

На правах рукописи



КОЛЕСНИКОВА АННА СЕРГЕЕВНА

**АТОМНАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
СЛОЖНОЙ ФОРМЫ**

05.27.01 -Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и
наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Саратов - 2013

Работа выполнена на кафедре радиотехники и электродинамики ФГБОУ ВПО
"Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского"

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Глухова Ольга Евгеньевна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Рыскин Никита Михайлович, ФГБОУ ВПО
"Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского", профессор кафедры
«Нелинейной физики»
кандидат физико-математических наук
Шестеркин Василий Иванович, ОАО «НПП»
Алмаз», ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Объединенный институт ядерных исследований
(ОИЯИ, г. Дубна)

Защита диссертации состоится: 13 июня 2013 г. в 18 часов 00 минут в 34 ауд. III
корпуса СГУ на заседании диссертационного совета Д212.243.01 при Саратовском
государственном университете им. Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012, г.
Саратов, ул. Астраханская, 83.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке
Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского

Автореферат разослан « » 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Аникин В.М.

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Углеродные нанотрубки (УНТ) сложных форм, к которым относятся Х-, Y-, Т-образные трубки, бамбукоподобные трубки (однослойные с перемычками и многослойные, подобные вложенным друг в друга конусам) различной топологии, наностручки (трубки, герметизированные фуллеренами) (Suarez-Martinez I., Carbon, 2012) уже с успехом применяются в электронных устройствах: нанотранзисторы (Shimada T., Appl. Phys. Lett., 2002), автоэмиттеры (Che1 R., J.of Phys., 2007), переключатели (Bandaru P. R., Nature Materials., 2005) и т.д. Объектами исследования в работе являются наностручки как молекулярные системы, у которых длина трубок превышает диаметр в 3-18 раз, и однослойные бамбукоподобные нанотрубки как молекулярные структуры, так и протяженные, длина которых превышает диаметр на несколько порядков.

К нанотрубкам, применяемым в устройствах эмиссионной вакуумной электроники, предъявляется ряд требований, в частности высокие эмиссионные свойства и механическая прочность. Первое может быть достигнуто понижением работы выхода углеродных нанотрубок путем легирования атомами щелочных металлов, введением дефектов, деформированием и другими способами, приводящими к улучшению эмиссионной способности, второе – оптимизацией конфигурации атомной сетки, обеспечивающей ее упрочнение. В связи с этим актуальной задачей эмиссионной электроники является поиск оптимальных с точки зрения перечисленных требований форм УНТ. Одной из таких форм могут быть однослойные УНТ с бамбукоподобным строением. Доказано, что подобные трубки обладают повышенной упругостью (Olek M., Nano letters., 2004).

Основным условием применимости УНТ в наноустройствах, реализующихся на одной молекулярной системе (нанореактор (Kawasaki S., Chem. Phys. Lett., 2006), наноэлемент памяти (Kwon Y.K., Phys. Rev. Lett., 1999), транзистор (Shimada T., Appl. Phys. Lett., 2002) и др.), является возможность управления составными элементами такого устройства. Наиболее перспективной и уже применяющейся в таких устройствах формой УНТ является наностручок (Kawasaki S., Chem. Phys. Lett., 2006), поскольку манипулирование фуллереном/фуллеренами внутри трубки может осуществляться с помощью внешнего электрического поля при условии заряженности фуллеренов. Однако, для расширения границ области применения наностручков необходимо знать закономерности поведения фуллеренов в трубке при различных внешних условиях.

Исследования проводятся в рамках одного из приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации Индустрии наносистем. (Указ Президента РФ от 7 июля 2011г. № 899)

Целью диссертации является исследование атомного строения и электронно-энергетических характеристик углеродных нанотрубок сложной формы и физических явлений в этих структурах.

Для реализации поставленных целей были решены следующие **задачи**:

- поиск стабильных конфигураций исследуемых объектов;

- исследование механической прочности бамбукоподобных нанотрубок и расчет их электронно-энергетических характеристик;
- исследование в углеродных нанотрубках таких физических явлений, как полимеризация, перемещение и колебание фуллеренов; исследование способов манипулирования фуллеренами в полости трубки.

Методы исследования

Основу исследования составили математический аппарат квантовой химии, молекулярно-механический метод, компьютерное моделирование.

Научная новизна результатов

1. Впервые определен профиль потенциальной ямы, внутри которой в полости углеродной нанотрубки длиной 10,3 нм и радиусом 1,35 нм в течение 50-80 псек совершает незатухающие колебательные движения фуллерен C_{60} с гига- или терагерцовой частотами [3]. Колебания фуллерена происходит под действием внешнего электрического поля.

2. Впервые установлены условия полимеризации фуллеренов C_{28} внутри углеродной нанотрубки C_{740} [2,19,29].

3. Установлено, что при изгибе наностручка фуллерены C_{60} могут образовать химические связи со стенкой нанотрубки [11,4,20,22,23].

4. Впервые показано, что углеродные бамбукоподобные нанотрубки диаметром ~ 2 нм являются стабильными. Для этих трубок установлен предел прочности на растяжение и сжатие: трубки не разрушаются при растяжении на 5% и сжатии на 3% [5,6,10,12,14, 15,16,21,24-26,30-32].

5. Полуэмпирический метод сильной связи адаптирован для изучения углеродных структур, содержащих связи К–С [1,7].

6. Установлено, при легировании протяженных бамбукоподобных нанотрубок атомами калия наблюдается снижение потенциала ионизации, величина которого определяется концентрацией атомов калия [1,9,13,17,18,27-28].

Положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Полимеризация фуллеренов C_{28} внутри углеродной нанотрубки C_{740} достигается давлением фуллерена C_{60} под действием внешнего электрического поля [2].

2. Бамбукоподобные нанотрубки наименьшего диаметра (~ 2 нм) являются стабильными [5,6,10].

3. При легировании атомами калия протяженные бамбукоподобные нанотрубки диаметром ~ 2 нм с расстоянием между перемычками 2,8 нм и более наблюдается снижение потенциала ионизации, величина которого определяется концентрацией атомов калия [1,9].

Достоверность полученных результатов обусловлена адекватностью математической модели углеродных нанотрубок сложной формы физическим процессам, сравнением (где это было возможно) и удовлетворительным совпадением полученных в работе результатов с экспериментальными результатами, опубликованными в отечественной и зарубежной печати, а также с результатами решения тестовых задач.

Научно-практическая значимость результатов

Результаты расчетов потенциала ионизации бамбукоподобных нанотрубок с расстоянием между перемычками 2,8 нм и более позволяют прогнозировать изменение электронно-энергетических характеристик таких объектов [1, 5,6,9,10].

