

ВИСША АТЕСТАЦИОННА КОМИСИЯ
СПЕЦИАЛИЗИРАН НАУЧЕН СЪВЕТ
ПО РАДИОФИЗИКА, ФИЗИЧНА И КВАНТОВА ЕЛЕКТРОНИКА

СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ "СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ"
ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ

Христо Стефанов Илиев

**Теоретично и числено изследване на свойствата на
дефектни въглеродни нанотръби**

АФТОРЕФЕРАТ

на

ДИСЕРТАЦИЯ

за получаване на
образователна и научна степен "доктор"

Научна специалност:

01.03.19 Физика на атомите и молекулите

Научен ръководител:

доц. д.фз.н. Ана Пройкова
катедра Атомна физика

София, 2008 г.

Интерес към изследваната проблематика и поставени задачи

Едно от най-бързо развиващите се съвременни направления на науката е *физиката на наноразмерното състояние* на материята. С нея са свързани нанотехнологиите, развивани на границите на класическите дисциплини физика, химия, биология, математика и медицина. В тази област от размери, наредбата на съставящите части се контролира до нивото на отделните атоми. Сред наноструктурите особено значение заемат въглеродните структури, най-известните представители на които са фулерените, въглеродните нанотръби и графена. Поради техните уникални механични и електрични свойства, получаването и изследването им, както експериментално, така и теоретично, съставлява голяма част от обема на научната и инженерна дейност в областта на наноразмерното състояние. Сред тези уникални свойства са:

- изключителна механична здравина – теорията предсказва стойности за модула на Юнг на многостенни въглеродни нанотръби, достигащи няколко ТРа. На практика измерванията дават значително по-ниски стойности - 0.8–0.9 ТРа, като разликата с теорията се търси във влиянието на структурните дефекти върху механичните свойства на нанотръбите [1];
- надлъжна балистична проводимост – като следствие от квазиедномерната кристална структура, електроните в срещуположните краища на тръбата могат да обменят импулс практически без загуби. Подобни молекулни проводници могат да се използват там, където прилагането на студени свръхпроводящи технологии е практически и/или икономически неизгодно;
- висока химическа инертност – позволява използването им като контейнери за доставяне на лекарствени продукти до специфични места и клетки в организмите. Последното открива нови възможности за атакуване на болести с агенти, нормалното прилагане на които може да има пагубно влияние за околната здрава тъкан;
- висока електронна емисионност – затворените краища на въглеродните нанотръби отделят сравнително лесно електрони. Това вече намира приложение в катодните системи на някои експериментални модели плоски кинескопи;
- активирани по най-различни начини, въглеродните нанотръби се превръщат в чувствителни химически и биологични сензори с широко приложение.

Теоретичните анализи разглеждат въглеродните нанотръби като перфектни кристални структури, съставени от цилиндрични графитни слоеве. В същото време повечето реално синтезирани тръби притежават редица структурни дефекти, напр. ваканции, дефекти тип 5-7 (Стоун–Уелс дефекти), наличие на примесни атоми (напр. от катализатора, използван по време на израстването). Дисертацията се концентрира върху изследване на ваканционни дефекти.

Един от основните въпроси, разглеждан в дисертацията, е въпросът за влиянието на концентрацията и разпределението на ваканционните дефекти върху механичните свойства на едностенните въглеродни нанотръби. За целта е разработен авторски паралелен код, използващ полуемпиричния потенциал на Бренер, с който са пресметнати стойностите на модула на Юнг при различни концентрации и разпределения на ваканциите. Установено е, че модулът намалява от 2.047 ТРа за перфектна едностенна нанотръба с киралност (10,0) до 1.192 ТРа при наличие на 5% ваканции, която стойност попада в областта на експериментално измерената. Изказва се хипотезата, че ниските реално измерени стойности на модула на Юнг се дължат на дефектите, получени по време на израстване или пречистване на нанотръбите, наличието на които е установено експериментално [2].

Квантовите свойства на нанотръбите при наличие на дефекти е важно да се познават, когато се проектират бъдещите наноелектромеханични системи, в които въглеродните нанотръби ще играят основна роля. Влиянието на ваканциите върху зонната структура е изследвано с помощта на теорията на функционала на електронната плътност, като влиянието е показано аналогично на влиянието на легиращите примеси в полупроводниците. Поставена е теоретична граница на възможността за откриване на дефекти с използване на електрични измервания. Поведението на нанотръби с и без дефекти при прилагане на външно електрично поле показва чувствителност към посоката на полето, което открива пътя за конструиране на различни електронни устройства.

Разбирането и модифицирането на адсорбционните свойства на въглеродните нанотръби е от особено практическо значение, особено след като тяхната приложимост като филтри на различни, включително токсични вещества е вече доказана [3]. Фундаменталните основи на адсорбцията на отделни атоми и наноклъстери от злато и платина върху и в едностенни въглеродни нанотръби са изследвани както с методите на молекулната динамика, така и с теорията на функционала на електронната плътност.

В дисертацията са разработени паралелни версии на изчислителните кодове, а също така са изучени и готови паралелни кодове, което позволява да се извършат реалистични пресмятания, които могат да се сравняват с експериментални данни.

Структура на дисертацията

Дисертацията е написана в четири глави и две приложения. В първа глава се разглежда общата теория на въглеродните нанотръби и методите за тяхното получаване и изучаване. Разглежда се текущото състояние на изследванията на върху дефектни нанотръби и се акцентира върху свойствата им, придаващи актуалност на проблема. Глава втора прави преглед на използвани изчислителни техники и алгоритми в дисертацията, обръща внимание върху молекулната динамика като метод за генериране на статистически ансамбли и теорията на функционала на плътността като метод за решаване на многочастичната квантова задача. Направен е кратък обзор на различните

видове оптимизационни техники. Трета глава обобщава резултатите върху числените изследванията на свойствата на дефектни едностенни въглеродни нанотръби. Глава четвърта представя приносите на докторанта в настоящата дисертация. Приложение А представлява списък на включените в дисертацията статии и доклади. Приложение Б описва реализираните в авторския изчислителен код алгоритми и методите за тяхната паралелизация. Цитирани са 97 работи.

Практически целият материал в дисертацията е публикуван. Дисертацията включва 8 доклада с пълен текст в реферирани сборници и 4 публикувани резюмета на конференции. Резултатите са представени лично от докторанта на 5 международни конференции, както и на множество други места от неговата научна ръководителка, доц. д.фз.н. Ана Пройкиова.

Използвани изчислителни методи

Молекулна динамика

По същество молекулната динамика решава уравненията на движение на система от N частици, взаимодействащи чрез потенциал \mathcal{V} . Уравненията на движение могат да бъдат записани в Лагранжевия формализъм по следния начин:

$$\frac{d}{dt}(\partial\mathcal{L}/\partial\dot{q}_k) - (\partial\mathcal{L}/\partial q_k) = 0, \quad (1)$$

където Лагранжианът $\mathcal{L}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})$ се дефинира посредством кинетичната и потенциална енергии

$$\mathcal{L} = \mathcal{K} - \mathcal{V} \quad (2)$$

и е функция на обобщените координати q_k и производни \dot{q}_k .

Разгледани са предимствата и недостатъците на два от методите за ускоряване на пресмятането на потенциалните и силовите функции в системи с много частици: списъци на съседство на Верле и метод на свързаните клетки.

Теория на функционала на електронната плътност

Теорията на функционала на електронната плътност позволява приближено решаване на многочастичната квантова задача за многоелектронни атомни и молекулни системи. Основите на теорията са в двете теореми на Хоенберг и Кон, по-късно доразвити във формализма на Кон и Шам. Основата на метода се заключава в доказателството, че многочастичната вълнова функция Ψ на основното състояние на една квантова система е уникален функционал на електронната плътност в това състояние. Показва се също, че съществува еквивалентна система от невзаимодействащи електрони, която има същото разпределение на зарядовата плътност, каквото има моделната система. При това енергията на основното състояние се записва като:

$$E = \sum_i f_i \langle \psi_i | T[n] + \hat{V} | \psi_i \rangle + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{XC}}[n] + E_{\text{ion-ion}}, \quad (3)$$

където ψ_i е ортонормиран базис от вълновите функции на еквивалентната система, $T[n]$ е универсалният функционал на кинетичната енергия, E_{H} е електростатичната енергия на Хартри, E_{XC} е обменно-корелационната енергия, отчитаща статистиката на квантовите спинове, а $E_{\text{ion-ion}}$ е енергията на електростатично взаимодействие между атомните ядра.

За решаване на уравненията на Кон и Шам се прилага многостъпкова самосъгласувана процедура.

Геометрична оптимизация

Основната идея на оптимизационните техники е да се минимизира функцията на потенциалната енергия на системата, за да се намери равновесното състояние на системата. Тук под равновесно състояние се разбира нейното равновесно състояние от гледна точка на механиката, а не това от термодинамична гледна точка и е определено като онази конфигурация на атомите или молекулите, при която силите и моментите на взаимодействие между частиците са равни на нула. Разгледани са три оптимизационни техники: метод на последователното спускане; метод на спрегнатите градиенти и метод на затруднената динамика.

Резултати, получени в дисертацията

Механични свойства на дефектни нанотръби

Механичният отклик на множество отворени едностенни въглеродни нанотръби с различна киралност, концентрация и разпределение на дефекти е изследван с методите на класическата молекулна динамика. Нанотръбите са симулирани в условия, наподобяващи някои експерименти по определяне на механичните им свойства посредством директното им манипулиране с използване на острието на атомносилков микроскоп [4]. За целта върху атомите от двата края на симулираната нанотръба се налагат гранични условия под формата на механични връзки, докато траекториите на останалите атоми еволюират под действие междуатомните сили, получени от потенциала на Брeнер [5]. Налаганите връзки биват два вида:

- фиксирано придвижване с постоянна линейна транслационна скорост \mathbf{v}_{fix} , насочена по оста на тръбата, като координатите на крайните атоми се обновяват съгласно схемата:

$$\mathbf{r}_i^{(\text{end})}(t + \delta t) = \mathbf{r}_i^{(\text{end})}(t) + \delta t \mathbf{v}_{\text{fix}} \quad (3.4)$$

Индексът (end) показва, че схемата се отнася само до координатите на крайните атоми. Атомите в единия край са или фиксирани върху неподвижна подложка ($\mathbf{v}_{\text{fix}}^{(2)} = 0$), или посоките на скоростите в двата края са противоположни

$$\mathbf{v}_{\text{fix}}^{(1)} = -\mathbf{v}_{\text{fix}}^{(2)},$$

където с (1) и (2) са обозначени двата края на тръбата, както е показано на фиг. 3.1. С така наложените ограничения се симулира разпъване или свиване на нанотръбата посредством директно прилагане върху нея на аксиално механично напрежение (аналогично на схемата, предложена в [6]);

- фиксирана ротация с постоянна ъглова скорост ω_{fix} . При това координатите на крайните атоми (в цилиндрични координати $\{r, \phi, z\}$) се обновяват съгласно схемата:

$$r_i^{(\text{end})}(t + \delta t) = r_i^{(\text{end})}(t) \quad (3.5)$$

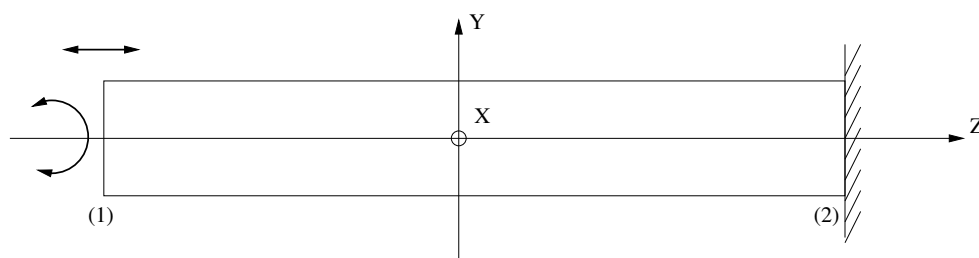
$$\phi_i^{(\text{end})}(t + \delta t) = \phi_i^{(\text{end})} + \delta t \omega_{\text{fix}} \quad (3.6)$$

$$z_i^{(\text{end})}(t + \delta t) = z_i^{(\text{end})}(t) \quad (3.7)$$

Отново единият край на тръбата е или върху неподвижна подложка ($\omega_{\text{fix}}^{(2)} = 0$), или посоките на въртене в двата края са противоположни

$$\omega_{\text{fix}}^{(1)} = -\omega_{\text{fix}}^{(2)}.$$

С налагането на тези ограничения се симулира натоварване на нанотръбата при евентуалното ѝ използване в качеството на нановал за предаване на въртящ момент в наноелектромеханични устройства (NEMS).



