

О. Е. Глухова

**Основы
углеродной наноэлектроники**

в двух частях

Часть 1

Молекулярные наноструктуры

Учебное пособие

для студентов, обучающихся по направлениям подготовки
бакалавров 11.03.03 – «Конструирование и технология электронных
средств» и 03.03.03 – «Радиофизика»

Саратов

Издательство Саратовского университета

2015

УДК [621.38-022.532, 620.3] (075.8)

ББК 32.86я73

Г55

Глухова, О. Е.

Г55 Основы углеродной наноэлектроники: учебное пособие для студентов, обучающихся по направлениям подготовки бакалавров 11.03.03 – «Конструирование и технология электронных средств» и 03.03.03 – «Радиофизика»: в 2 ч. Ч. I. Молекулярные наноструктуры / О. Е. Глухова. – Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2015. – 82 с.: ил.

ISBN 978-5-292-04322-5

В учебном пособии рассмотрены основные вопросы нового направления современной электроники – углеродной наноэлектроники. Описаны технологии создания наноструктурированных углеродных материалов. Рассмотрены квантовые эффекты в низкоразмерных углеродных структурах. Изложены базовые принципы работы наноэлектронных приборов и устройств на углеродных наноструктурах.

Для студентов, изучающих физические основы углеродной наноэлектроники.

Рекомендуют к печати:

кафедра радиотехники и электродинамики физического факультета
Саратовского государственного университета
доктор физико-математических наук *В. А. Осипов*
доктор физико-математических наук *В. К. Неволин*

УДК [621.38-022.532, 620.3] (075.8)

ББК 32.86я73

ISBN 978-5-292-04321-8

© Глухова О. Е., 2015

ISBN 978-5-292-04322-5 (ч. 1)

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Углеродные нанокластеры: строение, технологии получения, размерные эффекты.....	9
1.1. Углеродные нанотрубки: атомная структура и классификация.....	9
1.2. Технологии получения углеродных нанотрубок.....	15
Глава 2. Механические свойства углеродных нанокластеров.....	20
2.1. Механические свойства углеродных нанотрубок с регулярной структурой.....	20
2.2. Механические свойства углеродных нанотрубок с нерегулярной структурой.....	25
2.3. Механические свойства углеродных нанотрубок, допированных атомами азота.....	34
2.4. Механические свойства углеродных наноторов.....	35
Глава 3. Электронные свойства углеродных нанокластеров.....	43
3.1. Электронные свойства акиральных тубулярных нанокластеров.....	43
3.2. Электронные свойства пентагон-гексагональных акиральных тубулярных нанокластеров.....	48
3.3. Эмиссионные свойства углеродных нанотрубок с металлической проводимостью.....	52
3.4. Электронные свойства углеродных нанотрубок, допированных атомами азота.....	56

3.5. Электронные свойства бамбукоподобных углеродных нанотрубок	58
3.6. Электронные свойства углеродных наноторов.....	60
Глава 4. Физические принципы работы наноустройств на основе углеродных нанотрубок.....	64
4.1. Наноавтоклав.....	64
4.2. Наноэлемент памяти.....	67
4.3. Наногироскоп.....	69
4.4. Наноизлучатель гига- и терагерцовых волн.....	70
Заключение.....	75
Список литературы.....	76

Введение

Данное учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 03.03.03 «Радиофизика», а также для бакалавров по направлению 11.03.03 «Конструирование и технология электронных средств».

Углеродная наноэлектроника как сфера приложения компьютерного моделирования наноматериалов, наноустройств и нанотехнологий является актуальной. Согласно Программе развития nanoиндустрии в Российской Федерации до 2015 г. (№ Пр-688 от 24 апреля 2007 г.) к приоритетам формирования и развития nanoиндустрии среди наиболее важных отечественных разработок, имеющих ближайшую перспективу масштабного освоения, относятся: 1) наноматериалы; 2) устройства наноэлектроники. При этом наноструктурные углеродные материалы представляют собой фундаментальные объекты исследований, а работы в области наноэлементов и наноэлектроники – разработки фундаментальных наносистем.

Углеродная наноэлектроника охватывает все направления электроники, основывающиеся на использовании углеродных наноструктурных материалов (углеродных нанотрубок, фуллеренов, графена и его модификаций и других углеродных нанообъектов). Эта электроника, возникшая с момента обнаружения высоких эмиссионных свойств углеродных нанотрубок [1] и получившая новый импульс развития с открытием графена и его уникальных электронных свойств [2], является одной из самых перспективных инновационных отраслей высоких технологий, она наукоемка, высокотехнологична и востребована на электронной промышленности.

Углеродные нанотрубки (УНТ) уже более десятка лет используются как автоэммиттеры в электронных микро- и макроустройствах. В частности, на базе структурированных массивов УНТ создаются дешевые энергоэффективные и экологически безопасные катодолуминесцентные осветительные лампы с долговечностью не менее 10 000 часов и дисплеи с люминесцентным экраном, обладающие высокими яркостью, разрешением и надежностью (совместные разработки Bergische Universität – Германия,

НПК «Технологический центр» и ООО «Волга-Свет» – РФ, CopyTele, Inc. – USA). Экраны, создаваемые на базе магнитофункционализированных УНТ (НПК «Технологический центр», РФ), отличаются эффективным отражением/поглощением электромагнитного излучения. На основе УНТ создаются гибкие аккумуляторные батареи. Аккумуляторные батареи могут быть основаны на однослойной углеродной нанотрубке (ОУНТ) и кремниевой пластинке, между которыми осуществляется гетеропереход. Покрытие этих нанотрубок тионилхлоридом позволяет увеличить эффективность преобразования света в электричество на 45% [3]. Анодный материал на основе УНТ-кремний обладает высокой электрической емкостью вплоть до 4200 мА/ч (наличие УНТ обуславливает увеличение циклов зарядки-разрядки и стабильность электрической емкости в процессе эксплуатации). Использование композитов УНТ-медь позволяет повысить надежность сквозных токопроводящих отверстий в технологиях формирования трехмерных интегральных схем. УНТ могут применяться в качестве элементов излучающих и принимающих антенн и микроволновых устройств терагерцового диапазона [4,5]. Экспериментально [4] подтверждена возможность изготовления антенн из упорядоченных массивов многослойных углеродных нанотрубок с длиной 0,2÷1,0 мкм. В таких массивах имеют место как эффект поляризации, так и размерный эффект. Диаметр каждой нанотрубки при этом составляет около 50 нм. К числу возможных практических применений нанотрубчатых антенн относится, в частности, их использование в оптоэлектронике как ИК-поляризаторов и детекторов. Уже разработан [5] детектор терагерцового диапазона на основе нанотрубки диаметром 1,5 нм и длиной 1 мкм. Особенность детектора заключается в способности увеличения чувствительности примерно в два раза. В работе [6] представлен каскадный лазер, который работает на трех длинах волн с различной мощностью. При длине волны 8,9 мкм мощность составляет 7 Вт, при длине волны 10,5 мкм – 1 Вт, а при длине волны 60 мкм – 300 нВт.

С УНТ связаны и дальнейшие перспективы миниатюризации электроники. Известно, что уменьшение размеров кремниевых транзисторов и применение вместо планарной схемы объемной компоновки интегральных схем привело за последние десятилетия к существенному удешевлению электроники, снижению энергопотребления и росту производительности компьютеров. При этом технологический рубеж кремниевого материала уже достигнут и составляет 10 нм. Использование УНТ позволяет получить транзистор размером 9 нм, который отличается меньшим энергопотреблением по сравнению с другими транзисторами тех же размеров [7]. Таким образом, УНТ в электронике используются уже не только как элементная база микро- и макроустройств, но и в качестве одночастичных электрон-

ных устройств – устройств на одной нанотрубке (элементы памяти, наномеханические осцилляторы, биосенсоры). Элемент памяти основывается на равновероятном обнаружении молекулы фуллерена C_{60} между потенциальными ямами во внешнем электрическом поле [8]. Показано, что устойчивые колебательные режимы возможны лишь тогда, когда разница между радиусом внутренней и внешней трубы $\sim 0,34$ нм. Частота для трубки такого размера составила 87 ГГц [9].

Новые направления углеродной наноэлектроники – быстродействующая (включая чипы и сенсорные экраны), гибкая, прозрачная электроника – базируются на графеновых нанотехнологиях. Транзисторы, элементы памяти, основа гибких экранов, сенсоры биологических макромолекул на базе графена и его модификаций уже активно исследуются с целью дальнейшего серийного производства [10–13]. Графен как новый материал интенсивно исследуется и мало изучены.

Динамично развивающейся углеродной наноэлектроникой требуются высококвалифицированные научно-педагогические и научные кадры, которые обеспечили бы подготовку специалистов в области современной наноэлектроники на базе углеродных структур и успешное проведение поисковых работ в этой области. Для решения этой задачи необходимо будущим научно-педагогическим и научным специалистам обеспечить технологическое оснащение и теоретическую базу, отвечающие последним достижениям мирового уровня в области углеродной наноэлектроники.

Для эффективной и успешной работы с современным оборудованием наноэлектроники и оборудованием синтеза углеродных наноструктур будущему специалисту необходимо иметь теоретическую базу для формирования профессиональных компетенций. Необходимо знать объект исследований, уметь прогнозировать его свойства, владеть знаниями о физических основах работы электронных наноустройств, а также о процессах, определяющих технологию получения наноматериалов со свойствами, необходимыми для эффективной и долговечной работы устройств электроники.

На сегодняшний день большую роль в создании теоретической базы для развития нанотехнологий играет компьютерное моделирование. Известно, что многие свойства наноструктур, такие как зависимость типа электронной проводимости от киральности УНТ, размерные эффекты УНТ, фуллеренов и графеновых наночастиц были установлены теоретически с помощью квантово-химического моделирования: зависимость потенциала ионизации от длины трубки; факт изменения работы выхода для нанотрубок (3,3), (4,4) и (5,5) при увеличении пространственно-однородного электростатического поля [14]. С помощью квантово-химического моделирования было определено, что проводимость нанотрубок, заполненных фулле-

ренами, зависит от расстояния между нанотрубкой и фуллереном, а также в ряде случаев возможно даже частичное перекрытие π -облаков между фуллеренами и нанотрубкой [15]. Определено влияние кривизны поверхности графеновой наноленты на электронные свойства. Установлено, что искривленные графеновые наноленты обладают улучшенными эмиссионными свойствами. Потенциал ионизации искривленных графеновых нанолент «*armchair*» убывает по мере роста сжатия структуры [16].

Данное учебное пособие знакомит читателей с современными достижениями в области углеродной наноэлектроники. Пособие ориентировано на применения как в учебном процессе, так и при выполнении научно-исследовательских работ.

Глава 1. Углеродные нанокластеры: строение, технологии получения, размерные эффекты

1.1. Углеродные нанотрубки: атомная структура и классификация

Углеродные нанотрубки изучаются уже на протяжении последних 20 лет с момента их открытия Иидзимой в 1991 г. Он был первым в мире исследователем, описавшим процесс получения многостенных углеродных нанотрубок в результате апробации нового метода испарения в дуговом разряде для синтеза молекулы C_{60} [17]. В 1993 г. Иидзимой была опубликована работа, в которой описывалась технология получения одностенных углеродных нанотрубок [18]. Фотография нанотрубок, расположенных на подложке, показана на рис. 1. Это изображение получено с помощью электронного микроскопа в Саратовском филиале Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН (СФ ИРЭ РАН).

Короткие нанотрубки являются тубулярными нанокластерами, которые представляют собой молекулярные цилиндрические поверхности, образованные гексагонами из углеродных атомов. Нанокластеры содержат от нескольких десятков до нескольких сотен атомов. Геометрически тубулярные кластеры можно представить в виде фрагмента графитового листа, свернутого в трубку. Концы трубки могут быть как открытыми, так и закрытыми фуллереновыми шапочками. Киральность (или *хиральность*) нанотрубок, как известно, обозначается набором чисел (m, n) , которые определяют вектор трансляции (рис. 2, *a*), указывающий атом графитового слоя, который в результате сворачивания должен совпасть с атомом, находящимся в начале этого вектора по формуле: $\vec{T} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$, где \vec{a}_1, \vec{a}_2 – векторы основных трансляций. Принято различать две стандартных конфигурации одностенных углеродных нанотрубок. Конфигурация $(m, 0)$ получила название структуры типа «*zigzag*», конфигурация (m, m) была названа структурой типа «*armchair*». Эти конфигурации определяют *некиральные* трубки, то есть трубки, симметрия которых не содержит винтовой оси.

Все остальные трубки являются соответственно *киральными*. Киральность предопределяет электрические, механические, оптические и другие свойства углеродных нанотрубок. В частности, было установлено, что киральный вектор и соответствующая пара целых чисел m и n предопределяют электрические свойства углеродных нанотрубок [19]. Основными формами углеродных нанотрубок являются однослойная и многослойная. Однослойная трубка состоит из одного графитового слоя, свернутого в цилиндр, в то время как многослойная трубка состоит из нескольких концентрических трубок, вложенных одна в другую. Диаметр трубок варьируется от нескольких нанометров в случае однослойной формы до нескольких десятков нанометров в случае многослойных нанотрубок (рис. 2, б). Длина нанотрубок обычно простирается в микрометровом диапазоне.

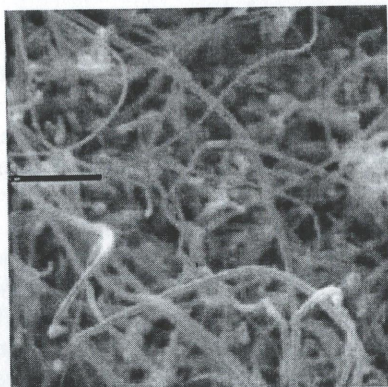
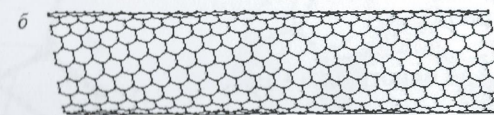
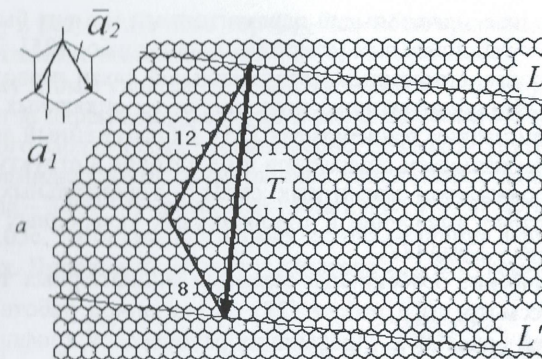


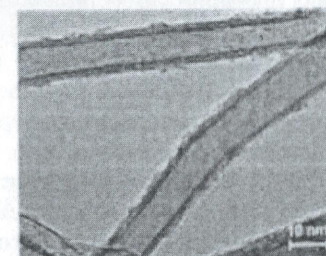
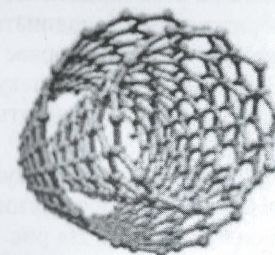
Рис. 1. Фотография углеродных нанотрубок, сделанная с помощью электронного микроскопа в СФ ИРЭ РАН

Интересно отметить, что по типу киральности можно определить электронные свойства: если разность чисел киральности m , n кратна трем, то тип проводимости металлический, иначе – полупроводящий.

Среди семейства углеродных наноструктурированных материалов особое внимание привлекают тороидальные структуры, получившие название углеродных наноторов [21]. Впервые теоретическая модель углеродных наноструктур с тороидальной формой была предложена в работе [22]. Топология и геометрические характеристики структур данного класса определялись ненасыщенными связями углеродных нанотрубок.



a



б

Рис. 2. Нанотрубки: а – векторы основных трансляций, используемые для задания киральности; б – двухслойная нанотрубка [20]

Интерес к изучению строения и свойств наноторов обусловлен широкими перспективами их потенциального применения в различных научно-технологических отраслях. В частности, благодаря своим структурным особенностям углеродные наноторы обладают рядом примечательных магнитных свойств. Еще в 1997 г. в работе [23] теоретически прогнозировалось, что нанотор C_{576} имеет значительную величину диамагнитной восприимчивости, которая примерно в 130 раз выше, чем у бензольной моле-

кулы [24]. Позднее значительный парамагнитный момент был обнаружен у металлических тороидальных углеродных нанотрубок [25]. Прогностическое моделирование с помощью метода сильной связи позволило обнаружить наличие ферромагнитного момента в тороидальных углеродных нанотрубках при низких температурах [25]. Обнаруженный эффект может быть обусловлен наличием пентагонов и гептагонов в структуре нанотора. Еще одним проявлением магнитных свойств тороидальных углеродных наноструктур стало выявление в тороидальных углеродных нанотрубках эффекта Аронова – Бома [27].

Топологические особенности строения миниатюрных тороидальных нанотрубок рассмотрены в работе [28]. В указанной работе описано несколько моделей наноторов, отвечающих равновесной конфигурации. Геометрия рассматриваемых топологических моделей описывается группой точечной симметрии D_{5d} .

Тороидальная нанотрубка C_{120}

Наименьшим представителем данной группы симметрии является нанотор C_{120} , базисный сегмент которого изображен на рис. 3, а. Координаты атомов, составляющих каркас нанотора, генерировались в результате действия операции симметрии C_5 на координаты атомов базисного сегмента тора путем совершения четырех преобразований. Координаты атомов сегмента задавались в начальном приближении. Атомный каркас полученной молекулы C_{120} показан на рис. 3, б. Внутренний круг молекулы образуют десять гептагонов (темно-серая заливка), а внешний – десять пентагонов (светло-серая заливка см. рис. 3, б).

Координаты атомов тороидальной трубки C_{120} , соответствующие основному состоянию, определялись минимизацией полной энергии по координатам атомов в рамках квантового метода сильной связи. На рис. 3, а цифрами обозначены различные длины связей: 1 – 1.38 Å, 2 – 1.46 Å, 3 – 1.46 Å, 4 – 1.47 Å, 5 – 1.46 Å, 6 – 1.47 Å, 7 – 1.46 Å, 8 – 1.43 Å, 9 – 1.46 Å, 10 – 1.40 Å, 12 – 1.46 Å. Как видно, самая короткая длина связи присутствует в гептагоне на внутреннем круге, где каркас испытывает наибольшую деформацию. Радиус внутреннего круга составляет 2.03 Å. Наибольшие длины связей находятся в пентагонах внешнего круга, радиус которого составляет 5.86 Å. Углы пирамидализации также различны и определяются положением атома. В частности, в гептагоне расположен наименьший угол, составляющий 4.5 градуса, а наибольший угол – у атомов пентагонов и составляет 13.8 градуса. Таким образом, можно говорить о достаточно высокой химической активности атомов пентагонов даже по сравнению с атомами икосаэдрического фуллерена C_{60} (угол пирамидализации составляет

~ 12 градусов), в результате чего тор C_{120} способен присоединять к себе и атомы других химических элементов.

Поскольку атомы каркаса отличаются неравномерным распределением величины угла пирамидализации, то и распределение объемной плотности электронного заряда также неравномерно. У атомов внутреннего круга (где углы пирамидализации наименьшие) наблюдается недостаток электронного заряда ~ 3.95e (e – заряд электрона), а на атомах пентагонов заряд избыточен ~ 4.03e. На остальных атомах остова величина заряда находится в этих пределах. Дипольный момент у нанотора C_{120} отсутствует.

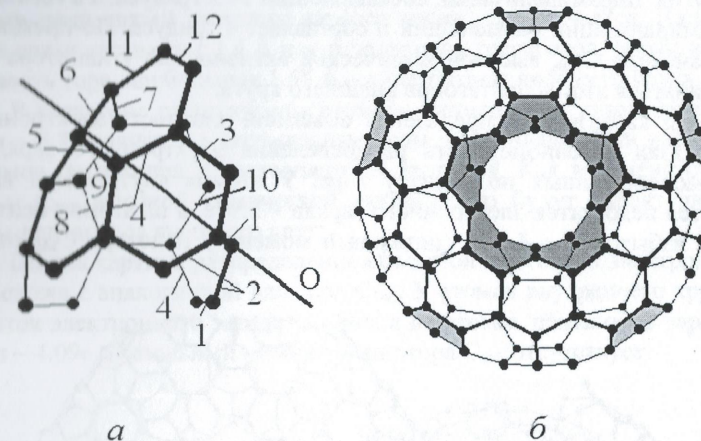


Рис. 3. Нанотор C_{120} : а – базисный сегмент каркаса; б – атомный каркас молекулы [28]

Тороидальная нанотрубка C_{340}

Базисный сегмент тора C_{340} изображен на рис. 4, а, а сама молекула в целом – на рис. 4, б. Различие атомных каркасов наноторов C_{120} и C_{340} проявляется явным образом в способе формирования атомной клетки внутреннего круга гептагонами: у тора C_{120} гептагоны имеют смежное расположение, а у C_{340} они разделены одним гексагоном. Можно предположить, что напряжение внутреннего круга каркаса в этом случае заметно снижается.