Выявлен способ образования химических связей между нанотрубкой и фуллеренами C_{60} , заключающийся в деформации изгиба наностручка [4,11, 20,22,23].

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и школах: Четырнадцатая международная научно-практическая конференция “Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике”, Институт прикладных исследований и технологий, Институт оптики атмосферы сибирского отделения Российской академии наук, Российский государственный гидрометеорологический университет, институт физиологии им. И.П. Павлова РАН (Санкт-Петербург, 4-5 декабря 2012 г.); Всероссийская молодежная конференция «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники», Башкирский государственный университет (Уфа, 25-28 сентября 2012 года); Конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанопотоника и нелинейная физика», Институт радиотехники и электроники РАН (ИРЭ РАН), (Саратов, 24–26 сентября 2012 года, 6-8 сентября 2010г, 7-9 сентября 2009г., сентябрь 2008); Конференция “Dubna-Nano2012”, Объединенный институт ядерных исследований Лаборатория теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова (Дубна, July 9-14, 2012); XLVIII Всероссийская конференция по проблемам физики частиц, физики плазмы и конденсированных сред, оптоэлектроники посвящается 100-летию профессора Терлецкого Я. П., Российский университет дружбы народов (Москва 15-18 мая 2012 г.); SPIE Photonics West, The Moscone Center, San Francisco, California, USA (2-7 February, 21 - 26 January 2012, 24-26 January 2011); четвертая международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» DFMN-2011, МГУ (Москва, 25-28 октября 2011); Международная школа для студентов и молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофизике Saratov Fall Meeting'11, СГУ (Саратов, сентябрь 2006 г., сентябрь 2007 г., 21-24 сентябрь 2009 г., 5-8 октября 2010 г., 27-30 сентября 2011 г.); ADVANCED CARBON NANOSTRUCTURES 10th Biennial International Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters” & the Fourth International Symposium "Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications", St Petersburg State Polytechnical University (St Petersburg, Russia • July 4-8, 2011); Presenting Academic Achievements to the World, SSU (Saratov, 29-30 march 2010, 3-4 march 2011); Нанотехнологический межнациональный форум. Второй Международный Конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. (Экспоцентр Москва, 6-8 октября 2009г.); "Нелинейные дни в Саратове для молодых 2008 г.", СГУ (Саратов октябрь 2007, 2006 г.); Конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанопотоника и нелинейная физика», в Институте радиотехники и электроники РАН (ИРЭ РАН) (Москва 28 октября 2008 г.); X Юбилейная Конференция молодых ученых «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений», Институт физики высоких давлений (ИФВД РАН) (Сочи, 19-28 сентября 2008г.).

По материалам диссертации опубликовано 32 научные статьи: 14 статей в журналах (отечественных и зарубежных), рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, 16 в трудах российских и международных научных конференций и школ, 1 статья в межвузовском научном сборнике и 1 обзорная статья в журнале “Наноструктуры. Математическая физика и моделирование”.

Исследования, проводимые в диссертационной работе, выполнялись при поддержке грантов РФФИ №12-01-31036, №12-01-31038, №12-02-00807-а, гранта Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013, а также Президента РФ молодым ученым и аспирантам.

Личный вклад автора состоит в получении результатов, выносимых на

защиту; автор принимал непосредственное участие при получении результатов опубликованных в работах [1-32] в соавторстве с научным руководителем и группой авторов; автор также принимал участие в обсуждении и интерпретации полученных результатов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы; содержит страниц текста 128 (включая 10 таблиц и 35 рисунков), список литературы из 131 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбора объекта и направления исследований, сформулированы цели и задачи, а также представлены научная новизна и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе “Критический анализ исследований атомной структуры и свойств УНТ сложной формы” проведена оценка современного состояния области теоретического и экспериментального исследования влияния закономерностей атомного строения УНТ сложной формы на их свойства.

Во второй главе “Методы расчета атомной и электронной структуры нанообъектов” описаны концепции основных теоретических методов расчета атомной структуры и характеристик углеродных нанообъектов, а также представлена модификация метода сильной связи, проведенная в данной работе для исследования структур, содержащих ионную С–К связь. Возможность расчета энергии ионной связи методом сильной связи показана в работе Харрисона (Харрисон У., М: Мир,1983). Для ионной связи С–К были найдены атомные термы, интегралы перекрытия, параметры ($p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6$).

Полная энергия системы, рассчитываемая методом сильной связи, определяется как сумма двух энергий: энергии занятых электронных состояний и отталкивательного потенциала электронного взаимодействия.

Энергия занятых электронных состояний находится с помощью уравнения Шредингера:

$$H|\psi_n\rangle = \varepsilon_n|\psi_n\rangle, \quad (1)$$

где H -одноэлектронный гамильтониан, ε_n - энергия заполненного состояния атома с номером n , $|\psi_m\rangle$ - волновая функция. Волновую функцию валентных состояний атома углерода $|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle$ можно записать в следующем виде

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^n c_i |s_i\rangle + \sum_{i=n+1}^{2n} c_i |p_{xi}\rangle + \sum_{i=2n+1}^{3n} c_i |p_{yi}\rangle + \sum_{i=3n+1}^{4n} c_i |p_{zi}\rangle, \quad (2)$$

где n – количество атомов, $c_1..c_{4n}$ – весовые коэффициенты.

На главной диагонали гамильтониана располагаются атомные термы $\varepsilon_s, \varepsilon_p$. Недиагональные элементы гамильтониана рассчитываются следующим образом

$$V_{ij\alpha}(r) = V_{ij\alpha}^0 \left(\frac{p_3}{r} \right)^{p_1} \exp \left\{ p_1 \left[- \left(\frac{r}{p_2} \right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{p_4} \right] \right\}, \quad (3)$$

где i, j – орбитальные моменты волновых функций, α – индекс, который указывает тип химической связи (σ или π), r – химическое расстояние между атомами.

Энергия занятых электронных состояний находится в результате диагонализации гамильтониана и удваивания суммы половины полученных собственных значений.