Фигура 3.1: Геометрия на симулация по прилагане на външно механично въздействие върху въглеродна нанотръба.

Прилагането на механично напрежение се извършва в два режима – бърз и бавен. В бързия режим координатите на крайните атоми се обновяват на всяка стъпка от молекулно-динамичната симулация, при което на структурата не се позволява да се релаксира напълно и по повърхността се наблюдава разпространението на вълни на деформация. В бавния режим между всеки две стъпки на обновяване на координатите на крайните атоми, структурата между тях се релаксира с помощта на метода на ограничената динамика.

Реактивен потенциал на Бренер

Потенциалът на Бренер [5] е реактивен полуемпиричен многочастичен (REBO) потенциал, първоначално разработен за описание на процесите, протичащи при получаването на тънки диамантени слоеве посредством методите на химическо отлагане на пари. За разлика от много съществуващи потенциали, той отчита създаването и разпадането на химическите връзки между атомите в системата, както и спрежението на връзките, характерно за съединенията на въглерода, поради което принадлежи към класа на реактивните потенциали.

Енергията на свързване E_b в една система, атомите на която взаимодействат посредством потенциала на Бренер се представя като сума по енергиите на всички междуатомни връзки:

$$E_b = \sum_i \sum_{j(>i)} [V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij}V_A(r_{ij})] \quad (3.8)$$

Тук V_R и V_A са съответно отблъскваща и привличаща част с форма на функции на Морз:

$$V_R(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij}) \frac{D_{ij}^{(e)}}{S_{ij} - 1} e^{-\sqrt{2S_{ij}}\beta_{ij}(r-R_{ij}^{(e)})} \quad (3.9)$$

$$V_A(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij}) \frac{D_{ij}^{(e)} S_{ij}}{S_{ij} - 1} e^{-\sqrt{2/S_{ij}}\beta_{ij}(r-R_{ij}^{(e)})} \quad (3.10)$$

Членът $\bar{B}_{ij} = (B_{ij} + B_{ji})/2 + F_{ij}(N_i^{(t)}, N_j^{(t)}, N_{ij}^{\text{conj}})$, който модифицира привличащата част на потенциала, се нарича *емпирична функция на реда на връзката* и моделира

различните типове връзки между въглеродните атоми – единична, двойна или тройна, в зависимост от координацията на всеки от участващите атоми. Видът на B_{ij} е:

$$B_{ij} = \left[1 + \sum_{k(\neq i,j)} G_i(\theta_{ijk}) f_{ik}(r_{ik}) e^{\alpha_{ijk}[(r_{ij}-R_{ij}^{(e)})-(r_{ik}-R_{ik}^{(e)})]} + H_{ij}(N_i^{(H)}, N_j^{(C)}) \right]^{-\delta_i} \quad (3.11)$$

Функциите H_{ij} и F_{ij} зависят от координацията на участващите въглеродни атоми. Стойностите им за цели аргументи са табулирани в оригиналната статия [5], а междинните стойности за нецели аргументи се интерполират с помощта на би- и трикубични сплайнове. Ъгловият член $G(\theta)$ за въглерода има следния вид:

$$G_C(\theta_{ijk}) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta_{ijk})^2} \right), \quad (3.12)$$

където θ_{ijk} е ъгълът, образуван от междуатомните връзки $i-j$ и $j-k$.

Функцията $f_{ij}(r_{ij})$ се нарича *отрязваща функция* и служи за ограничаване на двучастичните взаимодействия само до първите съседи. Тя има следната форма:

$$f_{ij}(r) = \begin{cases} 1, & r < R_{ij}^{(1)} \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\frac{\pi(r-R_{ij}^{(1)})}{R_{ij}^{(2)}-R_{ij}^{(1)}} \right) \right], & R_{ij}^{(1)} < r < R_{ij}^{(2)} \\ 0, & r > R_{ij}^{(2)} \end{cases} \quad (3.13)$$

Разстоянието на отрязване $R^{(2)}$ е фиксирано на 2 \AA и определя късодействието на потенциала. Значението на останалите параметри може да се намери в [5]. Видът на потенциала на Бренер за два въглеродни атома е показан на фиг. 3.2. В дисертационния труд е използвана втората параметризация на потенциала (pot. II) от [5], използвана от мнозина други автори [7, 8].

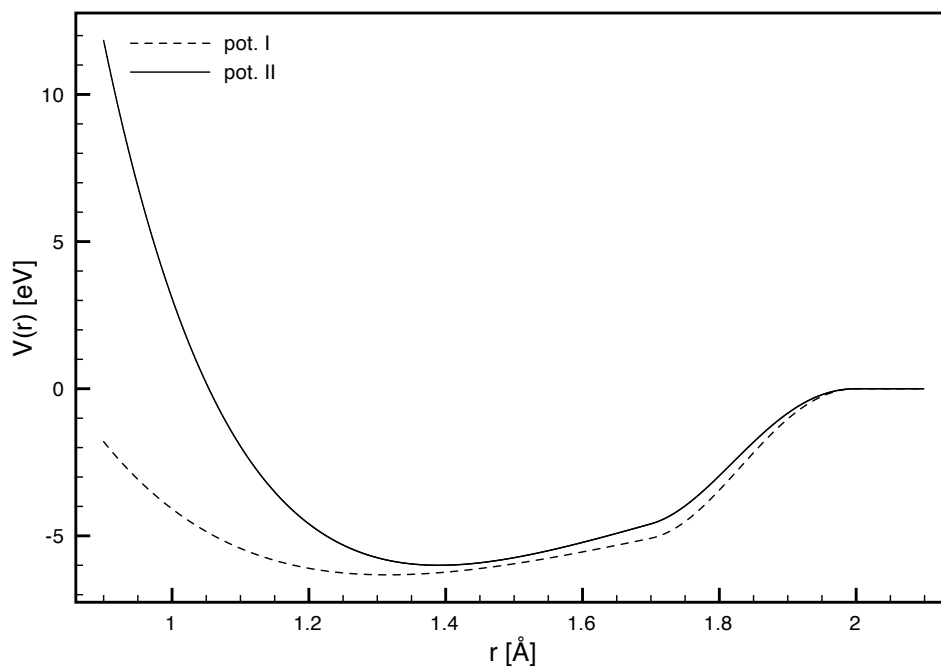
Еластична деформация

В случаите на малки надлъжни еластични деформации, нанотръбите се държат като обемни материали и показват квадратична зависимост на промяната на потенциалната енергия от относителната промяна на надлъжния размер $l = \Delta L/L_0$:

$$\Delta E_{\text{pot}}(l) = E_{\text{pot}}(l) - E_{\text{pot}}(0) = k_l |l|^2, \quad (3.14)$$

където L_0 е дължината на нанотръбата в свободно състояние, ΔL е промяната в дължината при прилагане на механично напрежение, а k_l е коефициент на пропорционалност при надлъжни деформации, който се определя от наклона на кривата на промяна на потенциалната енергия в мащаб $x^{1/2}$. k_l е свързан с модула на Юнг Y посредством съотношението

$$Y = \frac{2L_0}{S_0} k_l \quad (3.15)$$



Фигура 3.2: Вид на потенциала на Бренер за два въглеродни атома. Двете криви съответстват на двата различни набора от параметри.

Тук $S_0 = 2\pi rD$ е площта на напречното сечение на повърхността на тръбата в недеформирано състояние, където D е дебелината на стената на нанотръбата. Различните автори базират стойността на D на различни физични характеристики на обектите, поради което получаваните стойности на модула на Юнг варират в известни граници. В този труд е използвана дефиниция, базирана на разделянето на графеновите слоеве в графита от силите на ван дер Ваалс и се приема, че $D = 3.4 \text{ \AA}$.

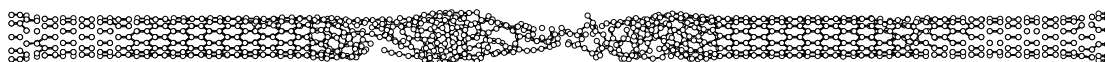
В случаите на торзионна деформация се наблюдава същата квадратична зависимост от ъгъла на усукване ϕ :

$$\Delta E_{\text{pot}}(\phi) = E_{\text{pot}}(\phi) - E_{\text{pot}}(0) = k_{\phi}|\phi|^2, \quad (3.16)$$

където k_{ϕ} е коефициент на пропорционалност при торзионни деформации.

Механична издръжливост

Познаването на границите на издръжливост на нанотръбите на въздействието на механично напрежение е важен аспект при проектирането и конструирането на наноелектромеханични съоръжения (NEMS) и композитни материали. Изследвана е издръжливостта на скъсване при прилагане на надлъжно механично напрежение на сегменти от въглеродни нанотръби с различна киралност посредством симулирано опъване по схемата (3.4) [A1].



Фигура 3.3: Разрушаване на къса нанотръба под въздействието на механичен опън



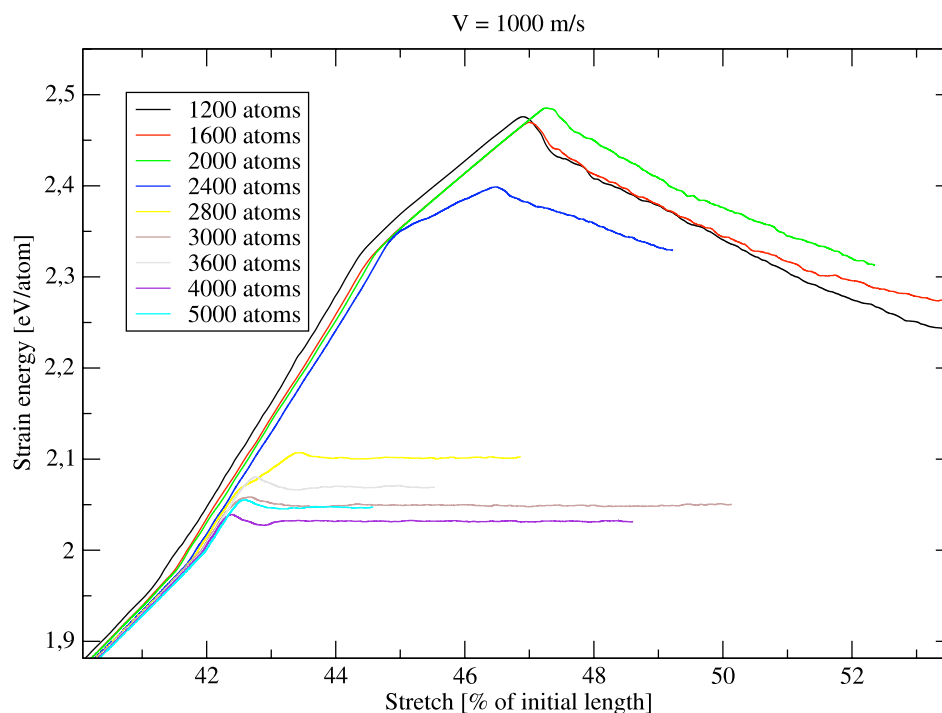
Фигура 3.4: Разрушаване на дълга нанотръба под въздействието на механичен опън

Установено е, че при прилагане на механично напрежение, превишаващо границата на издръжливост на късите въглеродни нанотръби, те първо претърпяват пластичен преход, типичен за металите, при който настъпва необратимо разрушаване на връзки между отделните атоми и създаване на множество дефектни области. Релаксирането на подобни структури довежда до състояния с наличие на ваканционни дефекти, като броят на ваканциите нараства с нарастване на приложеното издължаване. При по-нататъшното прилагане на механично напрежение в средата на късите нанотръби възниква силно деформирана област (фиг. 3.3), която свързва двете половини на тръбата преди скъсването. Поведението при късане на дългите тръби обаче е подобно на това на керамиките – деформираните области възникват в непосредствена близост до краищата (фиг. 3.4) преди настъпването на пластичния преход. Бавното преразпределение на деформацията към вътрешността на тръбата е една от възможните причини за това поведение. Различията са видими в местата на “чупките” на графиката на потенциалната енергия като функция на деформацията, показана на фиг. 3.5.

Влиянието на скоростта на приложения опън е показано в таблица 3.1. Бързото натоварване предизвиква преход от еластично към пластично състояние в късите нанотръби преди тяхното скъсване. Бавното натоварване не инициира подобен преход в нито една от изучаваните като дължини нанотръби. Обясняваме този феномен с факта, че дължината на вълните на деформация става несъизмерима с дължината на нанотръбите.