Генерирование координат атомного каркаса тороидальной трубки осуществлялось путем преобразования координат базисного сегмента, изображенного на рис. 4, а. Рассмотрим подробнее атомное строение нано-

тора C_{340} . Длины связей базисного сегмента равны: 1 – 1.38 Å, 2 – 1.40 Å, 3 – 1.40 Å, 4 – 1.40 Å, 5 – 1.40 Å, 6 – 1.40 Å, 7 – 1.41 Å, 8 – 1.44 Å, 9 – 1.41 Å, 10 – 1.40 Å, 11 – 1.44 Å, 12 – 1.46 Å, 13 – 1.43 Å, 14 – 1.43 Å, 15 – 1.42 Å, 16 – 1.47 Å, 17 – 1.45 Å. Номера различных длин связей обозначены цифрами на рис. 4, а.

Как и у тора C_{120} , самая короткая длина связи тора C_{340} находится в гептагоне на внутреннем круге. Радиус внутреннего круга составляет 6.09 Å. Наибольшие длины связей находятся в пентагонах внешнего круга, радиус которого составляет 10.68 Å. У атомов пентагонов также максимальный угол пирамидализации, составляющий 14.2 градуса, а в гептагоне угол пирамидализации наименьший и составляет 4 градуса. По-прежнему, как и у нанотора C_{120} , высокой химической активностью у нанотора C_{340} будут отличаться атомы пентагонов внешнего круга.

Анализ характера распределения объемной плотности электронного заряда показал неравномерность распределения электронного заряда у атомов, расположенных по радиусу тора. У атомов внутреннего круга наблюдается недостаток электронного заряда $\sim 3.97e$, а на атомах пентагонов заряд избыточен $\sim 4.08e$. Дипольный момент у нанотора C_{340} отсутствует.

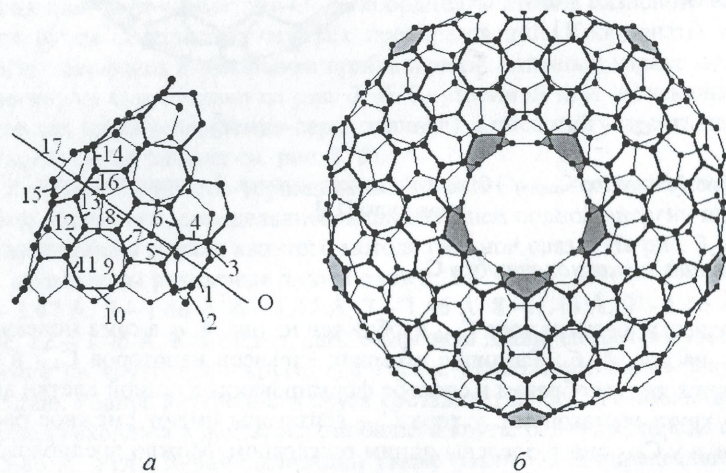


Рис. 4. Нанотор C_{340} : а – базисный сегмент каркаса; б – атомный каркас молекулы [28]

Тороидальная нанотрубка C_{460}

Структурной особенностью атомного каркаса тороидальной трубки C_{460} является тот факт, что радиус внутреннего круга 4.97 и внутренняя часть каркаса образована гептагонами, разделенными шестиугольниками (как и у нанотора C_{340}), а внешний круг значительно превышает по радиусу тор C_{340} : 14.88 Å. Такое увеличение тора по величине внешнего круга обеспечено значительным удалением друг от друга пентагонов. На рис. 5, а представлен базисный сегмент нанотора C_{460} , а на рис. 5, б – структура всего каркаса. Ввиду увеличения числа атомов базисного сегмента число различных длин связей атомного каркаса также увеличивается. Наименьшая длина связи составляет 1.4 Å и наблюдается у гексагонов, образующих поверхность тора, наибольшая 1.55 Å – в пентагонах внешнего круга.

В гептагоне расположены атомы с наименьшим углом пирамидализации – 3.8 градуса, а максимальные углы пирамидализации наблюдаются у атомов пентагонов и составляют 14 градусов. Как и у наноторов C_{120} , C_{340} , у C_{460} высокой химической активностью будут характеризоваться атомы пентагонов внешнего круга.

Общая картина распределения объемной плотности электронного заряда схожа с аналогичной для тора C_{340} . У атомов внутреннего круга – недостаток электронного заряда $\sim 3.96e$, а на атомах пентагонов заряд избыточен $\sim 4.09e$. Дипольный момент у нанотора C_{460} отсутствует.

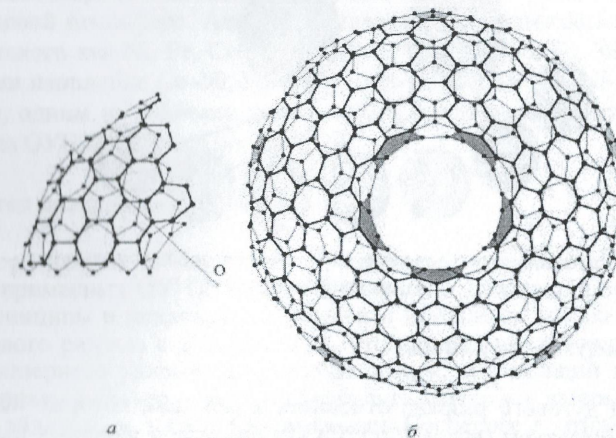


Рис. 5. Нанотор C_{460} : а – базисный сегмент каркаса; б – атомный каркас молекулы

1.2. Технологии получения углеродных нанотрубок

В промышленных масштабах углеродные нанотрубки могут быть получены различными методами, каждый из которых имеет ряд преимуществ и недостатков, приводящих к различным результатам, что предопределяет выбор конкретного способа синтеза углеродных нанотрубок с необходимыми свойствами. Для синтеза тубулярных структур важно установить соотношения между весом и плотностью нанотрубок и их геометрическими характеристиками (внутренний диаметр, внешний диаметр, число слоев). На рис. 6 представлены основные группы современных методов экспериментального получения углеродных тубулярных структур. Рассмотрим подробнее некоторые технологии синтеза.

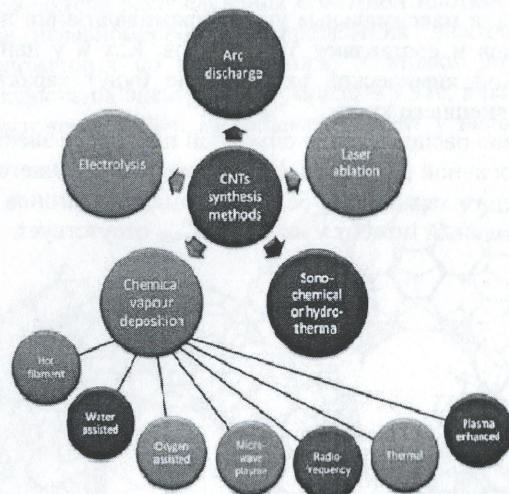


Рис. 6. Классификация существующих способов синтеза углеродных нанотрубок [29]

Метод дугового разряда

Метод дугового разряда относится к методам, которые используют высокие температуры (выше 1700 °C) для синтеза углеродных нанотрубок, что приводит в ряде случаев к выращиванию трубок с некоторыми дефектами. Данная технология различается для синтеза однослойных и многослойных нанотрубок.

Синтез многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ)

В основе данного метода лежит использование дугового разряда постоянного тока между двумя графитовыми электродами диаметром в диапазоне 6–12 мм с водяным охлаждением в камере, заполненной гелием или другим газом при атмосферном давлении. Выбор атмосферы оказывает существенное влияние на конечную морфологию углеродной нанотрубки. В частности, показано, что изменения морфологии нанотрубки будут более заметными при парообразовании структуры в метане, чем в гелии [29].

В работе [30] было установлено, что использование водорода в качестве газовой атмосферы влияет чистота полученных в результате синтеза образцов нанотрубок и способствует тому, что дуговой разряд формирует чистые и длинные многослойные углеродные нанотрубки.

Еще одним способом повышения качества получаемых нанотрубок является проведение синтеза методом дугового разряда в жидком растворе. В частности, нанотрубки высокого качества были получены с помощью метода дугового разряда в жидком азоте [31].

Синтез однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ)

Однослойные углеродные нанотрубки синтезируют методом дугового разряда с использованием катализа переходными металлами. Для синтеза в дуговом разряде обычно используется составной анод в водородной или аргоновой атмосфере. Анод представляет собой сочетание графита и металла, такого как Ni, Fe, Co, Pd, Ag, Pt или смеси Co, Fe, Ni с другими элементами наподобие Co–Ni, Fe–Ni, Fe–Ni, Co–Cu, Ni–Cu, Ni–Ti и т. д. В частности, одним из наиболее используемых катализаторов, стимулирующих синтез ОУНТ, является никель [32].

Метод лазерной абляции

Лазерная абляция – один из наиболее совершенных методов выращивания беспримесных ОУНТ высокого качества. Лежащие в основе этого метода принципы и механизмы аналогичны принципам и механизмам метода дугового разряда с той разницей, что энергия высвобождается в результате лазерного удара в графитовый осадок, содержащий каталитические материалы (обычно никель или кобальт). Почти все лазеры, используемые для абляции, являются неодимовыми. Последнее достижение в этой области – использование ультрафиолетового лазера, предлагающего новый механизм образования углеродных нанотрубок в результате фотохимической абляции [33].

Химическое осаждение из паровой фазы (CCVD)

Каталитическое химическое осаждение из паровой фазы с тепловым либо плазменным усилением – стандартный метод получения УНТ. Наряду с традиционной технологией CVD метода используют такие её разновидности, как метод CVD с водой, кислородом, горячей нитью (HFCVD), микроволновой плазмой (MPECVD) или радиочастотный CVD метод (RF-CVD). Метод CCVD считается экономически устойчивым процессом для производства более чистых нанотрубок в больших масштабах по сравнению с методом лазерной абляции. Главным преимуществом этого метода является удобный контроль за протеканием реакции и высокая чистота полученного материала. Функция катализа в технологии CVD состоит в декомпозиции углеродного источника посредством плазменного излучения – PECVD (либо теплового) с последующим доменообразованием для формирования углеродных нанотрубок. Наиболее часто используемые частицы катализатора – это частицы переходных металлов, таких как Fe, Co или Ni [34]. В ряде случаев используют частицы катализатора, допированные другими металлами, например золотом [35]. Среди углеродных источников наиболее предпочтительными для CVD технологии являются углеводороды, такие как: метан, этан, этилен, ацетилен, ксилол, изобутан или этанол.

Пиролиз жидкости

Процесс пиролиза аэрозолей – это каталитический метод на основе технологии CVD, включающий пиролиз смешанных жидкостных аэрозолей, состоящих из жидкого углеводорода и частиц катализатора. В работе [36] представлена разработка новой технологии химического осаждения из паровой фазы с помощью аэрозолей для синтеза массива вертикально ориентированных углеродных нанотрубок с низким содержанием металлических частиц без вспомогательных материалов и в отсутствии воды за короткое время (20 мин).

Твердотельный пиролиз

В настоящее время твердотельный пиролиз для синтеза УНТ используется не так часто по сравнению с описанными выше технологиями. В некоторых работах показан синтез МУНТ посредством пиролиза серной кислоты, карбонизированной побочными продуктами сахарозы [37]. В этой работе ученые наблюдали наличие серы в частицах катализатора, находящихся внутри нанотрубок, а именно на ее стенках. В работе [38] термиче-

ски разлагали богатые азотом соли железа, ферроцианид железа и мелонат железа в микроволновой печи, которая использовалась для нагрева молибденовой проволоки, покрытой прекурсором и защищенной от окружающей атмосферы. В ходе исследования было установлено, что служащий прекурсором мелонат железа формирует трубчатые углеродные структуры. Полученный результат был достигнут благодаря граффито подобной природе анионов мелоната, содержащихся в мелонате железа. В работе [39] синтезированы прямые УНТ методом термического химического парофазного осаждения путем пиролиза двух смешанных металлических фталоцианинов с определенным количеством серы при температуре 800 – 950 °С.

Плазменный пиролиз

Эта технология представлена научно-исследовательской группой доктора Liu в качестве нового метода массового производства УНТ [40]. С помощью этой технологии были получены УНТ с небольшой долей примесей и высоким выходом с использованием окиси углерода в качестве углеродного источника. Предварительно подготовленная газовая смесь ацетилен/воздух обеспечивает выделение тепла при горении. Пентакарбонил используется в качестве катализатора, а предварительно подготовленная газовая смесь из водорода и гелия действовала как разбавленный и защитный газ.

Органический подход

Впервые подход сверху-вниз был использован для внедрения выращенных методом CVD с плазменным усилением вертикальных УНТ в многоуровневые межкомпонентные соединения в кремниевых интегральных схемах [41]. Позднее в работе [42] авторами была описана технология синтеза УНТ с контролируемой киральностью, которая основана на использовании имеющих форму обруча углеродных макроциклов, то есть небольших фрагментов УНТ, сохраняющих информацию о киральности и диаметре и используемых в качестве шаблонов для синтеза УНТ. Описанная технология заключается в двух основных аспектах: синтез ароматических макроциклических шаблонов и развитие реакции полимеризации для расширения этих шаблонов в более длинные УНТ. Данный подход используется для синтеза нанотрубок *zigzag* и *armchair* различного диаметра, а также киральных нанотрубок с различными углами закручивания спирали.

Глава 2. Механические свойства углеродных нанокластеров

2.1. Механические свойства углеродных нанотрубок с регулярной структурой

Оценка механических свойств углеродных нанотрубок проводится как теоретическими, так и экспериментальными методами. Среди эффективных экспериментальных методик для определения прочностных свойств углеродных нанотрубок можно выделить индентирование иглой атомно-силового микроскопа. В частности, в работе [43] с помощью данной технологии исследовались упругие свойства многослойных УНТ, закрепленных на подложке литографическим способом. Прикладываемая к трубке сила измерялась иглой атомного силового микроскопа на различных расстояниях от точки крепления. В результате исследований было установлено, что значение модуля Юнга для трубок диаметром 26–27 нм составляет 1.28 ± 0.59 ТПа. В работе [44] измерения модуля Юнга многослойных и однослойных УНТ проводились по амплитуде колебаний изолированных трубок, фиксируемой с помощью просвечивающей электронной микроскопии. В ходе эксперимента было выявлено, что среднее значение модуля Юнга многослойных и однослойных УНТ диаметром 1–1.5 нм составляет 1.8 ТПа и 1.25 ТПа соответственно.

Теоретические исследования упругости УНТ проводятся с использованием полуэмпирических методов [45], эмпирических моделей [46], а также метода молекулярной динамики [47–50]. При оценке упругих свойств УНТ важно учитывать такие факторы, как кривизна цилиндрического каркаса трубки, влияние краевых эффектов, а также киральность трубки, ее диаметр и длина. Важная роль при оценке упругости УНТ отводится и особенностям электронной структуры трубок. Основными характеристиками, определяющими упругие свойства УНТ, наряду с модулем Юнга являются коэффициент Пуассона и модуль кручения.

Учет вышеперечисленных факторов, являющихся ключевыми при изучении упругих свойств однослойных УНТ, возможен в случае использования квантовой модели для теоретического исследования. В частности, с помощью квантовой модели сильной связи [51] изучены упругие свойства тонких однослойных УНТ типа *zigzag* и *armchair* с соотношением диаметра d и длины L трубок $d/L = 0.17 \dots 0.42$. Длина исследуемых трубок варьировалась в диапазоне от $2d$ до $3 - 4d$. При расчете параметров упругости исследуемых трубок исследовалась их зависимость от геометрических размеров, а также влияние регбридизации σ - и π - электронов каркаса и неспаренных электронов открытых концов на механические свойства УНТ.

Определение модулей упругости УНТ по квантовой модели осуществлялось по следующей схеме.

1) На первом этапе исследования происходил расчет длины L и полной энергии трубки заданной киральности в исходном недеформированном состоянии. В этом состоянии длины связей у трубки неодинаковы, поскольку для тонких трубок большая кривизна поверхности может привести к отклонению от исходной топологии графитового слоя.

2) На втором этапе происходил расчет модуля Юнга и коэффициента Пуассона. Длина нанотрубки изменяется либо в сторону увеличения, либо в сторону уменьшения и далее фиксируется. После этого атомная структура трубки повторно оптимизируется и вычисляется энергия УНТ в деформированном состоянии. Модуль Юнга определяется из соотношения

$$Y = \frac{F \cdot L}{S \cdot \Delta L}, \quad (1)$$

где ΔL – удлинение трубки, а F – сила, необходимая для деформации трубки, S – площадь поперечного сечения кольца шириной 3.4 Å, которое содержит периметр нанотрубки. Сила F рассчитывается по формуле

$$F = \frac{2\Delta E}{\Delta L}, \quad (2)$$

где ΔE – энергия упругой деформации (сжатия либо растяжения). С точки зрения особенностей строения атомного остова тубулярных структур более корректным является использование вместо площади кольца – основания нанотрубки – ее периметр. Тогда расчет соответствующего псевдомодуля Юнга будет осуществляться по формуле

$$Y_P = \frac{F \cdot L}{P \cdot \Delta L}, \quad (3)$$

где P – периметр нанотрубки.

Коэффициент Пуассона вычисляется на основе имеющихся данных о деформации (либо растяжении, либо сжатии)

$$\mu = -\frac{\Delta R}{R} \cdot \frac{L}{\Delta L}, \quad (4)$$

где ΔR —изменение радиуса при деформации, а R — радиус нанотрубки в недеформированном состоянии.

3) На третьем этапе исследования происходил расчет модуля кручения УНТ. Закручивание каждого слоя атомов каркаса происходило относительно основания трубки на некоторый угол, пропорциональный расстоянию до основания. При этом длина трубки остается фиксированной, а значит, это упругая деформация. Далее осуществляется оптимизация атомной структуры закрученной нанотрубки и происходит расчет энергии кручения ΔE и модуля кручения по формуле

$$f_{\Delta E} = \frac{2\Delta E}{\varphi^2}, \quad (5)$$

где φ — угол поворота концов трубки относительно друг друга.

Расчет модуля кручения может также осуществляться по известной формуле классической механики с помощью модуля Юнга и коэффициента Пуассона

$$f_{\tau} = \frac{\pi Y}{4(1+\mu)L} \left[\left(R + \frac{t}{2} \right)^4 - \left(R - \frac{t}{2} \right)^4 \right], \quad (6)$$

где R — радиус нанотрубки, t — толщина стенки цилиндра.

Изменение модуля Юнга Y и псевдомодуля Юнга Y_p с увеличением длины трубок *zigzag* (10, 0) диаметром $d=7.92 \text{ \AA}$ и *armchair* (5, 5) диаметром $d=6.85 \text{ \AA}$ представлено на рис. 7 и рис. 8. Как видно из представленных зависимостей, с ростом длины трубок наблюдается увеличение параметра упругости нанотрубок различной киральности.

Размерный эффект характерен и для другого параметра упругости нанотрубок *zigzag* и *armchair* — модуля кручения. Изменение модуля кручения с увеличением длины трубок и их диаметра отображено на рис. 9 и рис. 10 соответственно. Как видно из представленных на рисунках зависимостей, для трубок разной киральности наблюдается тенденция к уменьшению модуля кручения трубок с ростом длины и увеличению с ростом диаметра.

Отметим, для трубок *zigzag* (10,0) наблюдается незначительное увеличение от 0.423 до 0.438, для трубок *armchair* величина коэффициента меняется в пределах 0.45 ± 0.0003 .

