

ẢNH HƯỞNG CỦA BIẾN DẠNG KÉO DỌC TRỰC ĐẾN TÍNH DẪN ĐIỆN CỦA ỚNG NANO CÁC BON ĐƠN LỚP

Đỗ Văn Trường, Nguyễn Tuấn Hưng

Bộ môn Cơ Sở Thiết kế máy & Robot, Viện Cơ khí, Đại học Bách khoa Hà Nội

Đến Toà soạn ngày: 22/10/2009

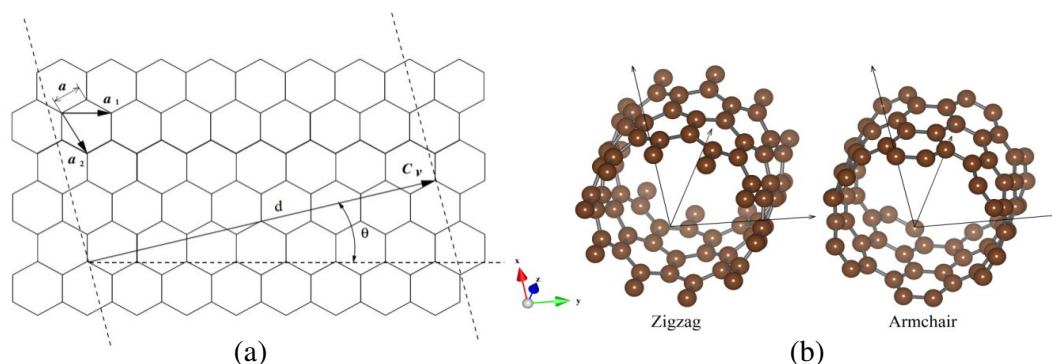
1. GIỚI THIỆU

Sự phát triển của ngành công nghệ vi xử lý trong những năm gần đây đòi hỏi phải sản xuất các linh kiện điện tử cực nhỏ với các cấu trúc ở thang nanô mét. Vào năm 1991, Iijima [1, 2] đã tình cờ phát hiện ra ống nano các bon (CNT), và ngay sau đó CNT đã thu hút sự chú ý của các nhà nghiên cứu bởi các tính chất cơ lí nổi trội. CNT thể hiện các tính chất cơ học siêu việt, như tính đàn hồi và độ bền cao, có mật độ khối lượng thấp, và có khả năng ứng dụng trong các vật liệu hỗn hợp và các hệ cơ học khác [3, 4]. CNT có tính chất điện độc đáo, và có thể sử dụng cho thiết bị điện tử nanô như các bóng bán dẫn ở thang nanô [5].

Gần đây, một số tác giả đã tập trung vào nghiên cứu ảnh hưởng của biến dạng cơ học đến tính chất điện của CNT. Tomblar [6] đã nghiên cứu sự biến đổi của độ dẫn điện cho CNT đơn lớp do bị uốn cong cơ học, Rochefort [7] đã nghiên cứu tính chất điện của CNT dưới biến dạng xoắn, Umeno [8] đã tập trung vào nghiên cứu các CNT dưới biến dạng kéo dọc trục. Tuy nhiên các kết quả chưa được rõ ràng, đặc biệt là trường hợp ống chịu biến dạng dọc trục.

Trong nghiên cứu này, trọng tâm tập trung vào sự thay đổi tính dẫn điện của CNT dưới biến dạng kéo dọc trục. Mô phỏng động lực học phân tử [9, 10] kết hợp với giải thuật FIRE (Fast Inertial Relaxation Engine) [11] được sử dụng để xác định vị trí cân bằng của CNT. Tính dẫn điện của CNT thể hiện qua năng lượng vùng cấm E_g xác định qua phép gần đúng liên kết mạnh (Tight-binding Approximations) [12, 13] được khảo sát.

