

Электронная структура углеродных zigzag-нанотрубок

С.В. Тищенко

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, кафедра теоретической физики
ул. Дворянская, 2, г. Одесса, 65026, Украина
E-mail: sergeyt@inbox.ru*

Статья поступила в редакцию 11 января 2006 г., после переработки 21 февраля 2006 г.

На основе метода потенциалов нулевого радиуса исследована зонная структура одноэлектронного спектра одностеночных углеродных zigzag-нанотрубок. Показано, что формирование узкой запрещенной зоны в zigzag-нанотрубках $(3N,0)$ обусловлено влиянием кривизны их стенок на одноэлектронный спектр π -электронов. Получены выражения для ширин запрещенных зон и эффективных масс нанотрубок $(3N,0)$, $(3N-1,0)$ и $(3N+1,0)$ в зависимости от их диаметра.

На основі методу потенціалів нульового радіуса досліджено зонну структуру одноелектронного спектру одношарових вуглецевих zigzag-нанотрубок. Показано, що формування вузької забороненої зони у zigzag-нанотрубках $(3N,0)$ зумовлено впливом кривини їх стінок на одноелектронний спектр π -електронів. Отримано вирази для ширин заборонених зон та ефективних мас нанотрубок $(3N,0)$, $(3N-1,0)$ і $(3N+1,0)$ в залежності від їх діаметра.

PACS: 73.22.Dj, 71.20.Tx

Ключевые слова: углеродные трубки, зонный спектр, плотность электронных состояний, потенциал нулевого радиуса.

Введение

Исследования электронной структуры одностеночных углеродных нанотрубок, выполненные в приближении сильной связи [1], показали, что $(3N-1,0)$ и $(3N+1,0)$ zigzag-трубки являются одномерными полупроводниками с шириной запрещенной зоны $E_g = 2\gamma b/d$, где $\gamma = 2,5$ эВ — интеграл перекрытия, b — длина связи, d — диаметр трубки, в то время как трубки $(3N,0)$ являются узкозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны $\sim 1/d^2$. В частности, в [1] в рамках принятого приближения для трубки $(9,0)$ ширина запрещенной зоны оказалась равной 0,14 эВ. В работах [1,2] было выдвинуто предположение, что в $(3N,0)$ трубках не очень большого диаметра из-за кривизны происходит гибридизация σ - и π -орбиталей углерода, которая и дает основной вклад в формирование узкой ($\sim 0,01$ эВ) щели между валентной зоной и зоной проводимости [3,4]. Позже такая щель была экспериментально обнаружена методами инфракрасной спектроскопии [5] и по измерениям проводимости [6] при температурах ~ 1 К.

В настоящей работе показано, что возникновение щели в $(3N,0)$ трубках в основном обусловлено влиянием кривизны поверхности трубки на одноэлектронный спектр коллективизированных π -электронов. Для вывода соответствующих дисперсионных уравнений использован известный метод потенциалов нулевого радиуса [7]. Хотя в рамках этого метода взаимодействие валентного электрона с отдельным ионом в многоатомном кластере описывается весьма схематично, пространственная структура кластера при этом учитывается в полном объеме. В работе вкратце описана соответствующая методика расчета блоховских функций и зонного спектра zigzag-трубок. При этом вместо интеграла перекрытия γ для всех трубок использован лишь один универсальный параметр, полученный из требования совпадения расстояния между двумя найденными экспериментально точками Ван-Хова в плотности состояний трубки $(15,0)$.

В качестве примера приведены результаты расчета зонного спектра, плотности состояний для $(9,0)$ и $(10,0)$ трубок, а также интерполяционные формулы для ширин запрещенных зон во всех zigzag-трубках и для эффективных масс на краях зон. Проведено

сравнение полученных результатов с экспериментальными данными, полученными для нанотрубок (10,0) [8,9], и результатами расчетов зонной структуры одностеночных нанотрубок, выполненных в [10] на основе метода ЛСАО с учетом реальной пространственной структуры трубок.

Одноэлектронный спектр одностеночных zigzag- и armchair-нанотрубок

Известно, что графит состоит из слабосвязанных монокатомных слоев углерода, образующих правильную гексагональную структуру. На рис. 1,а изображен один такой слой, где атомы располагаются в вершинах правильного шестиугольника, вписанного в окружность (рис. 1,б). Напомним, что три из четырех валентных электрона углерода образуют локализованные σ -связи (изображенные линиями), а четвертый — делокализованную π -связь. Именно π -электроны участвуют в проводимости.

