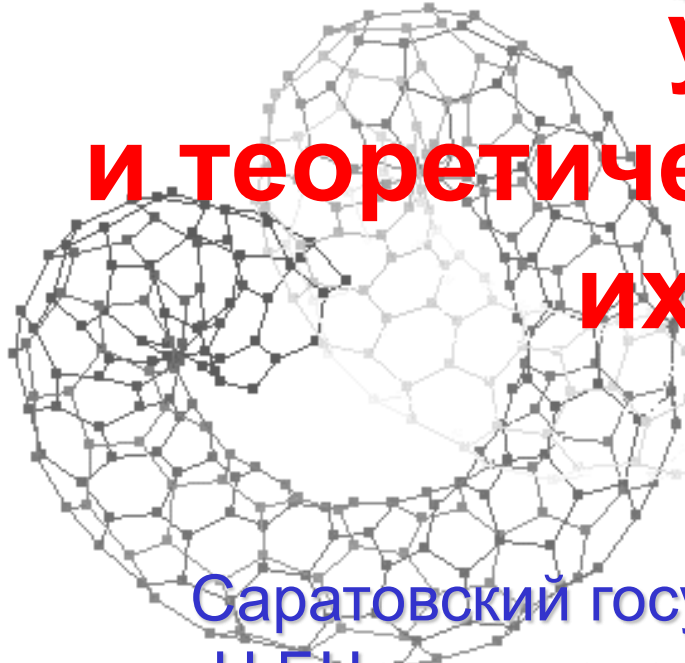


Синтез бамбукоподобных углеродных нанотрубок и теоретическое моделирование их физических свойств



О. Е. Глухова

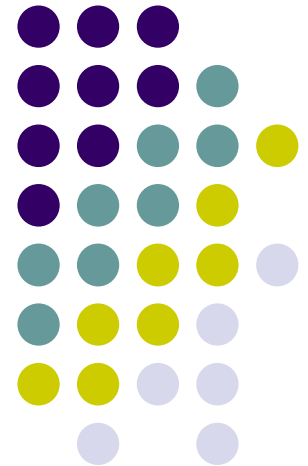
Саратовский государственный университет
им. Н.Г.Чернышевского, физический факультет

glukhova oe@info.sgu.ru

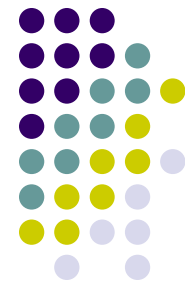
З.И.Буянова, Г.В. Торгашов

Саратовский филиал

Института радиотехники и электроники РАН



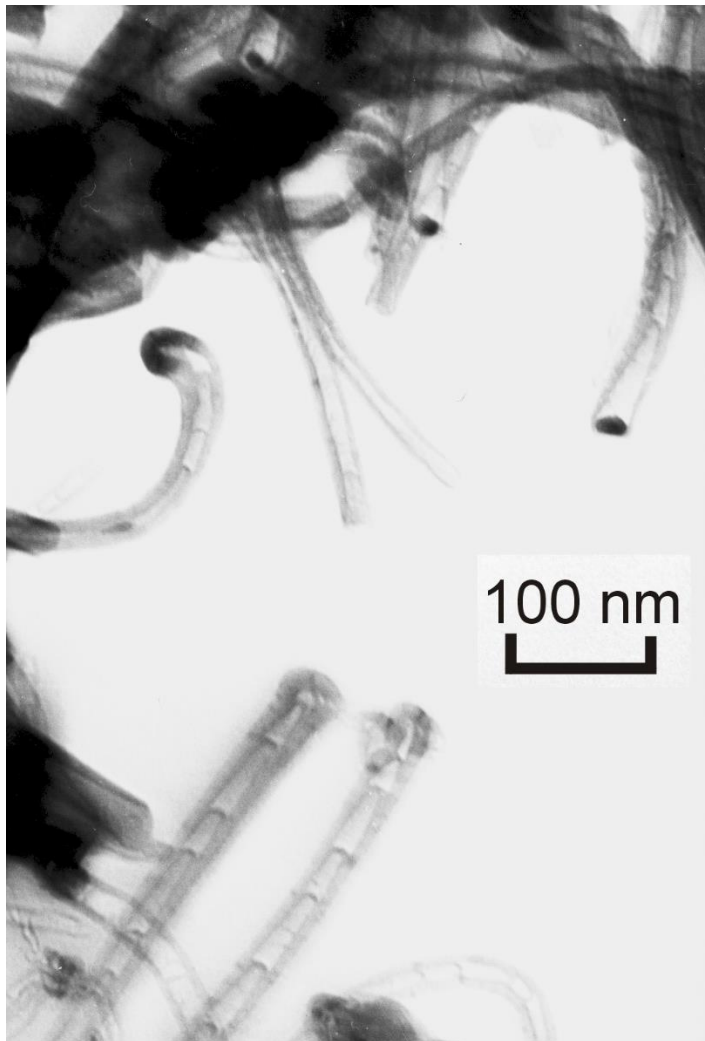
Два типа углеродных бамбукоподобных нанотрубок (УБНТ)



- УБНТ первого типа: многослойные структуры - вложенные друг в друга конусы
- УБНТ второго типа: полые одно- или многослойные нанотрубки с внутренними перегородками

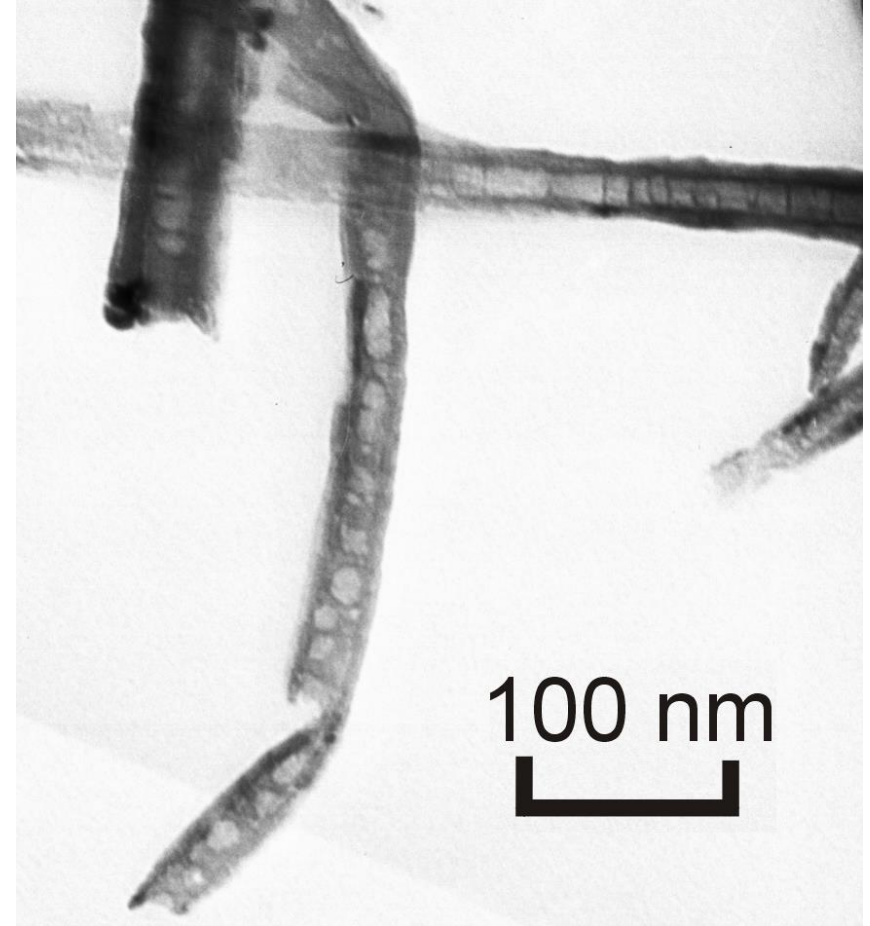
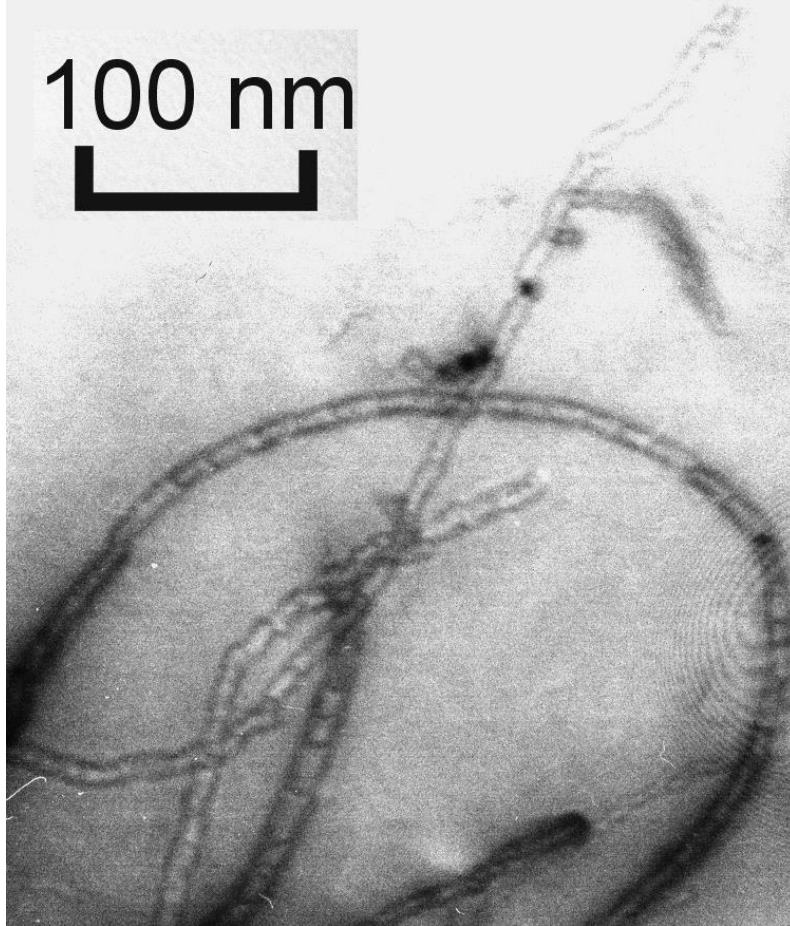
УБНТ первого типа

(снимки сделаны с помощью просвечивающего электронного микроскопа)



