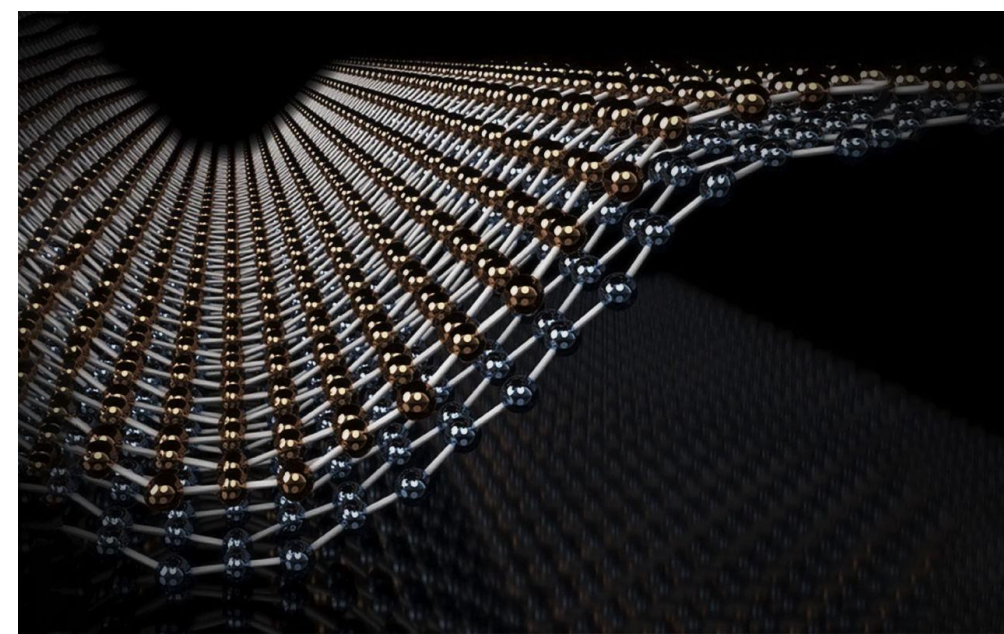


ФОНТ ФИВТ

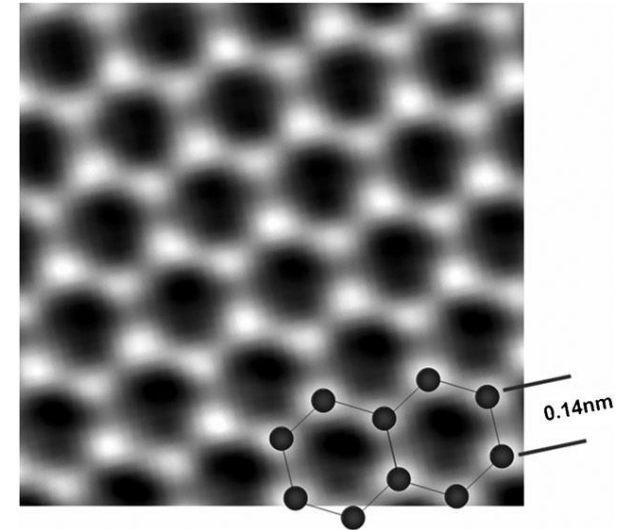
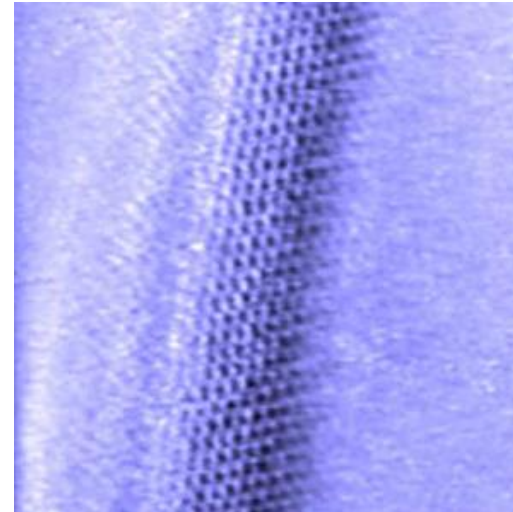
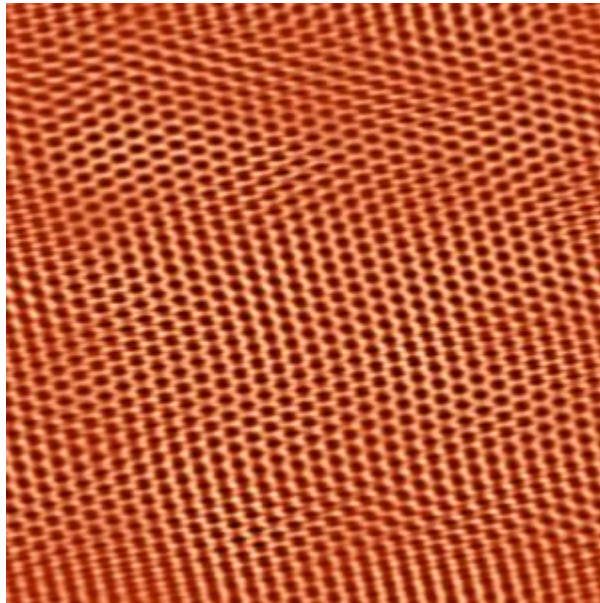
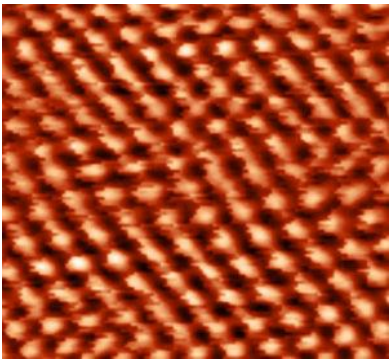
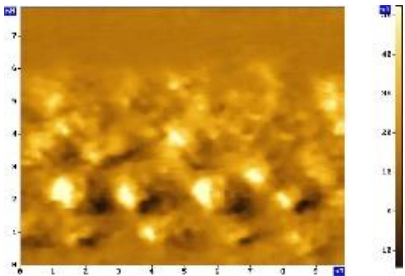


Фундаментальные основы наукоемких технологий

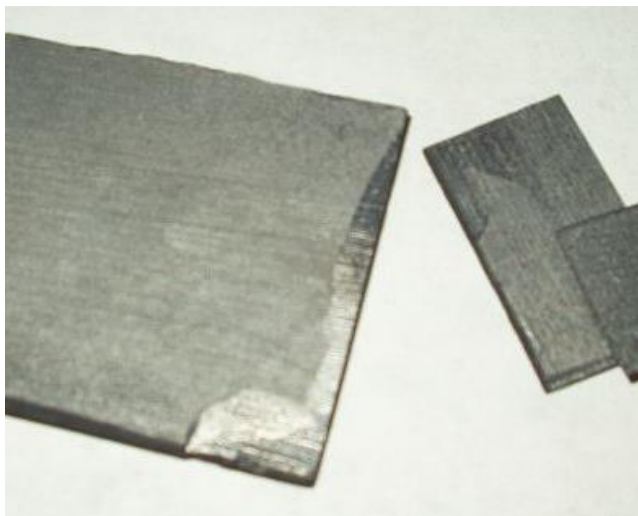


Лекция 3. Графен, нанотрубки

Нанотрубки, фуллерены. Графен.



1. ВОПГ (высокоориентированный пиролитический графит), СТМ (сканирующая туннельная микроскопия)
2. Фуллерены, СТС (сканирующая туннельная спектроскопия)
3. Графен, СТМ
4. Нанотрубка, СТМ
5. Графен



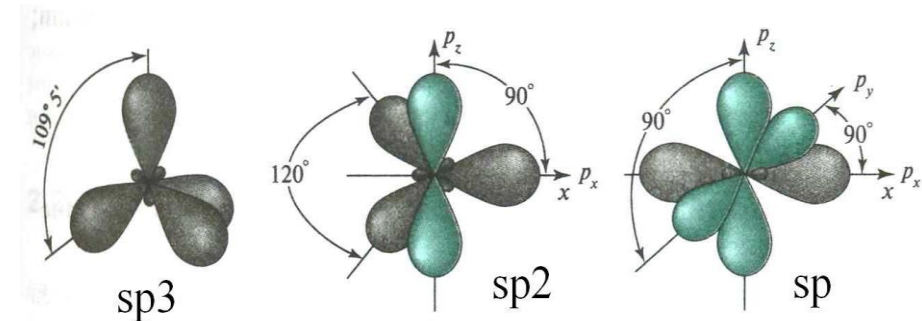
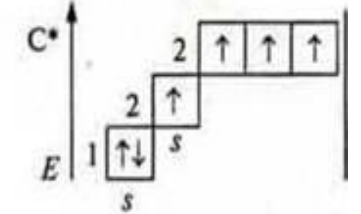
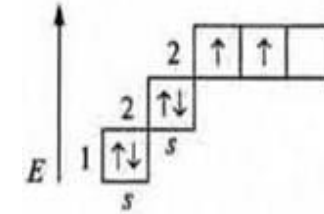
Аллотропные модификации углерода

- Самая известная аллотропная модификация углерода – графит (уголь, SP_2 гибридизация). А также алмаз (SP_3 гибридизация) - с тех пор как С.Теннант в 1797 сжёг алмаз, чтобы проверить его химический состав.
- В шестидесятые годы в СССР был синтезирован и изучен карбин, имеющий длинную линейную молекулу вида - $C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-$ (α -карбин), либо $=C=C=C=C=C=$ (β -карбин) и имеющий полупроводниковые свойства и светочувствительность (SP гибридизация).
- Затем появились фуллерены, нанотрубки, пиподы (нанотрубки, содержащие в себе фуллерены, как горошины в стручке) и наконец графен (SP_2 гибридизация).

Что известно про атом углерода

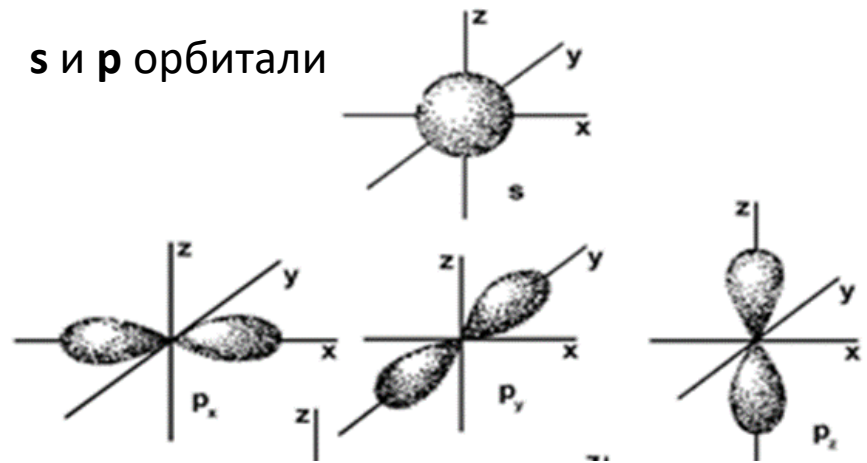
- **Атом углерода.** Ядро атома основного изотопа ^{12}C состоит из 6 протонов и 6 нейтронов, заряд +6.
- Радиус атома углерода около $0,77\text{Å}$ ($0,077\text{ нм}$), (радиус электронных оболочек в основном состоянии).
- Атом углерода 12 весит ровно 12 у.е. (по определению углеродной единицы), иначе говоря, моль ^{12}C , содержащий $N_A=6,02 \cdot 10^{23}$ частиц, весит ровно 12г.
- В связи с содержанием в природном углероде около 1,1% стабильного изотопа ^{13}C , в таблице Менделеева атомная масса углерода приводится 12,011.
- Также существует изотоп углерода ^{14}C , который присутствует в следовых количествах, порядка 10-10%. Его период полураспада 5730 лет. Он постоянно образуется в верхних слоях атмосферы за счет космического излучения. При прекращении обмена веществ концентрация изотопа начинает снижаться, на этом основан радиоуглеродный анализ.
- **Гибридизация углерода.** Для электронных оболочек атома углерода характерны различные виды гибридизации - SP_3 , SP_2 , SP

$\text{C} +6; 1s^2 2s^2 2p^6$



Виды гибридизации атома углерода (цветом показаны негибридизованные p -АО)

Электронные орбитали углерода



- Пси-функция характеризует распределение плотности вероятности нахождения электрона в пространстве, таким образом, $\psi\psi^* dV$ – вероятность нахождения электрона в области пространства dV .
- Конкретный вид функции находится из приближенного решения уравнения Шредингера (точное аналитическое решение есть только для атома водорода).
- Орбиталь – это область пространства, ограниченная поверхностью равной плотности вероятности и содержащая 90% электронной плотности.
- Для основного состояния углерода $n=2$ (второй период), потенциал ионизации $U=11,26$ эВ.
- Орбитальное квантовое число l принимает значения от 0 до $n-1$ и характеризует момент импульса электрона $L=\hbar\sqrt{l(l+1)}$, таким образом, если $n=2$, то могут существовать только s и p-орбитали.

Взаимодействие Ван-дер-Ваальса

- Атом представляет собой систему, состоящую из тяжёлого ядра и легких и подвижных электронных оболочек. Отдельный атом не может иметь отличный от нуля дипольный момент, но в такой системе могут возникать мгновенные диполи. В случае возникновения такого диполя его поле можно оценить по формуле:

- $$E_1 = \frac{3\mathbf{R}(\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{R}) - R^2\mathbf{d}_1}{R^5}$$
 где \mathbf{d}_1 – это дипольный момент случайного диполя. Видно, что поле пропорционально R^{-3}

- Такое поле мгновенно наводит дипольный момент \mathbf{d}_2 в соседнем атоме, пропорциональный этому полю (следовательно и R^{-3}), причем направление этого диполя таково, что оно понижает общую энергию системы двух мгновенных диполей

- Энергию взаимодействия двух диполей можно вычислить по формуле

$$U = \frac{R^2(\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2) - 3(\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{R})(\mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{R})}{R^5}$$

- Если подставить в нее зависимость R^{-3} , то получаем, что взаимодействие двух таких диполей (притяжение) будет пропорционально R^{-6}

- $$U = a/r^{12} - b/r^6$$
 Один из примеров такого потенциала взаимодействия называется потенциалом Леннарда-Джонса, где второй член как раз можно объяснить таким механизмом взаимодействия

- Естественно, это только простая оценка, так как точный расчет поведения микрообъектов возможен только с помощью квантовой механики:

- $$W_n^{(2)} = \sum_{n,m} \frac{|\langle \psi_n | W | \psi_m \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m}$$
 Взаимодействие мгновенных диполей отлично от нуля во втором порядке теории возмущений. Такое

взаимодействие называется дисперсионным (сила Лондона), и вместе с ориентационным и индукционным взаимодействиями (для ненулевых диполей, которые часто встречаются у молекул) составляет взаимодействие Ван-дер-Ваальса.

- Оно обратно пропорционально шестой степени расстояния и обычно не превосходит 10-20 кДж/моль (это в 20 и более раз слабее обычной химической связи). Как правило такое взаимодействие связано с конденсацией паров в капли и другими подобными процессами.

Образование химической связи.

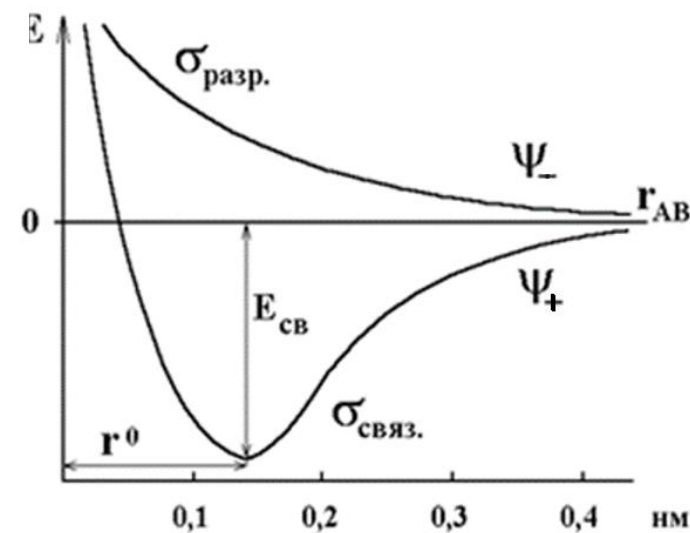
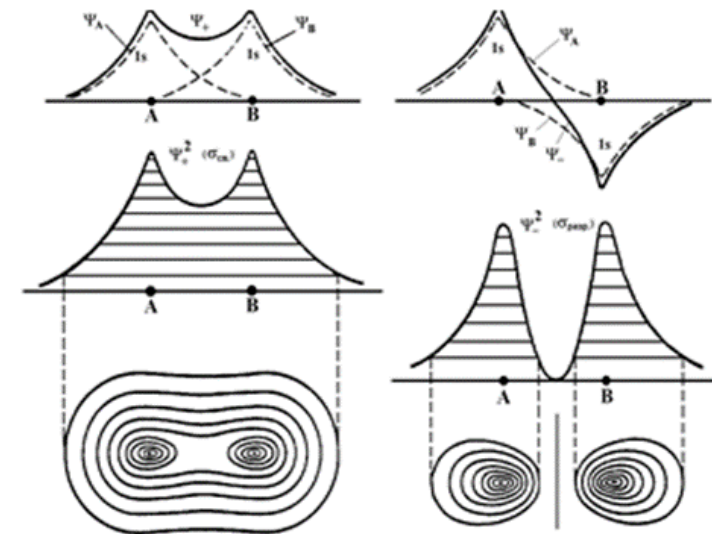
Атомные орбитали (АО)

- Рассмотрим, как пример, молекулу водорода H_2 . Там имеются две одинаковые исходные пси-функции для двух электронов (с индексами А и В), так как они одинаковы, то возможны только два варианта формирования АО.

$$\Psi_+ = \Psi_A + \Psi_B$$

$$\Psi_- = \Psi_A - \Psi_B$$

- На нижнем рисунке показано, что одна из АО (связывающая) понижает энергию системы, что означает образование химической связи.
- Так образуется прочная ковалентная связь. Энергия такой связи составляет 300-400 КДж/моль (или 3-4 эВ в расчёте на одну связь).



ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ

Ковалентная полярная и ионная связь

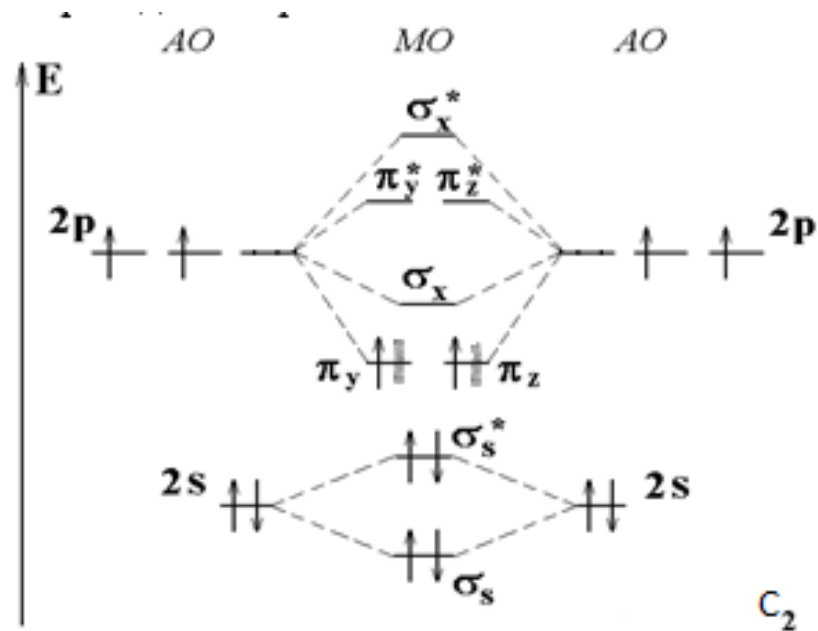
Периоды	ГРУППЫ						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	H 2,1						
2	Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,5	N 3,07	O 3,50	F 4,10
3	Na 1,01	Mg 1,23	Al 1,47	Si 2,25	P 2,32	S 2,60	Cl 2,83
4	K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,10	Se 2,48	Br 2,74
5	Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	J 2,21
6	Cs 0,86	Ba 0,97	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,90

- Если атомы различные, то электронная плотность смещена к одному из атомов (ковалентная полярная связь), в этом случае появляется дополнительное кулоновское взаимодействие, энергию которого (в кДж/моль) можно оценить как $100 \cdot \Delta_{\text{OЭO}}$, где $\Delta_{\text{OЭO}}$ - это разность электроотрицательностей атомов по Полингу.
- Если $\Delta_{\text{OЭO}}$ превосходит 1,7, то такую связь уже называют ионной, поскольку основная энергия взаимодействия определяется кулоновской составляющей и связь становится ненаправленной.

Характеристики химической связи

- Метод молекулярных орбиталей (ММО)
- Метод валентных связей (МВС)
- Гибридизация (решения уравнения Шредингера, внешне непохожие на таковые для атома водорода)

Молекулярные орбитали	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
$\sigma_{\text{разр.}} (\sigma^*)$	—	—	↓	⏏
$\sigma_{\text{связ.}} (\sigma)$	↓	⏏	⏏	⏏
$E_{\text{св.}} (E_{\text{дисс.}}), \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	255,7	435	230	—
Длина связи, r^0 , нм	0,106	0,075	0,108	—
Порядок связи	0,5	1	0,5	0



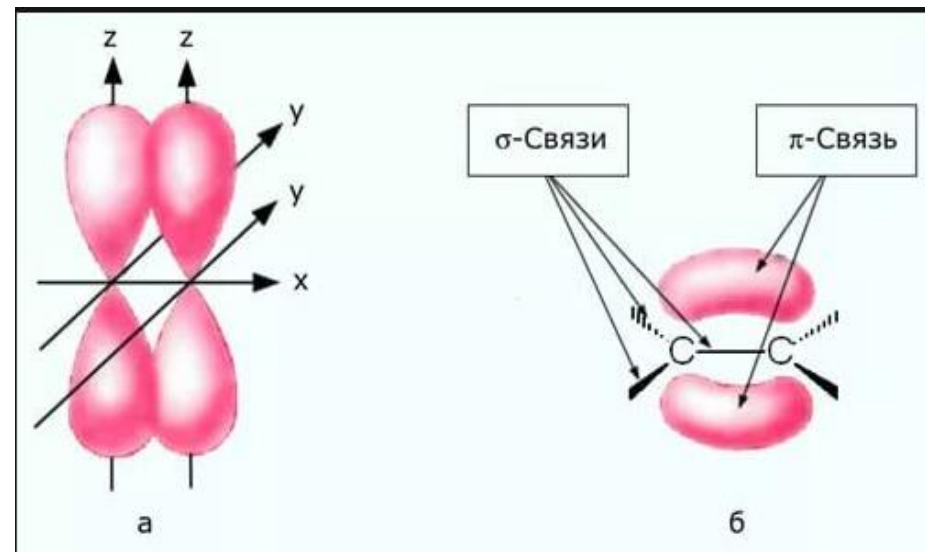
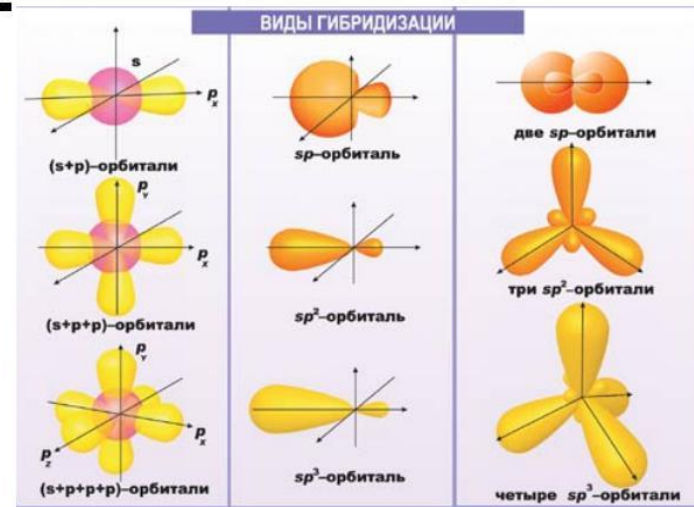
	B_2	C_2	N_2	N_2^+
σ_x^*	—	—	—	—
π_y^*, π_z^*	—	—	—	—
σ_x	—	—	⏏	↓
π_y, π_z	↓↓	⏏⏏	⏏⏏	⏏⏏
σ_s^*	⏏	⏏	⏏	⏏
σ_s	⏏	⏏	⏏	⏏
Порядок связи	1	2	3	2,5
Длина связи, нм	0,159	0,131	0,110	0,112
Энергия связи, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	288,4	627	940	828

π-СВЯЗЬ В МОЛЕКУЛАХ УГЛЕРОДА

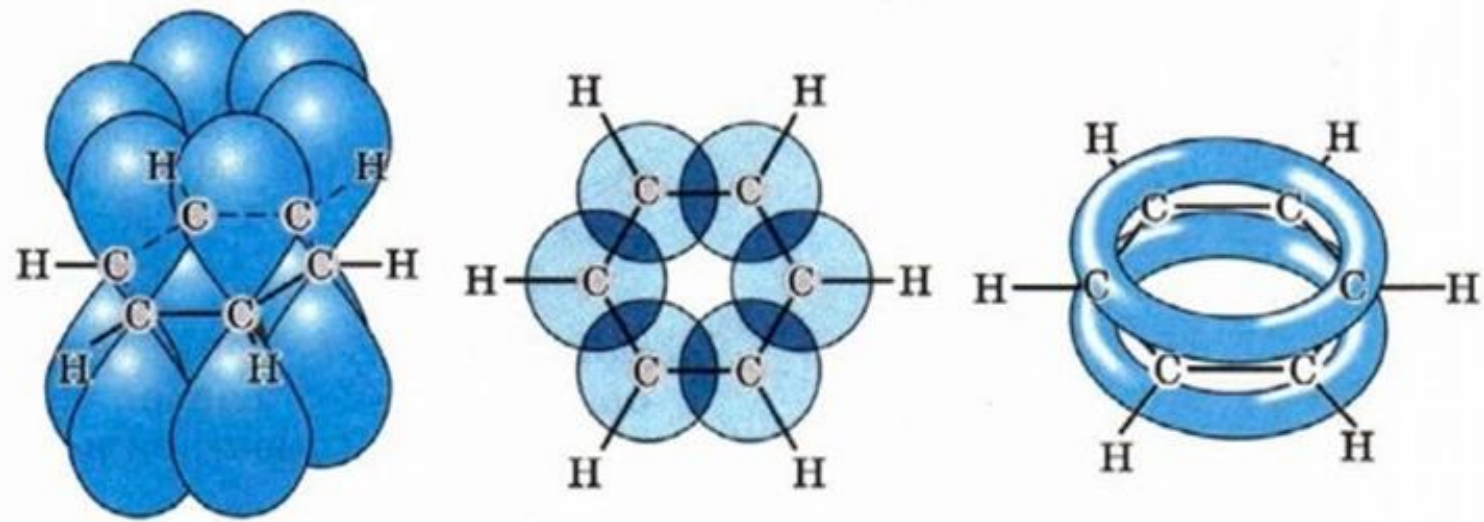
Виды гибридизации орбиталей углерода: SP – 180° (линейная молекула), SP^2 – 120° (плоская молекула), SP^3 – $109^\circ 28'$ (тетраэдр).

- Если взять из справочника энергии связи для C-C, C=C и C≡C, получается соответственно 343, 615 и 812 кДж/моль. Из этих величин можно оценить энергию π – связи в 250 кДж/моль, что составляет около 70% от энергии прочной σ-связи.
- Углерод находится во втором периоде, это значит, что его внешняя оболочка содержит одну s-орбиталь и три p-орбитали, то есть всего четыре. И электронов также четыре; таким образом валентные возможности углерода очень широкие, это является причиной того, что количество разнообразных соединений углерода очень велико.

Строение атома углерода. Виды гибридизации.



Бензольное кольцо



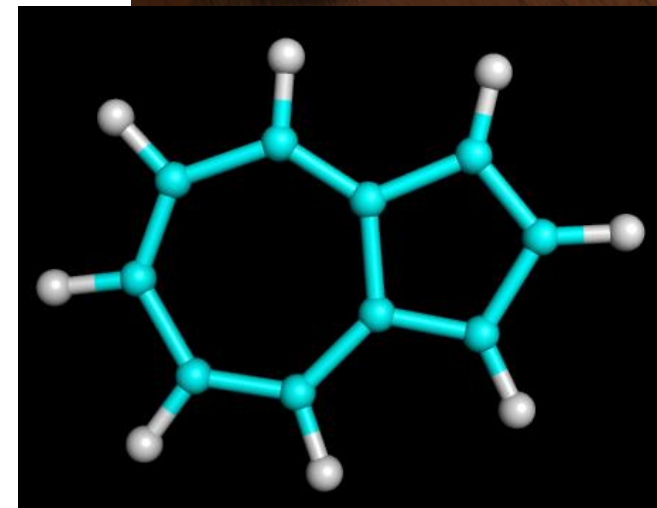
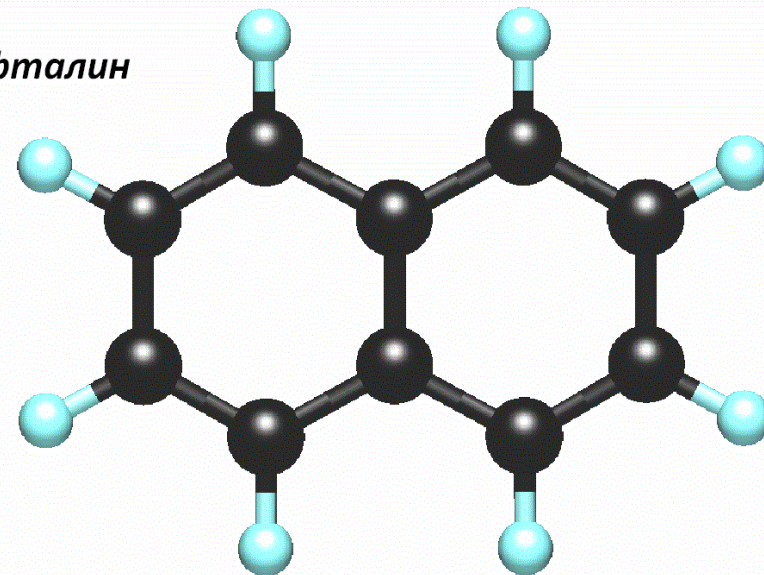
Взаимоперекрывание p -орбиталей в молекуле бензола

- Ароматическая связь. Простейший пример – бензол C_6H_6 . У него π -связи всех шести атомов бензольного кольца объединены в единую орбиталь и образуют так называемые бензольные кольца (над и под плоскостью молекулы).
- Видно, что у бензола SP^2 – гибридизация, а оставшийся p -электрон и образует ароматическую связь. Расстояние между атомами углерода составляет 0.139 нм.

Нафталин и азулен

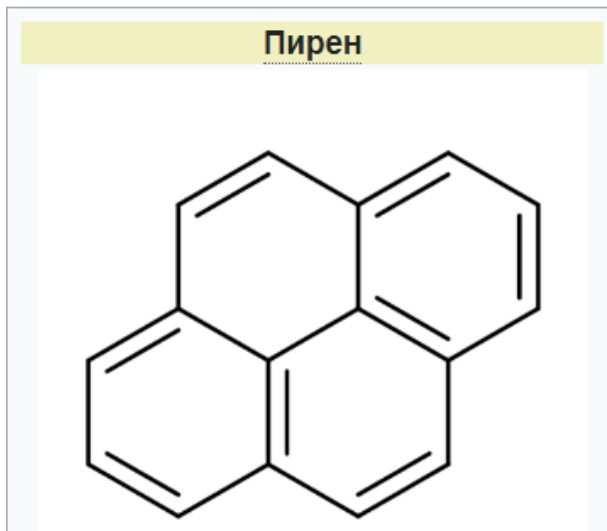
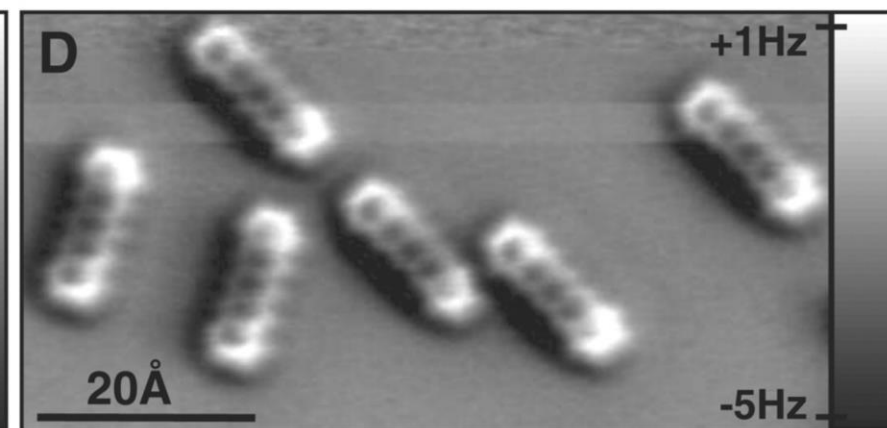
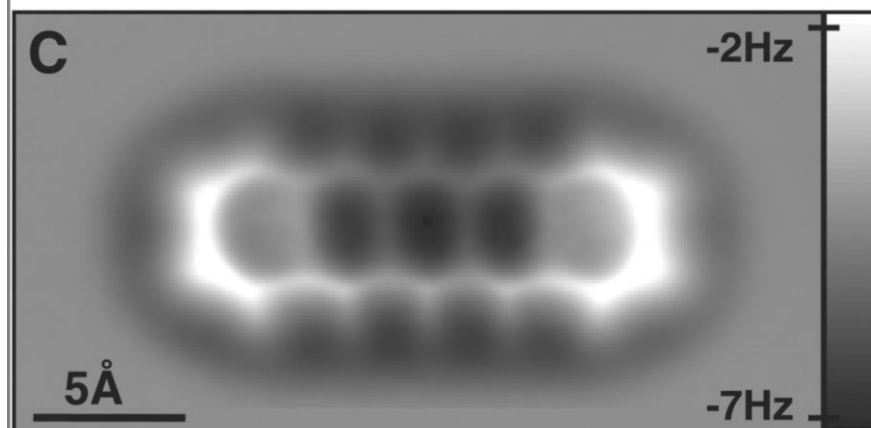
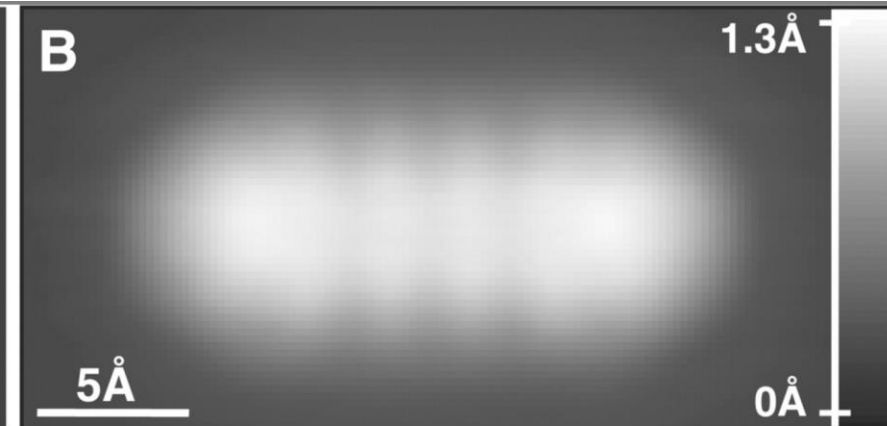
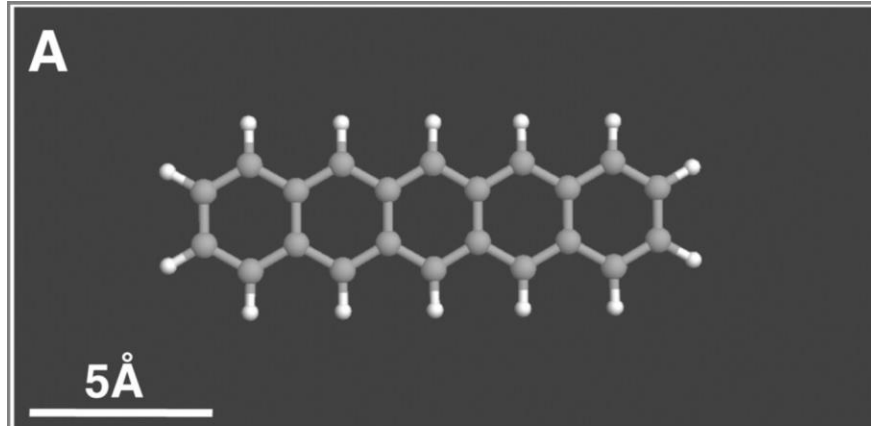
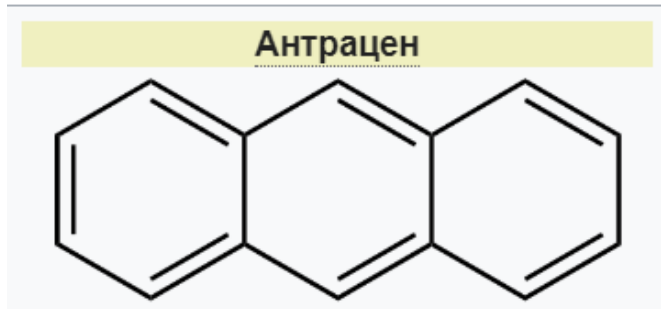
- Нафталин состоит из двух соединенных бензольных колец
- Химические свойства аналогичны бензолу
- В отличие от бензола в нормальных условиях твердое вещество, с характерным запахом. Канцероген.
- Азулен – изомер нафталина, но вместо двух шестизвенных колец содержит одно семизвенное и одно пятизвенное.
- Впервые был выделен из эфирного масла ромашки. При нагревании переходит в нафталин, который химически более устойчив.

