

Molekuláris mechanikai szimulációk szén nanocső Y-elágazásokon

Pataki Tamás

Szent István Egyetem, 2103 Gödöllő, Páter K. u. 1.,
pataki.tamas@gek.szie.hu

Absztrakt

Szén nanocső Y-elágazások jelentősége két nagyon fontos tulajdonság miatt kiemelkedő: Mivel a szén nanocső Y-elágazások 3 csatlakozó csőágból állnak, ezért alkalmas ipari technológia megtalálása után a molekuláris félvezető technika alapvető elemei lehetnek. A szakirodalom szerint már bizonyított, hogy szén nanoszerkezetek esetében a molekuláris méretű tranzisztorok Y-elágazásokból készülhetnek.

A szén nanocsövek az extrém magas szilárdságukat a különösen erős kovalens kötésekkel rendelkező graféntól öröklik. Az extrém magas szilárdság azonban csak tengelyirányban adódik. A szén nanocső elágazások lehetnek azok a szerkezetek, amelyekből felépülő hálózatokban az extrém magas szilárdság a tér több irányában is detektálható.

Ebben a munkában az utóbbi lehetőséget, a szén nanocső Y-elágazások mechanikai tulajdonságainak vizsgálatát tűztem ki célul. Különböző szerkezetű Y-elágazások húzásszimulációit végeztem el. Azt találtam, hogy a szerkezet topológiája meghatározza a tönkremenetelt, és a tönkremenetel szempontjából kritikus helyek a hétszög gyűrűk közvetlen környezetében adódnak.

Kulcsszavak: szén nanocső Y-elágazás, molekuláris mechanika, tönkremenetel, topológia

1. Bevezetés

A szén nanocső elágazások elektromos viselkedése rendkívül nagy érdeklődést vált ki a nanoanyagok kutatásában. A kitüntetett érdeklődés nem véletlen, hiszen pl. egy cikkcakk és egy karosszék típusú szén nanocsőből álló csatlakozás (könyök) egy nemlineáris karakterisztikával rendelkező egyenirányító diódként viselkedik [1]. Különböző Y-elágazások áram-feszültség karakterisztikáit mérték [2-3] és számították [4-6]. A félvezető technika nanoelektronikai alkalmazásai számára az első fontos kutatási eredmény szerint léteznek olyan Y-elágazások, amelyek aszimmetrikus áram-feszültség karakterisztikával rendelkeznek [3]. Nagyon sok kutató keresi a megoldást, hogyan lehet szén nanocső Y-elágazást tranzisztorként, vagy tranzisztor részeként használni [7-13]. Intenzív törekvés folyik szén nanocső Y-elágazások célzott előállítására [14-19], ezt a törekvést elméleti szimulációkkal is motiválják [20-22].

A szén nanocsövek mechanikai tulajdonságai közül az extrém nagy szilárdság váltotta ki a legnagyobb érdeklődést. Szén nanocső Y-elágazásokat polimer kompozitokban erősítő

adalékként alkalmaztak [23]. A szén nanocsövek szakítószilárdságának közvetlen mérésel történő meghatározását elvégezték többfalú szén nanocsöveken (MWCNT) [24-25] és egyfalú szén nanocső (SWCNT) kötegeken [26]. Egyedi készülékben, vagy két atomi erő mikroszkóp tő közé rögzítették a mintákat, amelyek közül az egyik erőmérő szenzorként is szolgált. A húzás folyamatát pásztázó elektronmikroszkóppal rögzítették. Az említett néhány kísérletre elmondhatjuk, hogy ma még rendkívül körülményes és költséges mérésekről van szó, csak egyszerű szén nanoszerkezeteken végeztek ilyen méréseket, továbbá a mérések és így az eredmények pontossága nem teljesen tisztázott.

Az egyenes szén nanocsövek szakítószilárdságának elméleti úton történő meghatározásához molekuláris mechanikai módszereket használnak. Ezeknek az alapja az, hogy az atomok közötti kötőerőket a kémiai kötések leíró energetikai potenciálfüggvények gradienséből lehet számítani. A legtöbb ilyen számításnál az empirikus Brenner-potenciált [27] alkalmazták [28-32].

