

Лекция 6

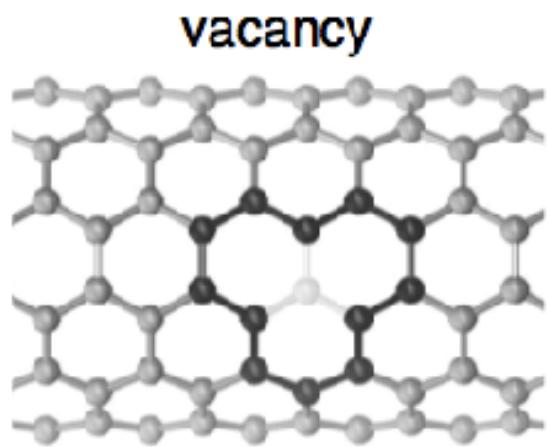
Углеродные нанотрубки.

Свойства

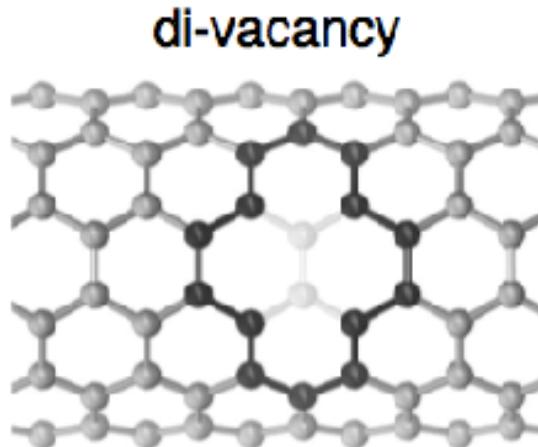
Свойства УНТ

- Теплопроводность больше, чем **3000 Вт/м·К**
- Сопротивление однослойных нанотрубок с металлической проводимостью **3 кОм**
- Сопротивление однослойных нанотрубок с полупроводниковой проводимостью около **60 МОм.**
- Модуль Юнга **1.3 ТПа**
- Коэффициент Пуассона от **-1** до **1**
- Прочность на растяжение **11 – 63 ГПа**
- Прочность **50-500 ГПа** для ОУНТ
- Прочность **10-50 ГПа** для МУНТ
- Удлинение до разрыва **20-30%**

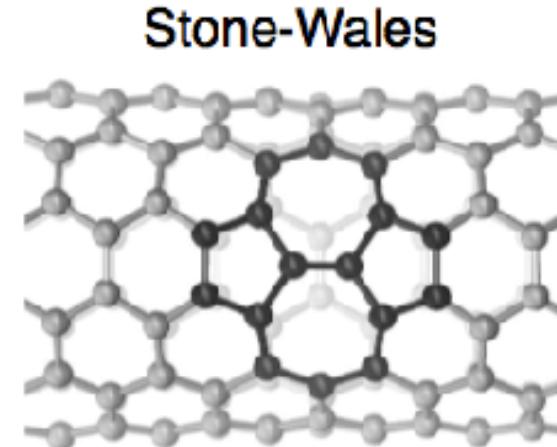
Дефекты



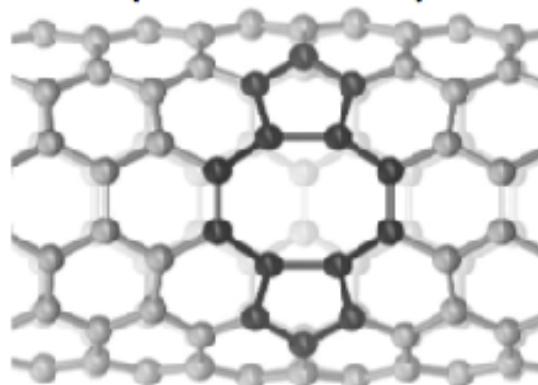
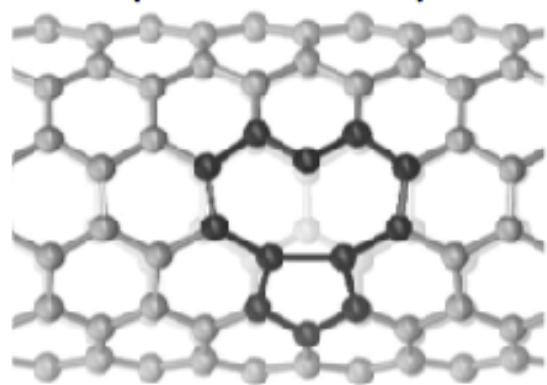
(reconstructed)



(reconstructed)



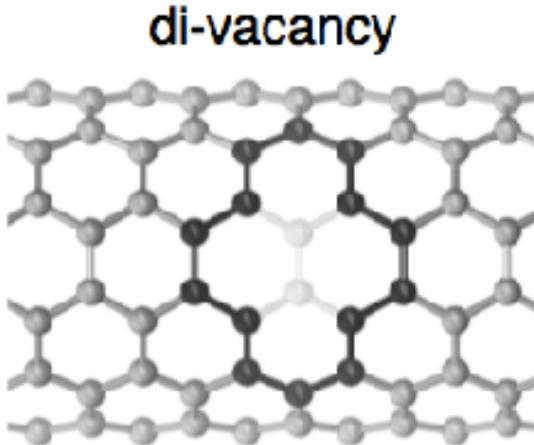
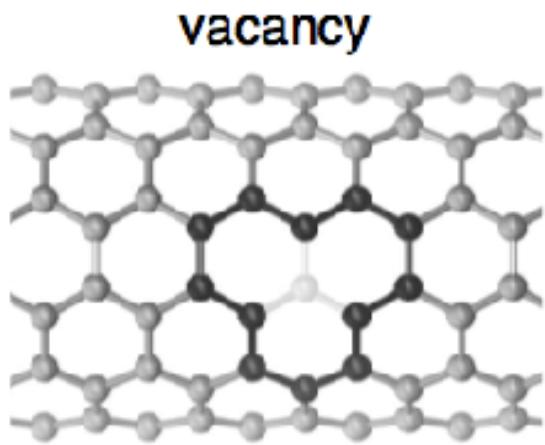
vacancy-adatom



Появляются в процессе синтеза, облучения.

Следует отметить, что еще одним типом дефекта является «крышка», которая иногда появляется при синтезе на конце нанотубки.

