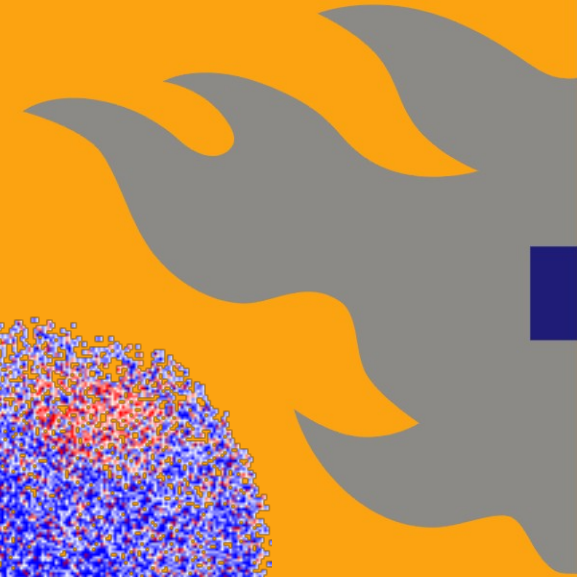
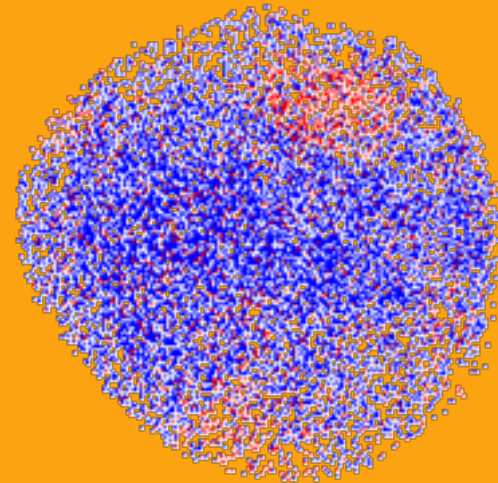




HELSINGIN YLIOPISTO  
HELSINGFORS UNIVERSITET  
UNIVERSITY OF HELSINKI

# 530117 MATERIALFYSIK VT 2014

## 3. Materials struktur 3.5 Nanomaterials struktur





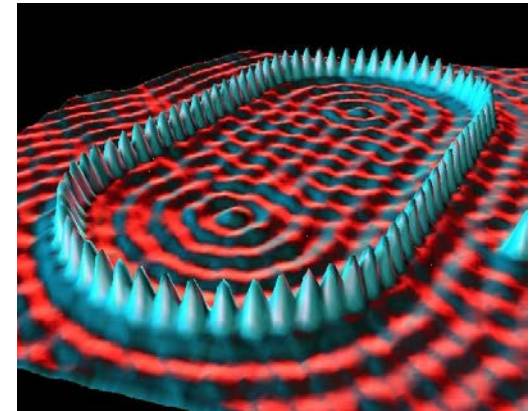
## Definition på nanomaterial

- Material som är i storleksordningen 1 – 100 nm *åtminstone i en dimension*. Objekten är **väl kontrollerade** i detta storleksområde vad gäller tillverkning, modifikation eller analys.
  - Dessutom brukar man oftast införa ett nyhetskriterium för att skilja nanomaterial från t.ex. vanliga molekyler
  - T.ex. ” forskningen/materialen har en **grundläggande nyhetsaspekt** vad gäller materialet självt, dess analysmetoder eller den vetenskapliga frågeställning”

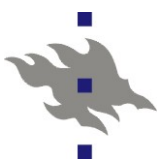


## Nanomaterials typer

- Man talar om 2D, 1D och 0D-nanostrukturer beroende på hur många dimensioner är i nanometerskalan
  - 2D-nanostruktur: **tunn film** eller **kvantbrunn**
  - 1D-nanostruktur: **nanotråd** eller **kvanttråd**
  - 0D-nanostruktur: **nanopartikel** eller **kvantpunkt**
- Kvant-benämningarna kommer av att elektronerna kan ofta anses infångade i nano-dimensionerna, varmed kvantmekaniska egenskaper som avviker från det normala bli synliga

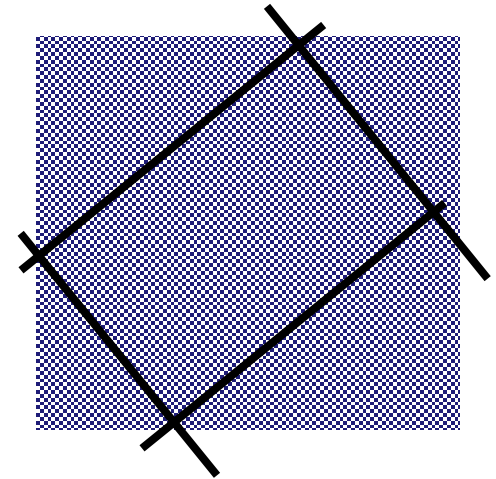


[“Quantum corral”, IBM]



# Nanomaterials struktur: konventionell vs. avvikande

- Om man tänker på en nanostruktur, är den naturliga gissningen på dess atomära struktur att den är samma som strukturen i bulkmaterialet
  - Formellt kan man tänka sig att man enbart skär ut en bit av bulkmaterialet i nanoskala
- Ofta är strukturen faktiskt just denna
  - Men vilken skärningsriktningarna är, har då betydelse p.g.a. ytenergin
- Och vissa nanomaterial har strukturer som helt avviker från dem i sina bulkmotsvarigheter





# Rollen av ytenergi

- En av orsakerna till att nanomaterial beter sig olika från bulkmaterial är att en enorm andel av atomerna är på ytan

- Atomboll

- Hur stor del av atomerna i en boll är på ytan?
- Vi vet att ett atomlager är ungefär  $t = 2 \text{ \AA}$  tjockt
- Volymen av ytatomena:

$$V_{yta} = 4 \pi r^2 t$$

- Hela bollens volym:

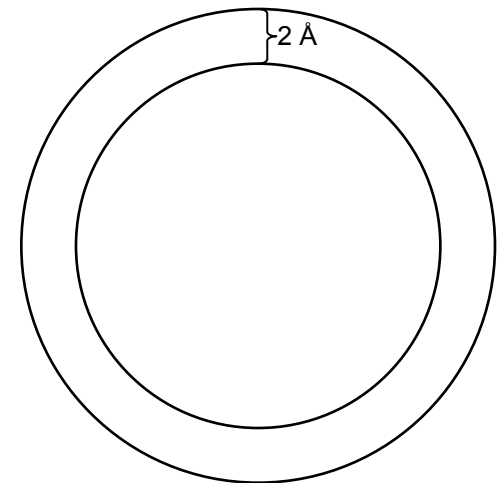
$$V_{boll} = \frac{4 \pi r^3}{3}$$

- Förhållandet, alltså fraktionen ytatomer:

$$V_{yta} / V_{boll} = 3 t / r$$

- Betrakta nu olika värden på  $r$ :

