

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ УЛЬТРАКОРОТКОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ (0, 9) В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2016 А. В. Тучин, Л. А. Битюцкая, А. В. Боков, Д. В. Авдеев

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: a.tuchin@bk.ru

Поступила в редакцию 26.01.2016 г.

Аннотация. Методом теории функционала электронной плотности и полуэмпирическим методом AM1 исследована перестройка электронной структуры закрытой ультракороткой одностенной углеродной нанотрубки (0, 9) D_{3h}/D_{3d} и D_3 симметрии как в основном состоянии, так и в сильном электрическом поле, напряженностью 0—0.5 В/Å при сегментном наращивании остова нанотрубки. Установлена монотонная зависимость потенциала ионизации, сродства к электрону, работы выхода, зазора между граничными орбиталями от длины. Обнаружено, что смещение Штарка граничных орбиталей определяет уменьшение энергетического зазора между ними вплоть до возникновения индуцированного электрическим полем перехода металл-полупроводник. Установлено, что критическая напряженность поля перехода определяется длиной и симметрией нанотрубки. По оценкам, при критической напряженности поля электропроводность нанотрубок изменяется на 2—6 порядков.

Ключевые слова: ультракороткая одностенная углеродная нанотрубка, эффект Штарка, сильное электрическое поле, поляризация, индуцированный переход металл-полупроводник.

ВВЕДЕНИЕ

Ряд уникальных физико-химических, механических и физических свойств углеродных нанотрубок (УНТ) определяет перспективы их практического применения как в приборах с потребляемой мощностью десятки доли нановатт, так и в сверхмощных приборах, способных выдерживать токи 10^5 А/см² [1—3]. Активно исследуются композитные и гибридные материалы на основе УНТ [3—5]. Дьячкова Т. П. и др. установили возможность управления электропроводностью полианилина, допированного УНТ, выбором концентрации и способа обработки нанотрубок кислотами [4]. В результате перколяционного перехода в полимерах, допированных УНТ, достигнуто изменение электропроводности на 8—10 порядков, определяющее переход полимера из класса диэлектриков в металл [5]. Фазовые переходы металл-диэлектрик и металл-полупроводник имеют важное значение в физике конденсированного состояния и применяются для создания устройств записи и хранения информации, сенсоров, оптических переключателей [6—8]. Изменение электропроводности материалов достигается изменением температуры, давления,

магнитного или электрического поля, состава вещества. На пути к созданию проводящих полимеров с воспроизводимыми свойствами имеется ряд нерешенных технологических задач: сопряжение нанотрубок с полимерной матрицей, предотвращение агрегации и кластеризации нанотрубок, а также достижение их статистического распределения в полимере. Управление проводимостью достигается на этапе допирования и определяется в первую очередь концентрацией и аспектным отношением УНТ. Поэтому перспективным направлением является динамическое управление электрофизическими и химическими свойствами материалов внешним воздействием, таким как электрическое поле [9—17].

Особым классом нанотрубок являются ультракороткие одностенные углеродные нанотрубки (ук-ОУНТ) длиной менее 10 нм [18—25]. Квантоворазмерное ограничение электронов вдоль оси нанотрубки определяет наличие ненулевой ширины запрещенной зоны в ук-ОУНТ с металлическим типом проводимости в бесконечном пределе [19, 21—24]. Как и многие углеродные наноматериалы, ук-ОУНТ обладают высокой поляризуемостью.

Увеличение дипольного момента с длиной ук-ОУНТ, определяет нарастание чувствительности электронной структуры к внешнему электрическому полю, что проявляется в смещении Штарка граничных орбиталей [26, 27]. При сочетании ряда условий: симметрия, длина, направление и напряженность электрического поля возможно уменьшение зазора между граничными орбиталями до нуля. Однако в литературе не уделяется внимания Эффекту Штарка и индуцированному полем переходу металл-полупроводник в ук-ОУНТ. Целью работы является исследование перестройки электронной структуры закрытой ук-ОУНТ (0, 9) симметрии D_{3h}/D_{3d} и D_3 в интервале напряженностей электрического поля 0—0.5 В/Å при сегментном наращивании остова нанотрубки.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Закрытая зигзагообразная ук-ОУНТ (0, 9) состоит из двух шапок C_{30} и цилиндрического остова с переменным числом кольцевых сегментов, содержащих по 18 атомов углерода. При нулевом числе сегментов ук-ОУНТ (0, 9) представляет собой

фуллерен C_{60} , хорошо изученный теоретически и экспериментально. Стехиометрическая формула закрытой ук-ОУНТ (0, 9) C_{60+18i} [22]. Нанотрубка имеет симметрию D_{3d} при $i=2k$, D_{3h} симметрию при $i=2k+1$ и D_3 при любых i ($k=0, 1, 2, \dots$) (рис. 1). Удлинение нанотрубки при добавлении одного сегмента составляет 2.125 Å.

Отсутствие трансляционной симметрии в ук-ОУНТ определяет использование молекулярного приближения и численных расчетов при исследовании их электронной структуры [19]. Наибольшее распространение для моделирования ук-ОУНТ получила теория функционала электронной плотности (DFT) и полуэмпирические методы [19, 21—23]. В настоящей работе исследование электронной структуры ук-ОУНТ в основном состоянии проводилось методом DFT с использованием обменно-корреляционных функционалов LSDA [28, 29] и B3LYP [30] в базисах 3—21*G и 6—31G, а также полуэмпирическим методом AM1. Расчеты выполнены с использованием программного комплекса Gaussian09 [31, 32] в Суперкомпьютерном центре Воронежского государственного университета.