Вакансии



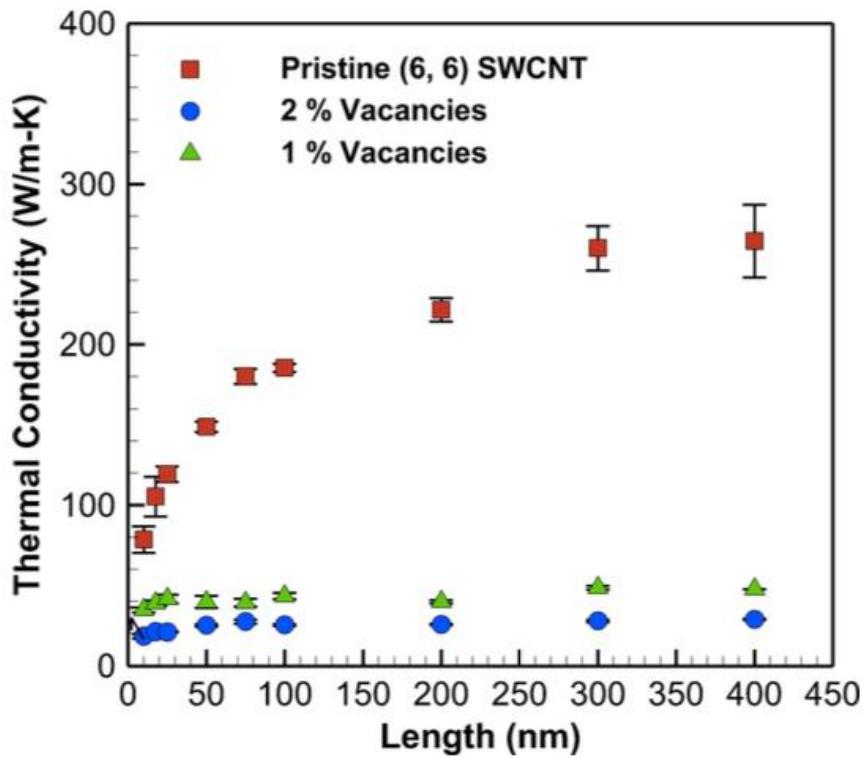
Энергия образования моновакансии 7 эВ;

Энергия образования дивакансии 5.5 эВ

В ОУНТ барьер перемещения вакансии составляет 1 эВ, обеспечивая этим подвижность последних при низких ($100^{\circ} - 200^{\circ}\text{C}$) температурах.

Они порождаются в процессе обработки после синтеза УНТ, например, в результате воздействия высокоэнергетического электрона или иона. При образовании вакансий возможна регибридизация трех освободившихся связей или связывание их с молекулами из пространства, окружающего нанотрубку. В результате такой перестройки может наблюдаться образование так называемой вакансии, в которой две оборванные связи сформировали напряженное пятичленное кольцо (пентагон), а одна из связей осталась свободной.

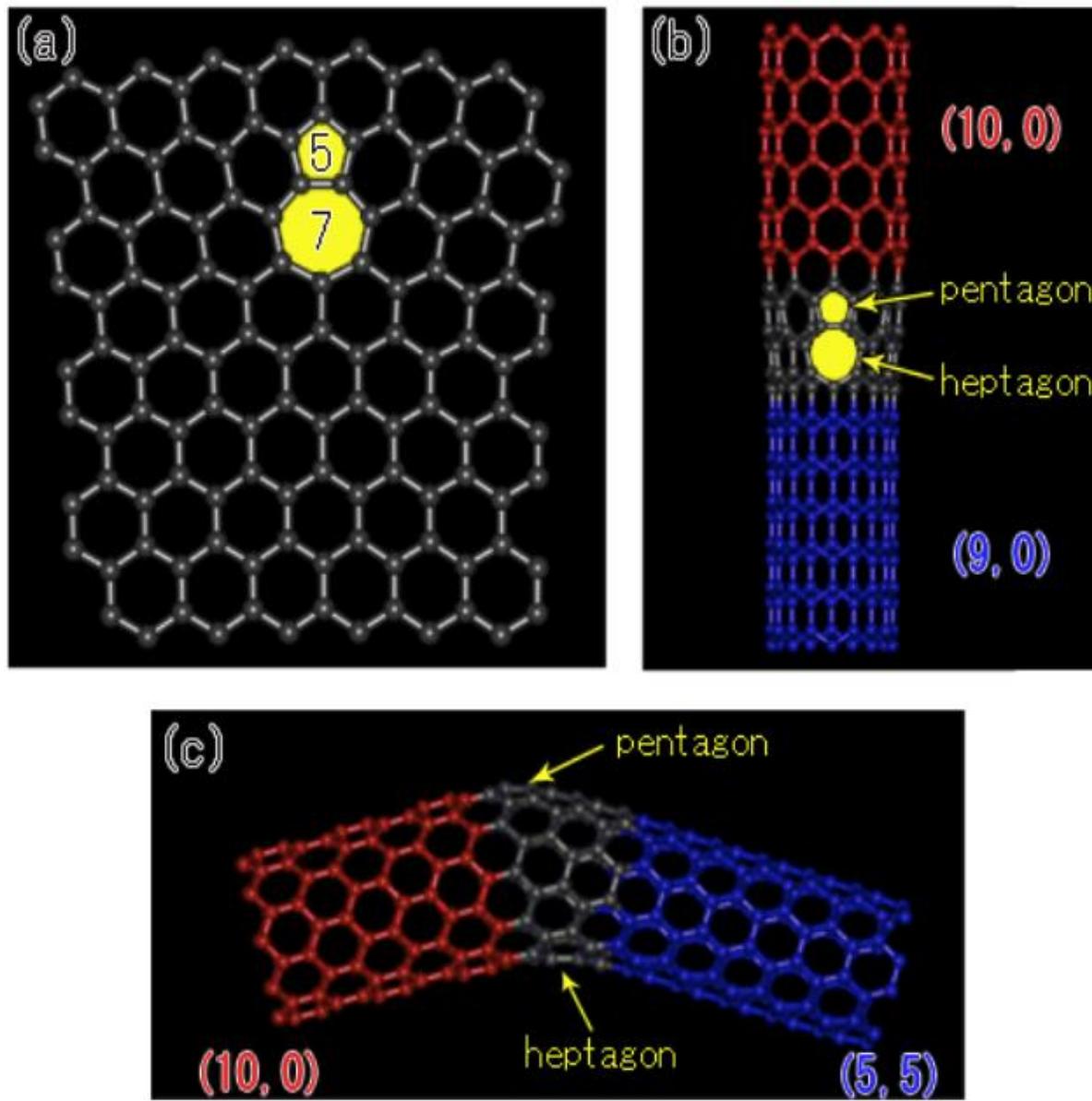
Ваканси: влияние на свойства



Зависимость коэффициента теплопроводности от длины УНТ при 300 К для УНТ (6,6) с содержанием вакансий 0%, 1% и 2%

