Запороцкова Ирина Владимировна. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. Полуэмпирические исследования : диссертация ... доктора физико-математических наук : 05.27.01.- Волгоград, 2005.- 377 с.: ил. РГБ ОД, 71 06-1/60

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ

РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО

ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

И.В.Запороцкова

УГЛЕРОДНЫЕ И НЕУГЛЕРОДНЫЕ

НАНОМАТЕРИАЛЫ

И КОМПОЗИТНЫЕ СТРУКТУРЫ

НА ИХ ОСНОВЕ:

СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА

Волгоград 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 11

Глава 1. НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ 22

1.1. Структура и классификация нанотубулярных

материалов 23

1.2. Генерация и механизмы роста нанотрубок:

экспериментальные наблюдения 27

1.2.1. Технологии получения углеродных нанотрубок методом пиролиза

на установке «CVDomna» 35

1.2.2. Эталонные методики получения углеродных нанотрубок

на установке «CVDomna» 41

1.3. Электронное строение нанотрубок: теоретические предсказания

и экспериментальные исследования 55

1.4. Проводящие свойства углеродных нанотрубок 65

1.5. Эмиссионные свойства углеродных нанотрубок 71

1.6. Сорбционные свойства углеродных нанотрубок 73

1.7. Заполненные нанотрубки

и нанотубулярные композиты 79

1.8. Дефекты структуры и их влияние

на электронные свойства нанотрубок 83

1.9. Неуглеродные нанотубулярные структуры 88

1.10. Применение нанотубулярных структур

в науке и технике 94

1.11. Нетубулярные наноструктуры - фуллерены 108

1.11.1. Краткая история открытия фуллерена 108

1.11.2. Структура, свойства

и получение фуллеренов 110

1.11.3. Применение фуллеренов, в том числе

в биомедицинских исследованиях 119

Глава 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОТУБУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ 123

2.1. Зонная теория твердых тел 123

2.2. Кластерные модели твердых тел 126

2.2.1. Модель молекулярного кластера 126

2.2.2. Модель псевдомолекулярного орбитально-стехиометрического кластера 129

2.2.3. Модель квазимолекулярной

расширенной элементарной ячейки 131

2.2.4. Модель циклического кластера 133

2.3. Модель ионно-встроенного

ковалентно-циклического кластера 135

2.3.1. Циклические граничные условия 135

2.3.2. Приближение MNDO

для циклической системы 138

2.3.3. Учет электростатического взаимодействия кластера

с кристаллохимическим окружением 141

2.3.4. Полная энергия ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера 147

2.3.5. Характеристики зонной структуры

твердых тел в модели ИВ-КЦК 152

2.4. Модель кристалла с дефектом 153

2.5. Применение модели ИВ-КЦК для расчета электронного строения и характеристик

зонной структуры твердых тел 156

2.5.1. Электронное строение двумерной структуры графита. Адсорбция легких атомов

на поверхности графита 156

2.5.2. Электронное строение двумерной структуры

гексагонального нитрида бора 159

2.5.3. Электронное строение

и энергетические характеристики углеродных нанотрубок 160

2.6. Некоторые выводы 163

Глава 3. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ

НЕКОТОРЫХ ВИДОВ НАНОТРУБ 165

3.1. Электронное строение

и энергетические характеристики

боронитридных нанотрубок 165

3.2. Электронное строение

и энергетические характеристики

борных нанотрубок 168

3.3. Электронное строение

и энергетические характеристики смешанных нанотрубок на основе

углерода и нитрида бора 172

3.4. Электронное строение

и энергетические характеристики

алициклических нанотрубок 181

3.5. Некоторые выводы 184

Глава 4. ХАРАКТЕРИСТИКИ

СТРУКТУРНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОТУБУЛЯРНЫХ КОМПОЗИТОВ 185

4.1. Дефекты замещения на поверхности

углеродных нанотрубок 185

4.2. Исследование процесса переноса вакансий по внешней поверхности

однослойных углеродных нанотруб 193

4.2.1. Электронная структура

нанотрубок с вакансиями 194

4.2.2. Транспортные свойства вакансий 196

4.2.3. Ионная проводимость нанотрубок 204

4.3. Структурно-энергетические характеристики

углеродных нанотубуленов, содержащих регулярные однослойные дефекты 206

4.4. Дефекты замещения

на поверхности борных нанотрубок 213

4.5. Электронно-энергетические характеристики алициклических тубуленов с дефектами замещения,

