

## ЭНЕРГИЯ ФТОРУГЛЕРОДНОЙ СВЯЗИ И ПРОВОДИМОСТЬ ФТОРИРОВАННЫХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МАЛЫХ ДИАМЕТРОВ СТЕХИОМЕТРИИ C<sub>2</sub>F

© 2013 А. А. Ганин, Л. А. Битюцкая, Е. Н. Бормонтов

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия  
e-mail: alexander\_a\_g@hotmail.com

Поступила в редакцию 10.07.2013 г.

**Аннотация.** Методом функционала плотности (DFT) исследованы закономерности изменения энергии фторуглеродной связи F—C и ширины запрещённой зоны, а также перераспределение зарядов на атомах C и F по Малликену для изомера фторированных одностенных углеродных нанотрубок (F-ОСУНТ) стехиометрии C<sub>2</sub>F малых диаметров в интервале от 0.2 до 2.0 нм. Обнаружено, что энергия связи F—C увеличивается с уменьшением диаметра. Зигзагные F-ОСУНТ с чётным индексом хиральности являются металлическими (за исключением трубки (0, 4)), а трубки с нечётным индексом хиральности являются полупроводниковыми.

**Ключевые слова:** фтор, ОСУНТ, функционализация, зонная структура, ширина запрещенной зоны, заряд, энергия связи, диаметр, хиральность, симметрия, DFT.

### ВВЕДЕНИЕ

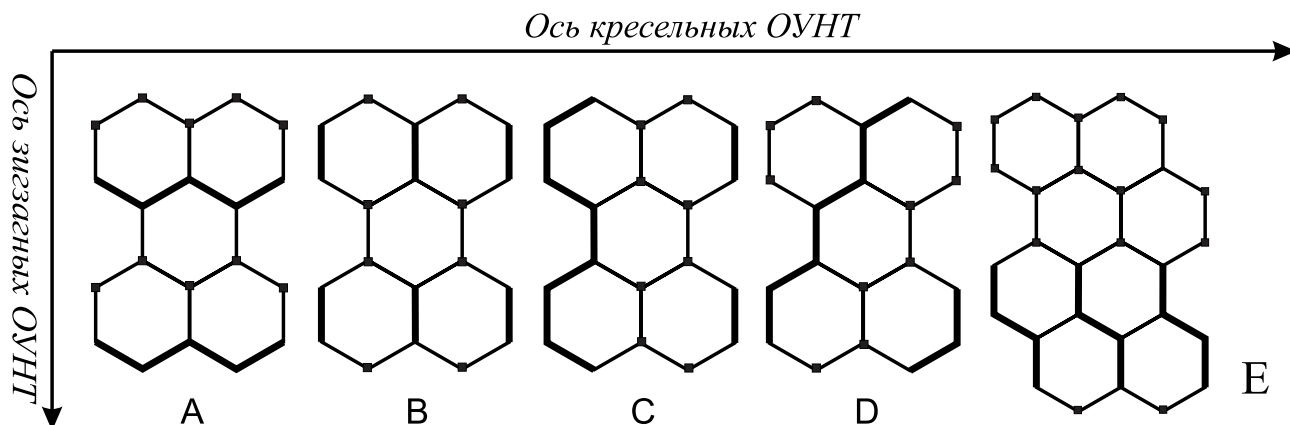
Фторирование одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) может рассматриваться как присоединение к их поверхности или концам атомов фтора и является частным случаем функционализации. В результате фторирования могут меняться электрофизические и биологические свойства трубок. Преимущества фторирования в сравнении с другими возможностями функционализации состоит в том, что газообразный фтор легко генерирует активные атомы F в относительно мягких условиях (энергия диссоциации связи F—F составляет лишь 38 ккал/моль). Таким образом, фторирование служит мощным инструментом для ковалентного модифицирования поверхности углеродных материалов [1].