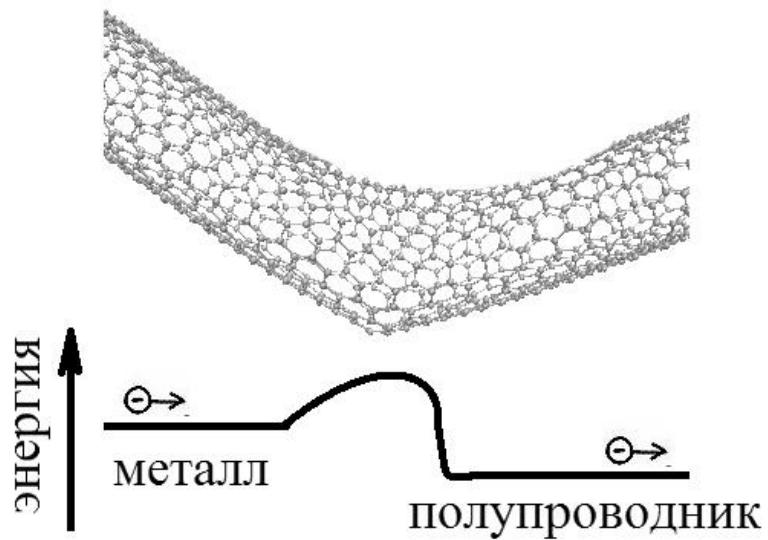
В основном, в трубке наблюдаются моноваканси, однако, присутствует некоторое количество бивакансий. Теплопроводность бездефектной УНТ (6,6) оценивается как 250 ± 20 Вт/м·К. УНТ с концентрацией вакансий 1% и 2% имеют соответственно теплопроводность 43 ± 2 Вт/м·К и 28 ± 1 Вт/м·К. Эти данные свидетельствуют о том, что 1% вакансий будет уменьшать теплопроводность в УНТ малого диаметра почти на 83%, тогда как 2% вакансий уменьшают теплопроводность на 88%.

Дефект: дислокация

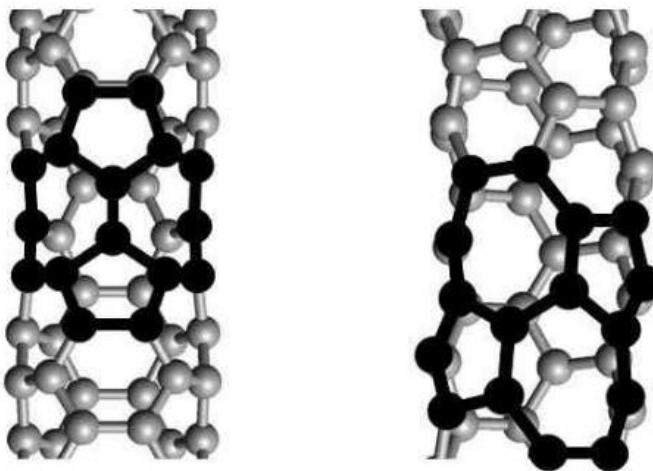
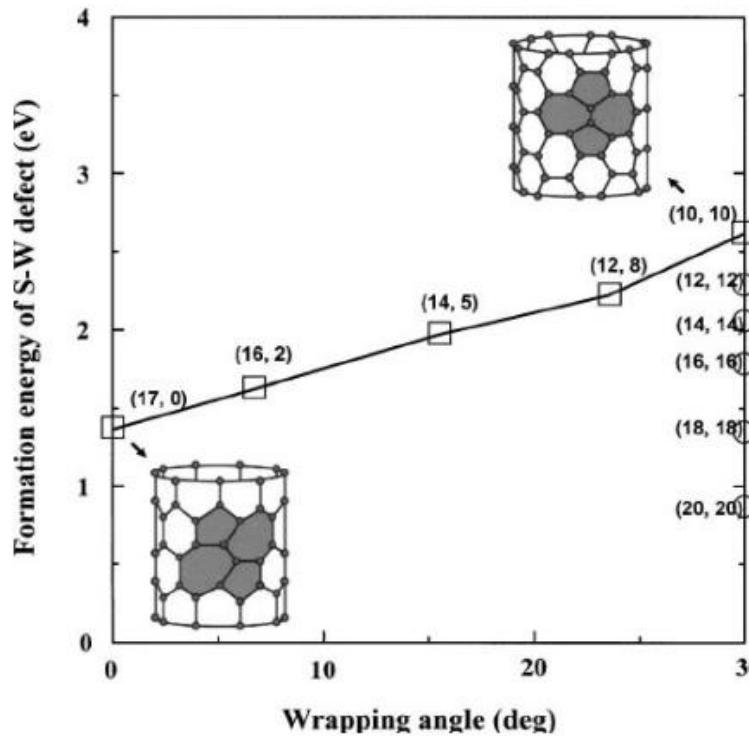
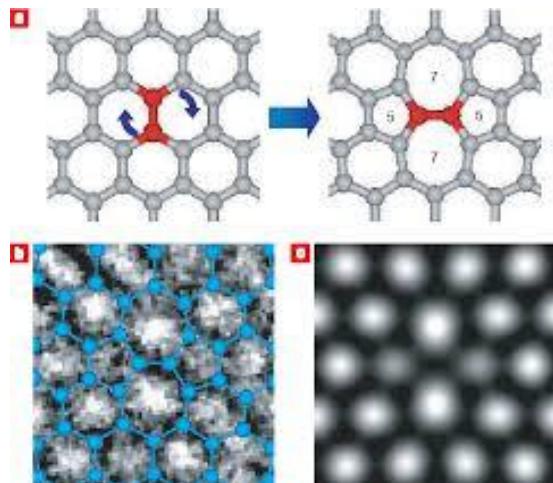