- Makroboll:  $r = 1 \text{ m} \Rightarrow 3 t / r = 6 \cdot 10^{-10}$
- Mikroboll:  $r = 1 \text{ } \mu\text{m} \Rightarrow 3 t / r = 6 \cdot 10^{-4}$
- Nanoboll:  $r = 1 \text{ nm} \Rightarrow 3 t / r = 0.6 !!$





## Rollen av ytenergi

- Detta leder till att även om nanopartiklar har samma kristallstruktur som i bulkfas, tenderar de att ha vissa geometriska former som dikteras av ytegenskaperna
- Den totala energin för en atomär struktur kan skrivas

$$E_{TOT}(r^*) = E_{bindningar}(r^*) + E_{yta}(r^*) + E_{spänning}(r^*) + E_{elektronisk}(r^*)$$

där  $r^*$  är något effektivt mått för strukturen

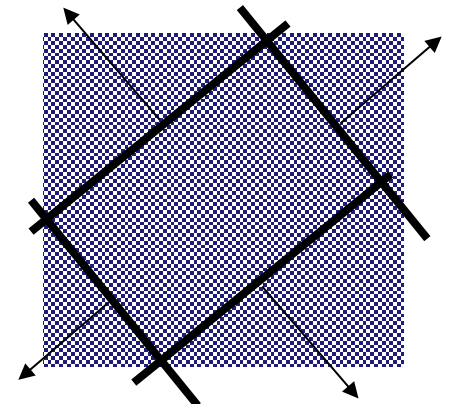
- I bulksystem i jämvikt är yttermerna betydelselösa och spänningstermen noll, och det elektroniska bidraget är samma för alla atomer, så strukturen bestäms av bindningsegenskaper såsom tidigare beskrivits
- I nanomaterial kan alla övriga termer bli betydelsefulla!

## Rollen av ytenergi

- Vi ser först på ytenergins roll

$$E_{TOT}(r^*) = E_{bindningar}(r^*) + E_{yta}(r^*)$$

- Bindningsenergin är per definition samma för ett visst antal atomer  $N$  för en viss kristallstruktur
- Men ytenergin  $\varepsilon$  beror på i vilken riktning en kristall skärs:  $\varepsilon = \varepsilon_{hkl}$ 
  - Bond counting-argumentet förklaras
- Men alla skärningar i ekvivalenta kristallriktningar  $\langle hkl \rangle$  har samma energi per area  $A$ 
  - Alltså kan ytenergin skrivas som



$$E_{yta}(r^*) = \sum_{i_{hkl}=1}^{N_{\text{självständiga } hkl}} A_{hkl} \varepsilon_{hkl}$$



## Rollen av ytenergi

- Minimienenergistrukturen för en nanokluster med  $N$  atomer kan då bestämmas genom att söka minimienergin av ytenergierna för olika variabla areor  $A_{hkl}$  under villkoret att volymen hålls konstant

$$\min \left( \sum_{i_{hkl}=1}^{N_{\text{självständiga } hkl}} A_{hkl} \varepsilon_{hkl} \right)$$

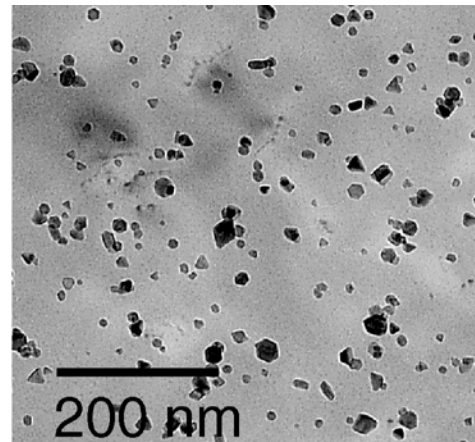
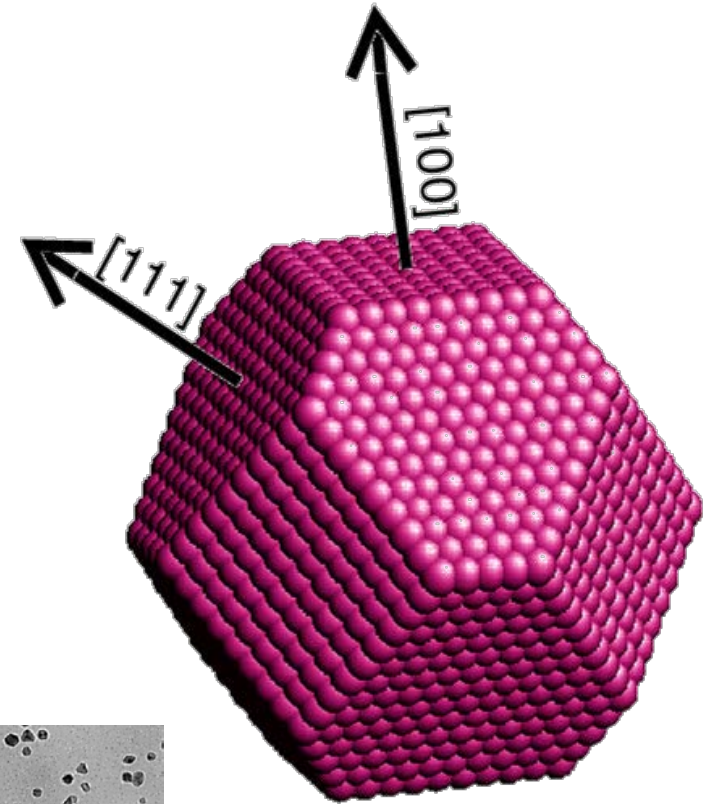
- T.ex. i FCC-material är ytorna med den lägsta energin i allmänhet 111 och 100 (i denna ordning)
- Det är helt möjligt att skära en FCC-kristall bara längs med 111-riktningar
  - Men då blir ytarean  $A_{111}$  hög
- Genom att skära en FCC-kristall längs med både 111 och 100-riktningar, kommer man fram till en avskärd ("truncated") oktaeder-form (också känd som Wulff'-polyeder): 8 111 och 6 100-ytor, nära sfäriskt: nästan minimal total  $A$ , bara 111 och 100-ytor





