

ФИЗИКА НАНОСТРУКТУР

Лекция 1. Многообразие углеродных наноструктур: фуллерены, одностенные и многостенные углеродные нанотрубки, наночастицы алмаза и графита, лукообразные структуры, углеродные стручки. Методы синтеза и диагностики. Уникальные электронные и оптические свойства. Примеры использования углеродных наноструктур в наноэлектронике, газовом анализе, нелинейной оптике.

Лекция 1: Углеродные наноструктуры

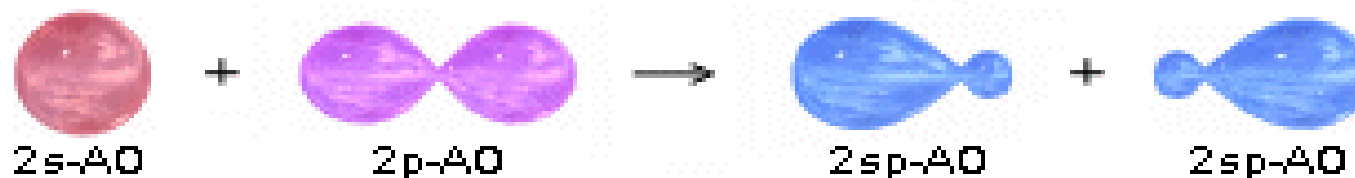
До недавнего времени было известно, что углерод образует три аллотропных формы:

– алмаз, графит и карбин.

Аллотропия, от греч. Allos - иной, tropos - поворот, свойство, существование одного и того же элемента в виде различных по свойствам и строению структур. В настоящее время известна четвертая аллотропная форма углерода, - фуллерен (макромолекулы углерода C_n)

Лекция 1: Углеродные наноструктуры

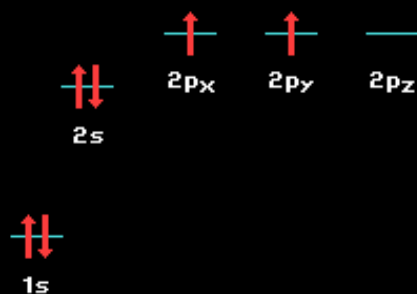
Гибридизация атомных орбиталей (АО) - это взаимодействие (смешение) разных по типу, но близких по энергии атомных орбиталей данного атома с образованием гибридных орбиталей одинаковой формы и энергии. Например, смешение $2s$ -АО с $2p$ -АО дает две гибридные $2sp$ -АО:



АО с большой разницей в энергии (например, $1s$ и $2p$) в гибридизацию не вступают. В зависимости от числа участвующих в гибридизации p -АО возможны следующие виды гибридизации:

для атомов углерода и азота - sp^3 , sp^2 и sp ;

Состояния атома углерода



Лекция 1: Углеродные наноструктуры

основные аллотропные геометрии атома углерода.

- W **тетраэдрическая**, образуется при смешении одного s- и трех p-электронов (**sp^3 гибридизация**). Атом углерода находится в центре тетраэдра связан четырьмя эквивалентными σ -связями с атомами углерода или иными в вершинах тетраэдра. Такой геометрии атома углерода соответствует аллотропная модификация углерода **алмаз**. Такой гибридизацией обладает углерод например в **метане** и других углеводородах.
- W **тригональная**, образуется при смешении одного s- и двух p-электронов (**sp^2 гибридизация**). Атом углерода имеет три равноценные σ -связи расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу. Четвертый электрон образует облако вытянутое в направлении перпендикулярном к плоскости sp^2 связей, и образует слабую π -связь с окружающими атомами. Такая геометрия углерода характерна для **графита**.
- W **дигональная**, образуется при смешении одного s- и одного p-электронов (**sp гибридизация**). При этом два электронных облака вытянуты вдоль одного направления и имеют вид несимметричных гантелей. Два других электрона дают π -связи. Углерод с такой геометрией атома образует особую аллотропную модификацию — **карбин**.

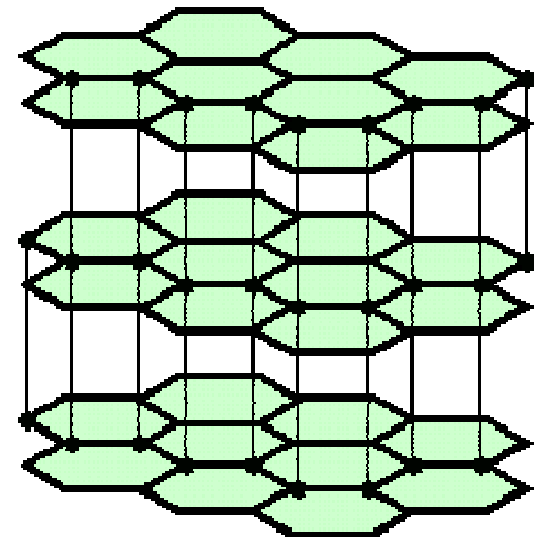
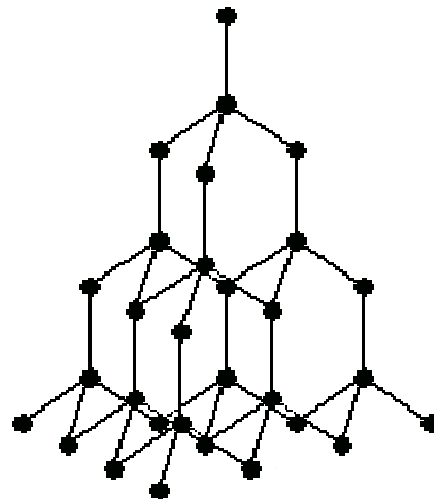
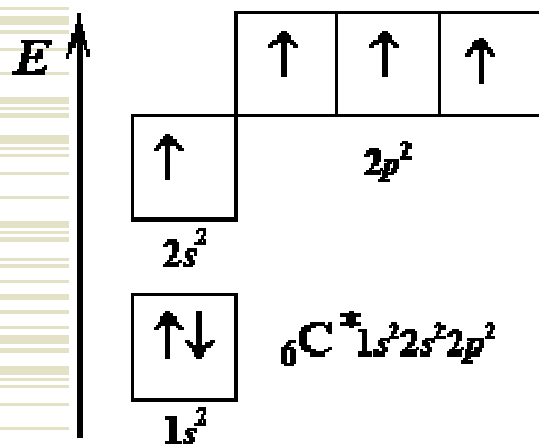


Лекция 1: Углеродные наноструктуры

Алмаз - Каждый атом углерода в структуре алмаза расположен в центре тетраэдра, вершинами которого служат четыре ближайших атома. Соседние атомы связаны между собой ковалентными связями (sp^3 -гибридизация). Такая структура определяет свойства алмаза как самого твердого вещества, известного на Земле.

