

# Энергетический спектр одностенных углеродных нанотрубок типа зигзаг в модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций

Г.И. Миронов

Марийский государственный университет, г. Йошкар-Ола, Россия

E-mail: mirgi@marsu.ru

Статья поступила в редакцию 28 июля 2016 г., опубликована онлайн 25 апреля 2017 г.

В рамках модели Хаббарда вычислены антикоммутирующие функции Грина и определены энергетические спектры для однослойных углеродных нанотрубок типа зигзаг с учетом конечной кривизны поверхности нанотрубок. Полученные спектры элементарных возбуждений для нанотрубок (9,0) показали, что «металлические» нанотрубки типа зигзаг являются узкощелевыми полупроводниками. Сравнение с экспериментальными значениями энергетических щелей продемонстрировало совпадение теоретических и экспериментальных значений.

В рамках моделі Хаббарда обчислено антикомутаторні функції Гріна та визначено енергетичні спектри для одношарових вуглецевих нанотрубок типу зігзаг з урахуванням кінцевої кривизни поверхні нанотрубок. Отримані спектри елементарних збуджень для нанотрубок (9,0) показали, що «металеві» нанотрубки типу зігзаг є вузькощілинними напівпровідниками. Порівняння з експериментальними значеннями енергетичних щілин продемонструвало збіг теоретичних та експериментальних значень.

PACS: 71.10.Fd Решеточные фермионные модели (модель Хаббарда и др.);  
73.22.-f Электронная структура наноразмерных материалов и подобных систем;  
78.67.Ch Нанотрубки.

Ключевые слова: углеродная нанотрубка, энергетический спектр, зонная структура, функция Грина, модель Хаббарда.

Необычные электрические свойства синтезированных более двадцати лет назад углеродных нанотрубок [1] делают их одним из основных материалов электроники и материаловедения. Углеродные нанотрубки становятся компонентами будущих наноэлектронных приборов, поскольку считается, что при различных значениях индексов хиральности  $(n,m)$  [1] они могут обладать разными типами электропроводности [2].

Расчеты [3–5], выполненные вскоре после открытия углеродных нанотрубок, показали, что металлическим типом зонной структуры обладают те нанотрубки, для которых разность хиральных индексов  $(n-m)$  кратна трем. Остальные нанотрубки, для которых величина  $(n-m)$  не кратна трем, должны быть полупроводниками.

Через несколько лет квантово-химический прогноз [3–5] частично подтвердился экспериментально [6–9]. Оказалось, что по температурной зависимости сопротивления все нанотрубки можно разделить на две группы. Сопротивление одних незначительно и почти линейно

возрастает с понижением температуры, они были идентифицированы как металлы. У другой группы нанотрубок наблюдалась почти линейная зависимость логарифма сопротивления от обратной температуры, что специфично для полупроводников [2].

Хотя работы [6–9] и показали, что нанотрубки бывают как металлическими, так и полупроводниковыми, исследования не подтвердили предсказанную теорией [3–5] зависимость характера электропроводности от их геометрии, т.е. от значения индексов  $(n,m)$ , так как к тому времени полный контроль структуры нанотрубок не был достигнут [2]. К тому же, из-за применения металлических частиц в качестве катализаторов нанотрубки могли содержать металлические примеси, влияющие на проводящие свойства. Контроль структуры нанотрубок стал возможным с развитием сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Для индивидуальных ультрачистых нанотрубок удалось определить и атомную структуру (хиральность), и электропроводность [10,11].

Анализ экспериментальных данных подтвердил теоретические соображения о зависимости типа проводимости от геометрии нанотрубок. Был сделан вывод, что, в согласии с данными квантовой химии [3–5], нанотрубки, для которых разность  $(n-m)$  кратна трем, являются металлическими, несмотря на то, что сопротивление этих нанотрубок с понижением температура не снижалось, а остальные — полупроводниковыми. Однако недавние эксперименты (см. [12,13]) подвергают сомнению вывод о металлическом характере проводимости нанотрубок типа зигзаг, для которых разность индексов  $(n-m)$  кратна трем.