Отталкивательный потенциал электронного взаимодействия рассчитывается как сумма парных потенциалов:

$$E_{\text{rep}} = \sum_{i < j} V_{\text{rep}}(|r_i - r_j|), \quad (4)$$

где i, j – номера атомов, которые связаны химической связью, r_i, r_j – декартовы координаты, V_{rep} – параметр, который определяется выражением

$$V_{\text{rep}}(r) = p_5 \left(\frac{p_3}{r} \right)^{p_6} \exp \left\{ p_6 \left[- \left(\frac{r}{p_2} \right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{p_4} \right] \right\} \quad (5)$$

Атомные термы, интегралы перекрытия, параметры $(p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6)$, для ионной связи С–К были найдены в результате решения минимаксной задачи с ограничениями:

$$\min \max S(A), \quad \text{где } S(A) = \sum_{i=1}^3 |r_i - r_i^0| \quad (6)$$

где $\{r_i^0\}$ – множество известных (расчетных или экспериментальных) значений, $\{r_i\}$ – множество С–К длин связей, $A = (p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6, \epsilon_s, V_{\text{ss}\sigma}^0, V_{\text{sp}\sigma}^0)$ – вектор варьируемых параметров. Результаты решения минимаксной задачи представлены в таблице 1.

Таблица 1

Атомный терм, недиагональные элементы гамильтониана, параметры p_n функций, описывающих энергию межатомного взаимодействия

$\epsilon_s, \text{эВ}$	$V_{\text{ss}\sigma}^0, \text{эВ}$	$V_{\text{sp}\sigma}^0, \text{эВ}$	p_1	$p_2, \text{нм}$	$p_3, \text{нм}$	p_4	$p_5, \text{эВ}$	p_6
-5,3	-4,344	3,969	2,37	1,7	1,48	22	10,92	4,455

В качестве тестовой задачи с помощью модифицированного метода сильной связи были рассчитаны значения длин связей С–К для углеродной нанотрубки диаметром 0,6 нм и значения электронной плотности на атомах калия для углеродной нанотрубки диаметром 0,3 нм. Результаты расчетов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Значения электронной плотности и расстояния при взаимодействии атома калия с углеродом К–С

	Метод сильной связи	Первопринципный метод
Длина связи (калий с трубкой диаметром 0,6 нм), Å	3-3,25	2,98–3,14 (Lu J., Phys. Rev. B., 2004)
Электронная плотность (калий с трубкой диаметром 0,3 нм)	0,65e	0,63e (Cai T J. Chem Phys., 2009)

Исследования физических явлений в наностручках под действием изгиба, процессов, лежащих в основе работы нанореактора и излучающего элемента на базе наностручка, а также прочностных свойств бамбукоподобных нанотрубок, проводятся с помощью эмпирического метода, описанного в работе О.Е. Глуховой [Глухова О.Е. Физика волновых процессов и РС., 2009].

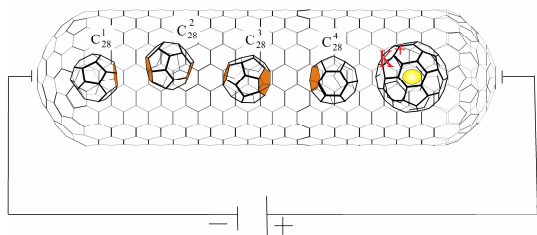


Рис.1. Расположение фуллеренов внутри капсулы C_{740}

Полная энергия, рассчитываемая этим методом, представляется в виде многочлена, состоящего из трех групп слагаемых. Первая группа слагаемых учитывает изменение длин связей в исследуемой наноструктуре ($r_0 = 1,42 \text{ \AA}$ – длине связи в графите), вторая – изменение углов между связями ($\theta_0 = 120^\circ$ – угол между связями в графите), а третья – взаимодействие Ван-дер-Ваальса, которое рассчитывается с помощью потенциала Леннарда-Джонса; K_r, K_θ, K_a, K_b – весовые коэффициенты, которые взяты из работы О.Е. Глуховой [Глухова О.Е. Физика волновых процессов и РС., 2009].

В третьей главе “Математические модели нанореактора и излучающего элемента” представлены математические модели нанореактора и излучающего элемента на основе гибридного соединения УНТ и фуллеренов.

Явление полимеризации фуллеренов C_{28} в нанореакторе

Используя известную математическую модель нанореактора, было проведено исследование поведения четырех фуллеренов C_{28} . Концепция модели нанореактора заключалась в следующем: в качестве капсулы была взята углеродная нанотрубка C_{740} с закрытыми концами. Диаметр нанотрубки C_{740} составляет $13,53 \text{ \AA}$, длина - $44,14 \text{ \AA}$. Вблизи концов нанотрубки существуют потенциальные ямы, в одну которых помещается заряженный фуллерен C_{60} . Вдоль оси трубки располагаются четыре фуллерена C_{28} (рис.1).

Положение фуллеренов C_{28} определяется их ван-дер-ваальсовым взаимодействием друг с другом и со стенкой нанотрубки. Под действием внешнего электрического поля заряженный фуллерен C_{60} играет роль прессы, перемещающегося вдоль оси трубки к ее противоположному концу и оказывающего давление на фуллерены C_{28} .

Исследование поведения фуллеренов внутри закрытой с обоих концов нанотрубки осуществлялось с помощью метода молекулярной динамики в потенциале квантово-химического метода сильной связи (Colombo L. Computer Physics Communications 2000). В рамках адиабатического приближения сильной связи строится одноэлектронный гамильтониан. Согласно одноэлектронному приближению электрон движется в усредненном поле других валентных электронов и ионов. В рамках молекулярной динамики рассчитываются межатомные силы F_{α} , которые можно оценить с помощью гамильтониана сильной связи:

$$F_{\alpha} = -\frac{\partial H}{\partial R_{\alpha}} = -\frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} 2 \sum_n^{(\text{occup})} \epsilon_n - \frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} U_{\text{rep}}, \quad (7)$$

где U_{rep} – отталкивательный потенциал, необходимый для описания взаимодействия двух электронов с параллельно направленными спинами. ϵ_n – собственные значения гамильтониана. Суммирование в первом слагаемом проводится по всем заполненным электронным состояниям. Множитель 2 учитывает вырождение по спину.