Таким образом, подводя итоги изучения влияния геометрических параметров нанотрубок на их механические свойства, можно выделить следующие закономерности:

1) псевдомодуль Юнга и классический модуль Юнга нанотрубок с киральностью *zigzag* и *armchair* увеличиваются с ростом диаметра. Насыщение характеристики достигают при величине диаметра 8 – 9 \AA , стремясь к значениям 0.75 – 0.8 ТПа и 0.25 – 0.3 ТПа соответственно;

2) коэффициент Пуассона углеродных нанотрубок *zigzag* и *armchair* при изменении их геометрических параметров меняется незначительно и составляет 0.43 для типа *zigzag* и 0.45 для типа *armchair*;

3) модуль кручения углеродных нанотрубок обоих типов киральностей возрастает с увеличением диаметра и снижается с ростом длины. Насыщение характеристика достигает после превышения длины значения 24–25 \AA ;

4) существует соотношение между диаметром и длиной, а именно $d/L \sim 0.3$, при котором модули Юнга и кручения нанотрубок обоих типов киральностей стремятся к насыщению;

5) наибольшая жесткость характерна для нанотрубок длиной более 2.5 нм и толщиной не более 1 нм в диаметре.

2.2. Механические свойства углеродных нанотрубок с нерегулярной структурой

Трубки стручкового типа

Наряду с углеродными нанотрубками, обладающими регулярной структурой, предметом интенсивных исследований с целью расширения границ потенциального применения является изучение механических свойств нанотрубок с нерегулярной структурой. Нерегулярность структур может быть обусловлена изменением топологии атомного каркаса трубки вдоль ее оси [52], краевыми эффектами [53], а также наличием дефектов атомного остова, такими как поворот С-С связи на 90° [54], элиминирование атомов углерода [54], допирование структуры атомами других химических элементов [54] и деформацией [45]. Причинами деформаций могут быть различные виды механической нагрузки — растяжение, сжатие, прогиб, закручивание [51], наличие внутренних перемычек, а также заполнение внутренней полости трубки молекулами фуллеренов. Последняя структурная модификация получила название нанотрубки стручкового типа.

Теоретические исследования углеродных нанотрубок с нерегулярной структурой осуществляются с помощью полужемпирических и молекулярно-механических моделей. Одна из таких оригинальных молекулярно-механических моделей углеродных нанотрубок представлена в работе [55].

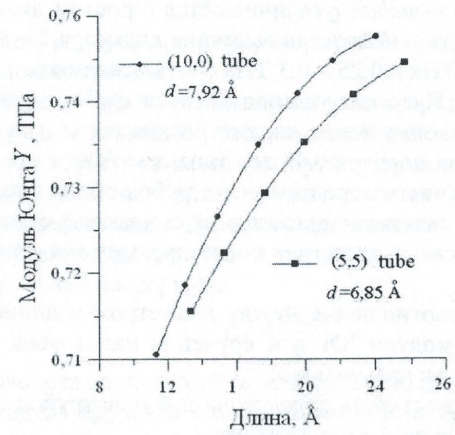


Рис. 7. Зависимость модуля Юнга УНТ zigzag (10, 0) и armchair (5, 5) от длины [51]

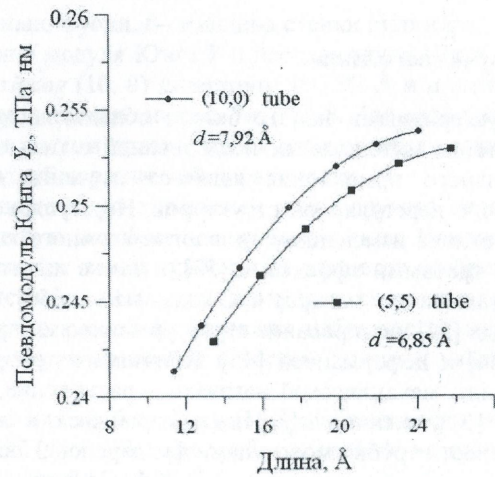


Рис. 8. Зависимость псевдомодуля Юнга УНТ zigzag (10, 0) и armchair (5, 5) от длины [51]

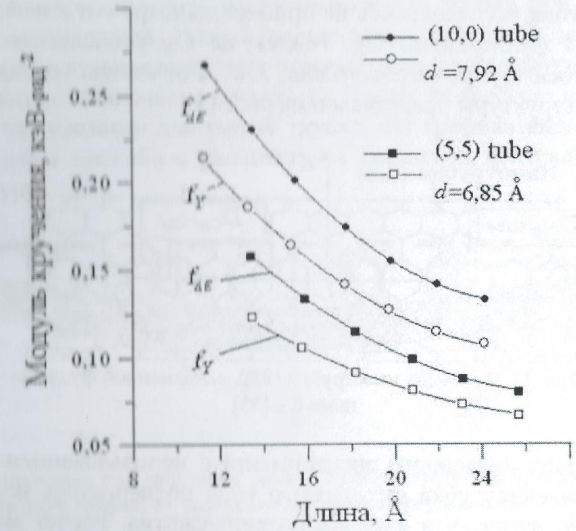


Рис. 9. Зависимость модуля кручения Юнга УНТ zigzag (10, 0) и armchair (5, 5) от длины [51]

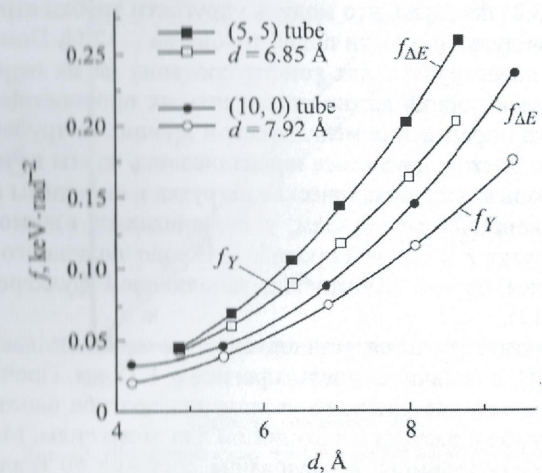


Рис. 10. Зависимость модуля кручения Юнга УНТ zigzag (10, 0) и armchair (5, 5) от диаметра [51]

В указанной работе механические свойства углеродных нанотрубок стручкового типа исследовались на примере нанотрубки *armchair* (8,8), заполненной 34 фуллеренами C_{20} . Молекулы C_{20} располагались с шагом 6.32 Å вдоль оси трубки на расстоянии 3.45 Å от стенок трубки. Фрагмент исследуемой структуры представлен на рис. 11.

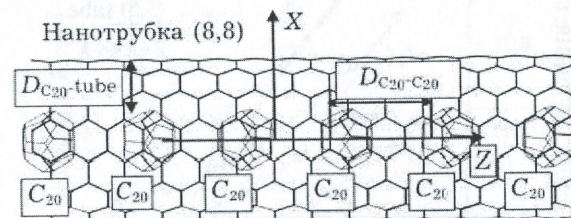


Рис. 11. Фрагмент нанотрубки (8,8), заполненной фуллеренами C_{20} [55]

В рамках численного эксперимента с использованием молекулярной механики нанотрубки стручкового типа подвергались испытанию на механическую нагрузку в виде растяжения/сжатия. Расчет модуля Юнга для трубок данного типа осуществлялся в соответствии с алгоритмом, описанным выше. Результаты численного эксперимента позволили установить, что модуль Юнга трубки стручкового типа $34C_{20}@ (8,8)$ из 3752 атомов составляет 0.93 ТПа. Сравнение с результатами расчета модуля Юнга полый трубки (8,8) показало, что модуль упругости трубки стручкового типа превышает модуль упругости полый трубки на 12%. Помимо упругих характеристик наностручков для конструирования на их основе элементной базы наноэлектроники важно определить их прочностные характеристики. Методика определения механической прочности трубок заключается в следующем. Между двух стоек подвешивались жгуты из нанотрубок, к которым прикладывалась механическая нагрузка в виде иглы атомного силового микроскопа. Таким образом, устанавливалась взаимосвязь между величиной нагрузки F и стрелой прогиба δ . В ходе численного эксперимента осуществлялся прогиб нанотрубки, заполненной фуллеренами, на 35 градусов (рис. 12).

В результате расчетов установлено, что прикладываемая сила составляла 4.46 нН, а величина стрелы прогиба – 1.75 нм. Прочность трубки исследовалась путем постепенного увеличения прогиба нанотрубки на величину угла изгиба и расчета необходимой для этого силы. Максимальный изгиб в рамках проводимого исследования составил 40 градусов. В ходе численного эксперимента концы нанотрубок, удерживающие ее на опорах, жестко фиксировались. Необходимая для прогиба сила рассчитывалась с

помощью энергии деформации по формуле $\Delta E = F\Delta L/2$, где ΔL – изменение длины, которое характеризует растяжение/сжатие трубки при изгибе. Изменение деформирующей силы с увеличением смещения центрального фрагмента трубки стручкового типа относительно ее недеформированного состояния проиллюстрировано на рис. 13. Также на графике представлена аналогичная зависимость для полый трубки. Из графика видно линейное возрастание силы прогиба с увеличением смещения центрального фрагмента структуры.

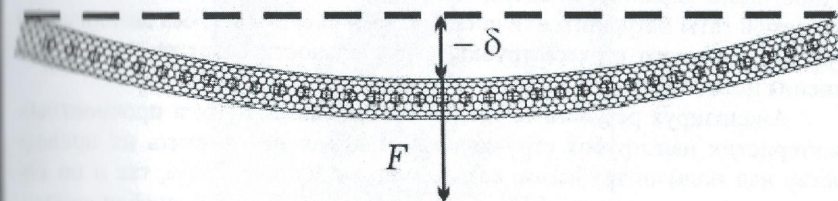


Рис. 12. Моделирование под действием силы F прогиба трубки (8,8) стручкового типа, закрепленной на двух опорах; δ – смещение от положения равновесия [55]

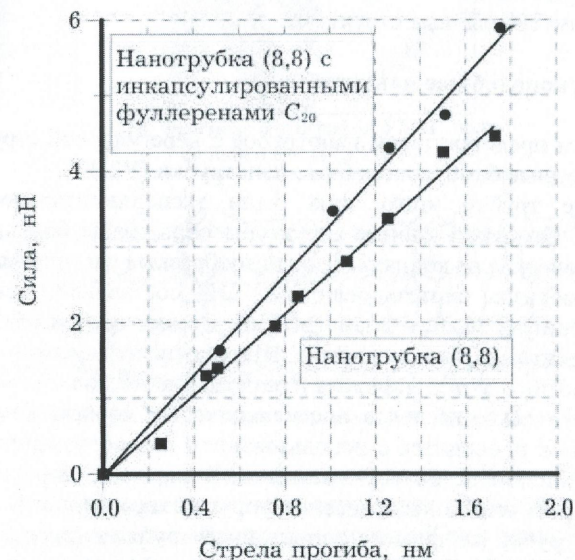


Рис. 13. Изменение силы прогиба полый нанотрубки и трубки стручкового типа с увеличением стрелы прогиба [55]

Для удобства оценки прочности нанотрубки введен коэффициент $k=F/\delta$, размерность которого Н/м совпадает с размерностью коэффициента жесткости в законе Гука. Из графика на рис. 12 видно, что для полой нанотрубки $k=2.8$ Н/м, а для трубки, заполненной фуллеренами C_{20} , $k=3.4$ Н/м. Введенный прочностной коэффициент может рассматриваться в качестве форм-фактора наноструктуры, поскольку определяется модулем Юнга, длиной и моментом инерции поперечного сечения трубки [55]. Предложенный коэффициент имеет ряд преимуществ по сравнению с другими прочностными характеристиками, поскольку для его расчета необходимы лишь результаты натурного или численного эксперимента, без детализации структуры атомного каркаса трубки, ее киральности, а также способа заполнения полости трубки.

Анализируя результаты численной оценки упругих и прочностных характеристик нанотрубок стручкового типа, можно отметить их превосходство над полыми трубками, как по модулю Юнга на 12%, так и по коэффициенту прочности на 21%. Еще одной характерной особенностью, присущей трубкам стручкового типа, является их тенденция быть прямыми. Указанные особенности наностручков делают их перспективным материалом для применения в зондовой микроскопии и электронике, где требуются жесткие тубулярные структуры.

Бамбукоподобные нанотрубки

Другим представителем нанотрубок с нерегулярной структурой являются углеродные бамбукоподобные нанотрубки (УБНТ).

Впервые трубки этого типа были экспериментально получены Y. Saito [56]. Бамбукоподобные структуры образованы большим количеством полых ячеек, а на концах имеют иглообразные частицы металла (рис. 14). Первые образцы синтезированных УБНТ составляли несколько микрометров в длину и 30 нм в диаметре [56]. Стенки трубки образованы несколькими десятками слоев графита. Широко используемые для синтеза УБНТ технологии – метод пиролиза и разложение метана.

Теоретическое исследование механических свойств бамбукоподобных нанотрубок проводится с использованием как полуэмпирических, так и молекулярно-механических моделей. В частности, в работе [57] проводилось теоретическое исследование упругих характеристик бамбукоподобных нанотрубок на примере однослойной трубки с внутренними перегородками. В рамках данного исследования рассматривалось несколько моделей УБНТ – нанотрубки (5,5) и (10, 10) с количеством внутренних перегородок от 1 до 3. Бамбукоподобные структуры моделировались путем вне-

дрения в полую нанотрубку перегородок, соединяемых химическими связями с внутренней поверхностью трубки (рис. 15). В качестве таких перегородок используют фрагмент фуллерена. Для модели трубки (5, 5) использовался фрагмент фуллерена C_{36} , для трубки (10, 10) – фрагмент фуллерена C_{240} . Исследовались зависимости модулей Юнга и кручения УБНТ от количества внутренних перегородок в их каркасе. Расчет указанных характеристик проводился по той же схеме, как и в описанном в п. 2.1 случае.



Рис. 14. Фрагмент фотографии УБНТ, полученной в СФ ИРЭ РАН

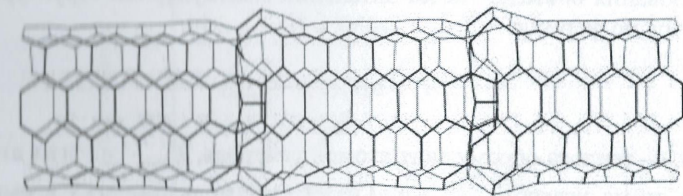


Рис. 15. Атомная структура УБНТ с двумя перегородками: $R = 0.337$ нм, $L = 34.62$ Å [57]

График, иллюстрирующий изменение модуля Юнга бамбукоподобных нанотрубок с увеличением числа перегородок, представлен на рис. 16. Кружками на графике отмечена кривая модуля Юнга тонкой трубки диаметром 0.7 нм, треугольниками – кривая для трубки диаметром 1.37 нм. Из графика видно, что с ростом количества перегородок модуль Юнга увеличивается для трубок обоих диаметров.

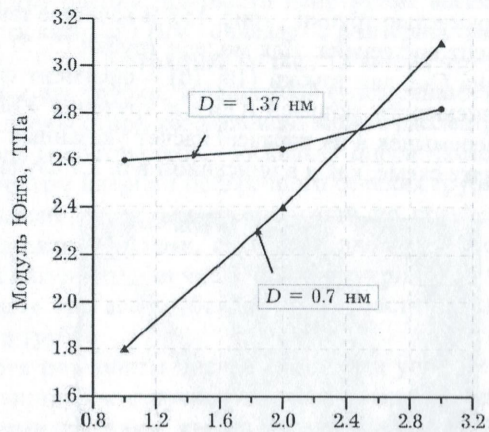


Рис. 16. Зависимость модуля Юнга УБНТ от количества перемычек [57]

Зависимость модуля кручения УБНТ от числа перемычек в атомном каркасе структуры представлена на рис. 17, где видно, что увеличение количества перемычек в УБНТ сопровождается ростом модуля кручения независимо от диаметра трубки.

Наряду с определением прочностных характеристик бамбукоподобных углеродных наноструктур важно проводить оценку их стабильности. Критерием стабильности углеродных структур является величина энтальпии образования объекта. Расчет энтальпии молекулярной структуры осуществляется по формуле

$$\Delta H_f^0 = \Delta H_f^0(C)n - E_{atom}, \quad (7)$$

где $\Delta H_f^0(C)$ – теплота образования атомов углерода, E_{atom} – энергия атомизации. Для атома углерода $\Delta H_f^0(C) = 170,89$ ккал/моль. Энергия атомизации находится по формуле

$$E_{atom} = E_c n - E_{tot}, \quad (8)$$

где E_c – энергия атома углерода, E_{tot} – полная энергия молекулы.

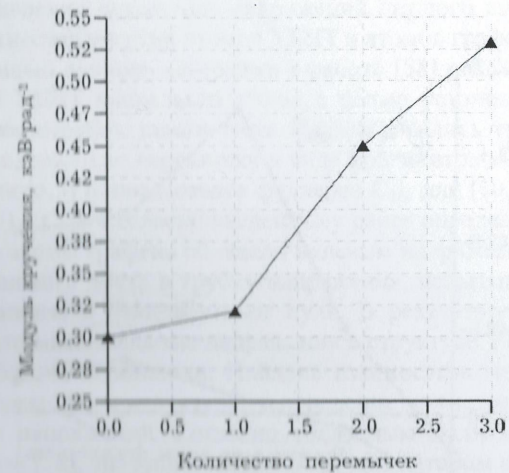


Рис. 17. Зависимость модуля кручения УБНТ от количества перемычек [57]

Для УБНТ установлена зависимость энтальпии образования и энергии, приходящейся на атом, от количества перемычек в атомном каркасе (рис. 18 и рис. 19). Для сравнения на графике представлено значение энтальпии фуллерена C_{60} , обладающего высокой стабильностью атомного строения.

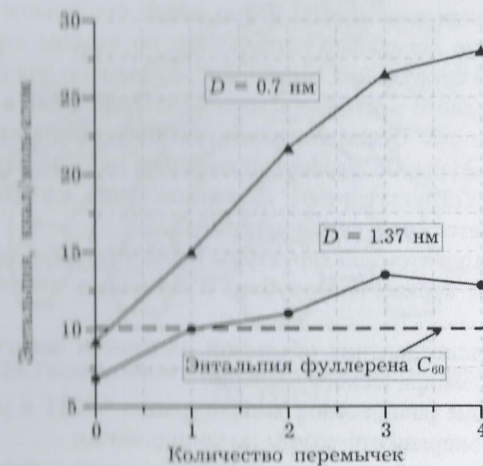


Рис. 18. Зависимость энтальпии УБНТ от количества перемычек в каркасе [57]

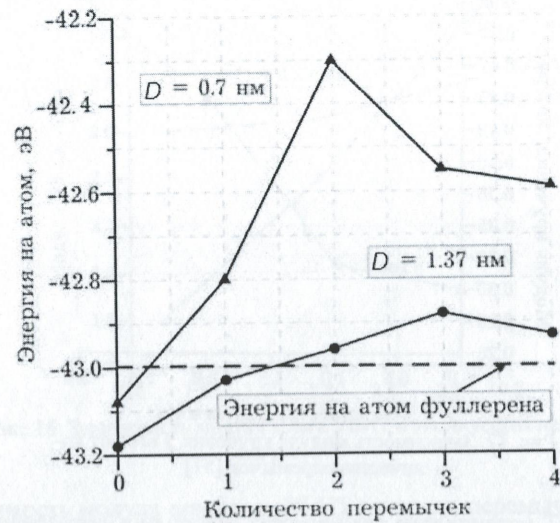


Рис. 19. Зависимость энергии на атом УБНТ от количества перемычек в каркасе [57]

Из приведенных графиков видно, что бамбукоподобные нанотрубки диаметром 1 нм и более обладают наибольшей стабильностью. Еще одним аргументом, свидетельствующим о высокой стабильности УБНТ, является распределение локальных напряжений по атомам структуры [58]. Понятие локального напряжения атомной сетки введено для прогнозирования областей возможного места разрыва химических связей в наноструктурах. Под напряжением будем понимать разницу объемных плотностей энергии атома структуры, подвергнутой внешним испытаниям, и исходной недеформированной структуры [59]. Для нахождения локальных напряжений УБНТ применяется следующий алгоритм:

- 1) оптимизация атомной структуры плоского графенового листа, и которого образован каркас нанотрубки, с помощью квантового метода сильной связи;
- 2) расчет распределения объемной плотности энергии по атомам трубки с помощью эмпирического подхода;
- 3) нахождение равновесной конфигурации УБНТ в результате минимизации полной энергии структуры по координатам;
- 4) расчет объемной плотности энергии каждого атома образованно бамбукообразной структуры;

5) вычисление локальных напряжений каждого атома по разнице объемных плотностей энергии атомов УБНТ и атомов графенового листа.

