

УДК 538.9

ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕБУДОВИ ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК В ГАЗОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Р. М. Балабай, Д. В. Рябчиков

Криворізький державний педагогічний університет, кафедра фізики,
м. Кривий Ріг, пр. Гагарина 54, 50086, oks_pol@cabletv.dp.ua

ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕБУДОВИ ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК В ГАЗОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Р. М. Балабай, Д. В. Рябчиков

Анотація. Представлені результати дослідження методами із перших принципів змін електронної будови одно-стінкових вуглецевих нанотрубок напівпровідникового та металевого типів з чистими стінками та покритими атомами F, у вакуумі та газовому середовищі NH_3 . Фторування напівпровідникових нанотрубок приводить до появи у спектрі нанотрубки станів, характерних для кристалічного вуглецю, і, в той же час, спектр перебудовується до вигляду характерного для нанотрубки із металічними властивостями. Фторування металевих нанотрубок майже не змінює їх електронних властивостей. Під'єднання молекул аміаку до поверхні напівпровідникової та металевої нанотрубок приводить до перегрупування станів у валентній зоні.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, методи із перших принципів, фторування, газове оточення, зміни в електронній будові

PECULIARITIES OF REBUILDING OF ELECTRONS DENSITY IN CARBON NANOTUBES IN A GAS ENVIRONMENT

R. M. Balabai, D. V. Ryabchikov

Abstract. We have presented results of the study by the first-principles methods of the electronic construction changes of the single-walled carbon semiconductor (metallic) nanotubes with clean walls and walls, which cover the F atoms, in vacuum and in the NH_3 gas environment. Fluorination of the semiconductor nanotubes brings about appearance in the nanotube spectrum of the typical crystalline carbon states, and the spectrum reforms to type typical of the metallic nanotubes simultaneously. Fluorination of the metallic nanotubes practically does not change their electronic characteristics. The connection of the molecules ammonia to surfaces semiconductor and metallic nanotubes brings about rearrangement of the conditions in the valence zone.

Keywords: carbon nanotubes, first-principles methods, fluorination, gas environment, electronic construction changes

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕСТРОЙКИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ГАЗОВОМ ОКРУЖЕНИИ

Р. М. Балабай, Д. В. Рябчиков

Аннотация. Представлены результаты исследования методами из первых принципов изменений электронного строения одно-стенковых углеродных нанотрубок полупроводникового и металлического типов с чистыми стенками и покрытыми атомами F, в вакууме и газовой среде NH_3 . Фторирование полупроводниковых нанотрубок приводит к появ-

ленію в спектре нанотрубок состояний, характерних для кристаллического углерода, и, в то же время, спектр перестраивается к виду характерному для нанотрубки с металлическими свойствами. Фторирование металлических нанотрубок практически не изменяет их электронных свойств. Подсоединение молекул аммиака к поверхности полупроводниковой и металлической нанотрубок приводит к перегруппировке состояний в валентной зоне.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, методы из первых принципов, фторирование, газовое окружение, изменения в электронном строении

Вступ і постановка задачі

Одно-стінкові вуглецеві нанотрубки (Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs)) мають сприятливі властивості для побудови високо чутливих пристроїв, придатних розрізняти одну молекулу із оточуючого середовища. Електрично, вони є одновимірними провідниками із значною провідністю, котрі виробляють сигнал при прикріпленні або видаленні молекул. Хімічно, SWCNTs мають довгі, інертні стінки і реактивні кінці. Техніка хімічної функціоналізації стінок SWCNTs підвищує їх хімічну активність та відкриває реальні перспективи в розвитку інноваційних систем, таких як хімічні сенсори [1], оптично модульовані провідники [2,3], перемикачі або молекулярна пам'ять [4–7]. Однак, багато ще труднощів треба подолати, щоб винайти користь від великого розмаїття хімічних реакцій, котрі можуть бути виконані на стінках трубки. Дійсно, процеси функціоналізації, що звичайно виконуються, наприклад, такі як приєднання фенілових груп [8], продукують суттєве число sp^3 — подібних дефектів, котрі надзвичайно руйнують сітку сполучених π — зв'язків вуглецевих нанотрубок та сильно змінюють їх здатність до електронної провідності [9–13]. Щоб уникнути такої проблеми, були запропоновані так звані реакції додавання [2+1] циклів [14–15]. Така функціоналізація керується карбоновими групами, що індують розколення зв'язків між сусідніми атомами стінки трубки, зберігаючи sp^2 — гібридизацію і забезпечуючи позиції для подальшого прикріплення інших молекул. Розрахунки із перших принципів [13,16,17] показали, що висока провідність зберігається у функціоналізованих металічних нанотрубках із випадковим покриттям, але ситуація із напівпровідниковими нанотрубками лишається недостатньо дослідженою.

