

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
PHYSICO-MATHEMATICAL SERIES

ISSN 1991-346X

Volume 5, Number 315 (2017), 75 – 83

UDC 539.23; 539.216.1

D.G. Batryshev^{1,3}, Ye. Yerlanuly^{1,3}, T.S. Ramazanov², M.T. Gabdullin³¹ Laboratory of Engineering Profile, Al-Farabi Kazakh National University;² Scientific and Research Institute of Experimental and Theoretical Physics,
Al-Farabi Kazakh National University;³ National Nanotechnological Laboratory of Opened Type, Al-Farabi Kazakh National University
Kazakhstan, 050040, Almaty, Al-Farabi avenue, 71
yerlanuly@physics.kz**INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC
PROPERTIES OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES
ON THE BASIS OF A HYBRID FUNCTIONAL
BECKE 3-PARAMETER LEE-YANG-PARR (B3LYP)**

Abstract: This work is devoted to the study of the structural and electronic properties of single-walled carbon nanotubes from "the first principles" by the electron density functional method and the Hartree-Fock approximation. On the basis of this method, quantum-chemical calculations of the energy minimum and the band gap of single-walled carbon nanotubes were performed as a function of the chirality angle. It was shown that single-walled nanotubes have both metallic and semiconducting conductivity. From calculations of the energy minimum, it has been established that chiral single-walled carbon nanotubes have the most stable structure, rather than the "zigzag" and "armchair" type. Although the nanotubes of the chair type (11.11) and the zigzag type (11.0), which are identical in the chirality index, have the closest values of the energy minimum and the same number of atoms in the unit cell, they differ in diameter, volume of the unit cell, and the chirality angle and, consequently, the types of conductivity.

Key words: carbon nanotubes, structural properties, electronic properties, electron density functional

УДК 539.23; 539.216.1

Д.Г. Батрышев^{1,3}, Е. Ерланулы^{1,3}, Т.С. Рамазанов², М.Т. Габдуллин³¹Лаборатория инженерного профиля, КазНУ им. аль-Фараби;²Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики, КазНУ им. аль-Фараби;³Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, КазНУ им. аль-Фараби,
Казахстан, 050040 Алматы, пр. аль-Фараби, 71**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ
ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
НА ОСНОВЕ ГИБРИДНОГО ФУНКЦИОНАЛА
БЕСКЕ 3-PARAMETER LEE-YANG-PARR (B3LYP)**

Аннотация: Данная работа посвящена изучению структурных и электронных свойств одностенных углеродных нанотрубок «из первых принципов» методом функционала электронной плотности и приближения Хартри-Фока. На основе данного метода были проведены квантово-химические расчеты минимума энергии и ширины запрещенной зоны одностенных углеродных нанотрубок в зависимости от угла хиральности. Показано, что одностенные нанотрубки имеют как металлическую, так и полупроводниковую

проводимость. Из расчетов минимума энергии установлено, что наиболее стабильной структурой обладают хиральные одностенные углеродные нанотрубки, нежели типа «зигзаг» и «кресло». Показано, что хотя идентичные по индексу хиральности нанотрубки типа «кресло» (11,11) и типа «зигзаг» (11,0) имеют наиболее близкие значения минимума энергии и одинаковое количество атомов в элементарной ячейке, они различаются по диаметру, объему элементарной ячейки и углу хиральности и, следовательно, типами проводимости.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, структурные свойства, электронные свойства, функционал электронной плотности.

Введение

На сегодняшний день большой интерес исследования одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) связано с их уникальными механическими, электрическими, магнитными, оптическими свойствами, благодаря которым они могут применяться в электронике (гибкие дисплеи, датчики, быстродействующие и экономичные диоды и транзисторы) [1,2], в медицине (лечение онкологических заболеваний, биосовместимые функциональные препараты и маркеры) [3-5], в энергетике (создание солнечных панелей, топливные элементы, эффективный катодный электрокатализатор)[6-8] и т.д. Для использования углеродных нанотрубок в перечисленных отраслях, требуется обширное понимание их электронных и структурных свойств. Именно для этих целей компьютерное моделирование и теоретические расчеты являются подходящими методами изучения характеристик наноматериалов и имеют немаловажную роль в процессе изучения свойств наноструктур, в частности и УНТ [9-16]. Расчеты структурных и электронных свойств проводят «из первых принципов» как в рамках приближения Хартри–Фока (HF), так и на теории функционала электронной плотности (DFT), или гибридных методов (DFT/HF). В основе используемых методов лежит представление одноэлектронных волновых функций, которые в свою очередь выражаются через локальные базисные функции на основе функций гауссова типа.