Предположение о том, что нанотрубки  $(n,m)$  с разностью хиральных индексов  $(n-m)$ , кратной трем, должны быть металлическими, основано на простой теоретической модели, в которой учитывают только топологию химических связей и пренебрегают энергией кулоновского отталкивания  $\pi$ -электронов с противоположно ориентированными проекциями спинов, оказавшихся на одной орбитали атома. То есть пренебрегают тем, что подсистема  $\pi$ -электронов в одностенных нанотрубках является, по сути, сильно коррелированной подсистемой. Пренебрегают также кривизной поверхности нанотрубки, из-за которой атомные  $p_\pi$ -орбитали ориентированы не строго параллельно друг другу. В работах [12–14] высказано предположение, что в случае нанотрубок  $(n,0)$  типа зигзаг последнее должно приводить к образованию узкой щели между валентной зоной и зоной проводимости. Для экспериментального обнаружения щели между валентной зоной и зоной проводимости при температуре 5 К для нанотрубок  $(9,0)$  в ультравысоком вакууме методами сканирующей туннельной спектроскопии в области уровня Ферми были определены дифференциальные проводимости, значения которых, с точностью до постоянного множителя, равны плотностям электронных состояний [12]. Исследование вольт-амперных характеристик проводилось для индивидуальных сверхчистых нанотрубок, размещенных на подложке Au (111). Эти данные действительно свидетельствуют о существовании у нанотрубок  $(9,0)$  в области уровня Ферми энергетической щели. Чтобы понять, не подложка ли влияет на проводящие свойства нанотрубок, в работе [14] были проведены измерения вольт-амперных характеристик нанотрубок на  $\text{Si}_3\text{N}_4$  тонкой подложке, нанесенной на Si. Эксперименты [14] подтвердили наличие узких зон запрещенной энергии для «металлических» нанотрубок. Поэтому нанотрубки типа зигзаг, строго говоря, вне зависимости от разности хиральных индексов  $(n-m)$ , оказываются узкощелевыми полупроводниками, а не металлами.

Цель работы — исследование зонной структуры одностенных нанотрубок типа зигзаг с учетом модели сильной связи [13], электрон-электронной корреляции в  $\pi$ -электронной подсистеме [15–17], конечной кривиз-

ны поверхности нанотрубки [12,13] и объяснение результатов эксперимента [12].

В углеродных нанотрубках углерод находится в  $sp^2$ -гибридизованном состоянии, и основной вклад в свойства таких систем вносит  $\pi$ -электронная подсистема. Особенностью  $\pi$ -электронной подсистемы является то, что электроны этой подсистемы оказываются частично как локализованными, так и делокализованными.  $\pi$ -электроны из-за перекрытия волновых функций соседних атомов могут перескакивать с узла на соседний узел нанотрубки, вследствие чего на одном узле могут оказаться два  $\pi$ -электрона с разными проекциями спинов. При этом возникает необходимость учета энергии кулоновского отталкивания электронов, оказавшихся на одном узле. Поэтому все чаще физики, занимающиеся нанотрубками, приходят к выводу, что  $\pi$ -электронная подсистема в нанотрубках представляет собой подсистему с сильными корреляциями. В ряде работ, например [16,17], отмечается, что экспериментальные данные по нанотрубкам нельзя объяснить без привлечения концепции о сильно коррелированных состояниях. Для описания сильно коррелированных систем будем использовать модель Хаббарда [18]. Гамильтониан Хаббарда с учетом наличия в нанотрубках двух подрешеток  $A$  и  $C$  имеет вид

$$H = H_0 + V, \quad (1)$$

$$H_0 = \sum_{\sigma, f \in A} \varepsilon n_{f\sigma} + \sum_{\sigma, l \in C} \varepsilon n_{l\sigma} + \sum_{\sigma, f \neq l} B_{fl} (a_{f\sigma}^+ a_{l\sigma} + a_{l\sigma}^+ a_{f\sigma}), \quad (2)$$

$$V = U \sum_{f \in A} n_{f\uparrow} n_{f\downarrow} + U \sum_{l \in C} n_{l\uparrow} n_{l\downarrow}, \quad (3)$$