No. of atoms	Tension velocity	Tension time	% stretch
1200	500 m/s	10.36 ps	43.8
1200	10^3 m/s	5.60 ps	43.1
1600	500 m/s	15.28 ps	44.1
1600	10^3 m/s	7.52 ps	43.4
2000	500 m/s	18.20 ps	44.2
2000	10^3 m/s	9.40 ps	43.3
3000	500 m/s	29.00 ps	44.5
3000	10^3 m/s	13.76 ps	42.3

Таблица 3.1: Зависимост на издръжливостта на различни по дължина (10,0) нанотръби от скоростта на опън

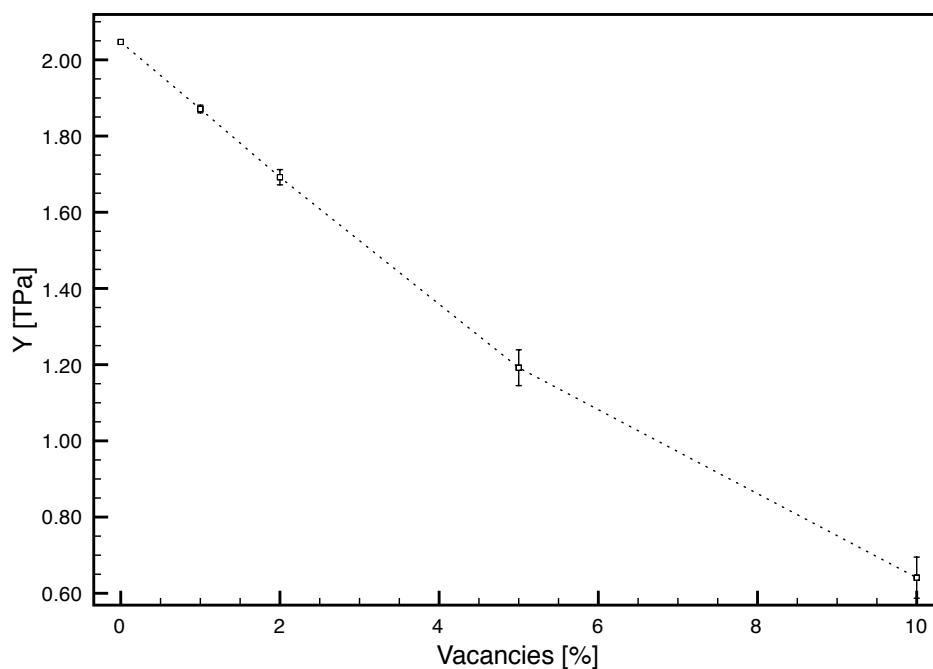


Фигура 3.5: Пластична област и прекъсване на (10, 10) нанотръби с различна дължина (цветна онлайн).

Аналогична симулация на разтягане на едностенна въглеродна нанотръба, но с използване на модифициран потенциал на Бренер, включващ несвързваща част с класически Ленард–Джонс потенциал, дава стойност на граничното удължение от 35% [8]. Омокотвяването на потенциала посредством включването на несвързващо взаимодействие влияе върху режима на преразпределяне на енергията на деформацията и води до по-ниската издръжливост на механичен опън.

Влияние на наличието на дефекти върху механичната здравина

Проверена е хипотезата, че значително по-ниската от теоретично предсказаната експериментална механична здравина може да се обясни с наличието на дефекти в кристалната структура на нанотръбите. Сегмент от (10, 0) нанотръба, съставен от 2000 въглеродни атома, е подложен на симулирано опъване по схемата (3.4), като предварително в системата са създавани по случаен начин ваканции [A3]. Симулирани са нанотръби с концентрация на ваканциите 1%, 2%, 5% или 10%. Графиката на стойността на модула на Юнг като функция на концентрацията на ваканционните дефекти е показана на фиг. 3.6. Установено е, че наличието на 5% вакантни позиции в кристалната решетка снижава изчислената стойност на модула на Юнг до $1.192 \pm 0.032 \text{ TPa}$, което е в добро съгласие с експерименталната стойност $1.3 - 0.4 / + 0.6 \text{ TPa}$ за едностенни нанотръби [9, 10].



Фигура 3.6: Влияние на концентрацията на дефектите върху механичната здравина на (10,0) нанотръба (пунктираната линия е за водене на окото).

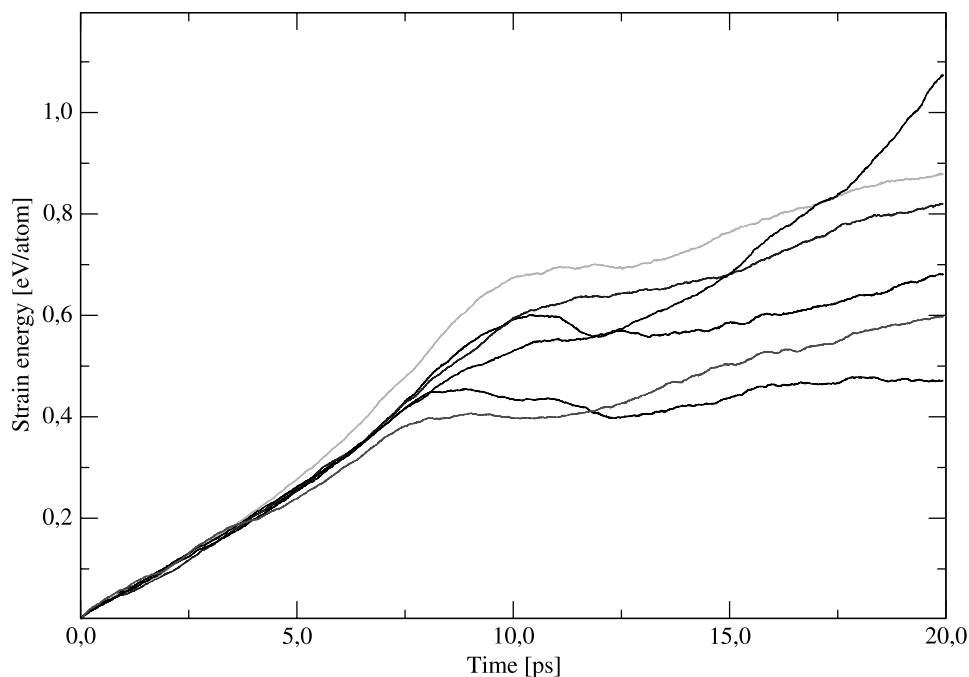
Изследвано е влиянието на разпределението на ваканционните дефекти при фиксирана концентрация. Установено е, че с увеличаване на концентрацията става възможно формирането на различни мултиваканционни дефекти, които имат различни механични свойства от моноваканционните и това води до увеличаване на дисперсията на стойността на модула на Юнг (фиг. 3.8).

Експериментално характеристичната крива за силата като функция на статичното отместване в едностранно фиксирана нанотръба се измерва с атомносилков микроскоп [11]. Специален апарат е конструиран от Пан за измерване на механичните свойства на ултрадълги въглеродни нанотръби (≈ 2 mm), а с помощта на механичен резонанс, индуциран от електрично поле в ТЕМ, могат пряко да се измерват свойствата на отделни нанотръби [12]. С такива измервания е показано, че въглеродни нанотръби, получени при химически синтез, съдържат голяма концентрация от точкови дефекти.

Геометрия на ваканционните дефекти в едностенни нанотръби

Формата в основното състояние на едностенна въглеродна нанотръба с единична ваканция е пресметната по два различни начина – чрез структурна оптимизация на класическа система, взаимодействаща посредством полуемпиричния потенциал на Бренер и с използване на метода на теорията на функционала на електронната плътност.

В таблица 3.2 е показано възникването на елиптична деформация в областта на



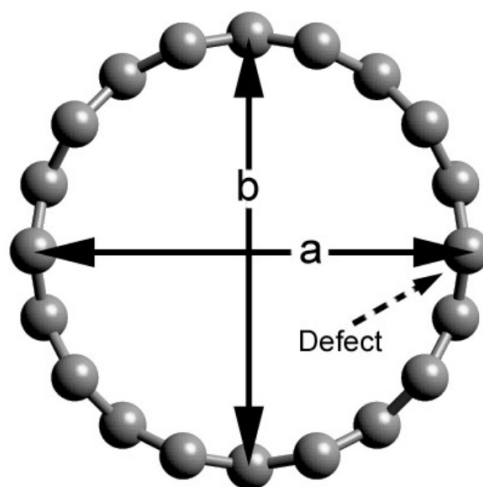
Фигура 3.8: Влияние на разпределението на дефектите върху механичната здравина на (10, 0) нанотръба - 10% ваканции.

дефекта при различна големина на сегмента от дефектна нанотръба в суперклетката при симулация с теорията на функционала на електронната плътност. Дадени са стойностите на осите a и b на елипсата съгласно фиг. 3.9. Указаните в скобите стойности са измерени по средата между две периодични изображения на ваканцията. Елиптичната деформация постепенно изчезва с отдалечаване от мястото на дефекта, докато степента на деформация нараства с намаляване на разстоянието между периодичните изображения на дефектната област, което съответства на увеличаване на концентрацията на дефектите. Двата двусвързани атома от по-тесния край на ваканционния дефект се свързват и ваканцията се трансформира в т.нар. 5-1DB дефект – пентагон и една висяща връзка на оставащия двусвързан атом (фиг. 3.11). Наличието на

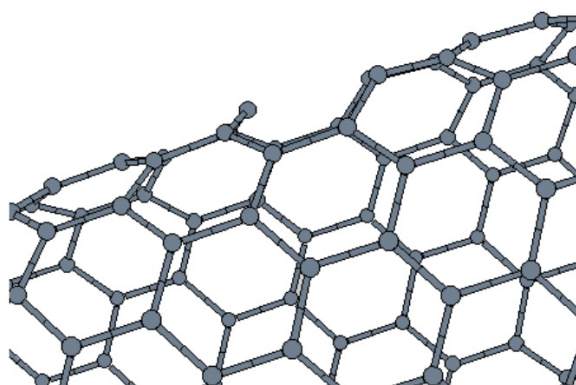
брой атоми	a (Å)	b (Å)
80*	7.943	7.926
79	8.416 (8.302)	7.511 (7.519)
159	8.115 (7.817)	7.747 (7.760)
239	8.114 (7.813)	7.751 (7.767)

* перфектна тръба за сравнение

Таблица 3.2: Деформация в областта на дефекта на едностенна (10, 0) въглеродна нанотръба, изчислена с теорията на функционала на електронната плътност.



Фигура 3.9: Разположение на осите a и b , показани в таблица 3.2



Фигура 3.10: Двусвързаният въглероден атом в дефектната област се подава навън от равнината на стената

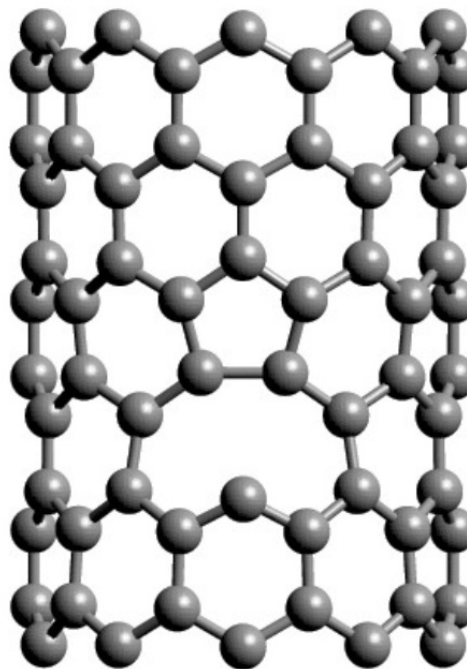
пентагон променя кривината на повърхността и е отговорно за появата на елиптична деформация, както е показано още в [13].

За разлика от пресмятанията с теорията на функционала на електронната плътност, потенциалът на Бренер запазва до голяма степен цилиндричната форма (таблица 3.3). Оптимизирането на структурата на ваканцията с метода на ограничената динамика не води до преструктурирането му в 5-1DB дефект, както това става при пресмятанията с метода на теорията на функционала на електронната плътност. Напротив, двусвързаните атоми в областта на дефекта се издават извън равнината на стената в посока навън, както е показано на фиг. 3.10. Това се дължи на факта, че потенциалната енергия се минимизира при по-голям ъгъл между атомите поради формата на ъгловия член $G(\Theta)$ във функцията на реда на връзката (3.11). Преструктуриране обаче се наблюдава при оптимизация с метода на спрегнатите градиенти

брой атоми	a (Å)	b (Å)
80*	8.077	8.077
79	8.111 (8.056)	8.088 (8.094)
159	8.113 (8.051)	8.081 (8.100)
239	8.113 (8.059)	8.081 (8.096)

* перфектна тръба за сравнение

Таблица 3.3: Деформация в областта на дефекта на едностенна (10,0) въглеродна нанотръба, изчислена с потенциал на Бренер.



Фигура 3.11: 5-1DB дефект.

или при ръчно сближаване на двата атома от крайния пентагон.