Если вырезать полоску из этого слоя вдоль пунктирных линий и свернуть ее в трубочку так, чтобы совпали пунктирные линии, то в результате образуется однослойная углеродная нанотрубка zigzag (3,0). При увеличении расстояния между пунктирными линиями получаются трубки zigzag ($M,0$) большего диаметра. Если пунктирные линии повернуть на 90° , вырезать по ним полоску и свернуть в трубку, то получим нанотрубку armchair (M,M).

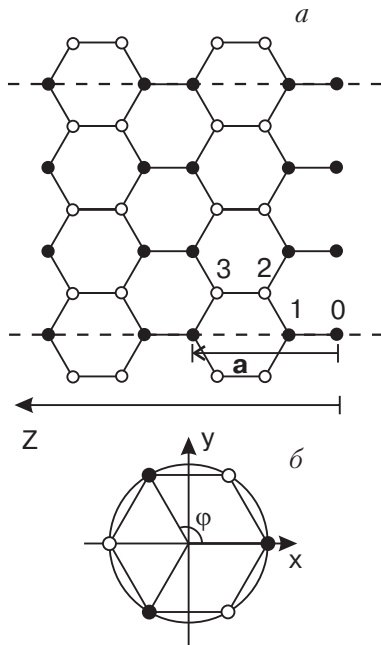


Рис. 1. а — Пунктирными линиями ограничена полоска графитовой плоскости, сворачивая которую можно получить нанотрубку zigzag (3,0); б — поперечное сечение нанотрубки zigzag (3,0): атомы располагаются в вершинах правильного шестиугольника.

В обоих случаях атомы будут находиться в вершинах шестиугольников на цилиндрической поверхности.

Рассмотрим нанотрубку zigzag ($M,0$). Чтобы описать в ней положение атомов, возьмем за основу четыре пронумерованных атома, как показано на рис. 1,а. Вращая их на углы, кратные $\varphi = 2\pi/M$, и транслируя вдоль оси нанотрубки на вектор \mathbf{a} ($|\mathbf{a}| = 3b$, где $b = 0,142$ нм — длина связи), можно получить всю нанотрубку. Радиус-вектор, определяющий положение каждого атома в декартовых координатах, можно записать в виде

$$\mathbf{r}_{ns}^l = (R \cos(s\varphi + \delta_l), R \sin(s\varphi + \delta_l), na + b_l), \quad (1)$$

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty, \quad s = 0, 1, \dots, M - 1,$$

$$l = 0, 1, 2, 3,$$

где $\delta_0 = 0, \delta_1 = 0, \delta_2 = \varphi/2, \delta_3 = \varphi/2, b_0 = 0, b_1 = b, b_2 = 3b/2, b_3 = 5b/2$. При этом радиус трубки $R = (\sqrt{3}b/4) \sin^{-1}(\varphi/4)$.

Одноэлектронный спектр рассматриваемой системы будем моделировать на основе метода потенциалов нулевого радиуса (ПНР) [7]. Суть этого метода заключается в том, что взаимодействие электрона с атомами решетки учитывается с помощью граничных условий, которые накладываются на волновую функцию в точках расположения атомов:

$$\lim_{\rho_{ns}^l \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial \rho_{ns}^l} (\rho_{ns}^l \Psi) - \lambda \rho_{ns}^l \Psi \right] = 0, \quad \rho_{ns}^l = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ns}^l|. \quad (2)$$

где $\lambda = -\sqrt{(2\mu/\hbar^2)|E_0|}$ — параметр взаимодействия, который выражается через эффективную массу носителя μ и энергию взаимодействия электрона с изолированным атомом E_0 . Модель содержит два параметра, выбор которых будет обсуждаться позже. В остальных точках пространства волновая функция удовлетворяет уравнению Шредингера для свободной частицы:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \Psi = E \Psi. \quad (3)$$

Будем искать волновую функцию в виде

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^3 \sum_{s=0}^{M-1} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_{ns}^l \frac{e^{-\gamma|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{ns}^l|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{ns}^l|}, \quad \gamma = \sqrt{-\frac{2\mu}{\hbar^2} E}. \quad (4)$$