Прямое фторирование ОСУНТ элементарным фтором было осуществлено Mickelson и др. [2] в 1998 г. и стало первым примером неdestructивной функционализации стенок однослойных углеродных нанотрубок (УНТ). Было установлено, что фторирование позволяет модифицировать свойства чистых УНТ и, в том числе, изменить их проводимость (например, фторированные трубки оказались изоляторами, хотя исходные имели полупроводниковую проводимость) [2, 3]. Структура фторированных ОСУНТ зависит от реакционной

способности исходных трубок конкретного типа по отношению к фтору. В свою очередь, реакционная способность определяется кривизной поверхности, хиральностью, диаметром, а также направлением скручивания графенового слоя [4]. Таким образом, фторирование приводит к различным распределениям атомов F по поверхности трубок, причем влияние оказывает как различие во взаимодействиях фтор—фтор, так и напряжение, появившееся в углеродной сетке при появлении связей C—C между sp<sup>3</sup> гибридизованными атомами углерода [5].

Основными теоретическими методами исследования структуры фторированных ОСУНТ являются квантовохимические расчеты. Из экспериментальных методов можно выделить сканирующую туннельную микроскопию (СТМ), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), рамановскую спектроскопию (РС) и инфракрасную спектроскопию (ИКС). Экспериментальные исследования позволили установить, что стехиометрией, соответствующей максимальному содержанию фтора в нанотрубках, является стехиометрия C<sub>2</sub>F, т. е. на один присоединённый атом фтора приходится два атома углерода [2, 6—8].

В работе Kudin и др. [9] были введены четыре возможных изомера состава C<sub>2</sub>F (A—D на рис. 1).



**Рис. 1.** Типы фторирования ОСУНТ стехиометрии  $C_2F$ . Типы от А до D были рассмотрены в работе [9], тип E реализован в ходе выполнения работы. Квадраты соответствуют функционализированным атомам углерода

Методом теории функционала плотности в двух приближениях были рассчитаны значения ширины запрещённой зоны и уровня Ферми для трубок (10, 10) и (18, 0). Подтверждено, что энергия связи и параметры зонной структуры отличаются для изомеров разных типов.

В работе Ranjan и Seifert [10] были в рамках теории функционала плотности (ТФП) с помощью функции Грина исследованы транспортные свойства фторированных ОСУНТ (10, 10) (для изомера А) и (10, 0) (для изомера С). Было установлено, что обе фторированные ОСУНТ имеют металлическую проводимость. Зонная структура и ширина запрещённой зоны для фторированных одностенных углеродных трубок (F-ОСУНТ) хиральности (10, 0) типов В — D была исследована в работе Seifert и др. [11]. Было показано, что ширина запрещённой равна 4 эВ для типа В, 0 эВ для типа С и 1 эВ для типа D.

Энергия связи F — C была исследована методами ТФП Ewels с соавт. в работе [12]. Был рассмотрен изомер типа А для нанотрубки хиральности (8, 8). Было получено значение 1.83 эВ и длина фторуглеродной связи 1.385 Å.

Целью работы является рассмотрение зависимости энергии связи, зонной структуры и стабильности изомера А фторированных углеродных нанотрубок от диаметра. Эта зависимость представляет собой большой интерес, но пока является малоизученной. Также в работе рассматривается важный, но малоисследованный вопрос о распределении зарядов (по Малликену) на атомах фтора и углерода в зависимости от диаметра и симметрии нанотрубок.

#### МЕТОДЫ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ В РАБОТЕ

В работе рассматривается первый из возможных изомеров (А типа на рис. 1) и исследу-

ются зарядовые свойства, ширина запрещённой зоны (как разница между энергиями нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) и высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО)) и энергия связи фтор — углерод для зигзажных нанотрубок хиральностей от (0, 3) до (0, 17) и кресельных нанотрубок хиральностей от (3, 3) до (15, 15). В работе используются периодические граничные условия (т. е., нанотрубки считаются бесконечными) для 200 точек, соответствующим значениям волнового вектора в зоне Бриллюэна. Примеры элементарных ячеек для изомеров типа А нанотрубок (0, 8) и (8, 8) приведены на рис. 2.

Для учёта эффектов кривизны, проявляющихся в трубках малого диаметра, в расчетах была использована модель цилиндрической элементарной ячейки.