С помощью данного алгоритма в работе [58] рассчитаны напряжения на атомах УБНТ нескольких типов с целью установления критерия стабильности нанотрубок такого типа. Рассматривались трубки (5,5), (10,0) и (15,15), содержащие перемычки в виде фрагментов молекул фуллеренов. Для трубки (5,5) использовался фуллерен C_{36} , для (10,0) – фуллерен C_{240} , для (15,15) – C_{540} . Согласно введенному ранее определению локального напряжения атомы графена обладали нулевым напряжением. При сворачивании графенового листа в трубку напряжения, испытываемые атомами структуры, становятся отличными от нуля. В результате расчетов было установлено, что максимальные напряжения в структуре УБНТ приходятся на атомы в области перемычки. Найдена взаимосвязь между диаметром трубок и напряжением в структуре: уменьшение диаметра приводит к росту локальных напряжений. Согласно численным экспериментам, проведенным в работе [58], значение напряжения, при котором атомный каркас УБНТ теряет свою стабильность, составляет ~ 13 ГПа. Бамбукоподобной нанотрубкой, характеризующейся равномерным распределением напряжений в области перемычки, является трубка (15, 15) диаметром ~ 2 нм. Значения напряжений на атомах перемычки такой трубки представлены на рис. 20. Из рисунка видно, что максимальные напряжения в области перемычки достигают $\sim 4\text{--}5$ ГПа.

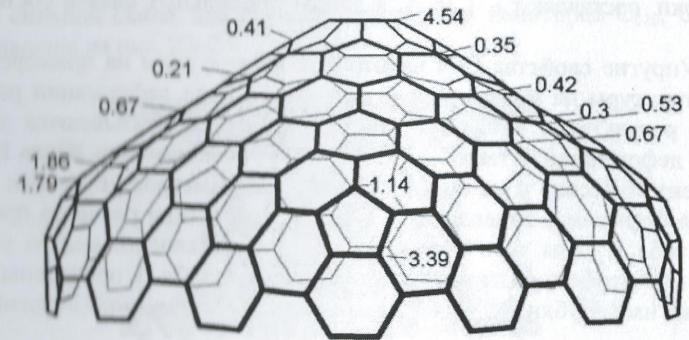


Рис. 20. Распределение напряжений по атомам перемычки трубки (15, 15) [58]

2.3. Механические свойства углеродных нанотрубок, допированных атомами азота

Из экспериментальных данных, полученных методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии, известно, что в процессе синтеза углеродных нанотрубок в их структуре могут образовываться различные дефекты: дефект изомеризации Стоуна–Велса; ad-dimer дефект, обусловленный внедрением в атомную клетку трубки двух дополнительных атомов углерода; дефекты, вызванные насыщением углеродных связей группами Н и ОН; дефекты, обусловленные адсорбцией молекул N, O₂ и NO₂ поверхностью нанотрубки. Дефекты атомного строения нанотрубок, вызванные допированием их структуры атомами азота и бора, обуславливают широкие перспективы использования азото-углеродных и боро-углеродных трубок в качестве нанополупроводников *n*- и *p*-типа соответственно. Для конструирования электронных устройств на основе допированных атомами бора и азота углеродных нанотрубок необходимо изучить особенности их атомного строения и механические свойства. Результаты теоретического исследования атомной структуры и упругих свойств однослойных нанотрубок, содержащих C-N связь, представлены в работе [60].

Атомное строение C-N нанотрубок практически идентично строению каркаса бездефектных углеродных трубок той же киральности. Отличие заключается в том, что кольцо гексагонов с атомами азота имеет несколько меньший диаметр. Длины C-N связей, расположенных под углом к оси трубки, составляют ~ 1.36 Å, а длины продольных связей составляют 1.33 Å.

Упругие свойства C-N нанотрубок исследуются на примере испытаний структуры на механическую нагрузку в виде деформации растяжения. По результатам численных экспериментов рассчитываются энергия упругой деформации, а также модуль Юнга Y , псевдомодуль Юнга Y_p и коэффициент Пуассона μ на ее основе. Расчет параметров упругости происходил по формулам, приведенным в п. 2.1. Результаты расчетов представлены в табл. 1. Для того чтобы провести качественный анализ упругих свойств нанотрубок, содержащих атомы азота, в табл. 1 приведены характеристики нанотрубки C₉₆, не содержащей дефекты атомного строения.

Таблица
Упругие характеристики C-N нанотрубок

Тип трубки	Y , ТПа	Y_p , ТПа	μ
C ₉₆	1.081	0.368	0.484
C ₉₀ N ₆	0.838	0.284	0.505
C ₈₄ N ₁₂	0.951	0.323	0.828

Из табл. 1 видно, что с внедрением азота в атомную клетку упругость углеродных нанотрубок остается высокой, меняясь в незначительных пределах. Модуль Юнга C-N нанотрубок составляет 90% от модуля Юнга бездефектных углеродных нанотрубок. Коэффициент Пуассона трубки, допированной азотом, увеличивается.

2.4. Механические свойства тороидальных углеродных нанотрубок

Для расширения границ применимости тороидальных углеродных нанотрубок необходимо, прежде всего, произвести оценку энергетической стабильности структур данного типа и их прочностных характеристик. Подобная оценка была проведена в работах [28,61]. В работе [28] прочностные характеристики углеродных наноторов изучались на примере поведения миниатюрных наноторов при деформации в режиме реального времени. Предметом изучения являлся процесс осевого сжатия. Деформация исследуемых торов осуществлялась со скоростью 20 м/с вдоль оси Z (рис. 1). В качестве прикладываемой нагрузки рассматривалось давление, оказываемое графеновой пластиной, которая приближалась к нанотору со скоростью 20 м/с. В ходе данного исследования углеродные тороидальные трубки подвергались продольному сжатию на 1–5%. На каждом этапе деформации фиксировались значения прикладываемой к объекту сжимающей силы. Результаты расчетов этой величины, выполненных с помощью метода сильной связи, для случаев деформации наноторов C₁₂₀, C₃₄₀, C₄₆₀ представлены на рис. 22–24.

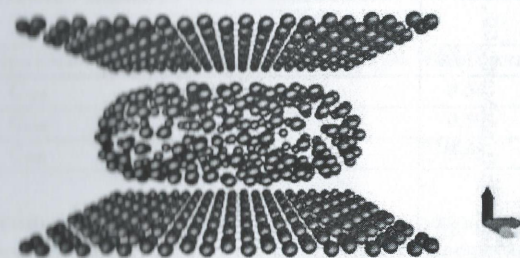


Рис. 21. Схема сжатия углеродного нанотора [28]

Из приведенных графиков видно, что по мере деформации C₁₂₀ сжимающая тор сила монотонно увеличивается, приближаясь к насыщению вблизи значения 120 нН. При деформациях углеродных наноторов C₃₄₀ и C₄₆₀ наблюдается схожая картина. Для тора C₃₄₀ деформирующая сила с ро-

стом величины сжатия структуры линейно возрастает, а при сжатии структуры на 3% наблюдается небольшой спад характеристики, далее практически не меняющейся. Сила, деформирующая нанотор C_{460} , стремительно растет при сжатии объекта на 1–2%, а при последующей деформации (3–5%) меняется в незначительных пределах (160–180 нН).

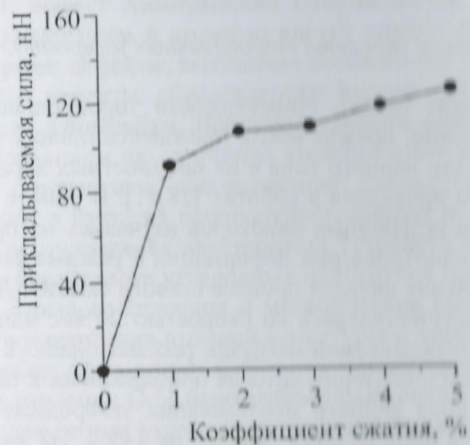


Рис. 22. Зависимость деформирующей силы от величины осевого сжатия нанотора C_{120} [28]

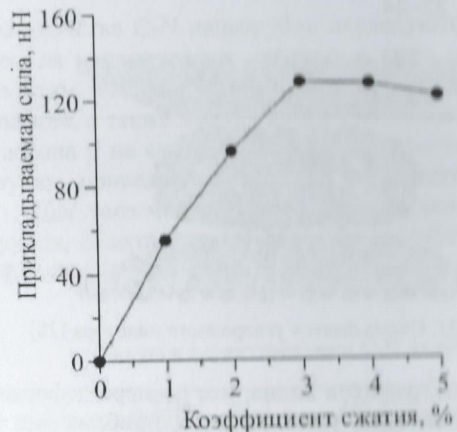


Рис. 23. Зависимость деформирующей силы от величины осевого сжатия нанотора C_{340} [28]

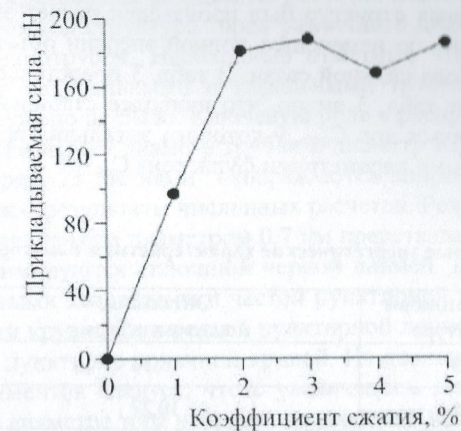


Рис. 24. Зависимость деформирующей силы от величины осевого сжатия нанотора C_{460} [28]

Для количественной оценки механических свойств миниатюрных углеродных тороидальных структур был рассчитан модуль Юнга сжатия с помощью алгоритма, подробно описанного в п. 2.1. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Рассчитанные значения модуля Юнга сжатия для наноторов

Структура нанотора	Модуль Юнга сжатия, ТПа
C_{120}	0.54
C_{340}	0.59
C_{460}	0.65

Из приведенных данных в табл. 2 можно заключить, что наибольшим модулем упругости обладает нанотор C_{460} . Порядок рассчитанных величин модуля сжатия позволяет сделать вывод о том, что тороидальные наноструктуры обладают высокими прочностными свойствами, сопоставимыми с прочностными свойствами углеродных нанотрубок [51]. Следовательно, этот углеродный материал можно рассматриваться в качестве основного материала для элементной базы современной электроники.

Для количественной оценки термодинамической стабильности миниатюрных тороидальных структур был произведен расчет энтальпии реакции их формирования по изменению полной энергии объекта, рассчитанной с помощью метода сильной связи. В табл. 3 представлены результаты расчетов. Из данных табл. 3 видно, что наиболее стабильной структурой будет характеризоваться тор C_{340} , у которого энтальпия практически совпадает с аналогичными параметрами фуллерена C_{60} .

Таблица 3.

Некоторые энергетические характеристики наноторов

Кол-во атомов в структуре	Энтальпия, ккал·моль/атом
120	13,38
340	10,22
460	34,63

Прогнозированию энергетической устойчивости углеродных тороидальных трубок с геометрическими параметрами, соответствующими параметрам структур, синтезируемых на практике, посвящена работа [61]. С целью прогнозирования возможных стабильных наноторов в работе проводилось исследование ряда тороидальных структур диаметром от 3 до 20 нм, образованных однослойными некиральными и киральными нанотрубками с диаметрами 0.7, 1, 1.5 и 2 нм. Использовался метод молекулярной динамики с применением модифицированного потенциала Бреннера для исследования атомной структуры наноторов [62] и оригинальный метод прогнозирования стабильности, базирующийся на сканировании карты локальных напряжений атомной сетки [59].

Экспериментально киральность тороидальных структур не определялась, поэтому для каждого тора рассматривались три типа нанотрубок — *armchair*, *zigzag* и киральные, соответствующие приблизительно диаметру 0.7, 1, 1.5 и 2 нм. Структурные модели наноторов были получены в результате изгиба нанотрубки соответствующей конфигурации и соединения её концов. Конфигурация, отвечающая равновесному состоянию, определялась путем минимизации полной энергии тора по координатам всех атомов. Для количественной оценки энергетической стабильности торов рассчитывалось поле локальных напряжений атомной сетки согласно методике, описанной в работе [59].

Результаты расчетов распределения локальных напряжений по атомам исследуемых тороидальных объектов показали, что максимальное напря-

жение определяется диаметром трубок, образующих тор, и диаметром тора. На рис. 25 представлены результаты расчетов максимального атомного напряжения в атомной структуре торов различного диаметра и разных образующих его нанотрубок. Необходимо отметить, что принципиальных различий между некиральными и киральными трубками, образующими наноторы, обнаружено не было. Ключевую роль в распределении напряжений атомной сетки играет диаметр трубки и диаметр тора, а именно их соотношение. На рис. 25 линиями отображаются аппроксимирующие кривые, а символами — результаты численных расчетов. Результаты численных экспериментов для трубок диаметром 0.7 нм представлены черными кружками и аппроксимируются сплошной черной линией. Для трубок диаметром 1 нм — пустыми квадратами и частой пунктирной кривой, для трубок 1.5 нм — пустыми кружками и редкой пунктирной линией, для трубок 2 нм — крестиками и пунктирно-точечной кривой. Из данных проведенных численных экспериментов следует, что с увеличением диаметра трубки при фиксированном диаметре тора напряжение атомного каркаса возрастает.

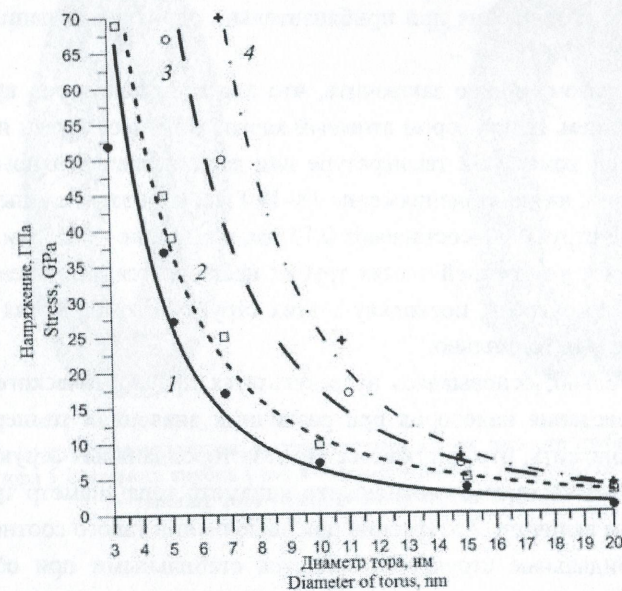


Рис. 25. Зависимость максимального атомного напряжения от диаметра тора при различных значениях диаметра нанотрубки: 1 — 0.7 нм, 2 — 1 нм, 3 — 1.5 нм, 4 — 2 нм [61]

Общим в характеристиках, приведенных на рис. 24, является выявленная аналитическая зависимость напряжения от диаметра тора для всех типов трубок. Эта зависимость может быть представлена в виде выражения $\ln(P) = B \cdot \ln(D) + A$, где P – напряжение, а D – диаметр. Константы A и B определяются соотношением диаметров тора и трубки.

Для вынесения окончательного заключения относительно стабильности тора в работе [61] была проведена серия численных экспериментов при различных значениях температуры. По итогам проведения экспериментов было установлено, что критическим значением напряжения в атомной сетке тора является значение ~ 18 – 19 ГПа. В случае превышения этого значения нанотор становится нестабильной структурой, которая разрушается уже при температуре выше 300 – 400 К. На рис. 26 представлены результаты численного прогнозирования стабильности наноторов с различным диаметром образующих его нанотрубок. Приведены структуры разной топологии в моменты разрушения при приблизительно одинаковом напряжении атомной сетки ~ 37 ГПа.

Таким образом, можно заключить, что для всех наноторов критическим напряжением, при котором атомный каркас тора нестабилен и разрушается уже при комнатной температуре или даже незначительном внешнем воздействии, является напряжение 18 – 19 ГПа. При этом длины связей внешней части структуры составляют 0.17 нм, внутренне – 0.13 нм. Именно на внешней и внутренней частях трубки наблюдается разрушение С-С связей в первую очередь, поскольку в этих структурных областях напряжение на атомах максимально.

Следовательно, основываясь на результатах прогностического моделирования поведения наноторов при различных значениях температуры, можно предположить, что в процессе синтеза тороидальных структур будут образовываться торы с соотношением «диаметр тора/диаметр трубки», превышающим величину 7.5 . Именно при выполнении такого соотношения и выше тороидальные структуры остаются стабильными при обычных условиях.

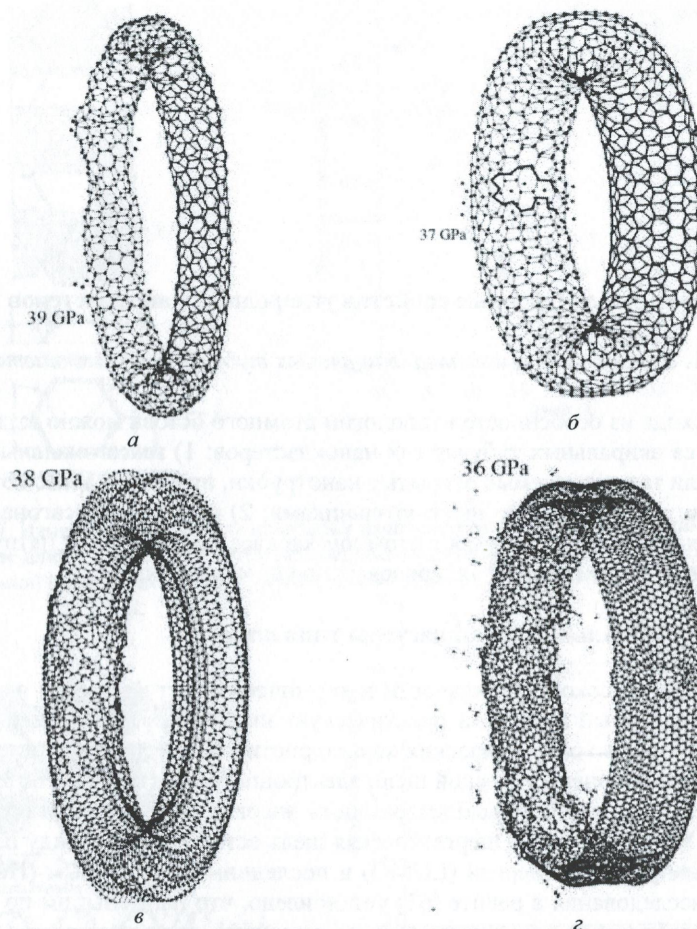


Рис. 26. Разрушение наноторов: *а* – диаметр тора 4.8 нм, диаметр трубки 0.7 нм; *б* – диаметр тора 5.1 , диаметр трубки 1 нм; *в* – диаметр тора 8.1 нм, диаметр трубки 1.5 нм; *г* – диаметр тора 10 нм, диаметр трубки 2 нм [61]

Глава 3. Электронные свойства углеродных нанокластеров

3.1. Электронные свойства акиральных тубулярных нанокластеров

Исходя из особенностей топологии атомного остова можно выделить два класса акиральных тубулярных нанокластеров: 1) гексагональные кластеры, или так называемые открытые нанотрубки, атомный каркас которых образован исключительно шестиугольниками; 2) пентагон-гексагональные – закрытые трубки, у которых в атомном каркасе присутствуют пятиугольники вследствие наличия фуллереновых шапочек на концах.

Гексагональные нанокластеры типа *armchair*

Ввиду высокой стабильности и термической устойчивости атомной структуры особый интерес и практическую значимость представляет изучение электронно-энергетических характеристик тонких трубок: потенциала ионизации и энергетической щели электронного спектра. Под потенциалом ионизации подразумевается разность энергии электрона в вакууме и энергии НОМО-уровня. Энергетическая щель есть разность между первым вакантным уровнем энергии (LUMO) и последним заполненным (НОМО). В ходе исследования в работе [63] установлено, что наименьшим по числу атомов стабильным кластером является структура, представляющая собой кольцо из гексагонов. На рис. 27 и рис. 28 изображены зависимости потенциала ионизации нанокластеров (3,3) и (12,12) от длины структуры. Нарастание каркаса осуществлялось двумя способами: нитями из атомов углерода, как показано на рис. 27, а и рис. 28, а, и целыми фрагментами – такими же гексагональными кольцами (секции 1,2,3 на рис. 27, а и рис. 28, а). Из представленных графиков видно, что в обоих случаях наблюдается осциллирующий характер изменения потенциала ионизации. Для случая наращивания нитями зависимость отмечена пунктирной прямой (рис. 27, б и рис. 28, б), а для случая наращивания кольцами точки полученной кривой взяты в кружки (см. рис. 27, б и рис. 28, б).