По мере приближения молекулы C_{60} ориентация фуллеренов C_{28} в трубке меняется. Они смещаются ближе к противоположному от фуллерена C_{60} краю нанотрубки, несколько удаляясь при этом от её оси. При уменьшении расстояния между фуллеренами C_{28} начинает возрастать энергия их взаимодействия. Момент перекрывания электронных облаков фуллеренов C_{28} фиксируется по возрастающей величине энергии отталкивательного взаимодействия E_{rep} (4). Если взаимодействие между фуллеренами только ван-дер-ваальсово, энергия E_{rep} нулевая. При ненулевом

отталкивательном потенциале и расстоянии между атомами углерода меньше $1,9 \text{ \AA}$ начинается перекрывание электронных облаков фуллеренов C_{28} . Когда расстояние между атомами углерода составляет $1,9 \text{ \AA}$, то между ними образуется химическая связь. В таблице 3 представлены значения отталкивательной энергии на различных стадиях полимеризации фуллеренов C_{28} . Энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия между фуллеренами определялась потенциалом Морзе (Wang Y., Phys. Rev. B. 1991):

Таблица 3
Значение отталкивательной энергии на различных стадиях полимеризации фуллеренов C_{28}

h, Å	U_{rep} , эВ C_{28}^1	U_{rep} , эВ C_{28}^2	U_{rep} , эВ C_{28}^3	U_{rep} , эВ C_{28}^4
До образования димера				
5,5	0	0	0	0
6	0	0	0	0
6,5	0	0,09	0,09	0
7	0	0,33	0,40	0,07
7,5	0,05	2,31	2,56	0,58
8	0,48	3,42	3,63	2,32
8,5	0,79	7,02	9,94	7,86
После образования димера				
8,8	3,27	3,41	0,30	-
9	3,88	4,40	0,86	-
9,2	6,21	7,06	1,78	-
После образования тримера				
9,5	8,52	10,85	-	-
9,7	12,11	16,39	-	-

$$V_{\text{Morse}}(r_{ij}) = D_e \left(\left(1 - \exp(-\beta(r_{ij} - r_e)) \right)^2 - 1 \right) + E_r \cdot \exp(-\beta' r_{ij}), \quad (8)$$

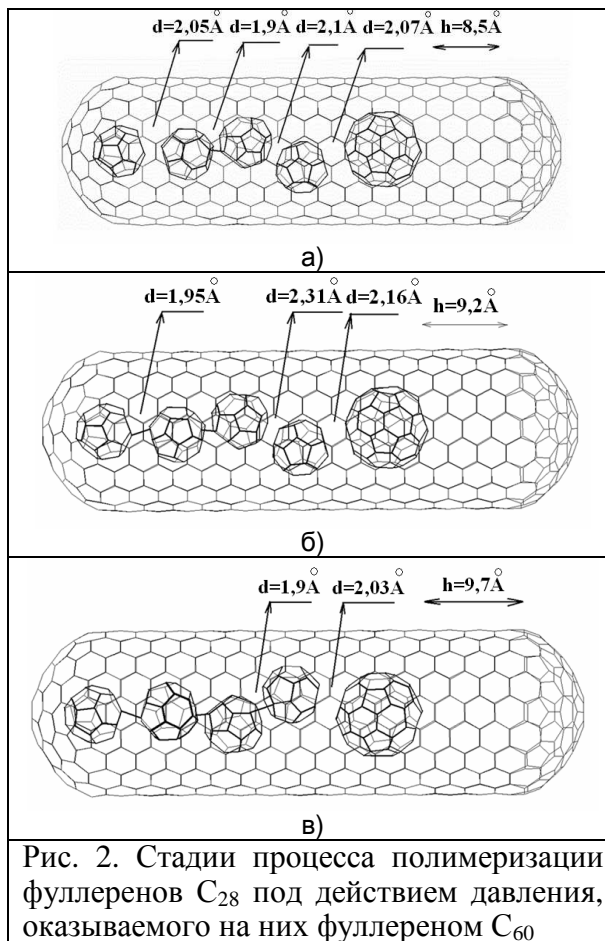
где D_e – равновесная энергия связи для данного типа взаимодействующих атомов, r_e – равновесное расстояние между атомами, E_r – энергия, представляющая межъядерное отталкивание, β и β' – величины, обратные характерным межатомным расстояниям для взаимодействующих атомов (для углеродных структур, подобных графиту, $D_e=0,0065$ эВ, $E_r=0,00694$ эВ, $r_e=0,405$ нм, $\beta=10 \text{ нм}^{-1}$, $\beta'=40 \text{ нм}^{-1}$ (Ruoff R. S., 2003))

Значения давления, оказываемого молекулой C_{60} на фуллерены C_{28} , приведены в таблице 4. Давление рассчитывалось как объемная плотность

Таблица 4

Значения давления, оказываемого фуллереном C_{60} на фуллерены C_{28} в процессе их полимеризации

h, Å	P, ГПа C_{28}^1	P, ГПа C_{28}^2	P, ГПа C_{28}^3	P, ГПа C_{28}^4
До образования димера				
8,5	4,3	14,9	22,18	17,27
После образования димера				
9	6,89	7,34	0,3	-
9,2	12,4	13,7	2,6	-
После образования тримера				
9,5	15,28	24,4	-	-
9,7	23,86	37,73	-	-



энергии взаимодействия молекулы C_{28} с окружающими объектами: соседним фуллереном C_{28} , стенками капсулы C_{740} и приближающейся молекулой C_{60} . Под объемом фуллерена понимается объем соответствующего шара радиуса $R \sim 2,04 \text{ \AA}$. В таблице 4 представлены шаг сдвига фуллерена C_{60} относительно положения равновесия h и давление P , оказываемое фуллереном C_{60} на фуллерены C_{28} .

На рисунке 2 показаны этапы образования химических связей между фуллеренами C_{28} , приводящего к формированию олигомера (четыре полимеризованных фуллеренов C_{28}) при давлении 37,73 ГПа. Процесс полимеризации осуществлялся без нагрева нанореактора.

После возвращения заряженного фуллерена C_{60} в первоначальное положение разрушение связей между фуллеренами C_{28} не наблюдается (рис.3). Следовательно, полимеризация между фуллеренами C_{28} возможна.

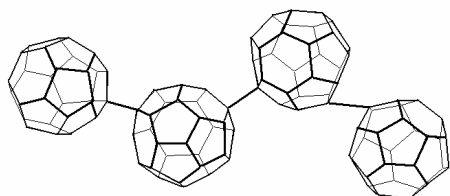


Рис. 3. Фуллерены C_{28} после процесса полимеризации

Модель излучающего элемента на основе гибридного соединения УНТ и фуллеренов

Модель излучающего элемента, представленная в данной работе, строилась на основе экспериментальных данных, полученных учеными университета Аалто

(Talyzin A. V., Angew. Chem., 2012) В работе исследуется углеродная нанотрубка, внутри которой вблизи одного из ее торцов размещались три фуллерена C_{60} , соединенных химическими связями между собой и стенкой трубки (другой торец нанотрубки оставался открытым), и расположенный рядом с этими фуллеренами заряженный фуллерен C_{60} , который не связан химическими связями с другими фуллеренами (рис. 4). Для данной системы был определен профиль потенциальной ямы ван-дер-ваальсова взаимодействия между заряженным фуллереном C_{60} и цепочкой из трех незаряженных фуллеренов C_{60} . Эта потенциальная яма имеет неровную форму по причине деформации трубки, вызванной её взаимодействием с цепочкой фуллеренов C_{60} (рис. 5,6). Первоначально в потенциальной яме располагался фуллерен C_{60} , имеющий заряд $+1e$, а нанотрубка имела заряд $-1e$ для сохранения электронейтральности системы (рис. 4). С открытого торца нанотрубки энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий заряженного фуллерена C_{60} и трубки возрастает за счет того, что трубка удерживает заряженный фуллерен C_{60} в своей полости.