Графит по составу тот же *углерод*, но структура кристаллической решетки у него не такая, как у алмаза. В *графите* атомы углерода расположены слоями, внутри которых соединение атомов углерода похоже на пчелиные соты. Эти слои связаны между собой гораздо слабее, чем атомы углерода в каждом слое. Поэтому *графит* легко расслаивается на чешуйки

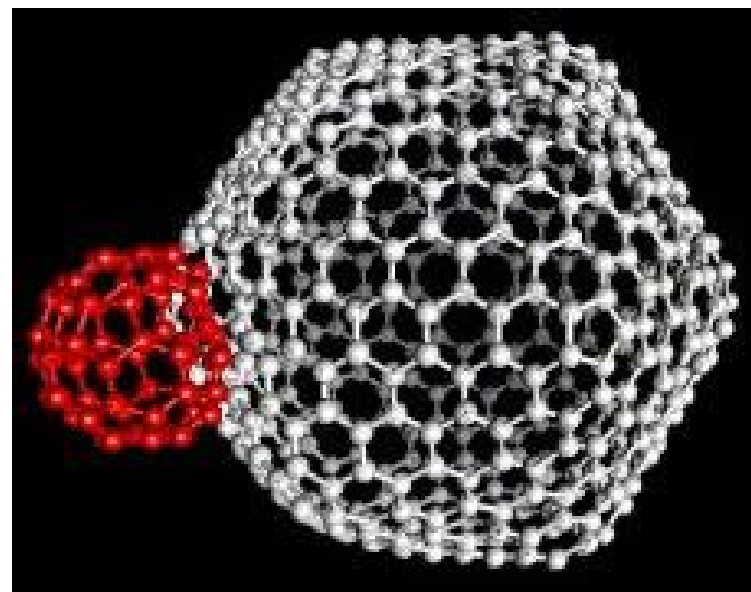
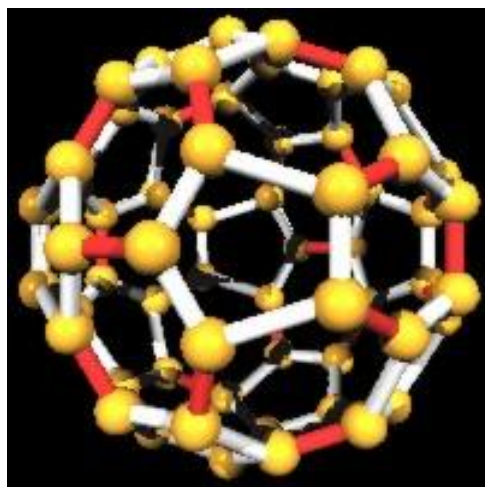
Карбин конденсируется в виде белого углеродного осадка на поверхности при облучении пирографита лазерным пучком света. Кристаллическая форма карбина состоит из параллельно ориентированных цепочек углеродных атомов с sp -гибридизацией валентных электронов в виде прямолинейных макромолекул



Лекция 1: Углеродные наноструктуры

Фуллерены: макромолекулы углерода C_n

W в честь американского изобретателя и архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера, получившего в 1954 году патент на строительные конструкции в виде шестиугольников и пятиугольников, составляющих полусферу или полусфероид, которые можно использовать в качестве крыш больших зданий (цирки, выставочные павильоны и др.).



C_{60} Нобелевская премия по химии 1986

$C_{60}C_{540}$

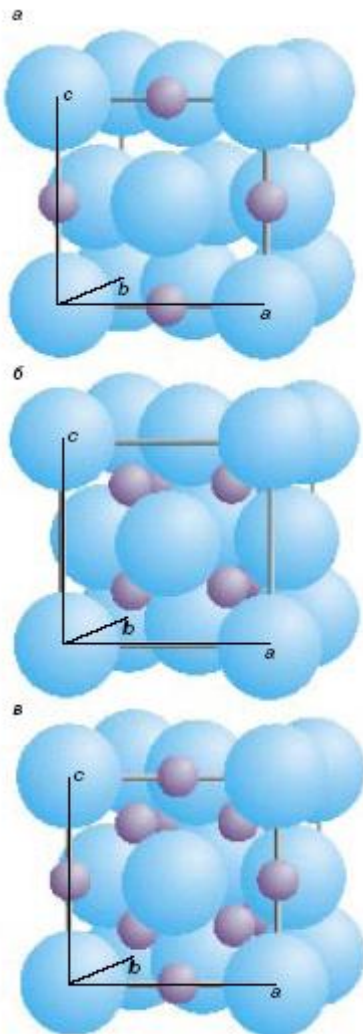
Лекция 1: Углеродные наноструктуры

В противоположность алмазу, графиту и карбину, **фуллерен** является новой формой углерода по существу. Молекула C_{60} содержит фрагменты с пятикратной симметрией (пентагоны), которые запрещены природой для неорганических соединений.

Из правильных шестиугольников легко выкладывается плоская поверхность, однако ими не может быть сформирована замкнутая поверхность. Для этого необходимо часть шестиугольных колец разрезать и из разрезанных частей сформировать пятиугольники. В фуллерене плоская сетка шестиугольников (графитовая сетка) свернута и сшита в замкнутую сферу. При этом часть шестиугольников преобразуется в пятиугольники. Образуется структура – усеченный икосаэдр. Каждая вершина этой фигуры имеет трех ближайших соседей. Каждый шестиугольник граничит с тремя шестиугольниками и тремя пятиугольниками, а каждый пятиугольник граничит только с шестиугольниками. **Каждый атом углерода в молекуле C_{60} находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника и принципиально неотличим от других атомов углерода.** Атомы углерода, образующие сферу, связаны между собой сильной ковалентной связью. Толщина сферической оболочки 0,1 нм, радиус молекулы C_{60} 0,357 нм. Длина связи C—C в пятиугольнике - 0,143 нм, в шестиугольнике – 0,139 нм.

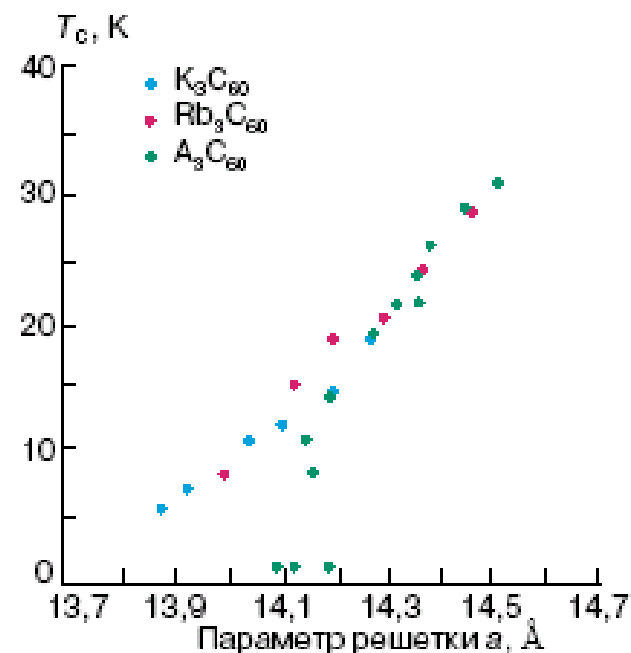
Молекулы высших фуллеренов C_{70} , C_{74} , C_{76} , C_{84} , C_{164} , C_{192} , C_{216} , также имеют форму замкнутой поверхности.

Лекция 1: Углеродные наноструктуры



При определенных условиях молекулы C_{60} упорядочиваются в пространстве, располагаясь в узлах кристаллической решетки. Кристалл, образованный такими молекулами (**фуллерит**) – это молекулярный кристалл. Между молекулами фуллерена в кристалле существует слабая ван-дер-ваальсова связь. При комнатной температуре молекулы фуллерена образуют гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку с расстоянием между атомами $10,04 \text{ \AA}$ и постоянной решетки $14,2 \text{ \AA}$.