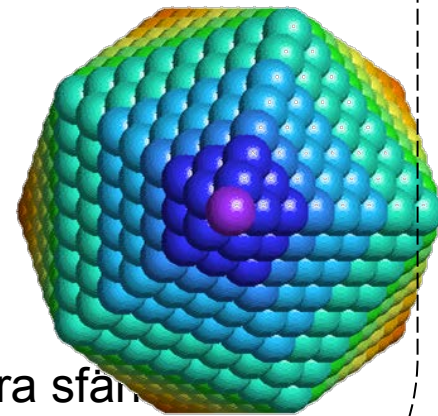
## Avskärd oktaeder

- Denna struktur är en av de vanliga strukturerna som observeras för nanoklustrar av FCC-material
- Dessutom visar det sig att en del material som i bulk har andra strukturer, i nanoform blir FCC!
  - Exempel: Co
  - När de sedan blir FCC, kan de ha t.ex. just den avskärda oktaederstrukturen



## Avvikande strukturer

- Men som sagt behöver inte nanoklustrar ha alls samma struktur som motsvarande bulkfas
- Ett viktigt exempel är den s.k. Mackay-ikosaedern som ofta observeras, men inte kan erhållas med att skära av ett enskild block ur en FCC-kristall
- Istället kan det förstås som strukturen som erhålls om man skär ut 20 identiska tetraeder-pyramider längs med 111-ytor från en FCC-kristall
- Dessa 20 pyramider kan fogas ihop så att en 111-yta är alltid utåt
  - Detta formar en regelbunden ikosaeder
  - Alla yttre ytor är nu 111, och totala formen är nära sfäriskdenna struktur har låg energi

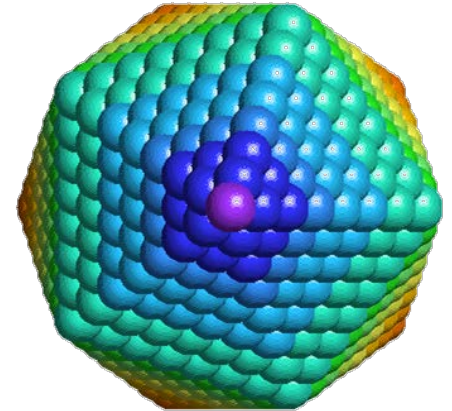


# Ikosaedern

- Men denna konstruktion har ett problem: tetraederna passar egentligen inte perfekt ihop, utan det blir en liten missanpassning mellan dem
  - Bindningarna har icke-ideal längd
  - Med andra ord är klustern under spänningen
- Dessutom bryts kristallstrukturen där tetraederna möts
  - Vid gränssnittet förekommer alltid en s.k. tvillingskorngrän (twin grain boundary)
  - Strukturen kallas också på engelska “multiply twinned icosahedron”
- Den totala energin har nu fyra termer:

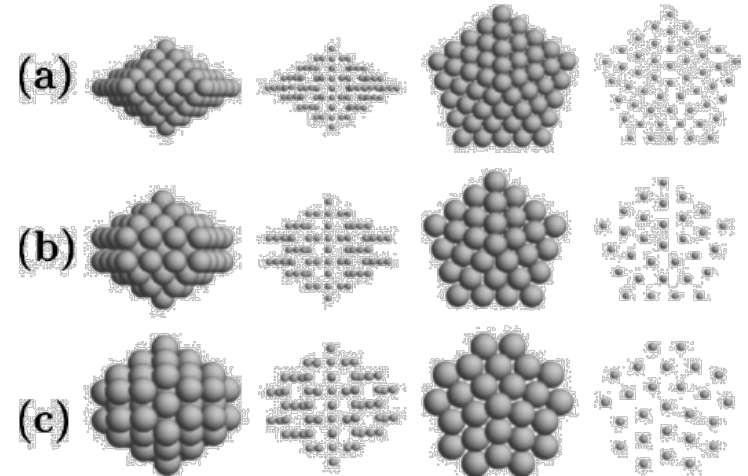
$$E_{TOT}(r^*) = E_{kohesion}(r^*) + E_{yta}(r^*) + E_{spänning}(r^*) + E_{korngrän}(r^*)$$

- Spänningstermen ökar starkt med klusterstorlek för att missanpassningen ökar med klusterstorleken



# Dekaedern

- En ytterligare klass av ickeenhetskristallina strukturer är de dekaedriska
- Dessa kan formas med att kombinera 5 tetraedrar så att utåt syns 10 111-ytor
- Men om man gör detta direkt är strukturen långt från sfärisk
  - En lösning till detta är den s.k. Marks-dekaedern där en del atomer tagits bort från de yttersta kanterna
  - Detta leder till en defektenergi som höjer energin ovanom den för ikosaedern för de minsta klustrarna
  - Å andra sidan ökar spänningsenergin mindre med storleken  
=> Det kan finnas ett intermediärt område där dekaedern är grundstillståndet