нафталин



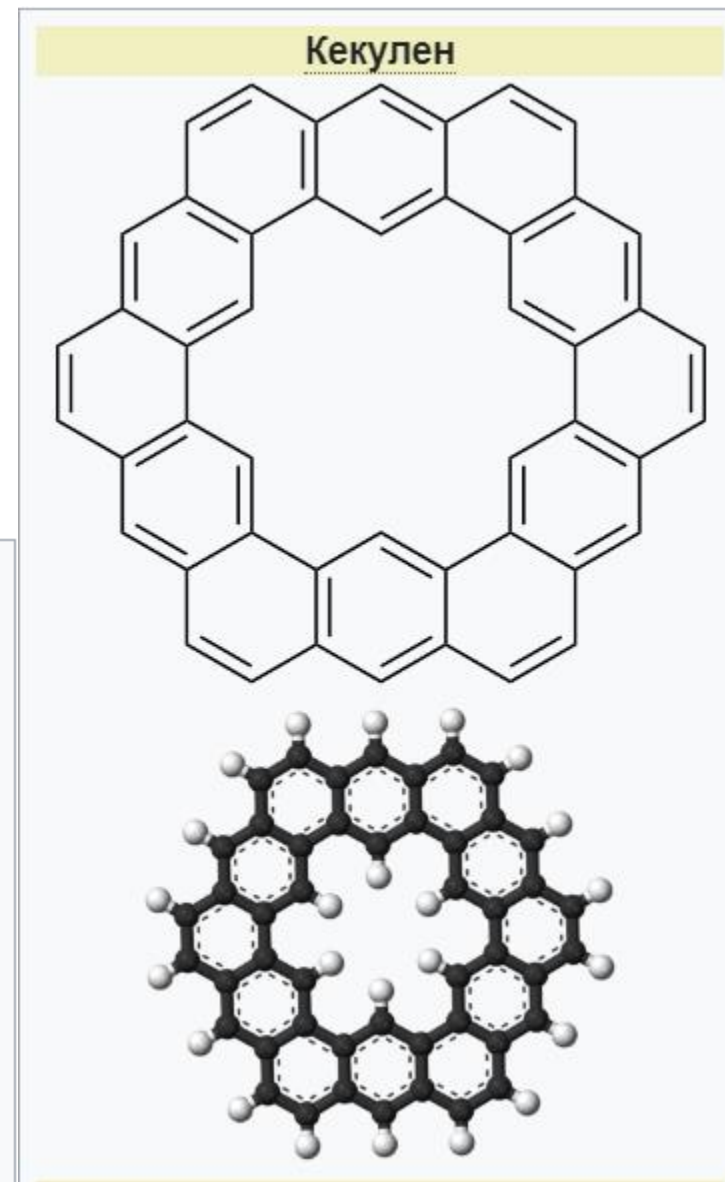
Антрацен, пирен, пентацен

- Антрацен содержит три бензольных кольца, твердый, растворим только в бензоле при нагревании
- Обнаружен в том числе межзвездной среде
- Пирен содержит четыре бензольных кольца, содержится в каменном угле (до 2%)
- Пентацен содержит пять бензольных колец, вытянутых в линию. Проявляет полупроводниковые свойства.



Коронен, кекулен

- Коронен - полициклический ароматический углеводород, иногда называют «супербензолом»
- Не вреден для здоровья, в отличие от других ароматических углеводородов
- Кекулен – синтезирован в 1978



Дитиоантрацен – шагающая молекула

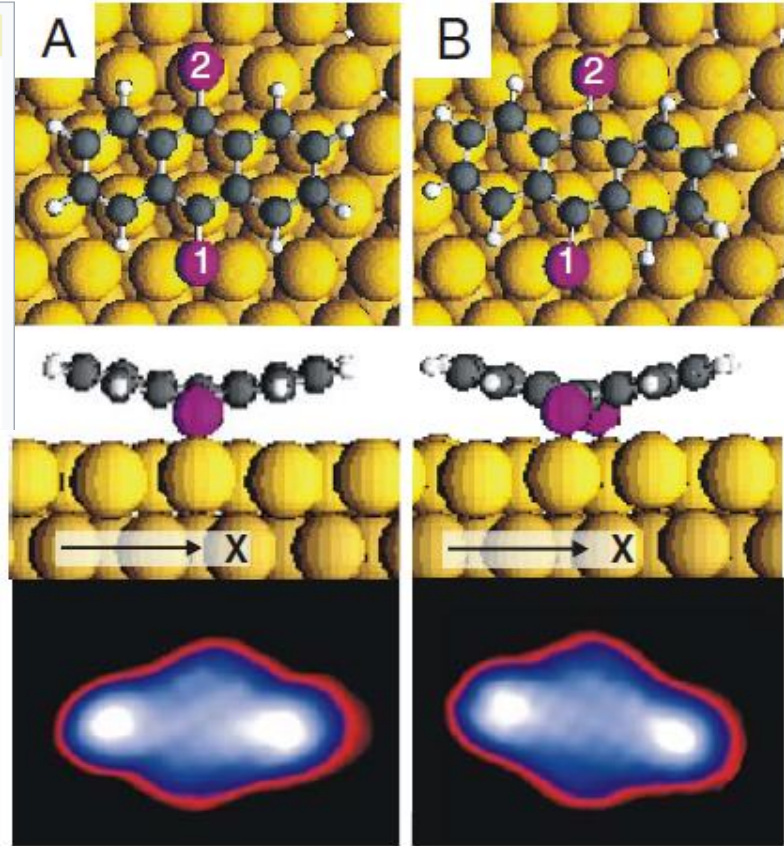
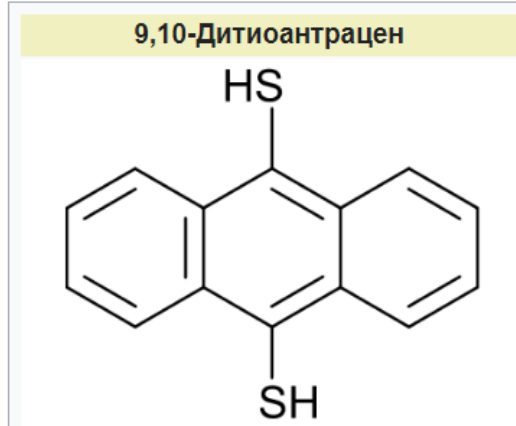
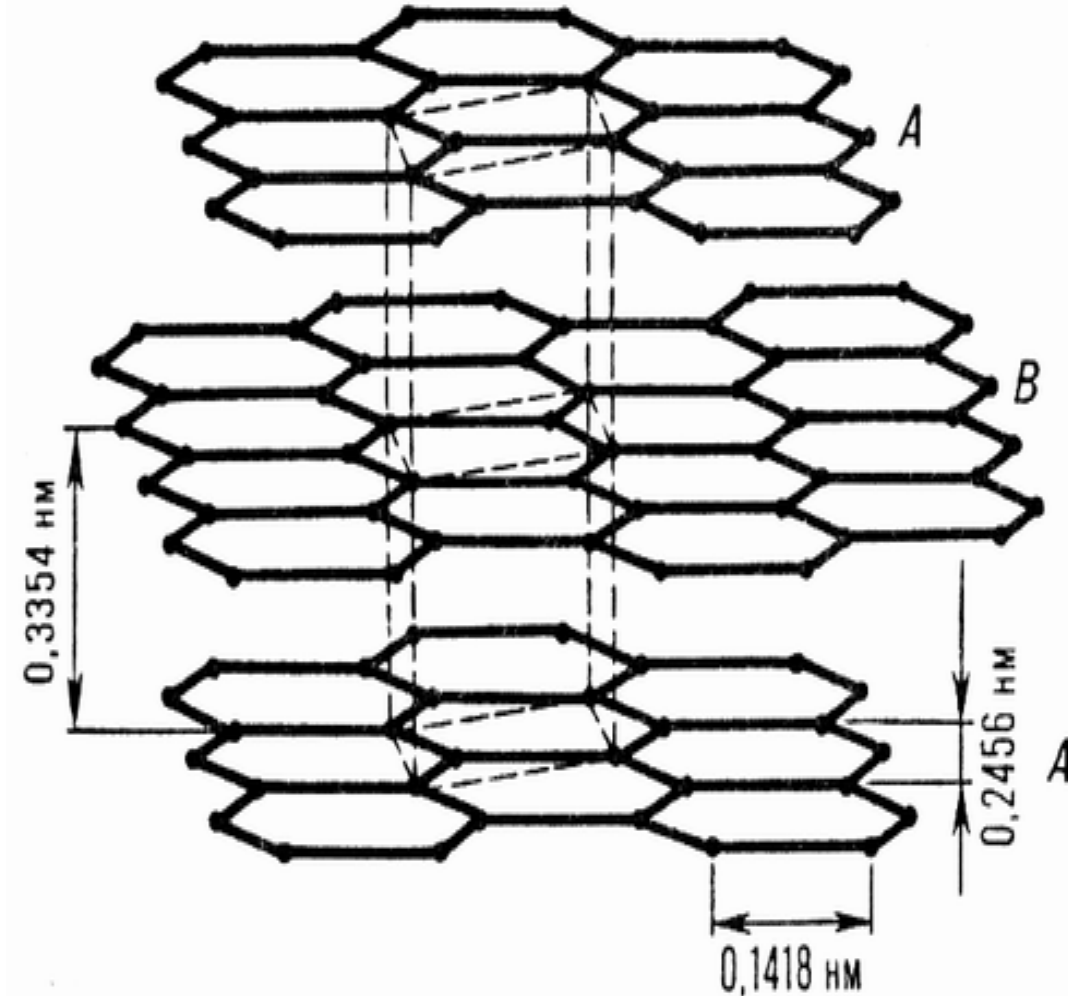
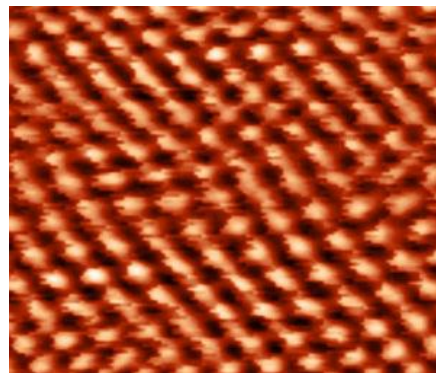
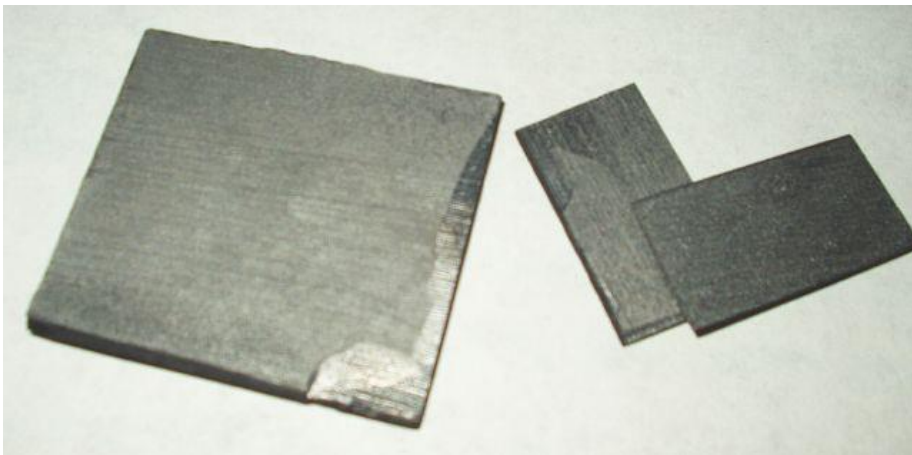


FIG. 3 (color online). DFT calculations yield an adsorption minimum of DTA, in which the two sulfur atoms (labeled 1 and 2) occupy different adsites while the aromatic ring is aligned with the substrate atomic high-symmetry direction as observed in Figs. 1 and 2. The outer rings of the aromatic moiety are bent upwards, which agrees with the appearance of DTA in STM images. A rotation around S1 leads to a second adsorption minimum (b). Here both sulfur atoms occupy favorable near-hollow sites whereas the anthracene moiety comes to rest in an unfavorable low-symmetry orientation. This orientation is not observed at temperatures allowing for thermal movement of DTA. The bottom images show a DTA molecule before and after it was transferred by the STM tip from position (a) to (b) in experiments conducted at 10 K.

- В 2005 в Калифорнийском университете (Риверсайд) было обнаружено, что производное антрацена – дитиоантрацен (DTA) – может ходить по плоской медной поверхности при нагревании.
- Было зафиксировано несколько тысяч шагов по прямой линии с темпом несколько шагов в секунду. Длина шага составляет расстояния между центрами атомов меди – 2.55\AA .
- В процессе ходьбы DTA лежит параллельно поверхности меди, а атомы серы прикреплены к поверхности. Атомы серы по-очереди переставляются, что приводит к перемещению.

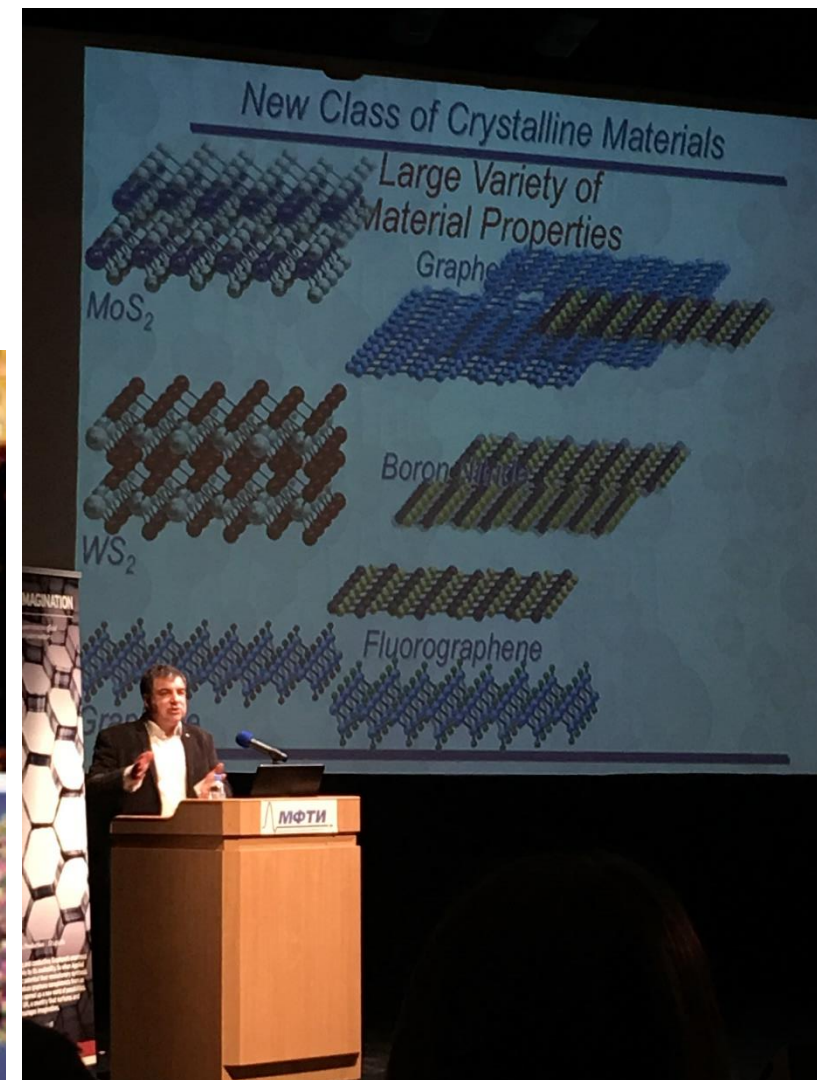
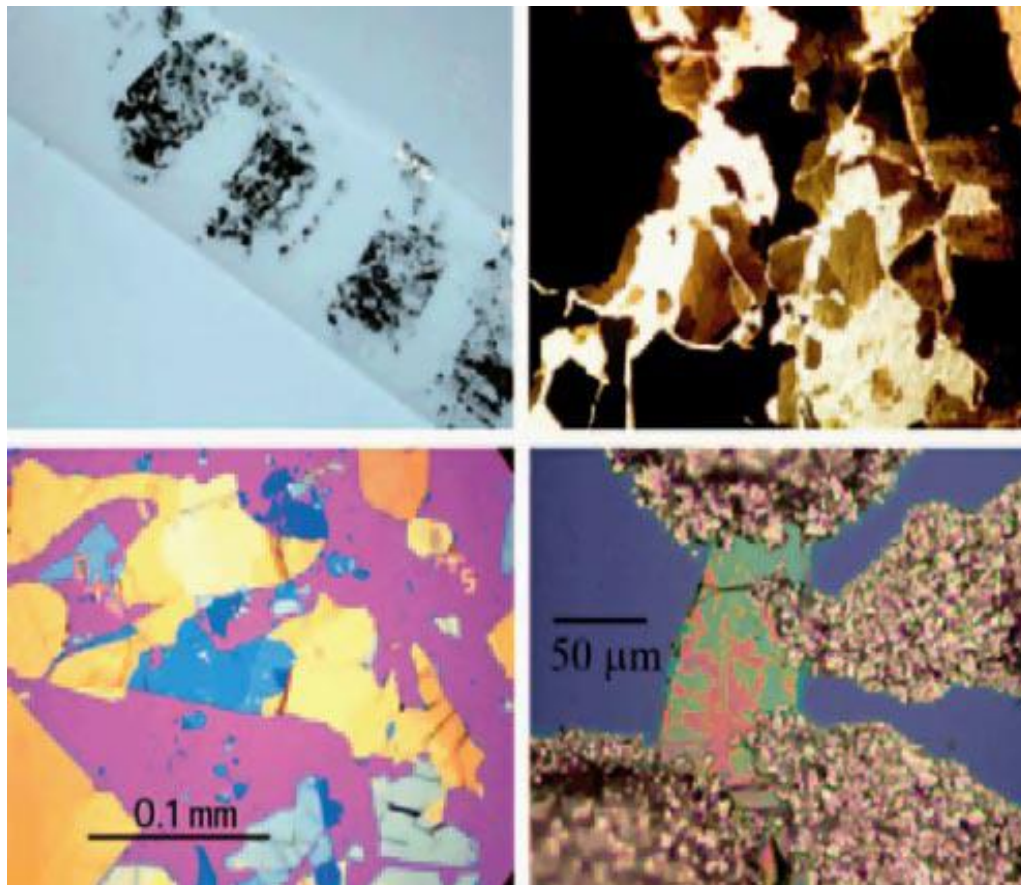
Графит

- решетка α -графита (гексагональный, существует также ромбоэдрический, различаются степенью смещения слоёв, что для наших целей несущественно). Видно, что она образована из шестичленного бензольного кольца, утратившего все атомы водорода
- ВОПГ (высокоориентированный пиролитический графит)
- слои могут скользить друг относительно друга, что позволяет использовать графит в качестве сухой смазки. Коэффициент трения в продольном направлении может составлять 0.03-0.05, при этом в поперечном направлении коэффициент трения больше на порядок, так что графит может служить фрикционным материалом.
- Проводимость вдоль плоскостей очень напоминает металлическую и всего на порядок слабее, чем у меди, то есть соответствует многим металлам.
- При этом перемещение электронов поперёк плоскости затруднено, поперечная проводимость меньше на 2-3 порядка. Температурный коэффициент проводимости вдоль слоя мал и положительный, как у металлов, поперёк слоя – большой и отрицательный, как у полупроводников.