Надзвичайна чутливість провідності SWCNTs до малих композиційних змін пов'язана із їх одномірністю, котра посилює

ефект появи поодинокого sp^3 — гібризованого вуглецю серед 10^6 sp^2 - гібризованих вуглеців. Автори [18] експериментально продемонстрували таку величезну чутливість провідності і можливу ідентифікацію хімічної події, пов'язаної із зміною одного хімічного зв'язку.

В теперішній час загальноновизнано, що хімічна функціоналізація вуглецевих нанотрубок (CNT), тобто під'єднання до трубок окремих атомів (молекул), здатна розширити їх можливості в сенсориці. Особливий інтерес в цьому зв'язку проявляється до фторування нанотрубок, котре суттєво зменшує хімічну інертність вихідних систем [19]. Але, не зважаючи на величезний інтерес до F- CNT, дослідження їх атомної та електронної будови виконується не достатньо всебічно, деякі посилання на існуючі результати їх експериментальних і теоретичних досліджень приводяться в роботі [19]. І ця інформація не забезпечує глибокого розуміння механізму фторування нанотрубок і властивостей його продукту.

В даній роботі представлені результати дослідження методами із перших принципів змін електронної будови SWCNTs напівпровідникового та металевого типів з чистими стінками та покритими атомами F, у вакуумі та газовому середовищу, що можливо допоможуть з'ясувати механізм підвищення чутливості SWCNTs після фторування.

Моделі та методи обчислення

Результати були одержані за допомогою авторського програмного коду [20], що реалізує квантово-механічну динаміку Кар-Паррінелло з використанням локального наближення функціоналу електронної густини [21,22] та нормозберігаючого псевдопотенціалу із перших принципів Бечелета, Хеменна, Шльотера [23]. Основні стани електронно-ядерних систем виявлялися за алгоритмом квантової дина-

міки, якщо одночасно оптимізувалися змінні електронної та ядерних підсистем, або шляхом діагоналізації матриці Кона-Шема, якщо визначалися тільки електронні змінні при фіксованих атомних остовах. Слідуючи Кону і Шему [21,22], електронна густина записувалася в термінах зайнятих ортонормованих одночастинкових хвильових функцій:

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (1)$$

Точка на поверхні потенціальної енергії в наближенні Борна-Оппенгеймера визначалася мінімумом по відношенню до хвильових функцій енергетичного функціоналу:

$$E[\{\psi_i\}, \{R_j\}, \{\alpha_v\}] = \sum_i \int_{\Omega} d^3r \psi_i^*(\vec{r}) \times \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \psi_i(\vec{r}) + U[\{n(\vec{r})\}, \{R_j\}, \{\alpha_v\}], \quad (2)$$

де $\{R_j\}$ – координати атомних остовів, $\{\alpha_v\}$ – всі можливі зовнішні впливи на систему.