2. CẤU TRÚC HÌNH HỌC CỦA ỚNG NANO CÁC BON



Hình 1. (a) Lưới tinh thể hình tổ ong graphite và (b) cấu trúc hình học của CNT dạng armchair và CNT dạng zigzag

Cấu trúc hình học của một CNT có thể hình dung như là một lớp graphite (hình 1a) có độ dày một nguyên tử được cuộn tròn lại thành một hình trụ liền với đường kính nanô mét (hình 1b). CNT được biểu diễn qua vector chiral C_v [14] nhờ cặp chỉ số (m, n) . Các số nguyên m và n là số vector đơn vị dọc theo hai hướng trong lưới tinh thể hình tổ ong của graphite (hình 1a).

$$C_v = ma_1 + na_2 \equiv (m, n) \quad (1)$$

với a_1 và a_2 là hai vector cơ sở của lưới tinh thể. Đường kính d và góc chiral θ của CNT được cho bởi công thức:

$$d = \frac{\sqrt{3}a\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} \quad (2)$$

$$\theta = \tan^{-1} \frac{\sqrt{3}n}{2m + n} \quad (3)$$

Ở đây a là độ dài liên kết giữa hai nguyên tử gần nhất. Hình 1b minh họa hai cấu trúc đặc trưng CNT armchair ($n = m$, $\theta = 30^\circ$) và CNT zigzag ($n = 0$, $\theta = 0^\circ$) không thể hiện sự xoắn ốc. Các CNT còn lại có sự xoắn ốc được gọi là CNT chiral.

3. TRẠNG THÁI ỔN ĐỊNH CỦA ỐNG NANO CÁC BON

CNT ở trạng thái ổn định khi tổng thế năng tương tác trong ống nanô là nhỏ nhất. Trong các nguyên cứu về CNT, hàm thế năng thực nghiệm được đề xuất bởi Brenner [15] được sử dụng rộng rãi. Hàm thế năng tương tác Brenner giữa các nguyên tử các bon được tóm tắt như sau:

$$E_b = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} [V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij}V_A(r_{ij})] \quad (4)$$

trong đó r_{ij} , V_R và V_A lần lượt là độ dài liên kết, tương tác đẩy và tương tác hút giữa nguyên tử i và j . \bar{B}_{ij} miêu tả sự ảnh hưởng của các nguyên tử khác với nguyên tử i và j .

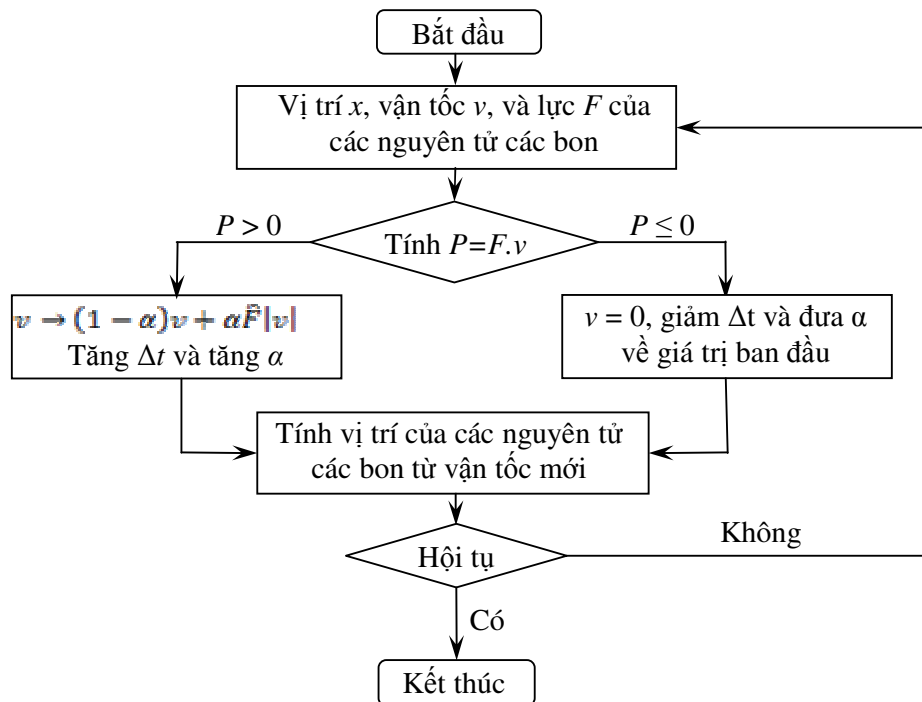
Hình 2 mô tả giải thuật xác định trạng thái ổn định của CNT. Trong đó phương pháp động lực học phân tử được áp dụng để tính lực tương tác F giữa các nguyên tử các bon trong CNT dựa trên hàm thế năng Brenner:

$$F_m = -\Delta_m E_b \quad (5)$$

Với chỉ số dưới m là kí hiệu của nguyên tử thứ m , E_b được tính trong phương trình (4), và vận tốc v của các nguyên tử được tính thông qua thuật toán Verlet [16].