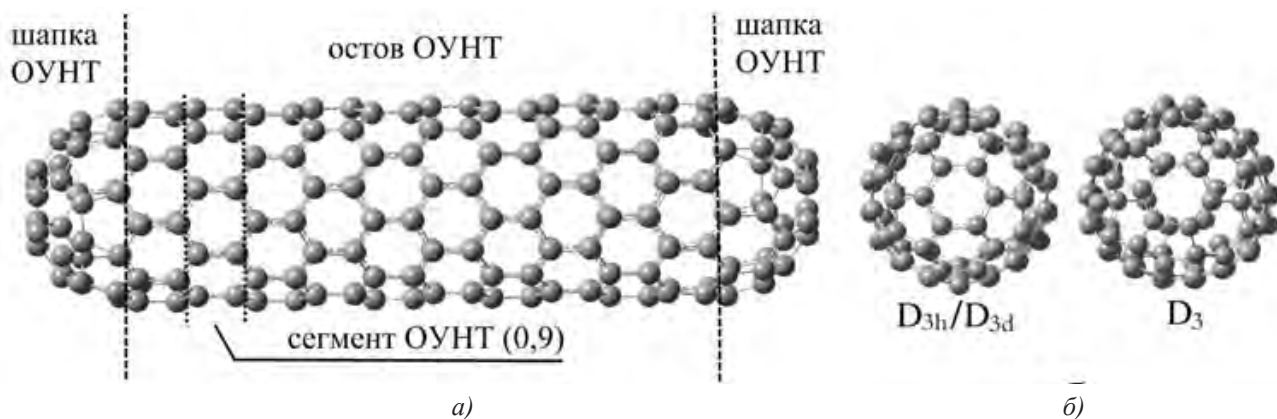


Рис. 1. Структура и симметрия закрытых ук-ОУНТ (0, 9), вид сбоку (а) и с торца (б)

Рассчитаны зависимости фундаментальных параметров: зазора между граничными высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободной молекулярными орбиталями (НСМО) ($E_{\text{ЛН}}$), потенциала ионизации (IP), сродства к электрону (EA), работы выхода электронов (W), приведенной энергии связи ук-ОУНТ (0, 9) в интервале числа сегментов $i=1..17$, что соответствует интервалу длин 0.7—4.3 нм. При расчете фундаментальных параметров использованы корректирующие слагаемые, определенные ранее в работе [23] для каждого из используемых методов: $\Delta IP_{\text{AM1}} = -2.080$ эВ, $\Delta IP_{\text{LSDA}} = 0.873$ эВ, $\Delta IP_{\text{B3LYP}} = 1.578$ эВ, $\Delta EA_{\text{AM1}} = -0.270$ эВ, $\Delta EA_{\text{LSDA}} = -2.185$ эВ, $\Delta EA_{\text{B3LYP}} = -0.511$ эВ, по результатам

сравнения усредненных экспериментальных и рассчитанных значений потенциала ионизации и сродства к электрону фуллерена C_{60} .

Исследование перестройки электронной структуры ук-ОУНТ в электрическом поле напряженностью $E=0—0.5$ В/Å, направленном параллельно оси нанотрубки, проводилось методом DFT/LSDA в интервале числа сегментов $i=0—9$.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ УК-ОУНТ (0, 9)

Установлена монотонная зависимость фундаментальных параметров от длины ук-ОУНТ (0, 9)

(рис. 2, рис. 3). Потенциал ионизации монотонно уменьшается с длиной и находится в интервале $IP=5.02—7.56$ эВ и $5.12—7.56$ эВ для нанотрубок D_{3h}/D_{3d} и D_3 симметрии. Средство к электрону ук-ОУНТ D_{3h}/D_{3d} симметрии увеличивается с ростом

длины нанотрубки и соответствует интервалу $EA=2.68—4.10$ эВ. Средство к электрону ук-ОУНТ D_3 симметрии, рассчитанная методом DFT, при числе сегментов $i>2$ не зависит от длины нанотрубки и находится в интервале $EA=2.68—3.99$ эВ.