Дефекты

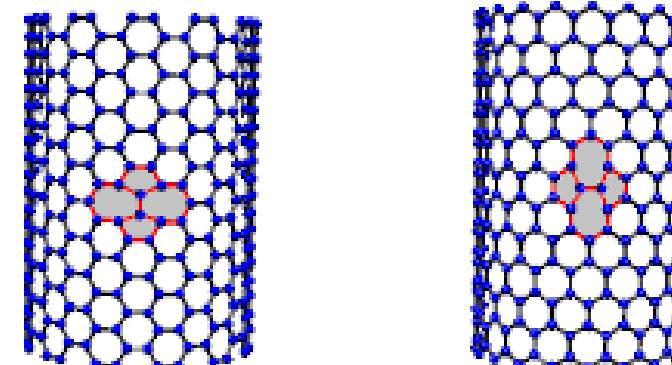
Вводя дефект, можно создать полупроводниковую гетероструктуру, т. е. структуру типа металл/полупроводник или стык двух разных полупроводников. В процессе роста нанотрубки в ней создается структурный дефект (в месте сгиба УНТ). Тогда одна часть нанотрубки будет металлической, а другая – полупроводником. Недавние результаты теоретического изучения транспорта электронов в дефектных нанотрубках (легированных азотом и бором) с металлической проводимостью демонстрируют резкое изменение сопротивления во внешнем однородном электрическом поле напряженностью $\sim 0,4$ В/А. Эффект объясняется рассеянием электронов на примесных атомах азота и бора.



Дефект Стоуна-Уэлса



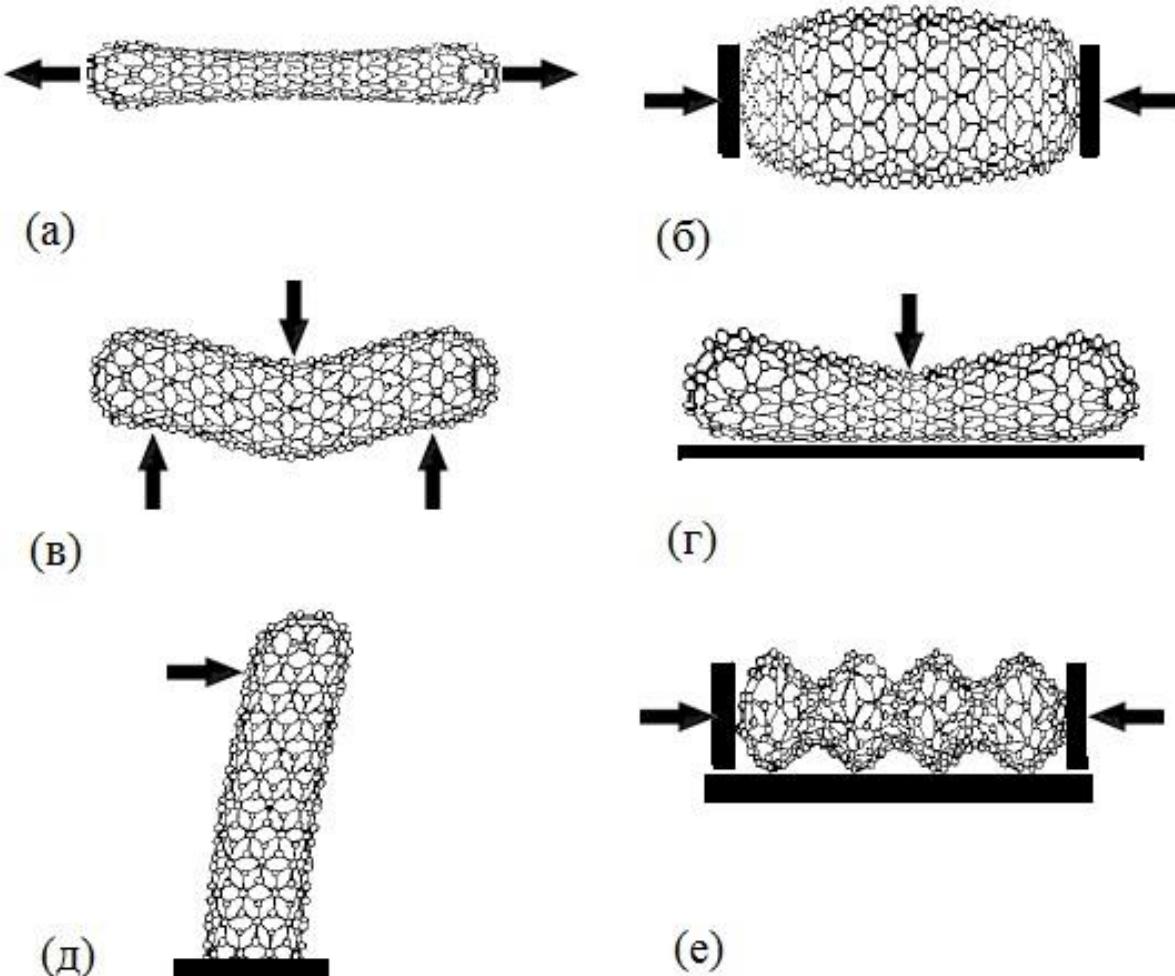
Нанотрубка (3,3)



Нанотрубка (12,12)

Нанотрубка (20,0)

Типы деформации



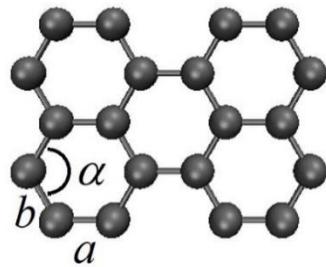
Основные типы деформации нанотрубки: (а) осевое растяжение, (б) осевое сжатие, (в) сим- метричный изгиб, (г) радиальное сжатие, (д) упругое отклонение, (е) эйлеровская деформация.