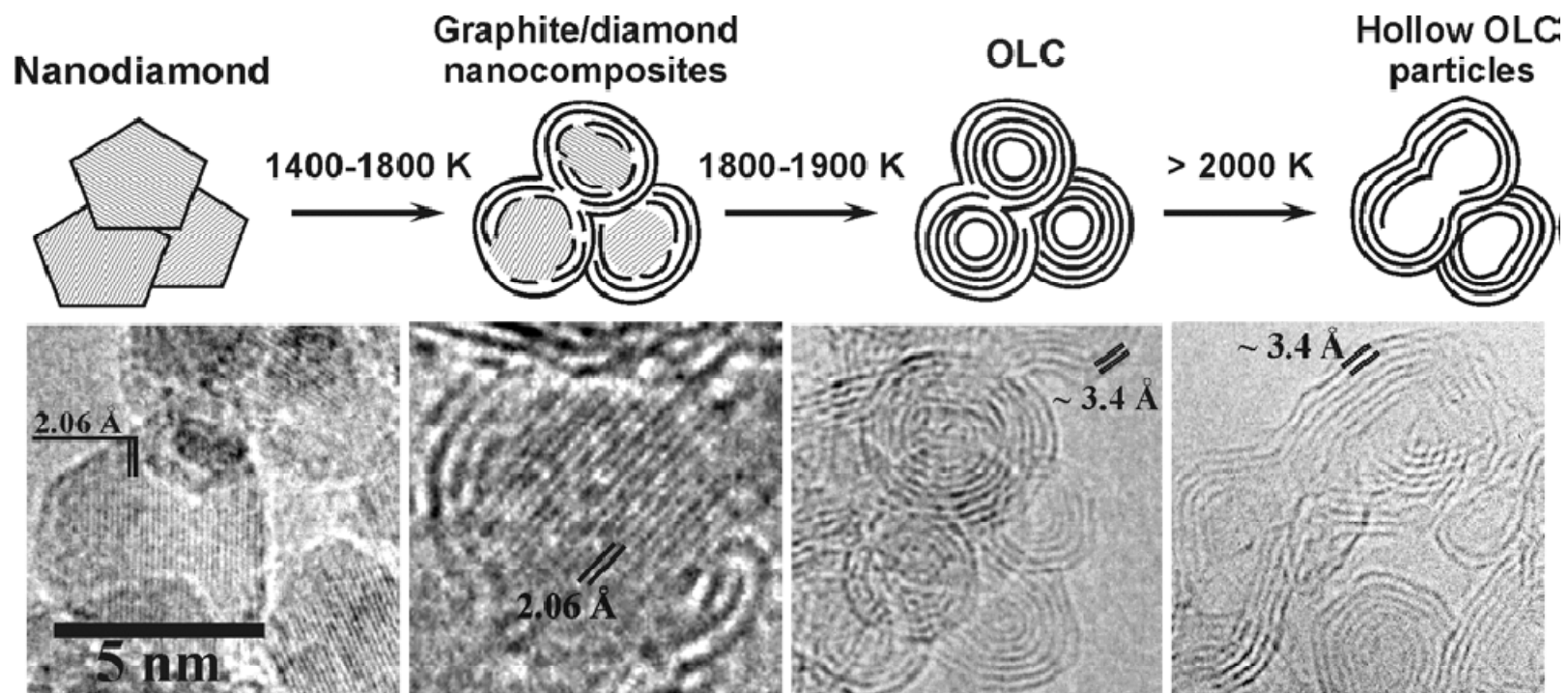
Фуллериды щелочных металлов, имеющие состав A_3C_{60} , становятся **сверхпроводящими** при температуре ниже температуры фазового сверхпроводящего перехода T_C . Температура фазового перехода зависит от постоянной решетки фуллерида, как это показано на рисунке.



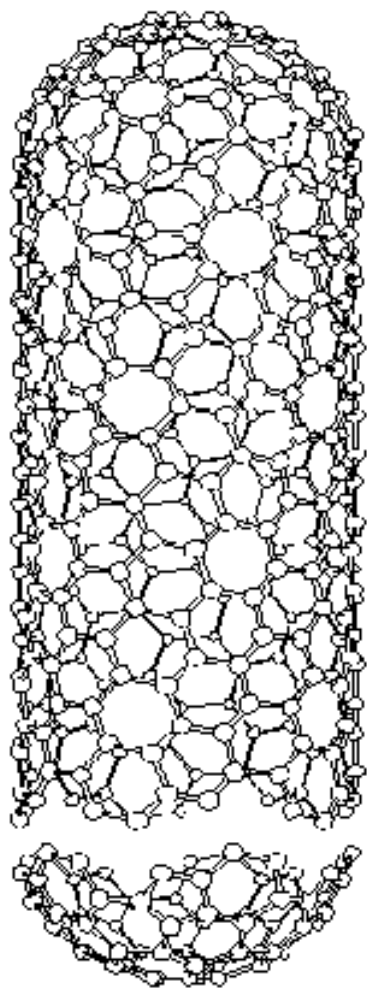
Последовательное заполнение межузлий в решетке фуллерена атомами металла

Лекция 1: Углеродные наноструктуры

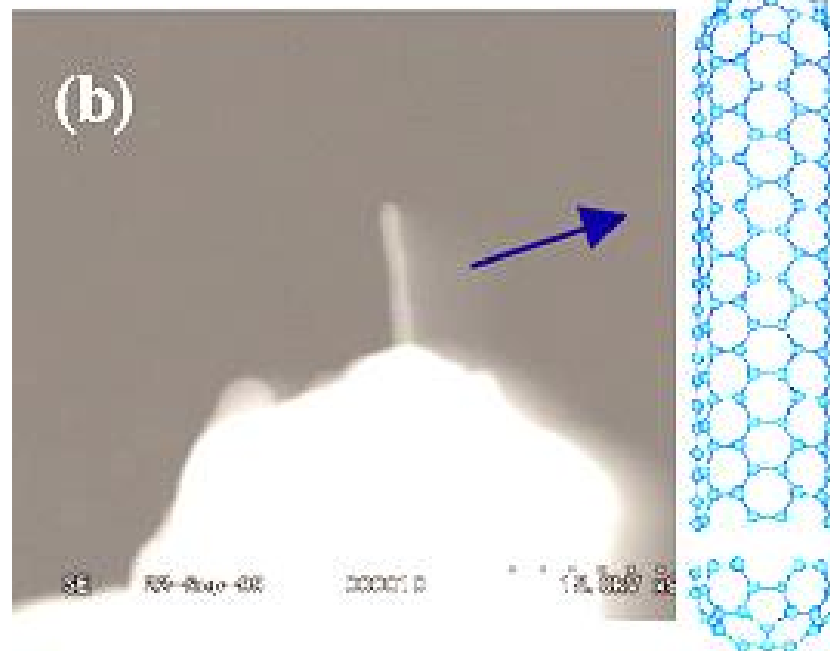
- W OLC – onion-like carbon – набор из вложенных друг в друга фуллеренов
- W Scheme of OLC production and high resolution TEM images of pristine (первоначальный) ND and ND annealing (отжиг) products



Лекция 1: Углеродные наноструктуры



W Углеродная нанотрубка



S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature (London) 354 (1991), 56-58.