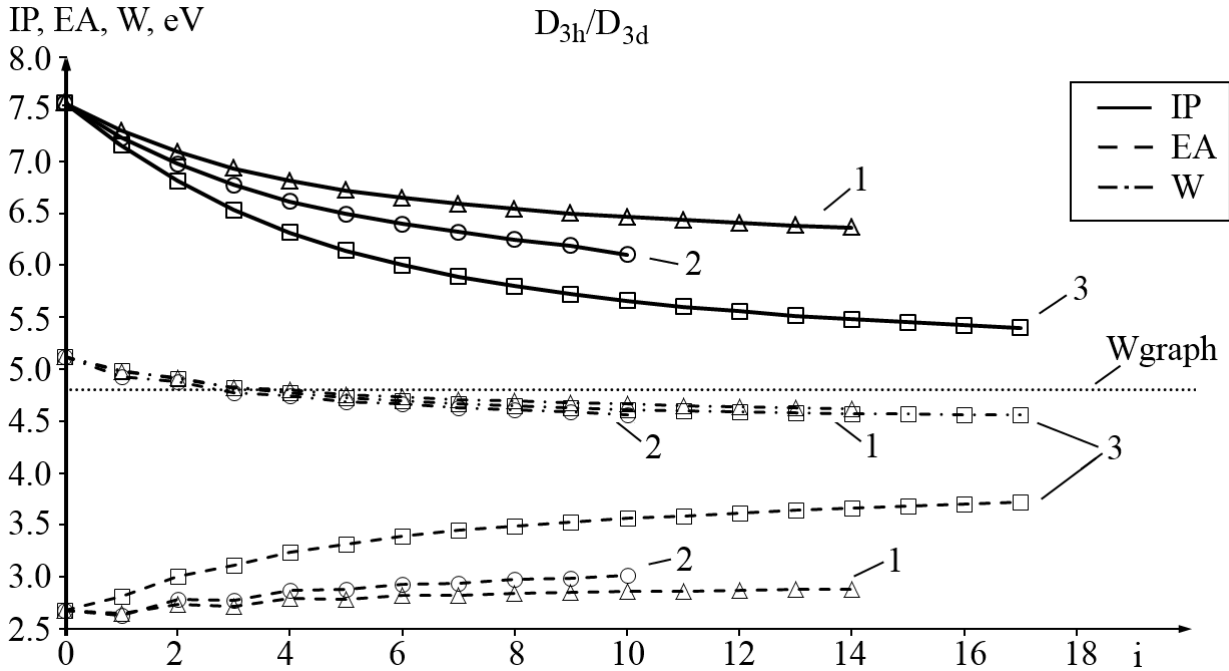


Рис. 2. Потенциал ионизации (IP), средство к электрону (EA), работа выхода электронов (W) ук-ОУНТ (0, 9) D_{3h}/D_{3d} симметрии, рассчитанные методом DFT/LSDA (1), DFT/B3LYP (2), AM1 (3). $W_{\text{graph}} = 4.8$ эВ — работа выхода электронов из графита [33]

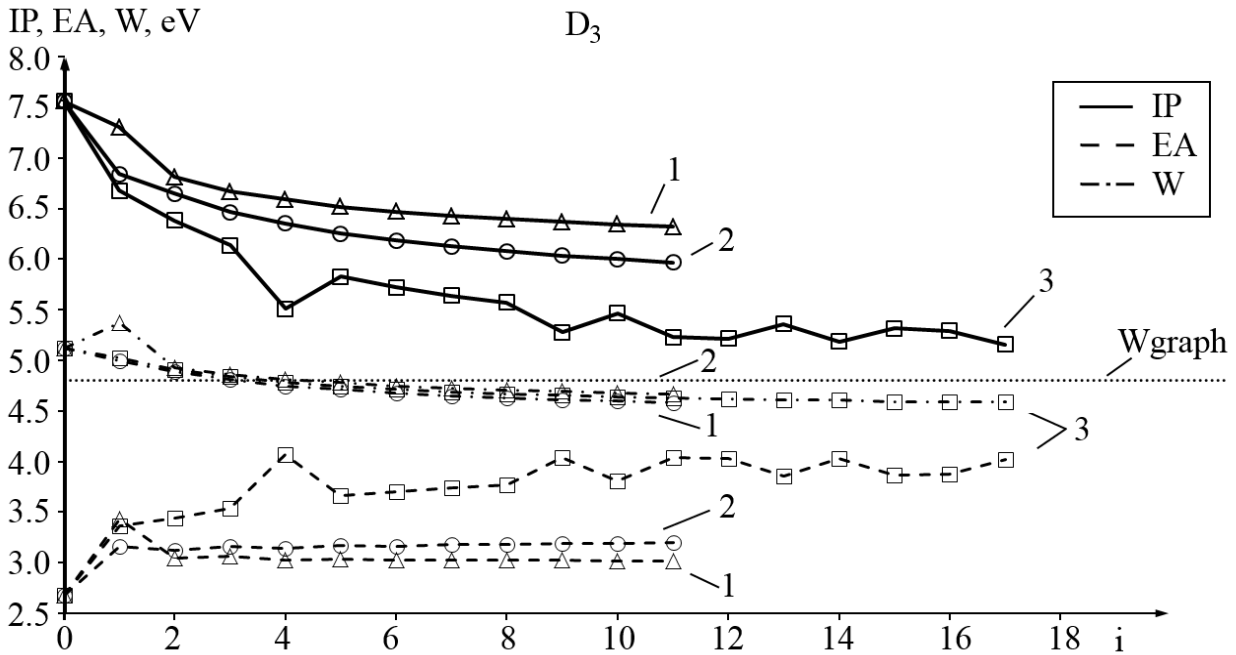


Рис. 3. Потенциал ионизации (IP), средство к электрону (EA), работа выхода электронов (W) ук-ОУНТ (0, 9) D_3 симметрии, рассчитанные методом DFT/LSDA (1), DFT/B3LYP (2), AM1 (3). $W_{\text{graph}} = 4.8$ эВ — работа выхода электронов из графита [33]

Зависимость работы выхода электронов от длины ук-ОУНТ (0, 9), рассчитанная тремя методами, не зависит от симметрии и находится в интервале $W=4.56—5.12$ эВ. Для трубок с числом сегментов $i>3$ работа выхода электронов меньше работы выхода электронов из графита $W=4.8$ эВ. Аналогичная зависимость работы выхода электронов от длины обнаружена ранее для закрытой кресельной ук-ОУНТ (5, 5) с равным ук-ОУНТ (0, 9) диаметром [23].

В приближении плоской элементарной ячейки, ОУНТ (0, 9) имеет нулевую ширину запрещенной зоны [34, 35] и $E_g = 100—140$ мэВ при учете эффектов кривизны поверхности [36—38]. Ограничение электронов вдоль оси закрытой ук-ОУНТ (0, 9) и влияние шапок определяет наличие ненулевого размернозависимого зазора между граничными орбиталями E_{LH} . Свойства ук-ОУНТ (0, 9) определяются симметрией, т. е. взаимной ориентацией шапок. В интервале числа сегментов $i=0—9$ зазор между граничными орбиталями ук-ОУНТ D_{3h}/D_{3d}

симметрии изменяется в интервале $1.83—0.59$ эВ, для ук-ОУНТ D_3 симметрии зазор $E_{LH}=1.83—0.29$ эВ. Данная зависимость коррелирует с зависимостью приведенной энергии связи от длины: ук-ОУНТ D_{3h}/D_{3d} симметрии стабильнее ук-ОУНТ D_3 симметрии на $0.15—0.70$ эВ/атом.