Расчеты и обсуждение результатов

В данной работе для изучения структурных и электронных свойств одностенных углеродных нанотрубок был использован гибридный метод. Из литературных данных [17–21] известно, что использование гибридного функционала дает качественное описание электронных и структурных свойств периодической системы (энергия оптимизации, длина химической связи, ширина запрещенной зоны и т.д.) соответствующие результатам экспериментальных измерений. В DFT/HF-вычислениях использовался гибридный функционал Becke 3-parameter Lee-Yang-Parr (B3LYP), где обменная энергия рассчитывается на основе точных вычислений, полученных в приближении методом Хартри–Фока. В расчетах для описания базисного набора атомов углерода был использован псевдопотенциал Reintiger-Oliveiro-Bredowtriple-zetavalence + polarization. Оптимизация геометрии структуры одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) проводилась с помощью минимизации полной энергии (точность 10^{-7} а.у.).

В процессе проведения исследования были рассмотрены структуры ОУНТ различной хиральности, параметры которых приведены в таблице 1. Как известно, ОУНТ классифицируются на 3 типа: «кресло» (armchair), «зигзаг» (Zigzag) и хиральные (chiral), которые различаются по типу проводимости в зависимости от степени хиральности (n_1, n_2).

На рисунке 1 представлена структура ОУНТ с коэффициентами хиральности $n_1=11, n_2=11$. Как видно из рисунка, структура нанотрубки (11,11) имеет характерную форму ОУНТ типа «кресло», в которых две из шести С-С связи в гексагоне перпендикулярны относительно оси ОУНТ. Из литературных источников известно, что все ОУНТ типа «кресло» имеют металлическую проводимость. Произведенные расчеты электронных свойств ОУНТ (11,11) типа «кресло» действительно показывают отсутствие запрещенной зоны (рисунок 2). Значению $E=0$ соответствует уровень Ферми.

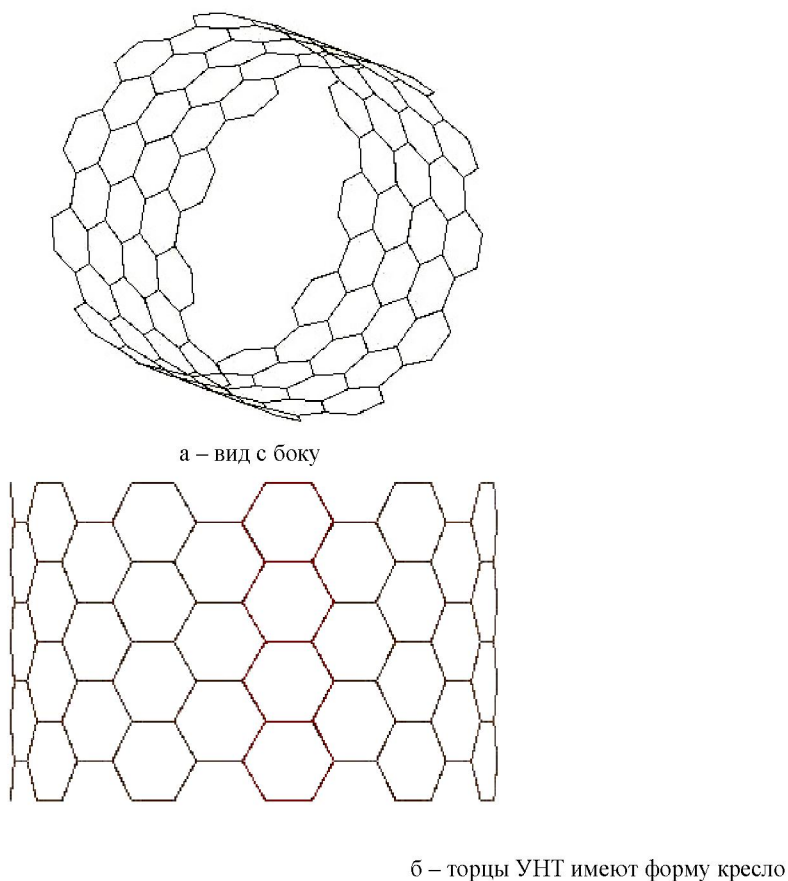
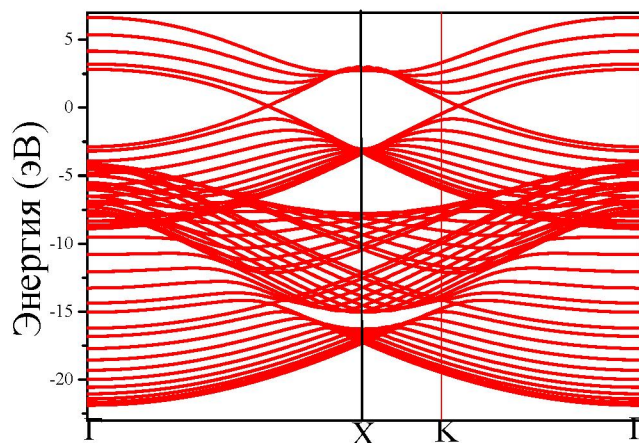