Модуль упругости – модуль Юнга

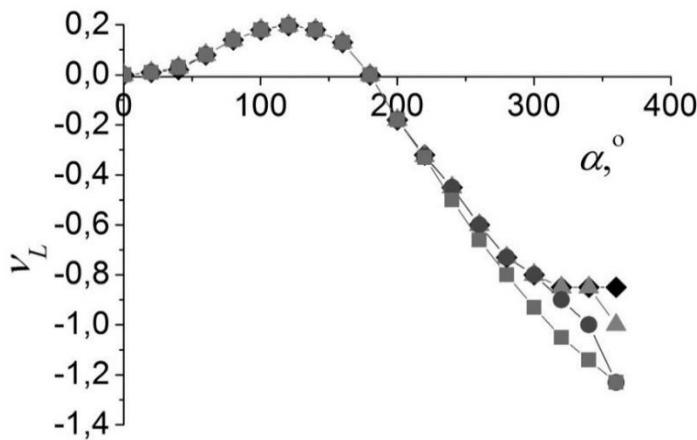
Образец	E , ТПа	Метод изменения
Однослойные УНТ	$1,3 \pm 0,45$	Частота колебаний
Многослойные УНТ	$0,81 \pm 0,41$	Упругая деформация
Многослойные УНТ	0,027	Упругая деформация
Многослойные УНТ	$1,8 \pm 0,9$	Тепловые колебания
Многослойные УНТ диаметром 26–76 нм	$1,28 \pm 0,59$	Частота колебаний
Многослойные УНТ	1–1,2	–
Многослойные УНТ	3,5	Обработка результатов измерений изгибной деформации
Однослойные УНТ диаметром 10–100 нм	0,01	–
Многослойные УНТ	$1,23 \pm 0,09$	–

Модуль упругости – коэффициент Пуассона

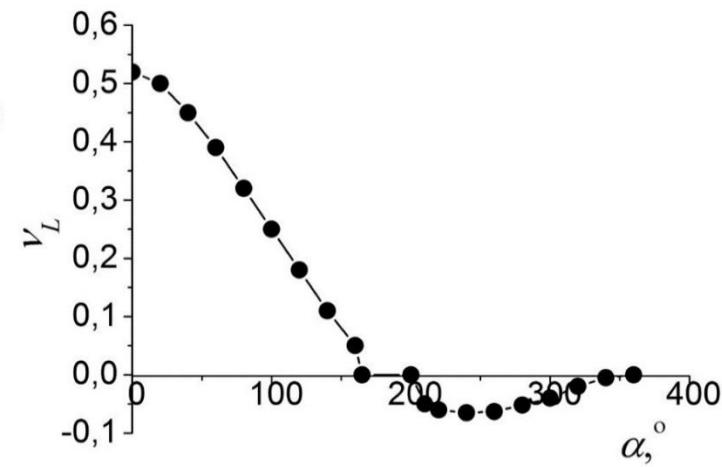
Для $0 < \alpha < 165$ коэффициент Пуассона уменьшается от начальной величины около 0,5 до 0. Ауксетиком (имеет отрицательный коэффициент Пуассона) УНТ становится при $195 < \alpha < 360$, причем величина коэффициента Пуассона возрастает от 0, достигает максимума при около 240, после чего снова стремится к 0. Величина отрицательных значений коэффициента Пуассона для УНТ-з значительно меньше, чем в том же интервале α для УНТ-к. Для высокосимметричных видов УНТ ауксетическое поведение проявляется при длине диагональной связи $b < 0,11$ нм.



(а)



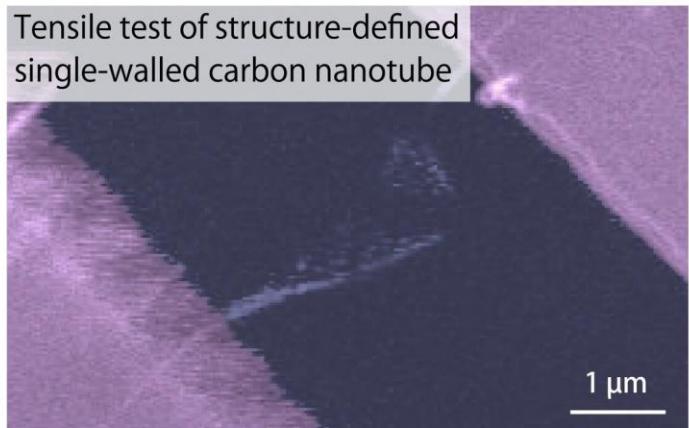
(б)



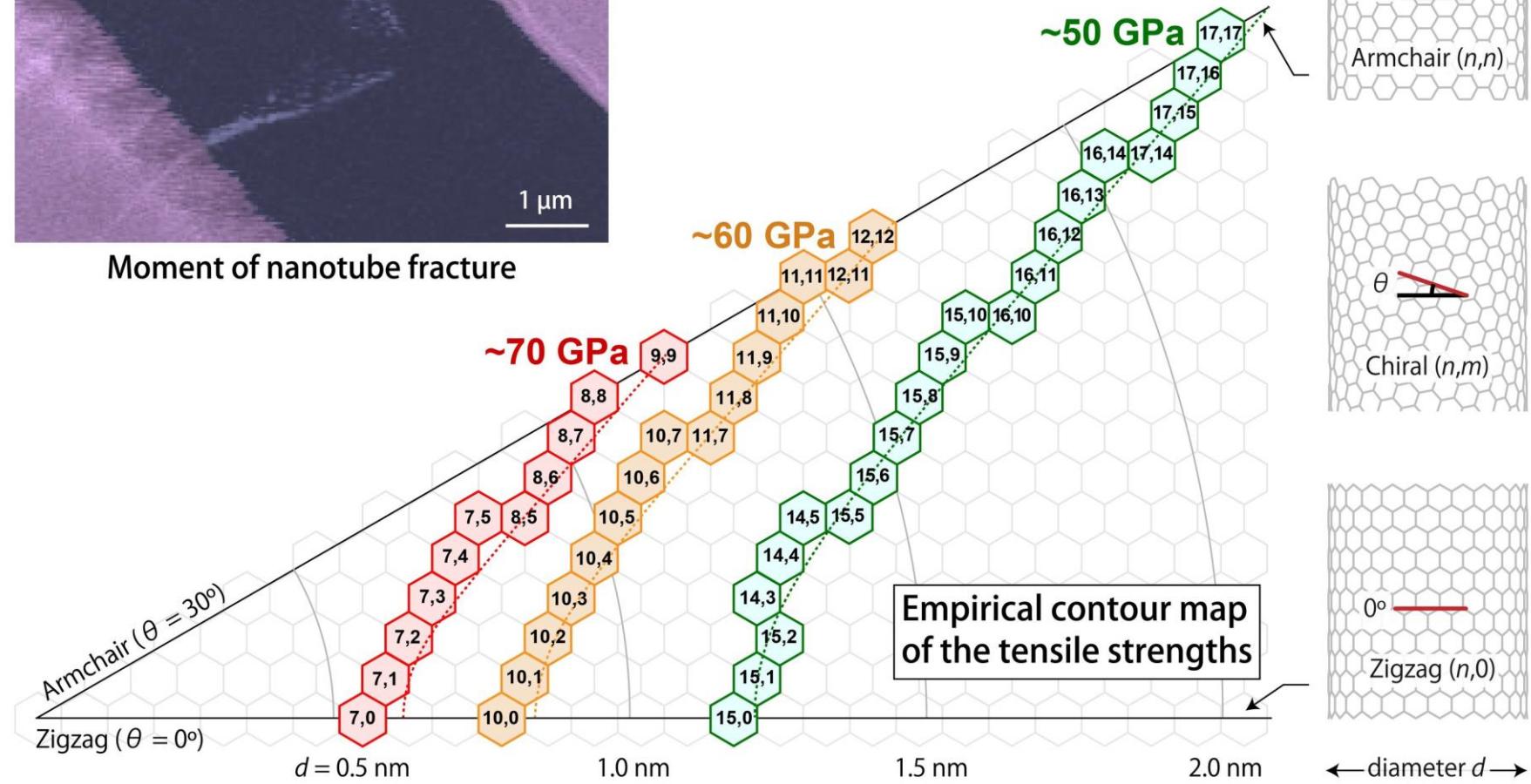
(в)