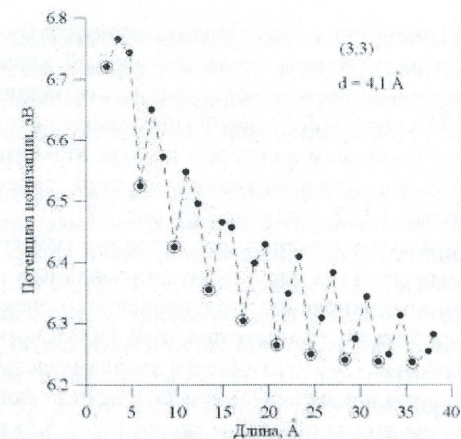
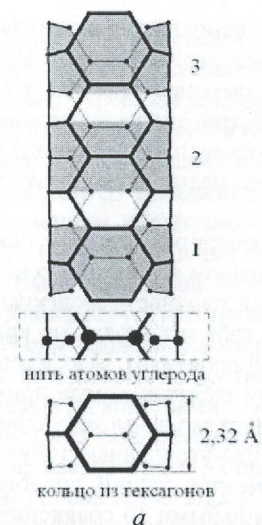


Рис. 27. Изменение потенциала ионизации нанокластера *armchair* (3,3) с длиной. Увеличение длины происходит путем присоединения нитей из атомов углерода (пунктирная линия) или кольцами из шестиугольников (точки отмечены кружками) [63]

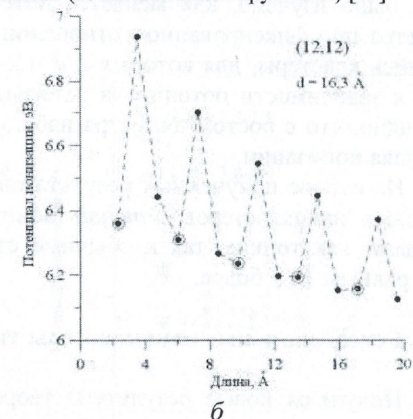
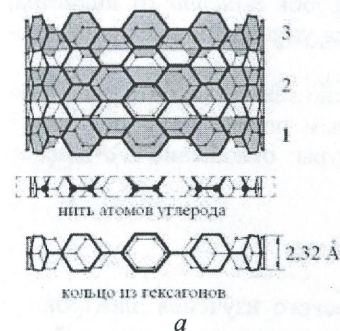


Рис. 28. Изменение потенциала ионизации нанокластера (12,12) с длиной. Увеличение длины происходит присоединением нитей из атомов углерода (пунктирная линия) или кольцами из шестиугольников (точки отмечены кружками) [63]

Таким образом, минимумы потенциала ионизации отвечают тубулярным нанокластерам, содержащим целое число гексагоновых колец – фрагментов, подобных секциям 1, 2, 3 на рис. 28. Причиной скачкообраз-

ного изменения потенциала ионизации тубулярных нанокластеров *armchair* с ростом их длины является особый характер распределения плотности электронного заряда молекулярных орбиталей, соответствующих НОМО- и ЛУМО-уровням [63], который приводит к неравномерному распределению заряда по атомам вдоль оси трубки. Максимум плотности электронного заряда наблюдается на концах кластера, содержащего целое число фрагментов секций 1, 2, 3 на рис. 27 и рис. 28.

Анализ электронного строения тубулярных кластеров *armchair* показал, что для всех структур с минимальным потенциалом ионизации характерно возникновение в распределении электронной плотности молекулярной орбитали, соответствующей НОМО-уровню, избытка заряда на крайних атомах (2–3% от общего заряда молекулярной орбитали). У кластеров с максимальным значением потенциала ионизации избыток заряда приходится на атомы середины каркаса: 2–3.5 % от общего заряда молекулярной орбитали. Таким образом, можно предположить, что углеродные тубулярные нанокластеры, содержащие целое число фрагментов секций, подобных 1, 2, 3 на рис. 27, а и рис. 28, а, будут более стабильными по сравнению с другими тубулярными структурами.

Для тубулярных структур, характеризующихся высокой стабильностью, было изучено, как меняется потенциал ионизации с увеличением диаметра при фиксированном отношении длины к диаметру L/d . Рассматривались кластеры, для которых $L/d=1.2-1.5$ и $3.8-4.0$. На рис. 29 приведен график зависимости потенциала ионизации трубок *armchair* от диаметра, где видно, что с ростом диаметра наблюдается уменьшение величины потенциала ионизации.

На основе полученных результатов можно заключить, что среди тубулярных нанокластеров *armchair* пониженным потенциалом ионизации обладают как тонкие, так и обычные структуры: отношение L/d должно быть равным 10 и более.

Гексагональные нанокластеры типа *zigzag*

Получены новые результаты теоретического изучения электронно-энергетических характеристик тубулярных кластеров с конфигурацией *zigzag* с помощью квантового метода сильной связи. Исследовались тонкие тубулярные кластеры и кластеры среднего диаметра: от трубок (4,0) диаметром 3.34 Å до трубок (24,0) диаметром 18.8 Å. Длина трубок изменялась в диапазоне от 0.23 до 24 нм. Зависимость потенциала ионизации трубок от величины диаметра структуры при фиксированном отношении L/d представлена на рис. 30. Из рисунка видно, что с ростом диаметра структу-

ры характеристика ведет себя неоднозначно: уменьшение величины потенциала ионизации сменяется ее резким возрастанием, а затем кривая снова убывает. Представленные на графике закономерности позволяют среди уже упомянутых трубок ($m,0$) с числом m кратным трем выделить кластеры с характерным параметром $L/d \geq 10$.

Характер изменения потенциала ионизации нанокластеров *zigzag* с увеличением продольного размера заметно отличается от кластеров *armchair*. На рис. 31 и рис. 32 показаны зависимости величины потенциала ионизации кластеров *zigzag* (4,0), (8,0), (6,0), (9,0) от длины атомного остова. Длина структуры наращивалась путем присоединения нитей из атомов углерода. Кривые для кластеров, обладающих металлическими свойствами, то есть с числом m , кратным трем, изображены на рис. 31, а с полупроводниковыми свойствами – на рис. 32. Из представленных рисунков хорошо видно, что пониженным потенциалом ионизации обладают трубки ($m,0$), где m кратно трем. Установлено, что способ наращивания каркаса тубулярных кластеров *zigzag* не определяет характер изменения потенциала ионизации с увеличением длины. Можно заключить, что среди кластеров *zigzag* ($m,0$) пониженным значением потенциала ионизации будут характеризоваться те, у которых длина и диаметр удовлетворяют соотношению $L/d \geq 10$ и параметр m кратен трем.

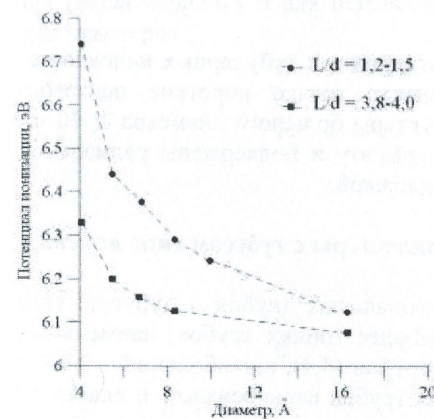


Рис. 29. Зависимость потенциала ионизации тубулярных нанокластеров *armchair* от диаметра структур при фиксированном отношении L/d [63]

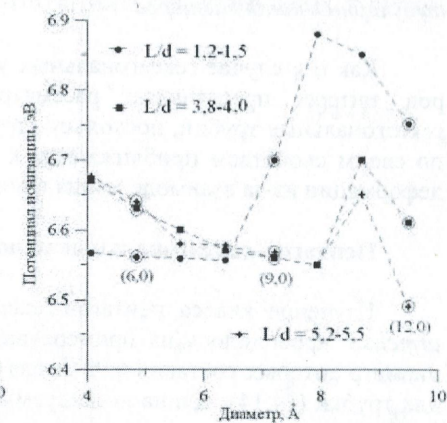


Рис. 30. Зависимость потенциала ионизации тубулярных нанокластеров *zigzag* от диаметра структур при фиксированном отношении L/d . Кружками отмечены трубки с числом m , кратным трем [63]

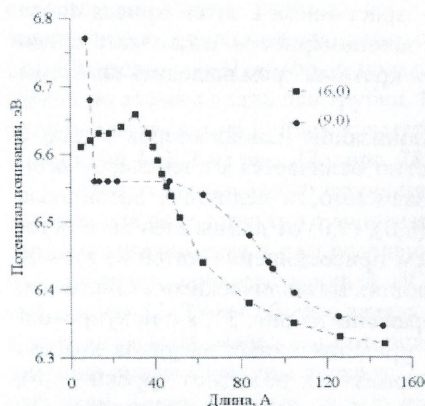


Рис. 31. Изменение потенциала ионизации нанокластеров zigzag (6,0) и (9,0) с увеличением длины при фиксированном диаметре [63]

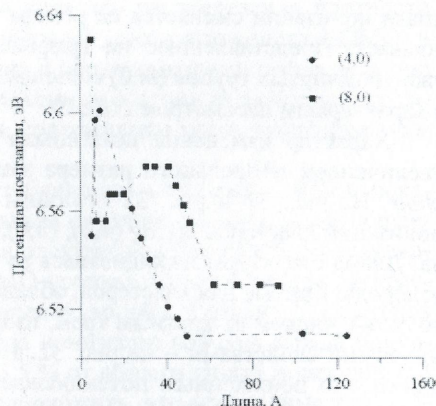


Рис. 32. Изменение потенциала ионизации нанокластеров zigzag (4,0) и (8,0) с увеличением длины при фиксированном диаметре [63]

3.2. Электронные свойства пентагон-гексагональных акиральных тубулярных нанокластеров

Как и в случае гексагональных углеродных тубулярных нанокластеров, интерес представляет рассматривать только короткие пентагон-гексагональные трубки, поскольку структуры большого диаметра ≥ 20 нм по своим свойствам приближаются к графиту и подвержены радиальной деформации из-за взаимодействия с подложкой.

Пентагон-гексагональные нанокластеры с тубусом типа *armchair*

Изучение класса пентагон-гексагональных трубок с тубусом типа *armchair* проводилось на примере наиболее тонких трубок, наименьший диаметр которых составил 6.92 Å для трубки (4,4), а наибольший – 13.7 Å для трубки (14,14). Длина исследуемых трубок варьировалась в диапазоне 0.7 до 2.4 нм.

Как и в случае гексагональных акиральных тубулярных кластеров, для пентагон-гексагональных кластеров характерен такой же сложный характер зависимости потенциала ионизации от длины каркаса структуры. Нарастивание кластерного тубуса при неизменно сохраняющихся фуллереновых шапочках на концах осуществлялось двумя способами – послойно и

нитями. На рис. 33 представлена зависимость потенциала ионизации кластера *armchair* от длины. Кружками отмечены точки, соответствующие потенциалам ионизации нанокластеров с послойным увеличением длины каркаса тубуса. Из графика на рисунке хорошо видно, что потенциал ионизации осциллирует с шагом три, как и в случае гексагональных акиральных тубулярных кластеров.

Осциллирующее уменьшение характеристики с наращиванием длины атомного каркаса наблюдается и для энергетической щели. Причем величина щели с ростом длины стремится к нулю, что хорошо согласуется с данными для трубок *armchair*, обладающих металлической проводимостью. Изменение энергетической щели кластеров zigzag с ростом длины изображено на рис. 34. Анализируя представленные результаты, можно заключить, что осциллирующий характер изменения потенциала ионизации с увеличением длины каркаса наблюдается для тубулярных кластеров *armchair* независимо от наличия фуллереновых шапочек на концах структуры. Данное физическое явление обусловлено неравномерным распределением электронной плотности по длине каркаса. На рис. 35 представлены два пентагон-гексагональных нанокластера типа *armchair*: C_{80} и C_{90} . Из представленных на рисунке данных хорошо видно, что у кластера C_{80} , характеризующегося пониженным потенциалом ионизации, плотность электронного заряда на концах структуры меньше. Данное явление характерно и для гексагональных и для пентагон-гексагональных углеродных тубулярных кластеров.

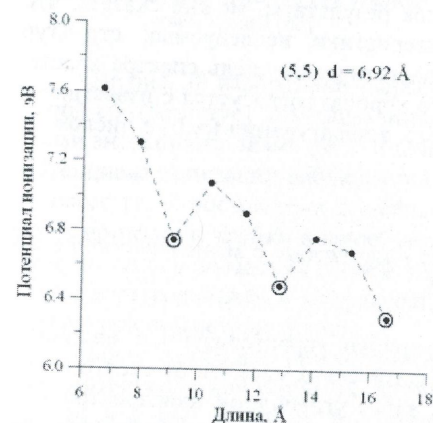


Рис. 33. Изменение потенциала ионизации нанокластера *armchair* (5,5) с увеличением длины [63]

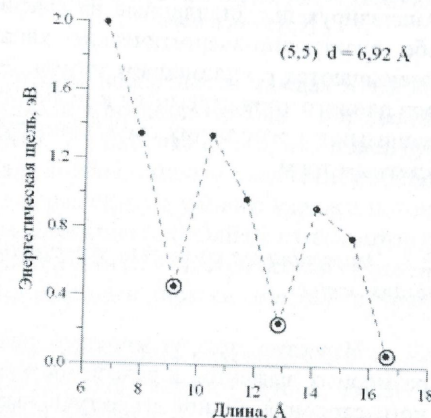


Рис. 34. Изменение энергетической щели нанокластера *armchair* (5,5) с увеличением длины [63]

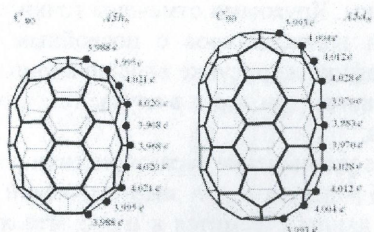


Рис. 35. Распределение заряда валентных электронов по атомам нанокластеров C_{80} и C_{90} вдоль оси симметрии тубуса (e – абсолютная величина заряда электрона) [63]

Пентагон-гексагональные нанокластеры с тубусом типа zigzag

Получены интересные результаты теоретического исследования электронно-энергетических характеристик пентагон-гексагональных нанокластеров с тубусом типа zigzag с варьируемым диаметром в диапазоне 4.8 Å – 11.60 Å. На рис. 36 и рис. 37 представлены графики изменения потенциала ионизации и энергетической щели углеродных тубулярных нанокластеров zigzag (6,0) при наращивании тубуса нитями из атомов углерода. Анализируя представленные на графиках результаты, можно сказать, что обе электронно-энергетические характеристики исследуемых структур уменьшаются с удлинением тубуса. Энергетическая щель спектра кластеров данного типа стремится к нулю, что хорошо согласуется с известными данными о проводящих свойствах трубок конфигурации $(m,0)$ с числом m , кратным трем.

3.3. Эмиссионные свойства углеродных нанотрубок с металлической проводимостью

Известно, что углеродные нанотрубки характеризуются наличием размерных эффектов и зависимостью физических свойств от своего атомного строения. Одной из актуальных задач углеродной наноэлектроники является изучение электронной структуры углеродных нанотрубок различной киральности с целью выявления закономерностей изменения свойств трубок в зависимости от их строения. Проведено исследование эмиссион-

ной способности нанотрубок типа *armchair* в зависимости от линейных параметров атомной клетки наноструктур – длины и диаметра – с помощью квантового метода сильной связи. Прогностическое моделирование изменения эмиссионной способности трубок с линейными параметрами осуществляется по изменению потенциала ионизации, который во многом определяет работу выхода углеродных нанотрубок. Наименьший диаметр рассматриваемых трубок (4,4) составил 0.54 нм, а максимальный – 3.6 нм для трубок (24,24). Длина исследуемых трубок варьировалась в диапазоне от 4 нм до 24 нм.

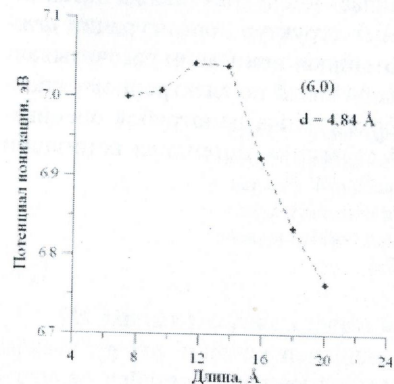


Рис. 36. Изменение потенциала ионизации нанокластера типа zigzag (6,0) с увеличением длины [63]

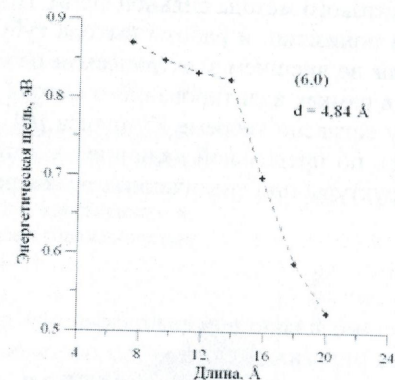


Рис. 37. Изменение энергетической щели нанокластера типа zigzag (6,0) с увеличением длины [63]

На рис. 38 изображена энергетическая поверхность, каждая точка которой соответствует значению потенциала ионизации трубки с определенными значениями диаметра D и длины L . Из рисунка видно, что максимум потенциала ионизации наблюдается для трубок с малыми значениями длин и диаметра. С ростом этих линейных параметров атомного каркаса потенциал ионизации трубки волнообразно уменьшается. Одной из возможных причин такого поведения данной характеристики является особая ориентация шестиугольников в конфигурации атомного каркаса *armchair* относительно оси симметрии трубки.

Более детальное рассмотрение распределения максимальных значений потенциала ионизации по длине и диаметру каркаса трубок, взятых с шагом в 1 нм, показало, что величина максимума данной электронно-энергетической характеристики смещается в область больших значений диаметра и длины, что свидетельствует об общей тенденции снижения ра-

боты выхода с ростом линейных параметров трубок конфигурации *armchair*.

Важным фактором при оценке эмиссионной способности углеродных нанотрубок с металлической проводимостью является учет влияния внешнего электрического поля. Ранее исследовалось влияние внешнего однородного электростатического поля на эмиссионные характеристики тонких углеродных тубулярных нанокластеров (3,3), (4,4), (5,5) с длиной, варьируемой в диапазоне 1–10 нм. Изучение поведения нанотрубок во внешнем электрическом поле осуществлялось с помощью адаптированной модели квантового метода сильной связи. Проводилась численная оценка потенциала ионизации и работы выхода тубулярных структур конфигурации *armchair* во внешнем электрическом поле. Потенциал ионизации рассчитывался в рамках адаптированного метода сильной связи по электронному спектру согласно теореме Кумпанса [64]. Работа выхода нанотрубок оценивалась по предельной величине, к которой стремится потенциал ионизации структуры при увеличении ее размеров.

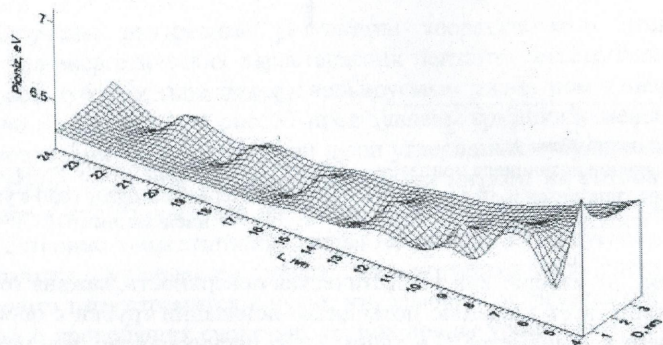


Рис. 38. Энергетическая поверхность, иллюстрирующая изменение потенциала ионизации P_{ioniz} от линейных параметров атомного каркаса углеродных нанотрубок *armchair*

На рис. 39 представлены зависимости потенциала ионизации нанотрубок *armchair* (4,4) при наличии электрического поля и его отсутствии от длины атомного каркаса, который наращивался присоединением к секции 1 структуры фрагментов 2, 3 и т.д., где длина одной секции $L_0 = 0,232$ нм, принимая во внимание полученные ранее данные [65], согласно которым напряженность поля вблизи эмитирующих пленок из углеродных нанотрубок составляет примерно 3–4 В/нм.