Графен - открытие

- Один слой графита является графеном – материалом нового типа.
- А. Следы ВОПГ на скотче.
- Б. Некоторые кристаллики прозрачны на просвет.
- В. На подложке из оксида кремния светопроницаемые кристаллики дают различные оттенки голубого цвета. Для того, чтобы графен стал видимым, необходимо выдерживать требования к толщине оксида кремния в пределах 5%.
- Г. Первый выделенный листок графена толщиной 20нм с контактами, использовались пинцет, зубочистка и серебряная паста.



Константин Новосёлов в МФТИ

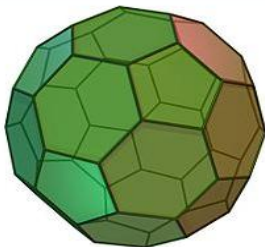
Графен – возможность существования

- Квантовомеханические расчеты предсказывали, что плоская структура нестабильна, так как при количестве атомов до 24000 более стабильна 3D структура, а при большем количестве атомов графеновый лист нестабилен к свёртыванию.
- Также считалось, что вырастить графен без подложки невозможно, что приводит к дополнительным химическим связям с подложкой и будет менять его свойства.
- Также ещё одна причина предполагаемой невозможности существования графена – химическая устойчивость. Дело в том, что в твердом теле химические условия для внешних атомов и самого кристалла сильно отличаются, как отличаются часто их химические свойства (поверхностный слой существенно более активен), но при этом поверхностный слой обычно составляет ничтожную долю вещества по массе.
- А в случае графена все атомы являются поверхностным слоем, причем открытым в двух сторон и при наличии химически активной ароматической связи. Даже приповерхностные слои золота в подобных условиях окисляются.
- Но в итоге Графен оказался вполне стабильным во всех смыслах

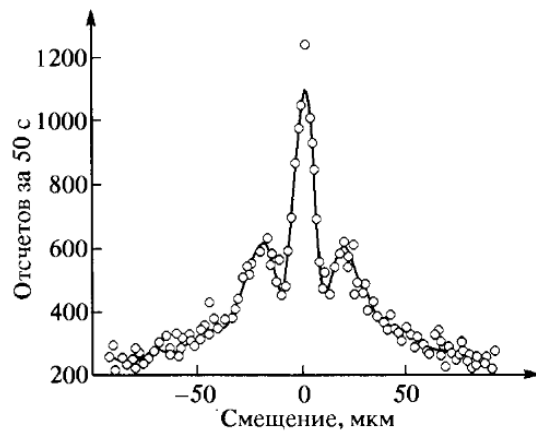
Графен – способ получения

- Помимо расслаивания графита и выделения микроплоскостей графена (с помощью скотча а также с помощью растворителей) есть и метод химического осаждения паров (CVD) – термokatалитическое разложение углеводородов на поверхности некоторых металлов (например, Ni или Cu) при температуре около 1000°C с последующим резким охлаждением в атмосфере Ar.
- После этого подложка удаляется путём травления в одномолярном растворе FeCl_3 и плёнка графена отделяется от подложки и всплывает на поверхность раствора.
- Таким методом можно получать пленки размером 1x1 см и более.
- Есть также сообщения о получении графенового листа размером 75 см по диагонали. При этом в качестве подложки использовался свёрнутый в цилиндр лист медной фольги. После окончания синтеза методом CVD на графен накладывают полимерную плёнку и протравливают медную фольгу, после чего графеновая плёнка переносится на любую подложку, например на PET (полиэтилентерефталат) или PMMA (полиметилметакрилат).

Усечённый икосаэдр



Тип	Полуправильный многогранник
Грани	пятиугольники (12), шестиугольники (20)
Граней	32
Рёбер	90
Вершин	60



Фуллерен

- Вначале был открыт фуллерен C_{60} , его поверхность представляет собой усечённый икосаэдр, сформирована из шестиугольников, как и графен, но существенно, что обязательно присутствуют пятиугольники; вследствие напряжения, вызванного искажением углов связей в пятиугольниках (углы в шестиграннике составляют ровно 180° , как это и свойственно для SP^2 – гибридизации), происходит замыкание оболочки в сферу.
- Диаметр этого фуллерена составляет 0.714 нм, связь, общая для двух шестиугольников, имеет длину 0.139 нм, а сторона пятиугольника - 0.144 нм. В дальнейшем было открыто большое количество других разновидностей фуллеренов, не все из них имеют правильную сферическую форму.
- В 1999 году была обнаружена дифракция фуллеренов C_{60} на дифракционной решетке. Это доказывает проявление волновых свойств даже для таких массивных объектов, как фуллерен.

Фуллерен - открытие

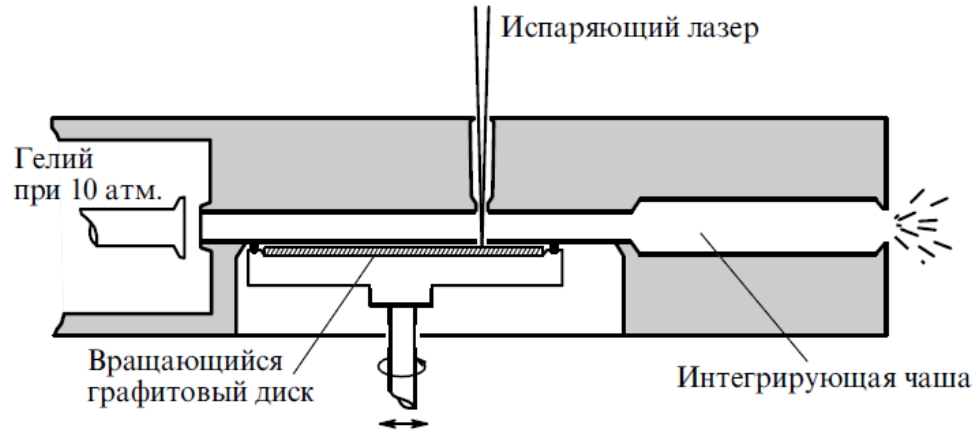


Рис. 2. Источник для получения кластерных молекулярных пучков тугоплавких элементов методом лазерного испарения. Интегрирующая чаша может быть удалена. В углеродных экспериментах использовалась мишень в виде медленно вращающегося графитового диска, что обеспечивало высокое качество облучаемой поверхности. Импульс испаряющего лазерного излучения с длиной волны 532 нм, длительностью 5 нс и энергией 30–40 мДж фокусируется на поверхность графита. Импульсное сопло пропускает гелий через эту зону испарения.

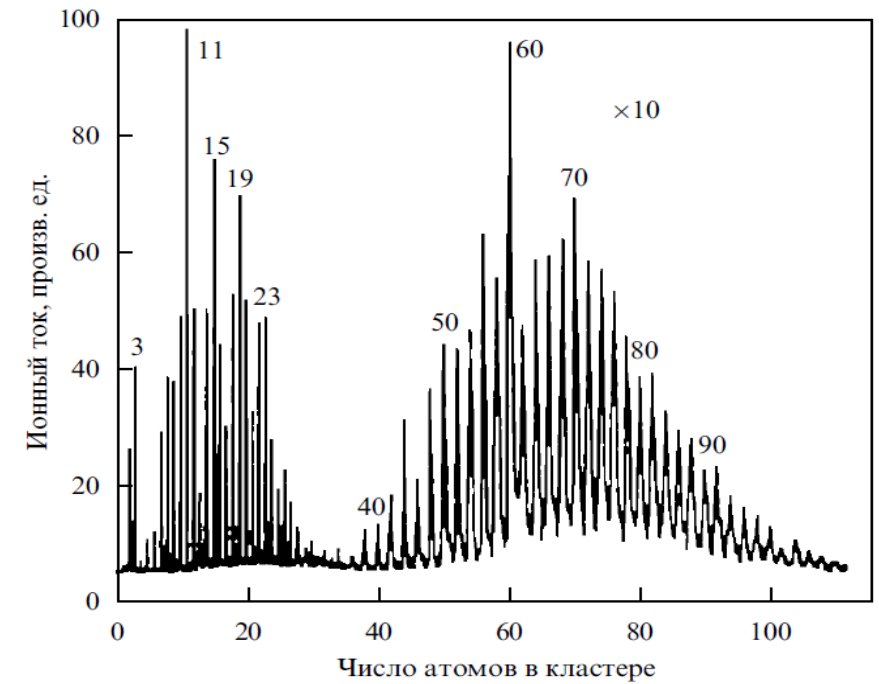
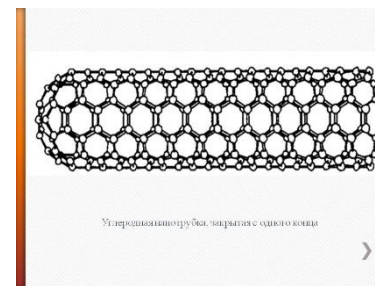


Рис. 5. Масс-спектр кластеров углерода в сверхзвуковом пучке, образующемся при лазерном испарении углеродной мишени в импульсном сверхзвуковом сопле в атмосфере гелия. Широкое распределение кластеров с четным числом атомов углерода, примерно от C₄₀ до C₁₀₀, обусловлено фуллеренами. Это был первый опубликованный результат эксперимента, в котором наблюдалось распределение фуллереновых кластеров, хотя в то время он не воспринимался таким образом. Воспроизводится с разрешения авторов работы [48].

- Выход C₆₀ превосходил выходы остальных вплоть до 50 крат, из чего был сделан вывод по его повышенной химической стабильности. Энергия диссоциации этого фуллерена составляет 11.2 эВ, что подтверждает высокую стабильность. Также высокую стабильность имеет C₇₀.
- Открытие фуллеренов в 1985г Р.Е.Смолли было отмечено Нобелевской премией 1996г.

Углеродные нанотрубки (УНТ)



- Открытие углеродных нанотрубок положило начало современному этапу развития представлений о квазиодномерных наноматериалах.
- УНТ представляют собой протяженные цилиндрические полые структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров, длиной десятки микрон, а в некоторых случаях до сантиметра, которые образованы одним (однослойные УНТ) или несколькими (многослойные УНТ) свернутыми в бесшовную трубку графеновыми листами.
- УНТ имеют большую удельную поверхность, высокую стабильность, прочность, теплопроводность, необычные электронные и эмиссионные свойства.

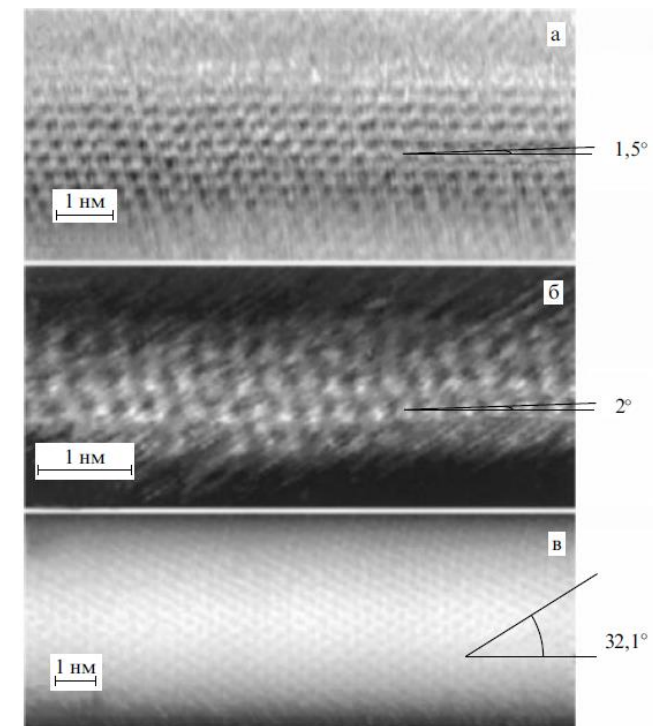
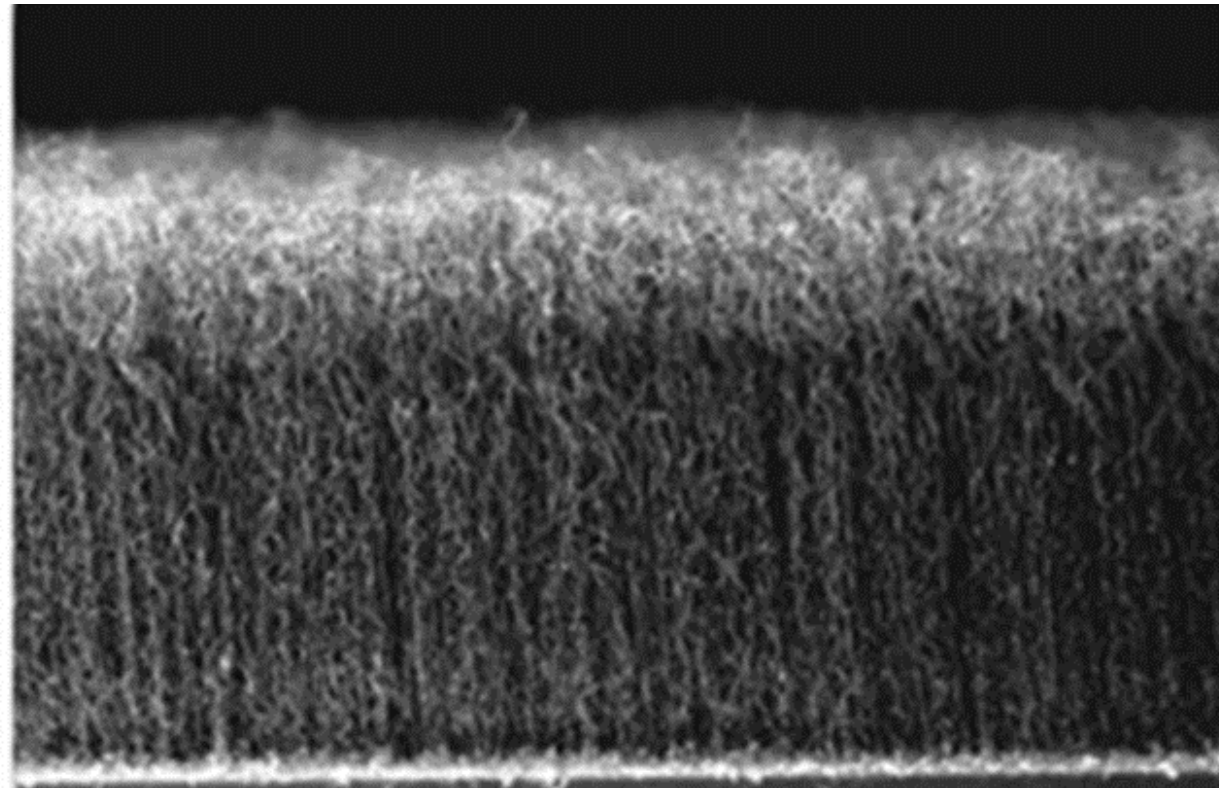


Рис. 8. (а) STM-изображения УНТ с атомным разрешением. Для каждой нанотрубки показан угол хиральности между рядами гексагонов и осью трубок; (б) две нанотрубки с малым углом хиральности; (в) нанотрубка с большим углом хиральности. (Из работы [49].)

Получение УНТ

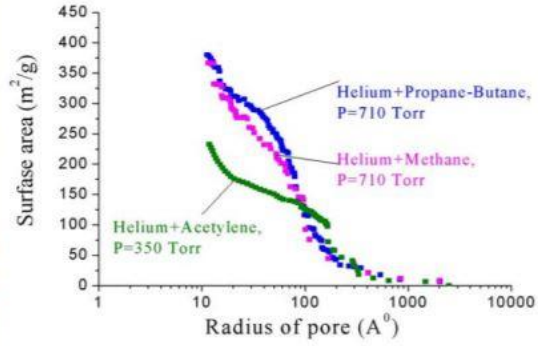
- Основной способ получения фуллеренов и нанотрубок – быстрый нагрев (лазер, электрическая дуга) углерода (графит, природный газ) и затем быстрое охлаждение, после чего полученная сажа обрабатывается в различных растворителях.
- Возможно применение ультразвукового диспергирования, при этом различные фракции выделяются с помощью центрифугирования, фильтрации и хроматографических колонок.
- Фуллерены имеют хорошую растворимость в органических растворителях, причем для каждого вида фуллерена можно подобрать оптимальный растворитель и сорбент.
- Для получения нужного вида нанотрубок часто применяют катализаторы (например, медь). Параметры синтеза значительно влияют на выход продукта.
- Растворимость нанотрубок низкая, но они образуют суспензию, которая также позволяет их разделять.