В загальноприйнятому формулюванні мінімізація енергетичного функціоналу (2) по відношенню до одночастинкових орбіталей при накладених на них додаткових умовах ортонормування приводить до одночастинкових рівнянь Кона-Шема:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\partial U}{\partial n(\vec{r})} \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (3)$$

В даних розрахунках одночастинкова хвильова функція $\psi_i(\vec{r})$ розкладалася в ряд за плоскими хвилями, довжина ряду вибиралася такою, щоб на один атом базису приходилося близько 30 плоских хвиль. В разі пошуку тільки електронних змінних при фіксованих остовах обчислювалася матриця Кона-Шема для рівняння (3) при певному значенні хвильового вектора \vec{k} із зони Брилюена штучної суперрешітки із тетрагональною елементарною коміркою, атомний базис якої визначав атомну систему, що досліджувалася. Матриця складалася із елементів на операторах кінетичної енергії та іонного псевдопотенціалу, що екранований діелектричною функцією $\varepsilon(\vec{G})$ в наближенні Томаса-Фермі. Діагоналізація цієї матриці після приведення її до дійсної тридіагональної форми далі відбувалася, використовуючи QL/QR алгоритм.

Для відтворення напівпровідникової вуглецевої нанотрубки (6,0) радіусом 2.35 Å та не-

скінченної довжини був створений атомний базис примітивної тетрагональної комірки суперрешітки, що складався із 24 атомів, координати і період повторення яких визначався програмою із сайту [24]. Розмір елементарної комірки підбирався таким, щоб уникнути взаємодії нанотрубок, що транслюються у просторі. Обчислення проводилося тільки для Г-точки зони Брилюена суперрешітки.

Розташування атомів фтору на стінці нанотрубки після процесу фторування організувалося у відповідності до результатів експерименту в роботі [19]. Аналізуючи структуру отриманих рентгенівських спектрів поглинання фтор-вуглецевої фази, автори зробили висновки, що при фторуванні вуглецевої нанотрубки атоми фтору не замінюють атоми вуглецю, а під'єднуються до них по нормалі до стінки, використовуючи $C2p_z$ - стан для зв'язку з атомом вуглецю і, таким чином, формуючи для останнього замість пласкої конфігурації просторову.

Моделювання оточуючого середовища відбувалося шляхом підведення до стінок нанотрубок молекул NH_3 . Атомний базис суперрешітки не оптимізувався.

Аналогічним способом була відтворена нанотрубка (3,2) радіусом 1.74 Å та періодом повторення через 76 атомів.

Результати обчислення та їх обговорення

На Рис. 1 приводяться густини станів для Г — точки зони Брилюена відповідно зверху вниз для чистої нескінченної вуглецевої нанотрубки (6,0) із напівпровідниковими властивостями, для нанотрубки після фторування (на 24 атоми вуглецю трубки приходився 1 атом фтору, тобто покриття складало 4,2 %) та для алмазу. Видно, як змінився спектр фторованої нанотрубки — значно розширилася валентна зона, в якій розрізняються стани, характерні для кристалічного вуглецю. Фторування нанотрубок відбувається шляхом приєднання атомів фтору до атомів вуглецю на боковій поверхні трубки з утворенням σ (C — F) — зв'язків за рахунок ковалентного змішування валентних $F2p$ — та $C2p_z$ — електронних станів без порушення тубулярної структури вуглецевих шарів, що видно із просторових розподілів електронної густини, котрі приводяться на Рис. 2.

Приєднання атомів фтору змінює трикутну координацію атомів вуглецю у вихідних на-

нотрубках на близьку до тетраедричної у фторованих нанотрубках, що можливо тільки при зміні sp^2 -гібридизації валентних станів атомів вуглецю у вихідних трубках на sp^3 -гібридизацію у F-SWCNT. Порівнюючи характер розподілу станів по енергіям для фторованої нанотрубки із зонною структурою і густиною станів, отриманих в роботі [25], Рис.4, можна зробити висновок, що напівпровідникова нанотрубка після фторування набуває металевого характеру.