Расчёт проводился с помощью метода функционала плотности в приближении локальной спин-плотности (LSDA — от англ. local spin density approximation) в базисе 6-31G. В данном базисе каждая атомная орбиталь внутренних орбиталей представляется суперпозицией 6 примитивных гауссиан, а для представления валентных атомных орбиталей используются две функции (из 3 и 1 примитивной гауссианы). В работе были использованы ресурсы Суперкомпьютерного центра Воронежского государственного университета и программный комплекс Gaussian.

Для генерации структур углеродных нанотрубок использовалось программное обеспечение TubeGen версии 3.4 [13].

Общая последовательность действий при генерации элементарной ячейки нанотрубки в TubeGen состоит в следующем.

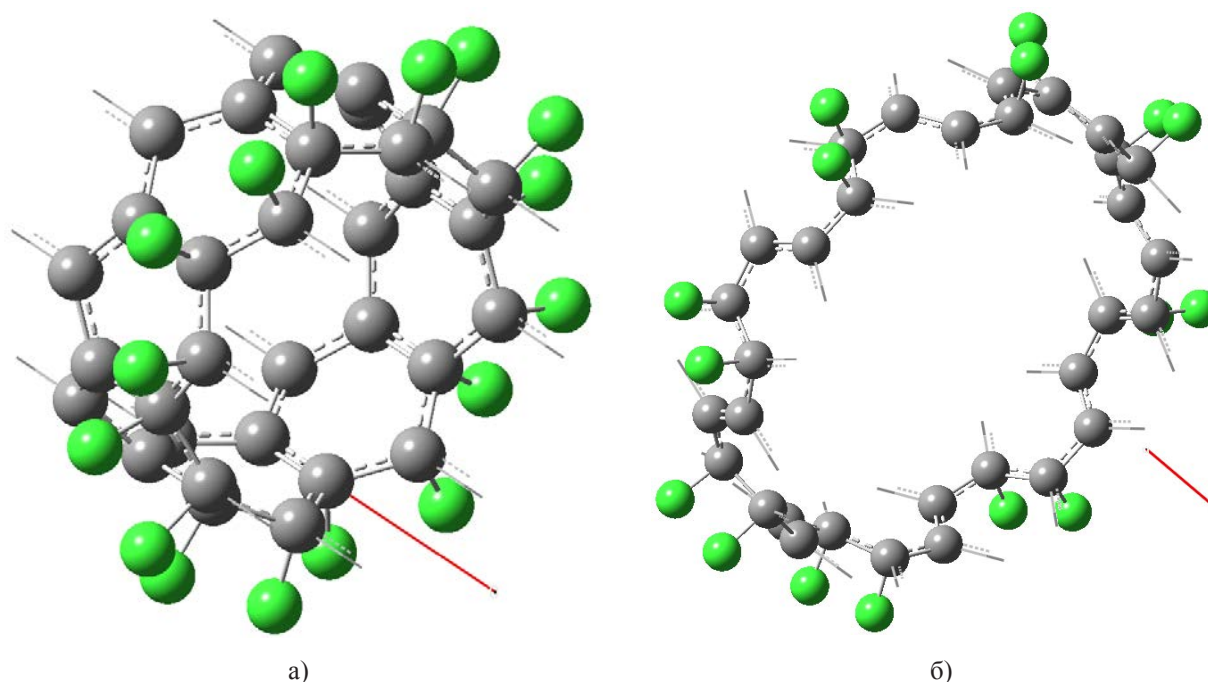


Рис. 2. Примеры элементарных ячеек фторированных нанотрубок (0, 8) (а) и (8, 8) (б)

1. По заданным индексам хиральности рассчитываются параметры элементарной ячейки и трансляционные вектора.

2. Определяются координаты атомов на графеновом листе, которые могут попасть в плоскую элементарную ячейку.

3. Находятся проекции вектора, соединяющего начало координат и атом, входящий в плоскую ячейку, на хиральный вектор и ось трубки.

4. Эти координаты преобразуются в цилиндрические.

В соответствии с лицензионным соглашением ПО TubeGen было модифицировано для добавления в него возможностей генерации изомеров стехиометрии  $C_2F$  кресельных и зигзажных фторированных нанотрубок, описанных в литературе [9] (А – D на рис. 1), а также изомера Е на рис. 1.