Экстраполяцией рассчитанных зависимостей зазора между граничными орбиталями от числа сегментов ук-ОУНТ (0, 9) до величины ширины запрещенной зоны ОУНТ (0,9) $E_g=0.101$ эВ [36, 37] определены аналитические выражения $E_{LH}(i)$ и области существования ук-ОУНТ (0, 9) (рис. 4). Критерием выбрано условие $E_{LH}(i) \geq E_g$ (ОУНТ). Для нанотрубок D_{3h}/D_{3d} симметрии с достоверностью аппроксимации $R^2=0.9966$ получено уравнение $E_{LH}(i) = -0.455\ln(i)+1.6048$, для ук-ОУНТ D_3 симметрии $E_{LH}(i) = -0.248\ln(i)+0.8328$, $R^2=0.9901$. Верхней границей области существования ук-ОУНТ (0, 9) D_{3h}/D_{3d} симметрии является число сегментов $i=27$, или длина $L=6.4$ нм, нанотрубок D_3 симметрии $i=19$, $L=4.7$ нм).

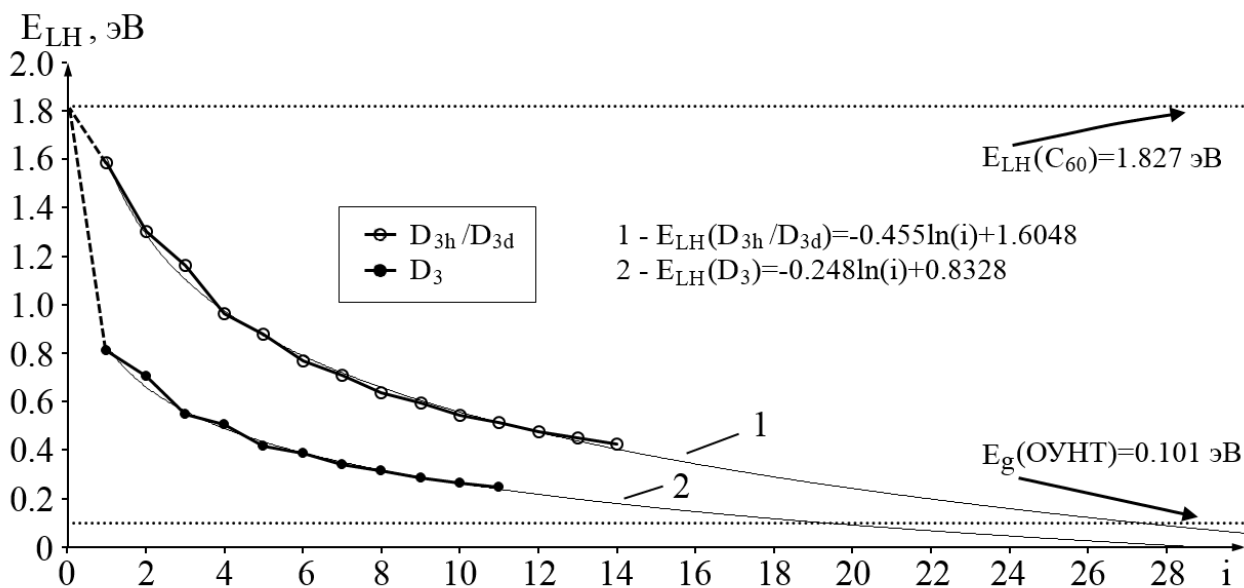


Рис. 4. Зазор между граничными орбиталями ук-ОУНТ (0, 9) D_{3h}/D_{3d} и D_3 симметрии

Нанотрубки термодинамически стабильны, что подтверждается расчетами приведенной энергии связи, составляющей $8.57—8.71$ эВ/атом. Что позволяет классифицировать ук-ОУНТ (0, 9) как семейство полупроводниковых наноматериалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ УК-ОУНТ (0, 9) В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Во внешнем электрическом поле $E=0—0.5$ В/Å ук-ОУНТ поляризуется, дипольный момент нано-

трубки длиной 2.7 нм ($i=9$) изменяются от 0 до 170 Дебай, величина эффективного заряда находится в интервале от 0.03 до 0.065 e . Перестройка электронной структуры в сильном электрическом поле определяется расщеплением энергетических уровней вследствие эффекта Штарка. Рассмотрим особенности расщепления h_u (ВЗМО) и t_{1u} (НСМО) уровней фуллерена C_{60} в поле, направленном параллельно оси симметрии C_{3v} . Трехкратно вырожденный в основном состоянии молекулы t_{1u} — уро-

вень расщепляется на два, при напряженности $E=1 \text{ В/Å}$, расщепленные уровни стабилизированы на 22 и 200 мэВ. Пятикратно вырожденный h_u -уровень расщепляется на три, смещенных вверх по энергии на 35, 120 и 190 мэВ ($E=1 \text{ В/Å}$). Квадратичное сближение граничных орбиталей уменьшает энергетический зазор между ними [15, 39].

Высокая поляризуемость ук-ОУНТ (0, 9) определяет нарастающую чувствительность электронной структуры к продольному электрическому полю при последовательном увеличении числа сегментов. Установлено, что полевое уменьшение зазора между граничными орбиталями пропорци-

онально величине зазора между граничными орбиталями, что согласуется с исследованиями эффекта Штарка в ук-ОУНТ (5, 5) [26, 27]. Величина смещения вниз энергии НСМО ук-ОУНТ D_3 и D_{3h}/D_{3d} симметрии составляет 0.1 и 0.2 эВ, 0.5 и 0.7 эВ в электрическом поле напряженностью 0.2, 0.5 В/Å соответственно. Полевое смещение вверх энергии ВЗМО на порядок меньше и независимо от типа симметрии не превышает 0.02 эВ. При напряженности поля $E=0.5 \text{ В/Å}$ величина модуляции зазора между граничными орбиталями составляет 0.57 эВ и 0.29 эВ для ук-ОУНТ (0, 9) D_{3h}/D_{3d} и D_3 симметрии с числом сегментов $i=9$ (рис. 5).