распределенными параллельно оси трубки 215

4.6. Механизмы краевой функционализации однослойных

углеродных нанотрубок атомарным кислородом, гидро- и аминогруппами 220

4.7. Исследование механизма краевой функционализации

углеродных нанотруб карбоксильной группой 226

4.8. Исследование механизма взаимодействия нанотрубки, модифицированной группой -СООН,

с атомом и ионом натрия 228

4.9. Исследование сенсорных свойств нанотрубки, модифи-цированной карбоксильной группой 231

4.10. Некоторые выводы 233

Глава 5. МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА

УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 235

5.1. Механизм зарождения углеродных нанотрубок

на полиеновых кольцах 236

5.1.1. Электронно-энергетические характеристики процесса роста нанотубуленов

типа «zig-zag» 236

5.1.2. Энергетические характеристики

роста тубуленов типа «arm-chair» 238

5.1.3. Влияние высоты основания

на энергетику роста нанотрубки 239

5.1.4. Исследование процессов адсорбции заряженных углеродных димеров

на различных прекурсорах

роста нанотруб 244

5.2. Механизм роста углеродных нанотрубок

на полусфере фуллерена 247

5.3. Механизм зарождения и роста углеродных нанотрубок типа «zig-zag»

на (111) поверхности алмаза 252

5.3.1. Адсорбция атомарного углерода

на поверхности алмаза 252

5.3.2. Формирование (6, 0)-нанотрубки

на (111) поверхности алмаза 256

5.4. Некоторые выводы 260

Глава 6. СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОТУБУЛЕНОВ И ГАЗОФАЗНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБ 262

6.1. Особенности сорбции легких атомов

на їоверхности углеродных нанотрубок 262

6.2. Одиночная и регулярная гидрогенизация однослойных

углеродных нанотруб 267

6.2.1. Адсорбция атомарного водорода

на внешней їоверхности нанотрубки

тиїа (6, 6) 267

6.2.2. Адсорбция атомарного водорода

на внешней їоверхности нанотрубки

тиїа (10, 0) 273

6.2.3. Адсорбция атомарного водорода

на внутренней їоверхности нанотрубки 276

6.3. Механизмы заїолнения

углеродных нанотруб атомарным водородом 281

6.3.1. Каталлярный метод їроникновения водорода в

(6, 6)- и (8, 0)-нанотрубки 282

6.3.2. Заїолнение (6, 6)- и (8, 0)-нанотрубок методом

«смачивания» 286

6.4. Оксидирование однослойных углеродных

нанотруб 289

6.5. Фторирование углеродных нанотруб

малого диаметра 291

6.5.1. Исследование їроцесса адсорбции атома фтора на їоверхности

однослойных углеродных нанотруб 292

6.5.2. Множественное фторирование однослойных

углеродных нанотрубок 298

6.6. Исследование особенностей сорбции

молекулярного водорода на внешней їоверхности углеродных нанотрубок 301

6.7. Исследование внутреннего насыщения

углеродных нанотруб молекулярным водородом 307

6.7.1. Исследование внутреннего насыщения

нанотрубки тиїа (6, 6) методом їоверхностного «смачивания» 308

6.7.2. Исследование внутреннего насыщения

углеродных нанотруб (6, 6) молекулярным водородом капиллярным методом 313

6.8. Хиральный эффект гидрогенизации

и фторирования углеродных нанотруб 317

6.8.1. Адсорбция атомарного водорода

на поверхности хиральной однослойной нанотрубки 318

6.8.2. Хиральный эффект гидрогенизации углеродных

нанотруб 323

6.8.3. Хиральный эффект фторирования углеродных

нанотруб 325

6.9. Сульфидирование углеродных тубуленов 329

6.10. Исследование процесса миграции протона вдоль поверхности

однослойной углеродной нанотрубки 331

6.10.1. Исследования протонной проводимости

(п, п)-нанотрубок 332

6.10.2. Исследования протонной проводимости

(п, 0)-нанотрубок 335

6.11. Гидрогенизация боронитнидных нанотубуленов 339

6.11.1.Электронно-энергетический спектр гидридов

боронитридных нанотрубок 339

6.11.2. Исследование механизма сорбции

атома водорода на поверхности боронитридных нанотрубок 346

6.11.3. Исследование переноса протона

на поверхности BN-нанотрубки 348

6.12. Исследование влияния функциональных групп

на процессы капиллярного внедрения атомарного водорода в модифицированные нанотрубки 350

6.13. Исследование влияния функциональных групп

на процессы капиллярного внедрения молекулярного водорода

в модифицированные нанотрубки 356

6.14. Изучение механизмов адсорбции легких атомов

на внешней поверхности борной нанотрубки и регулярной гидрогенизации В-тубулена 360