## Verklig Marks-dekaeder

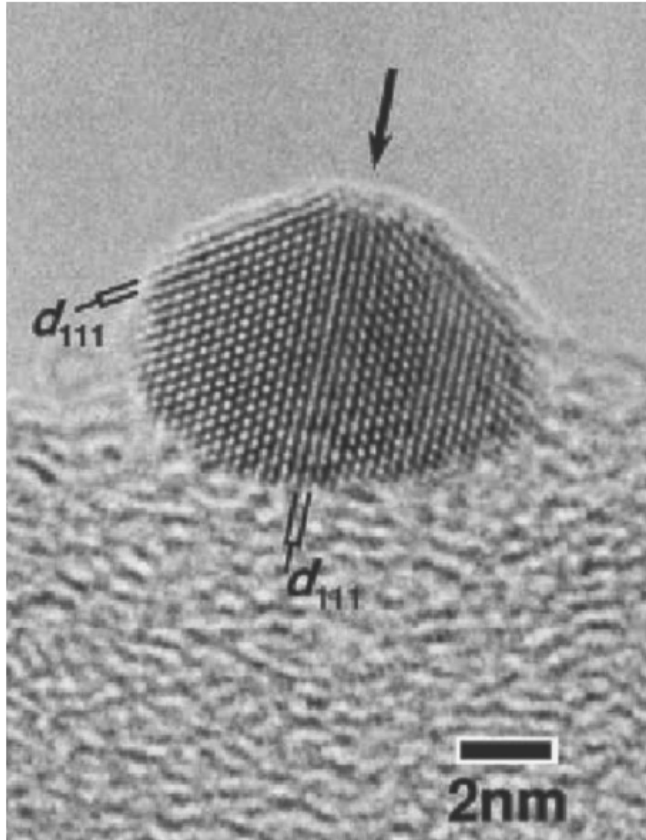
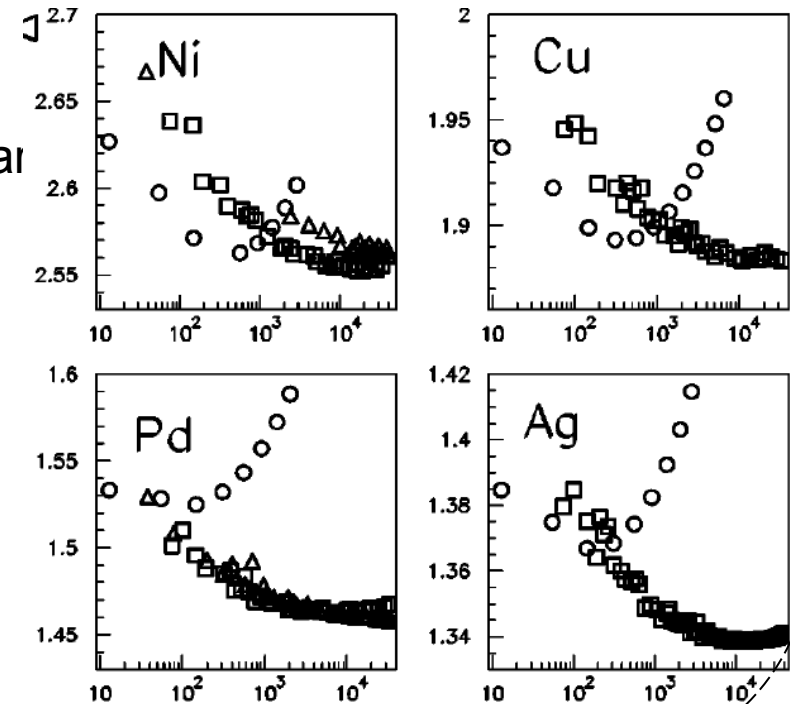


FIG. 2. High-resolution electron microscopy image of a  $8.6 \times 6.3\text{-nm}^2$  truncated decahedral gold particle deposited on amorphous carbon. The particle was produced in an inert-gas aggregation experiment and then deposited and observed. Adapted from Koga and Sugawara, 2003.

# Stukturen som funktion av storlek

- Enligt argumenten ovan kunde man vänta sig att med den effektiva radien har FCC-klustrar formen ikosaeder -> avskuren dekaeder -> avskuren oktaeder
- Detta har observerats i simuleringar
  - Cirklar ikosaedrar
  - Trianglar avskurna oktaedrar
  - Kvadrater avskurna dekaedrar
- Också experimentellt!
  - T.ex. för Ar övergång vid 750 atomer





## Mycket små nanoklustrar

- För de allra minsta nanoklustrarna tar de kemiska bindningarnas hybridisering över, och allt det tidigare nämnda blir irrelevant
- Exempel: former av Au-nanoklustrar

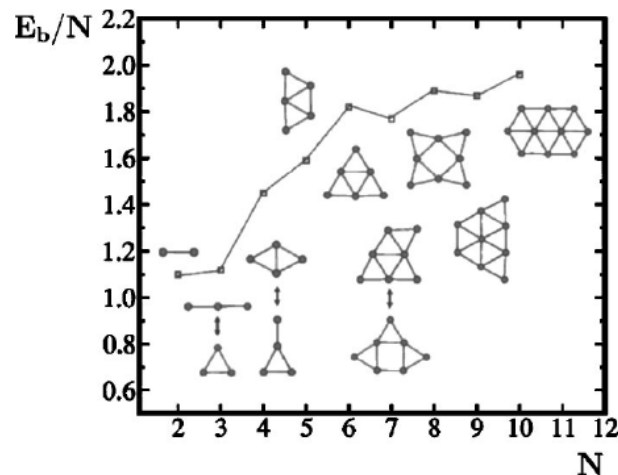
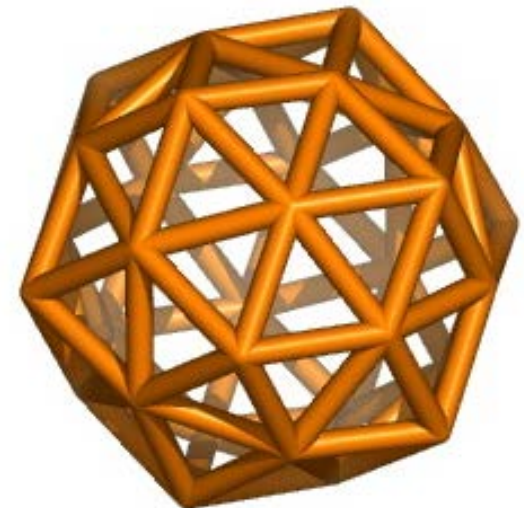


FIG. 12. Lowest-energy isomers of Au clusters according to Bonacić-Koutecký *et al.* (2002). All clusters are planar up to  $N=10$  at least. The binding energy per atom  $E_b/N$  (in eV) is also shown. For isomers with energy difference smaller than 0.1 eV, both competing structures are shown (see sizes 3, 4, and 7). From Bonacić-Koutecký *et al.*, 2002.

**Au<sub>32</sub>**



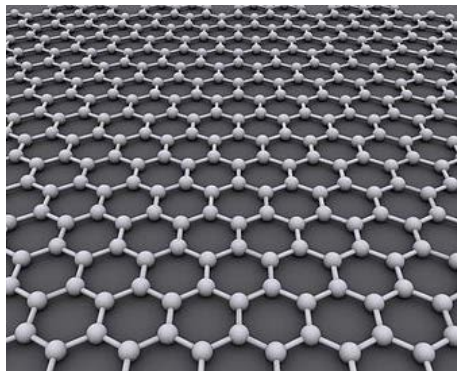
[M. Johansson and P. Pyykkö]



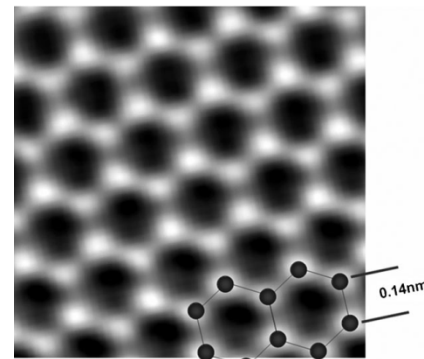
# Kolnanomaterial: Grafen (grafin)

