

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ТИПА ЗИГЗАГ

©2014 И. В. Сысоев¹, Н. С. Переславцева², О. И. Дубровский¹

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

²Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, 394026 Воронеж, Россия
e-mail: oid_06@inbox.ru

Поступила в редакцию 01.06.2014 г.

Аннотация. Представлены результаты расчета электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок $(n,0)$ на интервале $n = 5—15$, выполненного методом линейаризованных присоединенных цилиндрических волн. Получены зонные структуры и плотности электронных состояний. Особое внимание уделено рассмотрению нанотрубок $(9,0)$, $(12,0)$ и $(15,0)$. Показано, что они являются полупроводниками с очень узкой щелью запрещенных энергий, что не согласуется с результатами, полученными методом сильной связи, но подтверждается экспериментом. Произведено сопоставление рассчитанных плотностей электронных состояний с экспериментальными спектрами.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, электронная структура, плотность электронных состояний.

ВВЕДЕНИЕ

После открытия Ииджимой в 1991 году углеродных нанотрубок [1] они привлекли к себе огромный интерес, как исследователей, так и технологов. Это обусловлено наличием у них ряда уникальных физических свойств, потенциально открывающих широкие возможности для их применения в различного рода приборах и устройствах.

Первоначально электронная структура углеродных нанотрубок была исследована методом сильной связи [2]. Было получено, что одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) типа зигзаг $(n,0)$ с индексом хиральности n , кратным 3, обладают металлическими свойствами, а все остальные являются полупроводниками. Однако экспериментальные результаты, полученные в рамках сканирующей туннельной микроскопии [3], показали, что ОУНТ $(9,0)$, $(12,0)$ и $(15,0)$ являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны 0.080 эВ, 0.042 эВ и 0.029 эВ соответственно. Вскоре в [4] методом псевдопотенциала для ширин запрещенных зон этих трубок были получены следующие значения: 0.093 эВ, 0.078 эВ и 0.028 эВ, а методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [5] значение 0.16 эВ для нанотрубки $(12,0)$. Однако результаты

эксперимента [3] не получили должного внимания: продолжили выходить работы [6—8], по результатам которых эти трубки являются металлами, что противоречит экспериментальному полупроводниковому характеру, также ни в одной из работ не было сравнения теоретического спектра плотности состояний с экспериментальным. Еще одним объектом, для которого имеется несогласование результата метода сильной связи с другими методами, является трубка $(5,0)$. Вместо предсказанного в [2] полупроводникового характера, согласно расчетам [6, 9] она обладает металлическими свойствами. Таким образом, присутствует несогласованность данных о зонной структуре, полученных различными методами, и электронное строение ОУНТ типа зигзаг требует дополнительного исследования, так как знание электронного строения необходимо для рационального использования ОУНТ в микро- и наноэлектронике.

Целью данной работы является исследование электронной структуры ОУНТ типа зигзаг $(n,0)$ на интервале $n = 5—15$ методом линейаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) и сопоставление полученных результатов с экспериментом, что будет являться критерием адекватности выполненных расчетов.

