

## О НЕМОНОТОННОМ ИЗМЕНЕНИИ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ОУНТ В ОБЛАСТИ СВЕРХМАЛЫХ ДИАМЕТРОВ

© 2011 Е. Н. Бормонтов, А. А. Ганин, Л. А. Битюцкая

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 15.11.2010 г.

**Аннотация.** При исследовании электронных свойств углеродных нанотрубок с контролируемыми индексами хиральности методом DFT LSDA с использованием программных средств Gaussian, TubeGen в области сверхмалых диаметров (0.3—2 нм) у полупроводниковых ОУНТ выявлено немонотонное осциллирующее изменение ширины запрещенной зоны, связанное с малостью индексов хиральности, определяющих симметрию и кривизну нанотрубок. Для сверхмалых диаметров хиральностей (0, 4), (0, 5) обнаружено вырождение зонной структуры полупроводниковых трубок, приводящее к металлическим свойствам и нарушению правила  $3k$  классификации ОУНТ по электрофизическим свойствам.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, зонная структура, ширина запрещенной зоны, диаметр, хиральность, симметрия, теория функционала плотности.

### ВВЕДЕНИЕ

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) представляют собой длинные, тонкие цилиндры диаметром  $d$  0.4—10 нм. Электрофизические свойства и зонная структура ОУНТ определяются симметрией и строением. Симметрия ОУНТ задается хиральностью через соответствующие индексы, предложенные R. Saito et al. [1].

В 90-х годах XX века проведены первые расчеты на основе модели ТВМ (от англ. tight binding model — модель сильной связи) для идеальных ОУНТ и графена [2—5]. Для расчета ОУНТ была использована плоская элементарная ячейка. Эта ячейка имеет форму параллелограмма, стороны которого параллельны векторам системы координат графенового листа. Длина стороны равна произведению соответствующего ей индекса хиральности на длину единичного вектора. В результате было получено т. н. правило  $3k$ . Согласно этому правилу, например, ОУНТ с индексами хиральности  $(m, n)$  такими, что  $|m - n| = 3k + 1$  и  $|m - n| = 3k + 2$  (где  $k$  — целое), обладают полупроводниковым типом проводимости, тогда как при  $|m - n| = 3k$  ОУНТ обладают металлической проводимостью или нулевой запрещенной зоной. На основе модели ТВМ были предложены аналитические выражения для дисперсии электронов ОУНТ, позволившие установить зонную структуру и определять ширину запрещенной зоны для кресельных, зигзажных

и хиральных трубок. Получено, что ширина запрещенной зоны в полупроводниковых ОУНТ обратно пропорциональна диаметру.

Группой Blasé et al. установлено [6], что теоретическое определение ширины запрещенной зоны  $E_g$  в области малых диаметров (меньше 2 нм) зависит от метода и модели элементарной ячейки. Расчет ширины запрещенной зоны ОУНТ проводился двумя методами: методом DFT LDA (функционал плотности в локальном приближении (от англ. density functional theory, local density approximation)) и методом ТВМ. Были рассчитаны значения ширины запрещенной зоны для ОУНТ с индексами хиральности (0, 7) и (0, 8), для диаметров 0.55 нм и 0.63 нм, соответственно. Для ОУНТ (0, 7) ширина запрещенной зоны по методу ТВМ ( $E_g^{\text{TBM}}$ ) составила 1.04 эВ, тогда как по DFT LDA эта величина ( $E_g^{\text{LDA}}$ ) составила 0.09 эВ. В случае ОУНТ (0, 8)  $E_g^{\text{TBM}} = 1.19$  эВ,  $E_g^{\text{LDA}} = 0.62$  эВ. Авторы отмечают, что при изменении радиуса кривизны от  $r = \infty$  до 2.4 А изменение  $E_g$  происходит за счет уменьшения энергии  $\pi$  состояний.

По спектрам DOS (от англ. density of states) измерением туннельного тока ОУНТ — зонд СТМ Odom et al. [7] (для диаметров 0.7—1.1 нм), а также Wildoer et al. [8] (для диаметров 1—2 нм) провели экспериментальные определения  $E_g$ . Обнаружены заметные различия  $E_g$  между результатами эксперимента и расчета. В работе Ouyang et al. [9]

для ОУНТ хиральностей (9, 0), (12, 0) и (15, 0), которые согласно правилу 3k должны обладать металлической проводимостью, экспериментально были получены следующие значения  $E_g$ : 0.080 эВ, 0.042 эВ и 0.029 эВ, соответственно. Расчеты Sabria et al. [10] в рамках приближения LDF показали, что в области малых диаметров зависимость ширины запрещенной зоны ОУНТ от диаметра утрачивает монотонный характер и имеет максимум для ОУНТ (3, 4) с шириной запрещенной зоны равной 1.42 эВ.