- Repetition från kapitel 3.3:
- Ett specialfall av grafit-strukturen är ett enda isolerat grafenlager (engelska “graphene”, på svenska antingen grafen eller grafen)
  - Dessa kunde isoleras först år 2004, och är nu ett mycket hett forskningsämne
- De flesta andra kolnanomaterial kan förstås baserat på grafen

Datorgenererad bild



Experimentell bild



[Dato et al., Chem. Commun., 2009, 6095 – 6097]

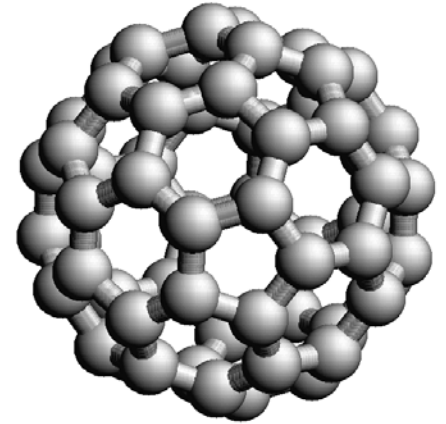
[Bilder ur wikipedia: graphene]





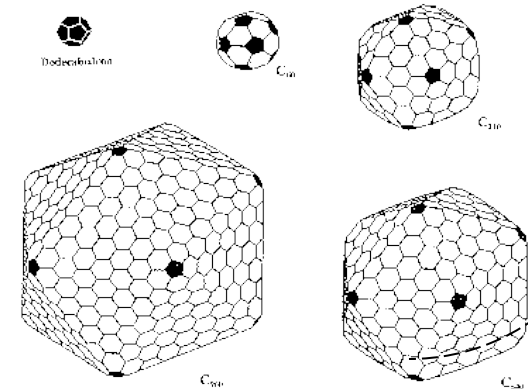
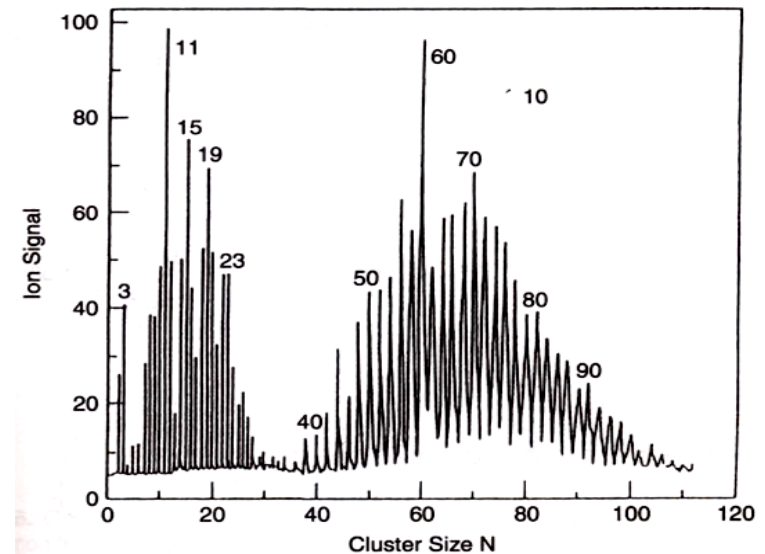
## Kolnanomaterial: fullerener

- Fulleren-molekylen  $C_{60}$  hittades 1985 av Kroto, Smalley & co.
- Nästan perfekt sfärisk molekyll
- Alla kolatomer har 3 bindningar, och de formar ringar med 5 eller 6 atomer
  - Helt som i en (traditionell) fotboll!
- Man kunde tänka sig att denna formas med att vrida grafen till en boll
  - Men en del bindningar måste omarrangeras
- Det kufiska namnet kommer av arkitekten Buckminster Fuller som planerade kupoler
  - “Fullerene”, “Buckyball”,  
“Buckminsterfullerene”



# Olika typer av fullerener

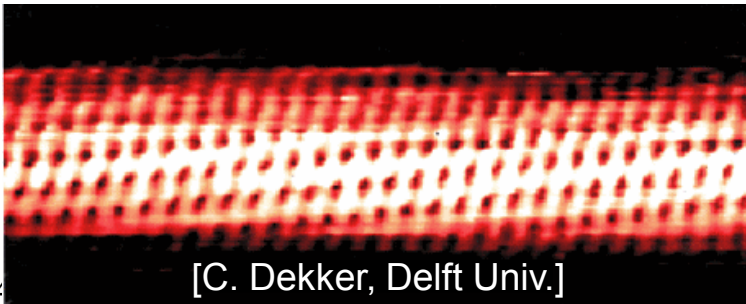
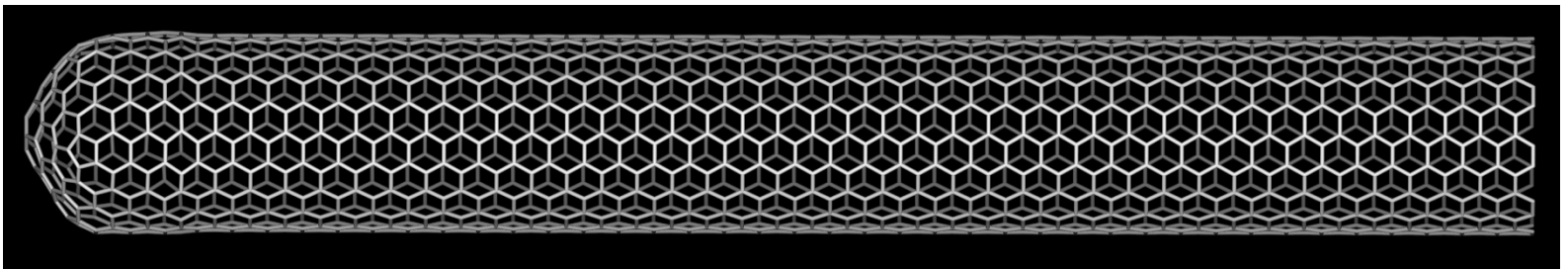
- Även om  $C_{60}$  är den vanligaste, finns det många olika möjliga typer av fullerener
  - Åtminstone  $C_{30} - C_{720}$
- De mindre ( $N < 30$ ) är antagligen inte stängda och alltså inte fullerener
- De största inte sfäriska
  - Mera energetiskt fördelaktiga 6-faldiga ringar