где  $a_{j\sigma}^+, a_{j\sigma}$  — ферми-операторы рождения и уничтожения электронов на узле  $j$  ( $j = f, l$ ) нанотрубки с проекцией спина  $\sigma$ ,  $n_{j\sigma} = a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma}$ ,  $\varepsilon$  — собственная энергия электрона,  $U$  — энергия кулоновского отталкивания электронов с противоположно ориентированными спинами на одной  $p_\pi$ -орбитали,  $B_{fl} = B(f-l)$  — интеграл переноса, описывающий перескоки  $\pi$ -электрона от атома к соседнему атому за счет кинетической энергии и поля наносистемы с учетом кривизны поверхности нанотрубки.

Уравнения движения для операторов рождения электрона в представлении Гейзенберга имеют вид ( $j = f, l$ ;  $i = l, f$ ;  $\tau = it$ )

$$\frac{d}{d\tau} a_{j\uparrow}^+ = \varepsilon a_{j\uparrow}^+ + \sum_i B_{ji} a_{i\uparrow}^+ + U n_{j\downarrow} a_{j\uparrow}^+. \quad (4)$$

Представим оператор числа частиц в (4) в виде

$$n_{j\downarrow}(\tau) = \langle n_{j\downarrow} \rangle + \Delta n_{j\downarrow}(\tau). \quad (5)$$

Уравнение (4) перепишем в виде

$$\frac{d}{d\tau} a_{f\uparrow}^+ = \left( \varepsilon + \left( \frac{n}{2} + S \right) U \right) a_{f\uparrow}^+ + \sum_{l \in C} B_{lf} a_{l\uparrow}^+ + U \Delta n_{f\downarrow} a_{f\uparrow}^+, \quad (6)$$

$$\frac{d}{d\tau} a_{l\uparrow}^+ = \left( \varepsilon + \left( \frac{n}{2} - S \right) U \right) a_{l\uparrow}^+ + \sum_{f \in A} B_{lf} a_{f\uparrow}^+ + U \Delta n_{l\downarrow} a_{l\uparrow}^+, \quad (7)$$

где, по аналогии с [19], введены понятия  $n$  — среднего количества  $\pi$ -электронов на одном узле,  $S$  — среднего значения проекции спина  $\pi$ -электрона на узле. В дальнейшем ограничимся случаем, когда  $n = 1$  (количество  $\pi$ -электронов совпадает с количеством атомов в нанотрубке).

Для оператора рождения частиц введем понятие «типа представления взаимодействия» [20–22]:

$$\begin{aligned} a_{f\uparrow}^+(\tau) &= e^{H\tau} a_{f\uparrow}^+(0) e^{-H\tau} = \\ &= e^{H_0\tau} \left( e^{-H_0\tau} e^{H\tau} a_{f\uparrow}^+(0) e^{-H\tau} e^{H_0\tau} \right) e^{-H_0\tau} = \\ &= e^{H_0\tau} \tilde{a}_{f\uparrow}^+(\tau) e^{-H_0\tau}. \end{aligned} \quad (8)$$

Для оператора  $\tilde{a}_{f\uparrow}^+(\tau)$  в (8), как вытекает из (6), получаем следующее уравнение движения:

$$\frac{d}{d\tau} \tilde{a}_{f\uparrow}^+ = U \Delta \tilde{n}_{f\downarrow} \tilde{a}_{f\uparrow}^+, \quad (9)$$

причем, как показывают несложные вычисления, физическая величина, соответствующая оператору флуктуации числа частиц  $\Delta \tilde{n}_{f\downarrow} = \Delta \tilde{n}_{f\downarrow}(\tau)$ , является квазиинтегралом движения, т.е.  $\Delta \tilde{n}_{f\downarrow}(\tau) \approx \Delta \tilde{n}_{f\downarrow}(0)$ , что упрощает решение уравнения (9), поскольку, воспользовавшись операторным равенством  $n_{f\downarrow}^2 = n_{f\downarrow}$ , записав уравнение движения для оператора на правой стороне равенства (9), получаем замкнутую систему двух уравнений движения для операторов. Решение системы уравнений для оператора  $\tilde{a}_{f\uparrow}^+(\tau)$  имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{a}_{f\uparrow}^+(\tau) &= a_{f\uparrow}^+(0) \left\{ 1 + \left( \frac{n}{2} + S \right) \left( e^{U\tau} - 1 \right) \right\} e^{-U \left( \frac{n}{2} + S \right) \tau} + \\ &+ \Delta n_{f\downarrow}(0) a_{f\uparrow}^+(0) \left( e^{U\tau} - 1 \right) e^{-U \left( \frac{n}{2} + S \right) \tau}. \end{aligned} \quad (10)$$