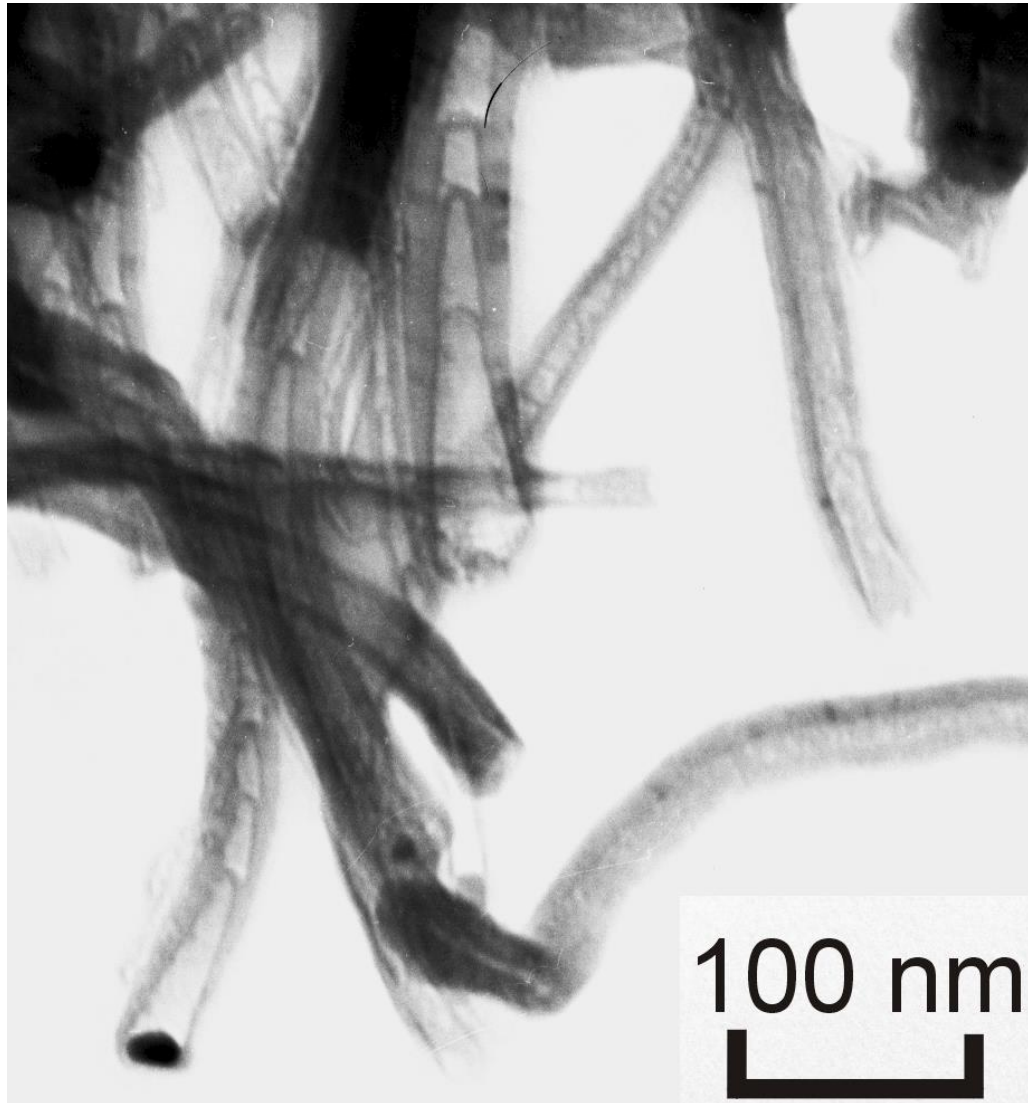
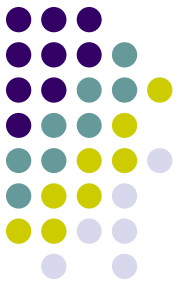
УБНТ второго типа

(снимки сделаны с помощью просвечивающего электронного микроскопа)



УБНТ первого и второго типов

(снимки сделаны с помощью просвечивающего электронного микроскопа)



Исходные образцы с УНТ несложных форм



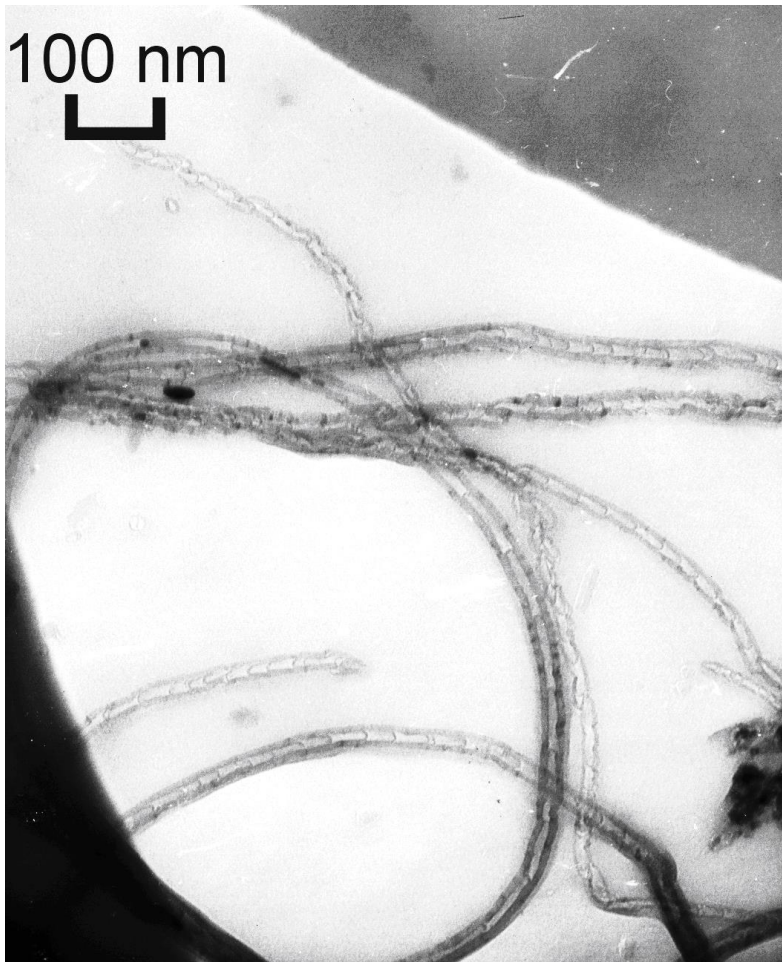
● 1 этап

Исходные образцы производятся плазмо-химическим способом на кремниевых подложках с подслоем хрома и железным катализатором.

Плазмохимическое травление проводится на полуавтомате плазмохимической обработки пластин «Плазма 600Т».



Бамбукоподобные нанотрубки



● 2 этап

Пленки с УНТ несложных форм подвергаются обработке одинаковой высокочастотной плазмой в кислородной среде (давление кислорода – 0,8 мм.рт.ст.) в течение 20, 30, 40 или 60 с.

Эмиссионный ток травленной и нетравленной пленок с УНТ при использовании слоя катализатора различной толщины

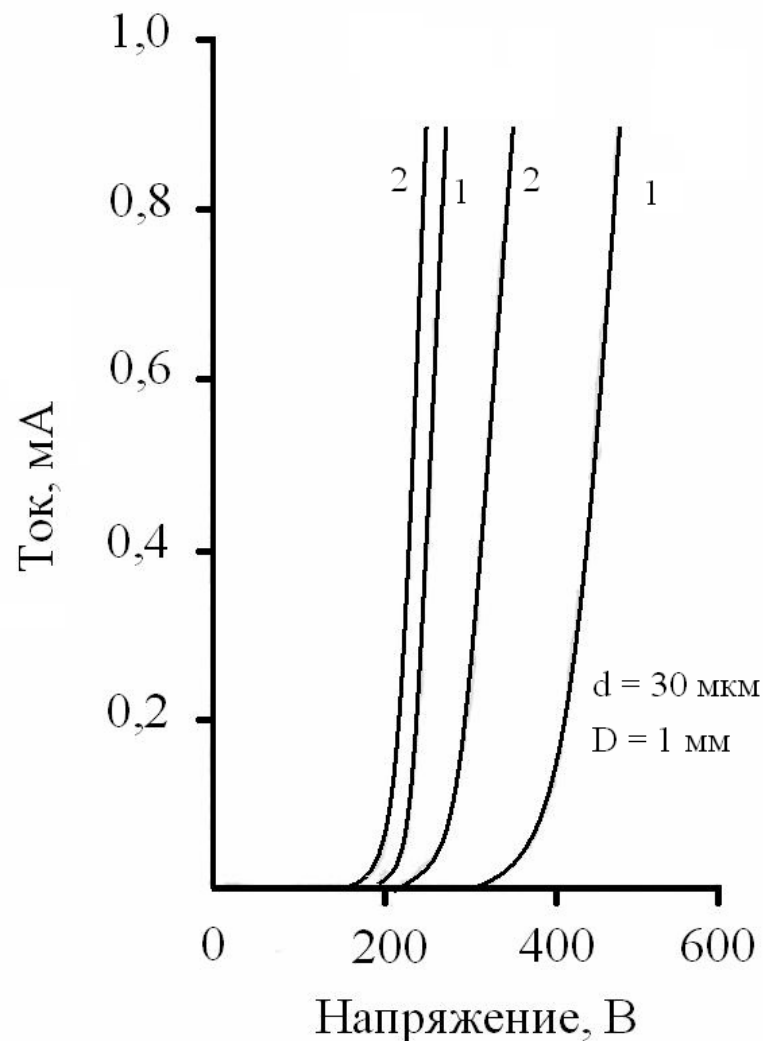


N	Толщина катализатора, нм	До травления		После травления в течение 40 с	
		F В/мкм	А/см ²	F В/мкм	А/см ²
1	7	9,51	127	8,27	254
2	7	21	6,3	18,33	50,9
3	7	17,6	3,8	12,3	101
3	14	20,4	6,3	14,9	56
5	14	10,3	127	6,6	63
6	14	10,78	101	7,66	127
7	21	5,88	127	14,31	38,2
8	21	18,6	3,2	10	266

Вольтамперные характеристики



- ВАХ пленок с УНТ (пленок до травления в кислородной среде)
- и с УБНТ (после травления)