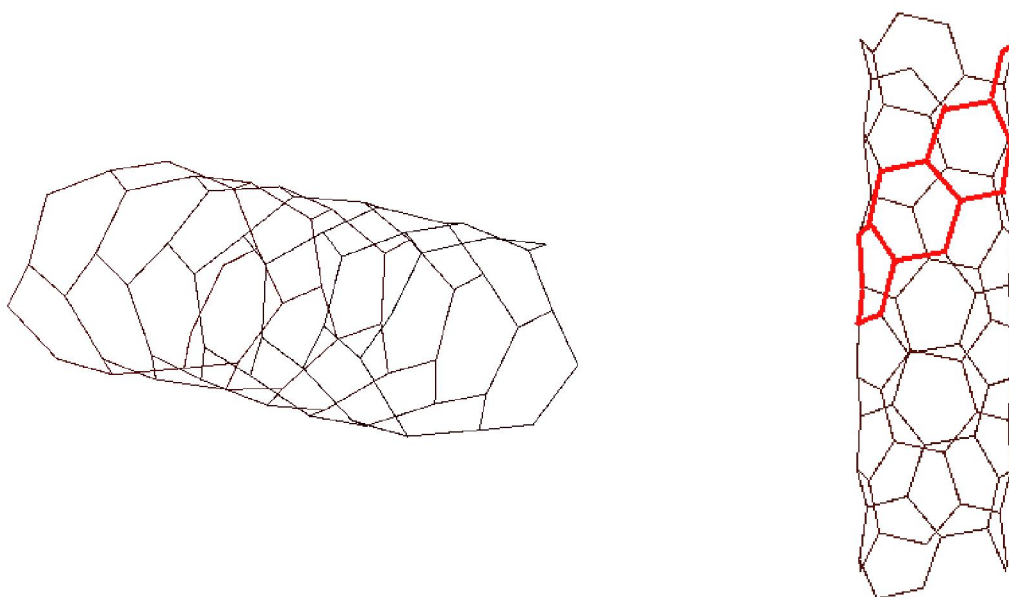
Рисунок 1 – Структура ОУНТ (11,1) типа «кресло»

Рисунок 2 – Электронная структура ОУНТ (11,1) типа «кресло», $E=0$ соответствует уровень Ферми

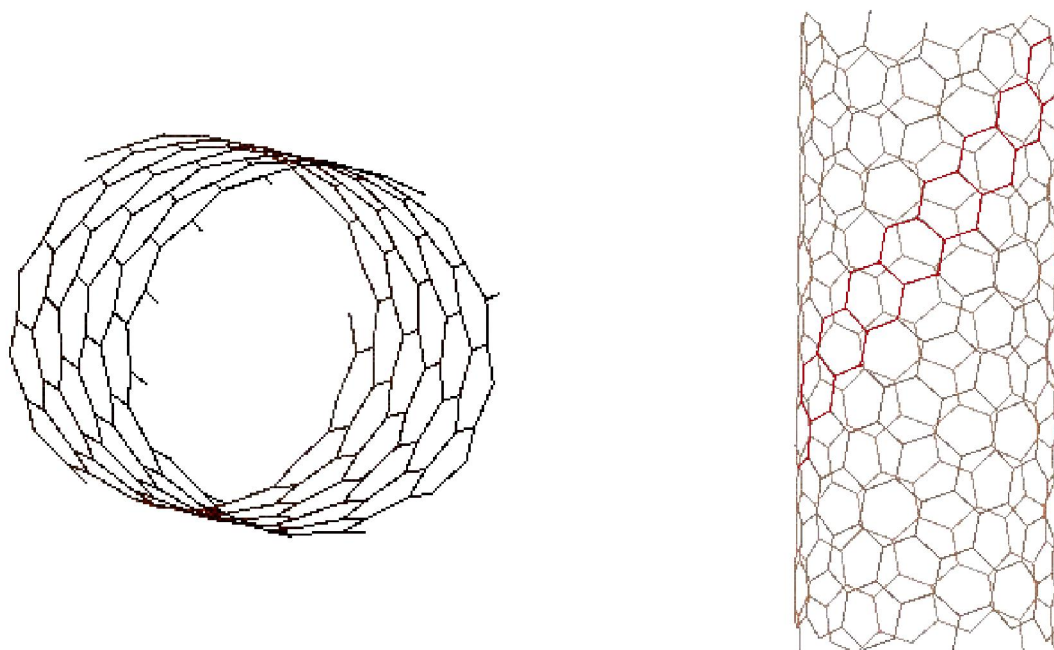
На рисунке 3 представлены структуры хиральных ОУНТ с коэффициентами хиральности (4,2) и (12,3). Известно, что если у ОУНТ разность коэффициентов хиральности n_1 и n_2 кратно трем:

$$n_1 - n_2 = 3q \quad (6),$$

где $q = 1, 2, 3 \dots$, то ОУНТ имеют металлическую проводимость, если нет - то полупроводниковую.



а – ОУНТ с хиральностью (4,2)



б – ОУНТ с хиральностью (12,3)

Рисунок 3 – Структура хиральных ОУНТ

Полученные электронные структуры хиральных ОУНТ показывают, что ОУНТ (4,2) имеет полупроводниковый тип проводимости с шириной запрещенной зоны порядка 1 эВ (рисунок 4). Тогда как, ОУНТ (12,3) имеет металлическую проводимость, в структуре которой отсутствует запрещенная зона (рисунок 5).

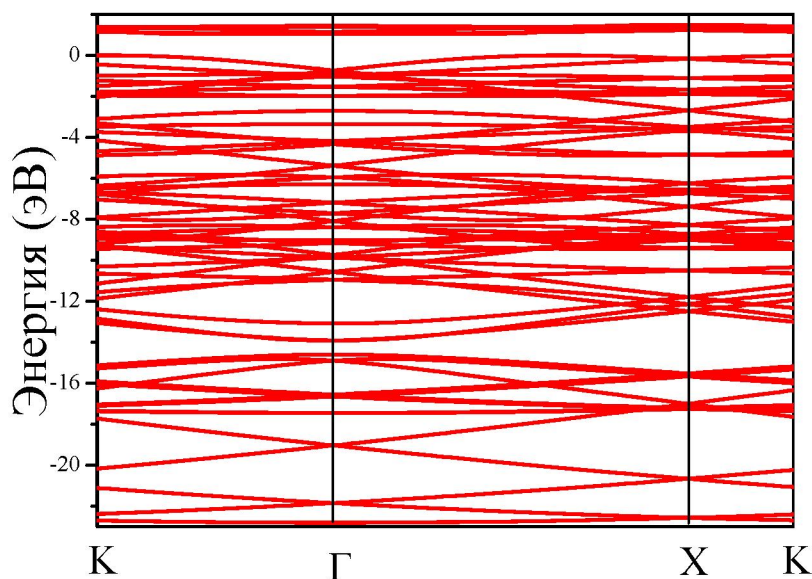


Рисунок 4 – Электронная структура хиральной ОУНТ (4,2), $E=0$ соответствует уровень Ферми