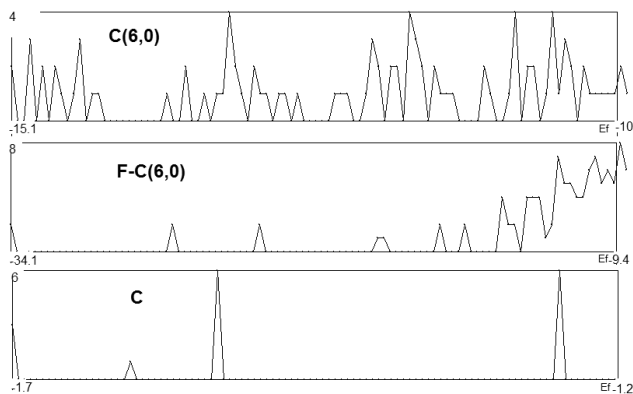


Рис. 1. Розподіл валентних електронів по енергетичним зонам для Γ — точки зони Брилюена суперрешітки з атомним базисом, що відтворює вихідну вуглецеву нанотрубку (6,0), фторовану до концентрації 4,2 % нанотрубку, кристалічний вуглець (зверху вниз). По вертикальній осі відкладено кількість станів, по горизонтальній — енергетичний діапазон в атомних одиницях. (Розрахунки проводяться для $T=0$ К, права границя відповідає положенню останнього зайнятого рівня, тобто енергії Фермі)

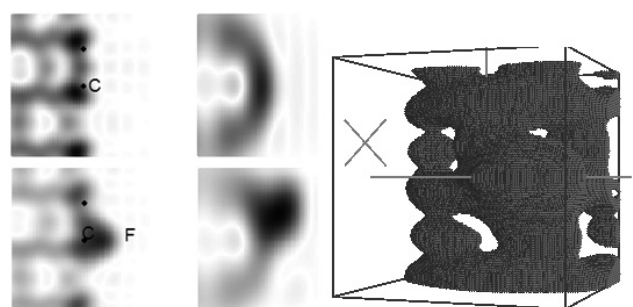


Рис. 2. Просторовий розподіл густини валентних електронів в SWCNT (6,0): зліва — перетини просторового розподілу через атом вуглецю (уздовж та поперек осі трубки) для вихідної та фторованої нанотрубки; справа — просторовий розподіл електронної густини для ізозначення 0.7 від максимального з видом на трубку з боку атома F

Наступний етап нашого дослідження полягав у наближенні до нанотрубки молекул аміаку. Молекула NH_3 , яка має форму тригональ-

ної піраміди, розташовувалася вершиною, котру займає азот, до поверхні нанотрубки на відстані 1,47 Å (ця відстань дорівнює сумі атомних радіусів атомів C та N). Концентрація молекул аміаку досягала 4,2 %, що відповідало одній молекулі на 24 атоми нанотрубки. При цьому нанотрубка використовувалася з чистою поверхнею та фторована. Густина станів для Γ — точки зони Брилюена для вище згаданих випадків наводяться на Рис.3. Видно, що приєднання до поверхні нанотрубки молекул аміаку значно збільшує ширину валентної зони.

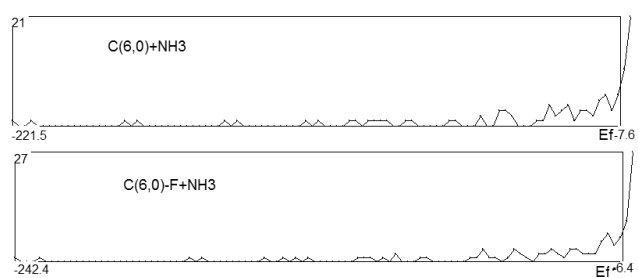


Рис. 3. Розподіл валентних електронів по енергетичним зонам для Γ — точки зони Брилюена суперрешітки з атомним базисом, що відтворює вихідну вуглецеву нанотрубку (6,0) із молекулами аміаку та фторовану нанотрубку із молекулами аміаку (зверху вниз). По вертикальній осі відкладено кількість станів, по горизонтальній — енергетичний діапазон в атомних одиницях. (Розрахунки проводяться для $T=0$ К, права границя відповідає положенню останнього зайнятого рівня, тобто енергії Фермі)