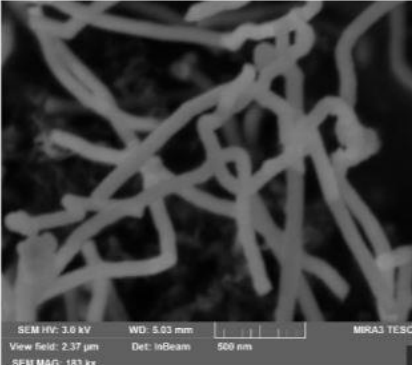
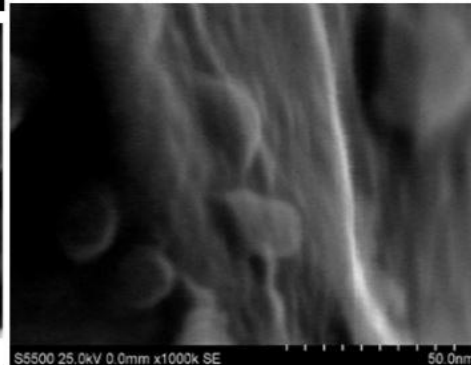
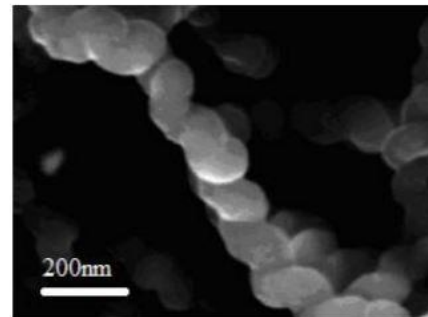
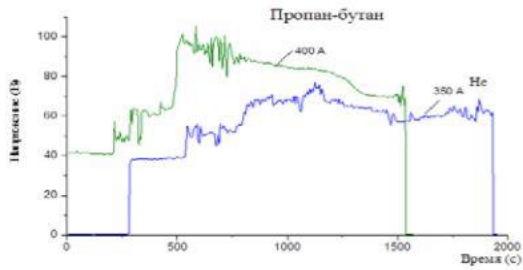
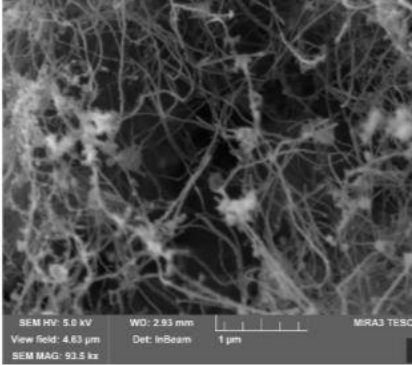
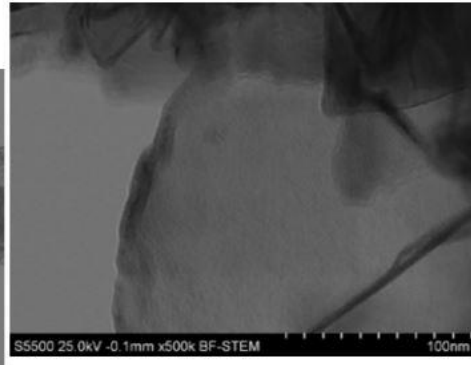
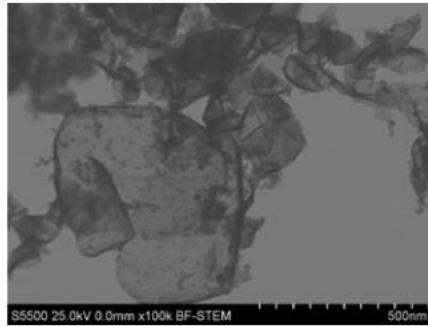
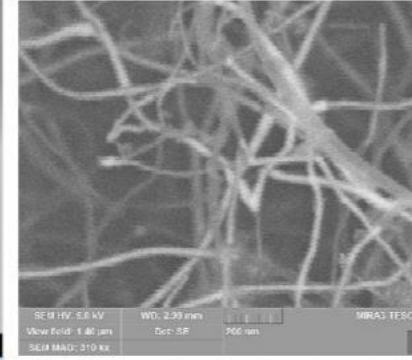
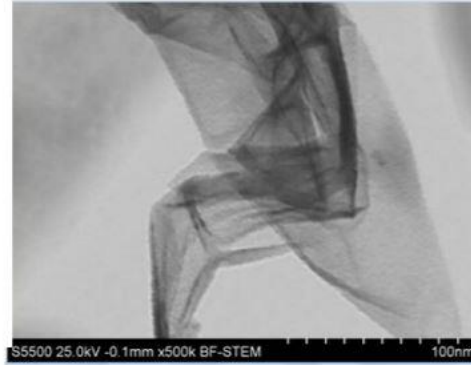
4.1. Синтез углеродных наноструктур при разложении углеводородов (пропан-бутан, метан, ацетилен) в плазме гелия и в реакторе на основе плазмотрона постоянного тока



Плазмоструйный реактор



Поверхностные свойства углеродных наноструктур

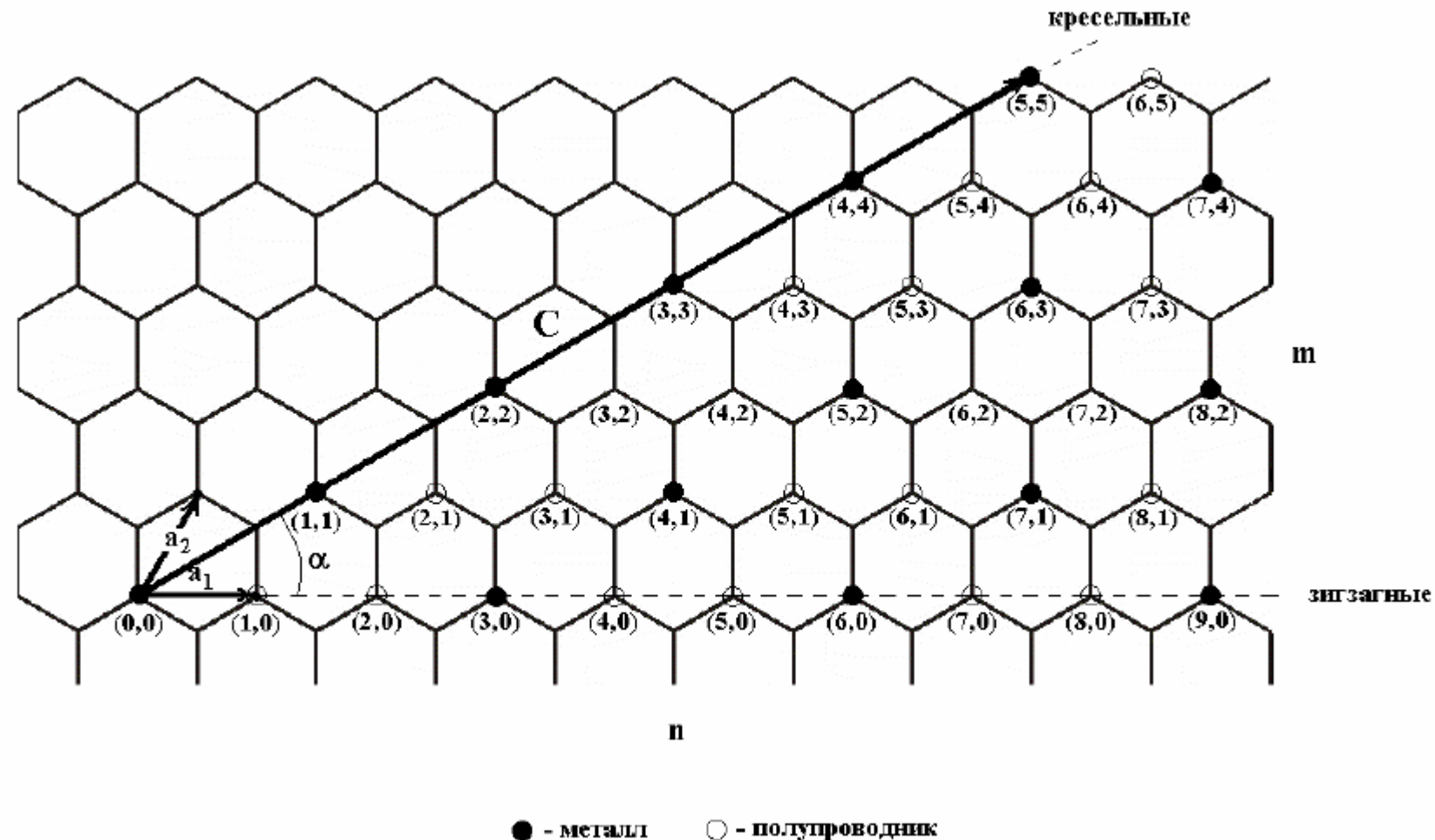


Зависимость напряжения и тока разряда плазмотрона от времени при введении газообразного источника углерода

(Зав. Лаб № 2.13.1 д.ф.-м.н. Амиров Р.Х., Зам.зав. отд. № 4.2., к.т.н. Шавелкина М.Б., тел. (495)4859777)

СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ УНТ

- Представим себе, как из графитового листа свернуть нанотрубку. На рисунке вектора a_1 и a_2 являются базисными векторами элементарной ячейки графитового листа.
- Вектор C является линейной комбинацией векторов a_1 и a_2 и соединяет две эквивалентные точки на первичном графитовом листе:
- $C = na_1 + ma_2$
- где n, m – целые числа ($n \geq m$), называемые индексами хиральности.

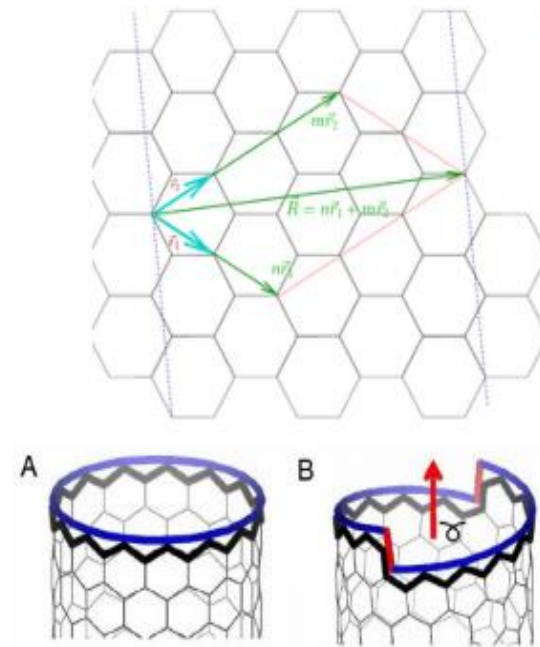


- Другой способ обозначения хиральности состоит в указании угла α между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Однако в этом случае для полного описания геометрии нанотрубки необходимо указать её диаметр.

- Индексы хиральности однослойной нанотрубки (m, n) однозначным образом определяют её диаметр D . Указанная связь имеет следующий вид:

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} * \frac{d_0 \sqrt{3}}{\pi}$$

- где $d_0 = 0.142$ нм — расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости.



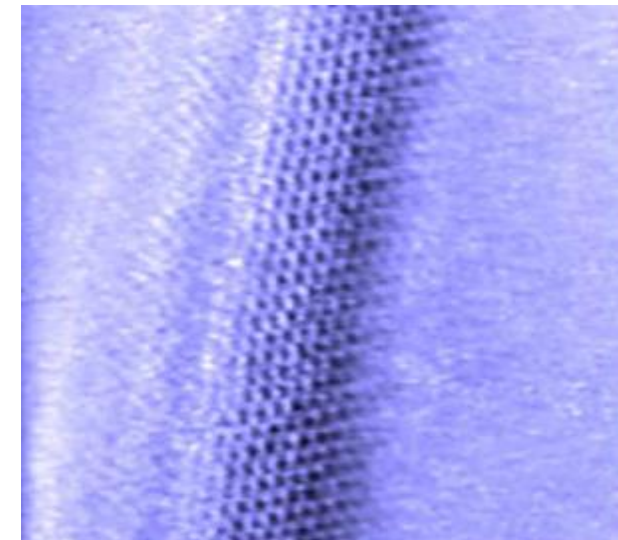
- Основная классификация нанотрубок проводится по способу сворачивания графитовой плоскости. Этот способ сворачивания определяется двумя целыми числами n и m , задающими разложение направления сворачивания на вектора трансляции графитовой решётки.

По значению (n, m) различают:

- прямые (ахиральные) нанотрубки - «кресло» или «зубчатые» (armchair) $n=m$
- зигзагообразные (zigzag) $m=0$ или $n=0$
- спиральные (хиральные) нанотрубки

Осевая дислокация вдоль оси УНТ.

(A) Ахиральная нанотрубка в конфигурации «зигзаг» $(n,0)$
 (B) Хиральные нанотрубки $(n,2)$



Хиральный угол

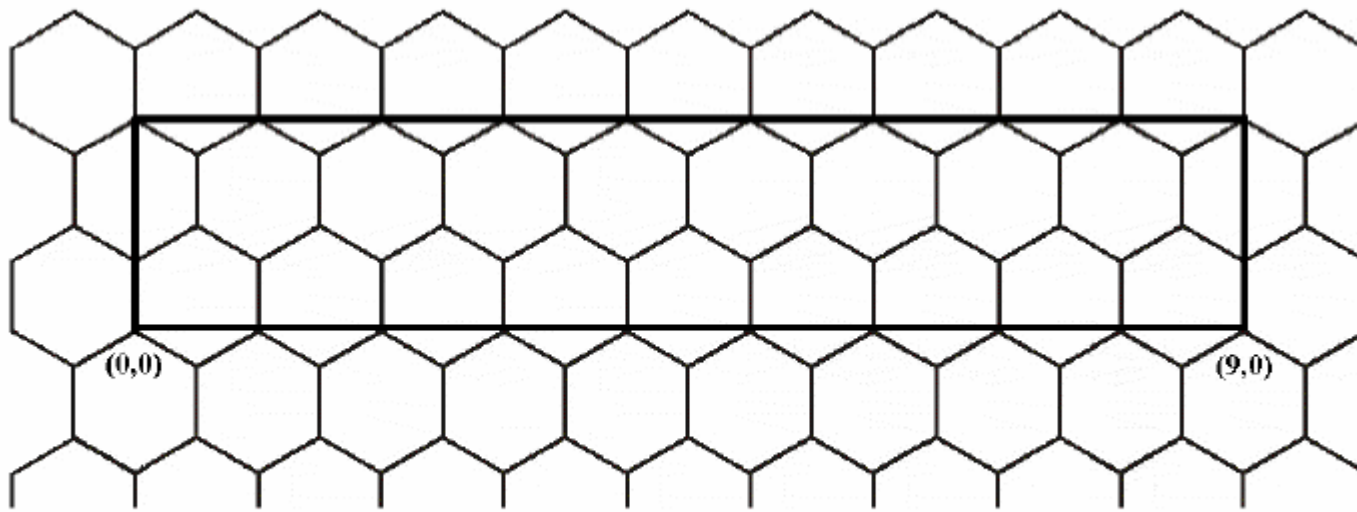
$$\cos \alpha = \frac{(2n + m)}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}$$

Хиральный угол лежит в пределах $0^\circ \leq \alpha \leq 30^\circ$. Среди различных возможных направлений сворачивания нанотрубок выделяются направления, для которых совмещение шестиугольника (n,m) с началом координат не требует искажения в его структуре. Этим направлениям соответствуют углы $\alpha = 0^\circ$ и $\alpha = 30^\circ$. Указанные конфигурации отвечают хиральностям $(n,0)$ и (n,n) соответственно.

- Знание хирального угла важно в том случае, если считать нанотрубку одномерным кристаллом и необходимо определить трансляционную элементарную ячейку

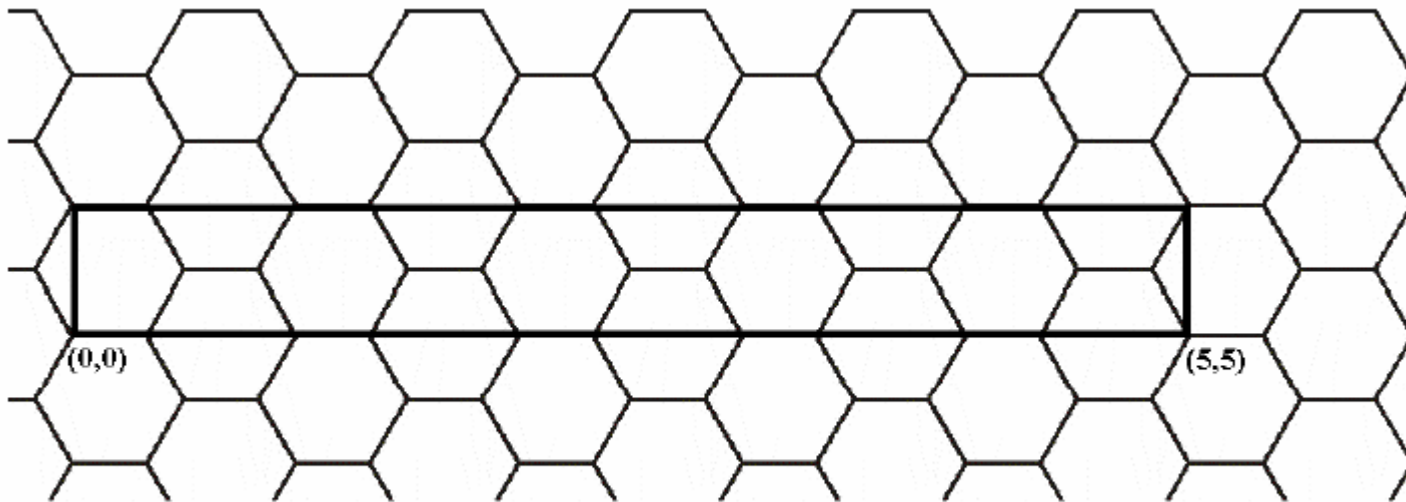
Влияние хиральности на свойства УНТ

- Знание типа трубки имеет значение, так как ахиральные нанотрубки имеют металлический тип проводимости, по сути являются молекулярной проволокой, также они очень стабильны к воздействию воздуха, воды и агрессивных сред.
- Все кресельные нанотрубки являются металлическими, зигзагные и хиральные нанотрубки в зависимости от индексов хиральности могут обладать как металлическими, так и полупроводниковыми свойствами.
- Металлическими свойствами обладает $1/3$ зигзагных нанотрубок. В этом случае n должно быть кратно 3. Остальные $2/3$ зигзагных нанотрубок являются полупроводниковыми.
- $1/3$ хиральных нанотрубок является металлическими, если выполняется условие $n-m=3q$, где q – целое число.
- Остальные $2/3$ хиральных нанотрубок, так же как и зигзагные, обладают полупроводниковыми свойствами.
- Особое место среди одностенных нанотрубок занимают так называемые armchair-нанотрубки или нанотрубки с хиральностью $(10, 10)$. В нанотрубках такого типа две из C-C-связей, входящих в состав каждого шестичленного кольца, ориентированы параллельно продольной оси трубки.
- Квантово-механический расчет для нанотрубок показывает, что металлическим типом зонной структуры обладают те УНТ, для которых разность индексов хиральности $(n-m)$ кратна трём. Ширина запрещенной зоны также однозначно связана с индексом хиральности и диаметром УНТ.