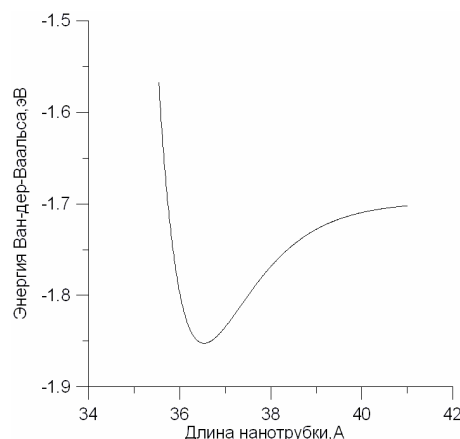
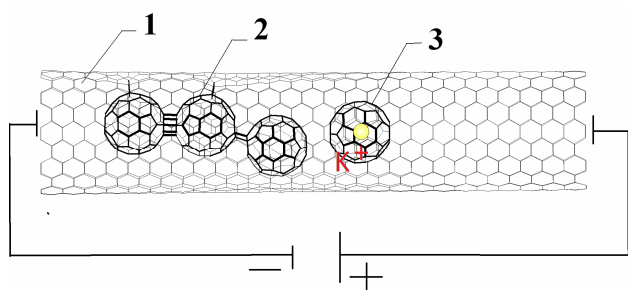


Рис. 4. Модель излучающего элемента: 1- нанотрубка, заряженная $-1e$; 2- цепочка из фуллеренов C_{60} , связанных между собой и со стенкой нанотрубки; 3 - фуллерен C_{60} , заряженный $+1e$ и находящийся в потенциальной яме.

Рис. 5. Энергетический профиль потенциальной ямы у закрытого края нанотрубки.

Под действием внешнего электрического поля напряженностью $1 \cdot 10^3 - 9 \cdot 10^5$ В/см заряженный фуллерен C_{60} стремится выйти из потенциальной ямы, но в связи с тем, что энергии, сообщаемой внешнем электрически полем недостаточно, он совершает колебательные движения в потенциальной яме с определенной частотой.

Изменение положения атомов фуллерена, движущегося в пространстве нанотрубки, определяется с помощью молекулярной динамики, т.е. в результате решения уравнения Ньютона. Для учета движения заряженного фуллерена под действием внешнего электрического поля в уравнение Ньютона вводятся дополнительные слагаемые. В этом случае уравнение Ньютона для каждого атома системы будет выглядеть следующим образом:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = F + F_0 + qE \quad (9)$$

где qE – компонента, учитывающая влияние внешнего электрического поля, F_0 –

радиационная сила, действующая на каждый атом со стороны его собственного электромагнитного излучения, F – сила, действующая на каждый атом со стороны соседних атомов. Полная энергия системы, необходимая для нахождения силы F , рассчитывалась эмпирическим методом атом-атомных потенциалов, разработанным в работе О.Е. Глуховой (Глухова О.Е. Физика волновых процессов и РС., 2009).

В рамках данного исследования частота движения фуллерена C_{60} рассчитывается по времени движения этого фуллерена от одной стенки потенциальной ямы до другой.

При увеличении заряда фуллерена от $+1e$ до $+3e$ частота его колебаний внутри потенциальной ямы под действием внешнего электрического поля будет возрастать, и при напряженности поля $1 \cdot 10^6$ В/см фуллерен C_{60} , имеющий заряд $+3e$, будет колебаться с частотой 0,36 ТГц. На рис. 7 представлены траектории движения фуллерена C_{60} в потенциальной яме при различных значениях напряженности электрического поля.

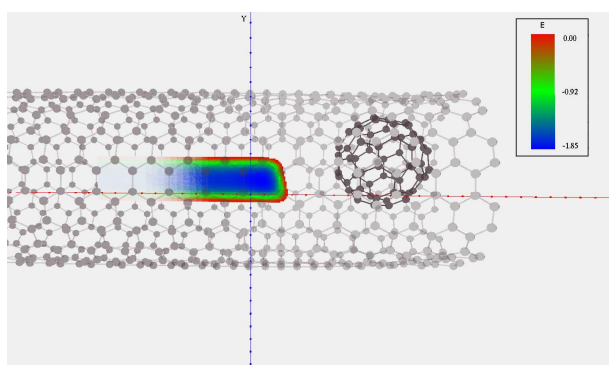


Рис. 6. Изображение потенциальной ямы в пространстве

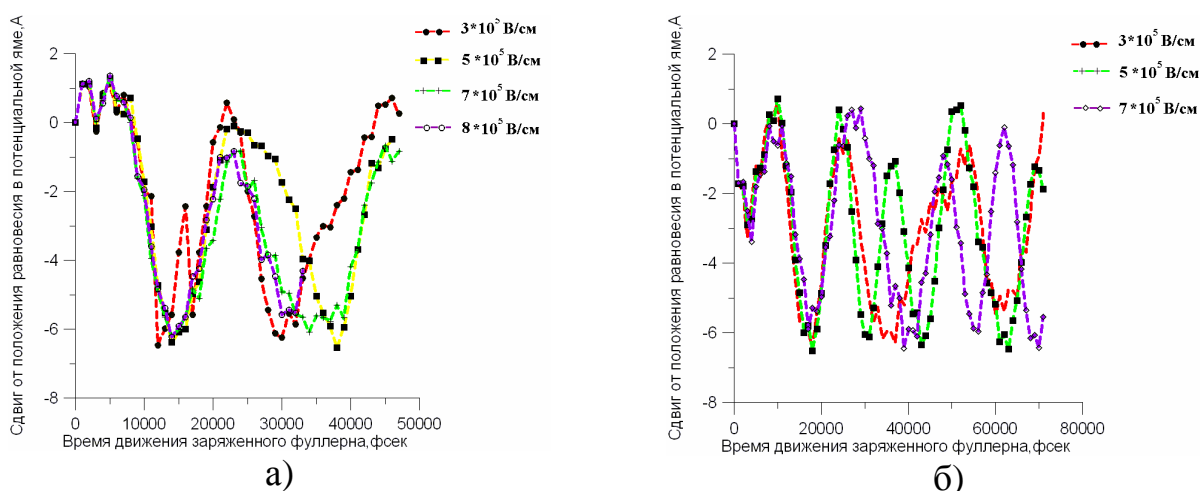


Рис. 7. Траектории движения фуллерена C_{60} в потенциальной яме при различных значениях напряженности электрического поля: а) для фуллерена, имеющего заряд $+1e$; б) для фуллерена, имеющего заряд $+2e$

В четвертой главе “Физические явления в УНТ сложной формы” представлены результаты исследования физических явлений в бамбукоподобных нанотрубках и в наностручке при их деформации.

