Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиотехники и электродинамики

Нанодетектор терагерцовых волн на базе углеродной нанотрубки и фуллеренов СЗб и С80 АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ студентки 2 курса 242 группы по направлению подготовки 011800 (03.04.03) «Радиофизика» физического факультета

Аль Салихи Хинд

Научный руководитель

к.ф.-м.н., ассистент

В.В. Шунаев

Зав. кафедрой д.ф.-м.н., профессор

_____О.Е. Глухова

Саратов 2017

Актуальность темы

область последней неизведанной Терагерцовая (ТГц) считается областью электромагнитного спектра. В последние 20 лет в исследованиях терагерцовых систем произошла революция: передовые исследования новых материалов, в частности, углеродных нанообъектов, обеспечили появление новых источников ТГц-излучения, а также продемонстрировали возможность их коммерческого приложения [1, 2, 3]. Среди примеров значимых достижений - ТГц-доменная микроскопия, ТГЦ-рисование и высокомощное терагерцовое излучение с помощью нелинейных эффектов. Существующие ныне методы детектирования ТГЦ излучения на базе углеродных наноструктур болометрический метод и метод плазмонного резонанса – имеют ряд недостатков: наличие дополнительного детектирующего элемента и узкий рабочий диапазон. В связи с этим перед исследователями остро встает вопрос поиска способов детектирования терагерцового излучения.

Совместные теоретические и экспериментальные исследования ученых Саратовского государственного университета И университета Аальто разработке (Финляндия) привели к нового физического принципа детектирования электромагнитных волн терагерцового диапазона [4]. В основе этого принципа лежит эффект изменения электропроводности замкнутой углеродной нанотрубки сложной формы, заполненной свободным заряженным C_{60} . Было установлено, фуллереном ЧТО под действием падающего электромагнитного излучения и в результате перемещения свободного фуллерена С₆₀ на углеродную нанотрубку перетекает заряд, который может фиксироваться внешним устройством.

Вместе с тем, снимки атомно-силовой микроскопии показывают, что в результате синтеза таких структур в полости углеродной нанотрубки могут появляться не только фуллерены C_{60} , но и другие, а именно, C_{36} и C_{80} . Данные фуллерены будут иметь другие собственные частоты колебания, находиться в других потенциальных ямах, для управления их поведения потребуются другие мощности электромагнитных волн, а значит и параметры разработанного

2

детектора изменятся. Целью данной работы является разработка теоретической модели терагерцового нанодетектора на базе функционализированной углеродной нанотрубки, заполненной фуллеренами C₃₆ и C₈₀.

Методы исследования

Метод молекулярной динамики позволяет находить координаты системы взаимодействующих атомов или частиц в каждый момент времени моделирования. На каждом шаге интегрирования численно решаются классические уравнения движения:

– это масса *і*-й частицы; – сила, действующая на атом *i*, которая где находится как градиент полной энергии , где представляет полный набор 3N атомных координат. Полная энергия системы как при ЭТОМ может находиться c помощью эмпирических, так И неэмпирических методов.

Методы REBO (reactive empirical bond order, потенциал порядка связи) – (аналитических) ЭТО класс эмпирических межатомных потенциалов, используемых в молекулярной динамике. К его разновидностям относят потенциалы Терсоффа, EDIP, Финнис-Синклера, ReaxFF и Бреннера [5]. Эти потенциалы имеют преимущество перед обычными молекулярномеханическими силовыми полями, поскольку позволяют описывать различные типы связи атома, а значит корректно описывать химические реакции. Потенциалы были разработаны независимо друг от друга, но разделяют общую идею: величина химической связи зависит от окружения атома, включая число связей и их длины. Такой подход основан на теории порядка связи Линуса Полинга.