Таким образом, в области малых диаметров (меньше 2 нм) нарушается закон монотонного изменения ширины запрещенной зоны при изменении диаметра, появляются признаки дискретного нелинейного характера, происходит нарушение правила 3k. В настоящей работе представлены результаты моделирования влияния индексов хиральности на особенности проявления полупроводниковых свойств в ОУНТ малого диаметра.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

При решении поставленной задачи проанализировано три метода: метод Хартри-Фока, метод сильной связи и метод функционала плотности (DFT). Область применимости метода Хартри-Фока при условии достижения необходимой химической точности обычно ограничивается молекулами, содержащими небольшое число химически активных электронов (т. н. «экспоненциальная стенка»). В расчетах, проведенных в рамках метода сильной связи, полностью пренебрегают эффектами кривизны углеродных нанотрубок, что приводит к существенным различиям в результатах, полученных этим методом и экспериментально для ОУНТ сверхмалых и малых диаметров. Поэтому в работе был использован метод Кона-Шэма (метод DFT). В этом методе вместо многоэлектронных волновых функций используется электронная плотность  $\rho(r)$ , которая по определению равна  $\rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_n$ . Это неотрицательная, простая функция трех переменных  $x$ ,  $y$  и  $z$ , интеграл от которой дает полное число электронов:  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ . Энергия основного состояния определяется как:  $E = \sum_{j=1}^N \epsilon_j + E_{xc}[\tilde{\rho}(\vec{r})] - \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} - \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{\rho}(\vec{r}')\tilde{\rho}(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}d\vec{r}'$ , где  $v_{xc}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}(\vec{r})} E_{xc}[\tilde{\rho}(\vec{r})]_{\tilde{\rho}(\vec{r})=\rho(\vec{r})}$ , где  $E_{xc}[\tilde{\rho}(\vec{r})]$  — так на-

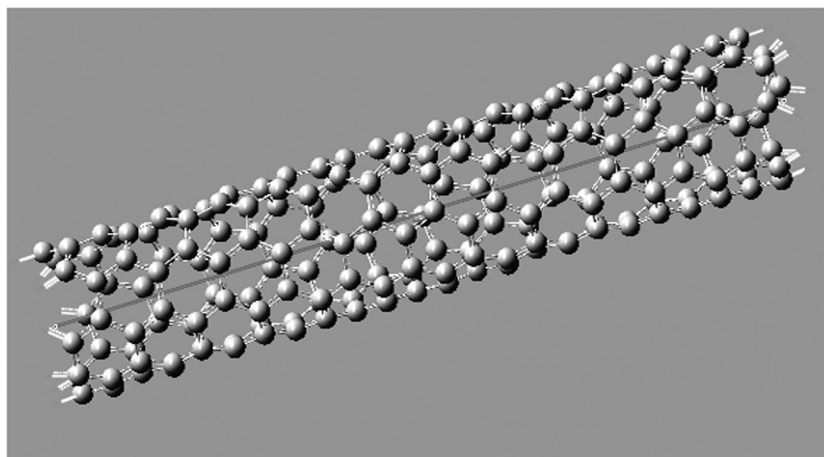
зываемый функционал обменно-корреляционной энергии, который выбирается в зависимости от системы.

Для неизвестной части функционала энергии использовано приближение однородного электронного газа, называемое приближением локальной плотности (local density approximation (LDA)):  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}(\rho)d\vec{r}$ , где  $\epsilon_{xc}(\rho)$  обозначает обменную и корреляционную составляющие на одну частицу в однородном электронном газе плотности  $\rho$  [11].

В качестве базисных наборов в случае УНТ с большим числом атомов в элементарной ячейке использован базисный набор STO-3G (STO — от англ. Slater type orbital). Цифра 3 обозначает количество простых гауссовых функций в одной базисной функции. В этом базисе одинаковое число гауссовых функций описывает основные и валентные орбитали. При образовании химической связи, как правило, т.н. валентный электрон играет особую роль. Поэтому в улучшенных базисных наборах валентные орбитали описываются несколькими базисными функциями. Базисы, в которых все валентные орбитали описываются более чем одной базисной функцией, называются валентно-расщепленными базисами. Название валентно-расщепленных базисных наборов, созданных группой Джона Поупла, выглядит обычно как X-YZg. Здесь X обозначает количество простых гауссовых функций, входящих в состав базисной функции атомной орбитали. Y и Z показывают, что валентные орбитали состоят из двух базисных функций каждая: первая из них представляет собой линейную комбинацию Y простых гауссовых функций, а вторая — Z простых гауссовых функций. При расчетах ОУНТ, содержащих не очень много атомов в элементарной ячейке, был использован базис Поупла 3-21G, тогда как для остальных ОУНТ был использован базис STO-3G.