Наностручок

Модель нанотрубки стручкового типа представляет собой нанотрубку длиной 24,47 нм, содержащую 25 фуллеренов C_{60} . Молекулы C_{60} расположены вдоль оси трубки на расстоянии 0,33 нм от стенок трубки. Расстояние между центрами фуллеренов составляет 1 нм (Goel A., Carbon, 2004). Выбор расстояния обусловлен ван-дер-ваальсовым взаимодействием между фуллеренами. Энергия данного взаимодействия определяется потенциалом Морзе (8).

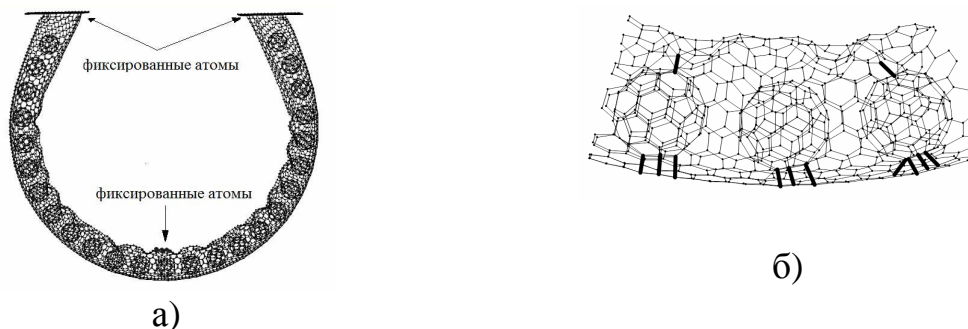


Рис. 9. Модель наностручка, изогнутого на 270° : а) оптимизированная атомная структура наностручка длиной 24,47 нм; б) фрагмент наностручка после образования химических связей между стенкой нанотрубки и фуллеренами. Жирными линиями показаны химические связи фуллеренов со стенкой трубки.

Процесс изгиба наностручка происходил в статическом режиме. При изгибе полой нанотрубки на 120° и более наблюдается пластическая деформация (Iijima S., J. Chem. Phys., 1996). В работе установлено, что при изгибе на 270° внутренняя поверхность дуги деформированной нанотрубки становится волнообразной. Фуллерены, расположенные в центральной части нанотрубки, образуют химические связи со стенками нанотрубки (рис. 9). Образование химических связей происходило, когда расстояние между атомами составляет $1,9\text{\AA}$. Структура образовавшегося гибридного соединения сохраняется даже при снятии внешней нагрузки.

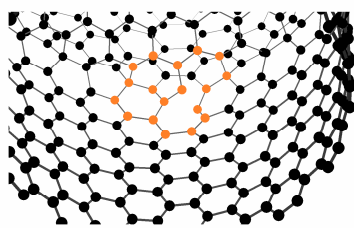
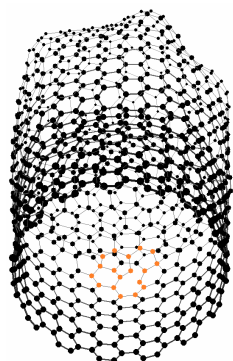
Бамбукоподобные нанотрубки

Установлено, что углеродные бамбукоподобные нанотрубки (УБНТ) диаметром 2,02 нм являются стабильными. Стабильность структуры УБНТ определялась по величине отклонения длин связей между атомами углерода от своего равновесного значения. Изменение длин связей обусловлено тем, что имеющие форму полусферы перемычки, расположенные внутри нанотрубки, стремятся приобрести более плоскую форму.

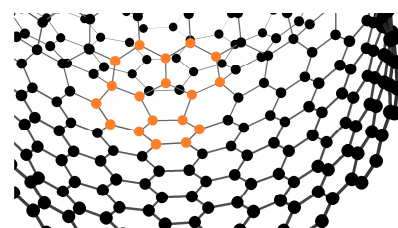
Исследование прочностных свойств УБНТ осуществлялось молекулярно-динамическим методом, описанным в работе (Глухова О.Е. Физика волновых процессов и РС., 2009).

При растяжении УБНТ образование дефекта атомной сетки в виде перестройки связей происходит в области перемычки (рис.10,11). Разрушение УБНТ наступало при растяжении структуры на 5% , а для полой нанотрубки – при

растяжении на 3%. Следовательно, УБНТ имеют больший предел прочности на растяжение, чем полые нанотрубки.



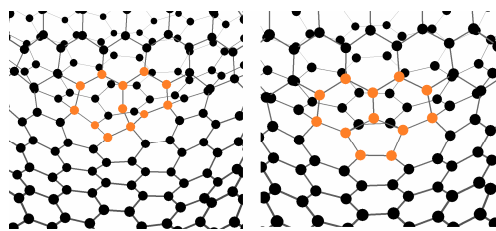
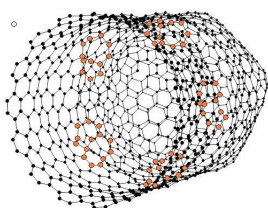
а)



б)

Рис. 10. Дефекты УБНТ после растяжения на 5%. Рис. 11. Фрагмент УБНТ: а) вид дефекта УБНТ после растяжения на 5%; б) вид этой же области УБНТ до образования дефекта

В процессе осевого сжатия заостренный конец УБНТ становился вогнутым (рис.12,13). При дальнейшем сжатии наблюдается уменьшение длин связи с $1,42\text{\AA}$ до $1,38\text{\AA}$ в области перемычки и в области прогиба кончика УБНТ. Разрушение полый нанотрубки такой же длины и диаметра происходило при сжатии на 5%, а УБНТ – при сжатии на 3%.