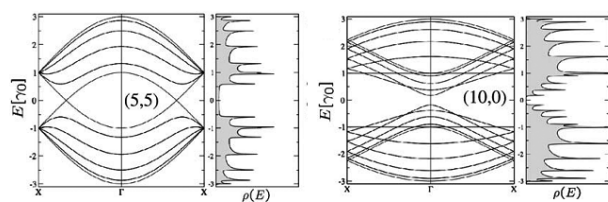


Рис. 4. Зонна структура та густина станів SWCNTs, що отримані в роботі [25]

Порівнюючи характер розподілу електронних станів по енергіям для фторованої до концентрації 1,4 % металеві та напівпровідникової нанотрубок (див Рис. 1, Рис. 5) можна зробити висновок, що металева нанотрубка після фторування майже не змінює своїх електронних властивостей. При підведенні молекул аміаку в концентрації 1,4 % до поверхні металеві нанотрубки (3,2) в розподілі станів по енергіям відбулися наступні зміни: ширина валентної зони, на відміну, від напівпровідникової нанотрубки

майже не змінилася, але при цьому було помітно суттєве перегрупування станів — вони змістилися до рівня Фермі, тим самим підвищуючи провідність нанотрубки.

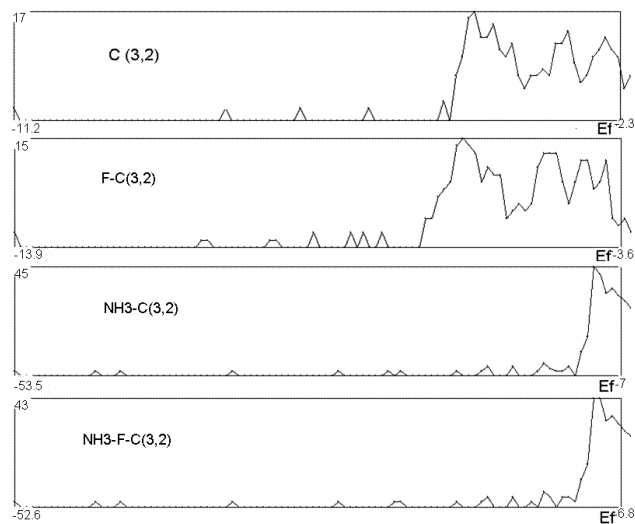


Рис. 5. Розподіл валентних електронів по енергетичним зонам для Г — точки зони Брилюєна суперрешітки з атомним базисом, що відтворює вихідну вуглецеву нанотрубку (3,2), трубку із молекулами фтору, аміаку та фторовану нанотрубку із молекулами аміаку (зверху вниз). По вертикальній вісі відкладено кількість станів, по горизонтальній — енергетичний діапазон в атомних одиницях. (Розрахунки проводяться для $T=0$ К, права границя відповідає положенню останнього занятого рівня, тобто енергії Фермі)

Із Рис. 6, Рис. 7, Рис. 8, на котрих зображені просторові розподіли електронної густини для SWCNT (3,2) вихідної, фторованої та з атомами фтору і молекулами аміаку, видно, що характер зв'язку фтору і аміаку з поверхнею металевої трубки подібний до напівпровідникової трубки.

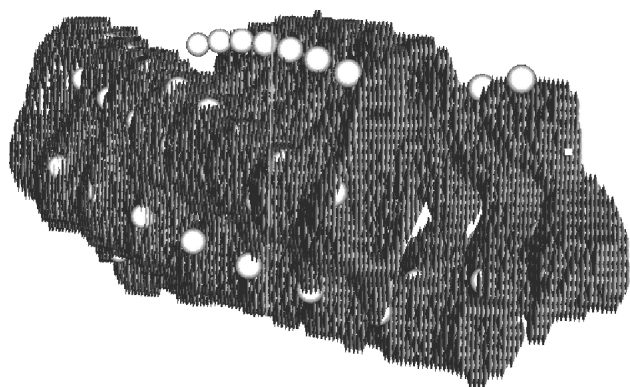


Рис. 6. Просторовий розподіл густини валентних електронів в SWCNT (3,2) для ізозначення 0.6 від максимального