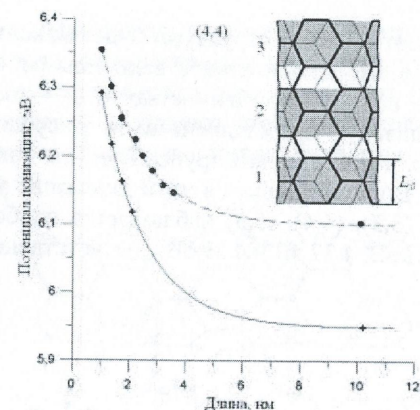


Рис. 39. Зависимости потенциала ионизации углеродных нанотрубок (4,4) от длины каркаса. Кружками отмечено изменение характеристики вне поля, крестиками – в электростатическом поле напряженностью 3 В/нм [63]

Из данных рисунка хорошо видно, что наращивание длины атомного каркаса трубки *armchair* приводит к снижению потенциала ионизации как в случае действия внешнего поля, так и без него. Однако при наличии электрического поля уменьшение электронно-энергетической характеристики намного существеннее.

Иная картина наблюдается, если наращивание атомного каркаса нанотрубок будет осуществляться послойно путем последовательного присоединения гексагональных колец. В этом случае потенциал ионизации изменяется скачкообразно как вне поля, так и в электрическом поле. При этом электрическое поле вызывает еще большее снижение характеристики по сравнению со случаем отсутствия поля. На рис. 40 приведены кривые, иллюстрирующие изменение потенциала ионизации нанотрубки (4,4) в электрическом поле и вне его при послойном наращивании длины структуры. Минимальные значения потенциала ионизации соответствуют кластерам, содержащим целое число секций, подобных 1, 2, 3 на рис. 39.

Как отмечалось ранее в п. 3.1 и 3.2 такое осциллирующее поведение потенциала ионизации трубок *armchair* вызвано неравномерным распределением заряда по атомам вдоль оси трубки.

Исследования потенциала ионизации нанотрубок *armchair* в продольном поле с напряженностью $F_z = 1-12$ В/нм показали, что для тубулярных кластеров можно выявить оптимальное значение напряженности, при

котором снижение работы выхода структуры будет максимальным. На рис. 41 приведены зависимости относительной величины работы выхода ϕ_F/ϕ_0 (ϕ_F – работа выхода в поле с напряженностью F , ϕ_0 – вне поля) от напряженности поля. Анализируя представленные на рисунке данные, можно прийти к заключению, что для тонких трубок *armchair* оптимальным будет являться поле 6.5–10 В/нм, поскольку в этом диапазоне у всех трех типов исследуемых трубок (3,3), (4,4), (5,5) наблюдается наибольшее снижение работы выхода до 4.27 эВ, 4.37 эВ и 4.39 эВ, соответственно.

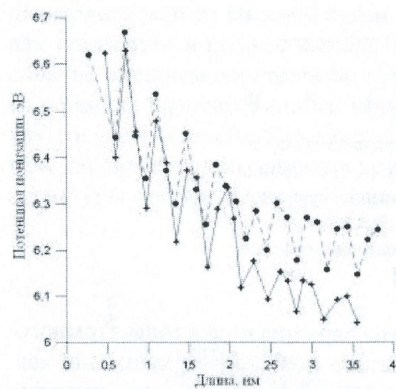


Рис. 40. Зависимости потенциала ионизации углеродных нанотрубок (4,4) от длины каркаса. Кружками показано изменение характеристики вне поля, крестиками – в электростатическом поле напряженностью 3 В/нм [63]

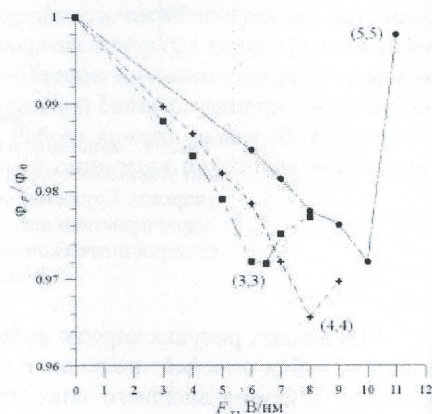


Рис. 41. Зависимости относительной величины работы выхода ϕ_F/ϕ_0 для нанотрубок (3,3), (4,4), (5,5) от напряженности электростатического поля [63]

3.4. Электронные свойства углеродных нанотрубок, допированных атомами азота

Одним из эффективных способов управления электронными свойствами углеродных нанотрубок является их допирование различными атомами, в частности атомами азота, ввиду широких перспектив использования азото-углеродных нанотрубок в качестве нанополупроводников *n*-типа [60]. Активно в различных научных группах изучалось влияние допирования атомами азота на электронную структуру однослойных углеродных нанотрубок. Исследования проводились с помощью модифицированного метода сильной связи для расчета структур, содержащих связь типа C–N.

Исследовались две нанотрубки: углеродная нанотрубка C_{96} , в которой шесть атомов углерода, расположенных по окружности вблизи одного из концов структуры, замещены шестью атомами азота ($C_{90}N_6$), и углеродная нанотрубка C_{96} , в которой двенадцать атомов углерода замещены атомами азота ($C_{84}N_{12}$). Атомная структура допированной атомами азота нанотрубки изображена на рис. 42.

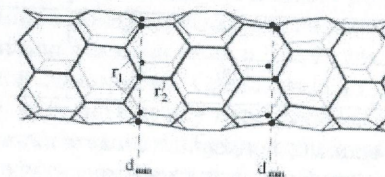


Рис. 42. Атомная структура нанотрубки $C_{84}N_{12}$. Черными кружками отмечены атомы азота [60]

В результате минимизации полной энергии структуры по координатам определены атомная и электронная структуры нанотрубки, соответствующие равновесному состоянию. На рис. 43 представлены распределения плотностей электронных состояний (DOS) углеродной трубки и C–N трубок с обозначением последнего заполненного уровня (НОМО). Сопоставление результатов расчета электронных спектров нанотрубок, допированных атомами азота, и бездефектных трубок показало, что внедрение атомов азота ведет к заметному смещению уровня НОМО. В электронных спектрах всех рассматриваемых в данной работе нанотрубок энергетической щели, в прямом смысле, не существует, поскольку энергетический интервал НОМО-LUMO составляет $\sim 0.03 \div 0.1$ эВ, поэтому и на рис. 43 щель не отражена. В табл. 4 приводятся рассчитанные значения потенциала ионизации и энергетической щели для бездефектных нанотрубок и трубок, допированных азотом.

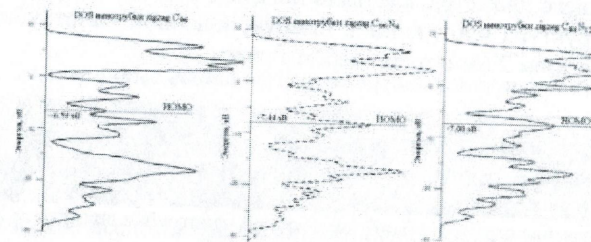


Рис. 43. Электронная структура углеродной нанотрубки и трубок, допированных атомами азота [60]

Таблица 4.

Энергетические и упругие характеристики C-N нанотрубок

Тип трубки	Потенциал ионизации, эВ	Энергетическая щель, эВ
C ₉₆	6,59	0,03
C ₉₀ N ₆	7,44	0,05
C ₈₄ N ₁₂	7,00	0,14

Возрастание потенциала ионизации свидетельствует об увеличении работы выхода C-N нанотрубок и, как следствие, ухудшении эмиссионной способности данных структур. Заметное увеличение энергетической щели (с 0.03 до 0.14 эВ) с ростом числа атомов азота в тубусе нанотрубки дает основание предположить, что при достижении максимальной концентрации атомов азота, при которой каждый атом углерода окружен тремя атомами азота, проводимость C-N трубки станет полупроводниковой.

3.5. Электронные свойства бамбукоподобных углеродных нанотрубок

В настоящее время наряду с традиционными полыми нанотрубками активно рассматривается вопрос об использовании нанотрубок сложных форм для различных технических приложений электроники. Отдельного внимания заслуживают углеродные бамбукоподобные наноструктуры, обладающие высокими прочностными свойствами, как было показано в п. 3.2. Например, объектами исследования в работе [66] являлись бамбукоподобные трубки диаметром ~ 2 нм, являющиеся стабильными нанотрубками наименьшего диаметра, как было показано в п. 2.2. На рис. 44 показана атомная структура протяженной бамбукоподобной нанотрубки длиной 14.5 нм и диаметром 2 нм с тремя перемычками.

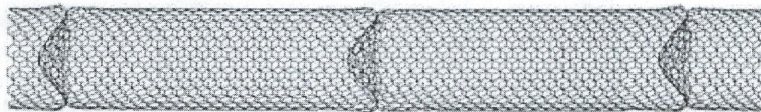


Рис. 44. Атомная структура бамбукоподобной нанотрубки диаметром 2 нм с тремя перемычками [66]

Потенциал ионизации и энергетическая щель трубок определялись по энергетическому спектру структуры. Полученные результаты расчета электронно-энергетических характеристик представлены на рис. 39 и рис. 40. Из приведенных графиков видно, что с увеличением расстояния между перемычками потенциал ионизации и энергетическая щель спектра уменьшаются. Установлено, что при расстоянии между перемычками в структуре порядка 2.8 нм значения потенциала ионизации и энергетической щели протяженной УБНТ становятся меньше аналогичных параметров (6.2 эВ – для потенциала ионизации и 0.3 эВ для энергетической щели) у протяженной полый нанотрубки. Следовательно, можно предположить, что с увеличением расстояния между перемычками в структуре протяженной УБНТ ее эмиссионные свойства будут улучшаться.

Еще одним эффективным способом улучшения эмиссионной способности УБНТ является допирование их структуры атомами щелочных металлов. В частности, в работе [67] исследовалось влияние допирования атомами калия на электронно-энергетические характеристики протяженных УБНТ диаметром ~ 2 нм и с расстоянием между перемычками атомного каркаса ~ 2.8 нм. Расчет электронного спектра, по которому определялись значения потенциала ионизации и энергетической щели, осуществлялся методом сильной связи, адаптированным для описания соединения типа C-K. Рассматривались случаи с различной концентрацией атомов калия. На рис. 45 и рис. 46 представлены графики изменения электронно-энергетических характеристик УБНТ при увеличении концентрации атомов калия. Из рисунков видно, с ростом концентрации атомов калия наблюдается снижение потенциала ионизации УБНТ на 0.2 эВ. Энергетическая щель претерпевает резкий скачок с 0.023 до 0.223 эВ при добавлении небольшой доли атомов калия (0.11), однако при дальнейшем увеличении концентрации наблюдается снижение характеристики почти до нуля.

Численная оценка работы выхода УБНТ показала, что добавление только одного атома калия приводит к снижению эмиссионной характеристики на 0.142 эВ.

3.6. Электронные свойства тороидальных углеродных нанотрубок

В настоящее время прогнозирование электронной структуры углеродных тороидальных нанотрубок является актуальной задачей современной углеродной наноэлектроники. Автором данного пособия проведено прогностическое исследование электронного строения миниатюрных тороидальных наноструктур на примере молекул C₁₂₀, C₃₄₀ и C₄₆₀. Численное моделирование осуществлялось с помощью квантового метода сильной

связи. В рамках данного метода был рассчитан электронный спектр исследуемых объектов и, в частности, спектр π -электронной системы. По электронному спектру определялись такие электронно-энергетические характеристики торов, как вертикальный потенциал ионизации и энергетическая щель. В табл. 5 представлены некоторые электронно-энергетические характеристики наноторов: $E_{\text{атом}}$ – энергия на атом, E_g – энергетическая щель; IP – потенциал ионизации.

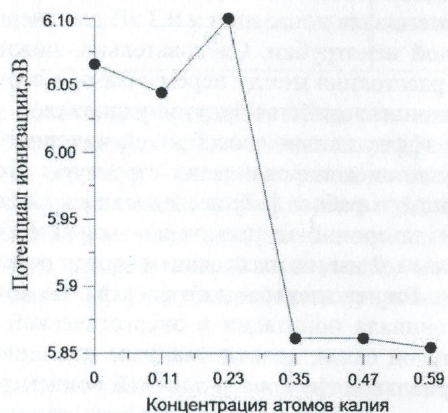


Рис. 45. Изменение потенциала ионизации УНБН с расстоянием между перемычками $\sim 2,8$ нм от концентрации атомов калия [67]

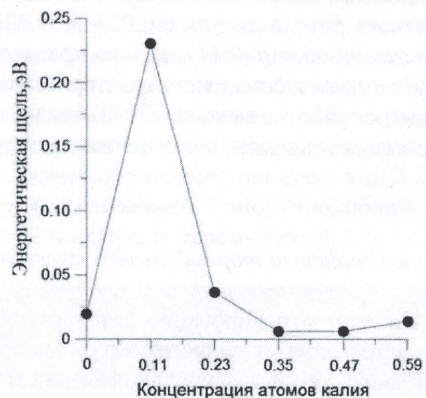


Рис. 46. Изменение энергетической щели УНБН с расстоянием между перемычками $\sim 2,8$ нм от концентрации атомов калия [67]

Таблица 5.

Некоторые электронно-энергетические характеристики наноторов

Кол-во атомов в структуре	$E_{\text{атом}}$, эВ	E_g , эВ	IP , эВ
120	-42,88	1,07	6,69
340	-43,02	0,66	6,65
460	-42,00	0,13	6,21

Из данных табл. 5 видно, что наиболее стабильной структурой будет нанотор C_{340} , у которого энергия на атом практически совпадает с аналогичными параметрами фуллерена C_{60} . Наиболее стабильный нанотор C_{340} обладает полуметаллическими свойствами (энергетическая щель составляет $\sim 0,7$ эВ), сравнительно высокими эмиссионными свойствами (потенциал ионизации тора C_{340} ниже на ~ 1 эВ потенциала ионизации фуллерена C_{60}). Это позволяет сделать вывод о высоких эмиссионных и проводящих свойствах полимеров на основе C_{340} . Наименее стабильной структурой является нанотор C_{120} , хотя по некоторым энергетическим параметрам он схож с фуллереном C_{60} : большая энергетическая щель ~ 1 эВ и потенциал ионизации ~ 7 эВ. Однако наличие пента- и гептагонов заметно деформирует атомную клетку, делая ее неустойчивой и менее стабильной по сравнению с торами, в атомном каркасе которых гептагоны разделены шестиугольниками.

Электронная структура тороидальных нанотрубок изучалась на примере расчета распределения плотности электронных состояний (DOS). Для расчета DOS строился энергетический спектр тороидальных структур, в котором энергия каждой молекулярной орбитали представлялась в виде спектральной линии. Интенсивности всех линий при этом принимались равными единице. Далее каждая линия заменялась гауссовым распределением с полушириной на заданной полувысоте 0.1 эВ. Интенсивности всех распределений при каждом значении энергии складывались.

Результаты расчетов распределения плотности π -электронных состояний углеродных наноторов представлены на рис. 47–49.

Из приведенных графиков видно, что с увеличением размеров исследуемых наноторов характер распределения плотности электронных состояний меняется существенным образом. Помимо роста интенсивности электронных π -состояний наблюдается их перераспределение в зоне проводимости, ярко выраженное для нанотора C_{460} . Максимальная интенсивность плотности электронных состояний для этого случая достигается именно в

зоне проводимости. Меняется и характер распределения электронных состояний вблизи уровня HOMO-LUMO, обусловленный уменьшением энергетической щели спектра у нанотора C_{340} , по сравнению с молекулой C_{120} , и практически полным отсутствием щели у нанотора C_{460} .

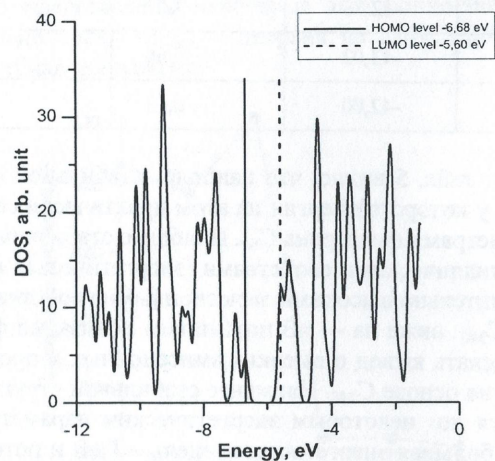


Рис. 47. Плотность π -электронных состояний углеродного нанотора C_{120}

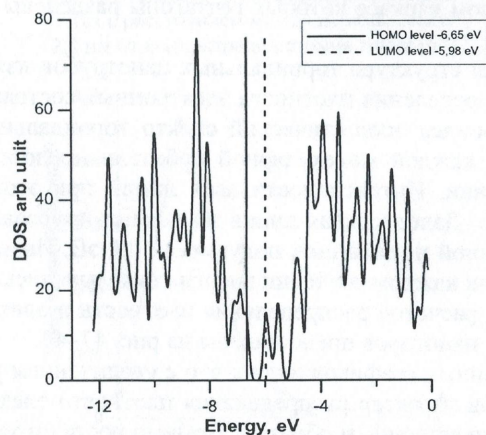


Рис. 48. Плотность π -электронных состояний углеродного нанотора C_{340}

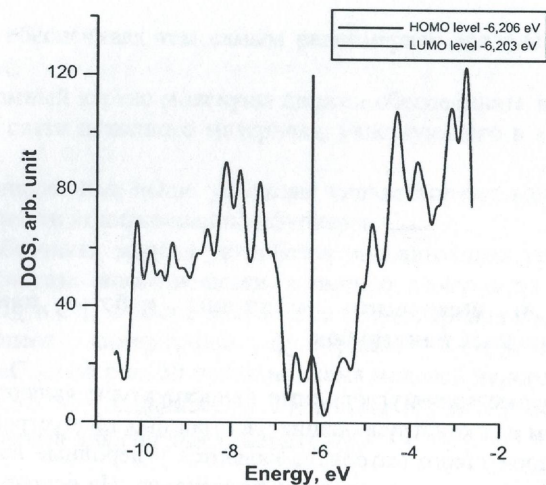


Рис. 49. Плотность π -электронных состояний углеродного нанотора C_{460}

Глава 4. Физические принципы работы наноустройств на основе углеродных нанотрубок

В настоящее время углеродные наноструктуры являются уникальным материалом для конструирования электронных наноустройств. Одним из ярких примеров такого материала являются углеродные наностручки – нанотрубки, заполненные молекулами фуллеренов. На основе углеродных наностручков создаются модели самых разнообразных наноустройств.

4.1. Наноавтоклав

Наноавтоклав – устройство для создания высоких давлений, обеспечивающих протекания определенных типов реакций, построенное на основе гибридного углеродного соединения $C_n@tubeC_m$ в виде закрытой с обоих концов нанотрубки C_m , внутри которой в одной из приконцевых потенциальных ям находится молекула-челнок C_n , несущая электрический заряд [68]. В основном состоянии молекула-челнок находится в одном из концов нанотрубки, а исходный материал для формирования новых соединений в результате химической реакции – в противоположном. Гибридное углеродное соединение $C_n@tubeC_m$ помещается между двумя электродами, на которые подается питание от источника. Изменяя потенциалы на электродах, можно управлять движением молекулы-челнока.

Молекула-челнок, выполняющая роль поршня в конструкции данного устройства, должна удовлетворять сразу нескольким требованиям:

1) размеры молекулы должны соотноситься с поперечными размерами нанотрубки;

2) зазор между молекулой и стенкой трубки должен составлять величину порядка 0.31–0.34 нм, для того чтобы траектория молекулы, движущейся под действием внешнего электрического поля, совпадала с осью

нанотрубки, обеспечивая тем самым равномерное воздействие на исходный материал;

3) атомный каркас молекулы должен обеспечивать направленность ковалентной связи исходного материала, участвующего в химической реакции.

Перечисленным выше условиям удовлетворяют молекулы фуллеренов, в частности ионизированный фуллерен C_{60} .

Разработанная модель устройства наноавтоклава успешно применялась для синтеза новых веществ, а именно димеров из миниатюрных фуллеренов C_{20} и C_{28} , а также олигомеров из фуллеренов C_{28} . В работе [69] описан процесс димеризации фуллеренов C_{20} в наноавтоклаве $K^+@C_{60}@tubeC_{480}$. На рис. 50 показана схема модели наноавтоклава на основе соединения $K^+@C_{60}@tubeC_{480}$. Молекулы \dot{N}_{20}^1 и \dot{N}_{20}^2 являются исходными материалами для синтеза димера $(C_{20})_2$.