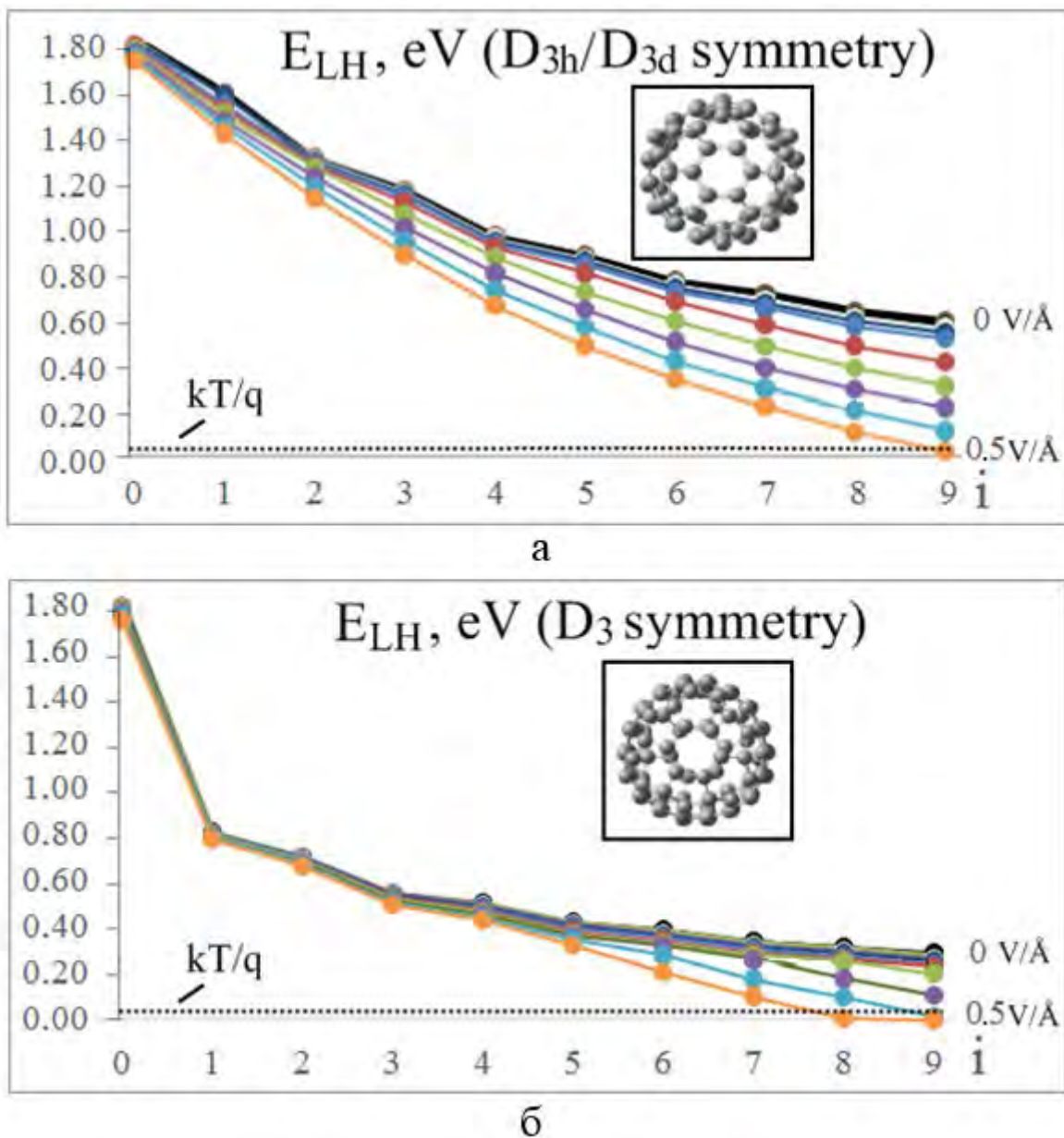


Рис. 5. Зазор между граничными орбиталями E_{LH} закрытой ук-ОУНТ (0, 9) D_{3h}/D_{3d} (а) и D_3 (б) симметрии в сильном электрическом поле напряженностью от 0 до 0.5 В/Å (шаг между кривыми 0.05 В/Å)

Обнаружено уменьшение до нуля зазора между граничными орбиталями ук-ОУНТ (0, 9) D_3 симметрии с числом сегментов $i=9$ в электрическом поле напряженностью $E=0.5$ В/Å. Таким образом, происходит индуцированный полем переход металл-полупроводник. Зазор между граничными орбиталями $E_{\text{ЛН}}$ для ук-ОУНТ с числом сегментов $i=9$ (D_{3h}/D_{3d} симметрия) и $i=8, 9$ (D_3 симметрия) меньше температурного потенциала $kT/q=0.025$ эВ (k — постоянная Больцмана, температура $T=300$ К, q — заряд электрона). Установлено уменьшение критической величины напряженности поля индуцированного перехода металл-полупроводник при увеличении длины нанотрубки, т. к. условие $E_{\text{ЛН}} < kT/q$ выполняется для ук-ОУНТ с числом сегментов $i=9$ в электрическом поле напряженностью $E=0.45$ В/Å.

Проведена оценка изменения электропроводности ук-ОУНТ (0, 9). Для нанотрубки с числом сегментов $i=9$ переход металл-полупроводник определяет 500-кратное увеличение электропроводности ук-ОУНТ D_3 симметрии и изменение более чем на 6 порядков для ук-ОУНТ D_{3h}/D_{3d} симметрии. Полевое изменение электропроводности на несколько порядков определяет изменение протекающего тока, что позволяет использовать ук-ОУНТ (0, 9) для создания ключей в нанoeлектронике, оперативных запоминающих устройств и чувствительных элементов бесконтактных датчиков высокой напряженности электрического поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом теории функционала электронной плотности и полуэмпирическим методом AM1 исследована перестройка электронной структуры закрытой ук-ОУНТ (0, 9) D_{3h}/D_{3d} и D_3 симметрии как в основном состоянии так и в сильном электрическом поле, напряженностью 0—0.5 В/Å при сегментном наращивании остова нанотрубки. Во всем исследуемом интервале длин (0.7—4.3 нм) ук-ОУНТ (0, 9) термодинамически стабильны, квантово-размерное ограничение электронов вдоль оси нанотрубки определяет наличие ненулевого размернозависимого зазора между граничными орбиталями, изменяющегося в интервале от 0.29 до 1.83 эВ, что позволяет классифицировать ук-ОУНТ (0, 9) как семейство полупроводниковых наноматериалов, свойства которых определяются длиной и симметрией.