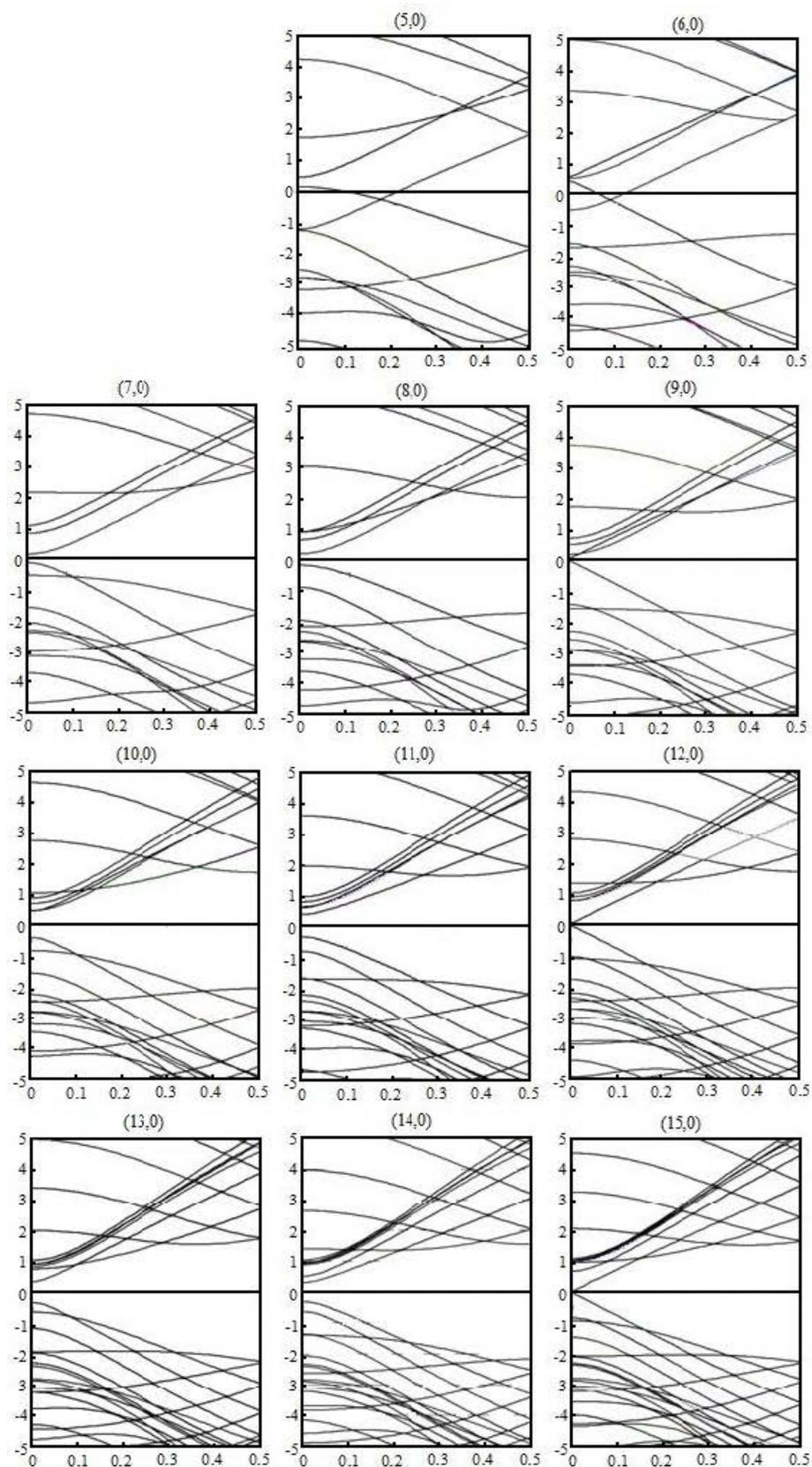


Рис. 1. Рассчитанные зонные структуры ОУНТ типа зигзаг $(n,0)$. По оси абсцисс — волновое число k в единицах $2\pi/c$ (c — период решетки вдоль трансляционного направления), по оси ординат — энергия в эВ

МЕТОД РАСЧЕТА

Все расчеты были выполнены методом ЛПЦВ, который является распространением метода линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [10] на системы, имеющие одну трансляционную ось симметрии. Классический метод ЛППВ [10] первоначально применялся для расчета электронной структуры кристаллов [11, 12]. Затем была разработана модификация этого метода для расчета электронной структуры систем, имеющих двумерную трансляционную симметрию [13], которая успешно применялась для изучения электронного строения нанопленок [14–16]. Используемый в данной работе формализм метода ЛПЦВ, являющийся модификацией метода ЛППВ [10] для систем с одномерной трансляционной симметрией, подробно описан в работе [17].