A Brenner-potenciál empirikus formula, de a kísérletekhez való illesztés csak az egyensúlyi helyzet közvetlen környezetében oldották meg. A húzásszimulációk során, terhelt szerkezeteknél az atomi erő függvénynek az egyensúlyi helyzettől távolabbi szakaszaira is szükség van. Itt azonban a kísérleti adatokhoz való illesztés ma még csak nagyságrendileg megoldható [33].

2. Molekuláris mechanikai algoritmus

Mint általában az energetikai potenciálfüggvényeknél szokásos, a Brenner-formulákban [27] is a vonzó (V_A) és a taszító (V_R) hatásoknak megfelelő tagok eredőjeként adódik a potenciálfüggvény (V_{ij}) az i -edik és a j -edik közvetlenül szomszédos atompárra:

$$V_{ij}(r_{ij}) = V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_A(r_{ij}) \quad (1)$$

ahol r_{ij} az i -edik és a j -edik atom közötti távolság, \bar{B}_{ij} a kötőszögek és a második koordinációs szféra figyelembe vételére szolgáló tényező. A taszító és a vonzó tagokat a következő kifejezések írják le:

$$V_R = \frac{D_e}{S-1} e^{-\sqrt{2S}\beta(r_{ij}-R)} f_{ij}(r_{ij}) \quad (2)$$

$$V_A = \frac{D_e S}{S-1} e^{-\sqrt{2/S}\beta(r_{ij}-R)} f_{ij}(r_{ij}) \quad (3)$$

A vonzó és taszító tagokat leíró (2) és (3) formulákban szereplő paraméterek: D_e , S , β és R anyagra vonatkozó állandók, vagy fizikai állandók.

Az $f_{ij}(r_{ij})$ függvénynek az eredeti Brenner-formulákban az volt a szerepe, hogy a kölcsönhatásokat egy adott hatósugáron belülre korlátozza. A módosított formulákban azonban korrekciós függvényként használták az egyenes szén nanocső szakítóvizsgálatok kísérleti eredményeihez való illesztéshez [33]:

$$f_{ij}(r) = \begin{cases} f_1(r), & R_1 \leq r \leq R_T \\ f_2(r), & R_T < r \leq R_2 \end{cases} \quad (4)$$

ahol R_T az inflexiós pont helye R_1 és R_2 között ($r=R_{ij}$).

A két különböző intervallumban definiált $f_1(r)$ és $f_2(r)$ függvény egy negyedfokú és harmadfokú polinom:

$$f_1(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3 + a_4 r^4 \quad (5)$$

$$f_2(r) = b_0 + b_1 r + b_2 r^2 + b_3 r^3 \quad (6)$$

A polinomok együtthatóit rekurzív formulákkal adják meg:

$$b_3 = \frac{f_T}{2(R_2 - R_T)^3} \quad (7)$$

$$a_4 = \frac{3f_T - 3 + 6b_3(R_2 - R_T)^2(R_T - R_1)}{(R_T - R_1)^4} \quad (8)$$

$$a_3 = \frac{4a_4[R_T^3 - R_1^3 - 3R_T^2(R_T - R_1)] + 3b_3(R_2 - R_T)^2 + d}{3(R_T - R_1)^2} \quad (9)$$

$$b_2 = -3b_3 R_T \quad (10)$$

$$a_2 = -3a_3 R_T - 6a_4 R_T^2 \quad (11)$$

$$a_1 = d - 2a_2 R_1 - 3a_3 R_1^2 - 4a_4 R_1^3 \quad (12)$$

$$b_1 = d - 2b_2 R_2 - 3b_3 R_2^2 \quad (13)$$

$$a_0 = 1 - a_1 R_1 - a_2 R_1^2 - a_3 R_1^3 - a_4 R_1^4 \quad (14)$$

$$b_0 = -b_1 R_2 - b_2 R_2^2 - a_3 R_2^3 \quad (15)$$

A polinomok együtthatóiban f_T a korrekciós függvény inflexiós pontjában a függvény értéke.