Установлено, что высокая поляризуемость ук-ОУНТ (0, 9) определяет смещение Штарка гранич-

ных орбиталей, проявляющееся в уменьшении энергетического зазора между ними. При критической напряженности электрического поля, определяемой длиной и симметрией ук-ОУНТ, происходит индуцированный полем переход металл-полупроводник. Переход сопровождается изменением электропроводности ук-ОУНТ на 2—6 порядков, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для создания переключателей и чувствительных элементов сильного электрического поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16—32—00926 мол_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geier M. L., Prabhumirashi P. L., McMorro J. J., Xu W., Seo J-W T., Everaerts K., Kim C. H., Marks T. J., and Hersam M. C. // *Nano Lett.*, 2013, vol. 13, № 10, pp. 4810—4814.
2. Zhao Y., Wei J., Vajtai R., Ajayan P. M., and Barreira E. V. // *Scientific Reports*, 2011, vol. 1, № 83, pp. 1—5.
3. Дьячков П. Н. *Электронные свойства и применение нанотрубок*. Москва, Бином. Лаборатория знаний, 2011, 488 с.
4. Дьячкова Т. П., Мележик А. В., Морозова Ж. Г., Шуклинов А. В., Ткачев А. Г. // *Вестник ТГТУ*, 2012, № 3, с. 718—730.
5. Елецкий А. В., Книжник А. А., Потапкин Б. В., Кенни Х. М. // *Успехи физических наук*, 2015, т. 185, № 3, с. 266—270.
6. Мотт Н. Ф. *Переходы металл — изолятор*. Москва, Наука, 1979, 342 с.
7. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. *Фазовый переход металл — полупроводник и его применение*. Ленинград, Наука, 1979, 183 с.
8. Березина О. Я., Артюхин Д. В., Величко А. А., Пергамент А. Л., Кулдин Н. А., Хомлюк Н. П., Сергеева О. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2009, т. 11, № 3, с. 194—201.
9. Karashka M., Kreuzer H. J. // *Polymers*, 2011, vol. 3, № 51, pp. 51—64.
10. Bartolotti L. J., Rai D., Kulkari A. D., Pathak R. K., Gejji S. P. // *Comput. Theor. Chem.*, 2014, vol. 1044, pp. 66—73.
11. Karashka M. L., Kreuzer H. J. // *Biointerphases*, 2013, vol. 8, № 13, pp. 1—9.
12. Karashka M., Kreuzer H. J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol. 13, pp. 11027—11033.
13. Белоненко М. Б., Лебедев Н. Г., Судоргин С. А. // *Физика твёрдого тела*, 2011, т. 53, вып. 9, с. 1841—1844.
14. Tuchin A. V., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. // *European Physical Journal: D*, 2015, vol. 69, № 87, pp. 1—9.

15. Тучин А. В., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н. // *Физика твёрдого тела*, 2014, т. 56, вып. 8, с. 1632—1635.
16. Тучин А. В., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н. // *Нано- и микросистемная техника*, 2013, № 4, с. 19—21.
17. Тучин А. В., Битюцкая Л. А. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2010, т. 12, № 2, с. 168—172.
18. Pascale-Hamri A., Perisanu S., Derouet A., et al. // *Phys. Rev. Lett.*, 2014, vol. 112, pp. 126805 (5).
19. Rochefort A., Salagub D. R., and Avouris P. // *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, № 4, pp. 641—646.
20. Sanchez-Valencia J. R., Dienel T., Gröning O., et al. // *Nat. Lett.*, 2014, vol. 512, pp. 61—64.
21. Buonocore F., Trani F., Ninno D., et al. // *Nanotech*, 2008, vol. 19, pp. 025711 (6).
22. Cioslowski J., Niny R., Moncrief D. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, pp. 8485—8489.
23. Тучин А. В., Попов С. В., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н. // *Вестник ВГУ «Физика. Математика»*, 2014, № 3, с. 59—78.
24. Tuchin A. V., Popov S. V., Glushkov G. I., Bityutskaya L. A. // *J. of Physics: Conference Series*, 2015, vol. 643, pp. 012083(4).
25. Тучин А. В., Тяпкина В. А., Битюцкая Л. А. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2015, т. 17, № 4, с. 552—559.
26. Тучин А. В., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н. // *Известия вузов. Электроника*, 2014, т. 109, № 5, с. 58—62.
27. Tuchin A. V., Nestrugina A. V., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. // *J. of Physics: Conference Series*, 2014, vol. 541, pp. 012008(5).
28. Hohenberg P., Kohn W. // *Physical Review*, 1964, vol. 136, pp. 864—871.
29. Kohn W., Sham L. J. // *Physical Review*, 1965, vol. 140, pp. 1133—1138.
30. Becke A. D. // *J. of Chemical Physics*, 1993, vol. 98, № 7, pp. 5648—5652.
31. Gaussian 09 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
32. Бутырская Е. В. *Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView*. Москва, Солон — Пресс, 2011, 224 с.
33. Глухова О. Е. // *Нано- и микросистемная техника*, 2008, т. 96, № 7, с. 8—12.
34. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, 1998, 259 p.
35. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G. // *Physics Letters*, 1992, vol. 60, № 18, pp. 2204—2206.
36. Bormontov E. N., Ganin A. A., and Bityutskaya L. A. // *Proceedings of SPIE*, 2012, vol. 8700, pp. 870011 (9).
37. Бормонтов Е. Н., Ганин А. А., Битюцкая Л. А. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2011, т. 13, № 2, с. 137—141.
38. Сысоев И. В., Переславцева И. С., Дубровский О. И. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16, № 3, с. 318—322.
39. Wehrli S., Koch E., and Sigrist M. // *Physical Review B*, 2003, vol. 68, № 11, pp. 115412 (14).