Подставляя это выражение в граничные условия (2), получим однородную систему алгебраических уравнений относительно коэффициентов A_{ns}^l :

$$(-\gamma - \lambda)A_{mi}^j + \sum_{\substack{n=-\infty \\ n \neq m}}^{+\infty} A_{ni}^j \frac{e^{-\gamma|\mathbf{r}_{mi}^j - \mathbf{r}_{ni}^j|}}{|\mathbf{r}_{mi}^j - \mathbf{r}_{ni}^j|} + \quad (5)$$

$$+ \sum_{\substack{s=0 \\ s \neq i}}^{M-1} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_{ns}^j \frac{e^{-\gamma|\mathbf{r}_{mi}^j - \mathbf{r}_{ns}^j|}}{|\mathbf{r}_{mi}^j - \mathbf{r}_{ns}^j|} +$$

$$+ \sum_{\substack{l=0 \\ l \neq j}}^3 \sum_{s=0}^{M-1} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_{ns}^l \frac{e^{-\gamma|\mathbf{r}_{mi}^j - \mathbf{r}_{ns}^l|}}{|\mathbf{r}_{mi}^j - \mathbf{r}_{ns}^l|} = 0,$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty, i = 0, 1, \dots, M - 1,$$

$$j = 0, 1, 2, 3.$$

В соответствии с симметрией рассматриваемой системы будем искать эти коэффициенты в виде

$A_{ns}^l = A_0^l e^{-ikna} e^{-i\varphi qs}$. В результате система (5) сводится к системе 4-х уравнений:

$$H(\gamma, k, q)A_0^j + \sum_{\substack{l=0 \\ l \neq j}}^3 A_0^l E_{jl}(\gamma, k, q) = 0, j = 0, 1, 2, 3, \quad (6)$$

где

$$H(\gamma, k, q) = -\gamma - \lambda + \sum_{\substack{n=-\infty \\ n \neq 0}}^{+\infty} \frac{e^{-\gamma|n|a}}{|n|a} e^{ikna} +$$

$$+ \sum_{s=1}^{M-1} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\gamma\sqrt{(na)^2 + 2R^2[1 - \cos(s\varphi)]}}}{\sqrt{(na)^2 + 2R^2[1 - \cos(s\varphi)]}} e^{ikna} e^{i\varphi qs}, \quad (7)$$

$$E_{jl}(\gamma, k, q) = \sum_{s=0}^{M-1} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\gamma\sqrt{(na+b_j-b_l)^2 + 2R^2[1 - \cos(s\varphi + \delta_j - \delta_l)]}}}{\sqrt{(na+b_j-b_l)^2 + 2R^2[1 - \cos(s\varphi + \delta_j - \delta_l)]}} e^{ikna} e^{i\varphi qs}. \quad (8)$$

Заметим, что $E_{jl} = \bar{E}_{lj}$.

Условие разрешимости этой системы

$$\det \begin{pmatrix} H & E_{01} & E_{02} & E_{03} \\ \bar{E}_{01} & H & E_{12} & E_{02} \\ \bar{E}_{02} & \bar{E}_{12} & H & E_{01} \\ \bar{E}_{03} & \bar{E}_{02} & \bar{E}_{01} & H \end{pmatrix} = 0 \quad (9)$$

при отрицательных энергиях дает дисперсионные уравнения для зонных состояний π -электронов нанотрубки. Аналогично можно получить дисперсионное уравнение для armchair (M, M)-нанотрубок.

Численно решая уравнение (9), можно получить энергии зонных состояний для различных zigzag- и armchair-нанотрубок (рис. 2).