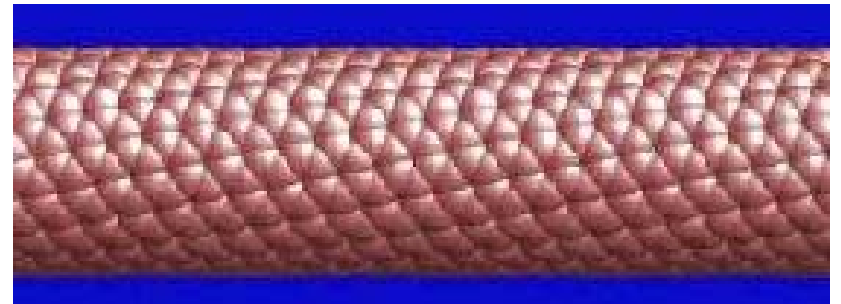


# Kolnanorör

- Kolnanorör/kolnanotuber är rör som består av rent kol
  - Diameter 1-2 nm, längd  $\sim 10$  nm – 10  $\mu$ m
  - Maximilängd 4 cm för en enda tub!! [Zheng et al, Nature Materials 2004]
- Rörens sidor är som en cylinder, grafin som vridits på sig själv
- Rörets ändor är öppna eller fullerenaktiga

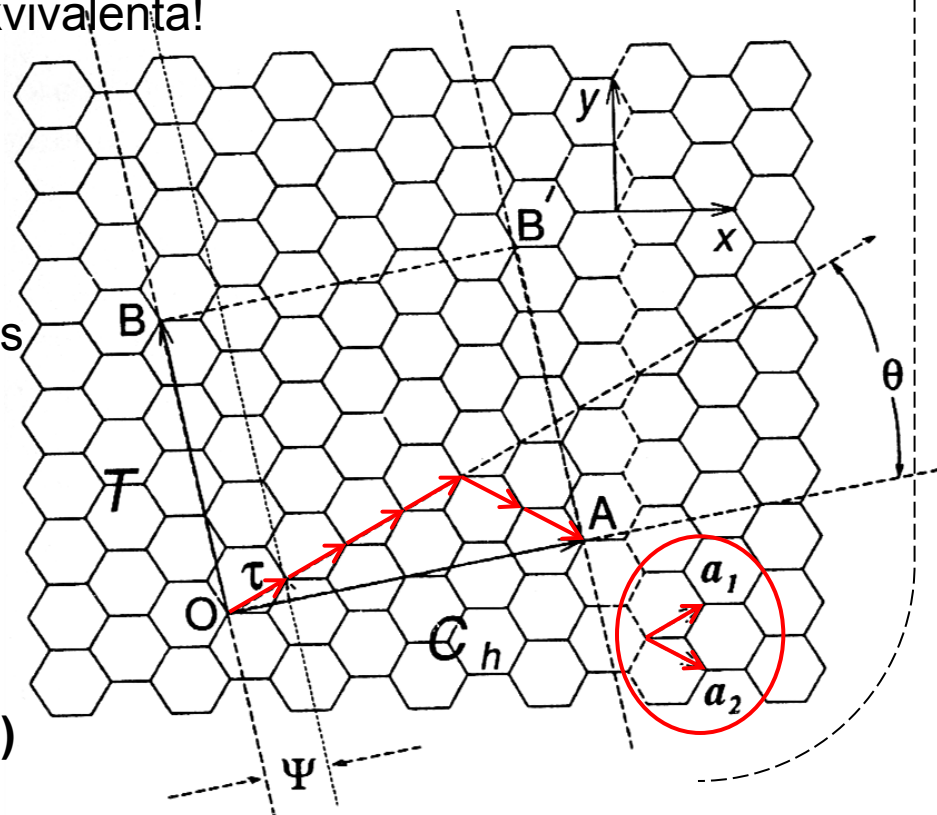


[C. Dekker, Delft Univ.]



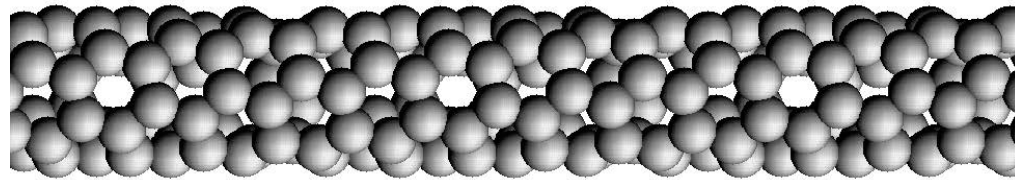
# Kolnanotubers kiralitet

- Ett nanorör kan formas på många olika sätt från ett grafitplan
  - Man kan rulla ihop planet i vilken riktning som helst
  - Men grafitplanet har bindningsriktningar, så alla rullningsriktningar är inte ekvivalenta!
  - Upprullningsriktningen kan bestämmas med en enda vektor  $OA$
  - Den i sin tur kan bestämmas med grafits **enhetscellsvektorer  $a_1, a_2$** .
  - Av dessa kan man forma vektorn  $OA$  på följande sätt
  - Alltså 4 och 2 vektorer: **(4,2)**



## Kolnanotubers kiralitet

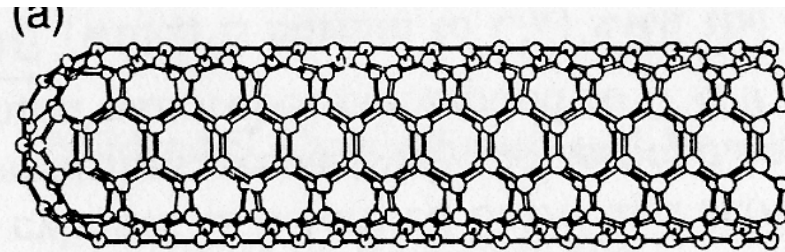
- Kiraliteten (händigheten) beskrivs med två tal (A,B)
  - T.ex. tuben ovan är (4,2), och slutresultatet är



