

Упругие и электростатические свойства бамбукоподобных углеродных нанотрубок

© О.Е. Глухова, А.С. Колесникова, Г.В. Торгашов*, З.И. Буянова*

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
Саратов, Россия

* Саратовский филиал Института радиотехники и электроники РАН,
Саратов, Россия

E-mail: GlukhovaOE@info.sgu.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 18 октября 2009 г.)

Разработана технология сигнала пленок с бамбукоподобными углеродными нанотрубками с помощью травления образцов с нанотрубками несложных форм высокочастотной кислородной плазмой в течение 30, 60 s. Проведены теоретические исследования электронной структуры и механических свойств однослойных углеродных нанотрубок типа „бамбук“. Перемычки в этих структурах расположены на оптимальном расстоянии, при котором наблюдается снижение потенциала ионизации и улучшение эмиссионных свойств. Выявлены зависимости модулей Юнга и кручения бамбукоподобных нанотрубок от количества перемычек. Эти трубки обладают собственным дипольным моментом в отличие от полых бездефектных трубок. Показано, что бамбукоподобные нанотрубки диаметром 1.37 nm являются наиболее стабильными нанокластерами.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН П-03 „Квантовая макрофизика“ (подпрограмма № 2 „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“) и при поддержке гранта РФФИ (проект № 07-02-00852a).

1. Введение

В процессе синтезирования нанотрубок, как правило, образуются структуры различной формы „осьминог“ [1], „рыбья кость“ [2], X- и Y-образные наноструктуры [3], углеродные нанотрубки, имеющие конусовидный наконечник, обладающий пяти–семиугольниками [3]. Графеновые слои в нанотрубках могут создавать сфероподобные и полиэдрические перемычки, а также бамбукообразную структуру [4]. Каждая из полученных структур характеризуется индивидуальными свойствами. Например, нанотрубки, имеющие конусовидный наконечник, проявляет металлические свойства, которые зависят от местоположения пяти–семиугольников [5,6]. X- и Y-образные нанотрубки обладают высокими эмиссионными свойствами и нашли применение в электронных устройствах, источниках интенсивного света [7–10] и рентгеновского излучения [11,12]. Нанотрубки Y-типа могут применяться в качестве переключателей в логических устройствах [13]. Ежегодно число морфологических видов углеродных наноструктур растет и расширяется сфера их применения.

Объектом исследования настоящей работы являются пленки с углеродными бамбуковыми нанотрубками (УБНТ) и индивидуальные однослойные углеродные бамбукоподобные нанотрубки (ОУБНТ). Типичная бамбукоподобная структура представляет собой полые трубки с периодическими полыми перегородками [14]. Интерес к изучению УБНТ и пленок с ними вызван расширением знаний об их свойствах и открывающимися перспективами их применения. Они могут быть использованы как проводники электрического тока, мо-

лекулярные квантовые провода, материалы для хранения водорода, гибкие зонды в микроскопии [4].

Среди топологических моделей бамбукоподобных нанотрубок следует выделить два типа УБНТ первого типа — многослойные структуры, являющиеся по сути вложенными друг в друга конусами, УБНТ второго типа — полые одно- или многослойные нанотрубки с внутренними перегородками [4].

Целью работы является синтез и экспериментальное изучение эмиссионных свойств пленок с УБНТ обоих типов и теоретическое исследование упругих и электростатических свойств ОУБНТ второго типа.

2. Синтез и экспериментальные исследования УБНТ

Нанотрубки с бамбукоподобной структурой впервые были синтезированы Saito [14]. Первые образцы УБНТ имели диаметр 30 nm и длину несколько микрометров [14]. Каждая стенка трубки была составлена из нескольких десятков слоев графита. Исследования микроструктуры УБНТ с применением электронной микроскопии высокого разрешения обнаружили, что подобные трубки имеют открытые края, полые ячейки и большое содержание наночастиц железа в стенках [15]. К настоящему времени бамбукоподобные нанотрубки синтезируются плазмохимическим методом [2,16,17].

Авторами настоящей работы усовершенствована технология синтеза УБНТ.