Выводы по применяемой технологии



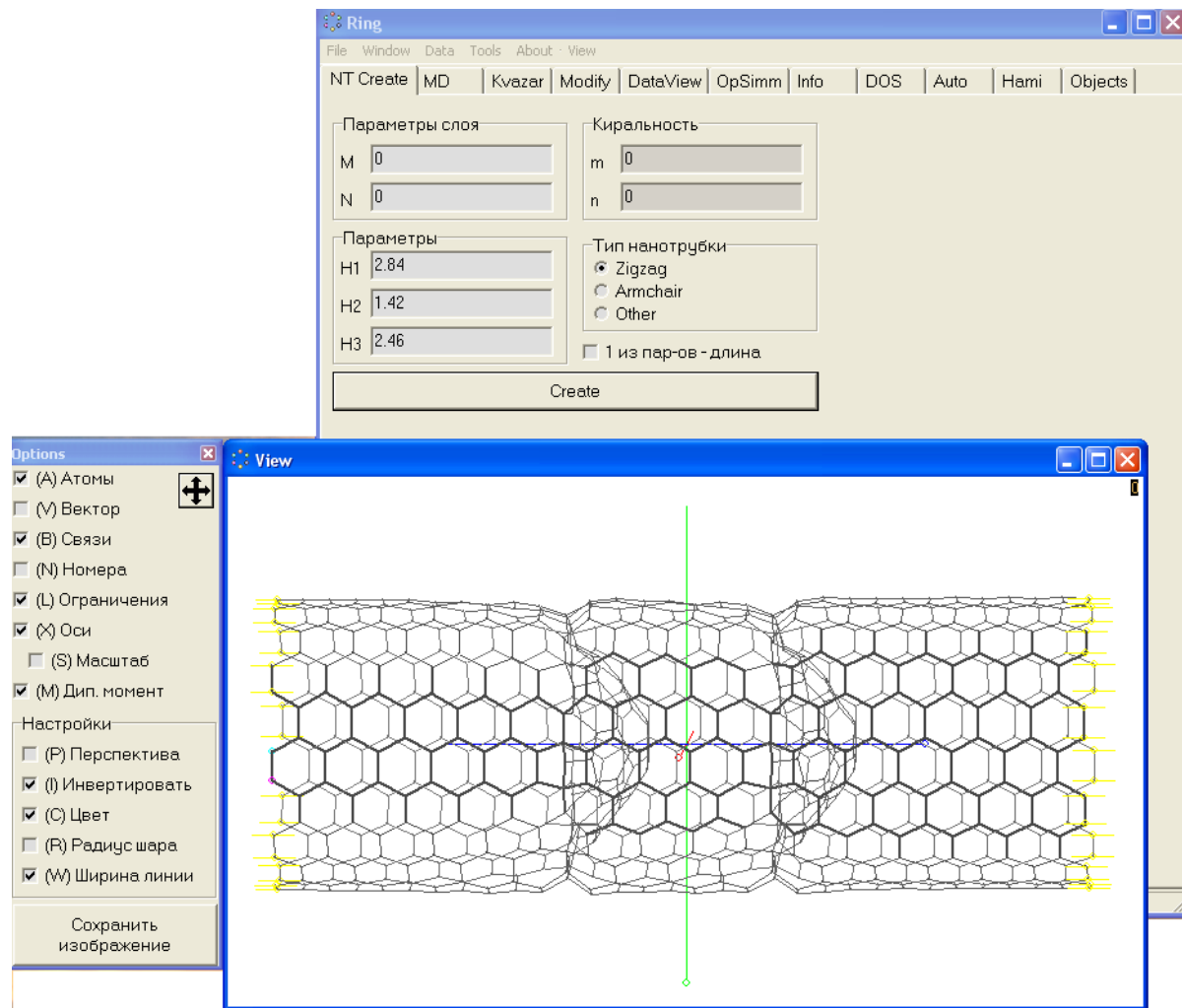
- Плазмо-химическое травление позволяет регулировать высоту нанотрубок, проводить чистку межтрубных пространств от углеродистых и других модификаций, карбида железа, железа и удалять металлические колпачки.
- Обработка кислородной плазмой стабилизирует токи, заметно снижает напряженность поля при токе 50 мкА и повышает плотность тока эмиссии.

(Такие же результаты дал отжиг нанотрубных углеродных пленок на воздухе в течение 15 минут при температурах 600 С , 700 С.)

Моделирование нанотрубок



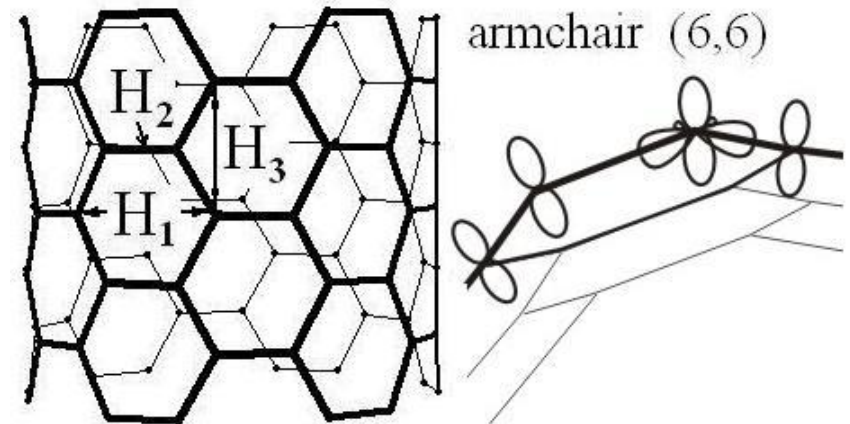
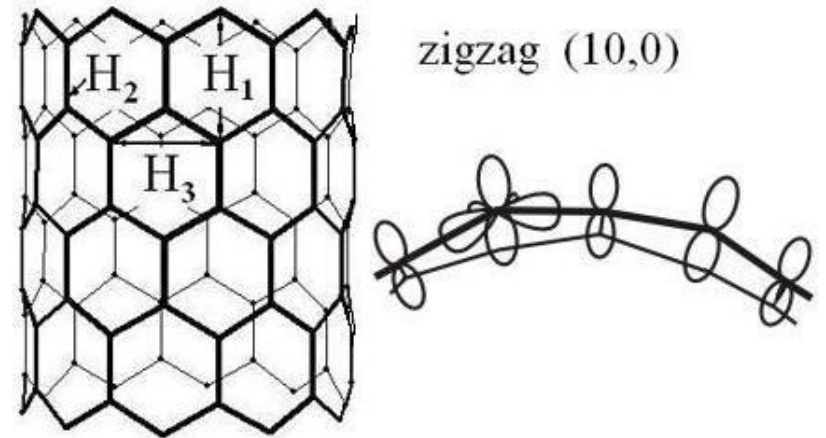
- Пакет вычислительных программ Ring
- О.А.Терентьев
Кандидатская диссертация.
Саратовский госуниверситет,
Саратов, 2007,
151 с.



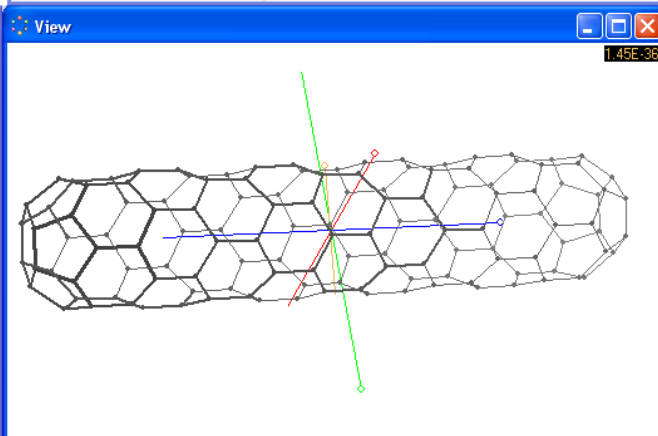
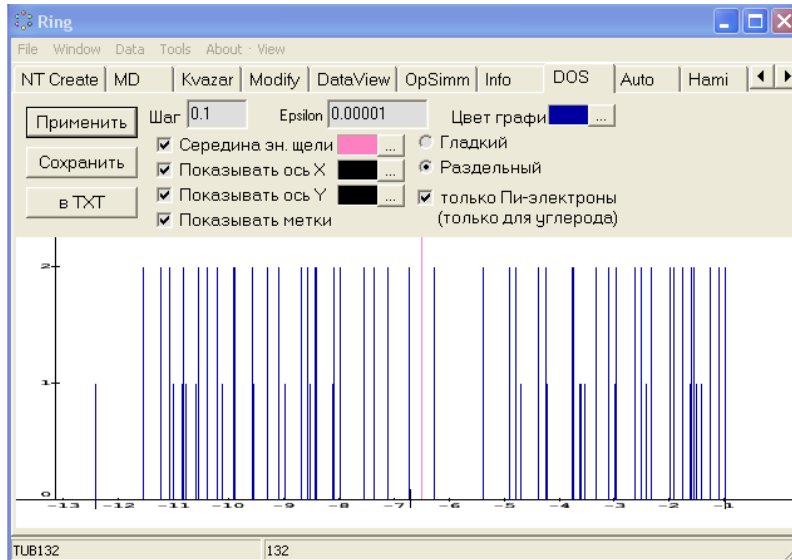
Генерирование координат нанотрубок



- **Трехпараметрический метод воспроизведения углеродной сетки УНТ**
- О.Е.Глухова, О.А.Терентьев
Теоретическое изучение зависимостей модулей Юнга и кручения тонких однослойных углеродных нанотрубок zigzag и armchair от геометрических параметров // Физика твердого тела, 2006, т.48, №.7, с.1329-1335.



Расчет электронной структуры УНТ



Options

- (A) Атомы
- (V) Вектор
- (B) Связи
- (N) Номера
- (L) Ограничения
- (X) Оси
- (S) Масштаб
- (M) Дип. момент

Настройки

- (P) Перспектива
- (I) Инвертировать
- (C) Цвет
- (R) Радиус шара
- (W) Ширина линии

Сохранить изображение

- Расчет электронной структуры проводится при помощи метода сильной связи с оригинальной параметризацией характерных параметров

Схема расчета энергии наносоединения



$$E_{\text{sum}} = E_k^{\text{bond}} + E^{\text{rep}}$$

N – количество кластеров

$$E^{\text{rep}} = \sum_{i < j}^{\text{Natom}} \left(p_5 \left(\frac{p_3}{r_{ij}} \right)^{p_6} \exp \left\{ p_6 \left[- \left(\frac{r_{ij}}{p_2} \right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{p_4} \right] \right\} \right) -$$

энергия межатомного взаимодействия

E^{bond} – энергия занятых уровней

$$V_{ab\alpha}(r) = V_{ab\alpha}^0 \left(\frac{p_3}{r} \right)^{p_1} \exp \left\{ p_1 \left[- \left(\frac{r}{p_2} \right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{p_4} \right] \right\},$$

a, b – орбитальные моменты волновых функций,
 α определяет тип связи (σ или π)

Характерные параметры метода

(О.Е.Глухова Канд.дис.СГУ, Саратов, 1997, 204 с.)