Лекция 1: Углеродные наноструктуры

Углеродная нанотрубка

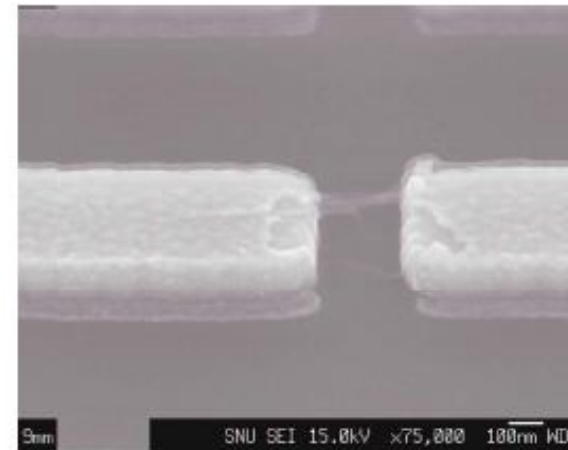
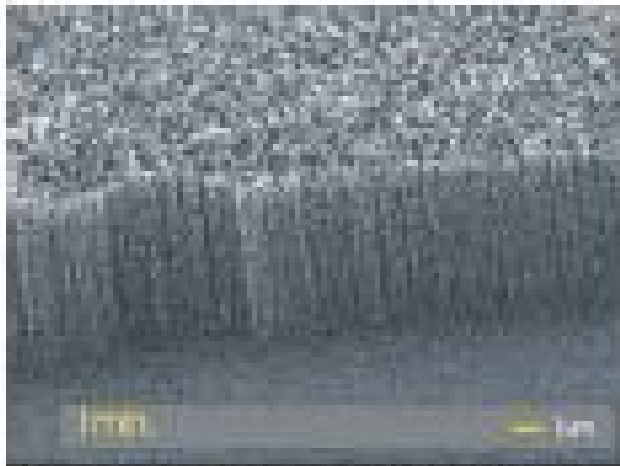
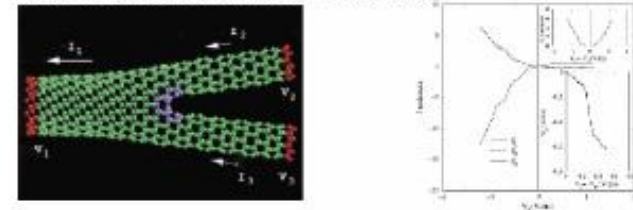


Fig. 5 Y-junction of NTs and I-V curves for this junction [BP(Msc)].

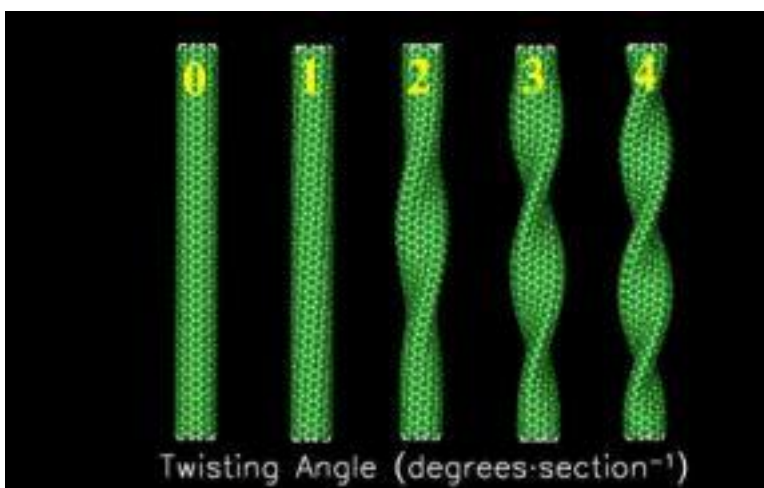
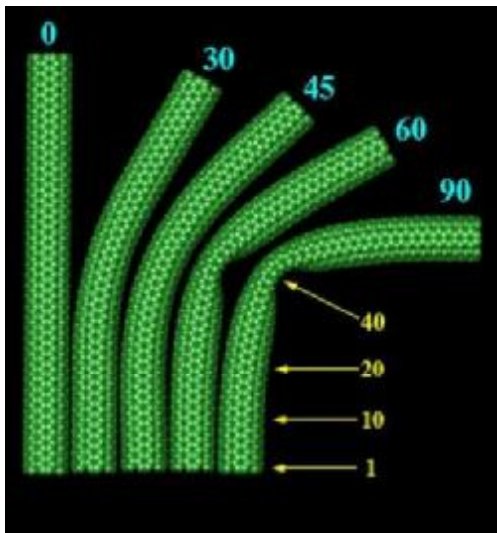


4.2 Project Structure

4.2.1 Task Title : Synthesis and characterization of NTs and related materials
Task coordinator : Dr. Yu. Butenko, belonging to team: BC(Nov)

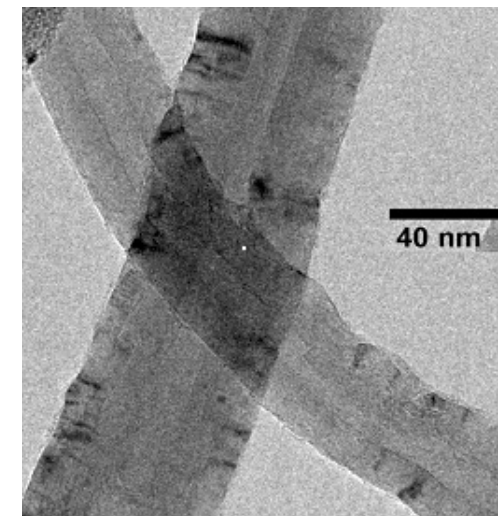
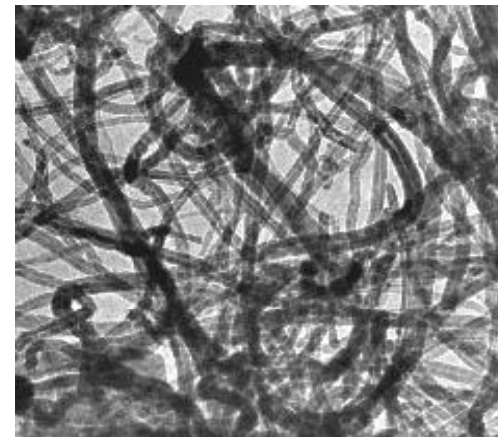
E. Campbell
Chalmers University of Technology,
Sweden