Исходным материалом для синтеза УБНТ являлись образцы с углеродными нанотрубками (УНТ) несложных форм, которые были получены нами из гептана

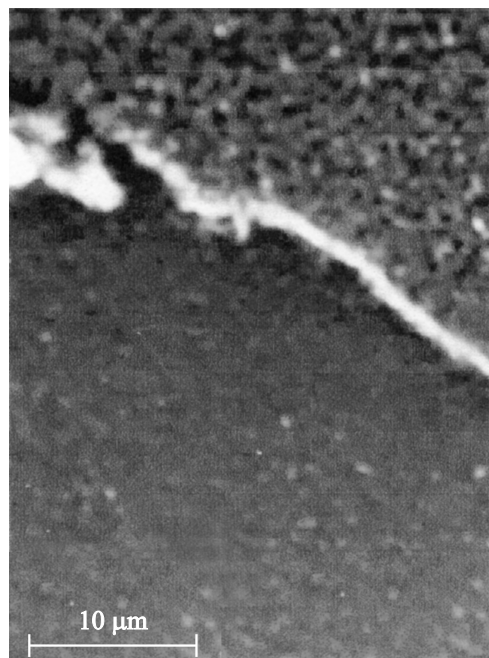


Рис. 1. Внешний вид пленки с углеродными тубулярными наноструктурами. Верхняя часть снимка (до светлой полосы) — пленка до обработки высокочастотной плазмой в кислородной среде, нижняя часть снимка — после обработки в течение 30 с.

методом плазмохимического осаждения на кремниевых подложках с подслоем хрома (в качестве катализатора применялось железо). Затем исходные образцы подвергались обработке высокочастотной плазмой в кислородной среде (давление кислорода 106.657 Па).

Фотографии пленки до и после травления представлены на рис. 1. Без изучения морфологической структуры пленки можно заметить изменение ее внешнего вида. Одна часть (верхняя часть на снимке — до границы в виде светлой полосы) поверхности пленки экранировалась, а другая травилась плазмой (нижняя часть на снимке). Видно, что верхний слой пленки стравился в результате обработки высокочастотной плазмой в кислородной среде.

Детальное изучение с помощью просвечивающего электронного микроскопа топологии наноструктур, составляющих пленку, показало, что архитектура трубок претерпевала кардинальные изменения. Фотографии нанотрубок до и после кислородной обработки приведены на рис. 2. Можно заключить, что произошла инверсия морфологической формы УНТ: исходные нанотрубки с регулярной структурой трансформировались в трубки сложных форм — бамбукоподобные трубки первого и второго типов.

Изменение эмиссионных свойств исследовалось по вольт-амперным характеристикам пленок, измеренным до и после обработки плазмой в кислородной среде. Обнаружено, что у большинства образцов с УБНТ наблюдается улучшение эмиссионных свойств: большая

плотность эмиссионного тока достигается при меньшем значении напряженности электрического поля. На рис. 3 представлены вольт-амперные характеристики нанотрубчатых пленок до и после обработки плазмой в кислород-

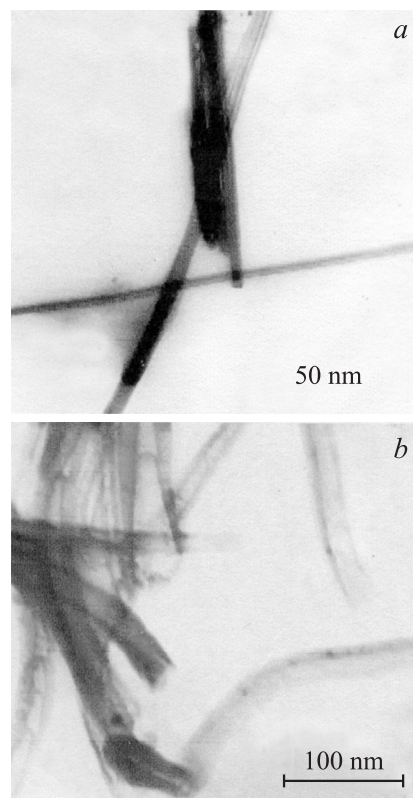


Рис. 2. Углеродные нанотрубки. *a* — до обработки, *b* — после обработки высокочастотной плазмой в кислородной среде.