6.15. Некоторые выводы 366

Глава 7. ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОТУБУЛЯРНЫХ МЕТАЛЛОФАЗНЫХ И НЕМЕТАЛЛООБРАЗУЕМЫХ

КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР 371

7.1. Механизм интеркалирования углеродных нанотрубок атомами

щелочных и щелочно-земельных металлов 372

7.2. Электронное строение и свойства углеродных нанотруб, модифицированных атомами

щелочных металлов 379

7.3. Механизм заполнения

углеродных нанотруб атомами галогенов 385

7.4. Боронитридные трубки, интеркалированные атомами

металлов 393

7.5. Двухкубитовая ячейка для квантового компьютера на основе заполненных боронитридных

нанотруб 399

7.6. Алициклические тубулены, модифицированные ради-кальными функциональными группами

и функциональными группами

с атомами переходных металлов 404

7.6.1. Алициклические углеродные нанотрубки,

модифицированные радикальными функциональными группами 404

7.6.2. Алициклические нанотрубки, модифицированные

функциональными группами с атомами переходных металлов 406

7.7. О возможности получения

массива ориентированных нанотрубок при адсорбционном взаимодействии оксидов железа с однослойными

углеродными нанотрубками 413

7.7.1. Теоретический анализ взаимодействия наночастиц оксидов железа

с углеродными нанотрубками 415

7.7.2. Получение массива ориентированных нанотрубок

с помощью магнитной жидкости 419

7.8. Некоторые выводы 421

Глава 8. ПРИМЕНЕНИЕ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ПАМЯТИ НЕЙРОННОЙ СИСТЕМЫ 423

8.1. Механизм взаимодействия фуллерена

и молекулы циклогексимида в процессе восстановления долговременной

пространственной памяти 423

8.2. Механизм взаимодействия углеродных нанотруб малого диаметра

с молекулами циклогексимида 433

8.3. Некоторые выводы 437

Глава 9. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ

КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ 438

9.1. Определение возможных катализаторов

процесса синтеза углеродных нанотрубок 439

9.1.1. Механизм роста

углеродных нанотрубок 439

9.1.2. Анализ основных факторов,

положительно влияющих на процесс получения углеродных нанотрубок 444

9.1.3. Принцип выбора катализатора 446

9.1.4. Экспериментальный подбор

новых активных катализаторов роста углеродных нанотрубок 448

9.2. Определение возможностей получения нанотубулярных композитов путем анализа особенностей технологического процесса роста углеродных нанотруб 450

9.2.1. Твердотельные композиты 450

9.2.2. Жидкие композиты 456

9.2.3. Газофазные композиты 457

9.3. Некоторые выводы 458

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 459

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

На основе модели циклического кластера в рамках полуэм­пирической вычислительной процедуры MNDO разработана схема учета влияния остатка кристалла на рассчитываемые электронные и энергетические характеристики твердых тел. В результате этого разработан новый метод расчета электронного строения твердых тел - модель ионно-встроенного ковалентно-циклического клас­тера (ИВ-КЦК), который был успешно применен к исследованию электронного строения и энергетического спектра графита (в при­ближении одного слоя), гексагонального нитрида бора и углерод­ных однослойных нанотруб. Сравнение полученных результатов расчетов с известными экспериментальными данными доказало целесообразность использования предложенной модели для изу­чения характеристик протяженных структур.

Выполнены расчеты электронного строения боронитридных, борных, смешанных (нитрид бора - углерод (НБУ)) и алицикличес- ких углеводородных нанотрубок, которые могут выступать в каче­стве основ для получения нанокомпозитных структур. Доказано, что боронитридные и алициклические тубулены являются диэлек­триками, борные тубулены - узкощелевыми полупроводниками независимо от диаметра нанотруб, а проводимость смешанных НБУ- тубуленов может варьироваться при изменении состава и струк­турных комбинаций углеродных и боронитридных гексагонов.

Выполнены исследования электронного строения и характе­ристик углеродных и неуглеродных тубуленов с дефектами. Уста­новлено, что введение дефектов замещения, вакансий, топологичес­ких дефектов позволяет прогнозированно изменять проводящие свойства получающихся структурно-модифицированных компози­тов, создавать сенсорные устройства на их основе, что определяет возможности их использования в наноэлектронике. Анализ спек­тров одноэлектронных состояний алициклических тубуленов с дефектами замещения атомов углерода вдоль оси трубки устано­вил, что ширина запрещенной зоны подобных наноструктур уве­личивается с увеличением диаметра трубки и убывает с увеличе­нием количества цепочек замещения; это определяет возможность варьирования проводящих свойств алициклических тубуленов путем подбора состава и длины цепочек замещения.