Согласно методу REBO, потенциалов порядка связи полная энергия системы описывается как сумма трех терм:

(2)

3

В рамках метода DFT [6] полная энергия системы может быть записана в виде:

(3)

где Т – кинетическая энергия, – энергия внешнего взаимодействия (включающее электрон-ионное), – энергия электрон-электронного взаимодействия, – энергия ион-ионного взаимодействия. В рамках теории DFT полная энергия является функционалом электронной плотности *n*(*r*), и для системы Кона

Результаты

Учеными университета Аальто было показано, что что под действием высокой температуры и в результате химических реакций в углеродной нанотрубке происходит полимеризации фуллеренов (рис. 1) [4]. На основе этих данных научной группой профессора Глуховой был разработана модель терагерцового нанодетектора. Структурно она представляет собой нанотрубку (10, 10), содержащую тример фуллерена С₆₀, контактирующего со стенками трубки при помощи ковалентных связей (рис. 2). Между цепочками из трех фуллеренов внутри нанотрубки находится свободный фуллерен С₆₀ (выделен красным цветом), который может нести положительный заряд и перемещаться. Под действием терагерцового электромагнитного излучения свободный фуллерен покидает потенциальную яму, приближается к стенкам углеродной нанотрубки. С трубки на фуллерен перетекает заряд, который фиксируется внешним устройством (рис. 3). Однако известно, что в результате синтеза таких структур в полости углеродной нанотрубки могут появляться не только фуллерены С60, но и другие, а именно, С₃₆ и С₈₀. Поэтому целью работы является разработка теоретической модели терагерцового нанодетектора на базе функционализированной углеродной нанотрубки, заполненной фуллеренами С₃₆ и С₈₀. В работе решены следующие задачи: расчет энтальпии реакции образования, построение энергетического профиля ван-дер-ваальсова взаимодействия, вычисление собственной частоты колебания фуллеренов С₃₆ и С₈₀, расчет перетекания заряда с фуллеренов С₃₆ и С₈₀ на трубку



Рис. 1. Углеродные нанотрубки, функционализированные фуллеренами: экспериментальное изображение АСМ



Рис. 2. Атомистическая модель элементарной ячейки функционализированной углеродной нанотрубки



Рис. 3. Схематичное изображение терагерцового нанодетектора на базе функционализированной углеродной нанотрубки.

3.1. Расчет энергетических параметров функционализированной УНТ с инкапсулированными фуллеренами С₃₆ и С₈₀.

Энтальпия реакции рассматриваемых структур рассчитывалась по следующей формуле:

$$E_{ent} = \frac{E(\text{УНТ} + \text{тример} + Cx) - E(\text{УНТ}) - E(\text{тример}) - E(Cx)}{\text{количество атомов}}$$
(4)

где *E* – энергия рассматриваемых объектов, рассчитанная методом REBO. Значения полученных энтальпий реакций представлены в таблице 1. Как видно из последней строчки таблицы, данные структуры имеют отрицательную энтальпию реакцию (-0.013 и -0.014 эВ/атом), что говорит об их термодинамической стабильности. Следовательно, такие структуры могут быть синтезированы на практике.

На следующем этапе нами был построен энергетический профиль вандер-ваальсова взаимодействия фуллеренов C_{36} и C_{80} с трубкой, найдены глубина потенциальной ямы и высота барьера. Полученные результаты представлены на в Таблице 2. Как видно из таблицы, фуллерен C_{80} находится в яме с большим потенциалом (-2.37 эВ), наименьшую глубину потецииальной ямы имеет фуллерен C_{36} . Следовательно, для выхода фуллерена C_{80} понадобится приложения большей энергии, чем для остальных фуллеренов.

Таблица 1. Энтальпии реакции для гибридных структур C₃₆@УНТ и C₈₀@УНТ. Все значения в эВ.

	Для С36	Для С80	
E(VHT)	-9017,23		
Е(тример)	-1277,73		
E(C)	-587,5	-246,24	
E(VHT+mpumep+Cx)	-10901,2	-10561,3	
Количество атомов	1376	1420	
E _{ent}	-0.013	-0.014	

Таблица 2. Сравнительная характеристика энергетических профилей взаимодействия фуллеренов C₃₆, C₆₀ и C₈₀ со стенками функционализированной УНТ. Данные для фуллерена C₆₀ взять из работы [58].