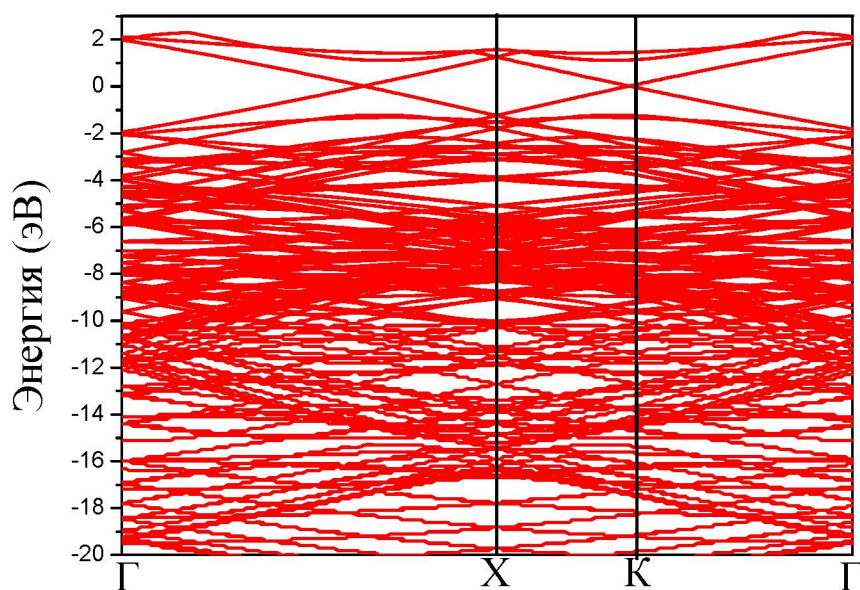
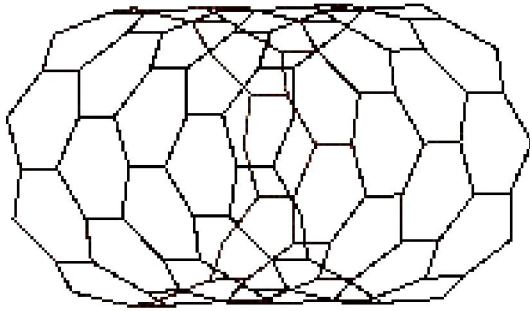
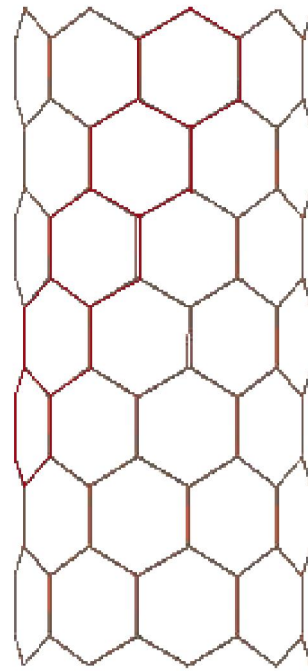


Рисунок 5 – Электронная структура хиральной ОУНТ (12,3), $E=0$ соответствует уровень Ферми

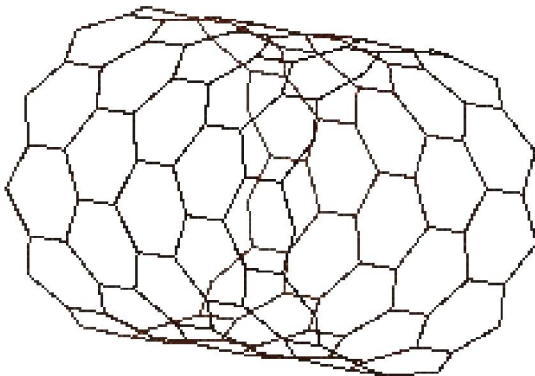
На рисунке 6 представлены структуры ОУНТ типа «зигзаг». Данные ОУНТ отличаются от других типов ОУНТ характерными зигзагообразными маторцами. Большая часть ОУНТ типа зигзагов имеют полупроводниковую проводимость, а оставшая часть - металлическую. Электронные структуры ОУНТ типа «зигзаг» (9,0) и (11,0) представлены на рисунках 7 и 8, соответственно. Как видно из зонных структур, ОУНТ (9,0) имеет металлическую проводимость, а (11,0) полупроводниковую с шириной запрещенной зоны порядка 1,25 эВ.



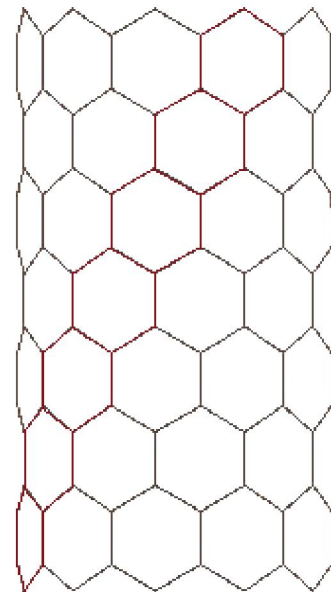
а – ОУНТ с хиральностью (9,0), вид с боку



б – ОУНТ с хиральностью (9,0) имеют форму зигзагов



в – ОУНТ с хиральностью (11,0), вид с боку



г – ОУНТ с хиральностью (11,0) имеют форму зигзагов

Рисунок 6 – Структуры ОУНТ типа «зигзаг»