При структурното оптимизиране на периодични структури следва да се разглежда и *свизмеримостта* на (супер-)клетката с вътрешната структура на симулирания материал. Неподходящият избор на размери на симулационния обем може да доведе до индуциране на изкуствена, неприсъща на материала структура, поради взаимодействието между атомите от съседните периодични изображения. Този факт е взет под внимание при структурното оптимизиране. Установено е, че наличието на дефект довежда до промяна в дължините на връзките между съседните на дефекта въглеродни атоми и влече със себе си промяна в дължината на нанотръбата, видима в различната оптимална дължина на суперклетката при различни концентрации на дефекти, както е показано в таблица 3.4. В дефектните случаи използването на суперклетка със същите размер, като за бездефектна нанотръба, води до получаване на неоптимални (напрегнати) структури. За разлика от пресмятанията с класическия потенциал на Бренер, теорията на функционала на електронната плътност показва вариации в големината на решетъчната константа, както в положителна, така и в отрицателна посока (таблица 3.5).

Атоми	Перфектна	1 ваканция	Удължение (%)
80	8.688	8.700	0.1381
160	17.377	17.390	0.0748
240	26.065	26.079	0.0537

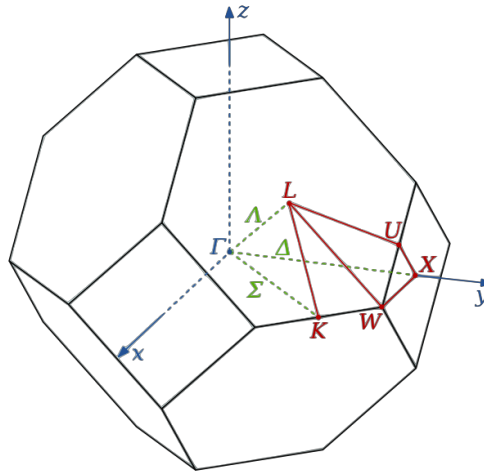
Таблица 3.4: Оптимална дължина в Å на суперклетката за перфектна и дефектна (10, 0) нанотръба с различен брой атоми, пресметната с потенциала на Бренер.

Атоми	Сплеснатост	Промяна в дълж.	Ъгъл на излизане
79	1.150	0.023	28.5
119	1.122	-0.001	38.5
159	1.115	-0.006	38.5
199	1.112	0.008	37.5
239	1.117	-0.011	37.6

Таблица 3.5: Сплеснатост и промяна на решетъчната константа на дефектна (10, 0) нанотръба с различна концентрация на моноваканционни дефекти, пресметнати с теорията на функционала на електронната плътност.

Електронни свойства на дефектни едностенни нанотръби

Свойствата на електронната подсистема са изследвани в рамките на теорията на функционала на електронната плътност. За целта е използван програмният продукт CASTEP 4.2 [14]. Във всички случаи са симулирани сегменти от нанотръба в периодична суперклетка, достатъчно голяма в двете перпендикулярни на дължината



Фигура 3.13: Специални точки в зоната на Брилуен за кристал със стенно-центрирана кубична решетка.

направления, за да се избегне взаимодействието между съседните периодични изображения.

Използвани означения на специалните точки в зоната на Брилуен са показани на фиг. 3.13. Най-фундаментална точка се явява центърът на зоната Γ . Друга фундаментална точка е X , намираща се по средата между две съседни точки на обратната решетка.

Въглеродните нанотръби имат два типа връзки. В равнината на околната повърхнина на тръбата σ връзките формират мрежа от шестоъгълници, каквато е налична в чистата форма на графита. π връзките сочат перпендикулярно на повърхността на нанотръбата и са причината за слабите сили на ван дер Ваалс между отделните тръби. Първоначалното предположение, че равнинните σ връзки определят електронните свойства на въглеродните нанотръби, е грешно, тъй като техните нива лежат твърде далеч от нивото на Ферми, за да имат някаква основна роля в транспорта на електрони или оптичната адсорбция в честотната област на видимата светлина. В контраст на това, свързващите и антисвързващите π нива пресичат нивото на Ферми, правейки графена и една трета от въглеродните нанотръби метали или квазиметали.

Зонната структура на въглеродните нанотръби с голям диаметър в близост до нивото на Ферми може да се получи посредством концепцията на сгъване на зоната на графена. Изхожда се от електронната структура на плоския графен:

$$E_{g-2D}^{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}, \quad (3.17)$$

където E_{g-2D}^+ и E_{g-2D}^- съответстват на π^* и π зоните.

Необичайно свойство на зонната структура на графена е пресичането на π и π^* в точката K на зоната на Брилуен. В контраст на това, свързващата σ и антисвързва-

щата σ^* са добре разделени енергетично.

Графенът е полуметал с повърхност на Ферми, притежаваща само шест специфични точки. Тази особеност е причината, че някои въглеродни тръби имат проводимост с метален характер, а други – с полупроводящ, а също така и причина за наличие на ефекти като фононното омекотяване в нанотръби с метален характер на проводимостта. Около нивото на Ферми π нивата могат достатъчно добре да се апроксимират линейно. Най-малкото разделяне на свързващите и антисвързващите σ нива (≈ 11 eV) е в точката Г. Те не дават принос в множество физични свойства и често не се взимат предвид при емпиричните пресмятания на зонната структура. За разлика от графена, графитът има четири въглеродни атома в единичната клетка, което удвоява броя на електронните състояния. Далеч от Г точката електронните нива се разделят поради това удвояване. Енергиите в графита са малко по-различни от тези в графена поради припокриването между π орбиталите на съседните графенови равнини.

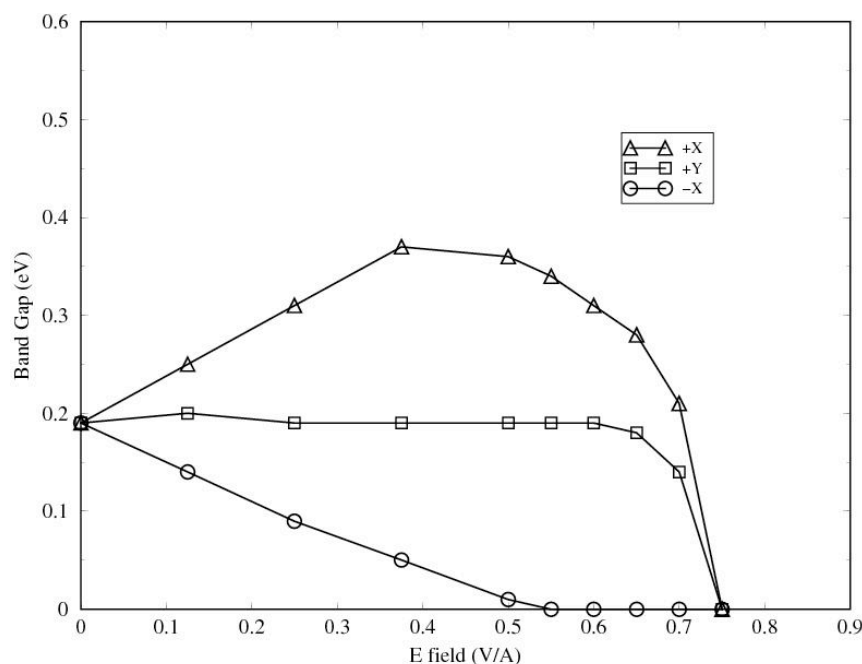
Влияние на външно електрично поле

Ширината на забранената зона на нанотръба с киралност $(10, 0)$, съставени от 79 атома, с един ваканционен дефект, е изчислена с програмата CASTEP. Отрязъкът от нанотръбата се намира в суперклетка с параметри на решетката в напречно направление $a = b = 20$ Å. Решетъчната константа по направление на дължината е равна на едномерния решетъчен параметър на нанотръбата. За оптимизиране на структурата се използва обобщената градиентна апроксимация (GGA) [15, 16].

Релаксирането на структурата се извършва докато абсолютната стойност на най-голямата сила, действаща на атом от системата, спадне под 0.005 eV/Å. Ядрата и електроните от сърцевината са представени чрез ултрамеки псевдопотенциали [17]. Горната граница на кинетичната енергия е поставена на 240 eV, а за постигане на сходимост интегрирането се извършва върху 12 k -точки по оста. Големината на решетката, върху която се извършват бързите трансформации на Фурие, е $90 \times 90 \times 40$ точки.

Без приложено външно поле, наличието на дефект намалява ширината на забранената зона от 0.67 eV за полупроводящата перфектна $(10, 0)$ въглеродна нанотръба до 0.19 eV за нанотръба с една ваканция в суперклетката. При прилагане на външно хомогенно напречно електрично поле, ширината на забранената зона се променя в зависимост от големината и посоката на вектора на електричния интензитет. Графично зависимостта е показана на фиг. 3.14. Използвани са следните обозначения за посоката на полето:

- $+X$ – векторът на интензитета на полето е колинеарен на оста Ox на координатната система, в която центърът на ваканцията се намира на координати $(r_{\text{CNT}}, 0, z_{\text{vac}})$; оста Oz съвпада с оста на тръбата;
- $-X$ – полето има същото направление като в случая $+X$, но посоката е обратна;



Фигура 3.14: Промяна на ширината на забранената зона на (10,0) нанотръба от 80 атома с единична ваканция при различна ориентация и интензитет на външното електрично поле

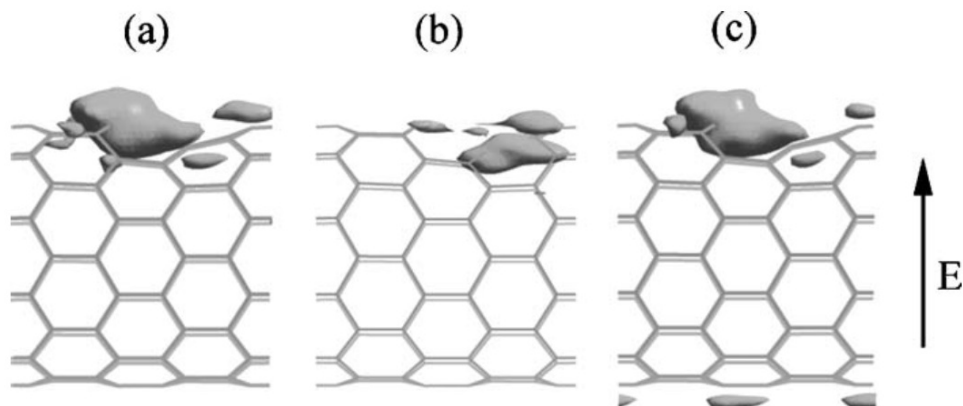
- $+Y$ – полето е насочено по оста Oy , като поради симетрията на системата посоката е несъществена.

Зависимостта показва, че преходът към метална проводимост настъпва при около 30% по-ниска стойност на интензитета на външното поле, когато то е по посока $-X$. Тази ориентационна зависимост създава възможност за практически измерване на наличието на дефекти в тръбите и следва да се отчита при конструирането на полупроводникови устройства, базирани на въглеродни нанотръби, работещи образци на каквито вече са създадени [18, 19].