Az (1) kifejezésben B_{ij} az a tényező, amelynek segítségével figyelembe vesszük nemcsak az i -edik és a j -edik atomokból álló atompárt, hanem ezeknek a közvetlen szomszédjait, valamint a kötésszögeket:

$$B_{ij} = \left[1 + \sum_{k(\neq i, j)} G(\theta_{ijk}) f_{ik}(r_{ik}) \right]^{-\delta} \quad (16)$$

ahol:

- az összegzést az i -edik és a j -edik atomok közvetlen szomszédjaira kell elvégezni,
- θ_{ijk} az i -edik és j -edik atomok közötti kötés, valamint az i -edik és k -edik atomok közötti kötés szöge,
- $G(\theta_{ijk})$ a következő összefüggéssel adott:

$$G(\Theta_{ijk}) = a_0 \left[1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \Theta_{ijk})^2} \right] \quad (17)$$

A (16) és a (17) összefüggések szintén tartalmaznak állandókat: δ , a_0 , c_0 és d_0 , amelyeknek megválasztása Brenner táblázataiból lehetséges [27].

Végül, mivel az i -edik és a j -edik atomnak a lokális környezete különbözhet, ezek átlagaként kalkulált korrekciós tényezőt javasol Brenner az (1) formulához:

$$\bar{B}_{ij} = (B_{ij} + B_{ji})/2 \quad (18)$$

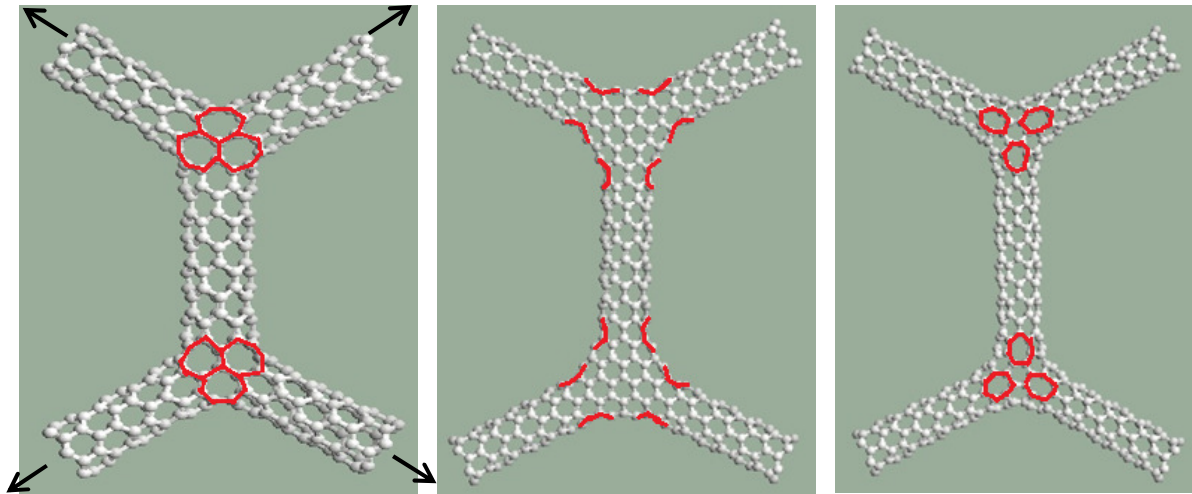
Az $f_{ij}(r_{ij})$ korrekciós függvényben szereplő R_T és f_T változók tehát szabad paraméterek, amelyeknek definiálásával az volt a cél, hogy mérési eredményekhez lehessen illeszteni az energetikai potenciálfüggvény gradiensét, azaz az atomi erő függvényt. A bevezetésben említett okok miatt azonban ma még az illesztés nem végezhető el teljesen korrekt módon. Annak ellenére azonban, hogy az atomi erő függvény ma még csak nagyságrendileg pontosan ismert, reálisan vizsgálható adott szén nanoszerkezet tönkremenetelének folyamata, a gyenge helyek meghatározása, amelyet korábbi munkában mutattunk meg [34].

A molekuláris mechanikai algoritmusban tehát a Brenner-potenciál gradiensét választottam az atomi erőfüggvény leírására. Y-elágazásokat húztam a csövek tengelyeinek irányában, mindhárom ágat egyidejűleg, azonos mértékben nyújtottam. A nyújtást nagyon kis lépésekben végeztem (0.01Å), majd minden kicsiny nyújtás után egyensúlyi helyzetet számoltam a (relaxáltattam a szerkezetet). A nyújtás során alkalmasan választott lépéseknél meghatároztam a nyújtáshoz szükséges erőt, atomi erők vektoriális összegeként. A Brenner-potenciálnál a következő paraméterekkel számoltam: $D_e=0,9612\text{nN}\cdot\text{nm}$, $S=1,22$, $\beta=21\text{nm}^{-1}$, $R=0,139$, $\delta=0,5$, $a_0=0,00020813$, $c_0=330$, $d_0=3,5$, $R_1=0,145\text{nm}$, $R_2=0,2\text{nm}$. $R_T=1,7$, $f_T=0,437$.