Атомные термы углерода и равновесные интегралы перекрытия (эВ)

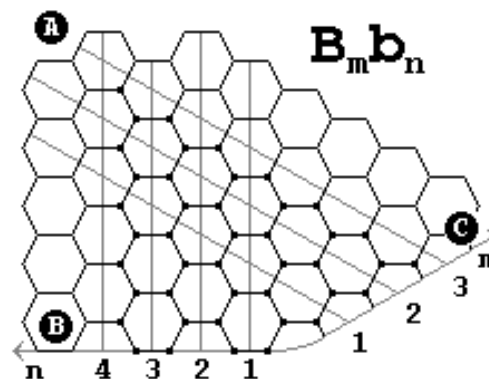
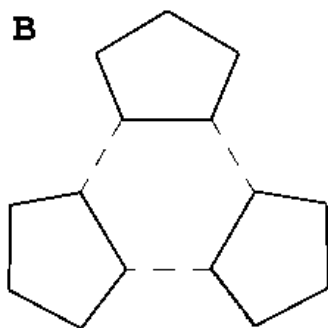
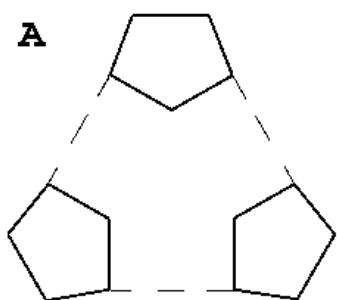
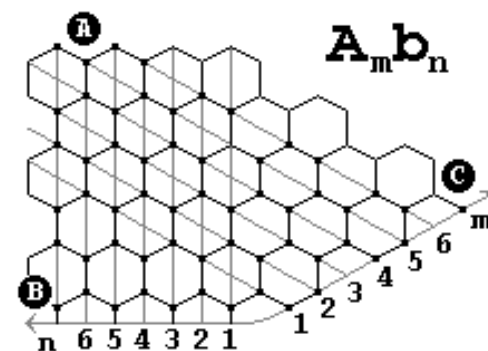
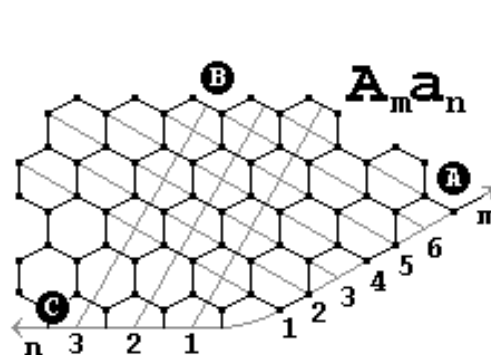
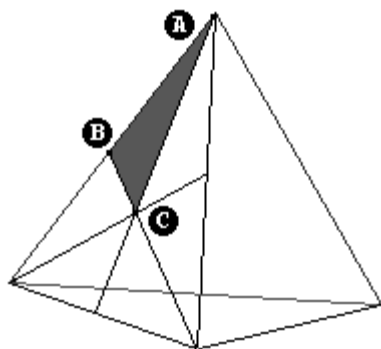
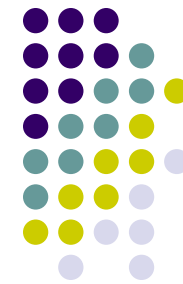
ε_s	ε_p	$V_{ss\sigma}^0$	$V_{sp\sigma}^0$	$V_{pp\sigma}^0$	$V_{pp\pi}^0$
-10.932	-5.991	-4.344	3.969	5.457	-1.938

Параметры p_n функций, описывающих энергию межатомного взаимодействия

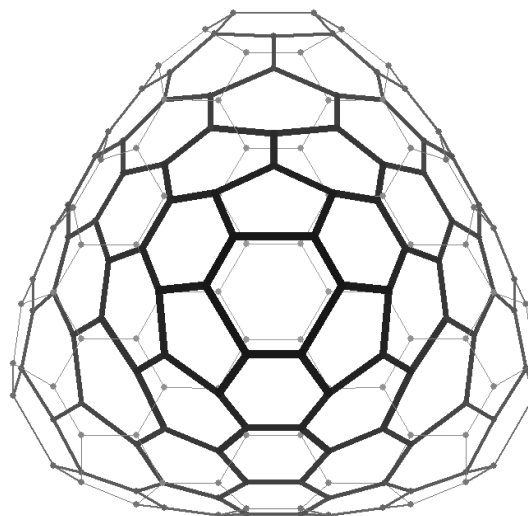
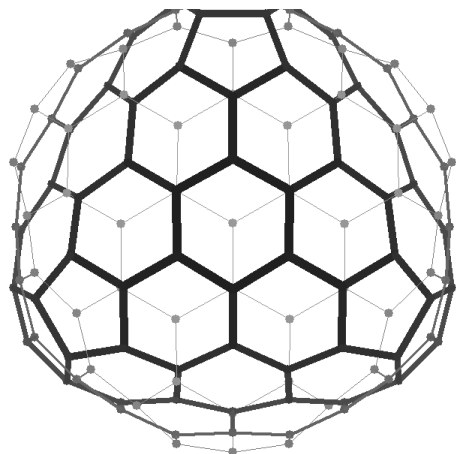
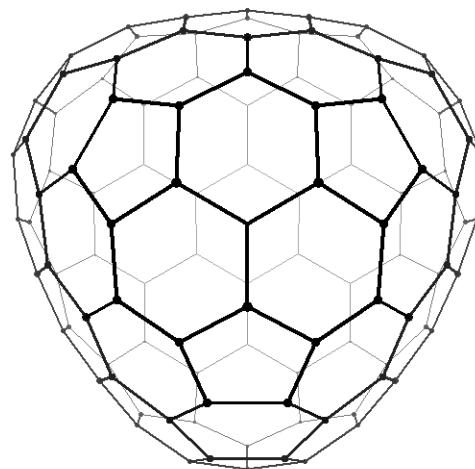
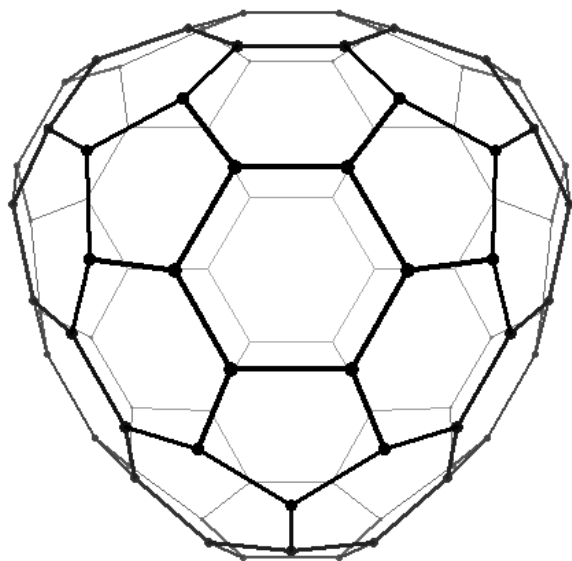
Связь	p_1	$p_2, \text{А}$	$p_3, \text{А}$	p_4	$p_5, \text{эВ}$	p_6
C–C	2,796	2,32	1,54	22	10,92	4,455

Генерирование координат фуллеренов

Топологические модели тетраэдрических фуллеренов

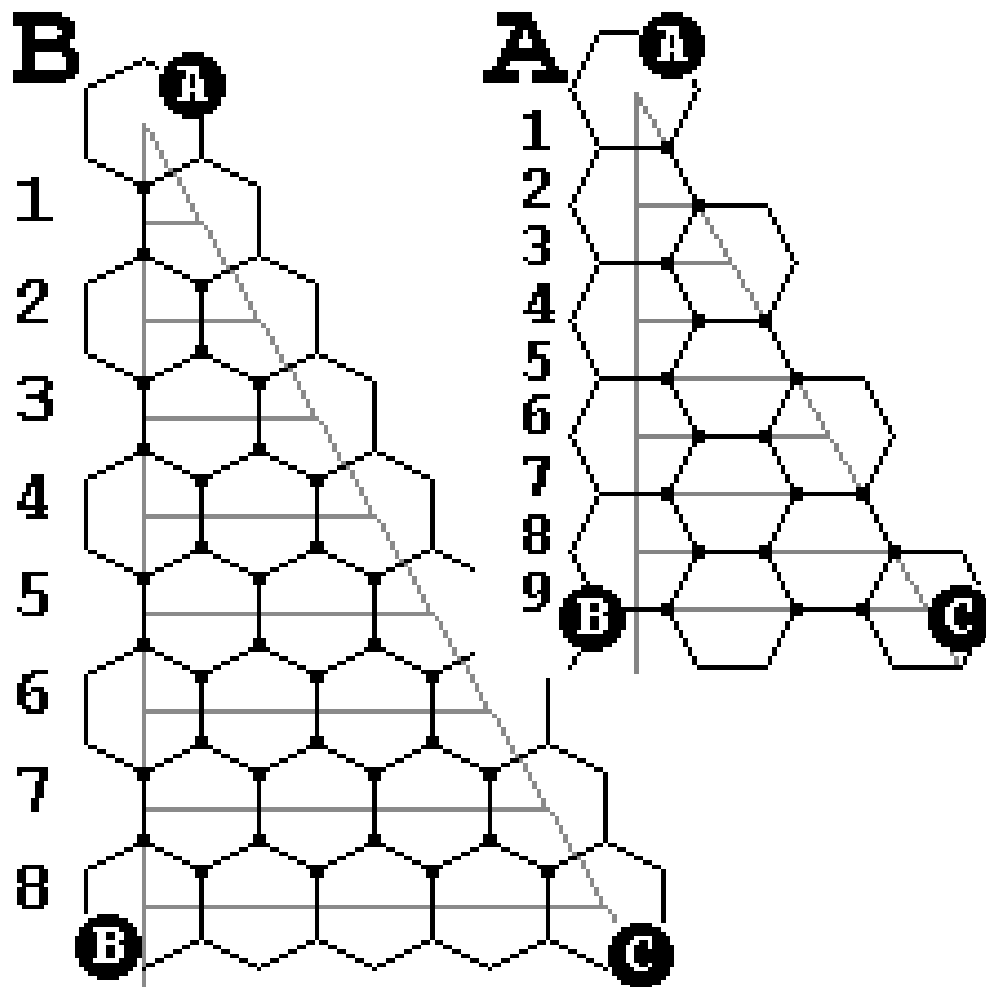
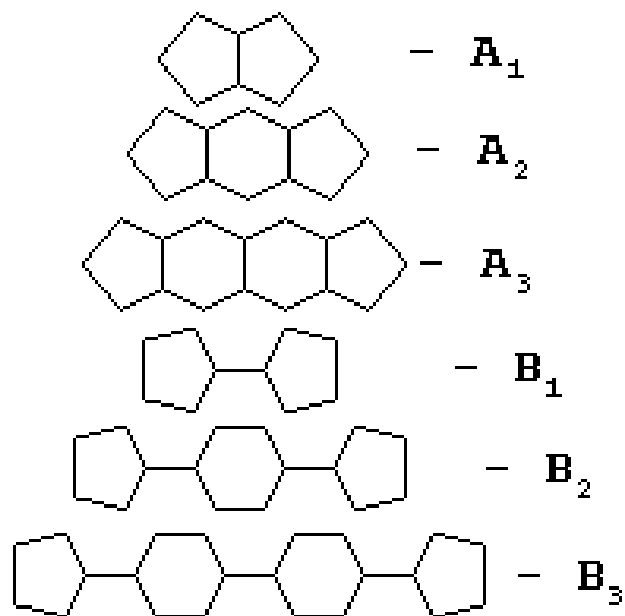
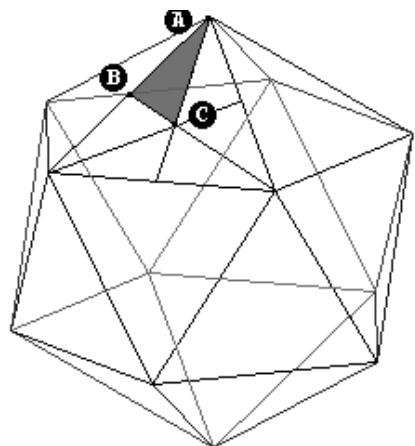