(а) Обозначение связей и углов в структуре. (б) Продольный коэффициент Пуассона как функция угла связи α для УНТ-к при $n = 4$ (квадраты), 12 (круги), 250 (треугольники) и (ромбы). (в) ν_L для УНТ-з при $n = 12$.

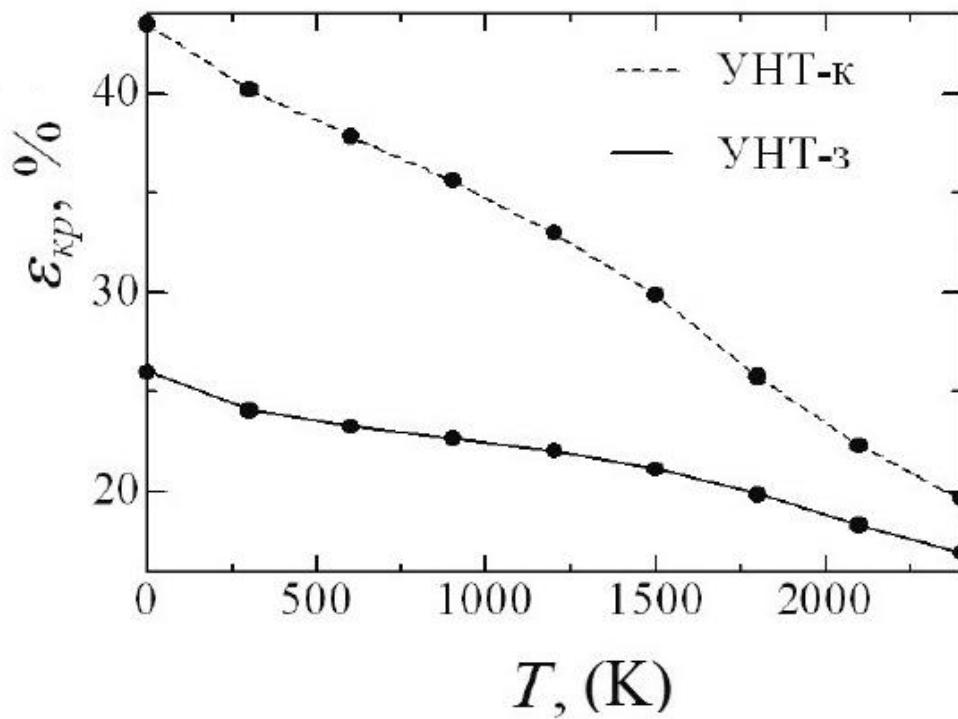
Прочность УНТ на растяжение



Moment of nanotube fracture



Прочность УНТ



Прочность УНТ снижается с ростом температуры по закону, близкому к линейному, однако скорость снижения зависит от их хиральности. При температуре 0 К ε_{cr} у УНТ-к на 66% ниже, чем у УНТ-з, а при 2400 К ε_{cr} бездефектной УНТ-к на 16% ниже, чем у УНТ-з.

Электронные свойства

Ввиду особенностей дисперсии электронов в процессе построения электронной структуры одностенной УНТ стало ясно, что нанотрубки типа «кресло» должны иметь **металлический тип** электронной структуры, а нанотрубки типа «зигзаг» – **полупроводниковый тип** электронной структуры. Для «хиральных» нанотрубок было обнаружено правило, согласно которому они **могут быть металлическими** при условии, что целочисленное деление на 3 величины ($n-m$) дает остаток 0, а **полупроводниковыми** – во всех остальных случаях.

Среди одностенных углеродных нанотрубок всех возможных геометрий **1/3 часть имеет электронную структуру металлического типа**, а оставшиеся **2/3 – полупроводниковый тип**. Если рассматривать многостенные УНТ, то такая структура может иметь одновременно свойства и полупроводника, и металла в зависимости от структурных свойств каждого слоя.

Проводимость материала из нанотрубок существенно отличается от проводимости индивидуальных нанотрубок. Изгиб нанотрубки на угол 105° приводит к уменьшению ее проводимости в 100 раз. Это свойство нанотрубок может быть положено в основу наноустройства – преобразователя механического сигнала в электрический и обратно, в частности, для нано- микрофона.

В настоящее время **предпочтение** в конструкциях наноэлектронных устройств отдается УНТ, атомное строение которых обеспечивает им **полупроводниковую проводимость**. Трубки с металлической проводимостью не применялись в электронике из-за того, что их проводимость не меняется даже во внешнем электрическом поле. В малых УНТ (около 0,4 нм в диаметре) также наблюдается явление собственной сверхпроводимости при температурах ниже 20 К.