3. Szén nanocső Y-elágazások húzásszimulációi

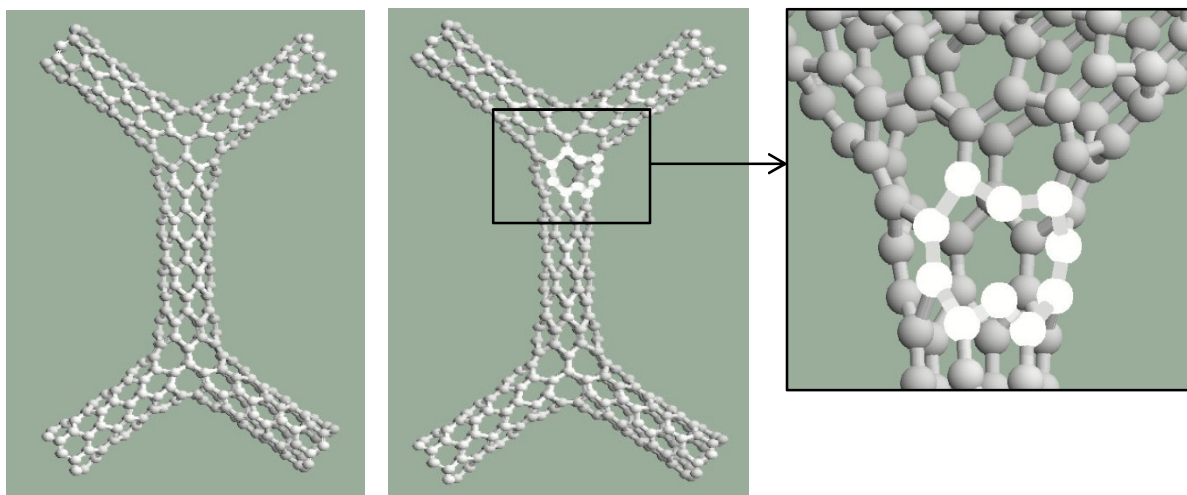
Az 1. ábrán mutatom a húzásszimulációhoz választott szerkezeteket. Mindhárom szerkezet azonos átmérőjű, (6,0) kiralitású, cikkcakk típusú szén nanocsövekből áll. A csövek szerkezete a hatszöges méhsejt-mintázatnak felel meg, mint a grafén esetében. A csatlakozásnál, a csomópontokban az Euler-törvénynek megfelelően, szükségszerűen 3 db hétszög-pár is található (az 1. ábrán ezeket piros színnel kiemelttem), ezek jelenlétében tudnak kialakulni a csomópont környezetében jellemző nyeregfelületek. A modellek szerkesztésénél szándékosan jártam el úgy, hogy a hétszög-párok mindhárom modellnél másképpen helyezkedjenek el.

A szerkezetek húzását a csövek tengelyének irányában végeztem, az „A” jelű elágazásnál fekete nyíllal jelöltem ezeket az irányokat. A csövek végén található külső atomgyűrűket használtam a befogáshoz.



1. ábra: A választott Y-elágazásokban a hétszög-párok különböző módon helyezkednek el

Az „A” jelű elágazás húzásának folyamatából mutatok néhány pillanatfelvételt a 2. ábrán. A húzásszimuláció szerint a szerkezet egyenletesen deformálódik közel 25% nyúlásig. Ekkor szakad át az első kötés. A jobboldali ábrán a kinagyított részleten fehér színnel emeltem ki azt a helyet, ahol az első kötés átszakadt. Ez a kötés az egyik hétszöggyűrű közvetlen szomszédságában lévő kötés. A szerkezet leggyengébb helye tehát a hétszöggyűrűk közvetlen szomszédságában található.