Некоторые стабильные фуллерены T_d

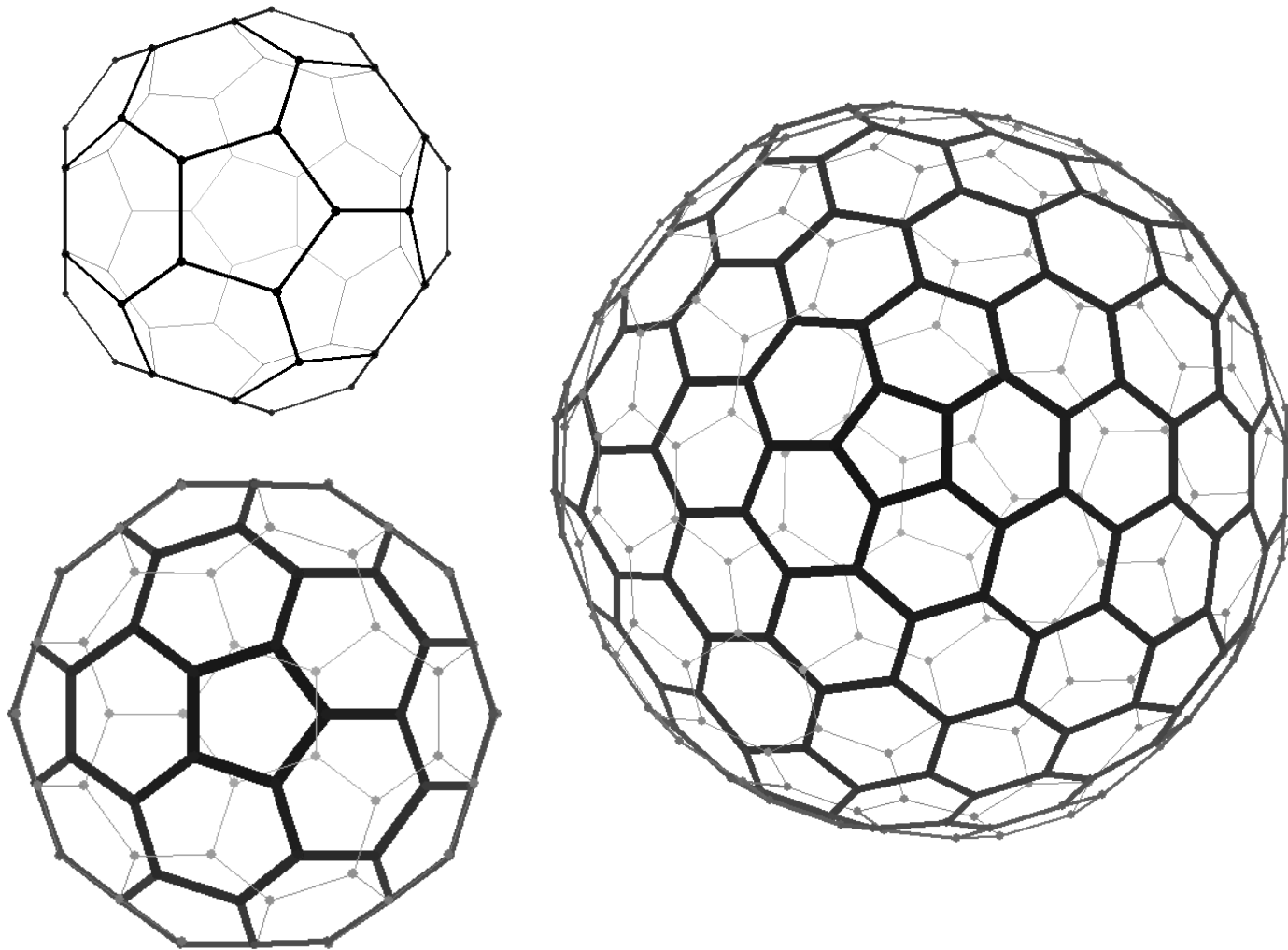


- C_{84}
- C_{112}
- C_{124}
- C_{168}

Топологические модели иксосаэдрических фуллеренов



Некоторые стабильные фуллерены *Ih*



- C₆₀
- C₈₀
- C₂₄₀

Стабильность фуллеренов

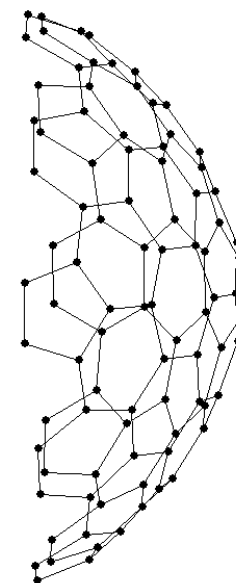
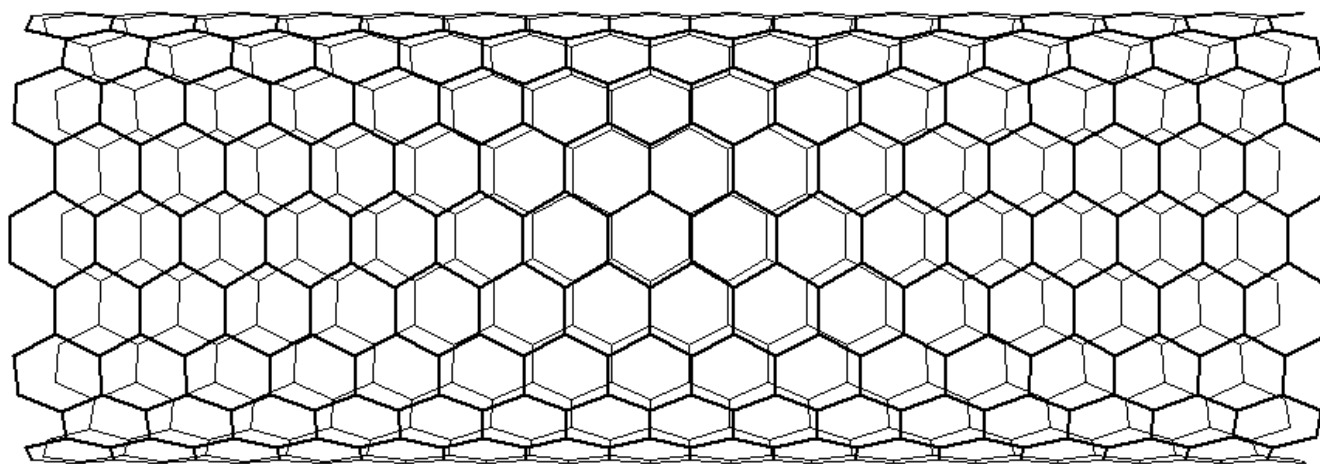
(О.Е.Глухова, А.А. Дружинин, А.И. Жбанов, А.Г. Резков *Структура фуллеренов высоких групп симметрии* // Журнал структурной химии.



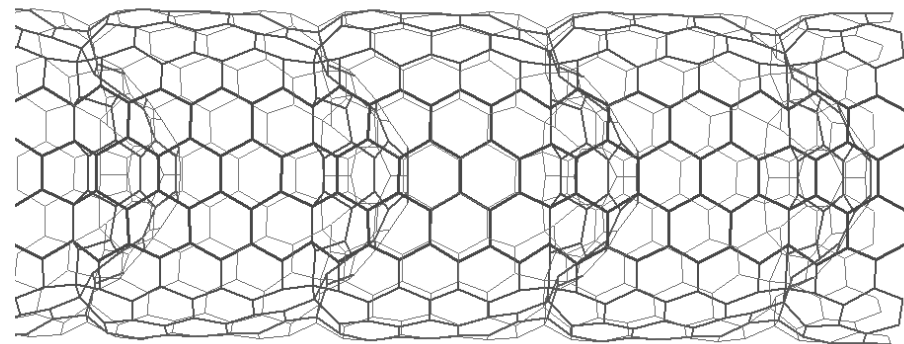
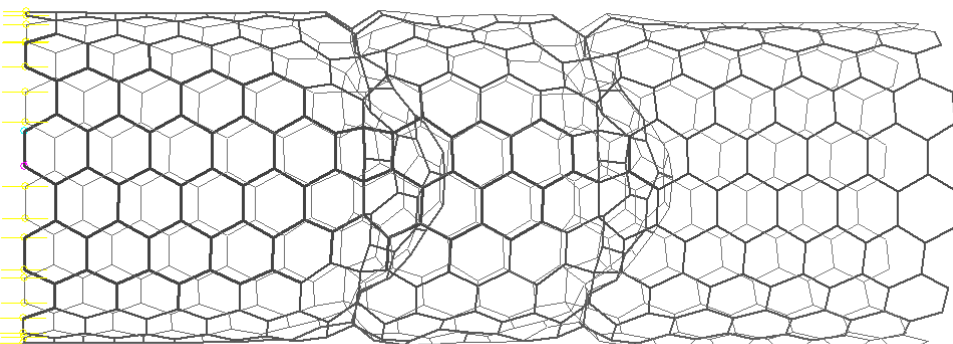
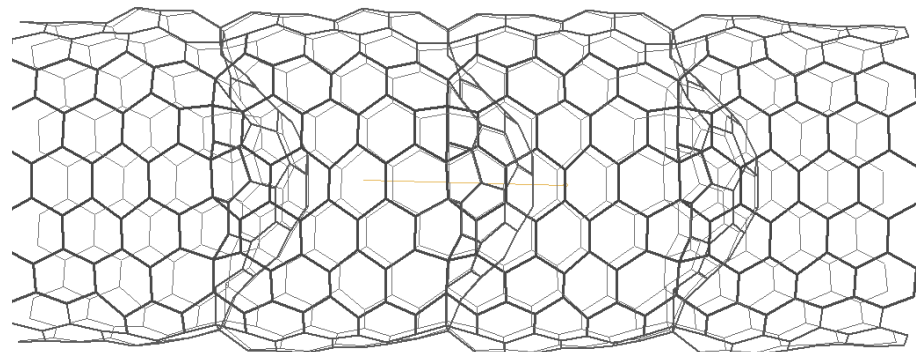
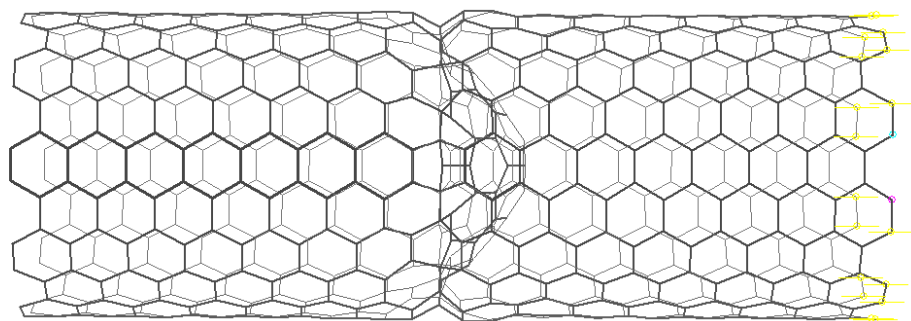
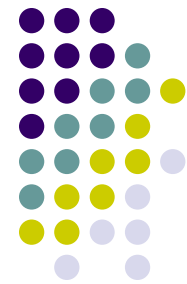
2005. том 46, № 3. С.514-520)