	Глубина потенциальной ямы, эВ	Высота потенциального барьера, эВ
C ₃₆	-1.11	0.15
C ₆₀	-1.82	0.17
C ₈₀	-2.37	0.37

3.2. Расчет собственных частот колебания и перетекания заряда.

Очевидно, что чем ближе фуллерен приблизится к стенкам УНТ, тем больший заряд он сможет на себя принять. Известно, что минимальное расстояние, при котором между стенками УНТ и фуллерена C_{36} и C_{80} , не будет образовываться химическая связь, равно 1.6 Å. Для того, чтобы приблизиться к стенкам на такое расстояние, центр масс фуллерена C_{36} должен сместиться на расстояние 2.1 Å поперек оси трубки, а фуллерен C_{80} – на расстояние 1 Å. Для этого фуллерены должны были покинуть потенциальные ямы.

Ha первом этапе предполагалось высвободить фуллерен ИЗ потенциальной ямы с помощью приложения температуры. Для проверки данной гипотезы было проведено несколько численных экспериментов в молекулярной динамике при температурах 25, 77 и 300 К. Температура 77К соответствует стандартной температуре синтеза углеродных наностручков, 300К – комнатной температуре, а 25К соответствует минимальной температуре, при которой возможно движение атомов рассматриваемой структуры. Время моделирования составило 1 нс. На рис. 4 показана зависимость координаты Х центра масс фуллеренов С₃₆ и С₈₀, направленной поперек оси трубки, с течением времени. Мы приводим лишь такие графики для температуры 300 К, при приложении остальных температур хаотичный характер колебаний сохраняется, а амплитуда колебаний уменьшается. Как видно из рисунка, амплитуда колебания фуллерена C₃₆ не превышает 0.04 Å, а фуллерена C₈₀ – 0.02 Å. Значит приложения одной лишь температуры недостаточно для того, чтобы фуллерены покинули потенциальные ямы и сблизились с трубкой на достаточное расстояние. Тогда было предложено помимо температуры приложить еще и внешнее электромагнитное поле с большей частотой. При этом необходимо, чтобы частота приложенного поля совпадала с собственной частотой фуллеренов – тогда произойдет резонанс и амплитуда колебания фуллеренов будет наибольшей.



Рис. 4. Изменения Х-координаты центра масс фуллеренов при температуре 300 К с течением времени: а) для фуллерена С₃₆; б) для фуллерена С₈₀.

Для того чтобы определить собственную частоту колебаний фуллерена при различных температурах, результаты расчета траектории центра масс C₆₀ подвергались обработке с помощью алгоритма быстрого преобразования Фурье (FFT), которое ставит в соответствие каждой функции действительного переменного x(t) ее спектр, или фурье-образ y(w). С помощью данного преобразования нам удалось определить чувствительность исследуемого объекта к той или иной частоте (рис. 5). Как видно из рис. 14a, собственная частота фуллерена C₃₆ внутри УНТ при температуре 25 К равна 0.3226 ТГц, при температуре 77 К – 0.3257 ТГц, при температуре 300 К – 0.3236 ТГц. Из рис. 146 следует, что собственная частота фуллерена C₃₆ внутри УНТ при температуре 25 К равна 0.3366 ТГц, при температуре 77 К – 0.3346 ТГц, при температуре 300 К – 0.3286 ТГц.