При расчете зонной структуры ОУНТ длина связи бралась, как и в графене, равной 1.42 \AA , а радиус *muffin-tin* сфер — 0.71 \AA , что соответствует сфере максимально возможного радиуса. Энергия ЛПЦВ, как и в расчете [6], ограничивалась значением $15 R_y$, что давало базис из 880 функций для трубки наименьшего диаметра (5,0) и из 2640 базисных функций — для трубки наибольшего диаметра (15,0), или в среднем 44 базисных функций на один атом элементарной ячейки для каждой нанотрубки из рассматриваемого интервала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанные зонные структуры всех нанотрубок показаны на рис. 1. В металлических трубках за начало отсчета энергии выбран уровень Ферми, а в полупроводниковых — середина запрещенной зоны. Только нанотрубки (5,0) и (6,0), имеющие самые маленькие диаметры, являются металлами. В них уровень Ферми пересекают две энергетические зоны. Этот результат хорошо согласуется с другими *ab initio* расчетами методом ЛППВ [6], методом присоединенных плоских волн (ППВ) [18] методом псевдопотенциала [9], методом *zone-folding method* (ZFM) [19] и противоречит расчетам, выполненным методом сильной связи [2, 7] для трубки (5,0) и [20] для трубки (6,0), согласно которым они являются полупроводниками.

Что касается оставшихся нанотрубок с индексом хиральности n , не кратным 3, — (7,0), (8,0), (10,0), (11,0), (13,0), (14,0), все они, согласно нашему расчету, являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны, меньшей 1 эВ. Точные значения ширины запрещенной зоны

приведены в табл. 1. Все эти трубки имеют в целом схожую зонную структуру с параболическими зонами, число которых возрастает с ростом индекса хиральности n и соответствующим ему увеличением числа атомов в элементарной ячейке. Для этих трубок наблюдается согласие наших результатов, как с результатами метода сильной связи [2, 7, 20], так и с расчетами методом псевдопотенциала [21, 22], *ab initio* методом ЛППВ [23] и методом ППВ [18]. Единственный доступный эксперимент — работа [24], где в рамках сканирующей туннельной микроскопии получена полная плотность электронных состояний для трубки (10,0). На рис. 2 представлено сопоставление спектра, рассчитанного в данной работе, с экспериментальным. Сравнение показывает удовлетворительное согласие: теоретический спектр имеет практически все особенности, характерные для экспериментального.

Нанотрубки (9,0), (12,0), (15,0), имеющие индекс хиральности n , кратный 3, являются основным объектом исследования данной работы. Все три трубки, согласно нашему расчету, являются прямозонными полупроводниками с очень узкой щелью запрещенных энергий. Рассчитанные и экспериментальные [3] значения ширины запрещенной зоны приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, ширина запрещенной зоны уменьшается с ростом индекса хиральности n и соответствующим ему

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментальные [3] значения ширины запрещенной зоны (эВ) ОУНТ типа зигзаг ($n,0$)

n	Расчет	Эксперимент
5	нет	
6	нет	
7	0.271	
8	0.361	
9	0.101	0.080
10	0.843	
11	0.718	
12	0.082	0.042
13	0.660	
14	0.602	
15	0.025	0.029

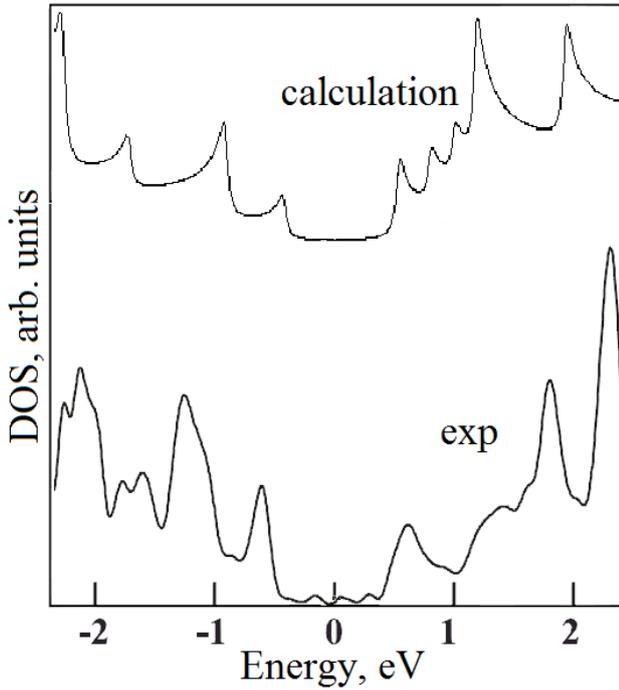


Рис. 2. Рассчитанная плотность электронных состояний нанотрубки (10,0) и экспериментальный спектр [24]