Для учета эффектов кривизны, проявляющихся в трубках малого диаметра, в расчетах была использована модель цилиндрической элементарной ячейки. На рис. 1 приведена модель элементарной ячейки для ОУНТ с индексами хиральности (3, 5). В работе использованы периодические граничные условия, соответствующие идеальному случаю бесконечных ОУНТ. Углеродные нанотрубки генерировались при помощи программного обеспечения TubeGen версии 3.3.

Для проведения расчета и задания параметров метода был использован программный комплекс



**Рис. 1.** Элементарная ячейка ОУНТ (3, 5) в окне просмотра GaussView. Прямой линией обозначена ось нанотрубки длиной одного трансляционного вектора (в данном случае 29.87 Å)

Gaussian версии 03 для ОС Windows в следующей последовательности:

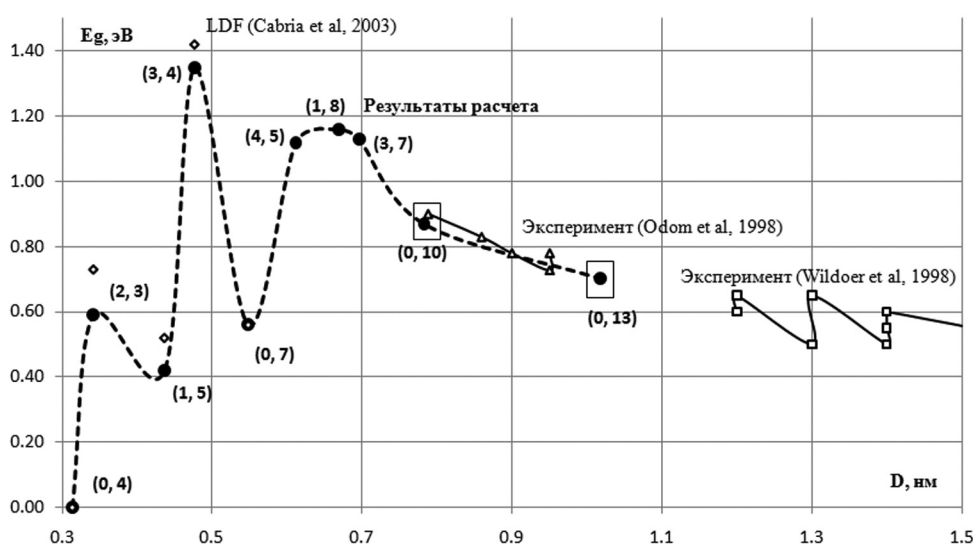
- генерация углеродной нанотрубки в TubeGen 3.3.
- редакция полученной структуры, корректировка трансляционных векторов в GaussView.
- выбор технических параметров расчета: объема оперативной памяти, количества процессоров.
- выбор приближения расчета: базис, спиновые состояния.
- выбор количества точек обратной решетки, для которых проводится расчет.
- сохранение параметров расчета в файле задания Gaussian.

- проведение расчета в Gaussian.