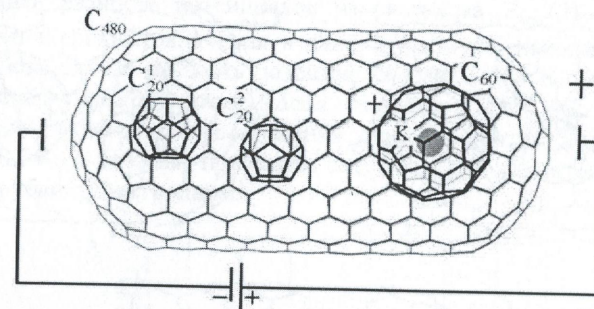


Рис. 50. Модель наноавтоклава на основе гибридного соединения $K^+@C_{60}@tubeC_{480}$ [69]

В исходный момент времени фуллерен C_{60} , исполняющий роль молекулы-челнока, находится в одной из приконцевых областей нанотрубки C_{480} , а в противоположной – фуллерены C_{20} . После создания разности потенциалов на электродах, подключенных к концам нанотрубки, фуллерен C_{60} начинает перемещаться в противоположный конец нанотрубки, оказывая все большее давление на фуллерены C_{20} . По мере приближения молекулы-челнока миниатюрные фуллерены в трубке начинают смещаться ближе к фуллереновой шапочке и поворачиваются гранями друг к другу (рис. 51, а). Создаваемое внутри трубки давление должно быть достаточным для сближения фуллеренов C_{20} на расстояние ~ 0.19 нм, при котором начнется перекрытие π -электронов. Момент перекрытия электронных облаков фиксируется по возрастающему значению феноменологической

энергии межкластерного взаимодействия электронных орбиталей. Поскольку для атомов фуллерена C_{60} характерна небольшая степень регибридизации атомов, миниатюрные фуллерены C_{20} будут димеризоваться не с молекулой C_{60} , а друг с другом. В пользу сделанного вывода говорит тот факт, что феноменологическая энергия взаимодействия фуллеренов C_{20} друг с другом (0.31 эВ) превышает энергию взаимодействия фуллеренов C_{20} с молекулой C_{60} (0.001 эВ). Взаимная ориентация молекул C_{20} в нанотрубке в момент димеризации показана на рис. 51, б. В образовании межмолекулярной связи участвуют по 5 атомов каждого димеризующегося фуллерена C_{20} , поэтому сформировавшийся изомер димерной фазы фуллерена C_{20} можно описать как [5+5]. В результате изменения направления напряженности внешнего электрического поля молекула-челнок возвращается в исходное положение, а димер $(C_{20})_2$ несколько изменяет свое положение, переходя в более стабильную фазу [2+2] (рис. 51, в).

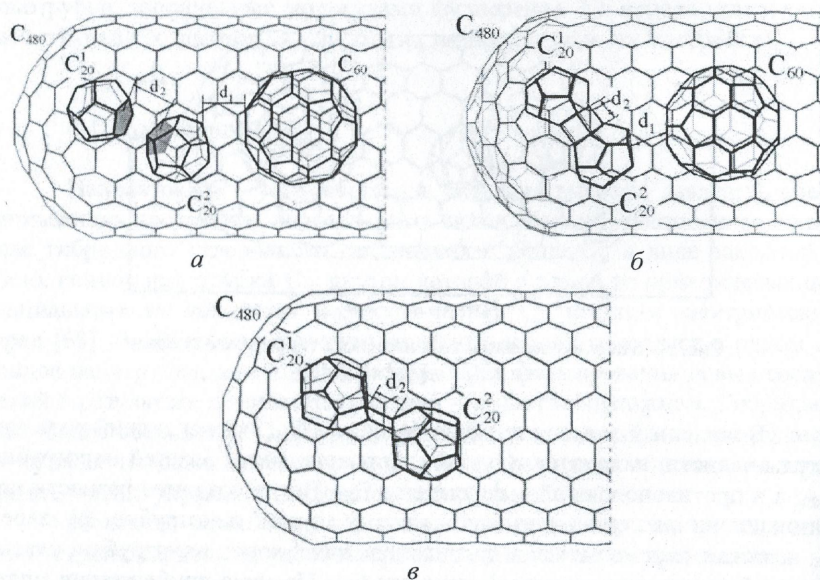


Рис. 51. Стадии процесса димеризации фуллерена C_{20} в нановатоклаве [69]

Анализируя данные численного эксперимента, можно заключить, что конечная димерная фаза [2+2] является термодинамически стабильной, а промежуточная фаза димера $(C_{20})_2$ [5+5] может существовать только в условиях повышенного давления. Ключевым параметром, определяющим

успешность проведения реакции димеризации миниатюрных фуллеренов C_{20} друг с другом, является величина давления, создаваемого молекулой-челноком C_{60} . Для того чтобы создать внутри трубки необходимое для димеризации давление, нужно соответствующим образом задать разность потенциалов на электродах, подведенных к концам трубки. Для нахождения разности потенциалов на электродах рассмотрим график изменения энергии межмолекулярного взаимодействия молекулы-челнока C_{60} с фуллеренами C_{20} в процессе формирования димера $(C_{20})_2$ [2+2] (рис. 52). По оси абсцисс отложено расстояние, проходимое при движении молекулой-челноком C_{60} из приконцевой потенциальной ямы в направлении фуллеренов C_{20} . Точка 1 на графике соответствует глобальному минимуму энергии, характерному для основного состояния молекулы C_{60} внутри нанотрубки C_{480} . Точка 2 соответствует энергии, при которой осуществляется формирование димера $(C_{20})_2$. Зная значения энергии взаимодействия в точках 1 (-3.68 эВ) и 2 (-0.91 эВ), а также величину заряда молекулы-челнока (e), можно найти разность потенциалов из равенства $E_{\text{inter}}(2) - E_{\text{inter}}(1) = e\Delta\phi$. Подставляя численные значения в данной формуле, находим, что в рассматриваемом случае разность потенциалов равна 2.85 В. Напряженность поля, определяемая отношением $\Delta\phi/d$, составляет $8 \cdot 10^8$ В/м. Расстояние d находится в результате суммирования длины нанотрубки и удвоенного значения 0.34 нм. Именно при таком расстоянии можно избежать залипания нанотрубки с электродами.

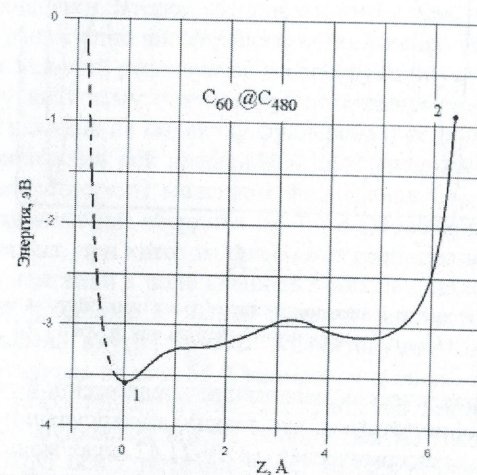


Рис. 52. Изменение энергии взаимодействия молекулы-челнока C_{60} с фуллеренами C_{20} в процессе формирования димера $(C_{20})_2$ [69]

4.2. Нанозлемент памяти

Конструкция нанозлемента памяти базируется на гибридном углеродном соединении – нанотрубки C_{450} с инкапсулированным фуллереном C_{36} [70]. Физический принцип работы устройства основан на равновероятном обнаружении молекулы фуллерена в приконцевых потенциальных ямах, созданных взаимодействием молекулы с нанотрубкой. Положению молекулы в одной из ям ставится в соответствие 0 бит информации, в другой – 1 бит информации. Под действием внешней силы, в частности силы внешнего электрического поля, происходит практически мгновенный переключок из одного состояния в другое. Таким образом, для реализации нанозлемента памяти необходимо обеспечить наличие двух потенциальных ям энергии взаимодействия нанотрубки и фуллерена, поступательно движущегося вдоль оси трубки. На рис. 53 показана зависимость энергии взаимодействия фуллерена C_{36} с нанотрубкой от продольной координаты вдоль оси трубки. Конструкция описываемого наноустройства изображена на рис. 54.

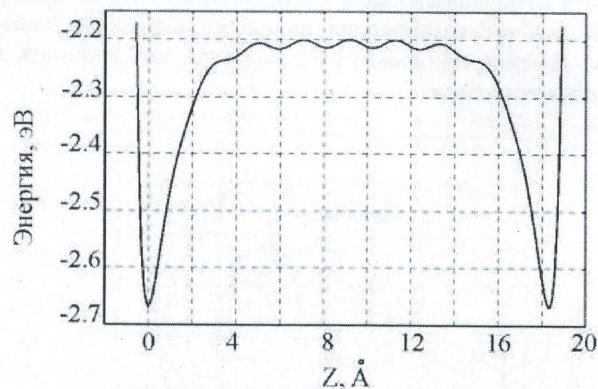


Рис. 53. Изменение энергии межмолекулярного взаимодействия между нанотрубкой C_{450} и фуллереном C_{36} вдоль оси трубки [70]

В пользу практической реализации предложенной конструкции элемента памяти говорит тот факт, что реакция инкапсуляции фуллерена C_{36} в нанотрубку C_{450} экзотермическая ($\Delta H = -21.42$ ккал/моль) и поперечные размеры нанотрубки превышают размеры внутреннего фуллеренового объема на 3.4 \AA .

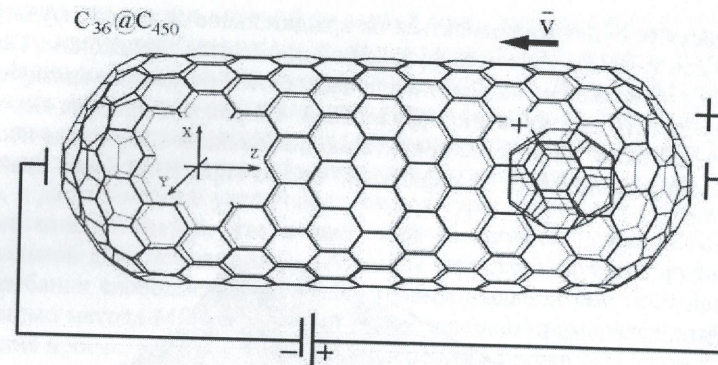


Рис. 54. Конструкция нанозлемента памяти на основе углеродного гибридного соединения $C_{36}@C_{450}$ [70]

4.3. Наногирископ

Основу конструкции наногирископа составляет углеродная наночастица $C_{36}@C_{450}$, удовлетворяющая двум основным условиям. Первое условие заключается в том, что внутренняя молекула, рассматриваемая в качестве наногирископа, должна иметь возможность свободного вращения в поле внешней оболочки. Второе условие состоит в том, что внутренняя молекула должна иметь одно фиксированное положение оси вращения. Выполнение обоих условий реализуется в конструкции устройства благодаря удерживающему внешнему потенциалу, не оказывающему заметного деформирующего влияния на молекулу фуллерена и не допускающего значительной переориентации оси вращения в поле внешней оболочки. Обои требованиям удовлетворяют молекулы фуллеренов C_{36} , размеры которых меньше размеров внешней оболочки на 3.4 \AA . Положение оси симметрии молекулы фуллерена, при котором она может свободно вращаться с сохранением своей ориентации в поле внешней оболочки, находится в результате сканирования поверхности полной энергии наночастицы $C_{36}@C_{450}$ при поворотах фуллерена внутри трубки. Анализируемая энергетическая поверхность представлена на рис. 55. Сканирование энергетического рельефа показало резкое возрастание энергии при вращении вокруг оси X, следовательно, вращение фуллерена вокруг данной оси не возможно. Напротив, для вращения вокруг оси Z потенциальный барьер незначительный, следовательно, ось шестого порядка фуллерена C_{36} , совпадающая с осью Z, будет являться осью вращения гирископа. При подаче наночастицы $C_{36}@C_{450}$

энергии часть ее будет расходоваться на вращательное движение фуллера-на вокруг оси Z, вследствие чего фуллерен и становится гироскопом. Такая подача энергии возможна на практике, в частности в результате квазиупругого и неупругого столкновения фуллеренов, сопровождающихся передачей энергии, а также в процессе ориентационного плавления. В ходе исследования было установлено, что вращение такого гироскопа будет квантованным.

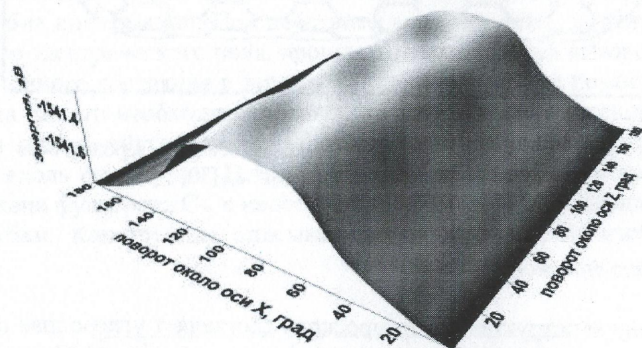


Рис. 55. Поверхность энергии взаимодействия фуллера C_{36} с нанотрубкой C_{450} при поворотах около осей X и Z

Модель квантового гироскопа нашла экспериментальное воплощение в работе [71]. В этой работе показано, что в твердой фазе Sc_2C_{84} молекула C_2 , находящаяся в поле внешней оболочки C_{84} , обладает квантованным вращательным движением. Об этом свидетельствует рамановский спектр в диапазоне $50-150\text{ см}^{-1}$.

4.4. Наноизлучатель гига- и терагерцовых волн

Схематичное представление модели наноизлучателя представлено на рис. 56. Конструкцию устройства составляют фрагмент нанотрубки типа *armchair* (10,10) диаметром 139 нм и длиной 6.16 нм с тремя инкапсулированными фуллеренами C_{60} , а также свободный фуллерен C_{60} , который может нести положительный заряд и перемещаться [72]. Инкапсулированные фуллерены соединены химическими связями друг с другом и стенкой трубки. Взаимодействующие друг с другом и стенками нанотрубки химически связанные фуллерены формируют для свободного фуллера C_{60} потенциальную яму, из которой он не может выйти без внешней вынуждающей

щей силы, но внутри которой он может совершать колебания. Модель подобного излучателя построена на основе известных данных о полимеризации фуллеренов в результате химических реакций. Фуллерены могут образовывать химические связи как друг с другом, так и со стенками трубки. В качестве полимеризовавшихся фуллеренов рассмотрено три молекулы, поскольку такое количество обеспечивает оптимальную жесткую конструкцию, и даже заметное увеличение температуры не может разрушить сформировавшихся связей, что делает образовавшуюся потенциальную яму стабильной для свободного C_{60} . Атомная структура трубки с фуллеренами и колебания свободного фуллера в потенциальной яме исследовались с помощью метода MDTV, который ранее успешно применялся для моделирования процесса полимеризации фуллеренов в трубке [73].

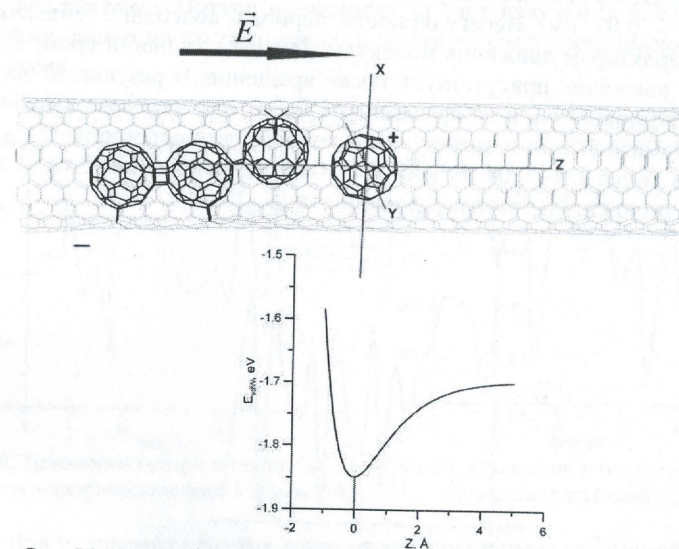


Рис. 56. Модель наноизлучателя и энергетический профиль потенциальной ямы для свободного фуллера C_{60} [74]

Рассчитанный с помощью потенциала Морзе энергетический профиль потенциальной ямы для заряженного C_{60} , (см. рис. 56) показывает, что для выхода из нее требуется $\sim 1500\text{ К}$, следовательно, что даже если зарядить молекулу C_{60} и приложить к ней сильное электрическое поле, вывести заряженный фуллерен из потенциальной ямы при обычных условиях не удастся, то есть заряженный фуллерен под действием поля может колебаться в самой потенциальной яме, не покидая ее.

Исследовался процесс свободных тепловых колебаний молекулы C_{60} при температуре 300 К. На рис. 57 приведен график изменения координаты Z центра масс фуллерена C_{60} вдоль оси трубки в процессе колебательного движения. Как видно из графика, колебания носят нерегулярный характер, поэтому частоту трудно определить точно. Можно оценочно сказать, что колебательный процесс характеризуется в среднем частотой $\sim 0,3$ ТГц. Эта частота является собственной частотой фуллерена C_{60} при данной температуре. При этом от точки устойчивого равновесия, соответствующей положению «нуль» на рис. 57, молекула сдвигается в отрицательном направлении, то есть в область трех закрепленных молекул $3C_{60}$. Это означает, что тепловое движение не стимулирует C_{60} уйти из потенциальной ямы, а наоборот, как бы «прибивает» молекулу к группе $3C_{60}$, и C_{60} осциллирует, ударяясь о левую стенку ямы. Максимальное отклонение влево составляет $\sim -0,07$ нм. Нерегулярность периода колебаний объясняется сложным характером движения молекулы. В ходе колебаний кроме поступательного движения присутствует также вращение. В результате энергия тратится и на повороты, и на вращение на месте, что приводит к наблюдаемому затормаживанию и молекула не доходит до координаты $Z = -0,07$ нм, а уже в точке $Z = -0,04$ нм или $Z = -0,06$ нм останавливается, и затем движется в положительном направлении оси Z .

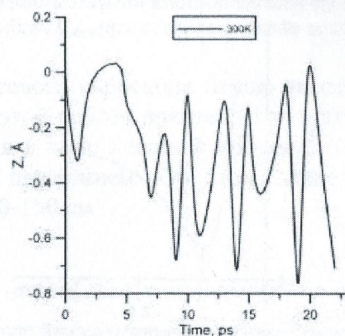


Рис. 57. Колебания фуллерена C_{60} внутри потенциальной ямы при температуре $T = 300$ [74]

Упорядочить движение молекулы можно, например, прикладывая внешнее электрическое поле, зарядив предварительно молекулу C_{60} . В работе [74] рассмотрен случай колебания заряженной молекулы C_{60}^+ в поле с напряженностью 1 В/мкм, силовые линии которого направлены вдоль оси трубки. На рис. 58 приведен график траектории центра тяжести C_{60}^+ вдоль

оси Z . Характер движения заметно изменился. Во-первых, вся траектория сместилась в область положительных значений Z , во-вторых, увеличилась нерегулярность периодического движения. Размытый максимум траектории в промежуток времени 12–15 псек соответствует вращательному движению на месте, затем колебания смещаются в положительном направлении оси Z . Таким образом, поле 1 В/мкм не привело к устойчивым колебаниям молекул. Чтобы уточнить причину этого, нами была рассчитана временная кривая колебания температуры фуллерена C_{60}^+ . Она приведена на рис. 59. Обнаружено, что начальная температура 300 К не сохраняется в течение процесса осцилляций. Температура колеблется с амплитудой 20 К, к тому же по мере колебательного процесса температура понижается, что свидетельствует о потерях энергии в системе, поскольку понятие температуры условное для молекулярной системы и характеризует только ее кинетическую энергию. Потери происходят за счет излучения ускоренно движущегося заряженного фуллерена, а также за счет передаваемой энергии окружению.

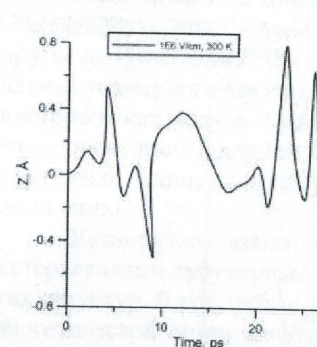


Рис. 58. Траектория центра тяжести C_{60}^+ во внешнем электрическом поле 1 В/мкм [74]

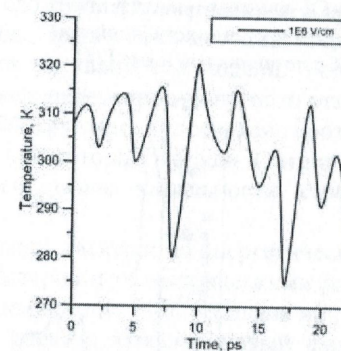


Рис. 59. Изменение температуры системы в процессе колебаний C_{60}^+ [74]

Для уточнения влияния температуры на процесс колебаний в работе [74] проведена серия численных экспериментов по изучению свободных колебаний и колебаний фуллерена во внешнем электрическом поле при температуре 50 К. Характер колебаний при низких значениях температуры изменился. На рис. 60 и рис. 61 приведены траектории координаты Z центра тяжести заряженного C_{60} . Вращение фуллерена при движении не происходит, поэтому колебания носят регулярный характер. Частота при 50 К уменьшилась до 91 ГГц. Амплитуда составляет приблизительно 0,024 нм. Колебания носят устойчивый характер. Внешнее электрическое поле, как видно из графика рис. 61, практически не оказывает никакого влияния на

процесс осцилляций. Анализ изменения температуры в ходе колебаний (рис. 62) показывает, что температура меняется в пределах 2–4 К около значения 50 К. Первоначальный скачок температуры объясняется вычислительными особенностями метода молекулярной динамики и не имеет физического смысла.