E (V/Å)	0	0.13	0.25	0.38	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75
(a)	0.67	0.67	0.65	0.63	0.56	0.55	0.54	0.41	0.21	0.00
(b)	0.19	0.25	0.31	0.37	0.36	0.34	0.31	0.28	0.21	0.00
(c)	0.30	0.35	0.40	0.45	0.48	0.49	0.50	0.42	0.38	0.09

Таблица 3.6: Ширината на забранената зона при различни интензитети на външното поле в направление $+X$ за: (a) перфектна тръба; (b) една ваканция на 80 атома; (c) една ваканция на 120 атома

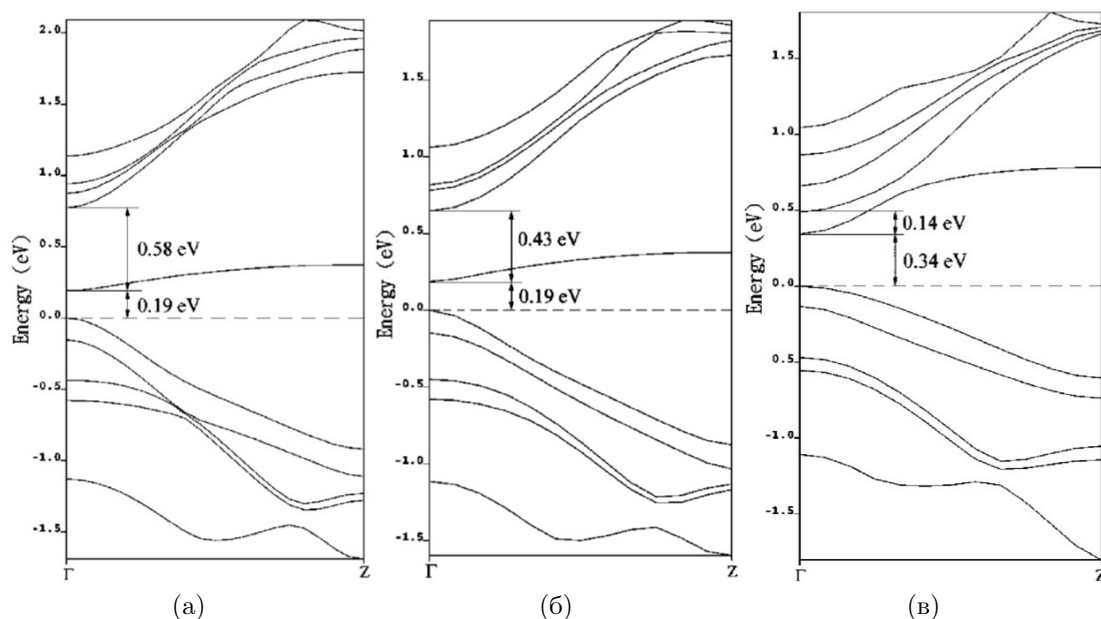
Ширината на забранената зона на дефектната нанотръба е 0.19 eV, което е значително по-ниска стойност от ширината за перфектната тръба (0.67 eV), както е по-



Фигура 3.15: Орбитална плътност в дефектна нанотръба: (а) непертурбирана плътност на СВМ състоянието; (б) непертурбирана плътност на VBM състоянието; (с) плътност на СВМ състоянието при приложено напречно електрично поле с интензитет 0.5 V/\AA в посока $+x$.

казано в таблица 3.6. От таблицата се вижда също, че докато за перфектна тръба ширината на забранената зона спада монотонно с увеличаване на интензитета на приложеното външно електрично поле до пълното ѝ затваряне, то за дефектни тръби ширината първо нараства, след което започва да намалява, когато полето е приложено в посока $+X$. Интересен е фактът, че при други ориентации на полето ходът на ширината на забранената зона като функция на интензитета на полето може да има съвсем различен характер (фиг. 3.14).

За обяснение на тази зависимост е създаден теоретичен модел, според който промяната в ширината на забранената зона се дължи на деформацията на напречното сечение на нанотръбата, индуцирана от приложеното външно електрично поле. На фиг. 3.15 са показани орбиталните плътности в областта на ваканционния дефект на най-нискоенергетичното състояние в зоната на проводимост (СВМ) и най-високоенергетичното състояние във валентната зона (VBM). Към VBM състоянието най-голям принос имат P_x и P_y орбиталите. В СВМ състоянието на дефектните нанотръби най-голям принос имат P_z орбиталите от трите въглеродни атома около дефекта, като самото състояние работи подобно на примесните състояния в легираните кристали. Следващото състояние, лежащо над това от P_z орбиталите е най-ниското състояние от проводящата π^* зона и се явява СВМ състояние за перфектната въглеродна нанотръба. Това обяснява свиването на ширината на забранена зона при наличие на дефект. Прилагането на външно електрично поле в посока $+X$ води до отместване нагоре на P_z орбиталното състояние (фиг. 3.16б), докато полето в посока $+Y$ почти не променя неговото състояние (фиг. 3.16в). Отместването е в посока надолу за поле в посока $-X$. Това показва чувствителността на P_z състоянието към посоката на зарядовата поляризация, индуцирана от външното електрично поле. От друга страна проводящите π^* състояния се отместват надолу при увеличаване на интензитета на полето,



Фигура 3.16: Зонна структура на дефектна нанотръба в напречно електрично поле. (а) поле с нулев интензитет; (б) поле с интензитет 0.5 V/\AA в посока $+X$; (в) поле с интензитет 0.5 V/\AA в посока $+Y$. Нивото на Ферми е показано с пунктирна линия.

без значение от посоката, в която е приложено (фиг. 3.16б, фиг. 3.16в). Комбинацията на тези ефекти обяснява различното поведение на ширината на забранената зона при различните ориентации и интензитети на полето.

Влияние на концентрацията на дефектите. Взаимодействие между дефектите.

Зонната структура на нанотръби с киралност $(5, 5)$ и $(10, 0)$, съставени от 79, 159 или 239 атома, с един или два ваканционни дефекта, е изчислена с програмата CASTEP. Елементарната клетка на кристала се състои от 20 атома в случая на $(5, 5)$ тръбата и от 40 в случая на $(10, 0)$. Отрязъците от нанотръбите се намират в суперклетка с параметри на решетката в напречно направление $a = b = 20 \text{ \AA}$. Решетъчната константа по направление на дължината е равна на едномерния решетъчен параметър на съответната нанотръба. За оптимизиране на структурата се използва обобщена градиентна апроксимация. Релаксирането на структурата се извършва до спадане на силата на атом под 0.005 eV/\AA . Ядрата и електроните от сърцевината са представени чрез ултрамеки псевдопотенциали. Симулацията се провежда върху едномерната зона на Брилуен, като вълновите вектори се варират само по оста на тръбата, използвайки за целта равномерна k -решетка на Монкхорст–Пак [20]. Горната граница на кинетичната енергия е поставена на 240 eV , а за постигане на сходимост интегрирането се извършва върху 12 k -точки по оста. Големината на решетката за бързите трансформации

на Фурие е в зависимост от броя на въглеродните атоми в елементарната клетка на изследвания образец. За $(10, 0)$ тръба от 79 атома решетката е с размери $90 \times 90 \times 40$ точки, докато за $(5, 5)$ размерите са $90 \times 45 \times 90$ точки.

Ефектът на влиянието на плътността на ваканционните дефекти върху ширината на забранената зона е изследван като се взимат различен брой единични клетки от всеки вид нанотръба и в структурата се внася единичен ваканционен дефект. В случая на нанотръба с киралност $(10, 0)$ са използвани суперклетки, състоящи се от 2, 3, 4, 5, 6 и 7 елементарни клетки, което съответства на 79, 119, 159, 199, 239 и 279 въглеродни атома. За нанотръбата с киралност $(5, 5)$ са използвани суперклетки от 4, 6, 8, 10 и 12 елементарни клетки, съответстващи на 79, 119, 159, 199 и 239 атома.

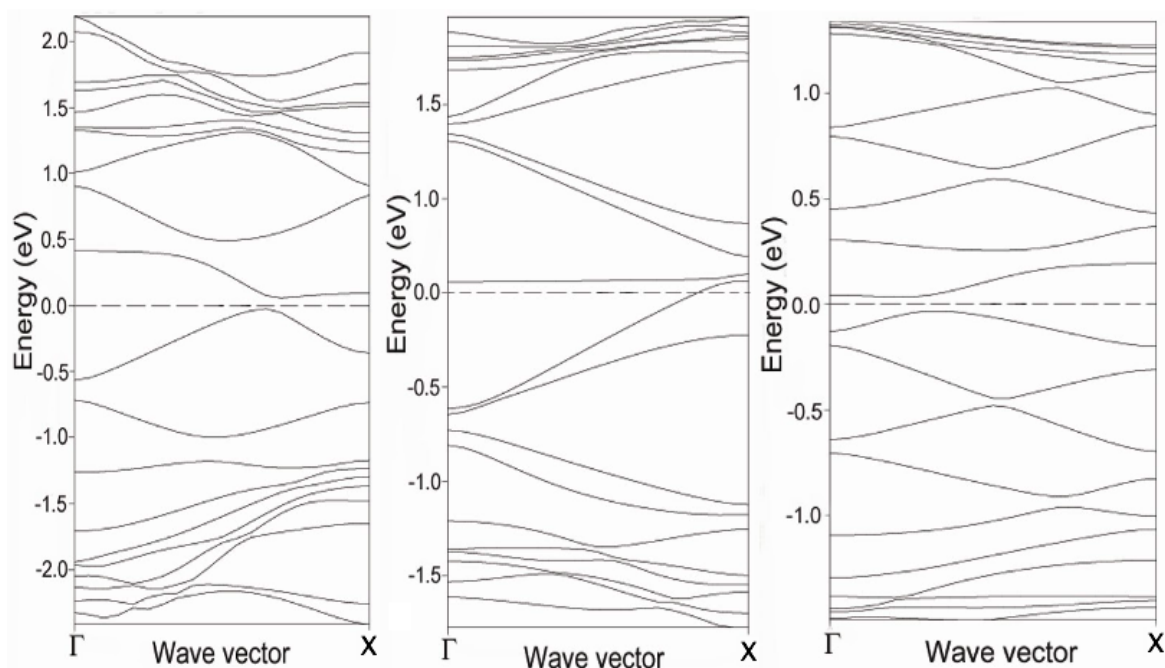
Резултатите за ширината на забранената зона за нанотръба от тип $(10, 0)$ са показани в таблица 3.7, а тези за тръба от тип $(5, 5)$ – в таблица 3.8. Ширината нараства монотонно с увеличаване на разстоянието между изображенията на ваканционния дефект в нанотръбата с киралност $(10, 0)$, като над 159 атома, съответно на отстояние между дефектите от 16.98 Å, се постига насищане и ширината се стабилизира на стойност $E_g = 0.41$ eV. Този резултат поставя горна граница върху възможностите за окачествяване на дефектни нанотръби посредством електрични измервания в надлъжна посока. На фиг. 3.17 са показани зонните структури на три вида суперклетки на $(5, 5)$ нанотръби с единична ваканция, състоящи се съответно от 79, 159 и 239 атома. Няма ясна зависимост между зонната структура и плътността на ваканционните дефекти, като най-високото състояние от валентната зона (VBM) и най-ниското състояние от зоната на проводимост (CBM) флукутират значително при различните плътности, видимо и в стойностите за ширината на забранената зона в таблица 3.8.

Model size	Bandgap (eV)
80	0.69
79	0.19
159	0.39
239	0.41

Таблица 3.7: Ширината на забранената зона на $(10, 0)$ въглеродна нанотръба с единична ваканция

Model size	Bandgap (eV)
80	0.000
79	0.098
159	0.000
239	0.073

Таблица 3.8: Ширината на забранената зона за $(5, 5)$ въглеродна нанотръба с единична ваканция

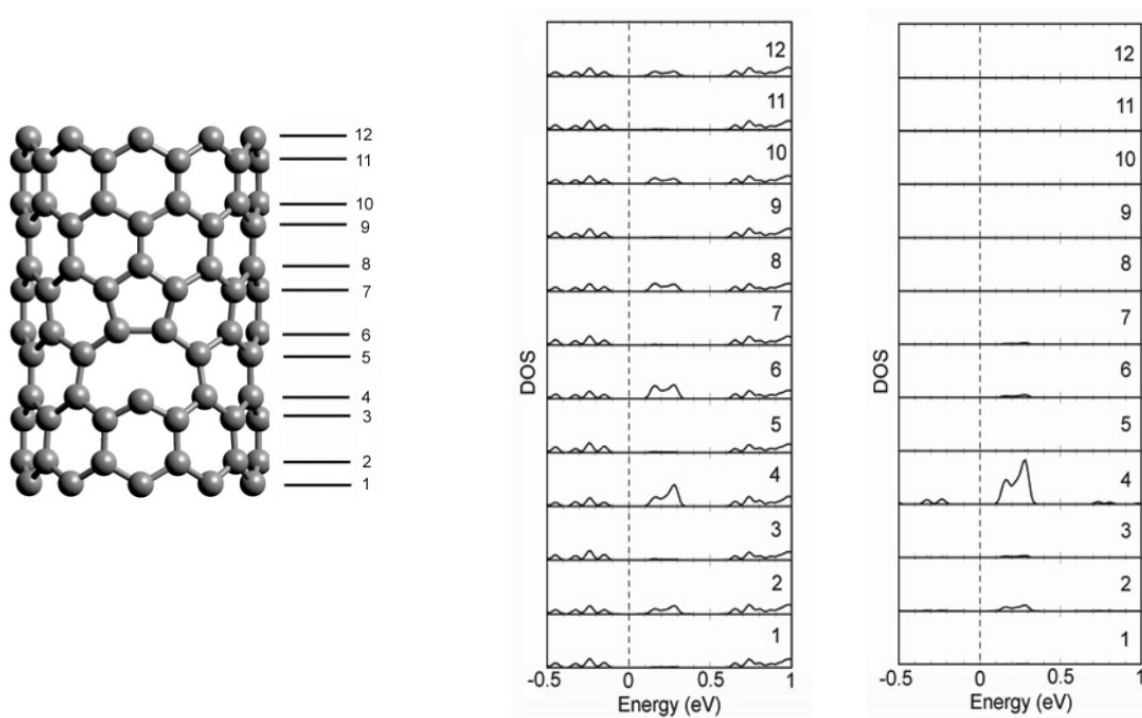


Фигура 3.17: Зонна структура на (5, 5) нанотръба с единична ваканция при 79, 159 и 239 атома в суперклетката

Анализирана е локалната частична плътност на състоянията (LPDOS, ЛЧПС) на (10, 0) нанотръба. Р-орбиталите са разложени в две категории: по оста на тръбата (P_z) и радиални компоненти (P_x и P_y). Резултатите показват, че VBM състоянието е представено предимно от P_x и P_y орбиталите на всички въглеродни атоми. При по-висока плътност на дефектите, дълбоките нива са съставени от P_z орбиталата на двусвързания въглероден атом и от P_x и P_y орбиталите на повтарящите се през един пръстени, включително пръстена, съдържащ новоформираната C–C връзка в пентагона на 5–1DB дефекта (фиг. 3.18). Така че, поне в този случай, зарядовата плътност на дълбоките нива е локализирана не само върху трите атома около дефекта, но също така включва P_x и P_y орбиталите от съседните на дефекта пръстени. При това разпределение на орбиталите, взаимодействието между двусвързания въглероден атом и останалите атоми значително повлиява зонната структура на нанотръбата, особено дълбоките нива. При висока концентрация на дефектите, за да освободи напрежението, предизвикано от околните дефекти, 5–1DB структурата се свива, което променя взаимодействието на двусвързания атом с оръжаващите го атоми и води до разширяване на дълбоките нива, а от там и до намаляване на ширината на забранената зона.