- Среди тетраэдрических стабильны фуллерены класса $A_m a_2$ ($m > 1$), $A_m b_2$ ($m > 1$), а икосаэдрических – A_n ($n > 1$), B_n (n – любое положительное целое число).
- Стабильные тетраэдрические фуллерены характеризуются следующей ориентацией пентагонов: *группы из трех несмежных пентагонов направлены вершинами к оси симметрии третьего порядка (расстояние до оси может быть любым) и при этом соседние группы должны быть разделены пятью гексагонами или одним.*
- Среди икосаэдрических фуллеренов все представители класса B_n являются стабильными.
- Единым признаком стабильности икосаэдрических фуллеренов является *исключительно изолированность пентагонов* и других особенностей топологии каркаса нет.

Моделирование бамбукоподобных нанотрубок второго типа



Трубка (10,10) с перегородками

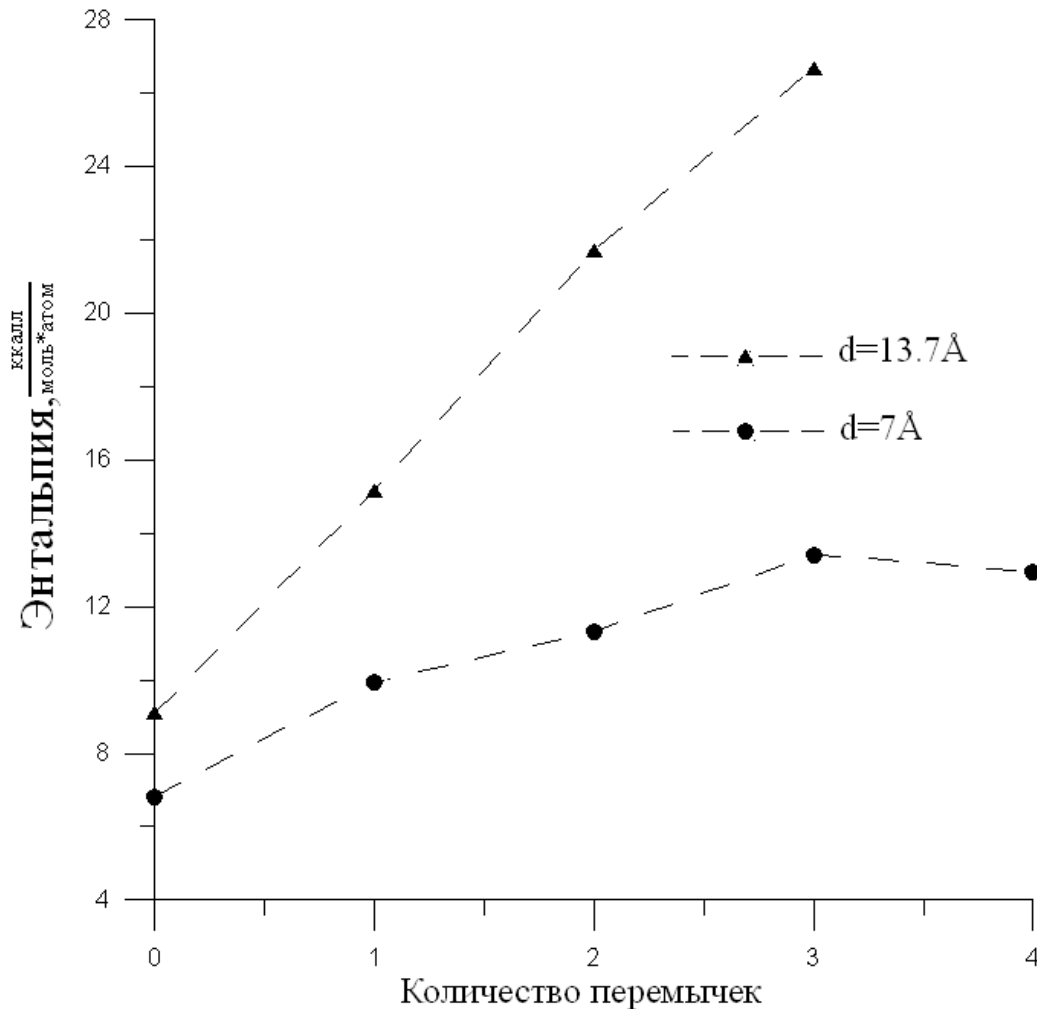


Геометрические и энергетические параметры УБНТ на базе (10,10)



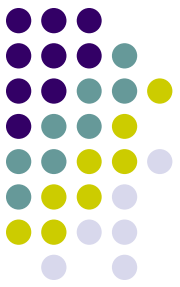
УНТ и УБНТ	R, Å	L, Å	IP, эВ	ΔE_g , эВ	$E_{ат}$, эВ	ΔH_{of} , <i>ккал/ моль*атом</i>	P, D
без перемычек	6,74	40,5	6,30	0,1	-43,16	6,83	0
1 перемычка	6,81	37,73	6,30	0,25	-43,01	9,42	29
2 перемычка	6,79	37,49	6,10	0,02	-42,88	11,34	147
3 перемычки	6,90	37,28	6,24	0,12	-42,77	13,42	24
4 перемычки	6,78	37,05	6,70	0,63	-42,67	12,94	87

Стабильность УБНТ

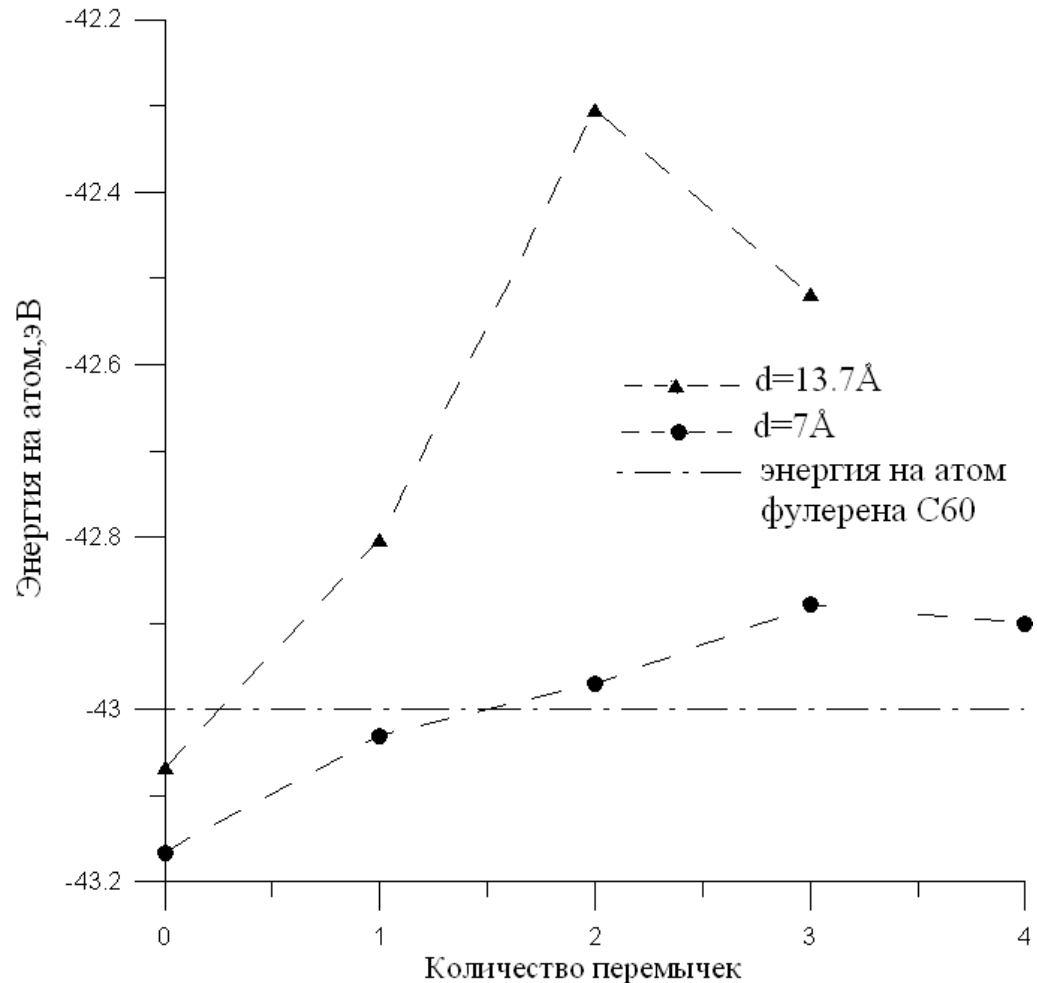


- Более среди УБНТ 2-го типа стабильны и энергетически выгодны трубки диаметром 1 нм и более
- О.Е.Глухова ,
А.С.Колесникова,
О.А.Терентьев
Теоретическое исследование упругости бамбукоподобных нанотрубок // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. № 2 (in press)

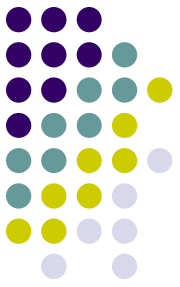
Энергия, приходящаяся на атом УБНТ



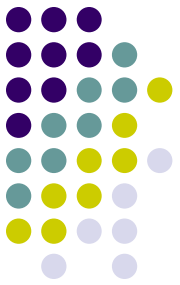
- Среди рассмотренных моделей УБНТ (10,10) с двумя перемычками (расстояние ~ 1 нм) отличаются меньшим значением IP , узкой щелью и наибольшим дипольным моментом



Упругость бамбукоподобных нанотрубок



- Генерируются координаты УНТ и строится модель УБНТ
- Рассчитываются атомный каркас и энергия трубки в исходном (основном) состоянии
- Длина каркаса увеличивается (или уменьшается) на несколько процентов и фиксируется. По необходимым линейным параметрам снова оптимизируется геометрическая структура остова и вычисляется энергия вытянутого (или сжатого) кластера.

