

Д. А. Богданова, С. В. Булярский

**ИЗМЕНЕНИЕ ШИРИНЫ *HOMO-LUMO* ЩЕЛИ
ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ТИПА
«ЗИГЗАГ» ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ ВОДОРОДА****Аннотация.**

Актуальность и цели. В области микро- и наноэлектроники интерес к углеродным нанотрубкам связан в первую очередь с перспективой создания на их основе различных структур с переходами типа металл–полупроводник и полупроводник–полупроводник. Для реализации подобных структур на практике необходимо иметь механизм эффективного управления шириной энергетической *HOMO-LUMO* щели нанотрубок. Одним из наиболее перспективных таких механизмов является водородная хемосорбция на нанотрубках, которая может рассматриваться как поверхностное легирование. Целью данной работы является теоретическое исследование зависимости ширины *HOMO-LUMO* щели нанотрубок от плотности водородного покрытия при внешней и внутренней регулярной хемосорбции водорода на одностенных углеродных нанотрубках типа «зигзаг».

Материалы и методы. Методами квантово-химического компьютерного моделирования (с использованием полуэмпирического метода AM1) был изучен ряд конечных одностенных углеродных нанотрубок типа «зигзаг» различного радиуса. В работе моделировались различные плотности и узоры внешнего и внутреннего водородного покрытия нанотрубок.

Результаты. Найдена зависимость ширины *HOMO-LUMO* щели нанотрубок от плотности водородного покрытия при внешней и внутренней регулярной хемосорбции водорода на одностенных углеродных нанотрубках типа «зигзаг». Выдвинуто предположение, что явно немонотонный характер зависимости объясняется большой поперечной деформацией нанотрубок при регулярной хемосорбции на них адатомов водорода и сильной зависимостью ширины *HOMO-LUMO* щели от диаметра нанотрубок типа «зигзаг» конечной длины. Установлено, что все рассматриваемые нанотрубки типа «зигзаг» могут быть полностью покрыты хемосорбированным водородом снаружи, тогда как регулярная внутренняя хемосорбция водорода возможна только для нанотрубок с индексом хиральности больше $n = 7$.

Выводы. Регулярная водородная хемосорбция на одностенных углеродных нанотрубках может рассматриваться как эффективный механизм управления шириной *HOMO-LUMO* щели последних. При этом ширина *HOMO-LUMO* щели может быть как увеличена, так и уменьшена в зависимости от диаметра нанотрубки, плотности и рисунка водородного покрытия.

Ключевые слова: хемосорбция водорода, адсорбция водорода, одностенная углеродная нанотрубка типа «зигзаг», *HOMO-LUMO* щель, деформация нанотрубки, призматические модификации.

D. A. Bogdanova, S. V. Bulyarskiy

**MODIFICATION OF HOMO-LUMO GAP
OF “ZIGZAG” SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES
UNDER HYDROGEN CHEMISORPTION**

Abstract.

Background. The main interest in carbon nanotubes in the field of micro- and nanoelectronics is associated with their potential applications in creating various metal-semiconductor and semiconductor-semiconductor structures. To implement such structures in practice it is necessary to have a mechanism of effective control over the width of *HOMO-LUMO* energy gap of nanotubes. One of the most promising among these mechanisms is the hydrogen chemisorption on the nanotubes, which can be considered as surface doping. The aim of this work is to theoretically study the dependence of nanotube's *HOMO-LUMO* gap on the hydrogen coating's magnitude for both outer and inner types of regular hydrogen chemisorption on "zigzag" single-walled carbon nanotubes.

Materials and methods. The range of finite "zigzag" single-walled carbon nanotubes of different radius covered with hydrogen was simulated by the quantum-chemical semi-empirical method AM1 (Austin Model 1). Different densities and patterns of internal and external hydrogen coating of nanotubes were studied.

Results. The dependence of nanotubes' *HOMO-LUMO* gaps on hydrogen coating's magnitude was found for both internal and external types of regular hydrogen chemisorption on "zigzag" single-walled carbon nanotubes. Noticeably nonmonotonic character of the found dependence was explained by the large crosscut deformation of nanotubes under the regular chemisorption of hydrogen adatoms and by the strong dependence of the *HOMO-LUMO* gap on nanotube's diameter. The latter was demonstrated for few finite "zigzag" single-walled carbon nanotubes by means of quantum-chemical simulation. It was found that all considered "zigzag" nanotubes can be completely covered with chemisorbed hydrogen outside, whereas the regular internal chemisorption of hydrogen is possible only for nanotubes with chirality index more than $n = 7$.