Многовакантни случаи

Изследвано е взаимодействието между две ваканции в (10, 0) нанотръба при различно линейно и ъглово отстояние между тях. Използваният модел представлява 13 слоя от



Фигура 3.18: Локална частична плътност на състоянията (ЛЧПС) в различните пръстени на едностенна дефектна (10, 0) въглеродна нанотръба от 119 атома. (ляво) 5–1DB дефект и номерация на пръстените; (среда) ЛЧПС на P_x и P_y орбиталите; (дясно) ЛЧПС на P_z орбиталите. Пунктираната линия указва нивото на Ферми.

въглеродни пръстени, като общият брой въглеродни атоми е 128 с двете ваканции. Суперклетката е с размери $a = b = 20 \text{ \AA}$, $c = 13.419 \text{ \AA}$, като оста на тръбата е ориентирана успоредно на оста z . Използваната FFT мрежа е с размери $90 \times 90 \times 40$ точки. Горната граница на кинетичната енергия е 240 eV, като валентната зона е представена с 12 допълнителни нива. Изчислената при различно взаимно разположение на двете ваканции ширина на забранената зона е показана в таблица 3.9.

Адсорбция върху дефектни едностенни нанотръби

Енергетиката и динамиката на процесите на физисорбция на Au и Pt върху вътрешната и външната повърхности на едностенна въглеродна нанотръба са изследвани с използването на класически 12–6 потенциал на Ленард–Джонс [21], моделиращ несвързващите взаимодействия на ван дер Ваалс. Потенциалът има вида (фиг. 3.19):

$$E_{M-C} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3.18)$$

където ϵ и σ са параметри, зависещи от вида на металните атоми M. Използваните стойности са дадени в таблица 3.10.

Структура	Разстояние (Å)	E_g (eV)
слети	0.000	0.13
докоснати	0.000	0.26
връх–край	3.744	0.32
	7.878	0.33
връх–връх	1.415	0.00
	5.660	0.27
край–край	1.415	0.13
	5.660	0.34

Таблица 3.9: Ширина на забранената зона за (10, 0) въглеродна нанотръба с два ваканции при различно взаимно разположение на ваканциите

	ϵ (eV)	σ (nm)
Au	1.271×10^{-2}	0.29943
Pt	2.206×10^{-2}	0.29050

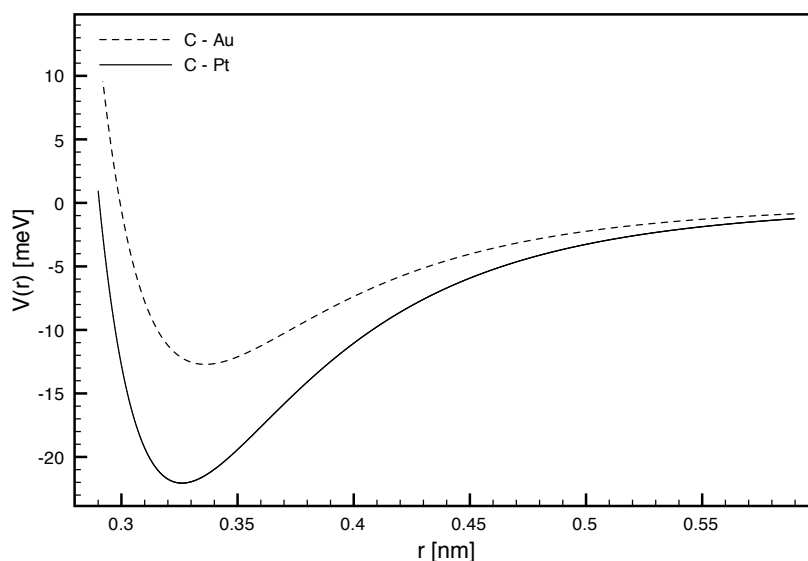
Таблица 3.10: Стойности на параметрите за злато и платина на потенциала на Ленард–Джонс

Адсорбция на метални атоми

Изследвана е хипотезата, че ваканционните дефекти представляват места, върху които преимуществено се адсорбират метални атоми. Първоначално е изследвана енергията на адсорбция на Pt (платинен) атом върху повърхността на бездефектни едностенни въглеродни нанотръби с киралност (10, 0). Оптимизирането на структурата показва, че стабилно равновесие на адсорбирания атом се постига само в позиции, намиращи се над центъра на шестоъгълник от въглеродни атоми, както е показано на фиг. 3.20а. Моноваканционният дефект има две стабилни геометрии: 3DB и 5–1DB. При 3DB (фиг. 3.20б) трите двусвързани атома А, В и С се подават навън от стената на въглеродната нанотръба и остават двусвързани с по една “висяща” връзка. При 5–1DB (фиг. 3.20в) се наблюдава преструктуриране на ваканцията, като атоми В и С се свързват и стават част от пентагон, докато атом А остава с една “висяща” връзка. Следва да се отбележи, че оптимизирането на структурата с помощта на метода на ограничената динамика води до 3DB състояние, въпреки че енергията на свързване на 5–1DB състоянието е по-ниска (с 1.399 eV за тръба с дължина 26 Å).

Енергията на адсорбция на платинен атом на повърхността на тръбата върху съответната структура е показана в таблица 3.11, а положението на атома в различните случаи – на фиг. 3.20а, 3.20б и 3.20в. Геометрията на адсорбиране върху 5–1DB е потвърдено и от симулациите с теорията на функционала на електронната плътност.

За да се анализира режима на дифузия на адсорбирания атом са проведени множество молекулодинамични симулации с различни първоначални положения на Pt атоми спрямо повърхността на дефектната нанотръба. Времевата еволюция на траек-



Фигура 3.19: Потенциал на Ленард–Джонс за взаимодействие между въглерода и металните атоми.

структура	E_{ads} (eV)	h (Å)
C_6	-0.231	2.858*
3DB	-0.219	2.521†
5-1DB	-0.247	

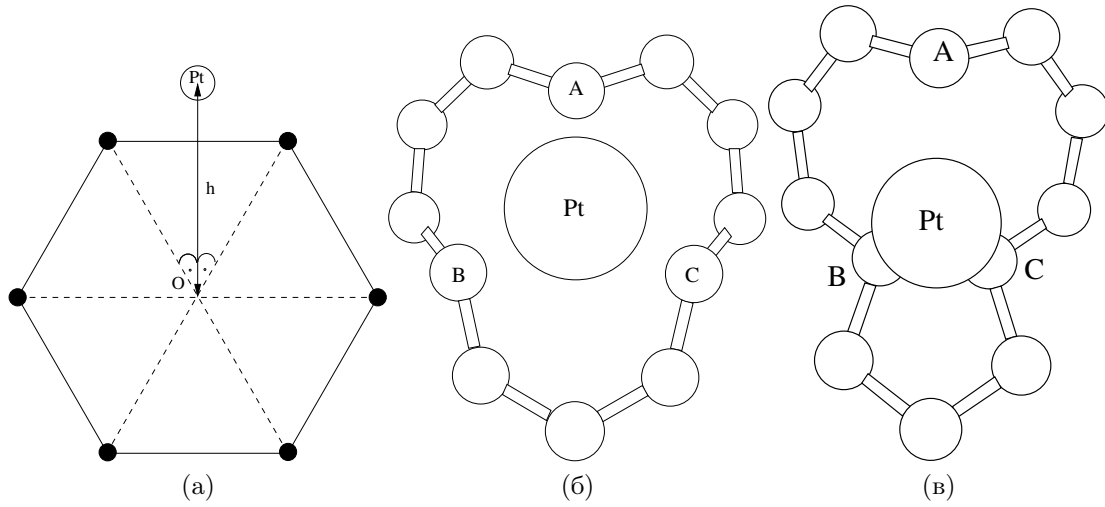
* виж фиг. 3.20а

† спрямо равнината ABC от фиг. 3.20б

Таблица 3.11: Енергия на адсорбция на Pt атом върху различни структури на повърхността на едностранна (10, 0) въглеродна нанотръба.

ториите на тези атоми има вида на квазидвумерно движение и се извършва преимуществено върху цилиндрична повърхнина, коаксиална на нанотръбата, отделена от стените на последната на разстояние, равно на разделянето на ван дер Ваалс. По тази причина разглеждането на траекторията на адсорбираните атоми се ограничава до $\{\phi, z\}$ проекцията ѝ в цилиндрична координатна система, чиято полярна ос съвпада с оста на въглеродната нанотръба. Проекцията се разбива на множество правоъгълни в координатна система $\{\phi, z\}$ клетки (бинове), които покриват плътно проектираното фазово пространство. Разбиването е с размер 360×100 клетки, съответстващо на разлика в полярния ъгъл на две съседни клетки от $|\Delta\phi| = 1 \text{ deg}$ и нарастване по оста $|\Delta z| = (1/100)L$, където L е дължината на нанотръбата.

Построена е хистограма на координатите на точките от траекторията на металния атом, като на клетка (n, m) , дефинирана като декартово произведение на интервалите



Фигура 3.20: Равновесно положение на адсорбиран Pt атом върху: (a) бездефектна област; (b) ваканционен дефект (поглед отгоре); (c) 5–1DB дефект (поглед отгоре).

$[n\Delta\phi, (n + 1)\Delta\phi)$ и $[m\Delta z, (m + 1)\Delta z)$, се съпоставя стойност:

$$N_{n,m} = \frac{1}{\tau_{\text{sym}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{sym}}} f_{n,m}(\phi_{\tau}, z_{\tau}), \quad (3.19)$$

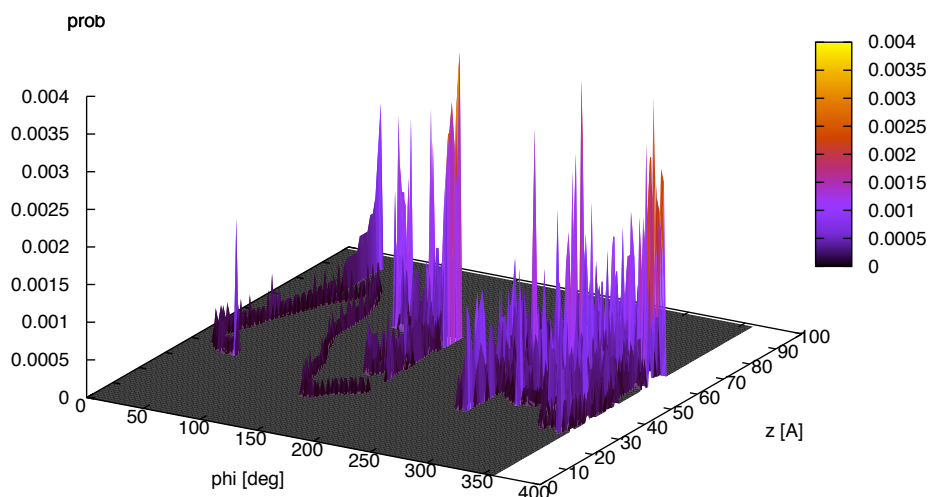
където $f_{n,m}(\phi, z)$ е тестовата функция:

$$f_{n,m}(\phi, z) = \begin{cases} 1, & \text{ако } n\Delta\phi \leq \phi < (n + 1)\Delta\phi \text{ и } m\Delta z \leq z < (m + 1)\Delta z \\ 0, & \text{в останалите случаи} \end{cases} \quad (3.20)$$

Хистограмата показва вероятността на пребиваване на атом в дадена клетка по време на цялата симулация.