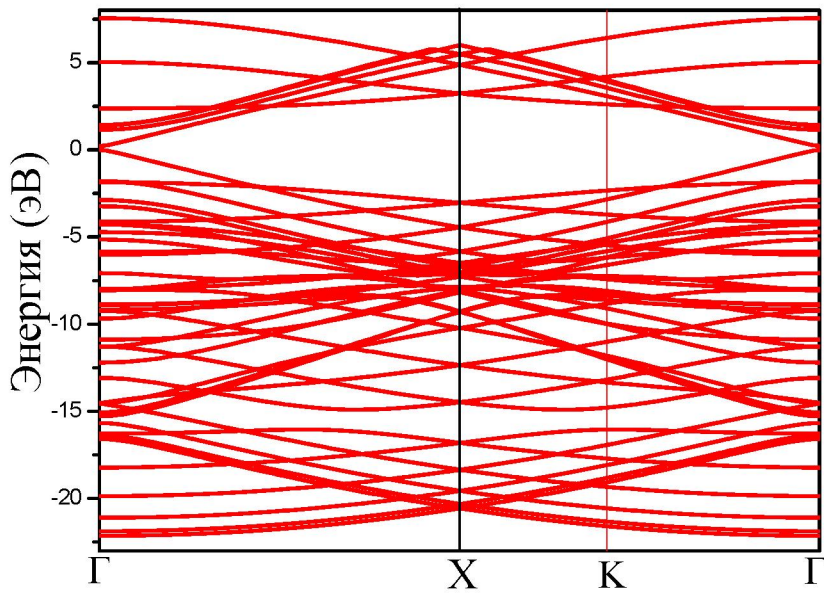


Рисунок 7 – Электронная структура ОУНТ
типа «зигзаг» (9,0), $E=0$ соответствует уровень Ферми

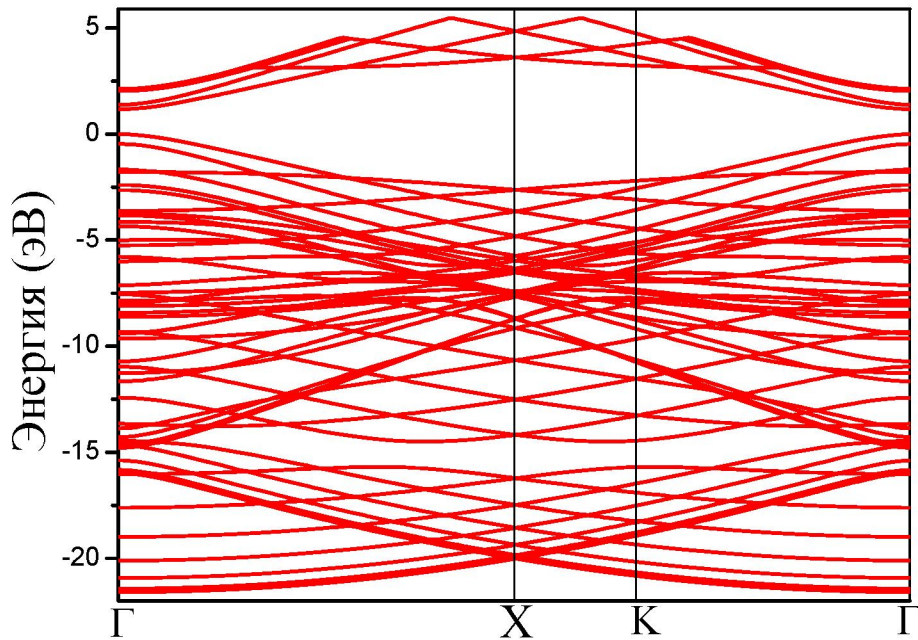


Рисунок 8 – Электронная структура ОУНТ
типа «зигзаг» (11,0), $E=0$ соответствует уровень Ферми

Таблица 1 – Структурные параметры ОУНТ

Нано- трубка	Диаметр, нм	Кол-во атомов в эле- ментарной ячейке	Угол хиральности, градус	Объем элементарной ячейки, куб. ангстрем	Минимум полной энергии, Хартри	Ширина запре- щенной зоны, эВ
Тип «кресло»						
(11,11)	1,4980	44	30	2,45310	-1676,29	0
Тип «хиральный»						
(4,2)	0,416	56	19,107	11,20799	-2132,54	1
(12,3)	1,0808	84	10,893	6,4864	-3200,09	0
Тип «зигзаг»						
(9,0)	0,7076	36	0	4,25258	-1371,33	0
(11,0)	0,8648	44	0	4,24337	-1676,17	1,25

Из расчетов минимума энергии, показанной в таблице 1, установлено, что наиболее стабильной структурой обладают хиральные одностенные углеродные нанотрубки, нежели типа «зигзаг» и «кресло». Также показано, что хотя идентичные по индексу хиральности нанотрубки типа «кресло» (11,11) и типа «зигзаг» (11,0) имеют наиболее близкие значения минимума энергии и одинаковое количество атомов в элементарной ячейке, они различаются по диаметру, объему элементарной ячейки и углу хиральности и, следовательно, типами проводимости.