Лекция 1: Углеродные наноструктуры



Деформированные нанотрубки

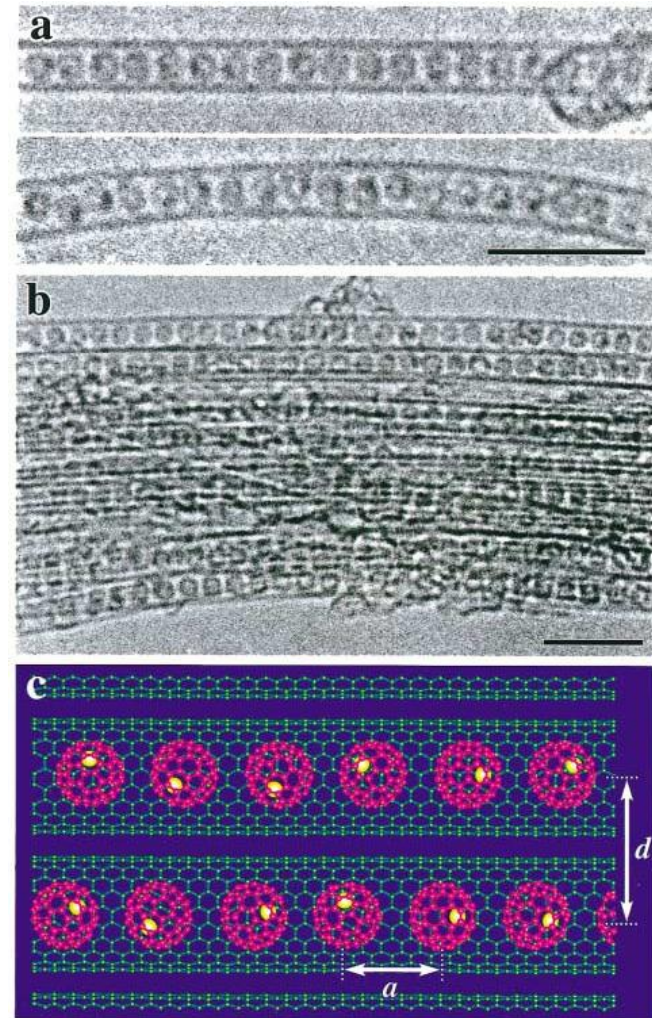
Самуйлов,
Ксенович,
Физфак БГУ



Лекция 1: Углеродные наноструктуры

реарод:
фуллерены внутри
нанотрубки
 $(\text{Gd}@\text{C}_{82})_n@\text{SWNT}$

K. Hirahara et al.,
PRL 85,5384 (2000)



Лекция 1: углеродные наноструктуры

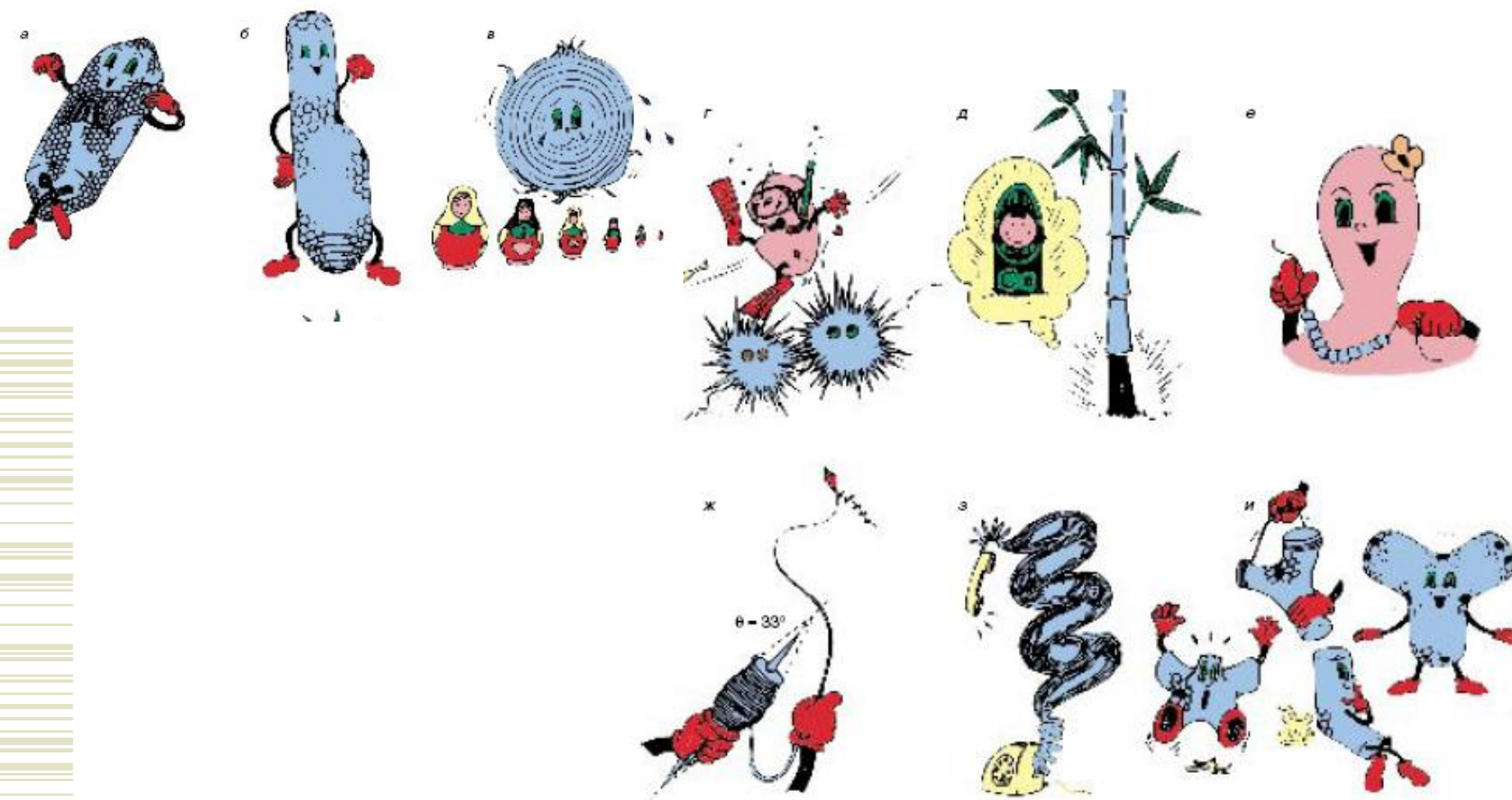


Рис. 5. Различные формы углеродных наночастиц: а – нанотруба с закрытыми концами, б – труба переменного диаметра, в – луковица, г – морской еж, д – бамбук, е – ожерелье, ж – веретено, з – спираль, и – колено и треножники [7]

Лекция 1: углеродные наноструктуры

Многослойные нанотрубки

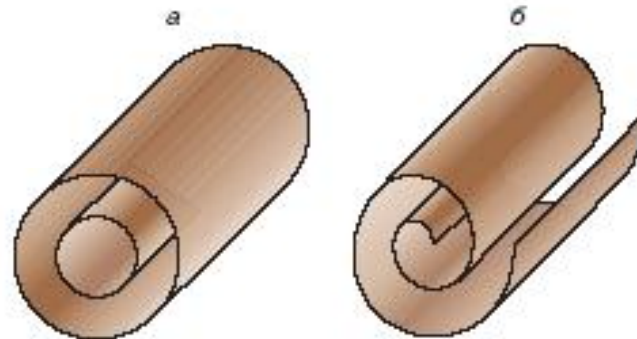


Рис. 4. Модели поперечного сечения многослойных нанотрубок: а – русская матрешка, б – свиток

Лекция 1: синтез углеродных наноструктур

электродуговое испарение графита (arc discharge) в присутствии металлических катализаторов