а)

б)

Рис. 12. Дефекты УБНТ после сжатия на 3%. Рис. 13. Фрагмент УБНТ: а) вид дефекта УБНТ после сжатия на 3%; б) вид этой же области УБНТ до образования дефекта

В ходе исследования проводился расчет потенциала ионизации стабильных протяженных УБНТ диаметром ~ 2 нм. Модель протяженной УБНТ строилась следующим образом. Из центральной области нанотрубки длиной 14,58 нм и диаметром 2,024 нм с тремя перемычками выделялся фрагмент трубки с одной перемычкой и задавался вектор трансляции, повторяющий каждую точку выбранной ячейки в эквивалентных позициях неограниченное количество раз. Выделение таких ячеек осуществлялось с целью исключить влияние краевых эффектов. В качестве повторяющихся ячеек УБНТ были выбраны четыре вида ячеек, имеющих длину 2,1нм, 2,3нм, 2,5нм и 2,8нм. При удлинении ячейки увеличивается расстояние между перемычками.

Установлено, что значение потенциала ионизации протяженной полый нанотрубки составляет $\sim 6,2$ эВ. УБНТ с расстоянием между перемычками 2,8 нм имеют потенциал ионизации 6,1 эВ, а УБНТ с меньшим расстоянием между

перемычками – более 6,2эВ. В связи с этим в дальнейшем будет рассматриваться УБНТ с расстоянием между перемычками 2,8 нм.

В ходе исследования было выявлено, что варьировать значение потенциала ионизации бамбукоподобных углеродных нанотрубок можно путем их легирования атомами щелочного металла (например, калия). Установлено, что при концентрации атомов калия 0,59% потенциал ионизации бамбукоподобных углеродных нанотрубок уменьшается на 0,2 эВ (рис.14). Атомная структура фрагмента УБНТ с атомом калия представлено на рис.15.

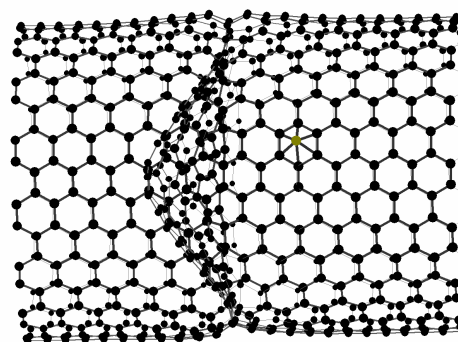
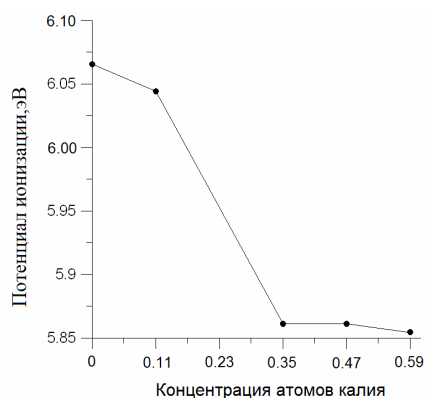


Рис. 14. Зависимость потенциал ионизации от концентрации атомов калия на повторяющейся ячейке

Рис. 15. Ячейка УБНТ с атомом калия

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В соответствии с целью работы и сформулированными задачами получены следующие результаты:

1. В ходе численного моделирования установлена возможность процесса полимеризации фуллеренов C_{28} внутри нанотрубки C_{740} под действием давления, созданного движущимся заряженным фуллереном C_{60} .
2. Впервые определен профиль потенциальной ямы, внутри которой в полости углеродной нанотрубки длиной 10,3 нм и радиусом 1,35 нм в течение 50-80 псек фуллерен C_{60} совершает незатухающие колебательные движения с гига- или терагерцовой частотами [3]. Колебания фуллерена происходит под действием внешнего электрического поля.
3. Для расчета атомной и электронной структуры УНТ, легированных атомами калия, адаптирован квантово-химический метод сильной связи
4. Установлено, что потенциал ионизации бамбукоподобных нанотрубок диаметром ~ 2 нм с расстоянием между перемычками 2,8 нм меньше, чем потенциал ионизации полых нанотрубок.
5. Выявлено, что потенциал ионизации бамбукоподобных нанотрубок уменьшается при легировании их атомами калия.
6. Показано, что деформация изгиба наностручка приводит к образованию химических связей между стенкой нанотрубки и фуллеренами, расположенными внутри нее.

Список публикаций по теме диссертации

Публикации в центральных изданиях, включенных в перечень периодических изданий, рекомендованных ВАК РФ

1. Глухова О.Е., Колесникова А.С. Эмиссионные свойства бамбукоподобных нанотрубок допированных калием. //Нано- и микросистемная техника.– 2013.–№5.(в печати)
2. Glukhova O.E., Kolesnikova A.S., Slepchenkov M.M. Polymerization of miniature fullerenes in the cavity of nanotubes // J Mol Model. – 2013. – V.19. – Page 985-990. DOI 10.1007/s00894-012-1641-7 ISSN: 1610-2940
3. Glukhova O. E., Nefedov I. S., Kolesnikova A. S., Slepchenkov M. M., Terentev. O. A., Shunaev V.V. Development of the terahertz emitter model based on nanopeapod in terms of biomedical applications // Proc. of SPIE. Reporters, Markers, Dyes, Nanoparticles, and Molecular Probes for Biomedical Applications.–2013. – V. 859611. doi: 10.1117/12.2003182.
4. Glukhova O.E., Kolesnikova A.S., Kirillova I.V. Investigation of the effect of bending on the polymerization of fullerenes inside carbon nanotubes. // Fullerene, Nanotubes, and Carbon Nanostructures.– 2012. – V.20.–P. 391-394.
5. Glukhova O.E., Kolesnikova A.S. Mechanical and emission properties of thinnest stable bamboo-like nanotubes //Journal of Physics: Conference Series. – 2012. – V. 393. – P. 012027(4) ISSN 1742-6588.
6. Glukhova O.E., Kolesnikova A.S., Kossovich E.L., Zhnichkov R.Y. Super strong nanoindentors for biomedical applications based on bamboo-like nanotubes // Proc. of SPIE. – 2012. – V. 8233. – P. 823311-1-823311-8.
7. Глухова О.Е., Кириллова И.В., Салий И.Н., Колесникова А.С., Коссович Е.Л., Слеченков М.М., Гребенюк К.А., Савин А.Н., Шмыгин Д.С. Теоретические методы исследования наноструктур. // Вестник СамГУ - Естественнонаучная серия. –2012. –№9. – С. 88-99
8. Глухова О.Е., Кириллова И.В., Салий И.Н., Колесникова А.С., Коссович Е.Л. Исследование взаимодействия компонент композита "Углеродная нанотрубка - графен". // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. –2012.–Т. 15. –№ 4. – С. 32–36.
9. Глухова О.Е., Колесникова А.С. Эмиссионные свойства бамбукоподобных тубулярных наноэмиттеров.// Нано-и микросистемная техника. – 2012. – №10.– С. 39 – 41.
10. Глухова О.Е., Колесникова А.С. Стабильность бамбукоподобных нанотрубок.// Нано-и микросистемная техника. – 2012. – №2. – С. 2-6.
11. Глухова О.Е., Колесникова А.С. Полимеризация фуллеренов в углеродной нанотрубке в процессе ее изгиба.// Нано-и микросистемная техника. – 2011. – №8. – С. 10-14.
12. Глухова О.Е., Буянова З.И., Торгашов Г.В., Колесникова А.С. Синтез и теоретическое исследование упругих и электростатических свойств бамбукоподобных углеродных нанотрубок.// Физика твердого тела. – 2010. – № 6. –Т.52 – С.1240-1244.
13. Глухова О.Е., Колесникова А.С. Углеродные нанотрубки в однородном электрическом поле// Нелинейный мир. – 2009. – № 6. – Т.7. – С.478-479
14. Глухова О.Е., Колесникова А.С., Терентьев О.А. Теоретическое исследование упругости бамбукоподобных нанотрубок // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2009. – Т.12. – № 1. – С.80-84.