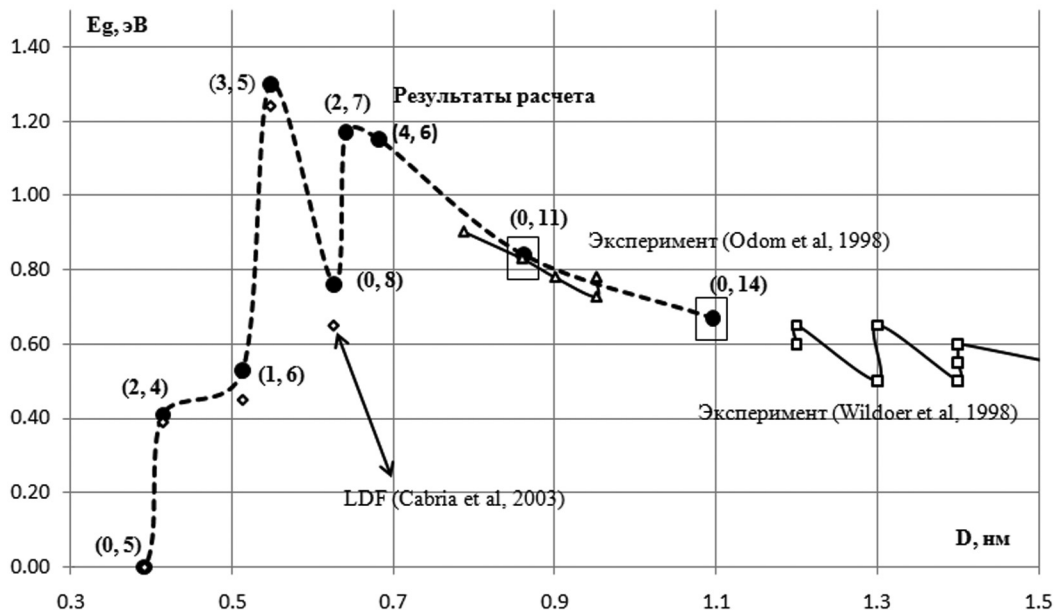
Для тестирования выбранных элементарной ячейки, метода и базиса проведено сравнение ширины запрещенной зоны для 4 нанотрубок (0, 10), (0, 11), (0, 13), (0,14) с экспериментальными данными Wildoer и Odom [7, 8]. Получено удовлетворительное согласие расчетов по выбранному базису методом DFT с экспериментальными данными Odom и Wildoer [7, 8] (рис. 2, 3).

### ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В соответствии с правилом  $3k$  были рассмотрены три группы ОУНТ: для первой группы —  $|n - m| = 3k$ , для второй —  $|n - m| = 3k + 1$  и для третьей



**Рис. 2.** Результаты расчета ширины запрещенной зоны ОУНТ второй группы и их сравнение с экспериментальными и теоретическими данными: полученные результаты для ОУНТ из второй группы; результаты эксперимента (Odom et al., 1998) [7]; результаты эксперимента (Wildoer et al., 1998) [8]; результаты LDF (Cabria et al., 2003) [10]



**Рис. 3.** Результаты расчета ширины запрещенной зоны ОУНТ третьей группы и их сравнение с экспериментальными и теоретическими данными: полученные результаты для ОУНТ из третьей группы; результаты эксперимента (Odom et al., 1998) [7]; результаты эксперимента (Wildoer et al., 1998) [8]; результаты LDF (Cabria et al., 2003) [10]

—  $|n - m| = 3k + 2$  (где  $k$  — целое). Каждая группа характеризуется своим видом симметрии (набором индексов хиральности) и энергетической структурой. Для каждой группы в области малых диаметров выделены наборы индексов, а расчет диаметра проводился по формуле  $d = 0.246 * \sqrt{n^2 + nm + m^2} / \pi$  [нм].

Так, для ОУНТ из первой группы симметрия двух графеновых подрешеток не нарушается при свертывании в трубку. Поэтому ширина запрещенной зоны нанотрубок из первой группы хиральностей ((0, 3), (2, 2), (1, 4), (3, 3), (0, 6), (2, 5), (4, 4), (1, 7), (3, 6), (5, 5) и (0, 9)) оказалась равна нулю.

Для второй группы рассчитывалась величина  $E_g$  для трубок со следующими значениями индексов хиральности: (0, 4), (2, 3), (1, 5), (3, 4), (0, 7), (4, 5), (1, 8), (3, 7). Результаты расчета представлены на рис. 2. В соответствии с правилом  $3k$  все рассмотренные трубки идентифицируются как полупроводниковые. Согласно полученным результатам для трубки со сверхмалым диаметром (0.31 нм) и хиральностью (0, 4) происходит нарушение правила  $3k$ .

Для третьей группы рассчитывалась величина  $E_g$  для трубок со следующими значениями индексов хиральности: (0, 5), (2, 4), (1, 6), (3, 5), (0, 8), (2, 7), (4, 6). Получены аналогичные результаты, представленные на рис. 3. В соответствии с правилом

$3k$  все рассмотренные трубки идентифицируются как полупроводниковые. Для трубки со сверхмалым диаметром (0.39 нм) и хиральностью (0, 5) происходит нарушение правила  $3k$ .

