

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Нищенко М.М.,* Лихторович С.П., Лисунова Ю.А.

Институт металлофизики им. Г.В.Курдюмова НАН Украины,
ул. Вернадского 36, Киев-142, 03142 Украина

* E-mail: nish@imp.kiev.ua

Введение

Интерес к изучению углеродных нанотрубок (УНТ) обусловлен их высокими электрическими, адсорбционными, эмиссионными и прочностными характеристиками [1]. Нанотрубки в десятки раз прочнее стали и в 6 раз легче, электрический ток проводят лучше, чем медь, а тепло – лучше, чем алмаз, характеризуются наличием запрещенной зоны (0-2 эВ). Её ширина зависит от атомного строения: диаметра, индексов хиральности и наличия в гексагональной сетке дефектов. Например, при появлении в однослойной УНТ только одного дефекта типа пары “пятиугольник-семиугольник” (дефект Стоуна-Велса) происходит перегиб нанотрубки и образование гетероперехода металл-полупроводник. Привлекательность свойств углеродных нанотрубок обусловлена их уникальной анизотропной атомной структурой, которая имеет форму свёрнутого в цилиндр или спираль каркаса из ковалентно связанных атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации. Многослойные УНТ характеризуются большими межслоевыми расстояниями d (002) и слабыми ван-дер-ваальсовыми связями между слоями. Они определяются технологией получения и влияют на их свойства.

Результаты и обсуждение

Методы электрофизической и электронно-позитронной аннигиляции чувствительны к внутренней структуре и дефектам строения УНТ. Исследованы многослойные нанотрубки: спиралевидные и прямые тонкостенные, полученные электродуговым и матричным методами соответственно [2]. Прямые УНТ, в отличие от спиралевидных, растут внутри полости нанопоры диаметром 40-60 нм. В результате образуется в среднем 10 цилиндрических слоёв с внутренним диаметром 30-50 нм. Получены спектры углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ), представляющие собой распределение электронов по импульсам.

Показано, что в нанотрубках позитроны выталкиваются полем положительных ядер

углерода в свободный объём – промежутки между слоями (ван-дер-ваальсовы) или захватываются дефектами. Установлено, что спектры УРАФ многослойных нанотрубок удовлетворительно аппроксимируются двумя гауссианами, вклад в которые дают позитроны, аннигилирующие с π -электронами в межслоевых промежутках и с электронами ненасыщенных ковалентных σ -связей в области дефектов строения гексагональных слоёв.

По данным распределения электронов по импульсам определены степень локализации электронов в области свободного объёма и дефектах, вероятность аннигиляции электронов с позитронами в дефектах, размеры межатомных и межслоевых промежутков, которые определяют электронную структуру и электронные свойства УНТ. Результаты расчета спектров УРАФ углеродных материалов приведены в таблице

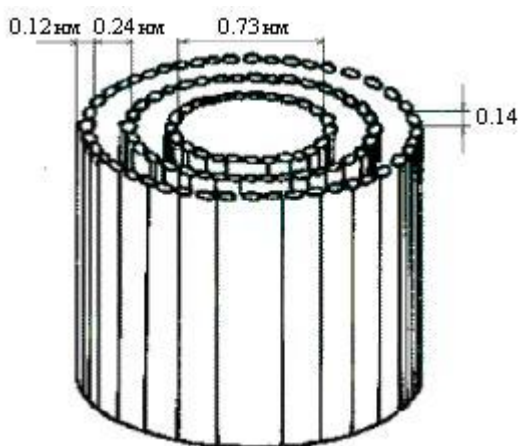
Образец	Радиус локализации волновой функции π -электронов между углеродными слоями, ($\pm 0,001$ нм)	Доля позитронов, аннигилирующая в дефектах, %
Эталон: 1. Фуллериты (C_{60} в ГЦК-решётке) 2. Графит	0,121 0,112	22 18
Нанотрубки: 3. Спиралевидные (дуговой метод) 4. Прямые тонкостенные (матричный метод)	0,109 0,116	10 2