Vòng lặp của giải thuật FIRE được áp dụng tính công P ($P=F.v$). Nếu công là một số dương, tất cả vận tốc v của các nguyên tử được thay đổi ($v \rightarrow (1 - \alpha)v + \alpha\hat{F}|v$), tiếp theo tăng bước thời gian Δt và tăng giá trị của α , với giá trị ban đầu của α là 0.1. Ngược lại, nếu công là một số âm thì vận tốc của các nguyên tử lúc đó được cho bằng 0 và giảm bước thời gian Δt xuống, đồng thời đưa giá trị của α về giá trị ban đầu là 0.1.

Kết quả từ vòng lặp của giải thuật FIRE được trả lại cho động lực học phân tử. Nếu vị trí của các nguyên tử hội tụ thì tổng thể năng tương tác trong CNT là nhỏ nhất. Ở trường hợp này, CNT đã đạt đến trạng thái ổn định. Ngược lại, giải thuật sẽ được lặp lại cho đến khi tìm được giá trị hội tụ.

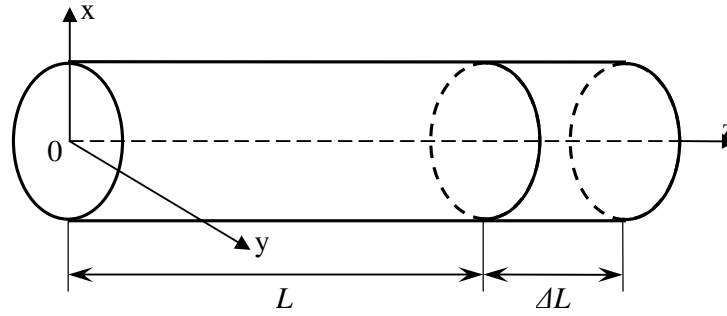


Hình 2. Sơ đồ khối của giải thuật tìm trạng thái ổn định của CNT

4. CÁC MÔ HÌNH CNT TRONG MÔ PHÒNG

Bảng 1. Thông số của các mô hình CNT trong mô phỏng

TT	CNT (m,n)	Góc chiral θ (deg)	Đường kính d (nm)	Chiều dài L (nm)	Số nguyên tử
1	(5,5)	30	0.6923	3.5161	280
2	(8,6)	25	0.9725	2.6460	296
3	(9,6)	23	1.0454	1.8961	228
4	(10,0)	0	0.7994	3.0450	280
5	(12,0)	0	0.9593	2.6100	288



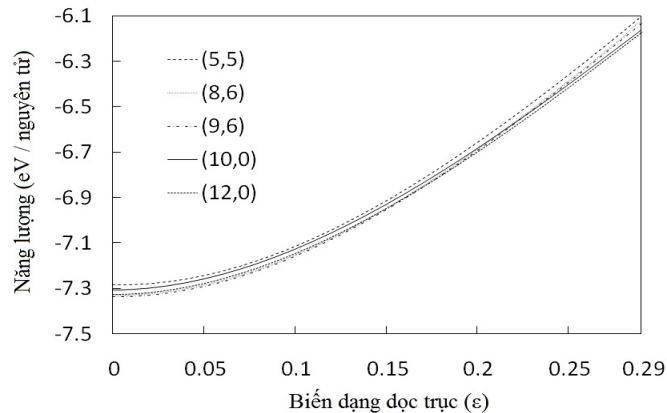
Hình 3. Biến dạng dọc trục của CNT

Bảng 1 liệt kê các mô hình CNT được sử dụng trong mô phỏng, trong đó có một CNT armchair (5,5), hai CNT chiral (8,6) và (9,6), hai CNT zigzag (10,0) và (12,0). Các CNT được kéo tuyến tính bởi biến dạng dọc trục \mathcal{E}_Z . Hai đầu của ống được coi là gắn trên hai tấm cứng và chỉ cho phép chuyển động theo phương dọc trục. Hình học và vị trí sắp xếp các nguyên tử trong các CNT ban đầu là lí tưởng. Biến dạng kéo dọc trục \mathcal{E}_Z được cho bởi công thức đơn giản $\mathcal{E}_Z = \Delta L / L$, với L và ΔL lần lượt là độ dài dọc trục ban đầu và vị phân biến dạng tương ứng. Hình 3 minh họa CNT bị biến dạng kéo dọc trục \mathcal{E}_Z .

5. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

5.1. Trạng thái ổn định của ống nano cacbon dưới biến dạng dọc trục

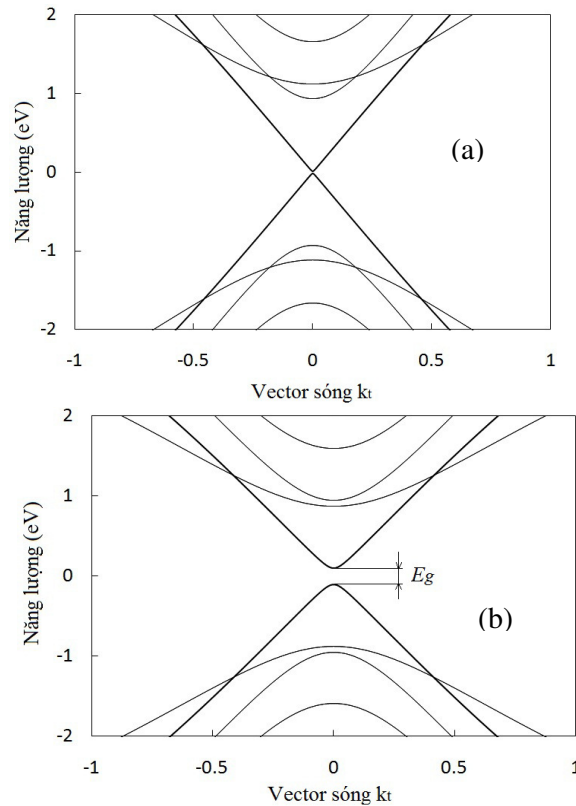
Khảo sát cho thấy CNT bị biến dạng đều và năng lượng của từng nguyên tử trong CNT ở trạng thái ổn định là như nhau. Hình 4 tổng hợp kết quả năng lượng ở trạng thái ổn định của một nguyên tử bất kì trong CNT (5,5), (8,6), (9,6), (10,0) và (12,0) dưới biến dạng kéo dọc trục \mathcal{E}_Z đến 29%. Kết quả mô phỏng cho thấy khi CNT tăng biến dạng kéo dọc trục, năng lượng trong CNT tăng. Khi biến dạng lớn hơn 29% [17, 18], CNT không còn biến dạng đồng nhất nữa. Nếu tiếp tục tăng biến dạng thì các liên kết giữa các nguyên tử trong ống sẽ bị phá vỡ. Do vậy mô phỏng trong nghiên cứu này dừng lại khi biến dạng kéo $\mathcal{E}_Z \approx 29\%$.



Hình 4. Năng lượng của một nguyên tử trong các CNT dưới biến dạng kéo dọc trục

5.2. Tính chất điện của ống nano dưới biến dạng dọc trục

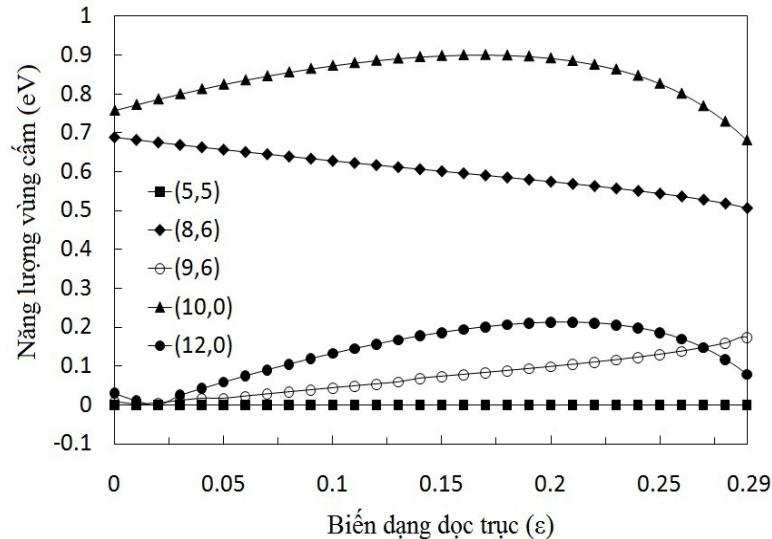
Tính chất điện của CNT được mô tả thông qua cấu trúc vùng năng lượng được tính dựa trên phép gần đúng liên kết mạnh. Hình 5a và 5b trình bày kết quả cấu trúc vùng năng lượng của CNT zigzag (12,0) dưới biến dạng dọc trục $\varepsilon_Z = 0\%$ và $\varepsilon_Z = 20\%$. Dựa vào năng lượng vùng cấm E_g thu được cho thấy CNT zigzag (12,0) có tính dẫn điện kiểu kim loại với $E_g \approx 0$ (eV) khi biến dạng dọc trục $\varepsilon_Z = 0\%$, và có tính dẫn điện kiểu bán dẫn với $E_g \approx 0,21$ (eV) khi biến dạng dọc trục là $\varepsilon_Z = 20\%$.