Наблюдават се няколко режима на движение на металния атом във вътрешността на тръбата с ваканционен дефект:

- хаотичен дифузионен режим (фиг. 3.21), при който не се наблюдава съществена локализация на металния атом;
- локализиран режим (фиг. 3.22), при който се наблюдава локализация на металния атом в тясна област. Особеност на тази локализация е фактът, че тя се извършва както върху дефектната област, така и на много други бездефектни места от повърхността на тръбата;
- “канализиран” режим, наблюдаван при зигзаг $(m, 0)$ нанотръби, характеризирани се с наличието на канали в потенциално-енергетичната повърхност между съседните пръстени от въглеродни атоми. При този режим металният атом се движи кръгово по обиколката на нанотръбата, оставайки между два съседни пръстена.



Фигура 3.21: Хистограма на проектираната позиция на Pt атом в хаотичен режим.

На фиг. 3.23 е показан срез на потенциалната енергетична повърхност на взаимодействието между единичен Pt атом и въглеродна нанотръба с киралност (10, 0) в областта на 3DB ваканционен дефект. Минимумите на потенциалната енергия са отместени в посока към стената на тръбата, като непосредствено срещу центъра на дефекта се наблюдава наличието на отблъскваща област.

Адсорбция на наноклъстери от метални атоми

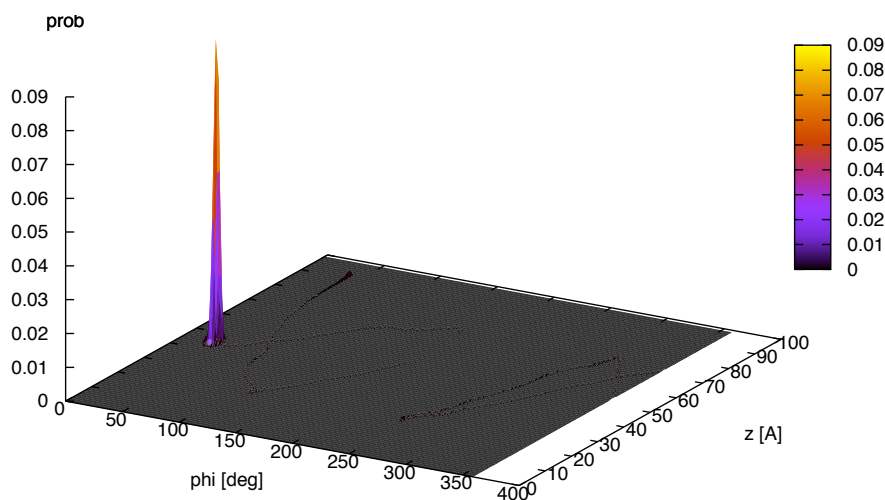
Металните наноклъстери са моделирани с потенциал на Сутон–Чен [22] във вид 10–8:

$$E_b = \epsilon \sum_i \left[\sum_{j>i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^{10} - c\sqrt{\rho_i} \right], \text{ където } \rho_i = \sum_{j\neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^8 \quad (3.21)$$

Стойностите на параметрите, използвани в симулациите, са дадени в таблица 3.12 [23].

	ϵ [eV]	a [nm]	c
Au	1.2793×10^{-2}	0.408	34.408
Pt	1.9833×10^{-2}	0.39242	34.408

Таблица 3.12: Стойности на параметрите за злато и платина на потенциала на Сутон–Чен



Фигура 3.22: Хистограма на проектираната позиция на Pt атом локализиран режим.

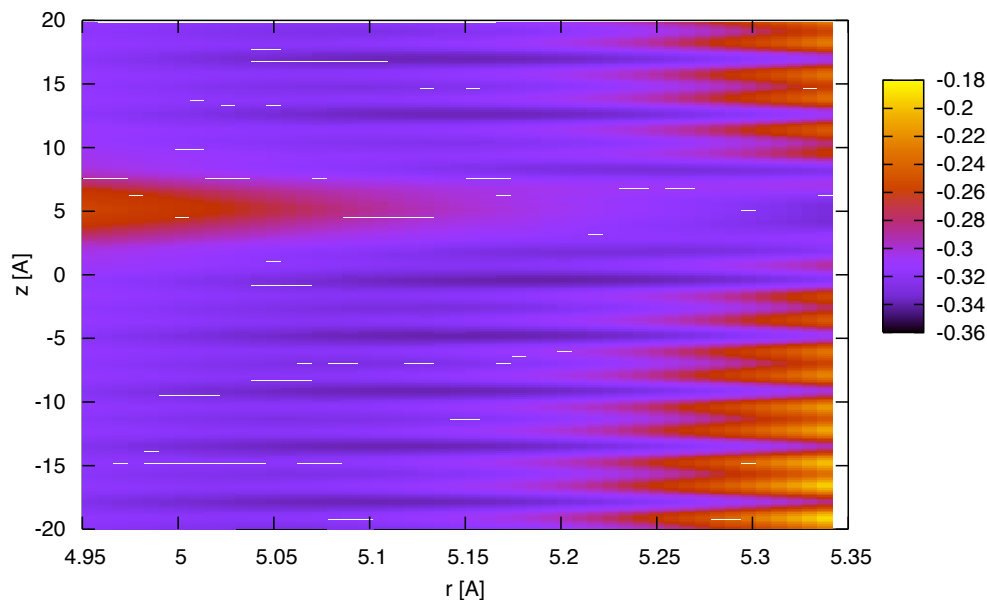
брой атоми	8	9	10	11	12	13
симетрия	D_{2d}	C_{2v}	C_{3v}	C_{2v}	C_2	I_h
E_{ads} (eV)	-1.87	-2.47	-2.38	-2.65	-2.78	-2.35

Таблица 3.13: Енергия на адсорбция на клъстери от различен брой Pt атоми във вътрешността на едностранна въглеродна нанотръба с киралност (20, 0).

На фиг. 3.24 са показани структурите в основно състояние на платинени клъстери, съдържащи от 8 до 13 атома. Координатите са взети от базата данни с геометрии на основните състояния на платинени Сутон–Чен клъстери с малки размери на университета в Кеймбридж [24]. На фиг. 3.25 е показана типична геометрия на положението на клъстер във вътрешността на въглеродна нанотръба с киралност (20, 0).

Изследвана е геометрията на адсорбция на наноклъстери от различен брой платинени атоми във вътрешността на перфектна нанотръба. За всеки от видовете клъстери съществуват множество положения на устойчиво равновесие, поради което за намиране на най-оптималното от тях са проведени множество структурни оптимизации при различни случайни първоначални ориентации на клъстера. Получените резултати са показани в таблица 3.13.

Разлики в енергията на адсорбция се дължат на съществено различните геометрии на основните състояния на различните клъстери. Pt_9 , Pt_{11} и Pt_{12} притежават “остра” асиметрична геометрия, докато Pt_{13} е с икосаедрична симетрия. Съизмеримостта на клъстерната геометрия с разположението на адсорбционните центрове определя и



Фигура 3.23: Срез на потенциалната енергетична повърхност на взаимодействие между Pt атом и въглеродна нанотръба с киралност $(10,0)$ в близост до мястото на 3DB дефект. Енергията е в eV.

способността на даден клъстер да бъде адсорбиран.

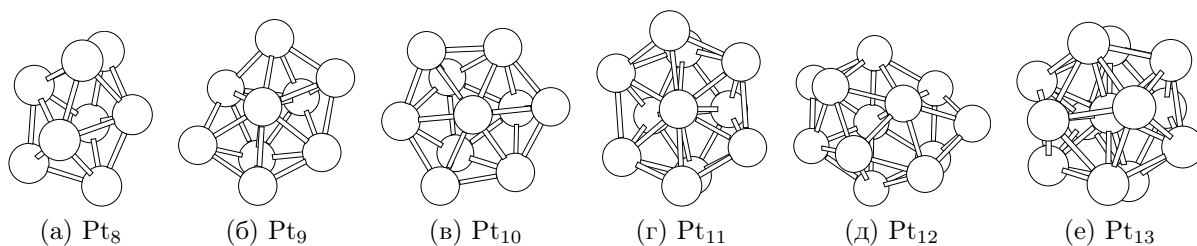
Наличието на 3DB дефект променя енергията на адсорбция, както е показано в таблица 3.14. Най-силно наличието на дефектната област се “усеща” от клъстера Pt_8 , а най-слабо – от двата представителя с C_{2v} симетрия: Pt_9 и Pt_{11} .

3.1 Обобщение на резултатите

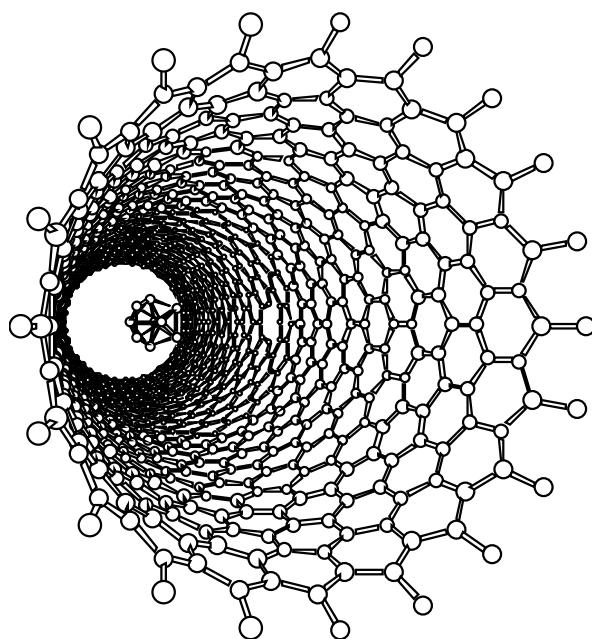
Изследването на индивидуални едностенни въглеродни нанотръби с числени методи позволява да бъде направена качествена оценка на познанията ни за потенциалите на

брой атоми	8	9	10	11	12	13
E_{ads} (eV)	-2.09	-2.48	-2.46	-2.67	-2.91	-2.47
ΔE_{ads} (eV)	-0.22	-0.01	-0.08	-0.02	-0.13	-0.12

Таблица 3.14: Енергия на адсорбция на клъстери от различен брой Pt атоми върху 3DB дефект във вътрешността на едностенна въглеродна нанотръба с киралност $(20,0)$ и разлика в енергията на адсорбция спрямо перфектна нанотръба.



Фигура 3.24: Форма на основното състояние на наноклъстери от различен брой Pt атоми.



Фигура 3.25: Pt₉ клъстер във вътрешността на дефектна (20, 0) нанотръба (перспективна проекция).

взаимодействие в квазидвумерни системи, каквито са нанотръбите, в сравнение с експерименталните данни. Направените изчисления с метода на молекулната динамика за тръби с 5% дефекти показват добро съгласуване с експерименталните стойности, което е указание за това, че моделът, който е направен и потенциалът на Бренер, който е приложен, са адекватни за описанието им.

Прилагането на различни числени методи (молекулна динамика и теория на функционала на плътността) за един и същ обект (едностенна въглеродна нанотръба с ваканционни дефекти) дава указания за тяхната приложимост и чувствителност към различни характеристики. Установено е, че квантовите пресмятания с обобщената градиентна апроксимация предсказват реструктуриране на ваканцията в 5–1DB дефект, докато методът на ограничената динамика не показва това, когато изходната позиция е оптимизирана перфектна структура, от която в следствие е изваден единичен

атом. При структурната оптимизация с периодични гранични условия са варирани и размерите на суперклетката, тъй като ваканционните дефекти предизвикват деформация в геометрията на тръбата и промяна в дължината на тръбата, поради промяна в разстоянията между всички атоми, както и усукване на тръбата.

При опъване и усукване на тръби се наблюдава фазов преход към пластично състояние на тръбата, преди да се скъсат отделни връзки между атомите с последващото им “изпарение”. Визуализацията на траекториите от молекулната динамика показва отделяне на атомни клъстери (“изстрелване”), като такова е демонстрирано и за случая на идеални тръби от М. Хухтала и съавтори [25].

Най-интересният и важен резултат е, че ваканциите променят ширината на забранената зона по подобие на внедрени атоми – донори или акцептори (легиране). Това позволява да се предложим използването на дефектни тръби в електронни схеми, тъй като прецизното контролирано създаване на дефекти е възможно. Изследване на въглеродни нанотръби във външни електрични полета демонстрира ориентационна зависимост на прехода от полупроводник към метална проводимост, като преходът настъпва при по-ниски стойности на приложеното поле ($\approx 30\%$ по-ниска), когато посоката му е по диаметъра на тръбата, преминаващ през средата на ваканционния дефект. Създаден е модел, който обяснява това явление с различната промяна на нивата от зонната структура на нанотръбата, когато е приложено външното поле.