Выход: смесь различных фракций

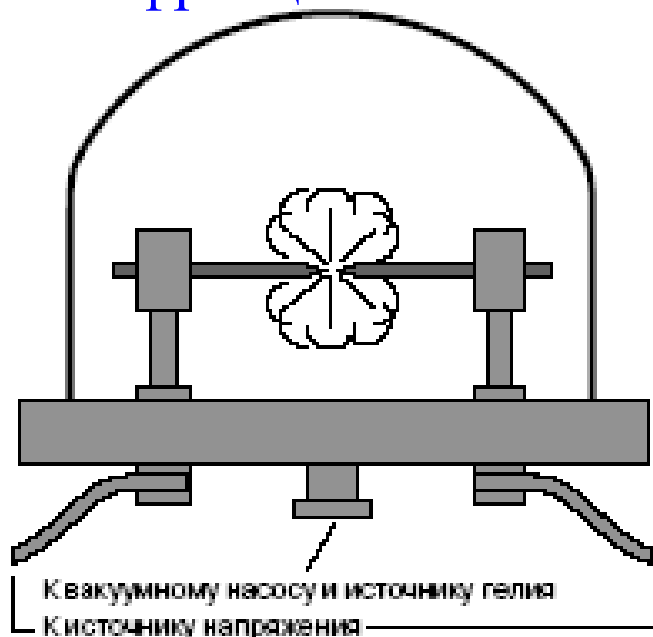
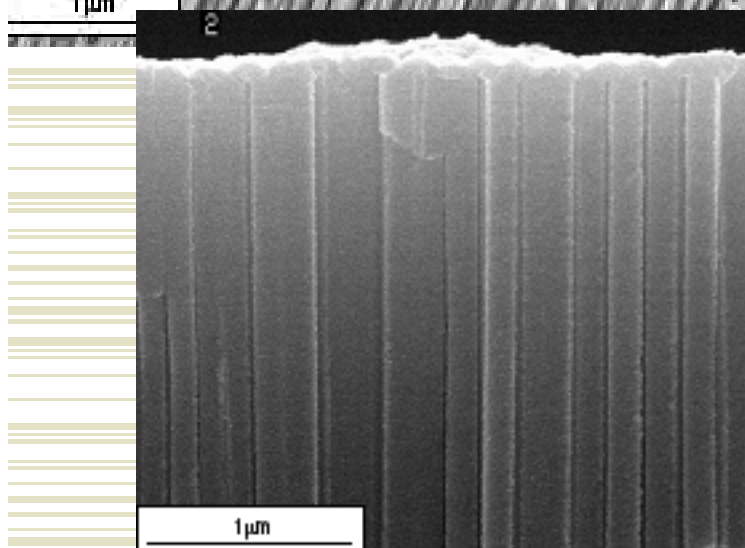
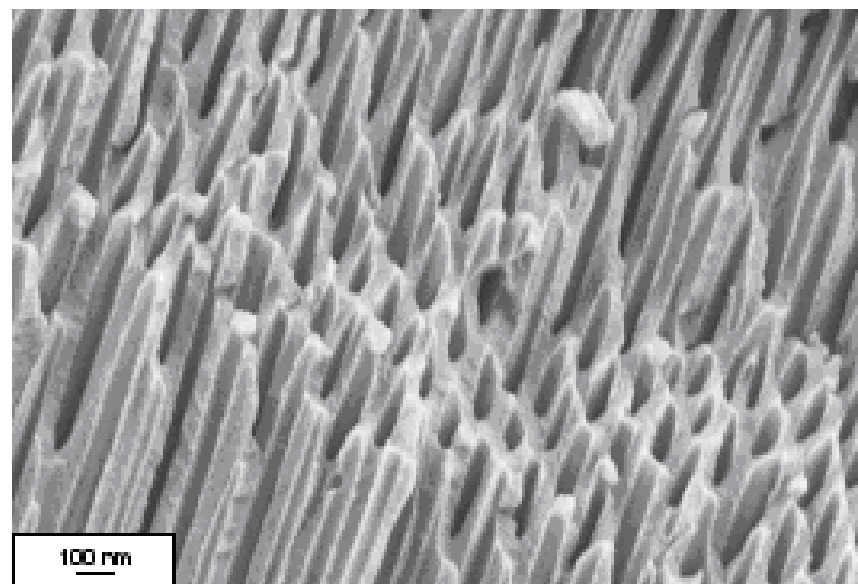
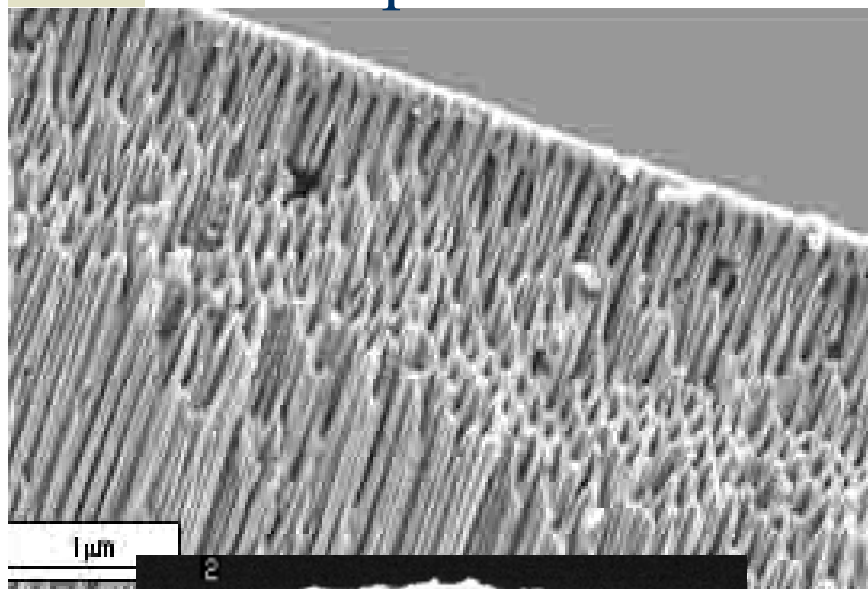


Схема установки получения фуллеренов и нанотрубок.
1990 год

Цилиндрические стержни спектрально чистого графита (диаметр 1 - 6 мм), соединяют заточенными концами и пропускают ток 150 - 200 А (как постоянный, так и переменный). В месте контакта возникает электрическая дуга и начинается испарение графита. Нагрев должен быть умеренным, чтобы от стержней отделялись не отдельные атомы углерода, а целые фрагменты слоев графита, состоящие из углеродных шестиугольников. Испаренный графит осаждается на стенках камеры в виде сажи. Процесс осуществляется в камере с вакуумом 10^{-6} Торр. Затем камеру заполняют гелием. Атомы гелия эффективно отнимают избыточную энергию у фрагментов графита, покинувших зону электрической дуги. Кроме того, гелий уносит энергию, выделяющуюся при объединении фрагментов в молекулы фуллеренов. Давление гелия в камере в пределах 50 - 100 Торр. Шестиугольные фрагменты графита, охлажденные в газообразном гелии, служат "кирпичиками" для построения молекул C_{60} и C_{70}

Лекция 1:

Пористый алюминий (Химфак БГУ)



Применение:

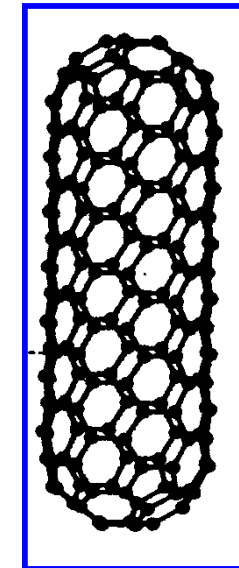
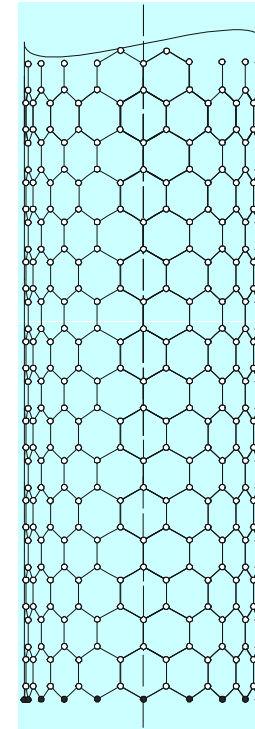
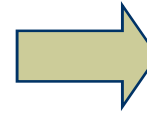
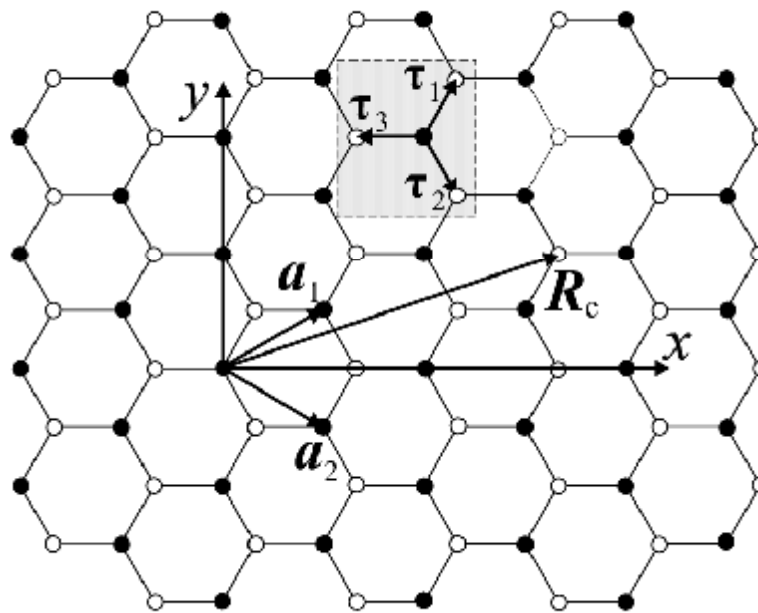
Матрица для выращивания УНТ

Молекулярная мембрана

.....