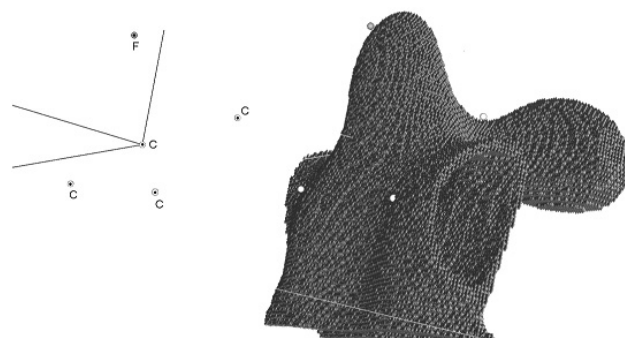


Рис. 7. Просторовий розподіл густини валентних електронів в SWCNT (3,2), справа — просторовий розподіл з видом на трубку з боку атома F для ізозначення 0.6 від максимального; зліва — атомний фрагмент нанотрубки, що відображається, без розподілу електронної густини

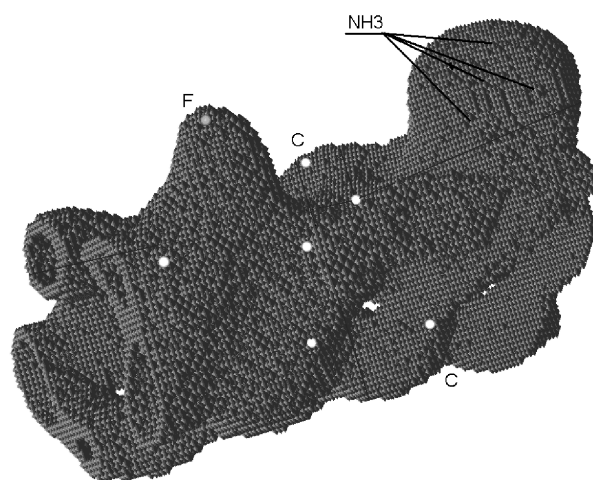


Рис. 8. Просторовий розподіл густини валентних електронів в SWCNT (3,2) з атомом фтору та молекулою аміаку для ізозначення 0.6 від максимального

Висновки.

Фторування напівпровідникових нанотрубок приводить до появи у спектрі нанотрубки станів, характерних для кристалічного вуглецю, і в той же час спектр перебудовується до вигляду характерного для нанотрубки із металічними властивостями.

Фторування металевих нанотрубок майже не змінює їх електронних властивостей.

Під'єднання молекул аміаку до поверхні напівпровідникової та металеві нанотрубок приводить до перегрупування станів у валентній зоні — вони зміщуються до рівня Фермі, що більш суттєво для металеві нанотрубки.