Conclusions. The regular hydrogen chemisorption on single-walled carbon nanotube can be regarded as an effective mechanism for controlling the nanotube's *HOMO-LUMO* gap. Herewith the *HOMO-LUMO* gap can be either increased or decreased depending on the diameter of the nanotube and the density and pattern of hydrogen coating.

Key words: hydrogen chemisorption, hydrogen adsorption, zigzag single-walled carbon nanotube, *HOMO-LUMO* gap, deformation of carbon nanotube, prismatic modifications.

Введение

Благодаря своим свойствам углеродные нанотрубки (УНТ) обладают широким кругом потенциальных приложений, среди которых одно из самых перспективных – создание на основе нанотрубок различных элементов микро- и наноэлектроники [1]. Однако для реализации данных приложений необходимо иметь способ эффективного управления свойствами нанотрубок. Одним из таких способов является хемосорбция различных адатомов на поверхности УНТ. При этом хемосорбция на одностенных углеродных нанотрубках (ОУНТ) может рассматриваться как поверхностное легирование, так как способна менять электронную структуру нанотрубок и образовывать с ними сильные ковалентные (или ионные) связи [2]. Особый практический интерес представляет тот факт, что хемосорбция может быть использована как механизм управления шириной *HOMO-LUMO* щели нанотрубок. *HOMO-LUMO* щель представляет собой энергетический зазор между высшей занятой молекулярной орбиталью (*HOMO*) и нижней свободной молекулярной орбиталью (*LUMO*) [3]. *HOMO-LUMO* щель является важным параметром наноструктур и может служить

аналогом ширины запрещенной зоны для нанотрубок конечной длины. Возможность практической реализации хемосорбции атомарного водорода на ОУНТ показана в ряде экспериментальных [4, 5] и теоретических работ [6–9].

1. Модель и метод моделирования и расчетов

В данной работе с помощью полуэмпирического метода *AMI* (модель Остин 1) исследовались зависимость ширины *HOMO-LUMO* щели при регулярной (вдоль оси нанотрубки) хемосорбции водорода на ОУНТ типа «зигзаг» конечной длины и различного диаметра. Здесь длина нанотрубки характеризуется числом элементарных гексагональных циклов вдоль ее оси (N). При квантово-химическом моделировании водородной хемосорбции на нанотрубке N выбиралось равным 5. Как показали результаты наших расчетов, эта длина дает стабильные конформации для всех рассматриваемых ОУНТ и является достаточной для того, чтобы краевые водородные атомы не вносили существенного вклада в изменение электронной картины адсорбции.

Известно, что для случая хемосорбции парная адсорбция атомов водорода (на соседних углеродных атомах) предпочтительнее единичной [10, 11]. Логично предположить, кроме того, что в тех случаях, когда адсорбируется более одной пары атомов водорода на единичную ячейку, наиболее устойчивым при одинаковой степени покрытия является тот его тип (узор покрытия), который соответствует максимальной симметрии системы. Это предположение подтверждается результатами наших квантово-химических расчетов. В дальнейшем здесь будут приводиться данные, полученные для наиболее энергетически выгодных узоров покрытия.

Введем понятие плотности водородного покрытия (θ) как отношение числа адатомов водорода на элементарную ячейку N_H к числу атомов угле-

рода в элементарной ячейке: $N_C \left(\theta = \frac{N_H}{N_C} \right)$. Расчеты проводились при раз-

личных плотностях покрытия вплоть до полного однослойного покрытия.

2. Результаты моделирования и их обсуждение

Результаты нашего моделирования показали, что при хемосорбции нанотрубка подвергается деформации, которая зависит от плотности водородного покрытия. На рис. 1 представлены фронтальные проекции ОУНТ (8,0), характеризующие изменение поперечного сечения трубки при хемосорбции водорода на ее внешней поверхности при различных плотностях внешнего и внутреннего покрытия (здесь и далее приведены данные для наиболее энергетически выгодных конформаций).

Видно, что в результате регулярной хемосорбции водорода происходит сильная деформация нанотрубок, в ряде случаев приводящая к появлению призматических модификаций. И, как будет показано ниже, значительное искривление графенового полотна нанотрубки сильно влияет на ее энергетический спектр.