Элементарная ячейка для зигзажной нанотрубки $(9,0)$.

Примеры элементарных ячеек



Элементарная ячейка для кресельной нанотрубки $(5,5)$.

Элементарная ячейка для хиральной нанотрубки

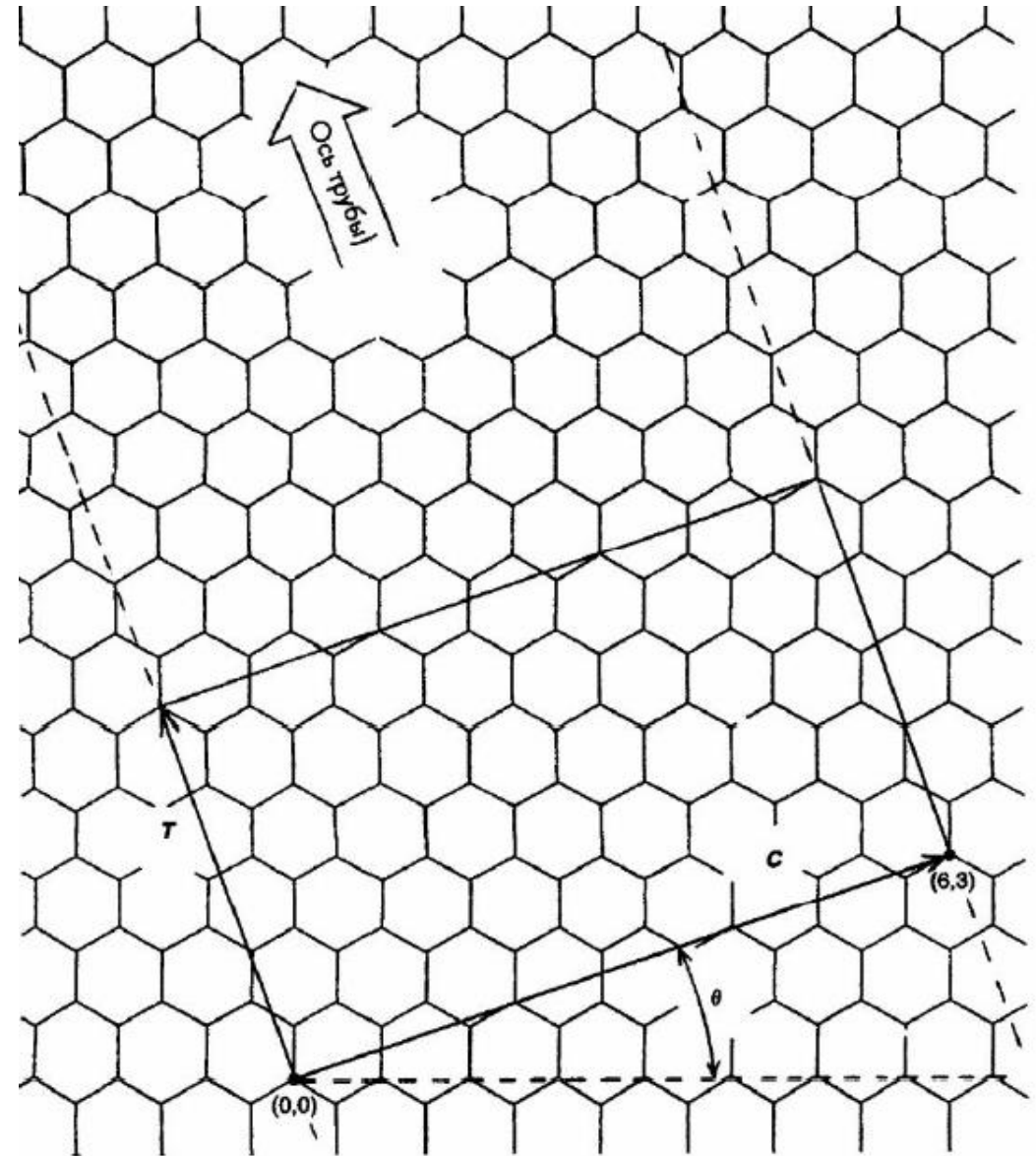
- Для хиральных нанотрубок более низкая симметрия приводит к увеличению элементарной ячейки.

Если $n-m \neq 3rd_H$, где r – некоторое целое число, то

$$T = \frac{\sqrt{3} \cdot C}{d_H}$$

Если $n - m = 3rd_H$, то

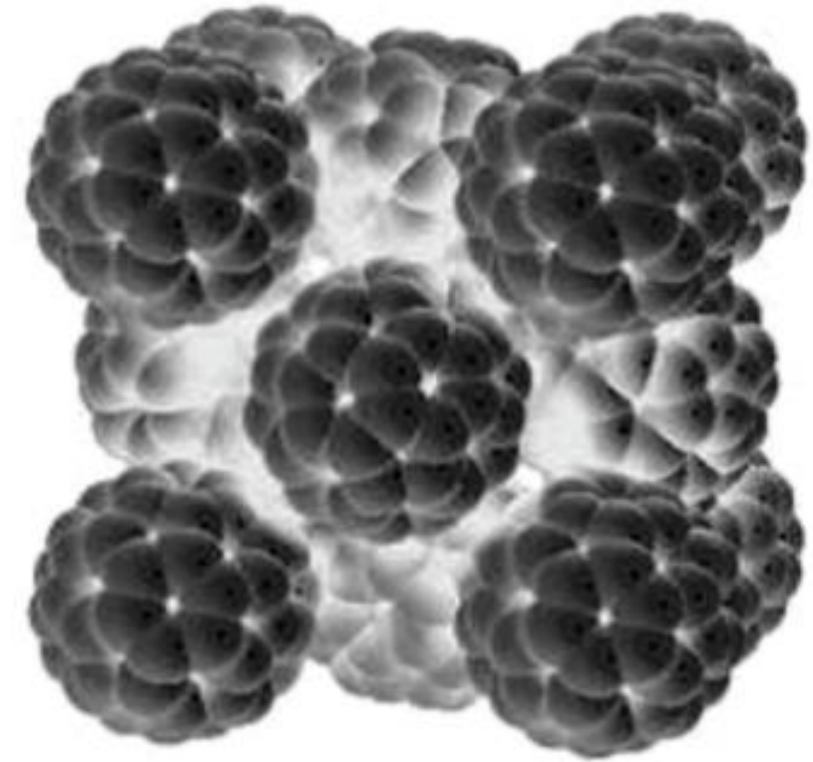
$$T = \frac{\sqrt{3} \cdot C}{3d_H}$$



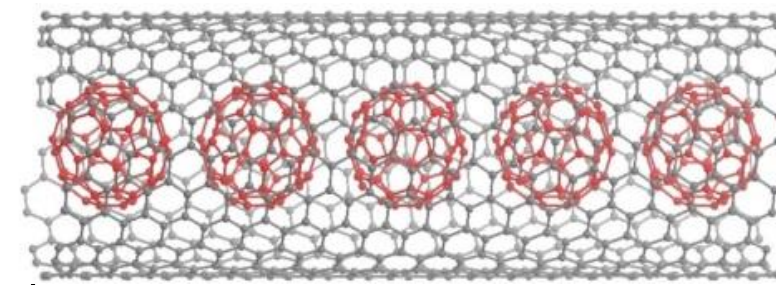
Элементарная ячейка для хиральной нанотрубки (6,3)

Фуллериты

- Конденсированные системы, состоящие из молекул фуллеренов, называются фуллеритами.
- Наиболее изученная система такого рода — кристалл C_{60} , менее — система кристаллического C_{70} .
- Молекулы удерживаются в кристалле силами Ван-дер-Ваальса, определяя в значительной мере макроскопические свойства твёрдого C_{60} .
- Это молекулярный кристалл, т.е. минимальным элементом его структуры является не атом, а молекула.
- Фуллерит имеет плотность 1.7 г/см^3 , что заметно меньше плотности графита (2.3 г/см^3). По электрическим свойствам он является полупроводником, но легированные щелочными металлами фуллериты вида X_3C_{60} могут обладать сверхпроводимостью. Например $RbCs_2C_{60}$ имеет температуру перехода 33 К .



Эндоэдральные фуллерены и пиподы



- Внутри фуллерена имеется полость, в частности внутри C_{60} она имеет размеры 0.4нм, что вполне достаточно, чтобы поместить туда любой атом (с образованием аддукта).
- Довольно быстро удалось поместить внутрь лантан, калий и цезий. Затем удалось разместить внутри атомы инертных газов, атомарного азота, кальция, бария а также молекулы CO и CN. Для размещения крупных атомо использовали C_{80} , C_{82} , C_{84}
- Аналогично удается заполнять нанотрубки различными металлами, такими как Rh, Pd, Pt, Mn, Co, Fe, Ni, Sc, La, V, Ce, Gd, Zr, Y, Ti, Pb а также сверхпроводящим TaC (сверхпроводящий переход в нанотрубках наблюдалс при 10К, контролировалось изменение магнитных свойств).
- Есть работы по заполнению нанотрубок газами, например молекулярным водородом, что потенциально может быть использовано для его хранения.
- Удалось получить однослойные нанотрубки диаметром в пределах 1.3-1.5 нм, заполненные фуллеренами C_{60} . Такие структуры называют «пиподы» (pearods – горошины в стручке). Размер трубки обусловлен тем, что минимум потенциала взаимодействия должен находиться в центре трубки, если диаметр трубки больше 1.5, то появляются минимумы у стенок. С другой стороны, если диаметр трубки меньше 1.28 нм, то процесс внедрения фуллеренов в трубку становится эндотермическим, что энергетически невыгодно и вероятность протекания такой реакции снижается

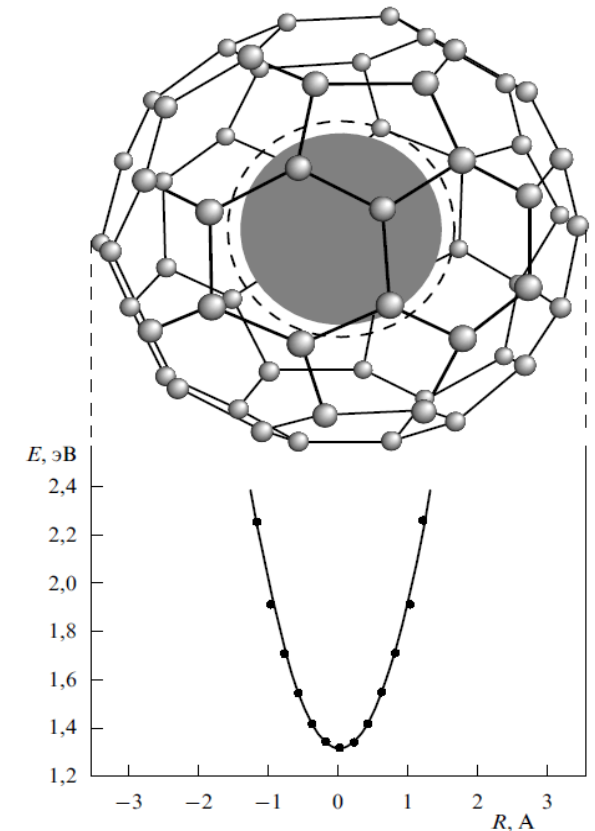


Рис. 11. Положение атома азота в эндоэдральной молекуле $N@C_{60}$, вычисленное в работах [43, 45] на основании обработки спектров ЭПР этого соединения.

Проводимость нанотрубок

- Согласно теории, при достаточно малых размерах сопротивление нанотрубок равняется $R_0 = \frac{h}{4e^2} = 6.47 \text{ кОм}$ вне зависимости от их размера (квантование электрического сопротивления), причем при прохождении тока через такое сопротивление Джоулево тепло не выделяется.
- Эту необычную проводимость, которая не зависит от длины и поперечного сечения резистора а также от материала, из которого он сделан называют баллистической. Под малыми размерами понимается размеры порядка длины фазовой когерентности электрона l_e , при выполнении этого условия проводимость определяется эффектами, связанными с квантовой интерференцией.

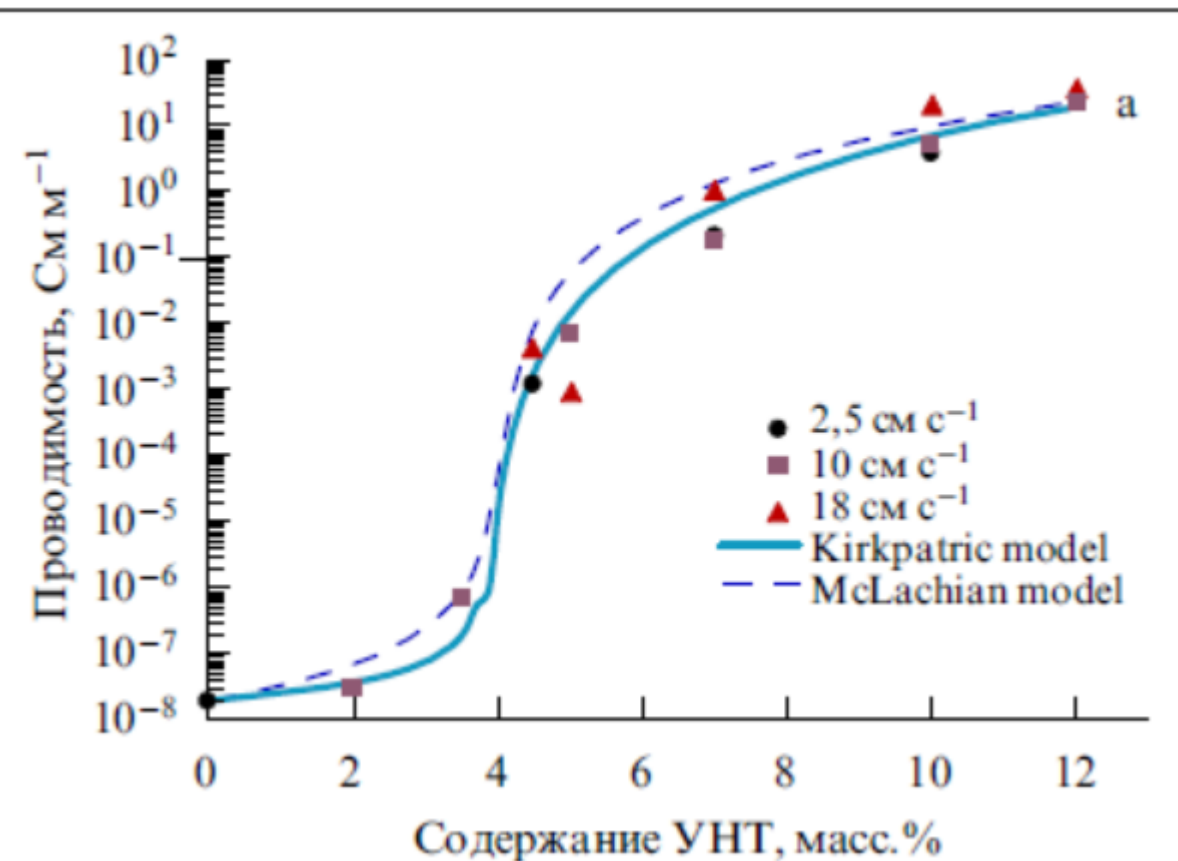
-

Квазибаллистическая проводимость

- Длина фазовой когерентности электрона – это расстояние между двумя ближайшими точками, в которых происходит неупругое рассеяние электрона, вследствие чего меняется фаза электронной волны. Так как нагрева нанотрубок в этом режиме не происходит, то по ним можно пропускать токи до 10^7 А/см² ! Но в реальных условиях при повышении температуры и длины трубок доля баллистического транспорта уменьшается и начинают преобладать диффузные механизмы.
- Такая проводимость называется квазибаллистической и сопротивление трубки можно оценить как $R_0 = \frac{h}{4e^2} \frac{L+l_e}{l_e}$, где L – длина нанотрубки. Поэтому у достаточно длинных нанотрубок появляется линейная зависимость сопротивления от длины нанотрубки, в этом случае одномерное удельное сопротивление $\rho = \frac{h}{4l_e e^2} \sim 4 \text{ кОм/мкм}$. При этом значения l_e , составляют 1.6 мкм для напряжений в доли вольта, для более высоких напряжений l_e уменьшается в сотни раз.

Проводимость полимеров с нанотрубками

- Проводимость сильно зависит от типа нанотрубок и способа внесения
- Изменения заметны уже при 0,01-0,1%, при 4-6% можно получить изменения проводимости на 10 порядков
- После 11% изменения незначительные



Измерения электропроводности нанотрубок (УНТ)

- В 2001 г удалось замерить удельное сопротивление нанотрубок, минимальная величина была получена $5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, при этом по ней в течении двух недель пропускали ток плотностью $1.8 \cdot 10^{10} \text{ А/см}^2$, что можно объяснить только баллистическим механизмом проводимости, иначе трубка бы просто сгорела.
- Обнаружена сильная (в разы) зависимость сопротивления нанотрубок и листов графена от угла изгиба, что позволяет использовать их как датчики, а графен – как мембрану микрофона.