Hình 5. Cấu trúc vùng năng lượng của CNT (12,0) dưới biến dạng kéo dọc trục (a) 0% và (b) 20%

Hình 6 tổng hợp năng lượng vùng cấm E_g dưới biến dạng dọc trục ε_Z từ 0% đến 29% cho các CNT (5,5), (8,6), (9,6), (10,0) và (12,0). Năng lượng vùng cấm E_g của CNT armchair (5,5) dưới biến dạng kéo dọc trục bằng không, do đó CNT armchair (5,5) dưới biến dạng kéo dọc trục luôn có tính dẫn điện kiểu kim loại. Nhận xét này cũng được áp dụng cho tất cả các CNT armchair (m,m) khác. Đối với CNT zigzag (12,0) và CNT (9,6) khi chưa chịu biến dạng kéo dọc

trục, chúng đều có tính dẫn điện kiểu kim loại, sau đó năng lượng vùng cấm E_g nói chung đều tăng khi biến dạng kéo dọc trục của CNT tăng. Tính dẫn điện của các CNT này được chuyển từ tính dẫn điện kiểu kim loại sang tính dẫn điện kiểu bán dẫn. Năng lượng vùng cấm E_g của CNT zigzag (10,0) và CNT (8,6) đều thay đổi khi biến dạng kéo dọc trục tăng, nhưng giá trị năng lượng vùng cấm E_g vẫn lớn, do đó chúng không thay đổi tính dẫn điện kiểu bán dẫn trong suốt quá trình chịu biến dạng kéo dọc trục.



Hình 6. Năng lượng vùng cấm của CNT dưới biến dạng kéo dọc trục

Quan sát hình 6 cho thấy CNT zigzag (12,0) có năng lượng vùng cấm E_g rất nhỏ ngay khi chưa chịu biến dạng ($\epsilon_z = 0\%$), điều này mâu thuẫn với kết luận cho rằng năng lượng vùng cấm của CNT (m, n) với $m - n = 3l$ ($l = 1, 2, \dots$) đều bằng không [19]. Sự sai khác này có thể giải thích là do một số nghiên cứu [19] đã bỏ qua ảnh hưởng của bán kính CNT lên độ dài liên kết và các góc giữa các cặp liên kết khi ống ở trạng thái ổn định.

Theo Umeno [8], năng lượng sắp xếp lại các nguyên tử dưới biến dạng kéo dọc trục nhỏ, do vậy sự thay đổi năng lượng được bỏ qua khi xác định đặc tính dẫn điện của CNT. Trái lại, kết quả thu được trong nghiên cứu này lại chỉ cho thấy sự thay đổi nhỏ của năng lượng có ảnh hưởng đáng kể đến đặc tính dẫn điện của CNT. Ví dụ đối với CNT zigzag (10,0), Umeno [8] đã xác định được ba vị trí thay đổi tính dẫn điện của CNT: từ dẫn điện kiểu kim loại sang dẫn điện kiểu bán dẫn, từ dẫn điện kiểu bán dẫn sang dẫn điện kiểu kim loại và từ dẫn điện kiểu kim loại sang dẫn điện kiểu bán dẫn, tương ứng với các giá trị $\epsilon_z \approx 5\%$, 15% và 25% . Nhưng theo kết quả của nghiên cứu này, CNT chỉ có một vị trí thay đổi tính dẫn điện khi giá trị $\epsilon_z \approx 16\%$. Tuy nhiên, giá trị của E_g vẫn lớn, do vậy CNT thực chất vẫn duy trì tính dẫn điện theo kiểu bán dẫn.