Нами было установлено, что все рассмотренные здесь ОУНТ могут быть целиком покрыты слоем хемосорбированного водорода снаружи и для всех плотностей внешнего покрытия существует хотя бы одна устойчивая конформация. Что касается внутренней хемосорбции, наши расчеты показали, что для ОУНТ типа «зигзаг» только трубки с индексом хиральности

больше $n = 7$ могут хемосорбировать водород на внутренней поверхности (n – индекс хиральности нанотрубки). Это, очевидно, связано с сильным внутренним отталкиванием атомов водорода в узком внутреннем пространстве нанотрубки.

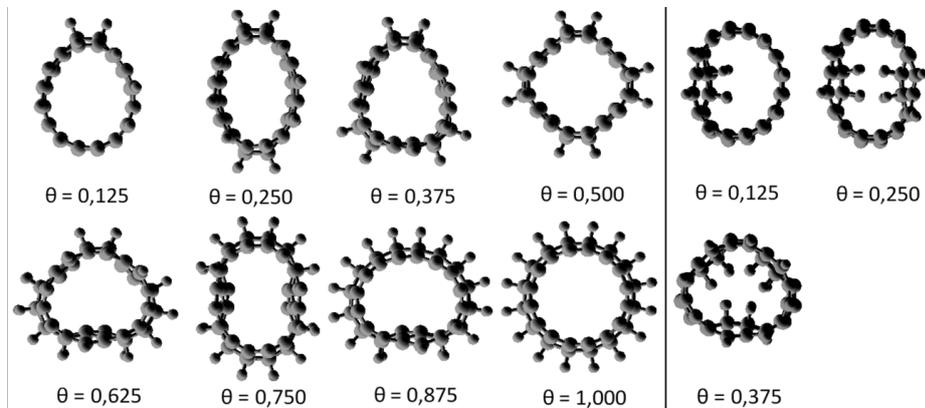


Рис. 1. Фронтальные проекции нанотрубки (8,0) для различных вариантов внешнего (слева) и внутреннего (справа) водородного покрытия

Результаты наших расчетов показали, что водородная хемосорбция сильно влияет на ширину *HOMO-LUMO* энергетической щели нанотрубки, что является чрезвычайно полезным фактом для потенциальных практических приложений ОУНТ (в том числе для создания химических сенсоров). На рис. 2 приведены зависимости ширины *HOMO-LUMO* щели от плотности водородного покрытия для внешней хемосорбции на ОУНТ типа «зигзаг» различного диаметра, на рис. 3 – то же для внутренней хемосорбции.

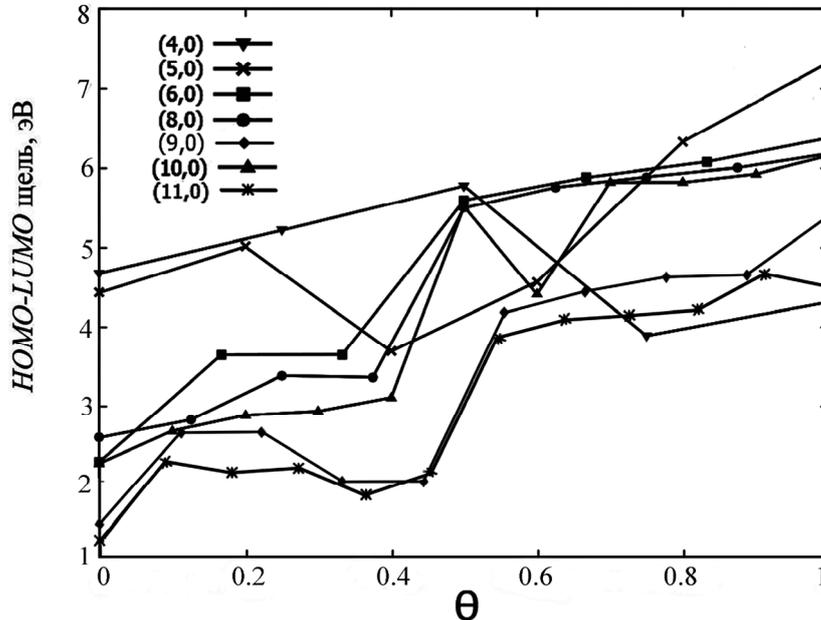


Рис. 2. Зависимости ширины *HOMO-LUMO* энергетической щели от плотности покрытия для внешней хемосорбции на ОУНТ типа $(n, 0)$