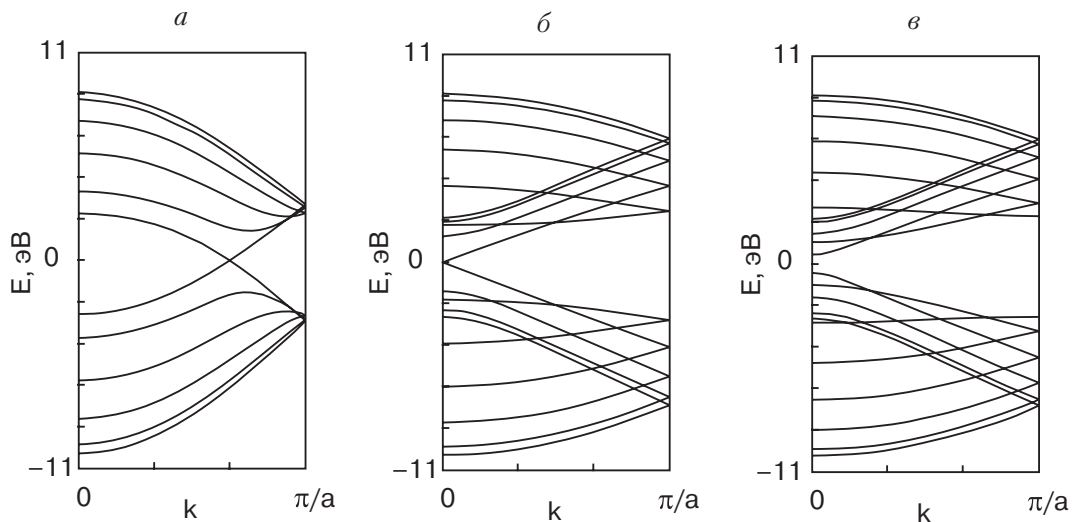


Рис. 2. Зонные структуры нанотрубок: armchair (5,5) (а), zigzag (9,0) (б), zigzag (10,0) (в). Нулевое значение энергии совмещено с энергией Ферми.

Для выбора параметров модели использовали экспериментальные данные из работы [11]. Одним из объектов исследований в этой работе была нанотрубка zigzag (15,0), электронная структура которой исследована с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Таким способом удалось получить плотность электронных состояний. Малое значение запрещенной зоны в силу особенностей метода не наблюдали. Но было измерено расстояние между двумя следующими пиками плотности электронных состояний, лежащими по разные стороны от уровня Ферми, которое оказалось равным 1,9 эВ. Подгоночные параметры рассматриваемой модели выбирались таким образом, чтобы эти расстояния в модели и в эксперименте совпадали. Ранее упоминалось, что в модели присутствуют только два параметра: энергия ионизации изолированного атома E_0 и затравочная масса носителей μ в трубке. При выборе затравочной массы, равной массе свободного электрона, за счет выбора параметра E_0 достичь согласия с имеющимися экспериментами не удавалось. Тогда в качестве E_0 был взят известный первый потенциал ионизации атома углерода 11,268 эВ, при этом затравочная масса получилась равной $m_e/2,41$. Эти значения параметров использованы при расчете электронных структур различных трубок. Почему подходящее значение затравочной массы носителей в трубках оказалось меньше массы свободного электрона, пока не ясно.

На основе дисперсионного уравнения (9) была получена плотность электронных состояний для нанотрубок zigzag (9,0), zigzag (10,0) (рис. 3). На графиках четко видны сингулярности, которые соответствуют краям зон, тем самым подтверждая одномерную природу объектов. На рис. 3,а для zigzag-трубки (9,0) на уровне Ферми имеется двоянный пик, свидетельствующий о наличии узкой запрещенной зоны.

Влияние кривизны трубок на ширину запрещенной зоны и эффективные массы

Для того чтобы определить, как влияет кривизна на электронную структуру нанотрубок, с помощью метода потенциалов нулевого радиуса было получено дисперсионное уравнение для неограниченной графитовой плоскости. Затем, следуя [1], перпендикулярно оси нанотрубки накладывалось периодическое граничное условие, из-за которого поперечная составляющая волнового вектора принимала лишь конечный набор дискретных значений. Как и в [1], эти значения поперечного волнового вектора подставляли в дисперсионное уравнение для графитовой плоскости и таким образом получали дисперсионные уравнения для зон нанотрубки. Очевидно,