Проводимость УНТ

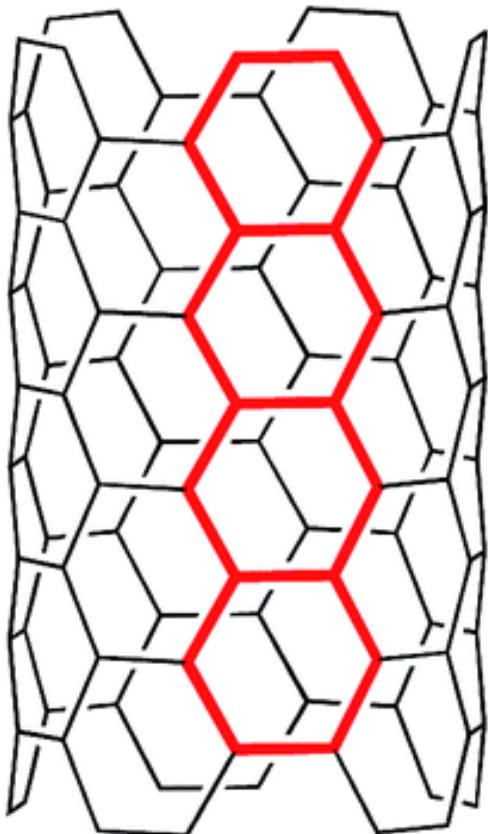
В одномерном случае (нанотрубка имеет размерность 1D) транспорт электронов происходит либо **баллистически**, либо **диффузионно**.

Если электроны двигаются без рассеяния, то такой тип проводимости называется **баллистическим** и может наблюдаться только в очень малых участках УНТ, длина которых намного меньше, чем длина пробега электронов.

При низких температурах передача энергии происходит баллистически, в то время как при 300 К транспорт энергии носит диффузионный характер, поскольку при низких температурах колебания решетки пренебрежимо малы, а при высоких появляется ангармоничность из-за возбуждения поперечных колебательных мод, что сильно меняет проводимость.

Проводимость однослойных трубок удовлетворительно описывается в рамках **баллистического механизма** переноса заряда. **Проводимость многослойных трубок** носит **более сложный характер**. Проводимость внешней оболочки можно также описать за счет квантового баллистического механизма; что же касается внутренних слоев нанотрубки, то здесь имеет место диффузионный механизм.

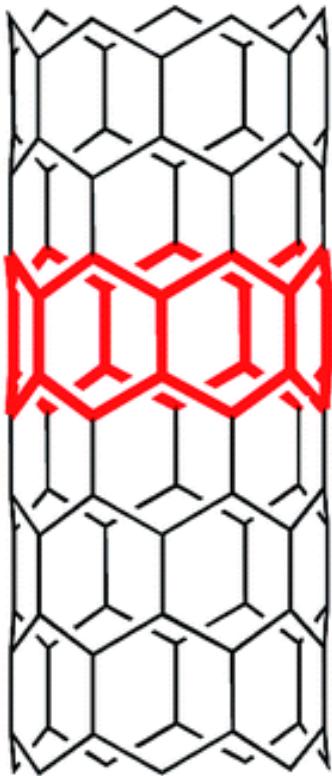
Нанотрубка кресло



[5,5] CNT
Armchair
Metallic

Гибридизация связей в УНТ ориентации «**кресло**» обуславливает наличие свободной π -связи, той самой которая и дает вклад в проводимость, а по-тому такие УНТ имеют высокую концентрацию носителей заряда, являются хорошим проводниками электричества и, по определению, имеют **металлическую** природу проводимости. УНТ-к имеют широкую щель в электронном спектре.

Нанотрубка зигзаг

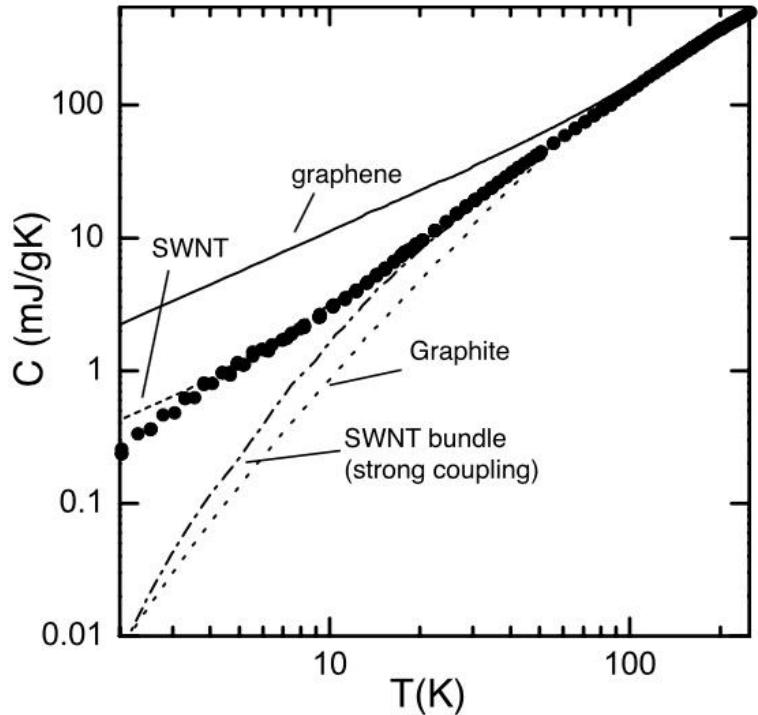


[7,0] CNT
Zigzag
Semiconducting

Нанотрубки ориентации «зигзаг» или хиральные УНТ имеют либо малую, либо не достаточно большую щель в электронном спектре, что делает их полупроводниками или полуметаллами.

Теплоемкость УНТ

Общепризнанно, что **основной вклад в теплоемкость УНТ и их пучков вносят фононные моды** даже при низких температурах.