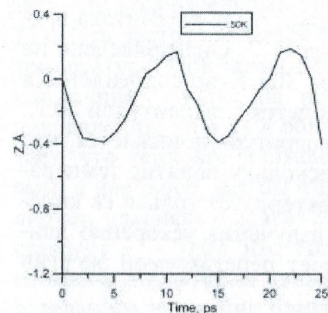


Рис. 60. Траектория центра тяжести свободного C_{60} в процессе колебаний при $T=50$ К в потенциальной яме [74]

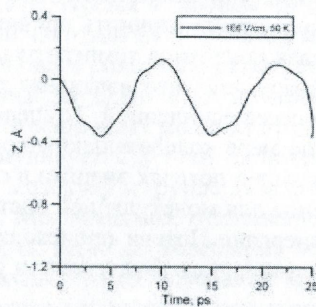


Рис. 61. Траектория центра тяжести свободного C_{60} во внешнем электрическом поле 1 В/нм [74]



Рис. 62. изменение температуры системы в процессе колебаний C_{60} [74]

На основании двух численных экспериментов с наноизлучателем при $T=50$ и 300 К, в том числе с приложенным внешним электрическим полем, можно заключить, что тепловое движение фуллерена C_{60} определяет его характер осцилляций в потенциальной яме и собственную частоту колебаний.

Заключение

В первой части учебного пособия «Основы углеродной наноэлектроники» были рассмотрены свойства и применение молекулярных наноструктур в электронике. Приведена структурная классификация углеродных нанокластеров. Описаны основные технологии синтеза углеродных наноматериалов. Изучены механические и электронные свойства углеродных нанокластеров. Дана численная оценка параметров упругости углеродных тубулярных нанокластеров сложных форм – модуля Юнга, коэффициента Пуассона, модуля кручения. Предложена методика определения упругости тубулярных нанокластеров по квантовой модели. Установлено наличие размерного эффекта для таких параметров упругости углеродных нанотрубок как модуль Юнга и модуль кручения. Определено соотношение между диаметром и длиной каркаса, при котором модули Юнга и кручения тубулярных наноструктур различных типов киральности стремятся к насыщению.

Установлена взаимосвязь между электронно-энергетическими характеристиками тубулярных нанокластеров и геометрическими размерами этих структур. В результате анализа зависимостей потенциала ионизации и энергетической щели электронного спектра выявлен новый физический эффект, заключающийся в осциллирующем уменьшении электронно-энергетических характеристик с наращиванием длины атомного каркаса тубулярных наноструктур. Подобный эффект может быть вызван неравномерным распределением электронной плотности по длине каркаса структур. Приведена численная оценка энергетической устойчивости углеродных нанотрубок сложной формы, полученная с помощью оригинальной методики расчета распределения локальных напряжений по атомам каркаса. Найдена взаимосвязь между диаметром трубок сложной формы и напряжением, возникающим в структуре: уменьшение диаметра приводит к росту локальных напряжений атомной сетки. Показано, что критическим значением напряжения, при котором атомный каркас углеродных нанотрубок сложных форм теряет свою стабильность, составляет ~ 13 ГПа.

Рассмотрено несколько моделей новых наноэлектронных устройств, базирующихся на углеродных нанотрубках сложной формы. Изложен принцип работы устройств и приведены их основные рабочие характеристики. Подробно рассмотрена проблема создания излучающего тера- и гигагерцовые волны элемента на базе одной углеродной нанотрубки с инкапсулированными фуллеренами. Рассмотрены условия получения новых углеродных соединений с помощью устройства наноавтоклава.

Вторая часть посвящена низкоразмерным углеродным кристаллическим структурам и новому 3D-композиту.

Список литературы

1. Gulyaev Yu. V., Chernozatonskii L. A., Kosakovskaya Z. Ja, Sinitsyn N. I., Torgashov G. V., Zakharchenko Yu. F. Field emitter arrays on nanotube carbon structure films // J. Vac. Sci. Technol. B. 1995. Vol.13. P. 435–436.
2. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of grapheme // Nature Materials. 2007. Vol. 6. P. 183–191.
3. Li Z., Kunets V. P., Saini V., Xu Y., Dervishi E., Salamo G. J., Biris A. R., Biris A. S. SOCl₂ enhanced photovoltaic conversion of single wall carbon nanotube/n-silicon heterojunctions // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 93. P. 243117-1–243117-3.
4. Wang Y., Kempa K., Kimball B., Carlson J. B., Benham G., Li W. Z., Kempa T., Rybczynski J., Herczynski A., Ren Z. F. Receiving and transmitting light-like radio waves : Antenna effect in arrays of aligned carbon nanotubes // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. P. 2607–2629.
5. Maslennikova A., Tretyakov I., Ryabchun S., Finkel M., Kaurova N., Voronov B., Gol'tsman G., Bandwidth G. Noise Temperature of NbN HEB Mixers with Simultaneous Phonon and Diffusion // Cooling proc. of the 21st Intern. Symp. on Space Terahertz Technology. Oxford, 2–25 March 2010. P. 218–219.
6. Belkin M. A., Capasso F., Xie F., Belyanin A., Fischer M., Wittmann A., Faist J. Room temperature terahertz quantum cascade laser source based on intracavity difference-frequency generation // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92. P. 201101-1–201101-3.
7. Franklin A. D., Luisier M., Han S. J., Tulevski G., Breslin C. M., Gignac L., Lundstrom M. S., Haensch W. Sub-10 nm Carbon Nanotube Transistor // Nano Lett. 2012. Vol. 12 (2). P. 758–762.
8. Глухова О. Е. Функциональные наноустройства на основе наночастицы C₆₀@C₄₅₀ // Нано- и микросистемная техника. 2007. №3. С. 52–57.

9. *Lagoas S. B., Colucisfraga V. R., Coura P. Z., Dantas S. O., Galvao D. S.* Gigahertz nanomechanical oscillators based on carbon nanotubes // *Nanotechnology*. 2004. Vol. 15. P.184–189.
10. *Saffarzadeh A., Farghadan R.* A spin-filter device based on armchair graphene nanoribbons // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 98. P. 023106-1–023106-3.
11. *Wang Y., Shi Z., Huang Y., Ma Y., Wang C., Chen M., Chen Y.* Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113. P. 13103–13107.
12. *Hong S. K., Kim J. E., Kim S. O., Choi S. Y., Cho B. J.* Flexible resistive switching memory device based on graphene oxide // *IEEE Electron Device Lett.* Vol. 31, №9. 2010. P. 1005–1007.
13. *Shen J., Zhu Y., Yang X., Zong J., Zhanga J., Lia C.* One-pot hydrothermal synthesis of graphene quantum dots surface-passivated by polyethylene glycol and their photoelectric conversion under near-infrared light // *New J. Chem.* 2012. Vol. 36. P. 97–101.
14. *Глухова О. Е.* Тонкие углеродные тубулярные нанокластеры в однородном электростатическом поле // *Нано- и микросистемная техника*. 2008. № 7. С.8–12.
15. *Oshiyama A., Okada S., Saito S.* Prediction of electronic properties of carbon-based nanostructures // *Physical B : Condensed Matter*. 2002. Vol. 323. P. 21–29.
16. *Glukhova O. E., Slepchenkov M. M.* Influence of the curvature of deformed graphene nanoribbons on their electronic and adsorptive properties : theoretical investigation based on the analysis of the local stress field for an atomic grid // *Nanoscale*. 2012. Iss. 11. P. 3335–3344.
17. *Iijima S.* Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. Vol. 354. P. 56–58.
18. *Iijima S., Ichihashi T.* Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // *Nature*. 1993. Vol. 363. P. 603 – 605.
19. *Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Avouris P.* (ed.). *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications* // *Topics in Applied Physics* 2001. Vol. 80. P. 391.
20. *Nozaki T., Okazaki K.* Carbon nanotube synthesis pressure glow discharge : a review // *Plasma Processes Polym.* 2008. Vol. 5. P. 301– 321.
21. *Sano M., Kamino A., Okamura J., Shinkai, S.* Ring Closure of Carbon Nanotubes // *Science*. 2001. Vol. 293(5533). P. 1299–1301.
22. *Avron J. E., Berger J.* Tiling rules for toroidal molecules // *Phys. Rev. A*. 1995. Vol. 51, № 2. P. 1146–1159.

23. *Liu L., Guo G. Y., Jayanthi C. S., Wu S. Y.* Colossal Paramagnetic Moments in Metallic Carbon Nanotori // *Phys. Rev. Lett.* 2002. Vol. 88(21). P. 217206-1–217206-4.
24. *Rodríguez-Manzo J. A., López-Urías F., Terrones M., Terrones H.* Magnetism in Corrugated Carbon Nanotori : The Importance of Symmetry, Defects, and Negative Curvature // *Nano Lett.* 2004. Vol. 4(11). P. 2179–2183.
25. *Lin M. F., Chuu D. S.* Persistent currents in toroidal carbon nanotubes // *Phys. Rev. B*. 1998. Vol. 57(11). P. 6731– 6737.
26. *Liu C. P., Chen H. B., Ding J. W.* Magnetic response of carbon nanotori : the importance of curvature and disorder // *J. of Phys.: Condensed Matter*. 2008. Vol. 20(1). P. 015206-1–015206-5.
27. *Liu C. P., Xu N.* Magnetic response of chiral carbon nanotori: The dependence of torus radius // *Physica B: Condensed Matter*. 2008. Vol. 403(17). 2884–2887.
28. *Глухова О. Е., Колесникова А. С., Сlepchenkov М. М., Савостьянов Г. В.* Влияние топологии на механические свойства углеродных наноторов : прогностическое моделирование // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Математика. Механика. Информатика*. 2014. Т. 14, Вып. 4. С. 448–455.
29. *Prasek J., Drbohlovova J., Chomoucka J., Hubalek J., Jasek O., Adamc V., Kizek R.* Methods for carbon nanotubes synthesis-review // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 15872–15884.
30. *Wang M., Zhao X. L., Ohkohchi M., Ando Y.* Carbon Nanotubes Grown on the Surface of Cathode Deposit by Arc Discharge // *Fullerene Sci. Technol.* 1996. Vol. 4. P.1027–1039.
31. *Zhao X., Ohkohchi M., Wang M., Iijima S., Ichihashi T., Ando Y.* Preparation of high-grade carbon nanotubes by hydrogen arc discharge // *Carbon*. 1997. Vol. 35. P. 775–781.
32. *Jung S. H., Kim M. R., Jeong S. H., Kim S. U., Lee O. J., Lee K. H., Suh J. H., Park C. K.* High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in liquid nitrogen // *Appl. Phys. A : Mater. Sci. Process.* 2003. Vol. 76. P. 285–286.
33. *Saito Y., Okuda M., Koyama T.* Carbon nanocapsules and single-wall nanotubes formed by arc evaporatio // *Surf. Rev. Lett.* 1996. Vol. 3. P. 863–867.
34. *Lebel L. L., Aissa B., Khakani M.A., Therriault D.* Preparation and mechanical characterization of laser ablated single-walled carbon-nanotubes/polyurethane nanocomposite microbeams // *Compos. Sci. Technol.* 2010. Vol. 70. P. 518–524.

35. Lee O., Jung J., Doo S., Kim S. S., Noh T. H., Kim K. I., Lim Y. S. Effects of temperature and catalysts on the synthesis of carbon nanotubes by chemical vapor deposition // *Met. Mater. Intern.* 2010. Vol. 16. P. 663–667.
36. Sharma R., Chee S. W., Herzing A., Miranda R., Rez P. Evaluation of the Role of Au in Improving Catalytic Activity of Ni Nanoparticles for the Formation of One-Dimensional Carbon Nanostructures // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11. P. 2464–2471.
37. Byeon H., Kim S. Y., Koh K. H., Lee S. Growth of ultra long multiwall carbon nanotube arrays by aerosol-assisted chemical vapor deposition // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010. Vol. 10. P. 6116–6119.
38. Kucukayan G., Ovali R., Ilday S., Baykal B., Yurdakul H., Turan S., Gulsiren O., Bengu E. An experimental and theoretical examination of the effect of sulfur on the pyrolytically grown carbon nanotubes from sucrose-based solid state precursors // *Carbon.* 2011. Vol. 49. P. 508–517.
39. Clauss C., Schwarz M., Kroke E. Microwave-induced decomposition of nitrogen-rich iron salts and CNT formation from iron(III)-melonate $\text{Fe}[\text{C}_9\text{N}_{13}]$ // *Carbon.* 2010. Vol. 48. P. 1137–1145.
40. Kuang Y. H., Li K. Z., Li H. J., Xu Z. W., Wang Y. J. A Solid-state Hybrid Method to Synthesize Straight Carbon Nanotubes by Pyrolysis of Two Mixed Metal Phthalocyanines // *Chin. J. Inorg. Chem.* 2009. Vol. 25. P. 951–955.
41. Liu Y. C., Zheng N. N., Huang J. D., Sun B. M. Synthesis of Carbon Nanotubes with Typical Structure from the Pyrolysis Flame // *Adv. Mat. Res.* 2011. Vol. 221. P. 99–103.
42. Li J., Ye Q., Cassell A., Ng H. T., Stevens R., Han J., Meyyappan M. Bottom-up approach for carbon nanotube interconnects // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82. P. 2491–2493.
43. Jasti R., Bertozzi C. R. Progress and challenges for the bottom-up synthesis of carbon nanotubes with discrete chirality // *Chem. Phys. Lett.* 2010. Vol. 494. P. 1–7.
44. Wong E. W., Sheehan P. E., Lieber C. M. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes // *Science.* 1997. Vol. 277. P. 1971–1975.
45. Salvetat J.-P., Briggs G. A. D., Bonard J.-M., Bacsá R. R., Kulik A. J., Stockli T., Burnham N. A., Forro L. Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes // *Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 82. P. 944–947.

46. Treacy M. J., Ebbesen T. W., Gibson J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // *Nature.* 1996. Vol. 381. P. 678–680.
47. Krishnan A., Dujardin E., Ebbesen T. W., Yianilos P. N., Treacy M. M. J. Young's modulus of single-walled nanotubes // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 58. P. 14013–14019.
48. Xin Z., Jianjun Z., Zhongcan O.-Y. Strain energy and Young's modulus of single-wall carbon nanotubes calculated from electronic energy-band theory // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 62. P. 13692–13696.
49. Lu J. P. Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes // *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol. 79. P. 1297–1300.
50. Liew K. M., He X. Q., Wong C. H. On the study of elastic and plastic properties of multi-walled carbon nanotubes under axial tension using molecular dynamics simulation // *Acta Mater.* 2004. Vol. 52. P. 2521–2527.
51. Глухова О. Е., Терентьев О. А. Теоретическое изучение зависимостей модулей Юнга и кручения тонких однослойных углеродных нанотрубок zigzag и armchair от геометрических параметров // *Физика твердого тела.* 2006. Т. 48. С. 1329–1335.
52. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М. : Техносфера., 2003. 336 с.
53. Feng D. Theoretical study of the stability of defects in single-walled carbon nanotubes as a function of their distance from the nanotube end // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72. P. 245409-1–245409-7.
54. Терентьев О. А. Атомная структура и эмиссионная способность нерегулярных углеродных тубулярных нанокластеров : дис. ... канд. физ.-мат. наук. Саратов, 2007. 151 с.
55. Глухова О. Е. Изучение механических свойств углеродных нанотрубок струбчатого типа на молекулярно-механической модели // *Физика волновых процессов и радиотехнические системы.* 2009. Т.12. № 1. С. 69–75.
56. Saito Y., Yoshikawa T. Bamboo-shaped carbon tube filled partially with nickel // *J. Cryst. Growth.* 1993. Vol. 134. P. 154–160.
57. Глухова О. Е., Колесникова А. С., Терентьев О. А. Теоретическое исследование упругости бамбукоподобных нанотрубок // *Физика волновых процессов и радиотехнические системы.* 2009. Т.12. С. 80–84.
58. Глухова О. Е., Колесникова А. С. Стабильность тонких углеродных бамбукоподобных нанотрубок // *Нано- и микросистемная техника.* 2012. № 2. С. 2–6.

59. *Glukhova O. E., Slepchenkov M. M.* Influence of the curvature of deformed graphene nanoribbons on their electronic and adsorptive properties : theoretical investigation based on the analysis of the local stress field for an atomic grid // *Nanoscale*. 2012. Iss. 11. P. 3335–3344.
60. *Глухова О. Е., Терентьев О. А.* Теоретическое исследование электронных и механических свойств C-N однослойных нанотрубок // *Физика волновых процессов и радиотехнические системы*. 2007. Т. 10. С. 4–7.
61. *Глухова О. Е., Савостьянов Г. В., Слеченков М. М., Бобринецкий И. И., Неволин В. К., Кондрашов В. А.* Синтез тороидальных наноструктур в парах углеродсодержащего газа и прогнозирование их стабильности // *Нано- и микросистемная техника*. 2015. № 3. С. 42–51.
62. *Глухова О. Е., Колесникова А. С.* Эмпирическое моделирование продольного растяжения и сжатия графеновых наночастиц и нанолент // *Физика твердого тела*. 2011. Т. 53, Вып. 9. С. 1850–1855.
63. *Glukhova O. E.* Classification of the Achiral Tubular Nanoclusters // *Carbon Nanotubes : Synthesis and Properties. Series : Nanotechnology Science and Technology*. Nova Science Publishers, 2012. P. 319–336.
64. *Заградник Р., Полак Р.* Основы квантовой химии. М. : Мир, 1979. 504 с.
65. *Глухова О. Е., Мецанов В. П., Салий И. Н., Терентьев О. А.* Нерегулярные нанотрубные углеродные структуры как наностержни прямой ориентации // *Нано- и микросистемная техника*. 2008. Вып. 3. С. 2–5.
66. *Глухова О. Е., Колесникова А. С.* Эмиссионные свойства бамбукоподобных тубулярных наноэмиттеров // *Нано- и микросистемная техника*. 2012. № 10. С. 39–41.
67. *Глухова О. Е., Колесникова А. С.* Эмиссионные свойства бамбукоподобных нанотрубок, допированных калием // *Нано- и микросистемная техника*. 2013. № 5. С. 2–5.
68. *Глухова О. Е.* Теоретическое исследование строения наночастицы C₆₀@C₄₅₀ и относительного движения инкапсулированной молекулы C₆₀ // *Журн. структурной химии*. 2007. Т. 48, № 5. С. 149–154.
69. *Глухова О. Е., Мецанов В. П., Салий И. Н.* Наноавтоклав на основе гибридного углеродного соединения // *Нано- и микросистемная техника*. 2007. № 10. С. 52–57.
70. *Глухова О. Е.* Функциональные наноустройства на основе наночастицы C₆₀@C₄₅₀ // *Нано- и микросистемная техника*. 2007. № 3. С. 52–57.

71. *Krause M., Hulman M., Kuzmany H., Dubay O., Kresse G., Vietze K., Seifert G., Wang C., Shinohara H.* Fullerene Quantum Gyroscope // *Phys. Rev. Lett*. 2004. Vol. 93. P. 137403-1–137403-4.
72. *Глухова О. Е., Колесникова А. С., Неведов И. С., Салий И. Н., Слеченков М. М., Савостьянов Г. В.* Углеродная нанотрубка как излучающий элемент терагерцевой антенны : математическое моделирование // *Антенны*. 2013. №7. С. 66–70.
73. *Glukhova O. E.* Dimerization of miniature C₂₀ and C₂₈ fullerenes in nano-autoclave // *J. of Mol. Mod*. 2011. Vol. 17. P. 573–576.
74. *Slepchenkov M. M., Kolesnikova A. S., Savostyanov G. V., Nefedov I. S., Anoshkin I. V., Nasibulin A. G., Glukhova O. E.* Giga - and terahertz range nanoemitter based on a peapod structure // *Nano Res. Just Accepted Manuscript* DOI 10.1007/s12274-015-0764-4.