В спектрах УРАФ отсутствует параболическая компонента, ответственная за аннигиляцию со свободными электронами. Для составляющих импульса выполняется условие: $P_r \gg P_\ell \gg P_z$, при котором π -электронные состояния делокализованы на всю длину нанотрубки (z), в меньшей степени - по кругу радиуса R ($\ell=2\pi R$), и локализованы в радиальном направлении (r). Это означает,

что электронная подсистема нанотрубок не является полностью делокализованной, как в металлах, а образует двумерный (2D) электронный газ, который отличается от трёхмерного более высокой подвижностью носителей заряда. Наибольший радиус локализации волновой функции π -электронов в направлении квантования энергии электронов наблюдается для тонкостенных нанотрубок $L_r=0,116$ нм. Среднее межслоевое расстояние в них по данным электронно-позитронной аннигиляции составляет 0,355 нм, что на 0,020 нм больше межплоскостного расстояния в графите.

Радиус локализации волновой функции электрона в области дефекта для тонкостенных и сплошных нанотрубок практически одинаково ($r_{m2} = 0,05$ нм), что указывает на близкие характеристики дефектов. Однако вероятности аннигиляции позитронов с электронами в области указанных дефектов S отличаются: в нанотрубках спиралевидной формы – 10 %, а в прямых тонкостенных нанотрубках – 2 %. Уменьшение этой величины уменьшает рассеивание электронов на дефектах, что необходимо для увеличения электропроводности.

Построена модель УНТ, согласно которой между углеродными слоями образуется "цилиндрическая" квантовая яма шириной 0,23 нм для π -электронов. Она захватывает положительно заряженные частицы: позитроны, протоны и катионы.



При замыкании графитового слоя в цилиндр появляются внутренние напряжения, увеличивающие межслоевые расстояния и влияющие на физические свойства УНТ. Получено выражение для оценки величины прироста Δr межслоевого расстояния $d(002)$ при росте УНТ внутри полости по сравнению с квази-равновесным значением d_{002} для случая роста каркаса по спирали:

$$\Delta r = \sqrt{\frac{2d_{002} \cdot E}{N \cdot \kappa}}$$

Отсюда следует, что с уменьшением диаметра нанотрубок уменьшается число атомов N в цепочке и возрастает величина Δr . Последняя обуславливает увеличение внутренних напряжений.

Для нанотрубок с внешним радиусом 22 нм число атомов в квазиодномерной цепочке $N \approx 2300$ и при $E_{ков} \approx 5$ эВ прирост $\Delta r \approx 0,015$ нм, что близко к значению, полученному по данным позитронной аннигиляции (0,020 нм). Следует ожидать, что незначительное увеличение $d(002)$ в УНТ и появление внутренних напряжений приведёт к уменьшению степени перекрытия волновых функций π -электронов, слабо связанных со своими атомами, к изменению параметров электронной структуры и уменьшению электропроводности, особенно, для многослойных нанотрубок малого диаметра. Заметим, что межслоевые расстояния и внутренние напряжения для нанотрубок, полученных матричным синтезом, оказываются больше, чем для нанотрубок, полученных электродуговым методом.

Показано, что температурный ход электросопротивления неориентированных УНТ и нанокомпозитов на их основе имеет полупроводниковый характер.

Выводы

Электронная подсистема тонкостенных нанотрубок не является полностью делокализованной как в металлах, а образуется двумерный электронный газ из π -электронов, характеризующихся более высокой подвижностью электронов по сравнению с трехмерным случаем.

Радиус локализации волновой функции π -электронов в радиальном направлении в нанотрубках, по данным позитронной аннигиляции, равен 0,116 нм, а ширина образуемой «цилиндрической» квантовой ямы для π - электронов – 0,24 нм.

Литература

1. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. Київ: Академперіодика, 2001, с 587.
2. А. В. Бричка, Г. П. Приходько, С. Я. Бричка, В.М. Огенко, А. И. Сенкевич //Укр. Хим. Журн. 69, №8, с. 67-70 (2003)