Таким образом, на основе гибридного функционала *becke 3-parameter lee-yang-parr (B3LYP)* была изучена кристаллическая и электронная структура одностенных углеродных нанотрубок из первых принципов. Результаты расчетов хорошо согласуются с известными литературными данными и показывают, что проводимость ОУНТ зависит от хиральности. Структурные параметры ОУНТ и значения запрещенной зоны представлены в таблице 1.

Заключение

В данной работе были изучены структурные и электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок «из первых принципов» методом функционала электронной плотности и приближения Хартри-Фока. На основе данного метода были проведены квантово-химические расчеты минимума энергии и ширины запрещенной зоны одностенных углеродных нанотрубок в зависимости от угла хиральности. Показано, что одностенные нанотрубки имеют как металлическую, так и полупроводниковую проводимость. Из расчетов минимума энергии установлено, что наиболее стабильной структурой обладают хиральные одностенные углеродные нанотрубки, нежели типа «зигзаг» и «кресло». Показано, что хотя идентичные по индексу хиральности нанотрубки типа «кресло» (11,11) и типа «зигзаг» (11,0) имеют наиболее близкие значения минимума энергии и одинаковое количество атомов в элементарной ячейке, они различаются по диаметру, объему элементарной ячейки и углу хиральности и, следовательно, типами проводимости.

Данная работа выполнена в рамках проекта 0263/ПЦФ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Xiao L., Chen Zh, Feng Ch., Liu L., Bai Z.-Q, Wang Y., Qian L., Zhang Y., Li Q., Jiang K., FanSh., Stretchable, Transparent Carbon Nanotube Thin Film Loudspeakers // Nano Lett. – 2008 – Vol. 8, №12 – P. 4539–4545.
- [2] Zheng Q., Jiang Q., Multiwalled Carbon Nanotubes as Gigahertz Oscillators // Phys. Rev. Lett. – 2002 – Vol.88 – 045503.
- [3] Chen J., Chen S., Zhao X., Kuznetsova L.V., Wong S.S., Ojima I. Functionalized single-walled carbon nanotubes as rationally designed vehicles for tumor-targeted drug delivery // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 49, no. 130. P. 16778–16785.
- [4] Devitt M.R. Tumor targeting with antibody-functionalized, radiolabeled carbon nanotubes // The J. of nuclear medicine. 2007. V. 48, no. 7. P. 1180–1189.
- [5] Kateb B., Yamamoto V., Alizadeh D., Zhang L., Manohara H.M., Bronikowski M.J., Badie B. Multi-walled carbon nanotube (MWCNT) synthesis, preparation, labeling, and functionalization // Immunotherapy of Cancer, Methods in Molecular Biology. 2010. No. 651. P. 307–317.
- [6] Ye Y., Ahn C.C., Witham C., Fultz B., Liu J., Rinzler A.G., Colbert D., Smith K.A., Smalley R.E., Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes. // Applied Physics Letters 1999, 74, (16), 2307-2309.
- [7] Xu W.C., Takahashi K., Matsuo Y., Hattori Y., Kumagai M., Ishiyama S., Kaneko K., Iijima S., Investigation of hydrogen storage capacity of various carbon materials. // International Journal of Hydrogen Energy 2007, 32, (13), 2504-2512.