При генерации структур длина фторуглеродной связи принималась равной  $1.35 \text{ \AA}$  [14, 15]. Атомы фтора присоединялись к стенкам нанотрубок с внешней стороны. При расчёте проводилась оптимизация параметров геометрической структуры F-ОСУНТ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Зарядовые свойства F-ОСУНТ

Для рассмотрения зарядовых свойств фторированных одностенных углеродных нанотрубок атомы в них следует разделить на три группы:

1.  $sp^3$ -гибридизированные атомы углерода ( $C_1$ ) — это атомы углерода, которые образуют химическую связь с атомами фтора и три связи с соседними атомами углерода;

2.  $sp^2$ -гибридизированные атомы углерода ( $C_2$ ) — это атомы углерода, которые имеют только 3 связи с соседними атомами углерода;

3. присоединённые атомы фтора (F).

Рассмотрим результаты анализа зарядов по Малликену в зигзажных F-ОСУНТ А-типа (рис. 3).

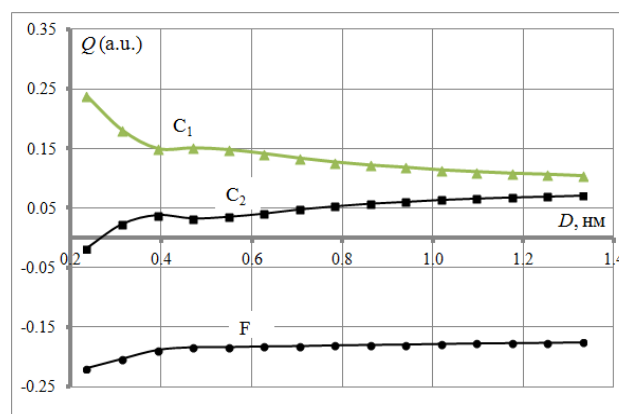


Рис. 3. Распределение зарядов по Малликену в зигзажных F-ОСУНТ

Видно, что, действительно, в соответствии с типом химической связи F — C происходит перераспределение заряда. А именно фтор имеет общий от-

рицательный заряд, а углерод — положительный. Другая существенная особенность зигзажных F-ОСУНТ сверхмалых диаметров — это неравномерность распределения заряда на атомах углерода по длине. Как видно из рис. 3 с увеличением диаметра положительный заряд на атомах углерода распределяется всё более равномерно.

Теперь рассмотрим результаты расчёта распределения заряда для кресельных трубок (рис. 4). Основной особенностью в данном случае является то, что заряд на атомах углерода, не соединённых с фтором, оказывается больше, чем на атомах углерода, соединённых с фтором.

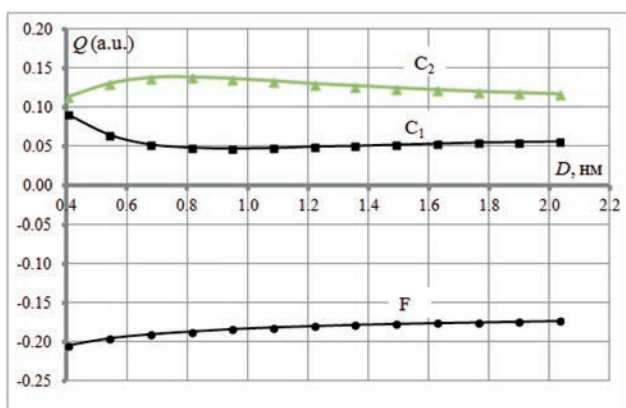


Рис. 4. Распределение зарядов по Малликену в кресельных F-ОСУНТ

#### Энергия фторуглеродной связи в F-ОСУНТ

Для расчёта энергии связи использовался способ, предложенный Ewels и др. для трубки (8, 8) (изомер А) в [12]. Вначале рассчитывался модуль полной энергии чистых ОСУНТ  $E_{total}^{CNT}$ . После этого рассчитывался модуль полной энергии фторированных ОСУНТ  $E_{total}^{F-CNT}$ . Затем энергия связи F — C определялась по формуле

$$E_b^{F-C} = \frac{E_{total}^{F-CNT} - E_{total}^{CNT}}{N^F} - E_{total}^F,$$

где  $N^F$  — число атомов фтора в элементарной ячейке F-ОСУНТ, а  $E_{total}^F = \frac{E_{total}^{F_2}}{2}$ , где  $E_{total}^{F_2}$  — модуль полной энергии молекулы  $F_2$ . Расчёты всех полных энергий проводились с оптимизацией структур.