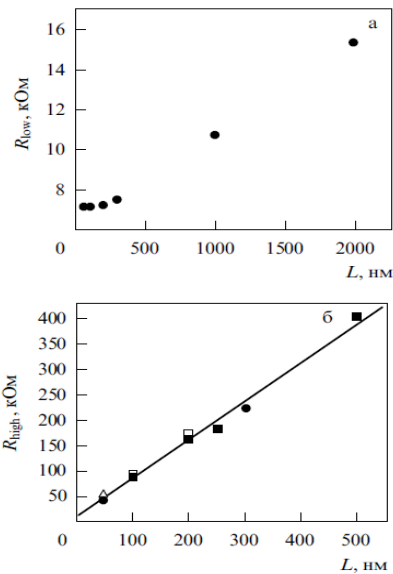
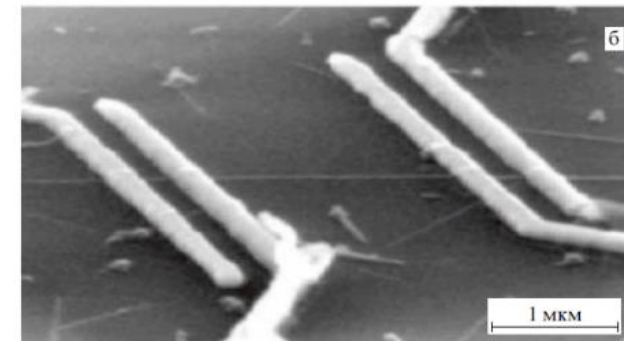
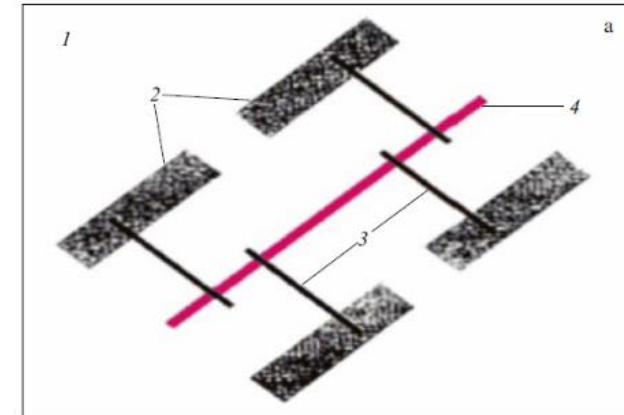


Рис. 8. (а) Зависимость низковольтного сопротивления $R_{low} = dV/dI$ от L для ОСНТ с полной длиной 10 мкм и диаметром 1,8 нм. (б) Зависимость высоковольтного сопротивления $R_{high} = dV/dI$ от L для четырёх различных ОСНТ диаметром 1,8 нм (●), 2 нм (■, □) и 2,5 нм (△). Линия представляет собой линейную аппроксимацию данных [27].

Таблица 1. Сопротивление ОСНТ, измеренное при комнатной температуре при различных расстояниях L между контактами; l_c определялась на основании измерений с помощью (2); L_{Au-Au} — расстояние между золотыми контактами [22]

Номер образца	R , кОм	L , нм	l_c , нм	L_{Au-Au} , мкм	Тип проводимости	Метод синтеза
1	1,5	95	408	2,7	Узкозонный полупроводник	CVD
2	37,0	100	17	5,6	Широкозонный полупроводник	LA
3	2,7	150	358	1,0	Металл	CVD
4	6,3	140	143	0,6	Металл	LA
5	12,7	590	300	1,4	Металл	LA



Теплопроводность УНТ

- Также проводимость реальных нанотрубок зависит от температуры, что объясняется рассеянием электронов на примесях, дефектах и фононах и от многих других параметров. Перенос тепла в нанотрубках осуществляется в основном фононами, аналогично электропроводности возможен баллистический режим, при котором энергия переносится без рассеяния.
- При условии высокой температуры ($\hbar\omega \ll T$, где ω – характерная частота фонона) квант теплопроводности $G_{th} = \frac{T\pi^2 k^2}{3h} = T * 9.46 * 10^{-13} \text{ Вт/К}^2$ и в этом случае теплопроводность УНТ выражается как произведение квантовой теплопроводности на полное число фононных каналов N_p в данной нанотрубке. $N_p = \frac{12(n^2+m^2+nm)}{d}$ где d – наибольший делитель для чисел $(2n+m)$ и $(2m+n)$, где n и m – индексы хиральности нанотрубки.
- Например, для однослойной нанотрубки с индексами хиральности $(10,10)$ и диаметром 1.4 нм имеется 120 фононных каналов и баллистический коэффициент теплопроводности составит $120G_{th}$. Аналогично электропроводности при квазибаллистическом режиме получаем теплопроводность $G = G_{th} N_p \frac{l_p}{L+l_p}$ – понятно, что для достаточно длинных трубок удельный коэффициент теплопроводности не зависит от длины нанотрубки (но зависит от температуры). Оценки l_p дают значения 30-50 нм.
- В качестве примера, пересчет на коэффициент теплопроводности при комнатной температуре для многослойных нанотрубок даёт значение 2800-3900 Вт/(м*К), при 800К снижается до 1000 Вт/(м*К), для сравнения у меди 400 Вт/(м*К).
- Хотя в баллистическом режиме теплопроводность растёт пропорционально температуре, но начиная с температур в районе 300 К начинается снижение коэффициента теплопроводности как $1/T$ по причине фонон-фононного рассеяния.

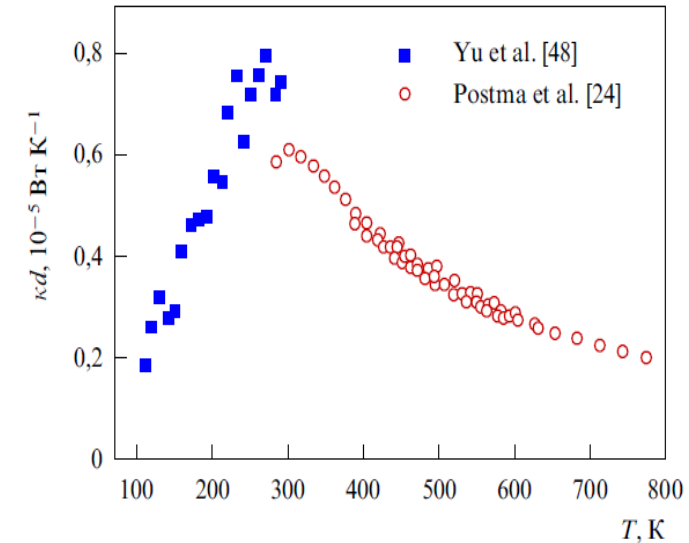
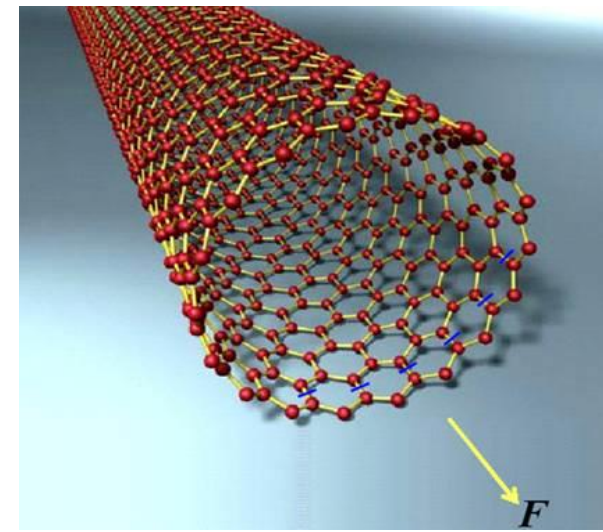


Рис. 17. Сравнение температурных зависимостей коэффициента теплопроводности индивидуальной ОСНТ (с поправкой на диаметр нанотрубки $\kappa d = GL/\pi b$), полученных при повышенных температурах [24] и измеренных в области низких температур [48].

Прочность углеродных материалов

- если диаметр трубки равен D , то количество N связей, ориентированных вдоль оси трубки равно:
$$N = \frac{\pi \cdot D}{d \cdot \sqrt{3}}$$
- Силу разрыва можно оценить как
$$F_1 = \frac{\partial U}{\partial r} \cdot \frac{1}{N_A}$$
- При этом градиент можно оценить как отношение энергии связи 348кДж/(моль*К) к длине связи 0.14нм. Получается примерно 4нН. Если учесть, что количество связей в одной нанотрубке $N=18$ для диаметра 1.5нм, то получаем оценку силы разрыва 70нН.
- Поделив эту силу на площадь поперечного сечения трубки, получим прочность порядка 40ГПа. Более тщательный расчет даёт даже большую величину, порядка 100ГПа, что соответствует нагрузке 10т на кабель сечением 1 мм² (у стали 0.4ГПа, для монокристалла железа 1.3ГПа). Для графена расчет даёт 350ГПа.
- Практически удалось получить 28ГПа для УНТ и 94ПГа для графена.



Синие отрезки прямых перечёркивают С - С связи, ориентированные вдоль оси трубки, а жёлтая стрелка показывает направление действия растягивающей силы F .

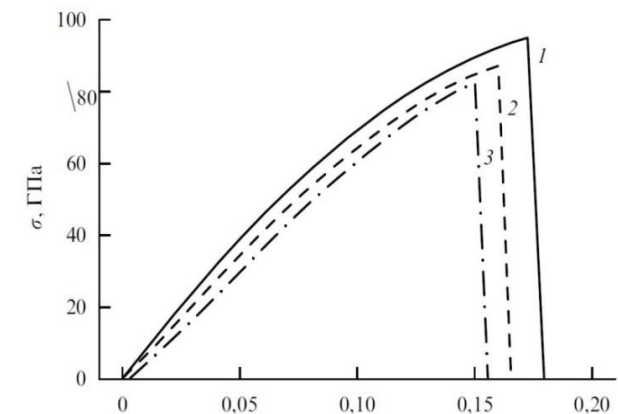


Рис. 10. Кривые напряжение–деформация для графена, содержащего однородно распределённые атомы азота в количестве: 0 (1), 1 % (2), 4 % (3) [113].

Возможности применения графена

- Графен обладает интересными оптическими свойствами. Теоретическое значение коэффициента пропускания света η для изолированного листа графена задается соотношением $\eta = (1 + 0.5\pi\alpha)^{-2} \approx 1 - \pi\alpha \approx 97,7\%$, где $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$ – постоянная тонкой структуры,
- эксперимент это подтверждает. Таким образом графен можно использовать в качестве электрода в электрохимической светоиспускающей или светопринимающей ячейке.
- С получением графена возник интерес к изучению так называемых графеновых нанолент. Можно предположить, что именно структуры из графеновых лент нанометровой ширины (до 10 нм) в будущем станут основными в нанoeлектронике, играя роль нанодиодов и нанотранзисторов. Меняя тип краёв и ширину ленты можно полностью определять электрические свойства ленты и ширину её запрещенной зоны, при этом ленту можно использовать как проводник, как часть конденсатора или транзистора.
- Графеновые участки с sp^3 -гибридизированными атомами углерода (за счёт избирательного присоединения атомов водорода) создают значительный энергетический барьер для проникновения свободных электронов в соседние графеновые участки. Таким образом, при избирательном гидрировании графена возможно получение материала с контролируемыми электронными свойствами.
- В настоящее время развивается применение 2D печатных технологий для печати приборов электроники и фотоники (точность печати порядка 10 мкм). Выпускаются чернила для принтеров с содержанием графена, что позволяет печатать различные устройства: прозрачные электроды, электроды для электрохимических ячеек, транзисторы, биосенсоры, суперконденсаторы, химические сенсоры, биомаркеры, сенсоры влажности. В настоящее время удалось добиться с помощью такой технологии на основе использования чернил с графеном и с золотыми наночастицами удельной ёмкости суперконденсатора 140 Ф/г!

Гетероструктуры на основе графена

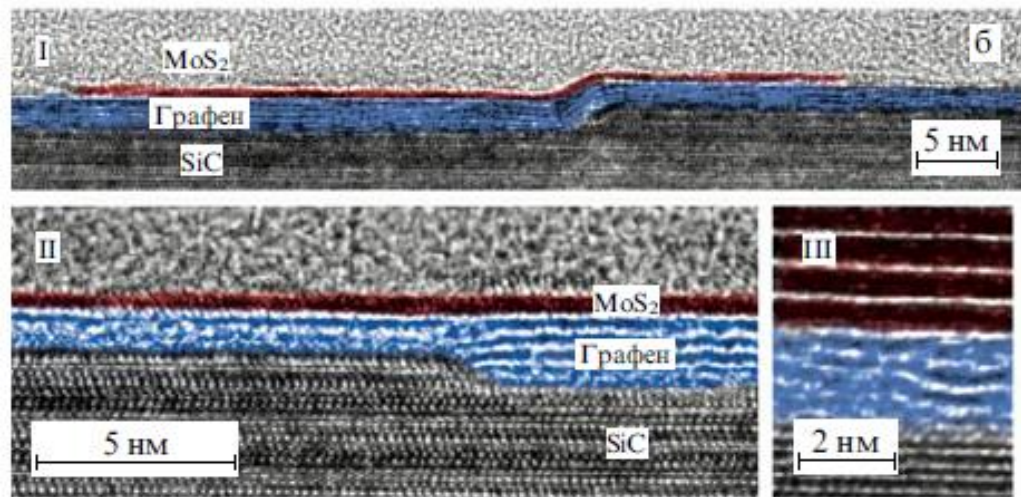


Рис. 4. (а) Типы поверхностей гетероструктур, получаемых путём гетероэпитаксиального роста: (I) гетероструктуры с оборванными связями, (II) ван-дер-ваальсовы гетероструктуры, (III) квази-ван-дер-ваальсовы гетероструктуры, получаемые путём нанесения двумерных материалов на поверхности трёхмерных материалов, в которых оборванные связи пассивируются (например, атомами водорода). (б) Изображения поперечного сечения таких гетероструктур, полученные с помощью туннельной электронной микроскопии высокого разрешения [257].

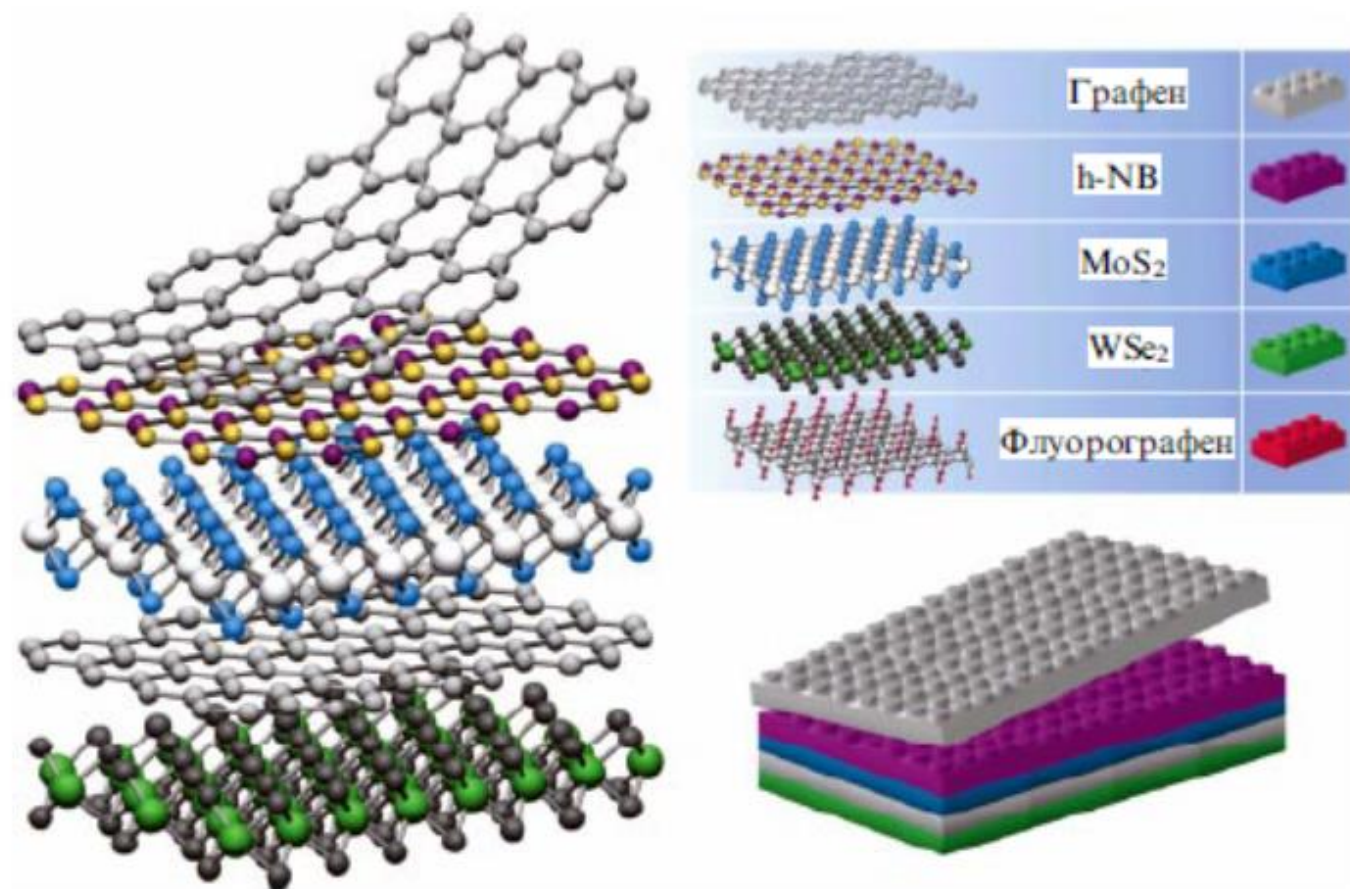
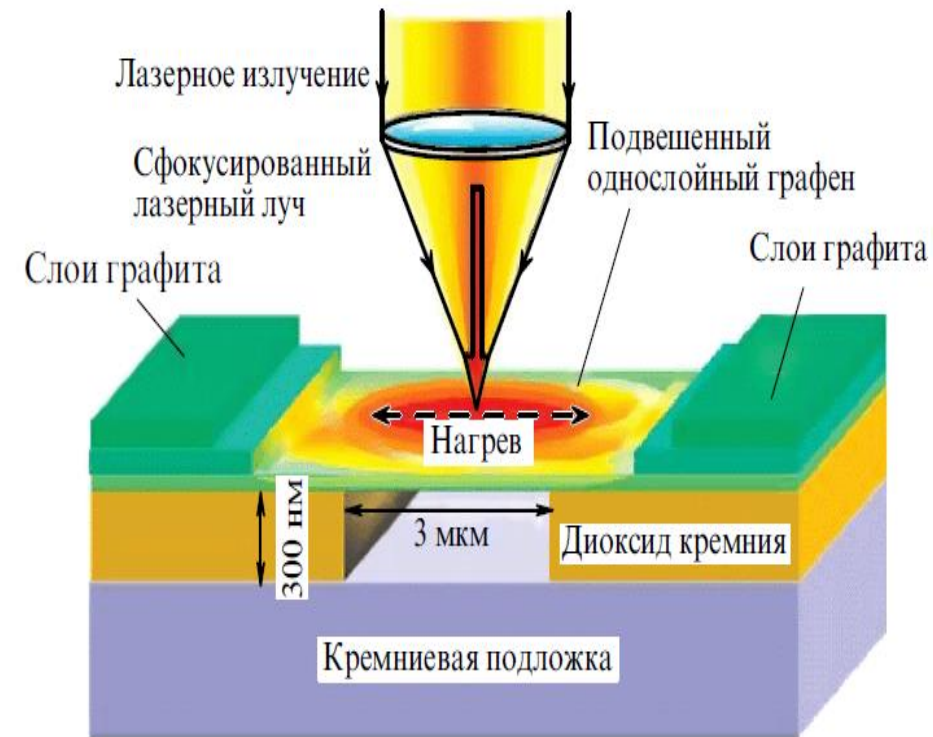