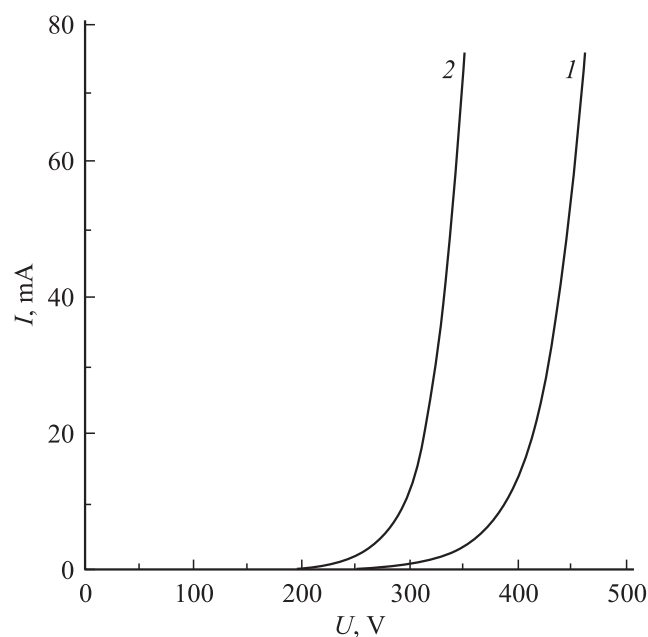


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики нанотрубок пленок до (1) и после обработки плазмой в кислородной среде (2).

Таблица 1. Геометрические и энергетические параметры УБНТ

Число перемычек	R, nm	L, nm	E_g, eV	E_b, eV	$\Delta H_f^0, \text{eV/atom}$	IP, eV
УБНТ на основе трубки (5, 5)						
0	0.337	3.785	0.26	7.03	0.396	6.19
1	0.337	3.730	0.2	6.77	0.659	6.24
2	0.337	3.462	0.38	6.27	0.942	6.48
3	0.337	4.05	0.1	7.13	0.297	6.5
УБНТ на основе трубки (10, 10)						
0	0.674	3.749	0.02	6.94	0.493	6.1
1	0.681	3.728	0.12	6.84	0.583	6.3
2	0.679	3.705	0.63	6.64	0.793	6.1
3	0.690	3.728	0.12	6.84	0.583	6.23
4	0.678	3.705	0.63	6.64	0.793	6.69

ной среде. Хорошо видно, что эмиссионные свойства нанотрубной пленки с УБНТ выше по сравнению с необработанной пленкой.

3. Теоретические исследования УБНТ второго типа

Моделирование бамбукоподобных структур второго типа проводится по следующей схеме: в углеродную нанотрубку „вводятся“ перемычки, которые присоединяются к внутренней поверхности нанотрубки химическими связями (рис. 4). В качестве перемычек берутся фрагменты фуллеренов. Например, фрагмент фуллерена C_{36} служит перемычкой для модели трубки (5,5), а фрагмент фуллерена C_{240} — для модели трубки (10, 10). Свойства ОУБНТ изучаются на квантовой модели при помощи модифицированного метода сильной связи, адаптированного для расчета атомной и электронной структуры углеродных нанокластеров [18]. В рамках этого метода электронный спектр рассчитывается в результате решения алгебраической проблемы собственных значений гамильтониана, на главной диагонали которого расположены атомные термы углерода, а межатомные матричные элементы вычисляются по формуле

$$V_{ij\alpha}(r) = V_{ij\alpha}^0 \left(\frac{p_3}{r}\right)^{p_1} \exp\left\{p_1 \left[-\left(\frac{r}{p_2}\right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2}\right)^{p_4}\right]\right\}, \quad (1)$$

где r — расстояние между атомами; i, j — орбитальные моменты волновых функций; α — индекс, указывающий тип связи (σ или π). Энергия межэлектронного и межъядерного взаимодействия наносоединения (феноменологическая энергия E_{rep}) представляется суммой парных отталкивательных потенциалов

$$E_{\text{rep}} = \sum_{i < j} V_{\text{rep}}(|r_i - r_j|), \quad (2)$$

где i, j — номера взаимодействующих атомов, r_i, r_j — декартовы координаты, V_{rep} — определяется выражением

$$V_{\text{rep}}(r) = p_5 \left(\frac{p_3}{r}\right)^{p_6} \exp\left\{p_6 \left[-\left(\frac{r}{p_2}\right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2}\right)^{p_4}\right]\right\}. \quad (3)$$