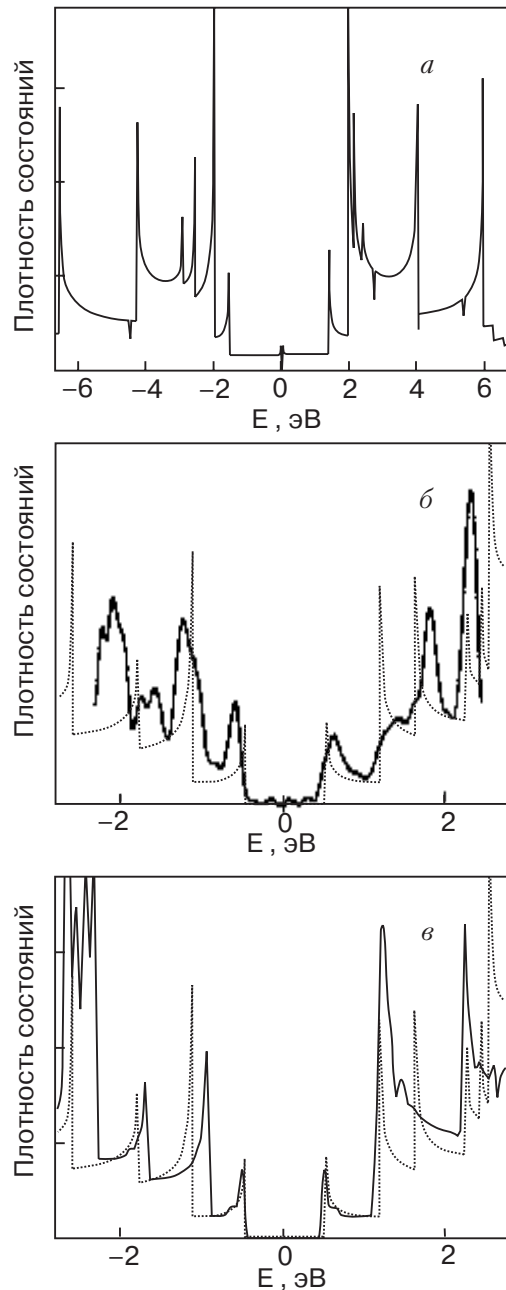


Рис. 3. Плотность электронных состояний для нанотрубок zigzag (9,0), полученная методом ПНР (а). Сравнение графиков плотности состояний трубки zigzag (10,0), полученной методом ПНР (пунктирная линия) с экспериментальными данными [8] (б) и с данными, полученными методом LCAO [10] (сплошная линия) (в).

что при таком подходе не в полной мере учитывается кривизна трубок. Это приводит, в частности, к тому, что трубки $(3N,0)$ в таком приближении оказываются металлическими.

Описанный выше расчет зонной структуры непосредственно для цилиндрических трубок с полным учетом их пространственной структуры приводит к некоторому сдвигу энергетических зон для всех нанотрубок и, главное, к появлению узкой щели на

месте уровня Ферми в zigzag $(3N,0)$ -нанотрубках. Причина ее появления обсуждалась в работах [1–4], где утверждалось, что узкая запрещенная зона – следствие гибридизации σ - и π -орбиталей. Однако в нашей модели рассматриваются только π -электроны и возможность гибридизации вообще не учитывается. Экспериментальные исследования [6] показали существование узкой запрещенной зоны $E_g = 7,5\text{--}8$ мэВ у нанотрубки диаметром 1,3 нм. Этот результат хорошо согласуется с результатами наших расчетов для $(15,0)$ трубок ($d = 1,18$ нм, $E_g = 0,011$ эВ) и для $(18,0)$ трубок ($d = 1,41$ нм, $E_g = 0,0077$ эВ). Поэтому основной причиной появления запрещенной зоны является чисто геометрический фактор.

С помощью уравнения (9) были найдены ширины запрещенной зоны для zigzag-трубок различного диаметра. Воспользовавшись методом наименьших квадратов, мы получили следующую зависимость ширины запрещенной зоны (в эВ) от диаметра (в нм) нанотрубки zigzag $(3N+m,0)$, $m = -1, 0, 1$:

$$E_g = \frac{C_1}{d} m^2 + \frac{C_2}{d^2} m + \left(\frac{C_3}{d^2} + \frac{C_4}{d^4} \right) (1 - m^2), \quad (10)$$

где $C_1 = 0,823$, $C_2 = 0,044$, $C_3 = 0,0155$, $C_4 = 0,000575$.

Нанотрубки с $m \neq 0$ являются полупроводниковыми с относительно широкой запрещенной зоной, сужающейся обратно пропорционально диаметру d :

$$E_g = \frac{2\gamma b}{d} + O\left(\frac{1}{d^2}\right).$$

Сравнивая последнее выражение с аналогичным известным выражением, где в качестве γ фигурирует интеграл перекрытия в приближении сильной связи, видим, что для широких трубок рассматриваемого типа ширины запрещенных зон совпадут с полученными в приближении сильной связи, если в рамках этого приближения положить $\gamma = 2,79$ эВ. Это значение находится в пределах значений 2,5–2,9 эВ, полученных теоретически и экспериментально различными авторами [9,11–13].