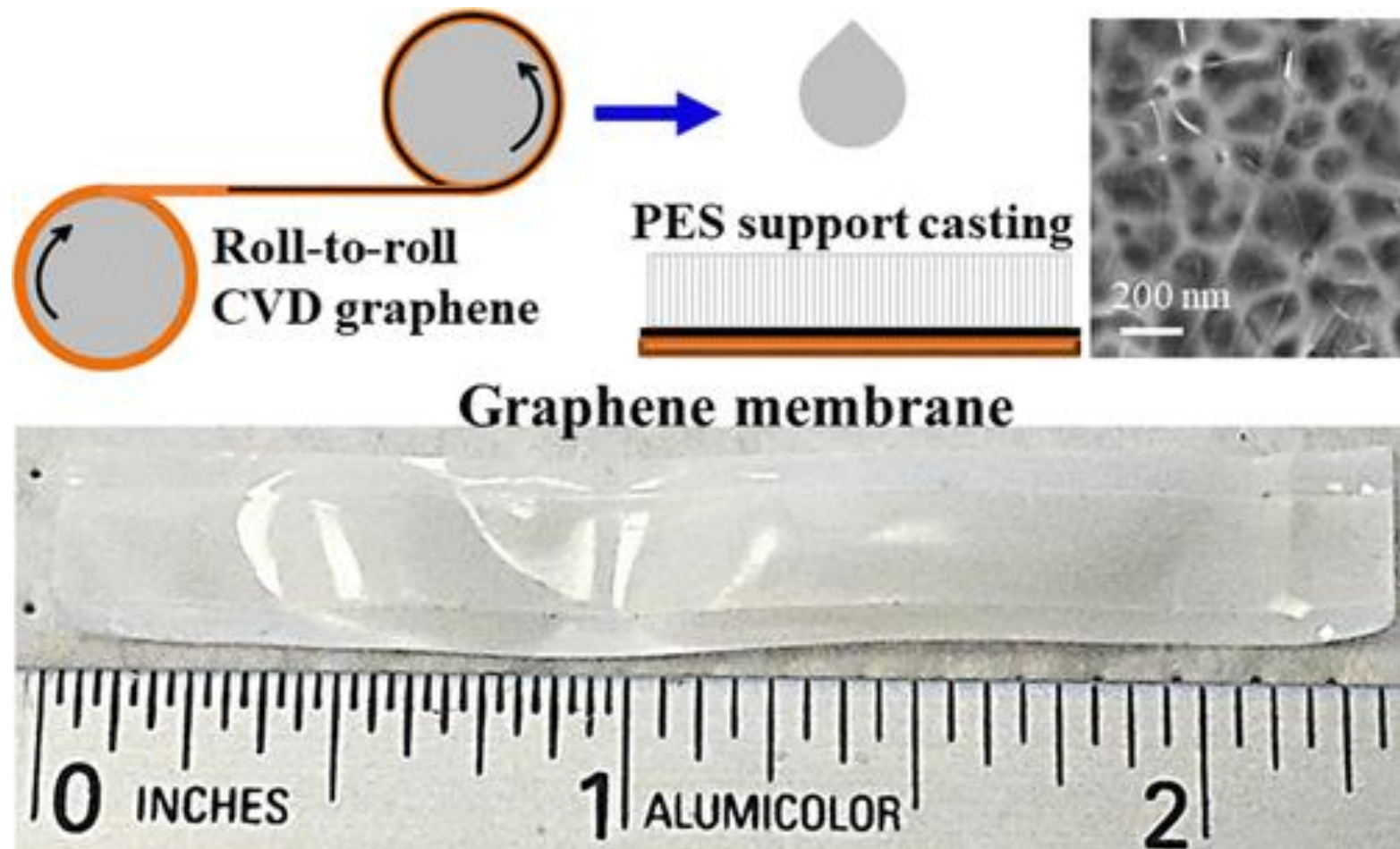
Рис. 3. Наглядное представление принципа составления ван-дер-ваальсовых гетероструктур с графеном в виде своеобразного конструктора Лего [153].

Теплопроводность графена

- Графен имеет самую высокую среди твёрдых тел теплопроводность при комнатной температуре – до $5300 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, что больше, чем даже у УНТ.
- На рисунке показан способ измерения теплопроводности графена. В пятне облучения размером порядка 1 мкм температура графена повышена на несколько десятков К, температура измеряется с помощью конфокальной микроспектроскопии КР (комбинационного рассеяния).
- Температура нагретого участка определяется по положению G-пика в спектре КР. Также удалось оценить среднюю длину свободного пробега фонона $l_p \approx 775 \text{ нм}$, это много меньше характерного размера графена ($5 - 10 \text{ мкм}$), что указывает на преобладающую роль диффузионного механизма переноса тепла по отношению к баллистическому



- Для производства графена на потоке за основу взяли длинную полосу медной фольги шириной около 1см.
- Вначале происходит нагревание до необходимой температуры в 1000 градусов Цельсия. Во второй трубе на ленту воздействуют соотношением метана и водорода, которые осаждаются на нагретой фольге для получения графена.
- После выхода из печи графен полностью покрывает фольгу в один слой.
- Затем медную фольгу вытравливают и заменяют полимерной подложкой с порами большего размера, чем поры графена, чтобы материал не свернулся и не потерял форму.



Группа учёных при участии Андрей Вятских, бывшего студента Сколковского института, создали линию непрерывного производства графена. Это может принципиально изменить ситуацию с электрохимическими накопителями энергии

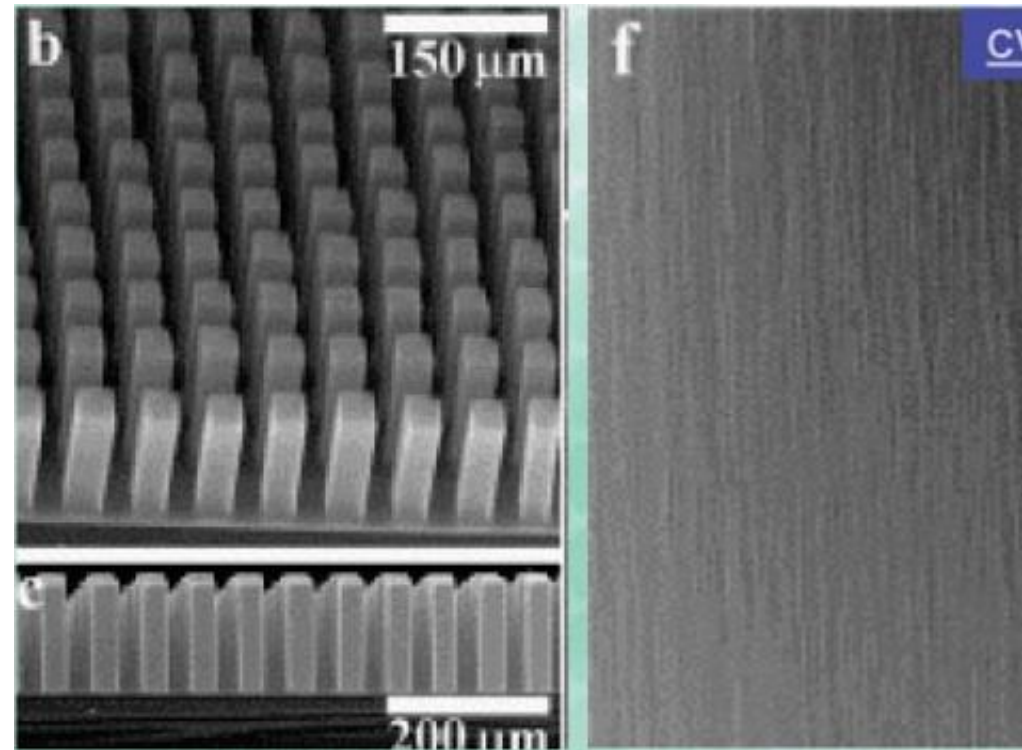
Современные области применения графена

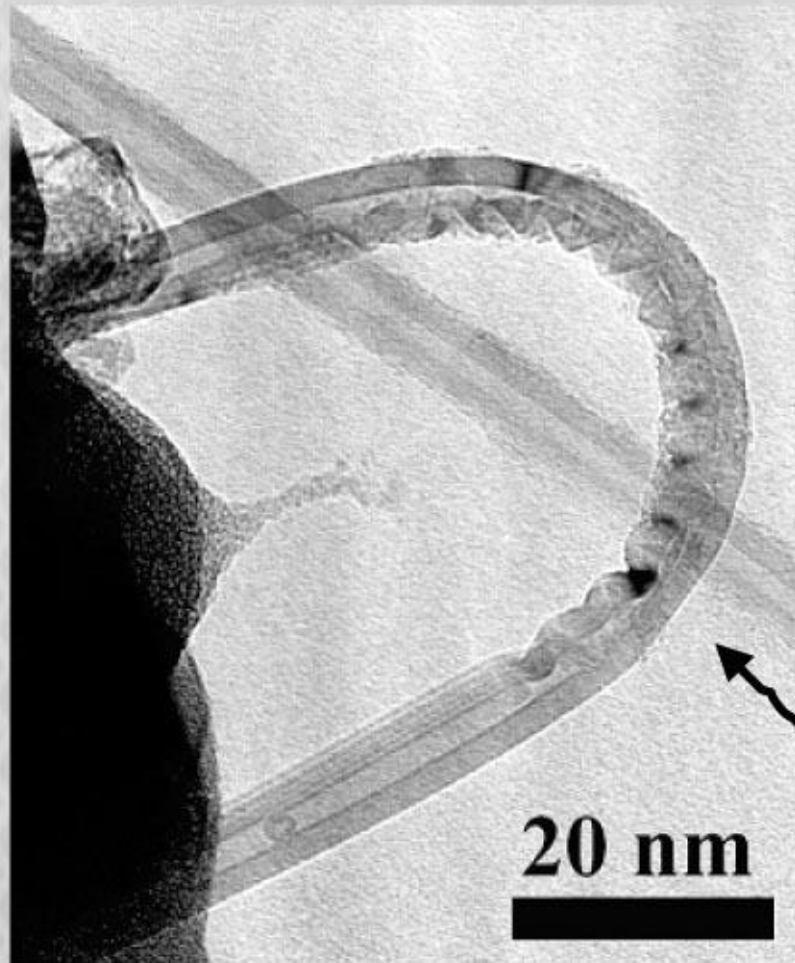
- с уверенностью можно сказать: во всех устройствах будущего в том или ином виде будет присутствовать графен или другой двумерный материал. Перечислить все потенциальные применения графена невозможно. Его можно совместить даже биологическими организмами.
- Выращенный графен можно переносить на ту или иную подложку вручную, но это плохо соотносится с технологиями массового производства. Именно над проблемой интеграции графена в различные устройства работают многие ученые и исследовательские центры: ведутся исследования по низкотемпературному росту графена на различных подложках и разрабатываются автоматизированные технологии его переноса.
- [удалось](#) «накормить» графеном пауков, после чего те стали производить паутину, которая оказалась в несколько раз прочнее обычной. Похожую работу [провели](#) китайские исследователи, скормив графен шелкопряду и получив прочную шёлковую нить, которая проводит электричество и может быть использована, например, в носимой электронике.
- Использование графена в качестве одного из фоточувствительных элементов матриц камер позволяет в сотни раз увеличить их чувствительность и существенно расширить их спектральный диапазон.
- Довольно скоро в камерах телефонов, в очках или умных контактных линзах, любой гибкой носимой электронике, умных настенных покрытиях, в биосенсорах и нейроинтерфейсах и многом другом, не говоря о новых функциональных материалах для любых применений, например, в авиастроении или оборонной сфере — будет графен.
- выделять какую-то одну наиболее перспективную область применения даже вредно: «Поле [применений] настолько велико, что сосредоточение в одном из направлений приведет к ослаблению развития в целом».

А.Гейм

Нанотрубки в экране монитора

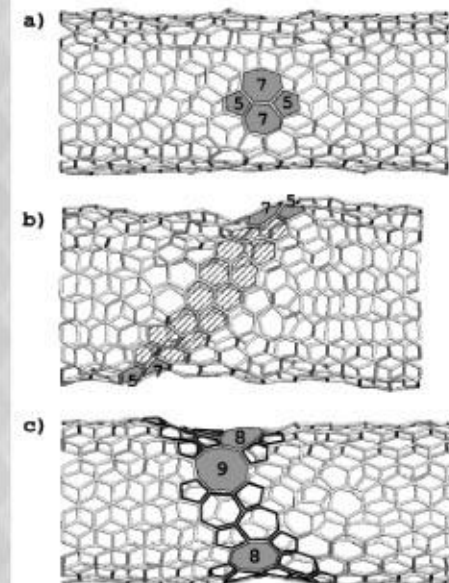
- Можно литографически нанести материал катализатора нужной формы – и вырастить на нем пучки нанотрубок
- На слайде видно, как выглядят пиксели монитора, выращенные из пучков нанотрубок



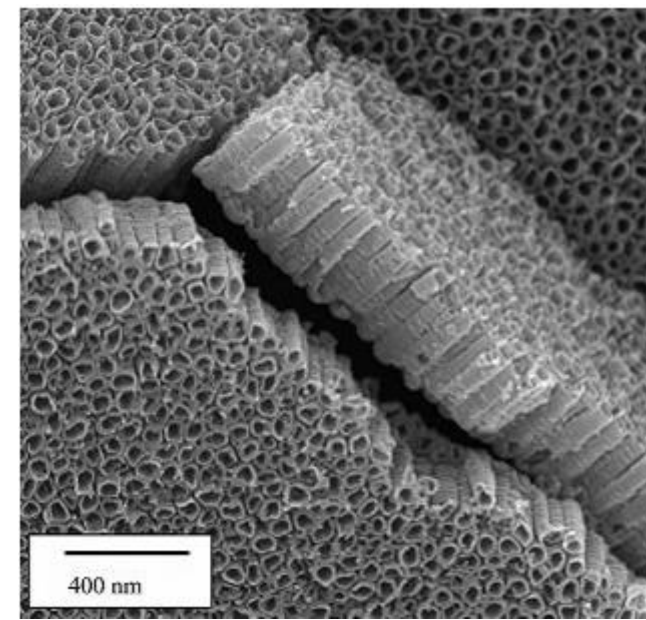


- **Nanotubes can be deformed plastically - reversibly**
 - Do not break by bending
 - Deform with little fracturing: stress is compensated by rearrangement of carbon atoms
 - Full recovery upon release

By the way: what happens to the electrical transport???



Нанотрубки как ёмкости для хранения веществ



- Высокая сорбционная способность графитовой поверхности и возможность заполнения УНТ различными веществами позволяют создавать устройства для хранения газообразных и конденсированных материалов.
- В частности, ведутся интенсивные исследования, направленные на разработку устройств для хранения газообразного водорода на основе УНТ.
- Вещество проникает внутрь нанотрубки под действием внешнего давления либо в результате капиллярного эффекта и удерживается внутри нее благодаря сорбционным силам.

Достигнутые результаты

- проникновение внутрь многослойной нанотрубки с раскрытым концом жидкого легкоплавкого металла (например, свинца) происходит за счет эффекта капиллярного втягивания. Как показали измерения, диаметр самой тонкой свинцовой проволоочки, образованной внутри нанотрубки в результате эффекта капиллярного втягивания, составил 1.5 нм.
- В настоящее время с помощью подбора катализатора и специальных методик очистки удастся выделить нанотрубки, имеющие 1587 кв.м/г удельной поверхности. Для сравнения – распространенный поглотитель силикагель имеет до 800 кв.м/г.

Материал	Максимальная емкость, масс.%	Температура, К	Давление водорода, МПа
Одностенные нанотрубки	8,25	80	7,18
	5—10	133	0,04
	4,2	300	10—12
	3,5	77—300	5—10
	6,5—7	300	0,1
Графитовое нановолокно	11—66	300	11
	10—12	373	11
Графитовое нановолокно + К	14	473—673	0,1
Графитовое нановолокно + Li	20	473—673	0,1

Характеристики сорбции водорода углеродными наноматериалами

Рекомендуемая литература

- А.К.Гейм. Нобелевская лекция
- К.С.Новосёлов. Нобелевская лекция
- Р.Е.Смолли. Нобелевская лекция
- Р.Ф. Керл. Нобелевская лекция
- УФН 168 №11
- УФН 170 №2
- УФН 178 №7
- УФН 181 №3
- УФН 182 №4
- УФН 183 №2
- УФН 184 №10
- УФН 187 №2
- Практический курс общей химии. МФТИ, учебник.
- Асимптотология: идеи, методы, результаты. И.В. Андрианов, Л.И.Маневич, Москва, 1994