Здесь и в формуле (1) параметры p_n ($n = 1, 2, 3, 4, 5$), а также атомные термы $\varepsilon_s, \varepsilon_p$ и равновесные интегралы перекрытия $V_{sss}^0, V_{sps}^0, V_{pps}^0, V_{ppp}^0$ будем называть характеристическими параметрами метода. Они приведены в [18]. Сумма феноменологической энергии E_{rep} и энергии заполненных уровней $E_{\text{bond}} = 2 \sum_n \varepsilon_n$ электронного спектра является полной энергией наносоединения E_{tot} .

3.1. Стабильность ОУБНТ. В табл. 1 указаны рассчитанные геометрические и некоторые энергетические параметры УБНТ второго типа на базе трубок (5,5) и (10,10): радиус R , длина L , энергетическая щель электронного спектра (интервал между последним заполненным и первым незаполненным уровнем) E_g , энергия связи E_b , энтальпия структуры ΔH_f^0 , потенциал ионизации IP . Энергия связи рассчитывается по формуле

$$E_b = E(C_1) - E(C_n)/n, \quad (4)$$

где n — число атомов в системе, $E(C_1)$ — энергия атома углерода в свободном состоянии, $E(C_n)$ — энергия атомной конфигурации с числом атомов n .

Среди ОУБНТ „энергетически выгодными“ будут те, у которых энтальпия ΔH_f^0 составляет 0.435–0.652 eV/atom, энергия связи $E_b \sim 7$ eV. Для сравнения приведем аналогичные характеристики одного из наиболее стабильных нанокластеров — фуллерена C_{60} : $\Delta H_f^0 = 0.435$ eV/atom, $E_b = 7$ eV. По результатам изучения атомного строения и электронной структуры можно заключить, что стабильные ОУБНТ второго типа могут синтезироваться на основе нанотрубок диаметра ~ 1 nm и более. Поэтому далее будем исследовать свойства ОУБНТ на базе (10, 10), которые удовлетворяют перечисленным условиям стабильности.

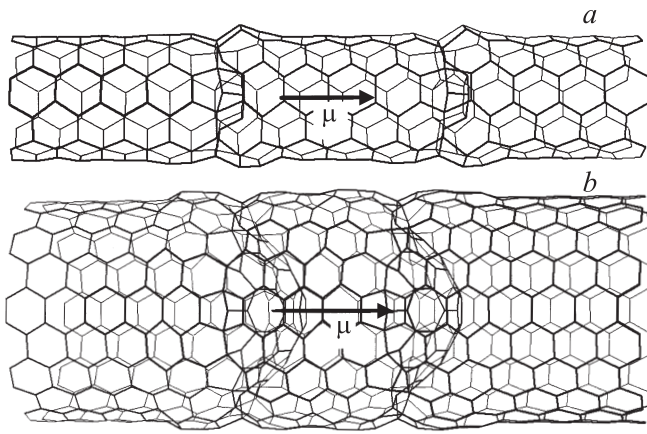


Рис. 4. Бамбукоподобные наноструктуры на основе трубок с перемычками (5, 5) (а) и (10, 10) (б) диаметром 0.7 и 1.3 нм соответственно. Стрелки — векторы дипольных моментов.

Заметим, что из четырех ОУБНТ (10, 10) выделяется трубка с двумя перемычками (рис. 4, шаг перемычки в этом случае ~ 1.1 нм). Эта трубка имеет пониженное значение потенциала ионизации ~ 6.1 eV, которое свидетельствует о высоких эмиссионных свойствах ОУБНТ по сравнению с бездефектной трубкой (10, 10), и узкую энергетическую щель.

С помощью представленной выше модифицированной модели сильной связи исследованы некоторые упругие и электростатические свойства УБНТ.

3.2. Упругие и электростатические свойства ОУБНТ. Исследование модулей упругости и электростатических параметров осуществлялось по методике [19]. Кратко методику можно изложить следующим образом.

1) Оптимизируется атомная структура трубки путем минимизации полной энергии по координатам атомов. Энергия вычисляется методом, описанным выше.