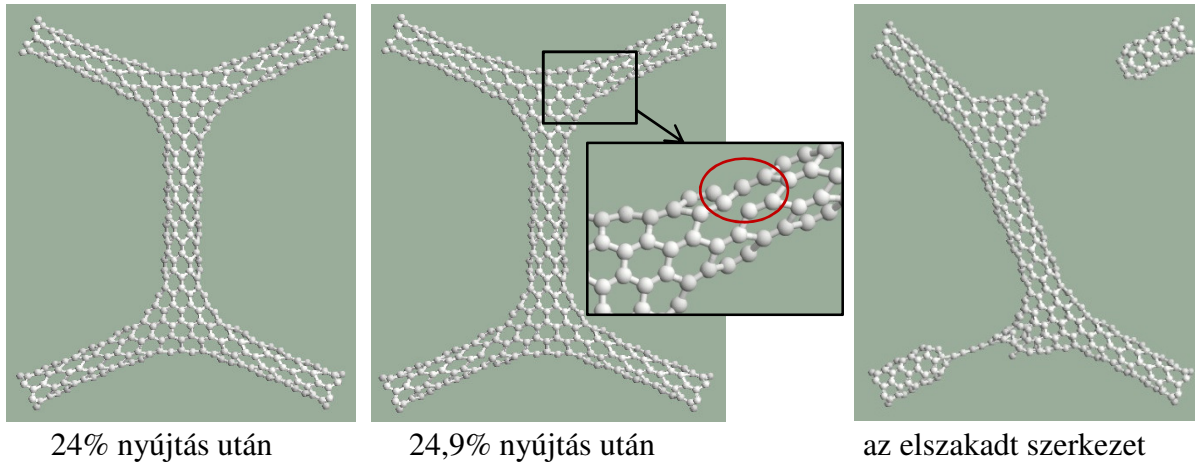
20% nyújtás után

25% nyújtás után

2. ábra: Pillanatfelvételek az „A” jelű Y-elágazás húzásából

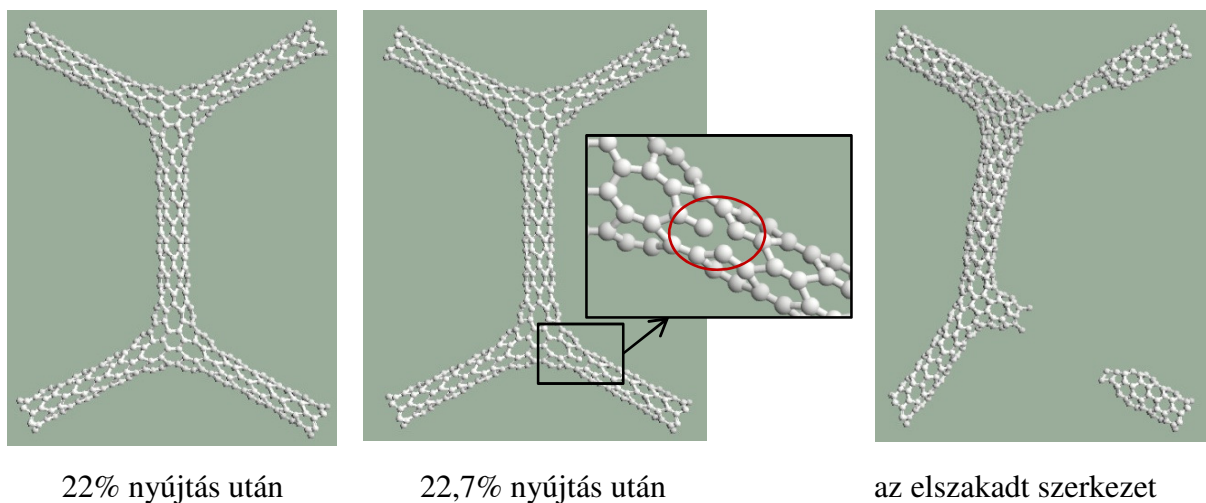
A „B” jelű elágazás húzásának folyamatából mutatok néhány pillanatfelvételt a 3. ábrán. A húzásszimuláció szerint a szerkezet egyenletesen deformálódik közel 25% nyúlásig. Ekkor

szakad át az első kötés. A középső ábrán a kinagyított részleten piros körrel emeltem ki azt a helyet, ahol az első kötés átszakadt. Most is az egyik hétszöggyűrű szomszédságában lévő kötés szakad át először. A szerkezet leggyengébb helye tehát itt is a hétszöggyűrűk szomszédságában található.