Лекция 1: Свойства углеродных нанотрубок

Углеродная нанотрубка



Кристаллическая структура графитового монослоя (графена).
Графен является полуметаллом: в нем отсутствует запрещенная зона, но плотность состояний на уровне Ферми равна нулю

Лекция 1: Характеристики углеродных нанотрубок

Радиус нанотрубки

$$R_{cn} = \frac{\sqrt{3}}{2p} b \sqrt{m^2 + mn + n^2},$$

$b = 0.142 \text{ nm}$

киральный угол

$$\text{tg} q_{cn} = \frac{\sqrt{3}n}{2m + n}$$

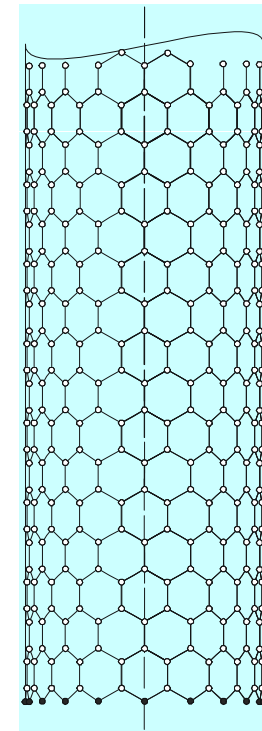
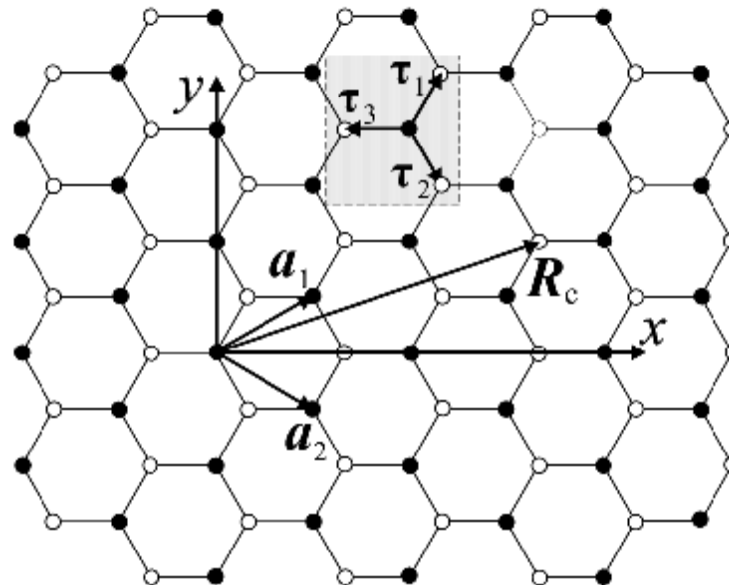
(9,0): $R = 10.2 \text{ \AA}$
 (10,0): $R = 11.3 \text{ \AA}$

SWCNT (m, n)

$$R_c = ma_1 + na_2$$

($m, 0$) – zigzag

(m, m) – armchair



Переход от графена к нанотрубке типа zigzag осуществляется подстановкой $\{x \rightarrow z, y \rightarrow f\}$, а к armchair – подстановкой $\{y \rightarrow z, x \rightarrow f\}$.

Лекция 1: Закон дисперсии графена

Движение электрона в кристаллическом потенциале описывается уравнением Шредингера с гамильтонианом этого потенциала.

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H_0 \psi$$

Собственные значения гамильтониана определяют закон дисперсии графена

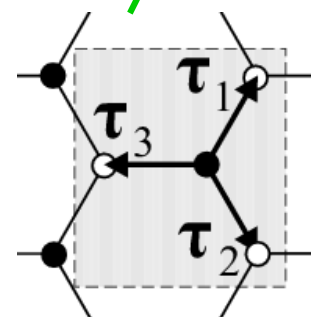
$$E(\mathbf{p}) = \pm g_0 \sqrt{1 + 4 \cos(ap_x) \cos\left(\frac{a}{\sqrt{3}} p_y\right) + 4 \cos^2\left(\frac{a}{\sqrt{3}} p_y\right)}$$

в котором $\gamma_0 = 2.7$ эВ - интеграл перекрытия, p_x, p_y - проекции квазиимпульса \mathbf{p} . Верхний и нижний знаки относятся к зоне проводимости и валентной зоне соответственно,

Ограничимся приближением сильной связи (учтем взаимодействие только с ближайшими 3 соседями). Тогда

$$H_0 = \begin{pmatrix} 0 & \mathcal{H}_{12}(\mathbf{p}) \\ \mathcal{H}_{12}^*(\mathbf{p}) & 0 \end{pmatrix},$$

$$\mathcal{H}_{12}(\mathbf{p}) = - \sum_{j=1}^3 \gamma_j \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\tau}_j\right).$$



$$a = 3b / 2\hbar$$

Лекция 1: Характеристики углеродных нанотрубок

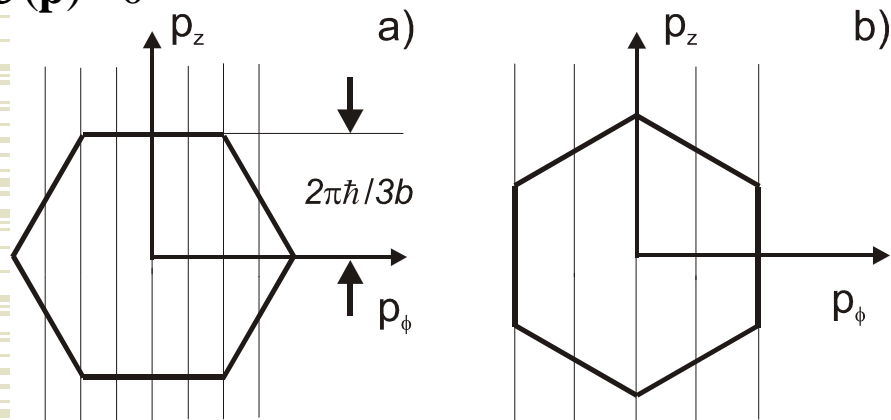
Поперечное квантование движения электронов в нанотрубке