ELECTRONIC STRUCTURE FEATURES OF AN ULTRASHORT CARBON NANOTUBE (0, 9) UNDER AN APPLIED ELECTRIC FIELD

©2016 A. V. Tuchin, L. A. Bityutskaya, A. V. Bokov, D. V. Avdeev

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: a.tuchin@bk.ru

Received 26.01.2016

Abstract. A metal-insulator and metal-semiconductor phase transitions are important in condensed matter physics, and used for the creation of optical switches, data storage and sensors devices. A change of an electrical conductivity of materials can be achieved by the variation of the temperature, pressure, strength of magnetic or electric field, the matter composition. The urgent task is a search of semiconductor materials with the possibility of a dynamic and reversible control of their properties

(conductivity, optical spectra, magnetic properties) in the external electric field. Like many carbon nanomaterials, ultrashort single-walled carbon nanotubes (us-SWCNTs) have a high polarizability, which determines the sensitivity of their electronic structure to the external electric field. The aim of this work is the investigation of the electronic structure restructuring of the closed us-SWCNT (0, 9) of symmetry D3h/D3d and D3 in the electric field 0—0.5 V/Å with the increase of the number of segments of the nanotube body with the help of the density functional theory and semi-empirical method AM1. It was revealed that in the investigated length range 0.7—4.3 nm the quantum size confinement of the electrons along the us-SWCNTs (0, 9) axis opens up a non-zero energy gap between the frontier orbitals. The range of the energy gap from 0.29 to 1.83 eV and a thermodynamic stability allows to classify the SWCNTs (0, 9) as a whole family of semiconductor nanomaterials whose properties are determined by the length and symmetry. The analytical dependence of the energy gap between the frontier orbitals on the length was revealed, that allowed to determine the upper limit of the region of the us-SWCNT existence: 6.4 nm (D3h/D3d symmetry) and 4.7 nm (D3 symmetry). It was found that large Stark shift of the frontier orbitals manifests in the energy gap reducing. At the critical electric field, which determines by the length and symmetry of the us-SWCNT (0, 9), the field-induced metal-semiconductor transition was observed. The transition is accompanied by the change of the electrical conductivity of the us-SWCNT by 2—6 orders of the magnitude, which allows us to consider them as a promising material for switches and sensor elements of a strong electric field.

Keywords: ultra-short single-walled carbon nanotube, Stark effect, strong electric field, the polarization, induced metal-semiconductor transition.

REFERENCES

- Geier M. L., Prabhumirashi P. L., McMorro J. J., Xu W., Seo J-W T., Everaerts K., Kim C. H., Marks T. J., and Hersam M. C. *Nano Lett.*, 2013, vol. 13, no. 10, pp. 4810—4814. DOI: 10.1021/nl402478p. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24020970>
- Zhao Y., Wei J., Vajtai R., Ajayan P. M., and Barreira E. V. *Scientific Reports*, 2011, vol. 1, no. 83, pp. 1—5. DOI: doi:10.1038/srep00083. Available at: <http://www.nature.com/articles/srep00083>
- Dyachkov P. N. *Elektronnye svoystva i primeneniye nanotrubok*. Moscow, Binom. Laboratoriya znaniy Publ., 2011, 488 p.
- D'yachkova T. P., Melezhik A. V., Morozova Zh. G., Shuklinov A. V., Tkachev A. G. *Vestnik TGTU*, 2012, no. 3, pp. 718—730.
- Eletskii A. V., Knizhnik A. A., Potapkin B. V., Kenney J. M. *Phys. Usp.*, 2015, vol. 58, no. 1, pp. 209—251. DOI: 10.3367/UFNe.0185.201503a.0225. Available at: <https://ufn.ru/en/articles/2015/3/a/>
- Mott N. *Metal-Insulator Transitions*. London, Taylor & Francis Ltd, 1974, 342 p.
- Bugaev A. A., Zakharchenya B. P., Chudnovskii F. A. *Fazovyi perekhod metall — poluprovodnik i ego primeneniye* [Phase transition metal — semiconductor and its application]. Leningrad, Nauka Publ., 1979, 183 p.
- Berezina O. Ya., Artyukhin D. V., Velichko A. A., Pergament A. L., Kuldin N. A., Khomlyuk N. P., Sergeeva O. V. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, 2009, vol. 11, no. 3, pp. 194—201. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_11_3_2009_003.pdf
- Karashka M., Kreuzer H. J. *Polymers*, 2011, vol. 3, no. 51, pp. 51—64. DOI: 10.3390/polym3010051. Available at: <http://www.mdpi.com/2073-4360/3/1/51>
- Bartolotti L. J., Rai D., Kulkari A. D., Pathak R. K., Gejji S. P. *Comput. Theor. Chem.*, 2014, vol 1044, pp. 66—73. DOI: 10.1016/j.comptc.2014.06.006. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210271X14002631>
- Karashka M. L., Kreuzer H. J. *Biointerphases*, 2013, vol. 8, no. 13, pp. 1—9. DOI: 10.1186/1559-4106-8-13. Available at: <http://archive.biomedcentral.com/content/pdf/1559-4106-8-13.pdf>
- Karashka M., Kreuzer H. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol. 13, pp. 11027—11033. DOI: 10.1039/C1CP20273A. Available at: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/cp/c1cp20273a#divAbstract>
- Belonenko M. B., Lebedev N. G., Sudorgin S. A. *Physics of the Solid State*, 2011, vol. 53, no. 9, pp. 1943—1946. DOI: 10.1134/S1063783411090071. Available at: <http://link.springer.com/article/10.1134/S1063783411090071>
- Tuchin A. V., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. *European Physical Journal: D*, 2015, vol. 69, no. 87, pp. 1—9. DOI: 10.1140/epjd/e2015-50440-2. Available at: <http://link.springer.com/article/10.1140/epjd/e2015-50440-2?no-access=true>
- Tuchin A. V., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. *Physics of the Solid State*, 2014, vol. 56, no. 8, pp. 1685—1688. DOI: 10.1134/S1063783414080277. Available at: <http://link.springer.com/article/10.1134/S1063783414080277>
- Tuchin A. V., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2013, no. 4, pp. 19—21.
- Tuchin A. V., Bityutskaya L. A. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, 2010, vol. 12, no. 2, pp. 168—172. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_12_2_2010_012.pdf