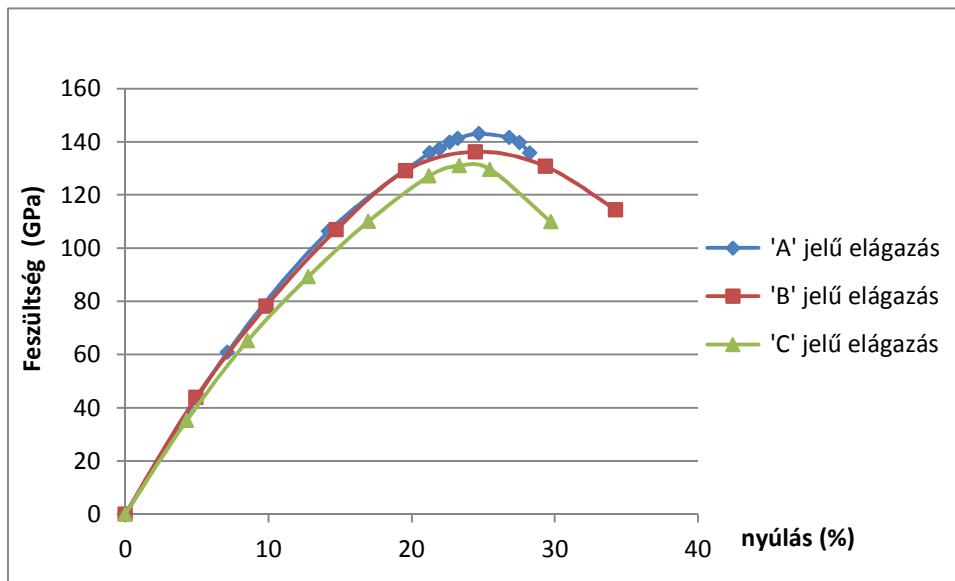
3. ábra: Pillanatfelvételek a „B” jelű Y-elágazás húzásából

Végül a „C” jelű elágazás húzásának folyamatából mutatok néhány pillanatfelvételt a 4. ábrán. A húzásszimuláció szerint a szerkezet egyenletesen deformálódik kb. 22,7% nyúlásig. Ekkor szakad át az első kötés. A középső ábrán a kinagyított részleten piros körrel emeltem ki azt a helyet, ahol az első kötés átszakadt. Az egyik hétszöggyűrű szomszédságában lévő kötés szakad át először. A szerkezet leggyengébb helye tehát itt is a hétszöggyűrűk szomszédságában található.



4. ábra: Pillanatfelvételek a „C” jelű Y-elágazás húzásából

Végül az 5. ábrán mutatom a húzásszimulációkhoz számított szakító diagramokat. A számszerű értékek csak nagyságrendileg tekinthetők pontosnak, mivel az atomi erőfüggvény egyensúlyi helytől távol eső szakaszának kísérleti eredményhez való illesztése ma még csak nagyságrendileg megoldott. A diagramok alkalmasak azonban a szerkezetek viselkedésének összehasonlítására a húzás folyamatában. Az összehasonlítás szerint: a maximális erő és a nyúlás értékeiben nincs számottevő különbség a három szerkezet viselkedésében.



5. ábra: Szakítódiagramok

Konklúzió

Szén nanocső Y-elágazások húzásszimulációi szerint a topológiailag eltérő csomópontokkal rendelkező szerkezetek mechanikai szilárdság és nyúlás szempontjából hasonlóan viselkednek. A szerkezetek leggyengébb helyét, a tönkremenetel kiinduló pontját a topológia meghatározza: a hétszöggyűrűk környezetében, az egyenes nanocsövek felőli oldalon várható a tönkremenetel.

Köszönetnyilvánítás

A kutatás a "Járműipari anyagfejlesztések" című TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0029 azonosító számú projekt támogatásával valósult meg.