6. KẾT LUẬN

Động lực học phân tử và giải thuật FIRE được sử dụng trong mô phỏng để tìm cấu trúc ổn định của các CNT dưới biến dạng dọc trục, sau đó dựa vào phép gần đúng liên kết mạnh để tìm cấu trúc vùng năng lượng của các CNT. Các kết quả thu được từ tính toán trên được tóm tắt như sau:

- Tính dẫn điện của các CNT armchair khi chịu biến dạng kéo dọc trục luôn dẫn điện kiểu kim loại.

- Tính dẫn điện của các CNT (m,n) với $m - n = 3l$ khi chịu biến dạng kéo dọc trục chuyển từ tính dẫn điện kiểu kim loại sang kiểu bán dẫn.

- Tính dẫn điện của các CNT (m,n) với $m - n = 3l + 1$ hoặc $m - n = 3l + 2$ khi chịu biến dạng kéo dọc trục vẫn mang tính dẫn điện kiểu bán dẫn.

Lời cảm ơn. Các tác giả xin chân thành cảm ơn Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) đã hỗ trợ kinh phí cho đề tài mã số 107.02.16.09 để thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. Iijima – Nature 354 (1991) 56-58.
2. S. Iijima, T. Ichihashi – Nature 363 (1993) 603-604.
3. E. Bogdanovich, D. Bradford – Composite: Part A 41 (2010) 230-237.
4. E. Bogdanovich, D. Bradford – Composite: Part A 41 (2010) 238-246.
5. S. Rosenblatt, Y. Yaish, J. Park, J. Gore, V. Sazonova, P.L. McEuen – Nano Lett 2 (2002) 869-872.
6. T.W. Tomblor, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C. S. Jayanthi, M. Tang, S. Wu – Nature 405 (2000) 769-772.
7. Rochefort, P. Avouris, F. Lesage, D. R. Salahub – Phys. Rev. B 60 (1999) 13824-13830.
8. Y. Umeno, T. Kitamura, A. Kushina – Computational Materials Science 31 (2004) 33-41.
9. D. C. Rapaport – The Art of Molecular Dynamics Simulation, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
10. J. M. Haile – Molecular Dynamics Simulation, Wiley, New York, 1997.
11. E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gahler, M. Moseler, P. Gumbsch – Structural relaxation made simple, Phys.Rev.Lett.97 (2006) 170201.
12. T. W. Odom, J. Huang, P. Kim, C. M. Lieber – Nature 391 (1998) 62-64.
13. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus – Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 2204-2206.
14. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus – Physical Properties of Carbon Nanotubes. Imperial College Press, London, 1998.
15. D. W. Brenner – Phys. Rev. B 42 (1990) 9458-9471.
16. L. Verlet – Phys. Rev. 159 (1967) 98-103

17. B. I. Yakobson, M. P. Campbell, C. J. Brabec, J. Bernholc – *Comput. Mater. Sci.* 8:4 (1997), 341-348.
18. S. L. Zhang, S. L. Mielke, R. Khare, D. Troya, R. S. Ruoff, G. C. Schatz, T. Belytschko – *Phys. Rev. B* 71 (2005), 115403.
19. S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch – *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*, Wiley, New York, 2004.

SUMMARY

EFFECT OF AXIAL STRAIN ON ELECTRIC PROPERTIES OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE

Carbon nanotubes (CNTs) have been attracting attention because of their characteristic mechanical and electronic properties. A single-walled carbon nanotube (SWCNT) can stretch in the axial direction at 29% strain without any bonds breaking. In this study, the focus is put on the effect of axial strain on electronic properties of SWCNT. The relaxation of atomic configuration is determined by the molecular dynamics simulation based on Brenner's interatomic potential. The obtained bandgap E_g shows that SWCNT remains either metallic or semiconducting, or transits from metallic to semiconducting depending on the axial strain.

Liên hệ với tác giả:

Đỗ Văn Trường,
Viện Cơ khí, Đại học Bách khoa Hà Nội
Email: dovantruong@mail.hut.edu.vn