Исходя из результатов расчёта, приведённых на рис. 5, видно, что кресельные F-ОСУНТ А типа

значительно стабильнее зигзажных F-ОСУНТ А типа в области сверхмалых диаметров. В зависимости энергии связи зигзажных F-ОСУНТ от диаметра наблюдаются небольшие осцилляции, которые практически исчезают для больших диаметров. Пунктирная линия на рисунке соответствует предполагаемому значению стабилизации энергии связи (очевидно, что зависимости  $E_b(D)$  для обоих типов симметрии стремятся к одному значению  $E_b$  при увеличении диаметра — это значение соответствует значению энергии фторуглеродной связи в графене для изомера А). Полученный результат подтверждается сравнением с результатом Ewels и соавт. [12].

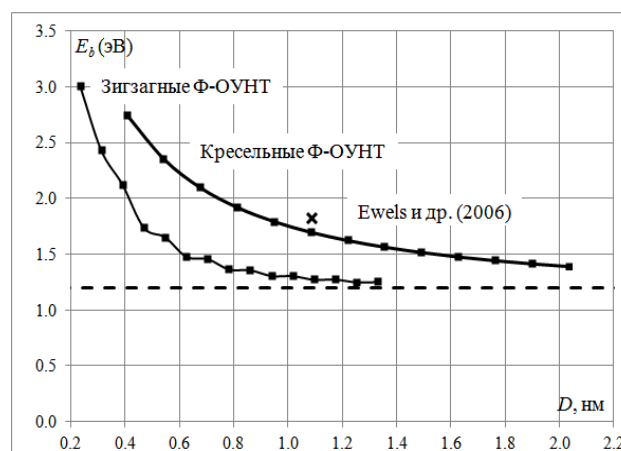


Рис. 5. Зависимость энергии связи от диаметра F-ОСУНТ. Пунктирная линия соответствует энергии связи в графене и проведена на уровне 1.2 эВ. Также на графике приведено значение, полученное в [12] для F-ОСУНТ (8, 8)

#### Ширина запрещённой зоны в F-ОСУНТ

В результате расчёта ширины запрещённой зоны ( $E_g$ ) для кресельных фторированных одностенных углеродных нанотрубок в диапазоне хиральностей от (3, 3) до (15, 15) были получены нулевые значения для  $E_g$ . Таким образом, для кресельных нанотрубок фторирование по А типу не меняет их тип проводимости. Эти результаты находятся в согласии с результатами Ranjan и Seifert [10], где нулевая ширина запрещённой зоны была получена для нанотрубки (10, 10).

В случае же зигзажных нанотрубок фторирование по А типу существенно меняет тип проводимости. Согласно классической классификации, полученной в 90-х годах прошлого века [3], чистые нанотрубки с модулем разницы индексов хиральности кратным трём имеют металлическую проводимость, а остальные являются полупроводнико-



выми (далее — правило 3к). Анализируя результаты расчётов, мы можем ввести аналогичное правило для зигзажных полупроводниковых нанотрубок с фторированием по типу А. Однако в данном случае тип проводимости определяется тем, делится ли индекс хиральности на 2 (т. е., правило 2к). Таким образом, если индекс хиральности делится на 2, то проводимость металлическая, а иначе — полупроводниковая. Единственным исключением является нанотрубка (0, 4), для которой ширина запрещённой зоны равна 0.84 эВ. Стоит отметить, что правило 3к имеет аналогичное исключение для нанотрубок (0, 4) и (0, 5), которые являются металлическими [16, 17], хотя правило 3к предсказывает ненулевую ширину запрещённой зоны. На рис. 6 приводятся данные по ширине запрещённой зоны в зависимости от диаметра для зигзажных трубок с нечётными индексами хиральности.