2) Рассчитывается модуль Юнга

$$Y = \frac{F}{S} \frac{L}{\Delta L}, \quad (5)$$

где F — деформирующая сила

$$F = \frac{2\Delta E}{\Delta L}, \quad (6)$$

ΔE — изменение полной энергии нанотрубки, ΔL — удлинение трубки. Длина нанотрубки увеличивается на 1%.

Модуль Юнга рассчитывался с использованием площади кольца толщиной 0.34 нм (расстояние между слоями в графите), лежащего в плоскости, перпендикулярной оси нанотрубки, и содержащего периметр нанотрубки.

3) Модуль кручения вычисляется по формуле

$$f = \frac{2\Delta E}{\varphi^2}. \quad (7)$$

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

Модули Юнга и кручения приведены в табл. 2. В таблице представлены радиус R , длина L , модуль Юнга Y и модуль кручения f .

4) Вычисляется дипольный момент μ

$$\mu = e \sum_l Z_l R_l - e \sum_i r_i, \quad (8)$$

где r_i , R_l — радиус-векторы электрона и ядра атома, Z_l — эффективный заряд ядра атома, соответствующий по абсолютной величине суммарному заряду валентных электронов.

5) Расчет атомной поляризуемости по известным значениям дипольного момента и напряженности F внешнего электрического поля проводится по формуле

$$\mu = \epsilon_0 \alpha F, \quad (9)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная, α — тензор поляризуемости (для тубулярных нанокластеров).

Рассчитанные дипольные моменты нанокластеров и их компоненты x , y , z представлены в табл. 3. Обнаружено, что появление перемычек (даже одной) в трубках индуцирует дипольный момент, вектор которого ориентирован строго вдоль оси симметрии тубуса. Направление вектора, как видно из рис. 4, совпадает с направлением изгиба перемычки.

Таблица 2. Характеристика бамбукоподобных нанотрубок (10, 10)

Число перемычек	R , nm	L , nm	Y , TPa	f , keV · rad ⁻²
0	0.674	4.051	2.251	0.298
1	0.674	3.772	2.593	0.306
2	0.674	3.752	2.710	0.454
3	0.674	3.961	2.862	0.535

Таблица 3. Дипольный момент бамбукоподобных нанотрубок второго типа на основе трубки

Число перемычек	$\mu \cdot 10^{30}$, C · m	$\mu_x \cdot 10^{30}$, C · m	$\mu_y \cdot 10^{30}$, C · m	$\mu_z \cdot 10^{30}$, C · m
0	0	0	0	0
1	96.97	-0.33	0.22	96.94
2	489.51	0.24	-0.24	489.21
3	80.70	-2.61	0.78	80.67
4	87.20	-1.70	1.20	87.18

Попадая во внешнее электростатическое поле и обладая определенной свободой (например, в жидкой среде), ОУБНТ, очевидно, будут стремиться приобрести ориентацию вдоль силовых линий, что позволит создавать на их основе композитные материалы с определенной внутренней структурой и четко выраженными направлениями. Явление самоориентации ОУБНТ во внешней жидкообразной среде, которая после застывания приобретает новые свойства, подобно самосборке, успешно применяемой в ходе синтеза молекулярных кристаллов и мономолекулярных слоев [4]. Отметим также, что во внешнем электростатическом поле дипольный момент ОУБНТ увеличивается, а у трубки без перемычек — индуцируется. При этом поляризуемость полых бездефектных трубок выше, чем ОУБНТ, из-за наличия у последних перемычек.

4. Выводы

1) Плазмохимическое травление пленок с углеродными тубулярными наноструктурами позволяет регулировать высоту нанотрубок, проводить чистку межтрубного пространства от графитовых чешуек, карбида железа и железа, использовавшегося в качестве катализатора.

2) Обработка пленок с углеродными тубулярными наноструктурами высокочастотной плазмой в кислородной среде приводит к инверсии морфологической формы УНТ с последующим образованием нанотрубок сложных форм — бамбукоподобных трубок первого и второго типов. Помимо этого, наблюдается стабилизация эмиссионного тока с пленки, заметно снижается напряженность поля при силе тока $50 \mu\text{A}$ и повышается плотность тока эмиссии.