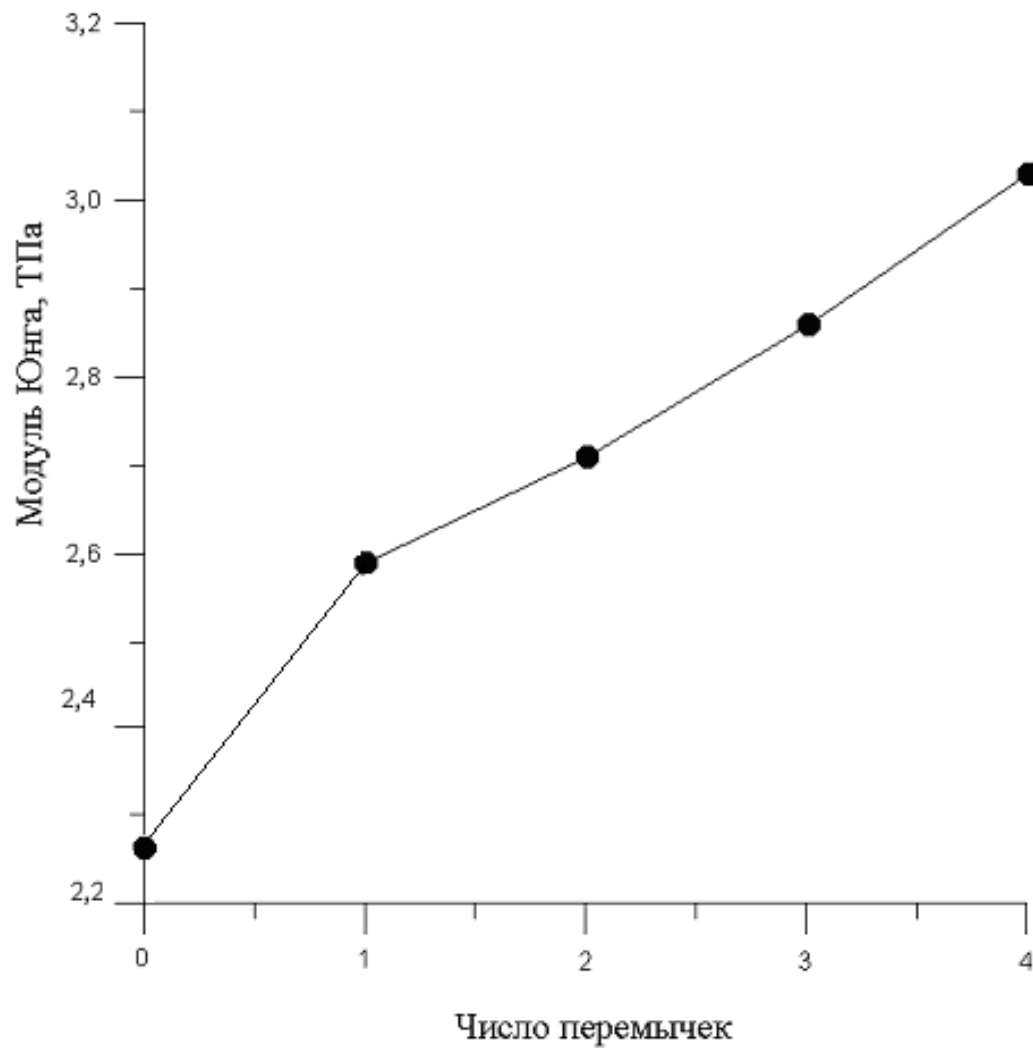


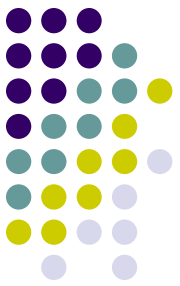
Расчет модуля Юнга

Модуль Юнга $Y = \frac{F}{S} \cdot \frac{L}{\Delta L}$

$$F = \frac{2 \cdot \Delta E}{\Delta L}$$

Изменение модуля Юнга



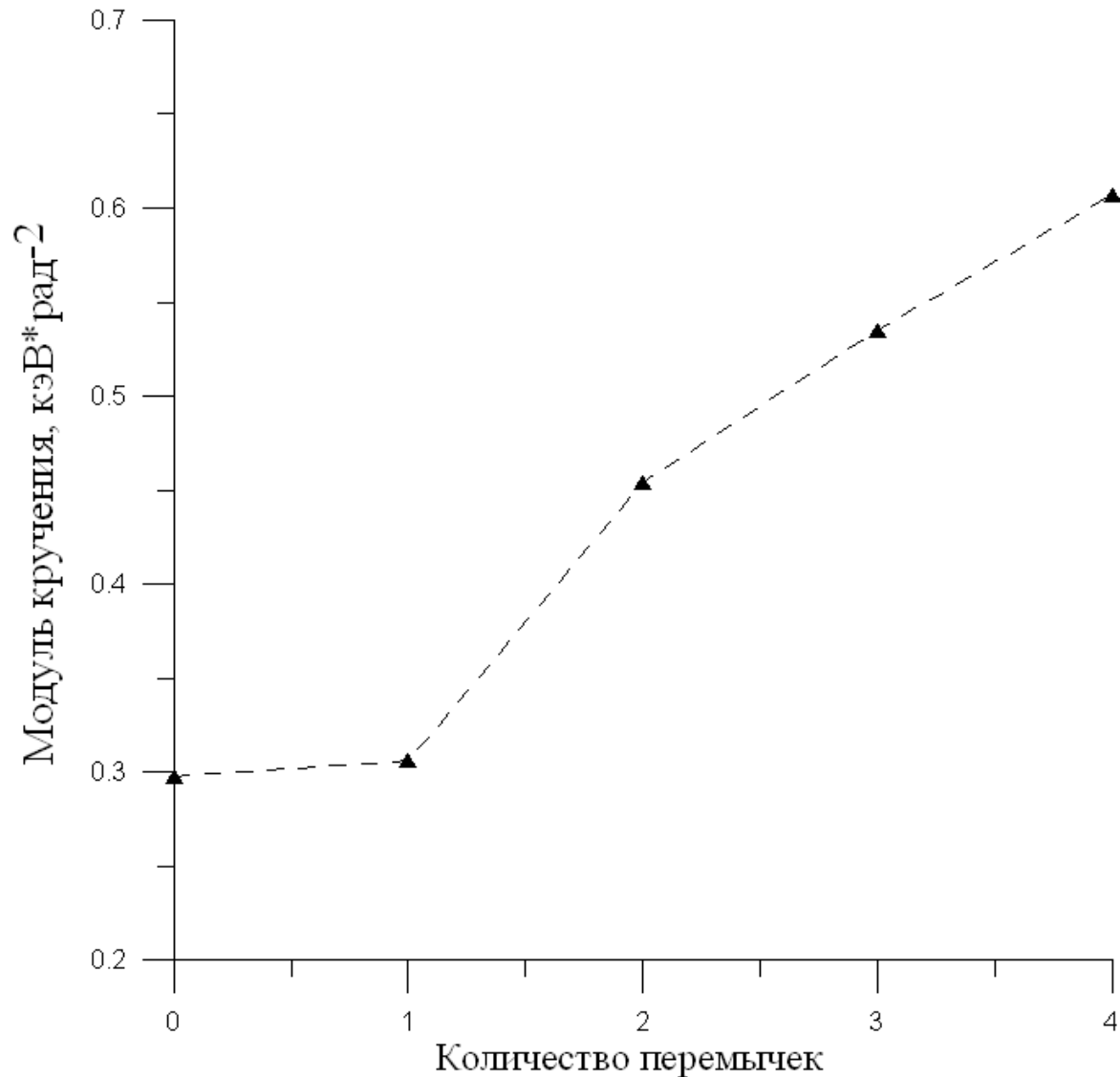


Модуль кручения

$$f_{\Delta E} = \frac{2 \cdot \Delta E}{\varphi^2}$$

Здесь φ – угол поворота концов нанотрубки относительно друг друга, ΔE – изменение полной энергии нанотрубки.

Изменение модуля кручения УБНТ (10,10)



Молекулярно-механическая модель УНТ: изучение многоатомных нерегулярных нанокластеров



- В основе - модель валентного силового поля с учетом взаимодействия Ван-дер-Ваальса несвязанных атомов

$$E = \sum K_r (r - r_0)^2 + \sum K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum \left(\frac{K_a}{r^{12}} - \frac{K_b}{r^6} \right)$$

K_r , K_θ , K_a , K_b – весовые коэффициенты.