Таким образом, в области сверхмалых диаметров (менее 0.7 нм) наблюдается немонокотное изменение ширины запрещенной зоны ОУНТ: появляются максимумы с аномально высокими значениями  $E_g$ : для группы с  $|n - m| = 3k + 1 - 1.35$  эВ, 1.16 эВ и 0.60 эВ, а для группы с  $|n - m| = 3k + 2 - 1.28$  эВ и 1.17 эВ. Совокупный анализ результатов расчета и литературных данных позволяет рассматривать наблюдаемую дискретность  $E_g$  как проявление осциллирующего характера изменения электронной структуры ОУНТ в области сверхмалых диаметров и выявить некоторые закономерности изменения полупроводниковых свойств ОУНТ в области сверхмалых диаметров. Общим для обеих групп является обращение в ноль ширины запрещенной зоны при предельных значениях диаметра для каждой группы. Наблюдаемое немонокотное изменение ширины запрещенной зоны ОУНТ с радиусом в области малых диаметров является характерным проявлением особенностей для различных групп наноматериалов, таких как наноразмерные частицы (НРЧ), фуллерены. В области малых диаметров эти группы материалов характеризуются дискретным набором чисел атомов  $N$ ,

соответствующих наиболее энергетически выгодным, устойчивым состояниям кластеров. Так, например, для НРЧ металла рассчитан и экспериментально подтвержден следующий дискретный ряд магических чисел: 13, 55, 147, 309, 561, 923; для фуллеренов:  $C_{24}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{32}$ ,  $C_{40}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{80}$  и др. [12].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании электронных свойств углеродных нанотрубок в области малого диаметра (0.3—2 нм) с контролируемыми индексами хиральности методом DFT LSDA с использованием программных средств Gaussian, TubeGen рассмотрено влияние диаметра и симметрии одностенных углеродных трубок на ширину запрещенной зоны. Показано, что для расчета электронных параметров УНТ малых диаметров (менее 2 нм) с контролируемыми индексами хиральности адекватным является приближение цилиндрической элементарной ячейки в методе DFT LSDA. Адекватность модели подтверждена сравнением полученных результатов с экспериментальными и теоретическими литературными данными для диаметров 0.3—2 нм.

В области сверхмалых диаметров (0.3—2 нм) у полупроводниковых ОУНТ выявлено немонотонное осциллирующее изменение ширины запрещенной зоны, связанное с малостью индексов хиральности, определяющих симметрию и кривиз-

ну нанотрубок. Для сверхмалых диаметров хиральностей (0, 4), (0, 5) обнаружено вырождение зонной структуры полупроводниковых трубок, приводящее к металлическим свойствам и нарушению правила  $3k$  классификации ОУНТ по электрофизическим свойствам.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., et al. // Phys. Rev. Lett. B. 1992. V. 46. № 3. P. 1804.
2. Hamada N., Sawada S., Oshiyama A. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. № 10. P. 1579.
3. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., et al. // Phys. Rev. Lett. B. 1992. V. 46. № 3. P. 1804.
4. White C. T., Robertson D. H., Mintmire J. W. // Phys. Rev. Lett. B. 1992. V. 47. № 9. P. 5485.
5. Yorikawa H., Muramatsu S. // Phys. Rev. Lett. B. 1994. V. 50. № 16. P. 12203.
6. Blase X., Benedict L. X., Shirley E. L., et al. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. № 12. P. 1878.
7. Odom T. W., Huang J.-L., Kim P., et al. // Nature. 1998. V. 391. P. 62.
8. Wiloer J. W. G., Venema L. C., Rinzler A. G., et al. // Nature. 1998. V. 391. P. 59.
9. Ouyang M., Huang J.-L., Cheung C. L., et al. // Science. 2001. V. 292. I. 5517. P. 702.
10. Cabria I., Mintmire J. W., White C. T. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2003. V. 772. P. 531.
11. Кон В. // Успехи физических наук. 1998. № 172. I. 3. P. 336.
12. Teo B. K., Sloane N. J. A. // Inorg. Chem. 1985. № 24. P. 4545.

*Бормонтов Евгений Николаевич* — д.ф.-мат.н., профессор кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208633, e-mail: me144@phys.vsu.ru

*Ганин Александр Андреевич* — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета; тел.: (910) 3467463

*Битюцкая Лариса Александровна* — к.х.н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета; тел.: (951) 8789667

*Bormontov Eugenie N.* — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, chair of physic of semiconductor and microelectronics, Voronezh State University; tel.: (4732) 208633, e-mail: me144@phys.vsu.

*Ganin Alexander An.* — the post-graduate student, chair of physic of semiconductor and microelectronics, Voronezh State University; tel.: (910) 3467463

*Bitytskaya Larisa A.* — PhD (chemistry sciences), assistant of professor chair of physic of semiconductor and microelectronics, Voronezh State University; tel.: (951) 8789667, e-mail: me144@phys.vsu.ru