18. Pascale-Hamri A., Perisanu S., Derouet A., et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, vol. 112, p. 126805 (5). DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.126805>. Available at: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.112.126805>
19. Rochefort A., Salagub D. R., and Avouris P. *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, no. 4, p. 641—646. DOI: 10.1021/jp983725m. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp983725m>
20. Sanchez-Valencia J. R., Dienel T., Gröning O., et al. *Nat. Lett.*, 2014, vol. 512, pp. 61—64. DOI: 10.1038/nature13607. Available at: <http://www.nature.com/nature/journal/v512/n7512/full/nature13607.html>
21. Buonocore F., Trani F., Ninno D., et al. *Nanotech.*, 2008, vol. 19, pp. 025711 (6). DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0957—4484/19/02/025711>. Available at: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957—4484/19/02/025711/meta>
22. Cioslowski J., Niny R., Moncrief D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, pp. 8485—8489. DOI: 10.1021/ja0126879. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja0126879>
23. Tuchin A. V., Popov S. V., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. *Vestnik VGU «Fizika. Matematika»*, 2014, no. 3, pp. 59—78.
24. Tuchin A. V., Popov S. V., Glushkov G. I., Bityutskaya L. A. *J. of Physics: Conference Series*, 2015, vol. 643, pp. 012083(4). DOI: [doi:10.1088/1742—6596/643/1/012083](https://doi.org/10.1088/1742—6596/643/1/012083). Available at: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742—6596/643/1/012083/pdf>
25. Tuchin A. V., Tyapkina V. A., Bityutskaya L. A. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2015, vol. 17, no. 4, pp. 552—559. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_17_4_2015_016.pdf
26. Tuchin A. V., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. *Izvestiya vuzov. Elektronika*, 2014, vol. 109, no. 5, pp. 58—62.
27. Tuchin A. V., Nestrugina A. V., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. *J. of Physics: Conference Series*, 2014, vol. 541, pp. 012008(5). DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1742—6596/541/1/012008>. Available at: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742—6596/541/1/012008/meta>; [jsessionid=29F64935517358DAA32DA5F369930F74.c3.iopscience.cld.iop.org](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_2_2011_003.pdf)
28. Hohenberg P., Kohn W. *Physical Review*, 1964, vol. 136, pp. 864—871. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>. Available at: <http://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.136.B864>
29. Kohn W., Sham L. J. *Physical Review*, 1965, vol. 140, pp. 1133—1138. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>. Available at: <http://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.140.A1133>
30. Becke A. D. *J. of Chemical Physics*, 1993, vol. 98, no. 7, pp. 5648—5652.
31. Gaussian 09 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
32. Butyrskaya E. V. *Komp'yuternaya khimiya: osnovy teorii i rabota s programmami Gaussian i GaussView* [Computational Chemistry: basic theory and work with programs Gaussian and GaussView]. Moscow, Solon — Press Publ., 2011, 224 p.
33. Gluhova O. E. *Nano- i mikrosistemnaya texnika*, 2008, vol. 96, no. 7, pp. 8—12.
34. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, 1998, 259 p.
35. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G. *Physics Letters*, 1992, vol. 60, no. 18, pp. 2204—2206. Available at: http://ece.ut.ac.ir/Classpages/S86/ECE646/CNT_papers/cnt-band2.pdf
36. Bormontov E. N., Ganin A. A., and Bityutskaya L. A. *Proceedings of SPIE*, 2012, vol. 8700, pp. 870011 (9). DOI: 10.1117/12.2017060. Available at: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=1555692>
37. Bormontov E. N., Ganin A. A., Bityutskaya L. A. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2011, vol. 13, no. 2, pp. 137—141. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_2_2011_003.pdf
38. Sysoev I. V., Pereslavl'tseva I. S., Dubrovskii O. I. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2014, vol. 16, no. 3, pp. 318—322. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_3_2014_013.pdf
39. Wehrli S., Koch E., and Sigrist M. *Physical Review B*, 2003, vol. 68, no. 11, pp. 115412 (14). DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.68.115412>. Available at: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.68.115412>

Тучин Андрей Витальевич — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (908) 1485775, e-mail: a.tuchin@bk.ru

Битюцкая Лариса Александровна — к. х. н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Боков Артем Владимирович — студент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7(900) 3077403, e-mail: artyom-bokow@rambler.ru

Авдеев Дмитрий Владимирович — студент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (952) 5515819, e-mail: avdoss@bk.ru

Tuchin Andrei V. — postgraduate student, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7 (908) 1485775, e-mail: a.tuchin@bk.ru

Bityutskaya Larisa A. — Cand. Sci. (Chem.), Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Bokov Artyom V. — bachelor, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7(900) 3077403, e-mail: artyom-bokow@rambler.ru

Avdeev Dmitry V. — bachelor, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; tel.: +7 (952) 5515819, e-mail: avdoss@bk.ru