Список літератури

- Guo X. F., Huang L. M., O'Brien S., Kim P., Nuckolls K. Directing and sensing changes in molecular conformation on individual carbon nanotube field effect transistors // *J. Am. Chem. Soc.* — 2007. — № 127. — P. 15045–15047.
- Simmons J. M., In I., Campbell V. E., Mark T. J., Leonard F., Gopalan P., Eriksson M. A. Optically modulated conduction in chromophore-functionalized single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — № 98. — P. 086802.
- Borghetti J., Derycke V., Lenfant S., Chenevier P., Filoramo, at all. Optoelectronic switch and memory devices based on polymer-functionalized carbon nanotube transistors // *Adv. Mater.* — 2006. — № 18. — P. 2535–2540.
- Mannik J., Goldsmith B. R., Kane A., Collins P. G. Chemically induced conductance switching in carbon nanotube circuits // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — № 97. — P. 016601.
- Goldsmith B. R., Coroneus J. G., Khalap V. R., Kane A. A., Weiss G. A., Collins P. G. Conductance-controlled point functionalization of single-walled carbon nanotubes // *Science.* — 2007. — № 315. — P. 77–81.
- Meunier V., Kalinin S. V., Sumpter B. G. Nonvolatile memory elements based on the intercalation of organic molecules inside carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — № 98. — P. 056401.
- Derycke V., Auvray S., Borghetti J., Chung C. L., Lefevre R. at all. Carbon nanotube chemistry and assembly for electronic devices // *Physique.* — 2009. — № 10. — P. 330–347.
- Bahr J. L., Tour J. M. Highly functionalized carbon nanotubes using in situ generated diazonium compounds // *Chem. Mater.* — 2001. — № 13. — P. 3823–3824.
- Cabana J., Martel R. Probing the reversibility of sidewall functionalization using carbon nanotube transistors // *J. Am. Chem. Soc.* — 2007. — № 129. — P. 2244–2245.
- Balasubramanian K., Lee E. J. H., Weitz R. T., Burghard T., Kern, T. Carbon nanotube transistors—chemical functionalization and device characterization // *Phys. Status Solidi A.* — 2008. — № 205. — P. 633–646.
- Le Y. S., Nardelli M. B., Marzari N. Band structure and quantum conductance of nanostructures from maximally localized wannier functions: The case of functionalized carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — № 95. — P. 076804.
- Trizon F., Lambin P., Roche S. Electronic transport properties of carbon anotube based metal/semiconductor/metal intramolecular junctions // *Nanotechnology.* — 2005. — № 16. — P. 230–233.
- Lopez-Bezanilla A., Trizon F., Latil S., Blase X., Roche S. Effect of the chemical functionalization on charge transport in carbon nanotubes at the mesoscopic scale // *Nano Lett.* — 2009. — № 9. — P. 940–944.
- Holzinger M., Vostrowsky Q., Hirsch A., Hennrich F., Kappes M., Weiss R., Jellen F. Sidewall functionalization of carbon nanotubes // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2001. — № 40. — P. 4002–4005.
- Coleman K. S., Bailey S. R., Fogden S., Green M L. H. Functionalization of single-walled carbon nanotubes via the bingel reaction // *J. Am. Chem. Soc.* — 2003. — № 125. — P. 8722–8723.
- Lee Y. S., Marzari N. Cycloaddition functionalizations to preserve or control the conductance of carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — № 97. — P. 116801.
- Park H., Zhao J. J., Lu J. P. Effects of sidewall functionalization on conducting properties of single wall carbon nanotubes // *Nano Lett.* — 2006. — № 6. — P. 916–919.
- Goldsmith B., Coroneus J., Khalap V., Kane A., Weiss G., Collins P. Conductance-Controlled Point Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes // *Science.* — 2007. — № 315. — P. 77–81.
- Бржезинская М. М., Виноградов А. С., Крестинин А. В., Харитонов А. П. и др. Сравнительное рентгено абсорбционное исследование фторированных одностенных углеродных нанотрубок // *Физика твердого тела.* — 2010. — № 52. — С. 819–825.
- Балабай Р. М. Обчислювальні методи із перших принципів у фізиці твердого тіла: квантово-механічна молекулярна динаміка. — Кривий Ріг: Видавничий дім, 2009. — 123с.: іл.
- Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. B.* — 1964. — № 2. — P. 864–871.
- Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev. A.* — 1965. — № 140. — P. 1133–1137.
- Bachelet G. B., Hamann D. R., Schluter M. Pseudopotentials that work: from H to Pu // *Phys. Rev. B.* — 1982. — № 26. — P. 4199–4228.
- <http://turin.nss.udel.edu/research/tubegenonline.html>
- Dubois S. M. — M., Zanolli Z., Declerck X., Charlier J. — C. Electronic properties and quantum transport in Graphene-based nanostructures // *Eur. Phys.J. B.* — 2009. — № 1. — P. 24–30.