3) Существует оптимальный шаг перемычки для трубки данного диаметра, при котором эмиссионные свойства трубки улучшаются, что сопровождается заметным снижением потенциала ионизации и, как следствие, работы выхода.

4) Бамбукоподобные трубки превосходят трубки без перемычек по упругости в случае деформации растяжения и кручения. Модуль Юнга ОУБНТ составляет 2–3 ТПа, в то время как модуль Юнга трубок без перемычек равен $1.3_{+0.6}^{-0.4}$ ТПа [20]. Бамбукоподобные нанотрубки могут применяться там, где необходима повышенная механическая прочность.

5) Бамбукоподобные трубки обладают собственным дипольным моментом, что позволяет рекомендовать их в качестве наполнителей композитных материалов, способных ориентироваться в одном направлении, определяемом силовыми линиями внешнего электростатического поля.

6) Бамбукоподобные трубки могут применяться в качестве отдельных наноавтоэмиттеров с высокими автоэмиссионными свойствами, а пленки с подобными структурами могут применяться в качестве катодов, обеспечивающих стабильный ток при малых напряжениях, в приборах нано- и микроэлектроники.

Список литературы

- [1] L.B. Adveeva, O.V. Goncharova, D.I. Kochubey, V.I. Zai-kovskii, L.M. Plyasova, B.N. Novgorodov, S.K. Shaikhutdinov. *Appl. Catal. A* **141**, 117 (1996).
- [2] N.A. Kiselev, J. Sloan, D.N. Zakharov, E.F. Kukovitskii, J.L. Hutchison, J. Hammer, A.S. Kotosonov. *Carbon* **36**, 1149 (1998).
- [3] M. Terrones. *Rev. Mater. Res.* **33**, 419 (2003).
- [4] Э.Г. Раков. Нанотрубки и фуллерены. Университетская книга. Логос, М. (2006). 376 с.
- [5] K. Akagi, R. Tamura, M. Tsukada, S. Itoh, S. Ihara. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2307 (1995).
- [6] J.L. Ricardo-Chavez, D. Dorantes, J. Avila, H. Terrones, M. Terrones. *Phys. Rev. B* **56**, 12 143 (1997).
- [7] Y. Saito, S. Uemura, K. Hamaguchi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 346 (1998).
- [8] D. Rotman. *Tech. Rev.* **38**, 45 (2002).
- [9] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. De Heer. *Science* **297**, 787 (2002).
- [10] H. Sugie, M. Tanemura, V. Filip, K. Iwata, K. Takahashi, F. Okuyama. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2578 (2001).
- [11] G.Z. Yue, Q. Qiu, B. Gao, Y. Cheng, J. Zhang, H. Shimoda, S. Chang, J.P. Lu, P. Zhou. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 355 (2002).
- [12] N.S. Lee, D.S. Chung, I.T. Han, J.H. Kang, Y.S. Choi, H.Y. Kim, S.H. Park, Y.W. Jin, W.K. Yi, M.J. Yun, J.E. Jung, C.J. Lee, J.H. You, S.H. Jo, C.G. Lee, J.M. Kim. *Diamond Rel. Mater.* **10**, 265 (2001).
- [13] P.R. Bandaru, C. Daraio, S. Jin, A.M. Rao. *Nature Mater.* **4**, 663 (2005).
- [14] Э.Г. Раков. Нанотрубки и фуллерены. Физмат. книга, М. (2006). С. 108.
- [15] Y. Saito, T. Yoshikawa. *J. Cryst. Growth* **134**, 154 (1993).
- [16] J. Chen, Y. Li, Y. Ma, Y. Oin, L. Chang. *Carbon* **39**, 1467 (2001).
- [17] W. Xianbao, H. Wenping, L. Yunqi, L. Chenfeng, X. Yu, Z. Shuqin, Z. Daoben, D. Liming. *Carbon* **39**, 1533 (2001).
- [18] О.Е. Глухова, А.И. Жбанов. *ФТТ* **45**, 180 (2003).
- [19] О.Е. Глухова, О.А. Терентьев. *ФТТ* **48**, 1329 (2006).
- [20] A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos, M.G. Treacy. *Phys. Rev. B* **58**, 14 013 (1998).