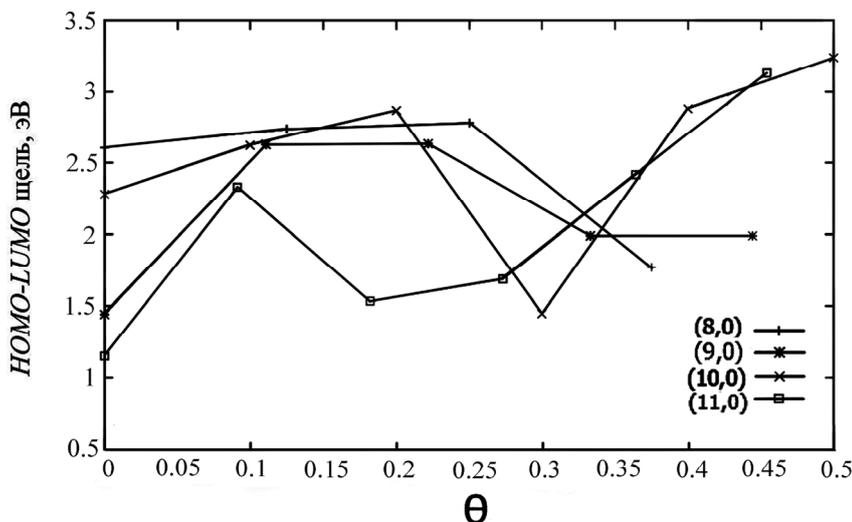


Рис. 3. Зависимости ширины *HOMO-LUMO* энергетической щели от плотности покрытия для внутренней хемосорбции на ОУНТ типа $(n, 0)$

Видно, что для нанотрубок типа «зигзаг» зависимость ширины *HOMO-LUMO* щели от плотности водородного покрытия имеет существенно немонотонный, довольно сложный характер. В качестве объяснения можно предположить следующее. Моделирование ОУНТ типа «зигзаг» различной длины и диаметра показало, что ширина *HOMO-LUMO* щели нанотрубок $(n, 0)$ сильно зависит от их диаметра и зависимость имеет характер затухающих осцилляций (результаты нашего моделирования показаны на рис. 4).

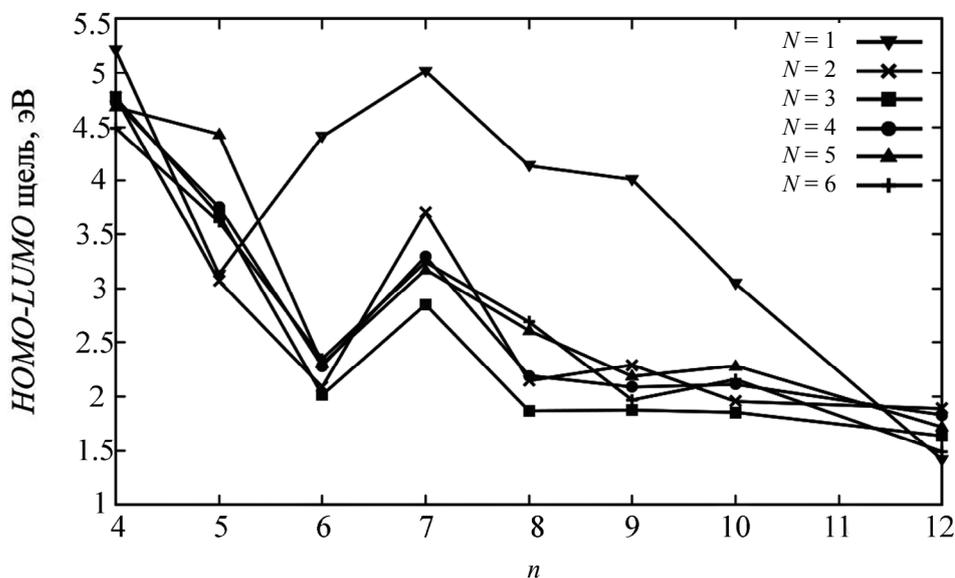


Рис. 4. Зависимость ширины *HOMO-LUMO* энергетической щели ОУНТ типа $(n, 0)$ от их диаметра (числа гексагонов вдоль периметра трубки, которое совпадает с индексом хиральности трубки, n); N – длина нанотрубки, измеряемая в числе единичных шестиугольных циклов вдоль оси трубки