увеличением диаметра трубки. На рис. 3—5 представлено сравнение рассчитанных полных плотностей электронных состояний с экспериментальным спектром [3]. Во всех случаях наблюдается хорошее согласование теории с экспериментом. Все плотности состояний обладают квазисимметрией относительно уровня Ферми. Плотность состояний почти постоянна на отрезках от -1 эВ до 1 эВ для трубок (9,0) и (12,0) и от -0.7 эВ до 0.7 эВ для трубки (15,0), а с дальнейшим ростом модуля энергии наблюдаются пики.

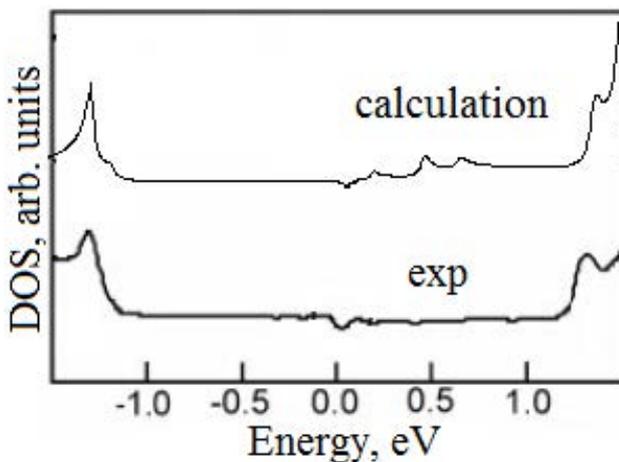


Рис. 3. Рассчитанная плотность электронных состояний нанотрубки (9,0) и экспериментальный спектр [3]

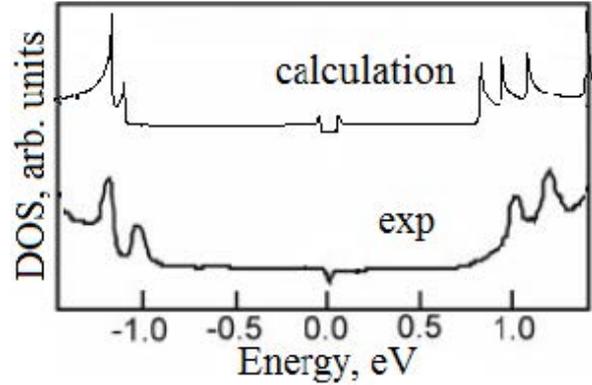


Рис. 4. Рассчитанная плотность электронных состояний нанотрубки (12,0) и экспериментальный спектр [3]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, расчет методом ЛПЦВ показал, что на интервале $n = 5—15$ среди ОУНТ типа зигзаг $(n,0)$ лишь две трубки — (5,0) и (6,0) — обладают металлическими свойствами. Все остальные являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны, меньшей 1 эВ. Среди них выделяются трубки с индексом хиральности n , кратным 3: (9,0), (12,0) и (15,0). Все они, в противоположность существовавшему ранее положению об их металлических свойствах, являются полупроводниками, правда, щель запрещенных энергий очень узка — меньше 0.1 эВ. По этой причине зависимость ширины запрещенной зоны от диаметра нанотрубки в рассмотренном интервале имеет осциллирующий характер, как это ранее отмечалось в [8].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13–02–97510 р_центр_а).