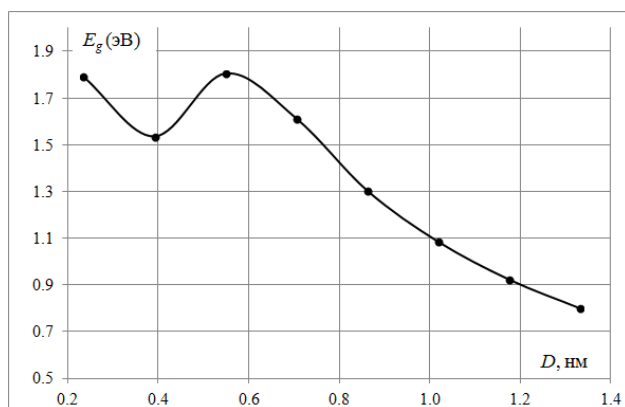


Рис. 6. Зависимость ширины запрещённой зоны от диаметра для зигзажных F-ОСУНТ с нечётным индексом хиральности

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено теоретическое исследование изменения зарядовых свойств, ширины запрещённой зоны и энергии связи во фторированных кресельных (диаметра 0.4—2.0 нм) и зигзажных

(диаметра 0.2—1.4 нм) одностенных углеродных трубках. Обнаружено:

- в зигзажных F-ОСУНТ наблюдается неоднородность распределения заряда по длине;
- энергия связи F — C F-ОСУНТ при  $D < 1.4$  нм заметно возрастает как для кресельных, так и для зигзажных трубок;
- при фторировании кресельные ОСУНТ сохраняют металлический тип проводимости, а в зигзажных ОСУНТ различной хиральности наблюдаются переходы металл — полупроводник;
- зигзажные F-ОСУНТ с чётным индексом хиральности являются металлическими (за исключением трубки (0, 4)), а трубки с нечётным индексом хиральности являются полупроводниковыми.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nakajima T.* Fluorine-carbon and fluoride-carbon materials: chemistry, physics and applications. New York: Marcel Dekker, 1995. 416 p.
2. *Mickelson E. T., Huffman C. B., Rinzler A. G. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 296. P. 188.
3. *Dresselhaus M. S., Dresselhaus G.* Science of fullerenes and carbon nanotubes. San Diego: Academic Press, 1996. 965 p.
4. *Park S., Srivastava D., Cho K.* // Nano Lett. 2003. V. 3. № 9. P. 1273.
5. *Хабаевская В. Н.* // Успехи химии. 2011. Т. 80. Вып. 8. С. 739.
6. *Mickelson E. T.* Ph. D. Thesis in Chemistry. Rice University, Houston, USA. 1999.
7. *Chiang I. W.* Ph. D. Thesis in Chemistry. Rice University, Houston, USA. 2001.
8. *Lebedev N. G., Zaporotskova I. V., Chernozatonskii L. A.* // Int. J. Quantum Chem. 2004. V. 96. P. 142.
9. *Kudin K. N., Bettinger H. F., Scuseria G. E.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 045413.
10. *Ranjan N., Seifert G.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 153408.
11. *Seifert G., Kohler T., Frauenheim T.* // Appl. Phys. Lett. V. 77. № 9. P. 1313.
12. *Ewels C. P., Van Lier G., Charler J.-C. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 216103.

*Ганин Александр Андреевич* — аспирант, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (920) 4545873.

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

*Ganin Alexander A.* — postgraduate student of the Physic of Semiconductor and Microelectronics Department, Voronezh State University, tel.: (920) 4545873.

*Bityutskaya Larisa A.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Physic of Semiconductor and Microelectronics Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru.

А. А. ГАНИН, Л. А. БИТЮЦКАЯ, Е. Н. БОРМОНТОВ

*Бормонтов Евгений Николаевич* — д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208633, e-mail: me144@phys.vsu.ru

*Bormontov Evgeniy N.* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Physic of Semiconductor and Microelectronics Department, Voronezh State University, tel.: (473) 2208633, e-mail: me144@phys.vsu.ru