С другой стороны, как было показано нами выше, хемосорбированный водород сильно деформирует ОУНТ, изменяя ее сечение и средний диаметр. Очевидно, что причина явной немонотонности графиков на рис. 2 и 3 кроется в наложении эффекта растягивания трубки при присоединении к ее стенкам атомов водорода. Вид зависимости для трубки (4,0) сильно отличается от случая других нанотрубок (рис. 2) в силу ее малого диаметра и, следовательно, большой деформации уже при малых плотностях покрытия.

Для нанотрубок конечной длины (с ограниченным числом частиц) энергетическая *НОМО-LUMO* щель может рассматриваться как аналог запрещенной зоны. И, следовательно, проводимость одностенной углеродной нанотрубки должна зависеть от ширины ее энергетической щели. Выше было показано, что хемосорбция атомарного водорода может как увеличивать, так и уменьшать ширину *НОМО-LUMO* щели. Считая, что зависимость между шириной энергетической щели и проводимостью имеет экспоненциальный характер ($G \sim e^{-\frac{\epsilon_g}{2kT}}$ [12], где G – проводимость, ϵ_g – ширина энергетической щели, k – постоянная Больцмана, T – температура), можно заключить, что даже небольшое изменение щели ведет к значительному изменению проводимости.

Заключение

Таким образом, результаты нашего исследования показали следующее:

1) регулярная внешняя водородная хемосорбция на ОУНТ типа «зигзаг» конечной длины дает устойчивые конфигурации вплоть до полного покрытия;

2) регулярная внутренняя хемосорбция на ОУНТ типа «зигзаг» конечной длины дает устойчивые конфигурации только для нанотрубок с индексом хиральности больше $n = 7$;

3) регулярная водородная хемосорбция может как увеличивать, так и уменьшать ширину *НОМО-LUMO* щели в зависимости от геометрических параметров трубки, плотности покрытия и расположения адатомов на поверхности трубки; при этом немонотонный характер зависимости ширины *НОМО-LUMO* щели от плотности водородного покрытия может быть частично объяснен значительной деформацией ОУНТ типа «зигзаг» при хемосорбции. Изменяя степень покрытия, можно изменять ширину *НОМО-LUMO* щели, тем самым управляя проводимостью.

Список литературы

1. Булярский, С. В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение / С. В. Булярский. – Ульяновск : Стрежень, 2011. – 479 с.
2. Sumansekera, G. U. Effects of gas adsorption and collisions on electrical transport in single-walled carbon nanotubes / G. U. Sumansekera, C. K. W. Adu, S. Fang, P. C. Eklund // Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 85 (5). – P. 1096.
3. Jean, Y. An Introduction to Molecular Orbitals / Y. Jean, F. Volatron. – New York : Oxford University Press, Inc., 1993. – 337 p.
4. Liu, C. Dresselhaus. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature / C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, M. S. Dresselhaus // Science. – 1999. – Vol. 286 (5442). – P. 1127.

5. Efficient production of C₆₀ (buckminsterfullerene), C₆₀H₃₆, and the solvated buckide ion / R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1990. – Vol. 94 (24). – P. 8634.
6. **Богданова, Д. А.** Моделирование химической адсорбции водорода углеродными нанотрубками / Д. А. Богданова, С. В. Булярский // *Физика твердого тела*. – 2013. – Vol. 55 (3), № 3. – P. 514.
7. Gröning. Creation of paired electron states in the gap of semiconducting carbon nanotubes by correlated hydrogen adsorption / G. Buchs, A. V. Krasheninnikov, P. Ruffieux, P. Gröning, A. S. Foster, R. M. Nieminen, O. Gröning // *New J. Phys.* – 2007. – Vol. 9 (8). – P. 275.
8. **Barnard, A. S.** Density functional theory of H-induced defects as nucleation sites in hybrid carbon nanomaterials / A. S. Barnard, M. L. Terranova, M. Rossi // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17 (3). – P. 527.
9. **Scudder, H.** Hydrogen-induced unzipping of single-walled carbon nanotubes / H. Scudder, G. Lu, N. Kioussis // *Phys. Rev.* – 2003. – Vol. B 68 (20). – P. 205416.
10. **Park, K. A.** Adsorption of atomic hydrogen on single-walled carbon nanotubes / K. A. Park, S. J. Kim, K. Seo, Y. H. Lee // *J. Phys. Chem.* – 2005. – Vol. B 109 (18). – P. 8967.
11. **Bauschlicher, C. W.** Hydrogen and fluorine binding to the sidewalls of a (10,0) carbon nanotube / C. W. Bauschlicher // *Jr. Chem. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 322 (3–4). – P. 237.
12. **Tchernatinsky, A.** Adsorption of oxygen molecules on individual carbon single-walled nanotubes / A. Tchernatinsky, B. Nagabhirava, S. Desai, G. Sumanasekera, B. Alphenaar, C. S. Jayanthi, S. Y. Wu // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 99. – P. 034306.