Таким же способом были найдены значения эффективных масс носителей на дне зоны проводимости и потолке валентной зоны m^* , которые так же, как и ширина запрещенной зоны, уменьшаются с увеличением диаметра нанотрубки. Ниже приведены соответствующие интерполяционные формулы:

$$\text{zigzag } (3N-1,0) \quad \frac{m^*}{m_e} = \frac{0,0845}{d} + \frac{0,0135}{d^2} + \frac{0,0130}{d^3},$$

$$\text{zigzag } (3N,0) \quad \frac{m^*}{m_e} = \frac{0,00149}{d^2} + \frac{0,0000838}{d^4},$$

$$\text{zigzag } (3N+1,0) \quad \frac{m^*}{m_e} = \frac{0,0815}{d} - \frac{0,0176}{d^2} + \frac{0,0021}{d^3}. \quad (11)$$

Заключение

Простейший вариант метода потенциалов нулевого радиуса с единственной универсальной подгоночной константой в применении к π -электронам углеродных zigzag-нанотрубок без учета эффектов σ – π -гибридизации оказывается вполне достаточным для качественного и удовлетворительного количественного описания наблюдаемой электронной структуры таких трубок, в особенности вблизи щели, разделяющей валентную зону и зону проводимости. При этом выясняется, что появление узкой запрещенной зоны $\sim 0,01$ эВ в спектре $(3N,0)$ -нанотрубок в основном определяется их геометрической структурой, а не эффектами σ – π -гибридизации, как утверждалось ранее [1–4,9]. Кроме того, результаты работы находятся в хорошем согласии с недавним тщательным *ab initio* описанием электронных свойств одностеночных нанотрубок в рамках LCAO формализма [10]. Кажется очевидным, что результаты, полученные с помощью предлагаемого метода ПНР, должны были бы уступать в точности соответствующим результатам, полученным на основе LCAO формализма с учетом большого числа атомных орбиталей. Однако сопоставление с имеющимися экспериментальными данными пока этого не показывает.

Автор выражает благодарность В.М. Адамяну за постановку задачи и обсуждение результатов.

1. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev.* **B46**, 1804 (1992).
2. N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
3. C.L. Kane and E.J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1932 (1997).
4. V.H. Crespi and M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2093 (1997).
5. A. Ugawa, A.G. Rinzler, and D.B. Tanner, *Phys. Rev.* **B60**, 305 (1999).
6. Chongwu Zhou, Jing Kong, and Hongjie Dai, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5604 (2000).
7. Ю.Н. Демков, В.Н. Островский, *Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике*, Изд-во Ленинградского университета (1975).
8. P. Kim, T.W. Odom, J.L. Huang, and C.M. Lieber, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1225 (1999).
9. T.W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, and C.M. Lieber, *J. Phys. Chem.* **B104** (13), 2794 (2000).

10. G.L. Zhao, D. Bagayoko, and L. Yang, *Phys. Rev.* **B69**, 245416 (2004).
11. J.W.G. Wildoer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, and C. Dekker, *Nature* **391**, 59 (1998).
12. L.C. Venema, J.W. Janssen, M.R. Buitelaar, J.W.G. Wildoer, S.G. Lemay, L.P. Kouwenhoven, and C. Dekker, *Phys. Rev.* **B62**, 5238 (2000).
13. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbons Nanotubes*, Academic San Diego (1996).

Electron structure of zigzag carbon nanotubes

S.V. Tishchenko

The band structure of the one-electron spectrum of single-wall zigzag carbon nanotubes

is investigated by the null-range potentials method. It is shown that the formation of a narrow forbidden zone in zigzag $(3N,0)$ nanotubes is caused by the influence of their walls curvature onto the one-electron spectrum of π -electrons. The expressions for the widths of the forbidden zone and effective masses of $(3N,0)$, $(3N-1,0)$ and $(3N+1,0)$ nanotubes depending on their diameters are obtained.

Keywords: carbon nanotubes, band structure, electron density of state, null-range potential.