Графики зависимости координаты Х фуллеренов С₃₆ и С₈₀ от времени под действием внешнего электромагнитного поля представлены на рисунке 6. был Вектор напряженности поля направлен поперек оси трубки И соответствовал координате Х. Частота излучения равнялась собственной частоте фуллерена. Как видно из рис. 6, амплитуда колебаний центра масс фуллеренов увеличивалась с ростом мощности поля. Для того, чтобы фуллерен C36 приблизился к стенкам УНТ на расстояние 1.6 Å, понадобилась мощность поля 112 мкВт, а для фуллерена С₈₀ – поле мощностью 296 мкВт. На последнем этапе исследования нами был рассчитано перетекание заряда по Малликену со стенки УНТ на фуллерены C₃₆ и C₈₀ на при сближении на расстояние на 1.6 Å. Данные представлены на рис. 6 и 7. Как видно из рисунков, на фуллерен С₃₆ перетекает заряд величины 0.14 е, в то время как на фуллерен С₈₀ перетекает заряд 0.41 e. Сравнительная характеристика параметров УHТ. функционализированной различными фуллеренами, представлена в таблице 3. Как видно из таблицы, среди всех рассмотренных фуллеренов С₈₀ может принять на себя наибольший заряд. Однако для управления его движением, необходимо поле большей мощности. Обратная ситуация с фуллереном С₃₆.



Рис. 5. Результаты Фурье-преобразования х-координаты центра масс фуллерена с течением времени моделирования: а) для фуллерена С₃₆; б) для фуллерена С₈₀.



Б

Рис. 6. Смещение координаты X центров масс фуллеренов под действием падающей электромагнитной волны с течением времени: а) для фуллерена C₃₆; б) для фуллерена C₈₀.



Полный заряд на фуллерене: -0.14е

Рис. 15. Перетекание заряда со стенки нанотрубки на фуллерен С₃₆ при сближении на расстояние 0.16 нм



Полный заряд на фуллерене: -0.41 е

Рис. 7. Перетекание заряда со стенки нанотрубки на фуллерен С₈₀ при сближении на расстояние 0.16 нм

Таблица 3. Сравнительная характеристика параметров УНТ, функционализированной различными фуллеренами

	C36	C60	C80
Мощность ЭМВ, необходимой			
для сближения фуллерена с	112	212	296
УНТ на 1.6 Å, мкВт			
Величина заряда, который			
перетекает с УНТ на фуллерен	0.14	0.36	0.41
(в долях электрона по	0,14	0,30	0,41
Малликену)			

Выводы и научная новизна

Таким образом, в работе была разработана теоретическая модель терагерцового нанодетектора на базе функционализированной углеродной нанотрубки, заполненной фуллеренами С₃₆ и С₈₀. Научная новизна работы заключается в следующем:

 впервые были рассчитаны энтальпии реакции образования УНТ, функционализированной тримером фуллеренов C₆₀ и фуллеренами C₃₆ и C₈₀.
Показано, что такие структуры являются термодинамически стабильными;

2. впервые построен энергетический профиль ван-дер-ваальсова взаимодействия фуллеренов С₃₆ и С₈₀ с функционализированной УНТ. Показано, что для выхода фуллерена С₃₆ из потенциальной ямы требуется меньшая энергия;

 впервые вычислена собственная частота колебания фуллеренов С₃₆ и С₈₀ внутри функционализированной УНТ в зависимости от температуры;

4. впервые рассчитан заряд, который перетекает с фуллеренов C_{36} и C_{80} на функционализированную УНТ в зависимости от расстояния.

Список используемой литературы

1. G. Chattopadhyay, "Submillimeter?wave coherent and incoherent sensors for space applications," in Sensors. Advancements in Modeling, Design Issues, Fabrication and Practical Applications, pp. 387–414, edited by S.C. Mukhopadhyay and R.Y.M. Huang, Springer, New York, 2008.

2. J. Cumings and A. Zettl. Low-Friction Nanoscale Linear Bearing Realized from Multiwall Carbon Nanotubes. Science New Series, Vol. 289, No. 5479, 2000, pp. 602-604

3. D. Dragoman and M. Dragoman, "Terahertz fields and applications", Prog. Quant. Electron. 28, 1–66 (2004).

4. M Slepchenkov., O. Glukhova O et al., Giga- and terahertz-range nanoemitter based on peapod structure // Nano Research. – 2015. – Vol 8 (8) – P. 2595

5. Brenner D.W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. // Physical Review B. – 1990. – Vol. 42. – P. 9458.