References

1. Bulyarskiy S. V. *Uglerodnye nanotrubki: tekhnologiya, upravlenie svoystvami, primeneniye* [Carbon nanotubes: technology, management of properties, application]. Ul'yanovsk: Strezhen', 2011, 479 p.
2. Sumanasekera G. U., Adu C. K. W., Fang S., Eklund P. C. *Phys. Rev. Lett.* 2000, vol. 85 (5), p. 1096.
3. Jean Y., Volatron F. *An Introduction to Molecular Orbitals*. New York: Oxford University Press, Inc., 1993, 337 p.
4. Liu C., Fan Y. Y., Liu M., Cong H. T., Cheng H. M., Dresselhaus M. S. *Science*. 1999, vol. 286 (5442), p. 1127.
5. Haufler R. E., Conceicao J., Chibante L. P. F., Chai Y., Byrne N. E., Flanagan S., Haley M. M., O'Brien S. C., Pan C., Xiao Z., Billups W. E., Ciufolini M. A., Hauge R. H., Margrave J. L., Wilson L. J., Curl R. F., Smalley R. E. *The Journal of Physical Chemistry*. 1990, vol. 94 (24), p. 8634.
6. Bogdanova D. A., Bulyarskiy S. V. *Fizika tverdogo tela* [Solid state physics]. 2013, vol. 55 (3), no. 3, p. 514.
7. Buchs G., Krasheninnikov A. V., Ruffieux P., Gröning P., Foster A. S., Nieminen R. M., Gröning O. *New J. Phys.* 2007, vol. 9 (8), p. 275.
8. Barnard A. S., Terranova M. L., Rossi M. *Chem. Mater.* 2005, vol. 17 (3), p. 527.
9. Scudder H., G. Lu, Kioussis N. *Phys. Rev.* 2003, vol. B 68 (20), p. 205416.
10. Park K. A., Kim S. J., Seo K., Lee Y. H. *J. Phys. Chem.* 2005, vol. B 109 (18), p. 8967.
11. Bauschlicher C. W. *Jr. Chem. Phys. Lett.* 2000, vol. 322 (3–4), p. 237.
12. Tchernatinsky A., Nagabhirava B., Desai S., Sumanasekera G., Alphenaar B., Jayanthi C. S., Wu S. Y. *J. Appl. Phys.* 2006, vol. 99, p. 034306.

Богданова Дарья Александровна

кандидат физико-математических наук,
ассистент, кафедра инженерной физики,
Ульяновский государственный
университет (Россия, г. Ульяновск,
ул. Льва Толстого, 42)

E-mail: bogdanovaDA8@gmail.com

Bogdanova Dar'ya Aleksandrovna

Candidate of physical and mathematical
sciences, assistant, sub-department
of engineering physics, Ulyanovsk
State University (42 Lva Tolstogo street,
Ulyanovsk, Russia)

Булярский Сергей Викторович

доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий кафедрой
инженерной физики, Ульяновский
государственный университет
(Россия, г. Ульяновск,
ул. Льва Толстого, 42)

E-mail: svet2954@mail.ru

Bulyarskiy Sergey Viktorovich

Doctor of physical and mathematical
sciences, professor, head of sub-department
of engineering physics, Ulyanovsk State
University (42 Lva Tolstogo street,
Ulyanovsk, Russia)

УДК 544.723.5, 620.3

Богданова, Д. А.

Изменение ширины *HOMO-LUMO* щели одностенных углеродных нанотрубок типа «зигзаг» при хемосорбции водорода / Д. А. Богданова, С. В. Булярский // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2014. – № 2 (30). – С. 151–158.