Публикации в других научных изданиях:

15. Глухова О.Е., Колесникова А.С. Механические свойства углеродных нерегулярных нанокластеров.// Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. – 2010. – Т.2. – № 1. – С. 5-24.
16. Глухова О.Е., Колесникова А.С., Терентьев О.А. Моделирование и теоретическое исследование бамбукоподобных углеродных нанотрубок // Вопросы прикладной физики: межвуз. науч. сб. – Саратов: изд-во СГУ. – 2006. – № 13.– С. 86-89.

Материалы в трудах российских и международных конференций:

17. Глухова О.Е., Колесникова А.С. Теоретическая модель наноэмиттеров на основе бамбукоподобных нанотрубок. // Сборник статей XIV международной научно-практической конференции "Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике"-СПб.:Изд-во Политехн. Ун-т,2012. С.29-31.
18. Глухова О.Е., Колесникова А.С. Влияние щелочных металлов на эмиссионные свойства бамбукоподобных нанотрубок.//Тезисы докладов всероссийской молодежной конференции "Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники" ,РИЦ БашГУ, 2012. – С. 11.

19. Глухова О.Е., Колесникова А.С. Процесс полимеризации миниатюрных фуллеренов в полости одностенной закрытой углеродной нанотрубки. // Тез. докл. V конф. молодых учен. "Нанoeлектроника, нанoфотоника и нелинейная физика". – Саратов: изд-во Саратов. ун-та, 2012. – С. 73-74.
20. Глухова О.Е., Колесникова А.С. Физические явления в углеродных трубках сложной формы // XLVII всероссийская конференция по проблемам физики частиц, физики плазмы и конденсированных сред, оптоэлектроники, 2012. – С.236-239.
21. Глухова О.Е., Кириллова И.В., Колесникова А.С., Слепченков М.М. Теоретическое прогнозирование разрушения и свойств деформированных наноструктур с помощью анализа поля локальных напряжений атомной сетки. // Сборник материалов IV международной конференции "Деформация и разрушение материалов инаноматериалов" / М: ИМЕТ РАН–Москва, 2011. – С.757-760.
22. Glukhova O.E., Kolesnikova A.S. // Simulation of the fullerenes filled nanotubes bending // Presenting academic achievements to the world. Natural sciences, 2011. – P.25-27.
23. Glukhova O.E., Kolesnikova A.S. // Complex shape nanotube strength on bending. // Presenting academic achievements to the world. Natural sciences, 2010. – P.50-55.
24. Glukhova O.E., Kolesnikova A.S. Mechanical and emission properties of thinnest stable bamboo-like nanotubes // Book of abstract of the Intern. Conf. "Dubna-Nano2012". – 2012 – С.62.
25. Глухова О.Е., Колесникова А.С. Изучение механических свойств однослойных бамбукоподобных нанотрубок // Тез. докл. IV конф. молодых учен. "Нанoeлектроника, нанoфотоника и нелинейная физика". – Саратов: изд-во Саратов. ун-та, 2009. – С.39-42.
26. Глухова О.Е., Колесникова А.С. Эмиссионные и механические свойства углеродных бамбукоподобных нанотрубок // Доклад принят в Международном молодежном научном форуме "Ломоносов-2008". Доклады размещены в Internet на сайте <http://Lomonosov-msu.ru>
27. Глухова О.Е., Колесникова А.С. Эмиссионные свойства углеродных нанотрубок во внешнем электрическом поле // Тез. докл. 111 конф. молодых учен. "Нанoeлектроника, нанoфотоника и нелинейная физика". – Саратов: изд-во Саратов. ун-та, 2008. – С.28-30.
28. Колесникова А.С. Тонкие углеродные нанотрубки в эмиссионной нанoeлектронике // Сборник трудов "Научные исследования студентов Саратовского государственного университета". – Саратов: изд-во Саратовского университета, 2008. – С.50-52.
29. Глухова О.Е., Колесникова А.С. Исследование полимеризации фуллеренов в стручковой наноструктуре // Сборник материалов научной школы-конференции "Нелинейные дни в Саратове для молодых". – Саратов: ООО ИЦ "Наука", 2008. – С.174-177.
30. Глухова О.Е., Колесникова А.С. Теоретическое изучение электронной структуры и механических свойств нанотрубок типа "бамбук" // Сборник материалов научной школы-конференции "Нелинейные дни в Саратове для молодых". – Саратов: РИО журналов "Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика", 2007. – С.69-71.
31. Глухова О.Е., Колесникова А.С. Теоретическое исследование упругости бамбукоподобных нанотрубок // Доклады всероссийской научно-технической конференции "Приоритетные направления развития науки и технологий". – Тула: изд-во ТулГУ, 2007. – С.180-182.
32. Глухова О.Е., Колесникова А.С. Теоретическое исследование упругости бамбукоподобных нанотрубок // Сборник тезисов XLV Международная научная студенческая конференция "Студент и научно-технический прогресс". Новосибирск: Физика // Новосиб. гос. университет, 2007. – С. 158-159.

Подписано в печать 26.04.2013. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Times New Roman. Печать RISO. Объем 1,0 печ. л.
Тираж 100 экз. Заказ № 126.

Отпечатано с готового оригинал-макета
Центр полиграфических и копировальных услуг
Предприниматель Серман Ю.Б. Свидетельство № 3117
410600, Саратов, ул. Московская, д.152, офис 19, тел. 26-18-19, 51-16-28