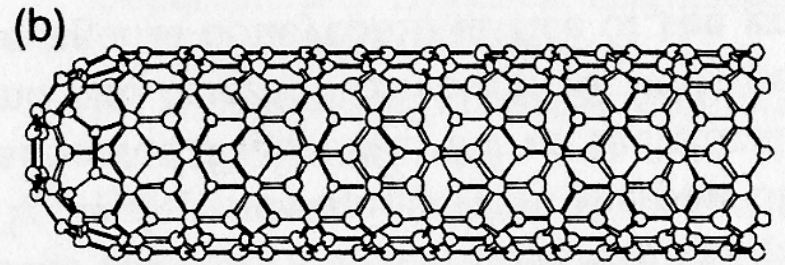
- Röret är alltså uppenbart vriden (helix-formad)
- Rör av typen (A,0) och (A,A) är inte vridna
  - Kallas akiraliska ("achiral")
- Rör av typen (A,A) kallas för "armchair" eller länsstol-tuber
- Rör av typen (A,0) kallas för "zigzag" eller siksak-tuber
- Alla andra kallas för kirala

# Exempel

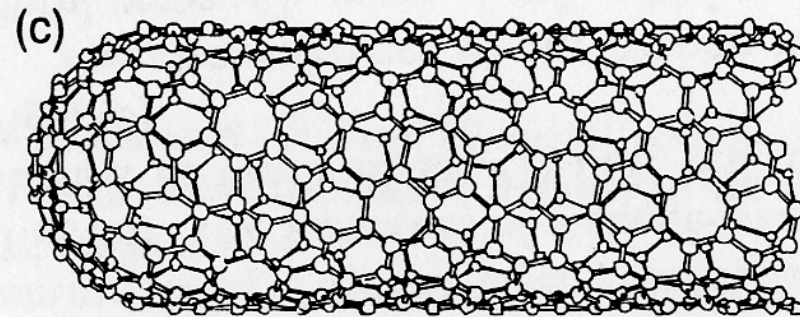
(5,5) armchair



(9,0) zigzag

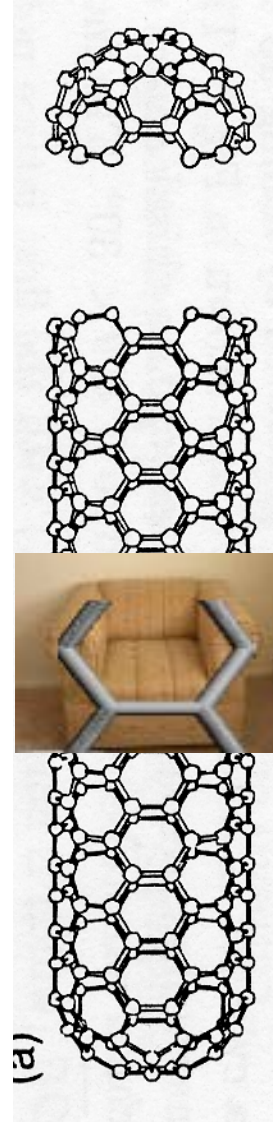


(10,5) kiral



# “Armchair” ??

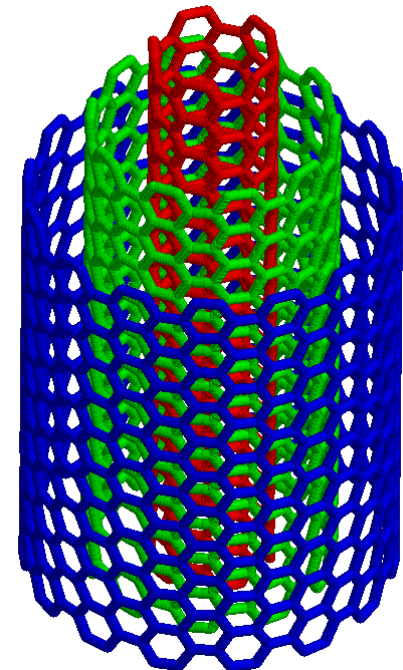
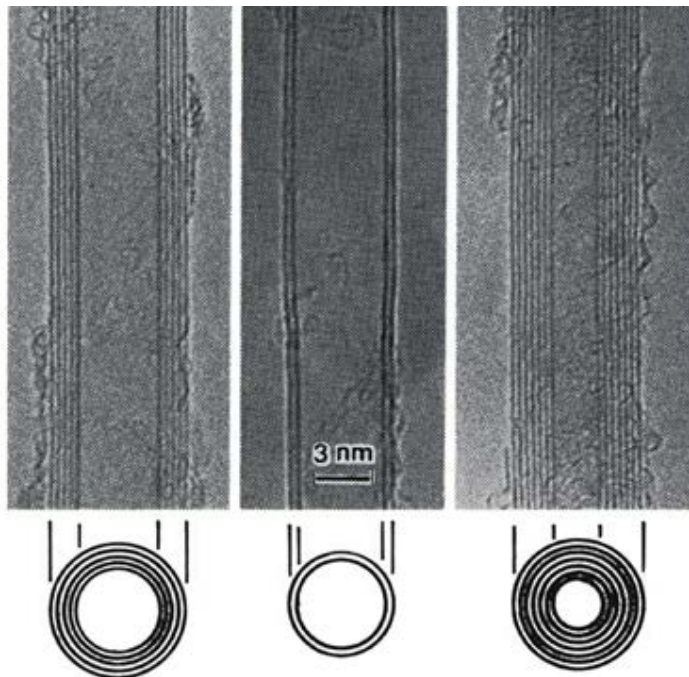
■ Kräver god fantasi...





## Singel vs- mångväggars tuber

- Nanorör kan ha en eller flera väggar
  - Man talar om singel eller mång-väggars tuber (single-walled nanotubes SWNT, multi-walled nanotubes MWNT)
  - Avståndet mellan väggarna ung. 3.4 Å, samma som mellan lagrena i grafit – samma svaga van der Waals-bindningstyp

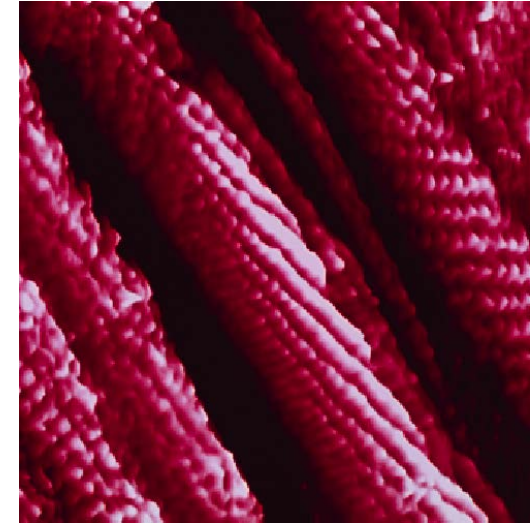
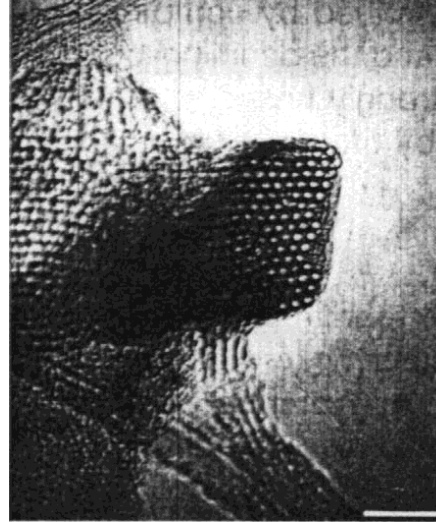