- [8] Panella B., Hirscher M., Roth S., Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures. //Carbon –2005 – Vol.43, №10, –P. 2209-2214.
- [9] G. Bertoni, L. Calmels, Micron 37 (2006) 486–491.
- [10] R. Nizam, S. Mahdi, A. Rizvi, A. Azam, International Journal of Science and Technology 1 (2011) 153–162.
- [11] R.S. Ruoff, D. Qian, W.K. Liu, Comptes Rendus Physique 4 (2003) 993–1008.
- [12] B.I. Yakobson, P. Avouris, Topics in Applied Physics 80 (2001) 287–327.
- [13] J. Zhao, H. Park, J. Han, J.P. Lu, Physical Chemistry B 108 (2004) 4227–4230.
- [14] K. Gharbavi, H. Bادهian, Structural and electronic properties of armchair (7, 7) carbon nanotubes using DFT, COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE, – 2014 –Том: 82 Стр.: 159-164.
- [15] Duan, YN; Zhang, JM; Wei, XM; Fan, XX ; Xu, KW; Ji, V , Structural and electronic properties of copper nanowires inside zigzag carbon nanotubes, PHYSICA B-CONDENSED MATTER – 2015– Том: 447 Стр.: 77-82.
- [16] Ya-Nan, L; Jun-Zhe, L; Heng-Jiang, Z; Yu-Chao, T; Xiang, L; Jing, L; Ting, W , Structural derivative and electronic properties of zigzag carbon nanotubes, ACTA PHYSICA SINICA – 2017– Том: 66 Выпуск: 9.
- [17] Lee H., Cheong S.W., Kim B.G. Hybrid functional band gap calculation of SnO 6 containing perovskites and their derived structures // Journal of Solid State Chemistry. – 2015. – Vol. 228. – P. 214-220.
- [18] Kim B.G., Jo J.Y., Cheong S.W. Hybrid functional calculation of electronic and phonon structure of BaSnO₃ // Journal of Solid State Chemistry. – 2013. – Vol. 197. – P. 134-138.
- [19] Chang Y.H., Park C.H., Matsuishi K. First-principles study of the structural and the electronic properties of the lead-halide-based inorganic-organic perovskites (CH₃NH₃)PbX₃ and CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) // Journal of Korean Physical Society. – Vol. 44, №. 4. – P. 889-893.
- [20] Borriello L., Cantele G., Ninno D. Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides // Physical Review B: Condensed Matter Materials Physics. – 2008. – Vol. 77. – P. 1-9.
- [21] Ahmed R., Aleem F., Hashemifar S.J., Akbarzadeh H. First principles study of structural and electronic properties of different phases of boron nitride // Physica B: Condensed Matter. – 2007. – Vol. 400, №. 1-2. – P. 297-306.

Д.Ғ. Батрышев^{1,3}, Е. Ерланұлы^{1,3}, Т.С. Рамазанов², М.Т. Габдуллин³,

¹Инженерлі бейіндегізертхана, әл-Фарабиатындағы ҚазҰУ;

²Эксперименттік және теориялық физика ғылыми-зерттеу институты, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ;

³Ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық зертхана, әл-Фарабиатындағы ҚазҰУ,
Қазақстан, 050040 Алматы, әл-Фараби, 71

БІР ҚАБЫРҒАЛЫ КӨМІРТЕКТІ НАНОТҮТІКШЕЛЕРДІҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОНДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН БЕСКЕ 3-PARAMETER LEE-YANG-PARR (ВЗЛҮР) ГИБРИД ФУНКЦИОНАЛЫ НЕГІЗІНДЕ ЗЕРТТЕУ

Аннотация: Аталған жұмыс электрондық тығыздықтың функционалы және Хартри-Фок жуықталуы әдісімен бір қабырғалы көміртекті нанотүтікшелердің құрылымдық және электрондық қасиеттерін зерттеуге арналған. Аталған әдіс негізінде хираль бұрышына байланысты бір қабырғалы көміртекті нанотүтікшелердің минимум энергиясы және тыйым салынған аймақ ені квантты-химиялық есептеулері жүргізілді. Бір қабырғалы нанотүтікшелер металдық және жартылай өткізгіштік қасиетке ие екендігі көрсетілді. Минимум энергияны есептеу барысында «zigzag» және «кресло» типіне қарағанда хиральды бір қабырғалы көміртекті нанотүтікшелер тұрақты құрылымға ие екендігі анықталды. «Кресло» (11,11) және «zigzag» (11,0) типті нанотүтікшелердің хиральдық индексі, минимум энергиясының шамасы және элементар ұяшықтағы атомдар саны бірдей болғаны көрсетілсе де, олар диаметр, элементар ұяшықтың көлемі және хиральдылық бұрышымен өзгешеленеді, сәйкесінше өткізгіштік типі де өзгеше.

Тірек сөздер: көміртекті нанотүтікшелер, плазмохимиялық қондыру, плазма углеродные нанотрубки, құрылымдық қасиеттер, электрондық қасиеттер, электрондық тығыздықтың функционалы.

Сведения об авторах:

Батрышев Д.Г. - Ст. преподаватель, КазНУ им. аль-Фараби, Аль-Фараби 71а, физ-тех, 123 каб., batryshev@physics.kz;

Рамазанов Т.С. – Профессор, КазНУ им. аль-Фараби, Аль-Фараби 71а, физ-тех, 332 каб., ramazan@physics.kz;

Габдуллин М.Т. - Ст. Преподаватель, КазНУ им. аль-Фараби, Аль-Фараби 71а, физ-тех, 427 каб., gabdullin@physics.kz;

Ерланұлы Е. – Инженер, КазНУ им. аль-Фараби, Аль-Фараби 71а, физ-тех, 120 каб., +77073234341 yerlanuly@physics.kz