В цилиндрической структуре электроны, находящиеся в начале координат и в точке $\mathbf{R} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$ идентичны, что приводит к квантованию поперечной компоненты квазиимпульса:

$$p_f = \frac{\hbar s}{R_{cn}} \quad s=1,2,3\dots$$

Областью определения квазиимпульса \mathbf{p} (1-ая зона Бриллюэна) является шестиугольник. Вершины шестиугольника являются точками Ферми, в которых

$$e(\mathbf{p}) = 0$$



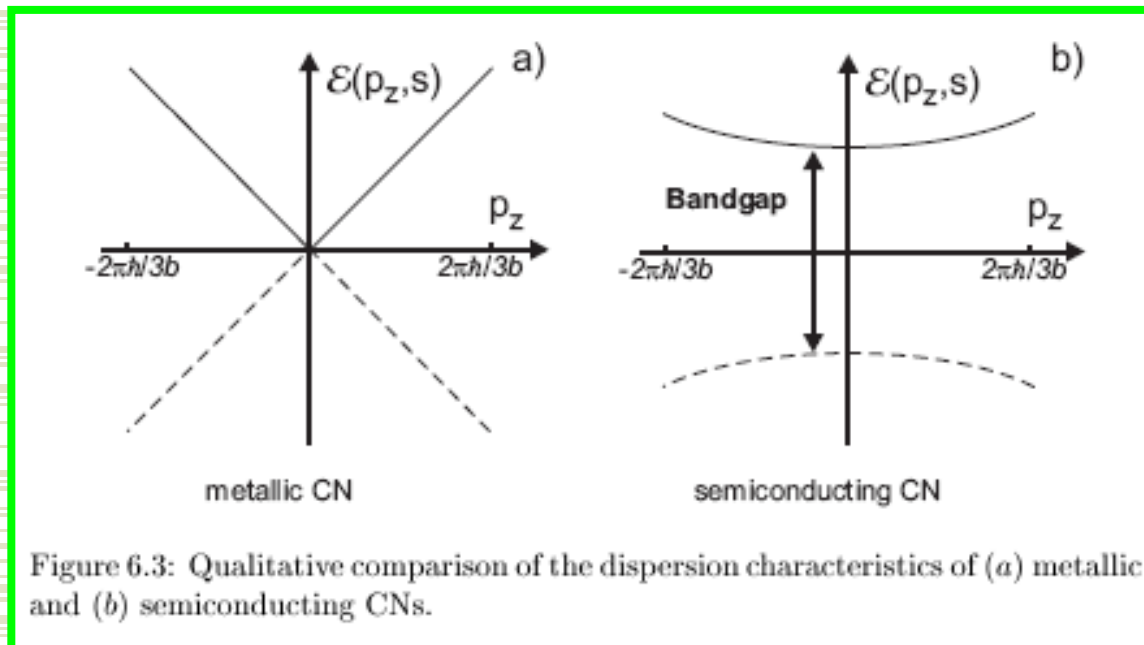
Как следует из уравнения, первая зона Бриллюэна в нанотрубках уже не является шестиугольником, а представляет собой семейство одномерных зон – отрезков прямых линий внутри шестиугольника. В зависимости от того, проходят ли эти линии через вершины шестиугольника (точки Ферми) или минуют их, запрещенная зона либо исчезает, либо появляется в электронном спектре. Для 1D-зон плотность состояний в точках Ферми становится конечной. В соответствии с этим нанотрубка является либо металлом, либо полупроводником

Лекция 1: Характеристики углеродных нанотрубок

закон дисперсии для нанотрубок типа zigzag:

$$\{p_x \rightarrow p_z, p_y \rightarrow p_f\} \quad p_f = \hbar s / R_{cn}$$

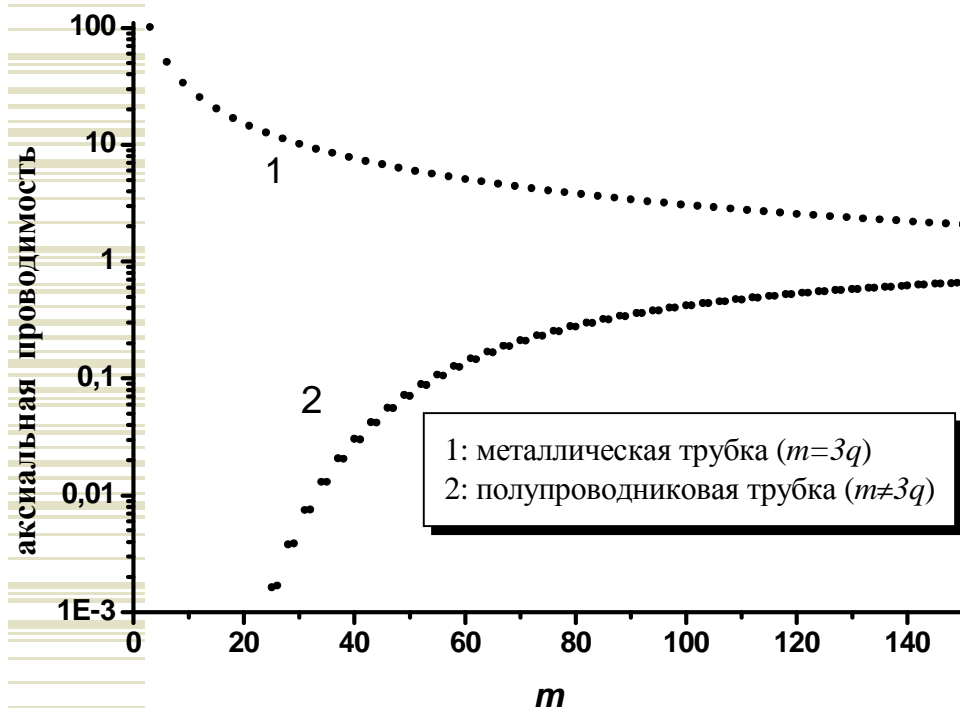
$$e(\mathbf{p}) = \pm g_0 \sqrt{1 + 4 \cos(ap_z) \cos\left(\frac{ps}{m}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ps}{m}\right)}, \quad s = 1, 2, \mathbf{K}, m$$



Если $m=3n$, то $e(0)=0$

То есть, у дисперсионной характеристики нет запрещенной зоны: zigzag трубка является **металлической**.
Если $m=3n+1, 2$, то трубка является **полупроводниковой**.

Лекция 1: Проводимость углеродных нанотрубок



Нормированная аксиальная проводимость zigzag нанотрубки, $S_{zz}(0, w)|_{(m,0)} / S_{\infty}$

$$S_{\infty} = \lim_{m \rightarrow \infty} S_{zz}$$

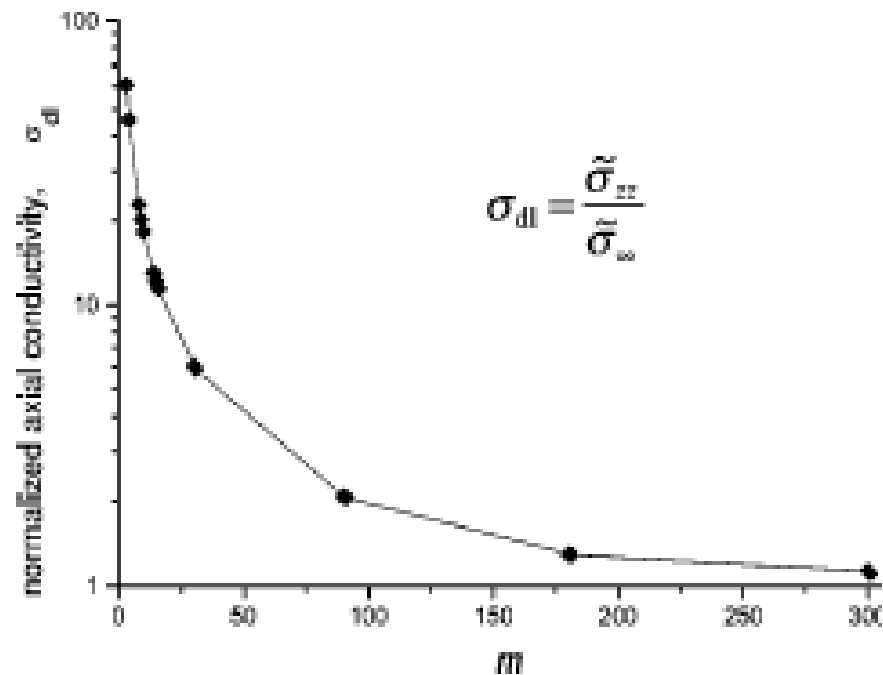


FIG. 3. Same as Fig. 2, but for armchair CN's.