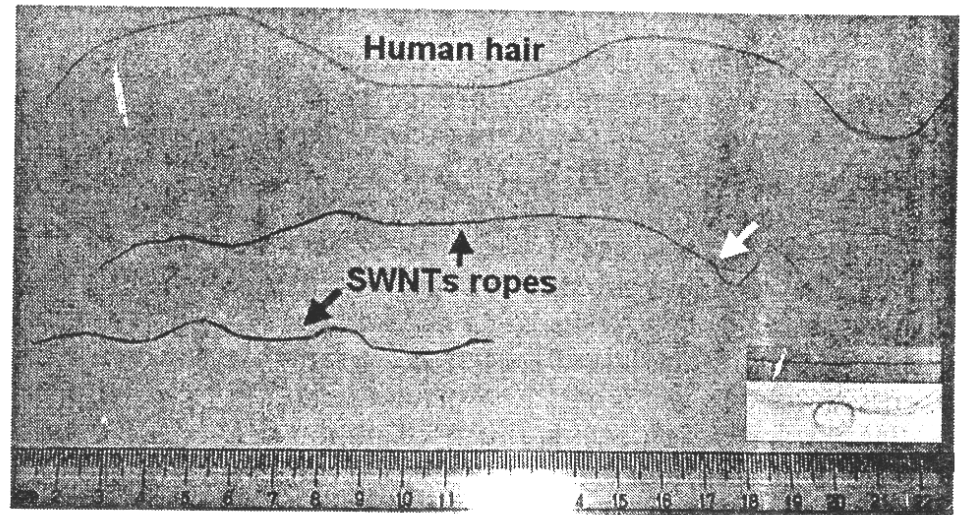


# Nanorörsstrukturer

- Nanorören kan (och tenderar spontant att) forma buntar



- Och från buntarna kan man forma "rep" eller fibrer
  - Notera skalan!

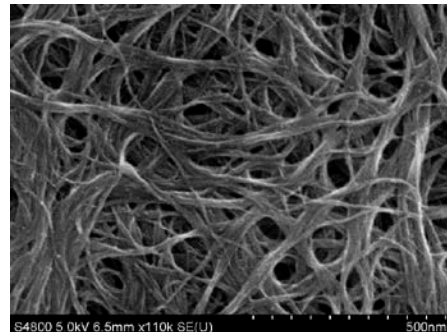
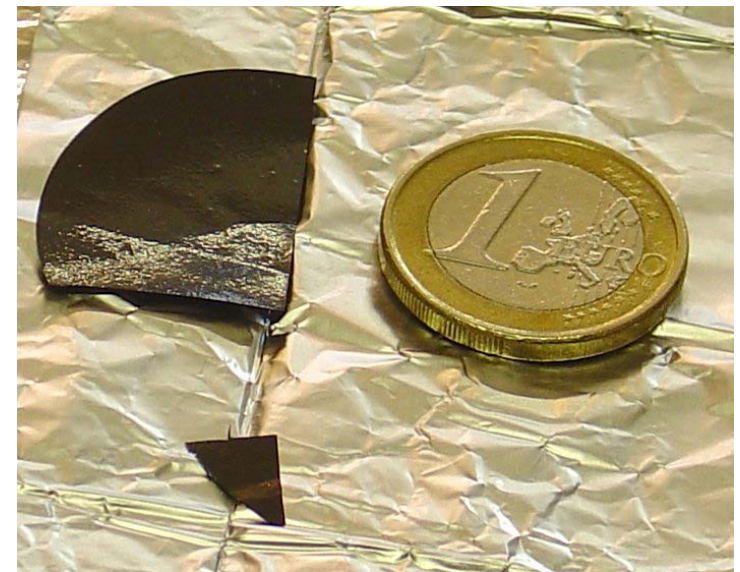
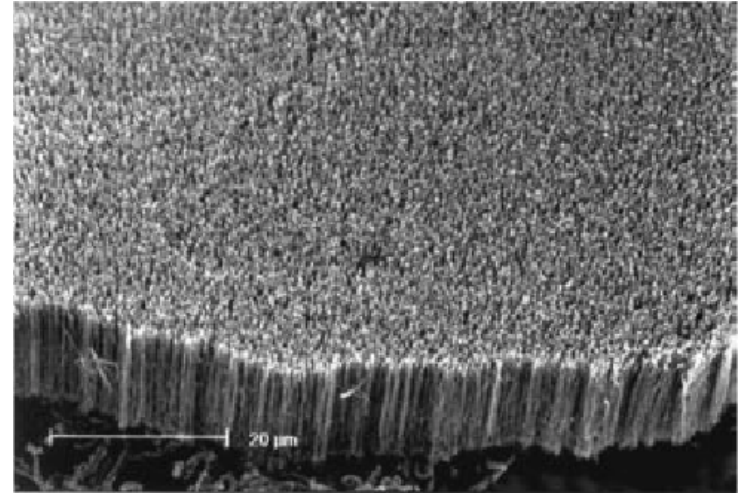


[Zhu et al, Science 296 (2002) 884]

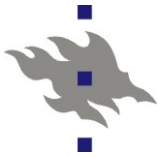


# Nanorörsskog och -papper

- Med att låta rören växa från en yta kan man forma en 'skog' av dem
- Från nanorörsbuntar kan man tillverka papper
  - Papper = fibernätverk



[K. Arstila. Acceleratorlaboratoriet



# Kollökar och nanodiamanter

## ■ Kollökar

- Fullerener innanför varann
- Lagerstrukturen stabiliserar dem till sfäriska

## ■ Nanodiamanter

- Kan tillverkas t.ex. genom att bestråla kollökarna
  - Atomer försvinner => fullererna krymper => trycket ökar inuti

- Nanodiamanter observeras också i naturen

[Dalton, Science 271 (1996) 1260]