Hivatkozások

- [1] Yao Z, Postma HWCh, Balents L, Dekker C., *Nature* 402 (1999) 273-276
 [2] Papadopoulos C, Rakitin A, Li J, Vedenev A.S, Xu J.M., *Phys. Rev. Letters* 85 (2000) 3476

- [3] Bandaru PR, Daraio C, Jin S, Rao AM., *Nature Materials* 4 (2005) 663-666
- [4] Andriotis A.N, Menon M, Srivastava D, Chernozatonskii L., *Phys. Rev. B* 65 (2002) 165416
- [5] Andriotis A.N, Menon M, Srivastava D, Chernozatonskii L., *Phys. Rev. Letters* 87 (2001) 066802-1
- [6] Latgé A, Grimm D, Venezuela P. *J. of Molecular Catalysis* 228 (2005) 125-130.
- [7] Park J, Daraio C, Jin S, and Bandaru PR, Gaillard J and Rao AM., *Applied Physics Letters* 88 (2006) 243113
- [8] Kim DH, Huang J, Rao BK, et al., *J. of Applied Physics* 99 (2006) 056106
- [9] Chernozatonskii LA, Artyukhov VI, Sorokin PB., *Phys. Rev. B* 74 (2006) 045402
- [10] Kim DH, Huang J, Rao BK, Choi WB., *IEEE Transactions on Nanotechnology* 5 (2006) 731-736
- [11] Kim DH, Huang J, Shin HK, Roy S, Choi W., *Nanoletters* 6 (2006) 2821-2825
- [12] Andriotis AN, Menon M., *Applied Physics Letters* 89 (2006) 132116
- [13] Choi WB, Kim DH, Choi YC, Huang J., *Journal of Materials* 59 (2007) 44-49
- [14] Heyning OT, Bernier P, Glerup M., *Chemical Physics Letters* 409 (2005) 43-47
- [15] Choi YC, Choi WB., *Carbon* 43 (2005) 2737-2741
- [16] AuBuchon JF, Chen LH, Daraio C, Jin SH., *Nanoletters* 6 (2006) 324-328
- [17] Yao ZY, Zhu X, Li XX, et al., *Carbon* 45 (2007) 1566-1570
- [18] Xue BC, Cai WS, Shao XG., *Progress in Chemistry* 20 (2008) 1501-1508
- [19] Fu D, Zeng X, Zou J, Quian H, Li X, Xiong X., *Materials Chemistry and Physics* 118 (2009) 501-505
- [20] Terrones M, Banhart F, Grobert N, Charlier J-C, Terrones H, Ajayan PM., *Phys. Rev. Letters* 89 (2002) 075505-1
- [21] Ponomareva I, Chernozatonskii LA, Andriotis AN, Menon M., *New Journal of Physics* 5 (2003) 119.1-119.12.
- [22] Zsoldos I., *Journal of Geometrical Physics* 61 (2010) 37-45
- [23] Gutkin MY, Ovid'ko IA., *Scripta Materialia* 61 (2009) 1149-1152
- [24] Demczyk B.G., Wang Y.M., Cumings J., Hetman M., Han W., Zettl A., Ritchie R.O., *Mater. Sci. and Eng. A* 334 (2002) 173-178
- [25] Yu M.F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.E., Ruoff R.S., *Science* 287 (2000) 637-640
- [26] Yu M.F., Files B.S., Arepalli S., Ruoff R., *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 5552-5555
- [27] Brenner D.W., *Phys. Rev. B* 42:9458-9471, 1990.
- [28] Belytschko T, Xiao S.P., Schatz G.C., Ruoff R., *Phys. Rev. B* 65:235430-1-8, 2002.
- [29] Mylvaganam K., Zhang L.C., *Carbon* 42:2025-2032, 2004.
- [30] Duan W.H., Wang Q., Liew K.M., He X.Q., *Carbon* 45:1769-1776, 2007.
- [31] Fu C.X., Chen Y.F., Jiao J.W., *Sci. in China E* 50:7-17, 2008.
- [32] Agrawal P.M., Sudalayandi B.S., Raff L.M., Komanduri R., *Comput. Mater. Sci.* 41:450-456, 2008.
- [33] Zsoldos I., László I., *Carbon* 4(7):1327-1334, 2009.
- [34] Pataki T., Zsoldos I., *IOP Conference Series: Materials Science And Engineering*, 47: *Paper 012035.*, 2013.