Дефектите–ваканции в едностенните въглеродни нанотръби взаимодействат, което е обяснено с деформацията, която те индуцират в кристалната структура на нанотръбата. Деформацията променя равновесното положение на двусвързания въглероден атом в 5–1DB дефекта, а от там и взаимодействието му със съседните атоми. Повишаването на концентрацията на дефектите води до разширяване на дълбоките нива и до свиване на ширината на забранената зона.

Адсорбцията на метални атоми във вътрешността на едностенна зиг-заг въглеродна нанотръба при ниски температури може да бъде в няколко различни режима: добре локализирана, “канализирана” между съседните пръстени и случайна (дифузионна), като 3DB ваканционните дефекти действат подобно на разсейващи центрове поради специфичната промяна в релефа на потенциалната енергетична повърхност.

Приноси в дисертацията

1. Създаден е модел на дефектни въглеродни нанотръби, който е в основата на разработения код за симулация с метода на класическата молекулна динамика; в последствие кодът е паралелизиран. (Приложение Б илюстрира създадените алгоритми и код.)
2. Теоретично е демонстрирано, че в перфектни едностенни въглеродни нанотръби могат да се формират дефекти-ваканции посредством прилагане на механично напрежение върху тях. Установено е, че стойностите на напрежението, необходимо за формиране на ваканциите, са с 30–50% по-високи от експерименталните стойности, поради това, че потенциалът на Бренер генерира тръби, които са с много голяма якост, [A2, A3, C2].
3. Теоретично е демонстрирано, че наличието на дефектите-ваканции в кристалната структура на едностенни въглеродни нанотръби води до намаляване на тяхната механична здравина. Наличието на 5% ваканции в нанотръба с киралност $(10, 0)$ дава теоретична стойност на модула на Юнг от 1.192 ТПа, което се съгласува с експерименталните наблюдения, [A1, C2].
4. Ширината на забранената зона на въглеродна нанотръба с киралност $(10, 0)$ и единична ваканция, 0.19 eV, се променя в зависимост от посоката на вектора на интензитета на външното електрично поле, приложено към тръбата по следния начин: ако ваканцията е по посока $+x$, то поле с интензитет 0.38 V/\AA , приложено в посока $+x$ предизвиква нарастване на ширината до 0.37 eV, а ако полето е в посока $-x$, ширината намалява до 0.05 eV, т.е. тръбата става полуметална. Този резултат, получен с изчисления от теорията на функционала на електронната плътност (програма CASTEP с обобщена градиентна апроксимация) е особено важен за конструиране на електронни устройства, в които преходът полупроводник-проводник може да се контролира чрез концентрация на дефектите и посоката на приложеното поле; ширината на зоната не се променя, ако полето е приложено в посока $+y$, [A3, A7, C2].
5. Преходът от полупроводящо към полуметално състояние на въглеродна нанотръба с киралност $(10, 0)$ с една ваканция на 80 атома, която концентрация съответства на експериментално получената [2], има сложна зависимост от посоката и интензитета на приложеното външно електрично поле. Следните резултати са получени с теорията на функционала на електронната плътност: ширината на забранената зона на дефектната тръба може отначало да нараства с увеличаване на интензитета на полето, а след това да намалява, или да запази първоначалната си стойност, след което се реализира преход полупроводник-проводник. Критичните стойности на полето за осъществяване на прехода са различни за различните посоки, [A3, A7, C2].

6. Взаимодействието между дефекти-ваканции е далекодействащо в кресловидни нанотръби и се отразява върху нивото на Ферми, както и в структурата на зоната. В тръбите от тип “зиг-заг”, взаимодействието между дефектите е късодействащо и има малко влияние върху колективните свойства. Това са резултати, които получихме от теорията на функционала на електронната плътност, [A7].
7. Внимателният анализ на локалната структура на дефекти от тип 5-1DB при различна плътност на моноваканциите показва, че размерите на 5-1DB се свиват с нарастване на плътността на дефектите. Това свиване предизвиква издаване на двусвързания въглероден атом навън от стената на нанотръбата. Същият ефект се наблюдава и в симулациите с класическа молекулна динамика, където се обяснява със свойствата на потенциала на Бренер, при който по-големите ъгли между връзките на двусвързания атом минимизират енергията, [A7].
8. Адсорбцията на единични Pt атоми не е непременно върху ваканциите според изчисленията с молекулна динамика. Поради слабото взаимодействие между Pt и C атоми, физисорбцията се конкурира с дифузията и Pt често следва хаотична траектория. Клъстери от Pt атоми със специален брой атоми (8) се залавят от ваканциите поради особената си геометрична форма, [A5, B3].

Статии и доклади, включени в дисертацията**Доклади с пълен текст в реферирани сборници**

- A1 A. Proykova and H. Iliev, *Simulated Stress and Stretch of SWCNT*, in “Proceedings of SIMS 2004”, eds. Brian Elmegaard, Jon Sporrying, Kenny Erleben, Kim Sorensen, pp. 273–279 (Copenhagen, 2004) ISBN 87-7475-316 9
- A2 H. Iliev, A. Proykova, *Mechanically Induced Defects in Single-Wall Carbon Nanotubes*, in “Meetings in Physics @ University of Sofia”, ed. A. Proykova, v.5, pp. 87–91 (Heron Press Science Series, Sofia 2004) ISBN 954-580-166-2
- A3 H. Iliev, A. Proykova and Feng Yin-Li, *Carbon nanotubes with vacancies under external mechanical stress and electric field*, in “Carbon Nanotubes”, proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Carbon Nanotubes, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, eds. V. Popov, Ph. Lambin, v. 222, p. 213 (Springer, 2006) ISBN 1-4020-4572-7
- A4 H.S. Iliev, F.Y. Li, H.F. Lu, A. Proykova, *Modulation of band-structure of defective single-wall carbon nanotubes under a transverse electric field*, CP899, American Institute of Physics, p. 718 (2007) ISBN 978-0-7354-0404-5/07
- A5 H. Iliev, A. Proykova, *The useful defects in carbon nanotubes: from order to chaos*, in “Meetings in Physics @ University of Sofia”, ed. A. Proykova, v.8, pp. 11–15 (Heron Press Science Series, Sofia 2007) ISBN 978-954-580-244-7
- A6 *Nanometrology*, eds. W. Lojkowski, R. Turan, A. Proykova, A. Daniszewska, Nanoforum, (2006)
<http://nanoforum.org/>
- A7 A. Proykova, H. Iliev, F.Y. Li, *Useful Vacancies in Single Wall Carbon Nanotubes*, ECST (2008)
<http://arxiv.org/abs/0807.1999>
- A8 H. Iliev and A. Proykova, *Defect-defect interaction and its influence on the adsorption of metal atoms and transition metal nanoclusters*, (prepared for publication in EPJ D)

Публикувани резюмета на конференции

- B1 H. Iliev, A. Proykova, *Temperature dependence of sorption rates of assorted molecules on carbon nanotubes*, TNT-2003, 15–19 Sept 2003, Salamanca, Spain.
- B2 H.S. Iliev, F.Y. Li, H.F. Lu, A. Proykova, *Modulation of band-structure of defective single-wall carbon nanotubes under a transverse electric field*, BPU6, 22–26 August 2006, Istanbul, Turkey

- B3 H. Iliev, M. Vachovski and A. Proykova, *Adsorption of Pt clusters in defective single wall carbon nanotubes*, 9th Workshop Nanoscience and Nanotechnology, 28–30 November 2007, Sofia, Bulgaria
- B4 A. Proykova, H. Iliev, F.Y. Li, *Useful Vacancies in Single Wall Carbon Nanotubes*, 213th ECS Meeting, section “H4 Carbon Nanotubes and Nanostructures: Applications and Devices”, 12–22 May 2008, Phoenix, AZ, USA

Представени резултати на международни конференции лично от дисертанта

- C1 *Simulated Stress and Stretch of SWCNT*, SIMS 2004, 23–24 September 2004, Copenhagen, Denmark
- C2 *Defected carbon nanotubes and their properties*, NATO Advanced Study Institute on Carbon Nanotubes, 23 May 2005, Sozopol, Bulgaria
- C3 *Structural stability of defected carbon nanotubes under mechanical load*, International Humboldt Conference “Challenges to the Science in South East European Countries before Their EU Membership”, 14–16 October 2005, Sofia, Bulgaria
- C4 *Modulation of band-structure of defective single-wall carbon nanotubes under a transverse electric field*, BPU6, 22–26 August 2006, Istanbul, Turkey
- C5 *Adsorption of Pt clusters in defective single wall carbon nanotubes*, 9th Workshop Nanoscience and Nanotechnology, 28–30 November 2007, Sofia, Bulgaria

Благодарности

Като автор на този труд искам да изкажа своите специални благодарности на научната ми ръководителка доц. д.фз.н. Ана Пройкова за интересната тема, плодотворните дискусии и непрекъснатата и многостранна подкрепа по време на цялото следване. Изказвам също така искрени благодарности на всички мои колеги от група “Монте Карло”, които подкрепиха морално и материално завършването на този дисертационен труд и по-специално на ст.ас. д-р Стоян Писов и на г-н Мартин Вачовски, който научи FORTRAN само за да напише процедурата за изчисляване на потенциала на Сутон и Чен.

Дължа специални благодарности на финансиращите организации: на национален Фонд “Научни Изследвания” за договор У-Ф-03/2003 и договор ВУ-И-205/2006 (супер-компютър *Physon*); на фонд “Научни Изследвания” към СУ; на НАТО за подкрепата при участието в *NATO Advanced Study Institute*; на проект “Nanoforum” от Петата рамкова програма (FP5) на ЕС; на програмите на ЕС TRACS (договор HPRI-CT-1999-00026) и HPC-Euroпа (договор RII3-CT-2003-506079).

Искам да изкажа специални благодарности и към целия екип на Edinburgh Parallel Computing Centre, работещ по програмите на ЕК TRACS и HPC-Euroпа, в частност към програмният координатор Catherine Inglis и контактните лица Joahim Hein и Andrew Turner, които направиха протичането на двата ми престоая там възможно най-гладко.

The author acknowledges the support from the European Commission through grant number HPRI-CT-1999-00026 (the TRACS programme at EPCC, University of Edinburgh).

This work was carried out under the HPC-EUROPA project (RII3-CT-2003-506079), with the support of the European Community - Research Infrastructure Action under the FP6 “Structuring the European Research Area” Programme.

Исползвана литература

- [1] B. G. Demczyk *et al.*, Mat. Sci. and Eng. A **334**, 173 (2002).
- [2] Y. Fan, B. Goldsmith, and P. Collins, Nature Materials **4**, 906 (2005).
- [3] A. Stafiej and K. Pyrzynska, Sep. Pur. Tech. **58**, 49 (2007).
- [4] B. H. Hong *et al.*, Proceedings of the National Academy of Science of USA **102**, 14155 (2005).
- [5] D. W. Brenner, Phys. Rev. B **42**, 9458 (1990).
- [6] T. Liu and X. Wang, Phys. Lett. A. **365**, 144 (2007).
- [7] F. Ding, Phys. Rev. B **72**, 245409 (2005).
- [8] M. Griebel, S. Knapek, and G. Zumbusch, *Numerical Simulation in Molecular Dynamics*, Vol. 5 of *Texts in Computational Science and Engineering* (Springer, Berlin/Heidelberg, 2007).
- [9] A. Krishnan *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 14013 (1998).
- [10] M.-F. Yu *et al.*, Science **287**, 637 (2000).
- [11] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, Science **277**, 1971 (1997).
- [12] R. Gao *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 622 (2000).
- [13] J.-C. Charlier, T. W. Ebbesen, and P. Lambin, Phys. Rev. B **53**, 11108 (1996).
- [14] CASTEP, <http://www.castep.org/>, 2008.
- [15] J. Perdew *et al.*, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [16] J. A. White and D. M. Bird, Phys. Rev. B **50**, 4954 (1994).
- [17] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [18] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and G. Dekker, Nature **393**, 49 (1998).

-
- [19] R. Martel *et al.*, Appl. Phys. Lett. **73**, 2447 (1998).
- [20] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [21] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [22] A. P. Sutton and J. Chen, Phil. Mag. Lett. **61**, 139 (1990).
- [23] D. L. Freeman and J. D. Doll, J. Chem. Phys. **82**, 462 (1985).
- [24] D. J. Wales *et al.*, <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html>.
- [25] M. Huhtala, A. Kuronen, and K. Kaski, Comp. Phys. Comm. **147**, 91 (2002).