Поиск весовых коэффициентов



- Весовые коэффициенты были найдены как решения минимаксной задачи с ограничениями в следующей постановке:

$$\min_A \max S(A), \quad \text{где} \quad S(A) = \sum_{i=1}^3 |r_i - r_i^0|$$

$$\mathbf{A} = (K_r, K_\theta, K_a, K_b)$$

- вектор варьируемых параметров

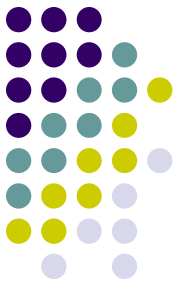
Рассчитанные весовые коэффициенты



$$K_r = 3,25 \cdot 10^2 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}, \quad K_\theta = 4,4 \cdot 10^{-19} \frac{\text{Дж}}{\text{рад}^2},$$

$$K_a = 4,0 \cdot 10^{-139} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^{12}}, \quad K_b = 1,5 \cdot 10^{-80} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^6}.$$

Диаметры нанотрубок, измеренные и рассчитанные



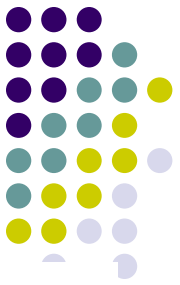
Трубка	Расчет для графеновой модели, нм	Экспериментальные данные, нм	Расчет с помощью RING-MD, нм	Теоретический расчет (полуэмпирические модели, <i>ab initio</i>), нм
(4,0)	0,313	0,33	0,336	0,334; 0,317
(5,5)	0,678	—	0,685	0,69; 0,686
(8,8)	1,085	—	1,092	1,098
(10,10)	1,356	1,36	1,360	1,37
(17,0)	1,331	1,35	1,337	1,374
(18,0)	1,409	1,43	1,422	1,427

Модуль Юнга однослойных индивидуальных нанотрубок

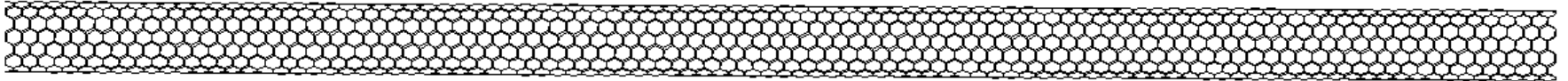


Эксперимент			Расчет с помощью RING-MD			
Диаметр, нм	Длина, нм	Модуль Юнга, ТПа	Тип трубки – число атомов	Диаметр, нм	Длина, нм	Модуль Юнга, ТПа
1,12	23,4	1,02	(8,8) – 3072	1,09	23,45	0,82
			(14,0) – 3108	1,10	23,46	0,92
1,52	24,3	1,22	(11,11) – 4378	1,50	24,3	0,90
			(19,0) – 4308	1,50	24,34	1,0
1,50	36,8	1,33	(11,11) – 6600	1,50	36,77	1,1
			(19,0) – 6612	1,50	36,91	1,2

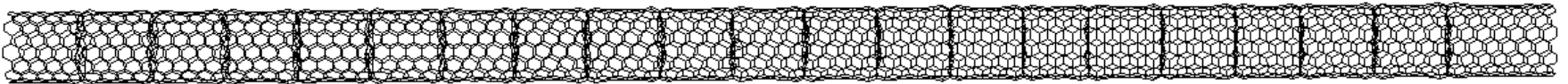
Исследование прочности УБНТ на изгиб



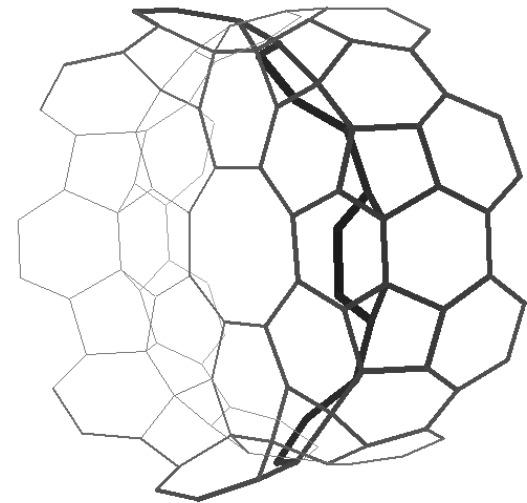
нанотрубка (8,8)



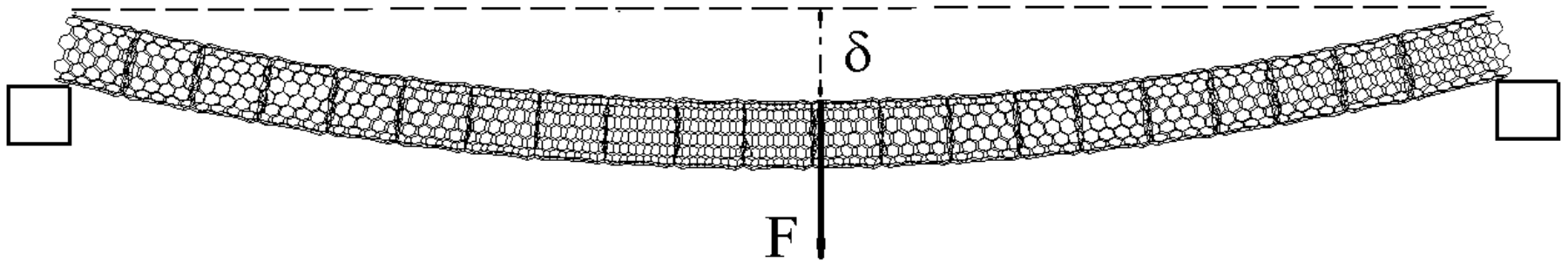
нанотрубка (8,8) с двадцатью перегородками



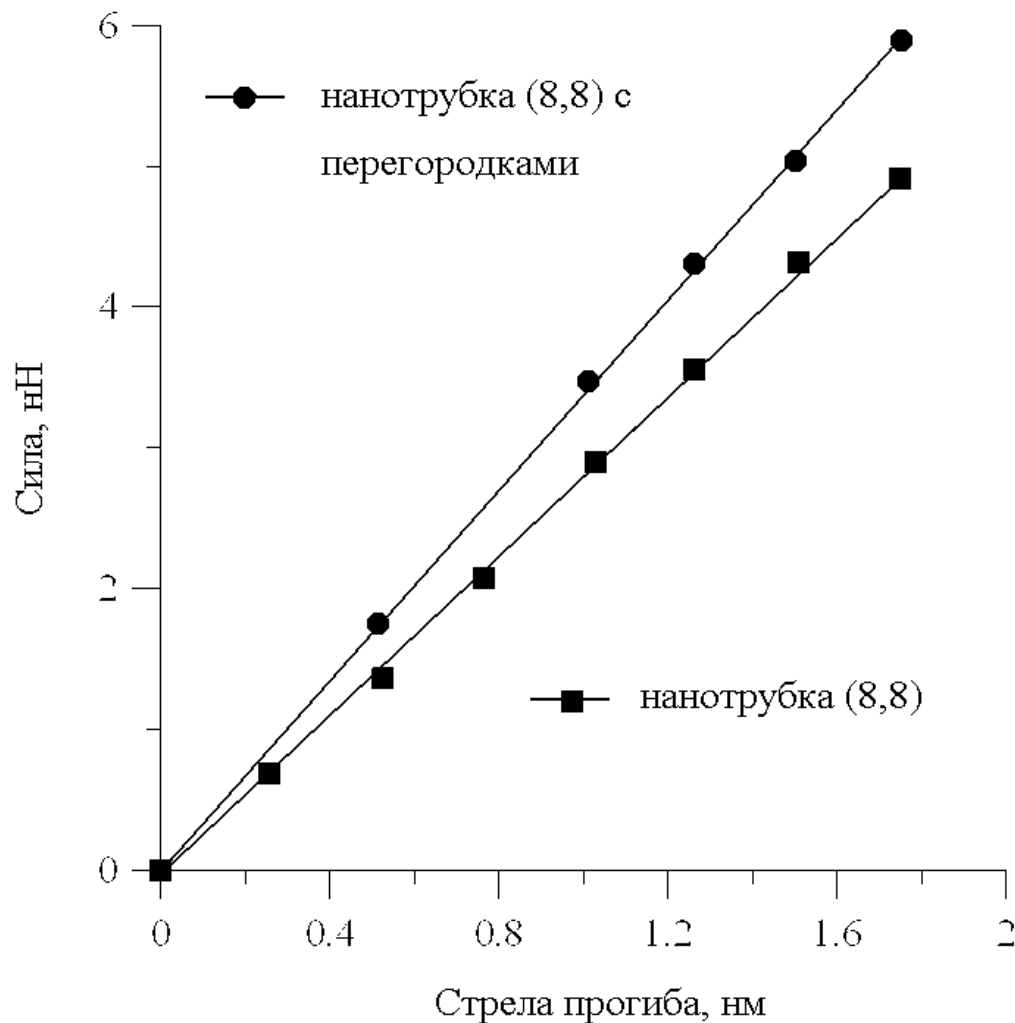
- Моделирование УБНТ: шаг перегородки 1,1 нм



Изгиб - 35 град. Приложенная
сила равна 4,46 нН, стрела
прогиба – 1,75 нм



Линейное возрастание силы F с увеличением смещения

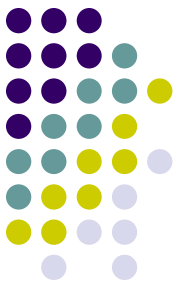


- Жесткость УНТ

$$k = \frac{F}{\delta}$$

- $k = 2,8 \text{ Н/м}$ для УНТ (8,8) длиной 23,5 нм
- $k = 3,4 \text{ Н/м}$ для УБНТ (8,8) с перегородками с шагом 1,1 нм

Выводы



- Бамбукоподобные нанотрубки длиной в несколько нанометров и диаметром 1 нм (и более) стабильны.
- Подобрав шаг перемычки можно добиться необходимых электронных свойств: снижения работы выхода, уменьшения энергетической щели и т.д. Для УНТ (10,10) такой шаг равен 1 нм.



Выводы

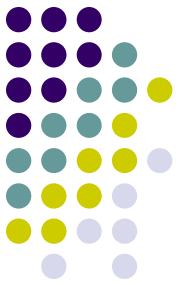
- Бамбукоподобные трубки превосходят трубки без перемычек по упругости в случае деформации растяжения и кручения.
- Модуль Юнга БУНТ составляет $2\div 3$ ТПа, в то время как модуль Юнга трубок без перемычек равен 1,3-1,5 ТПа.

Выводы



- Углеродные однослойные нанотрубки стручкового типа можно характеризовать тенденцией *быть прямыми*.

УБНТ



- О.Е.Глухова , А.С.Колесникова, О.А.Терентьев *Теоретическое исследование упругости бамбукоподобных нанотрубок* // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2008 № 2 (in press)
- О.А.Терентьев Кандид. дис. СГУ, Саратов, 2007, 152 с.
- О.Е.Глухова, А.С.Колесникова, О.А.Терентьев *Моделирование и теоретическое исследование бамбукоподобных углеродных нанотрубок* Межвузовский научный сборник “Вопросы прикладной физики”. Издательство Саратовского университета, 2006г., стр. 86-88 (ISSN 0868-6238)
- О.Е.Глухова, А.С.Колесникова *Теоретическое изучение электронной структуры и механических свойств нанотрубок типа “бамбук”*. Сборник трудов «Нелинейные дни в Саратове для молодых».2006г., стр. 69-71
- О.Е. Глухова, А.С. Колесникова *Теоретическое исследование упругости бамбукоподобных нанотрубок*. Сборник тезисов XLV Международная научная студенческая конференция “Студент и научно-технический прогресс”. 2007г., стр. 72