Исследования некоторых моделей зарождения однослойных углеродных нанотруб на различных прекурсорах (полиеновых коль­цах, полусфере фуллерена и поверхности алмаза) установили возмож­ность роста тубуленов путем адсорбции на открытых границах базис­ных структур мономеров и димеров углерода. Доказано эффективное влияние внедренных атомов на процессы роста нанотрубок.

Изучены механизмы реакций присоединения атомарных во­дорода, кислорода и фтора к внешней поверхности углеродных нанотруб. Обнаружено, что данные процессы приводят к возник­новению внешних и внутренних активных адсорбционных цент­ров. Доказана возможность устойчивого существования гидридов, оксидов и фторидов тубуленов, что определяет возможность созда­ния газофазных композитов на основе нанотруб. Анализ ширины запрещенной щели подтвердил экспериментальные данные по про­водимости оксидных композитных структур.

Установлена принципиальная возможность существования гидридов боронитридных и борных нанотруб. В композитных гид- ридных структурах BN-типа наблюдаются переходы «диэлект­рик - металл» и «диэлектрик - полупроводник» в зависимости от того, на какой атом основы (В или N) присоединяются атомы водорода.

Доказана возможность адсорбции молекулы водорода на по­верхности углеродной нанотрубки, но лишь при условии одновре­менного присутствия атома водорода, выполняющего роль катали­затора процесса молекулярной адсорбции; в противном случае в процессе приближения молекулы водорода к поверхности тубуле- на Н2 распадается на два атома, каждый из которых адсорбируется на соседних атомах углерода поверхности нанотрубки.

Выполнены исследования двух возможных вариантов вне­дрения молекулярного водорода в полость углеродной нанотруб­ки: капиллярного и внедрения путем «смачивания» боковой по­верхности тубулена. Анализ геометрического состояния системы «нанотрубка - Н2» при внедрении путем «смачивания» обнаружил, что в данном процессе происходит разрушение - диссоциация мо­лекулы Н2. При этом один атом Н адсорбируется на внешней по­верхности трубки, а второй проникает в полость трубки и адсорби­руется на ее внутренней поверхности. Внедрение второй молеку­лы водорода в полость тубулена путем «смачивания» боковой по­верхности также приводит к диссоциации молекулы Н2 и после­довательной адсорбции составляющих ее атомов водорода на внеш­ней и внутренней поверхности тубулена. При этом объединения двух атомов Н, находящихся в полости трубки, в одну молекулу Н2 не происходит.

Исследованы два варианта капиллярного заполнения углерод­ных нанотруб молекулярным водородом: через открытый (нена­сыщенный) торец и при наличии краевых функциональных ато­мов водорода на границе тубулена. Обнаружена возможность реа­лизации капиллярного способа проникновения молекулы Н2 в по­лость нанотрубки, причем наиболее эффективно этот процесс про­исходит при наличии краевой функционализации тубулена ато­марным водородом. Выполненные исследования доказали возмож­ность и достаточную эффективность процесса заполнения углерод­ных нанотрубок молекулярным водородом, что открывает и обес­печивает интересные перспективы использования интеркалирован- ных тубуленов в водородной энергетике, создании новых устройств на их основе.

Исследованы электронно-энергетические характеристики гид­ридов и фторидов хиральных углеродных тубуленов. Доказано, что гидрогенизация и фторирование изменяют проводящие свойства нанотруб: наблюдаются переходы «полупроводник - металл» для полупроводящего тубулена и «металл - металл» для металлическо­го. Обнаружен хиральный эффект гидрогенизации и фторирова­ния: зависимость энергий активации и адсорбции от диаметра ту­буленов носит осциллирующий характер. Это позволяет опреде­лить оптимальный диаметр нанотруб, на которые атомы Н и F ад­сорбируются наиболее эффективно.

Исследована возможность миграции протона Н+ по внешней поверхности однослойных углеродных нанотруб. Установлены ве­роятные способы переноса протона. Полученные результаты по­зволяют прогнозировать применение углеродных тубуленов в ка­честве новых протонпроводящих материалов.

Детально изучены возможные механизмы экспери­ментально реализованного внутреннего заполнения уг­леродных нанотрубок атомарным водородом. Выясне­но, что для (п, 0)-тубуленов наиболее эффективным спо­собом насыщения является капиллярный метод, а для (п, п)-трубок - метод «просачивания».