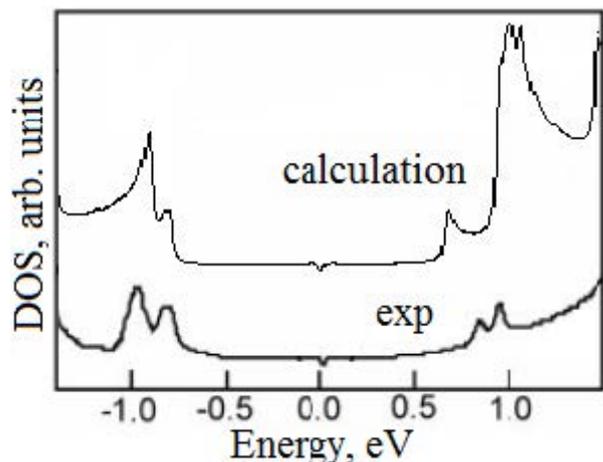


Рис. 5. Рассчитанная плотность электронных состояний нанотрубки (15,0) и экспериментальный спектр [3]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iijima S.* // Nature. 1991. V. 354. P. 56.
2. *Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S.* Physical properties of carbon nanotubes. London: Imperial College Press, 1998. P. 259.
3. *Ouyang M., Huang J., Cheung C., et al.* // Science. 2001. V. 292. P. 702.
4. *Gülseren O., Yildirim T., Ciraci S.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 153405.
5. *But'ko V.G., Gusev A. A., Shevtsova T. N., et al.* // Low Temperature Physics. 2009. V. 35. P. 883.
6. *Bertoni G., Calmels L.* // Micron. 2006. V. 37. P. 486.
7. *Nizam R., Mahdi S., Rizvi A., et al.* // IJST Journal. 2011. V. 1 № 1. P. 153.
8. *Бормонтов Е. Н., Ганин А. А., Битюцкая Л. А.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 2. С. 137.
9. *Blase X., Benedict L. X., Shirley E. L., et al.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 1878.
10. *Koelling D. D., Arman G. O.* // J. Phys. F. 1975. V. 5. P. 2041.
11. *Shabanova I. N., Kurganskii S. I., Kukuev V. I., et al.* // J. Electron Spectroscopy and Rel. Phen. 1995. V. 76. P. 715.
12. *Kurganskii S. I., Pereslavl'tseva N. S., Levitskaya E. V., et al.* // Physica Status Solidi (b). 2002. V. 233. № 2. P. 306.
13. *Krakauer H., Posternak M., Freeman A. J.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 4. P. 1706.
14. *Переславцева Н. С., Курганский С. И.* // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 11. С. 2075.
15. *Kurganskii S. I., Pereslavl'tseva N. S.* // Physica Status Solidi (b). 2000. V. 218. № 2. P. 431.
16. *Курганский С. И., Переславцева Н. С.* // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 8. С. 1499.
17. *Чертков А. В., Переславцева Н. С., Дубровский О. И. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 3. С. 342.
18. *Zólyomi V., Kürti J.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70 P. 085403.
19. *Iyakutti K., Bodapati A., Peng X., et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 035413.
20. *Cao J., Yan X., Ding J., et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. P. 271.
21. *Reich S., Thomsen C.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 155411.
22. *Sun G., Kurl'ti J., Kertesz M., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107 P. 6924.
23. *Moradian R., Behzad S., Azadi S.* // Physica E. 2008. V. 40. P. 3055.
24. *Odom T. W., Huang J. — L., Kim P., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 2794.

Сысоев Илья Владимирович — студент кафедры физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета; e-mail: sysafiction@yandex.ru

Переславцева Наталья Сергеевна — к. ф.-м. н., доцент кафедры теоретической и прикладной механики Воронежского государственного технического университета; e-mail: nsper@yandex.ru

Дубровский Олег Игоревич — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208363, e-mail: oid_06@inbox.ru

Sysoev Il'ya V. — student, Solid State and Nanostructures Department, Voronezh State University; e-mail: sysafiction@yandex.ru

Pereslavl'tseva Natalia S. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Voronezh State Technical University; e-mail: nsper@yandex.ru

Dubrovskii Oleg I. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Solid State and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: oid_06@inbox.ru