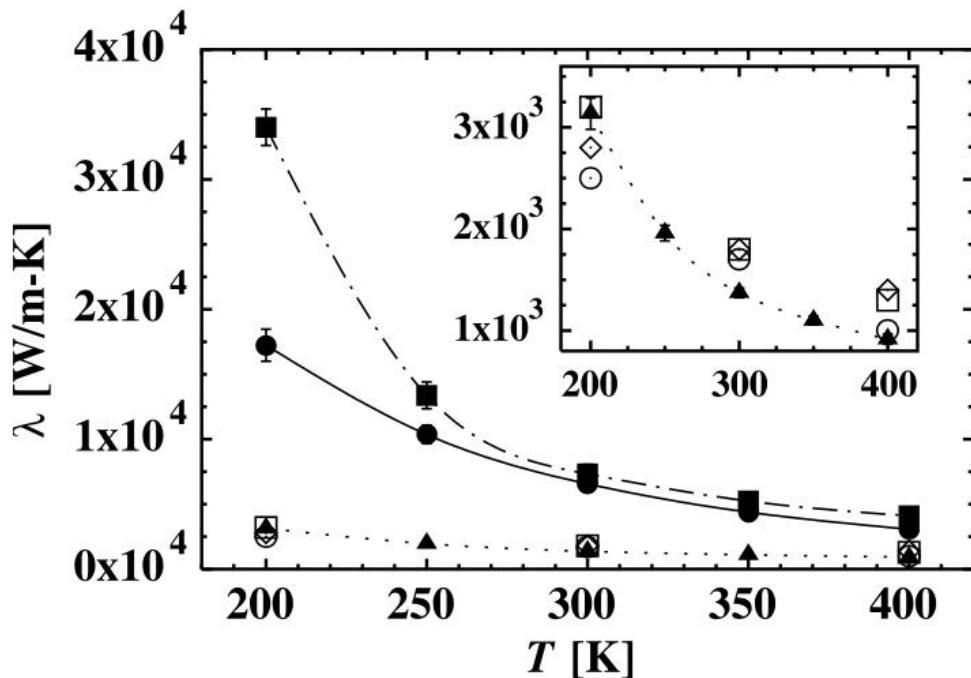
Зависимость удельной теплоемкости от температуры для графена, графита, ОУНТ и системы УНТ. Точками отмечены значения теплоемкости для объемного образца УНТ.

При низких T удельная теплоемкость изолированной однослойной УНТ почти во всем температурном интервале совпадает с теплоемкостью объемного образца УНТ, расхождение наблюдается только ниже 5 К. Это показывает, что связь нанотрубок в реальных образцах существенно слабее, чем можно было бы ожидать по простой аналогии с графитом.

Теплопроводность УНТ

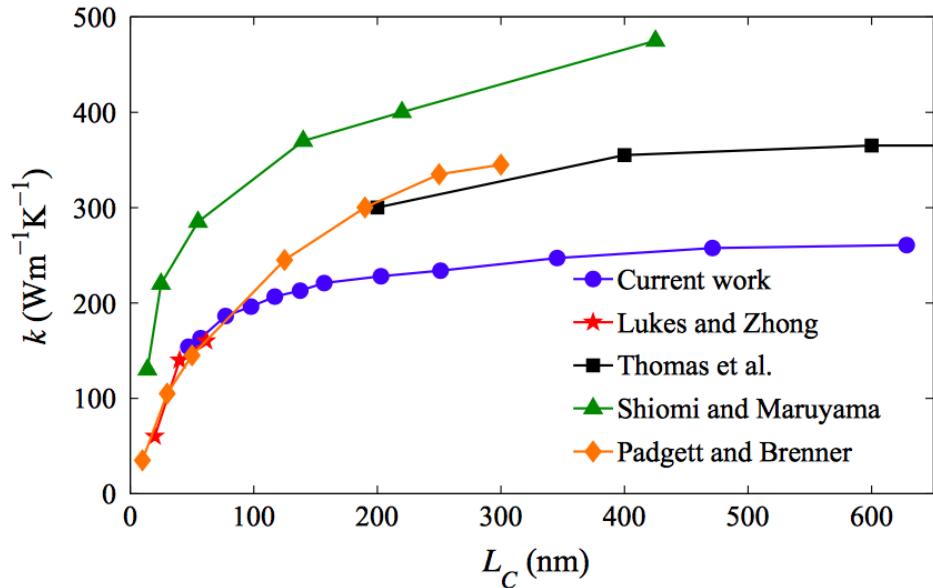
Теплопроводность МУНТ больше, чем 3000 Вт/м·К

Для одностенной нанотрубки (5,5) показано, что коэффициент теплопроводности меняется с изменением длины УНТ как $\kappa \sim L\beta$, где β уменьшается от 0,4 до 0,26 с ростом температуры от 300 К до 800 К. При высоких температурах поперечные колебания намного больше, чем при низких, а потому взаимодействие между поперечными и продольными колебаниями становится сильнее и приводит к уменьшению β .



Расчетная теплопроводность нанотрубок (сплошная линия) по сравнению с теплопроводностью двумерного графенового листа (пунктирная линия) и трехмерного графита (пунктирная линия)

Теплопроводность УНТ: зависимость от длины



Несмотря на количественные расхождения, на всех наборах данных наблюдается постоянная **тенденция зависимости коэффициента теплопроводности от длины для коротких УНТ**, и более слабое изменение коэффициента теплопроводности для УНТ, длина которых превышает 200 нм.

Коэффициент теплопроводности, k , УНТ (10, 10) в зависимости от длины образца L .

Наблюдаемая зависимость для УНТ длиной менее 200 нм указывает на доминирующий вклад **баллистической** теплопроводности. При длинах более 200 нм зависимость от длины УНТ становится слабее. Это указывает на переход к диффузионно-баллистическому режиму и свидетельствует о том, что **длина образца, соответствующая началу этого перехода, имеет порядок эффективной длины свободного пробега фононов**. Заметим, что степень переходного диффузионно-баллистического режима определяется длинами пробега длинноволновых фононов, которые доминируют в теплообмене УНТ.

Коэффициент теплопроводности

Образец	κ , Вт/мК ⁻¹	Метод изменения
Многостенные УНТ	>3000	Электрический, микронагрев
Одностенные УНТ	~3500	Электрический, самонагрев
Одностенные УНТ	1750–5800	Термопара
Одностенные УНТ	3000–7000	[169]
УНТ	1100	Электрический, микронагрев
УНТ	1500–2900	Электрический
УНТ	6600	МД
УНТ	3000	МД
Одностенные УНТ	2500	Уравнение Больцмана
Одностенные УНТ	7000	МД и уравнение Больцмана

Спасибо за внимание!