Аналогичное решение можно получить и для оператора  $\tilde{a}_{l\uparrow}^+(\tau)$ . Подставляя решение (10) в (8), получаем

$$\begin{aligned} a_{f\uparrow}^+(\tau) &= e^{H_0\tau} a_{f\uparrow}^+(0) e^{-H_0\tau} \left\{ 1 + \left( \frac{n}{2} + S \right) \left( e^{U\tau} - 1 \right) \right\} e^{-U \left( \frac{n}{2} + S \right) \tau} + \\ &+ e^{H_0\tau} \Delta n_{f\downarrow}(0) e^{-H_0\tau} e^{H_0\tau} a_{f\uparrow}^+(0) e^{-H_0\tau} \left( e^{U\tau} - 1 \right) e^{-U \left( \frac{n}{2} + S \right) \tau}. \end{aligned} \quad (11)$$

Для другой подрешетки

$$\begin{aligned} a_{l\uparrow}^+(\tau) &= e^{H_0\tau} a_{l\uparrow}^+(0) e^{-H_0\tau} \left\{ 1 + \left( \frac{n}{2} - S \right) \left( e^{U\tau} - 1 \right) \right\} e^{-U \left( \frac{n}{2} - S \right) \tau} + \\ &+ e^{H_0\tau} \Delta n_{l\downarrow}(0) e^{-H_0\tau} e^{H_0\tau} a_{l\uparrow}^+(0) e^{-H_0\tau} \left( e^{U\tau} - 1 \right) e^{-U \left( \frac{n}{2} - S \right) \tau}. \end{aligned} \quad (12)$$

В (11), (12) введем операторы

$$\bar{a}_{f\uparrow}^+(\tau) = e^{H_0\tau} a_{f\uparrow}^+(0) e^{-H_0\tau}, \quad \bar{a}_{l\uparrow}^+(\tau) = e^{H_0\tau} a_{l\uparrow}^+(0) e^{-H_0\tau}. \quad (13)$$

Уравнения движения для вновь введенных в (13) операторов рождения электронов в разных подрешетках имеют вид

$$\frac{d}{d\tau} \bar{a}_{f\uparrow}^+ = \left( \varepsilon + \left( \frac{n}{2} + S \right) U \right) \bar{a}_{f\uparrow}^+ + \sum_{l \in C} B_{lf} \bar{a}_{l\uparrow}^+, \quad (14)$$

$$\frac{d}{d\tau} \bar{a}_{l\uparrow}^+ = \left( \varepsilon + \left( \frac{n}{2} - S \right) U \right) \bar{a}_{l\uparrow}^+ + \sum_{f \in A} B_{lf} \bar{a}_{f\uparrow}^+. \quad (15)$$

Для решения системы уравнений движения (14), (15) воспользуемся следующими преобразованиями Фурье:

$$a_{f\uparrow}^+ = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_k a_{k\uparrow}^+ \exp(-ikr_f), \quad (16)$$

$$a_{l\uparrow}^+ = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_k b_{k\uparrow}^+ \exp(-ikr_l).$$

Из (14), (15) получаем замкнутую систему уравнений движения

$$\frac{d}{d\tau} \bar{a}_{k\uparrow}^+(\tau) = \left( \varepsilon + \left( \frac{n}{2} + S \right) U \right) \bar{a}_{k\uparrow}^+(\tau) + B_k \bar{b}_{k\uparrow}^+(\tau), \quad (17)$$

$$\frac{d}{d\tau} \bar{b}_{k\uparrow}^+(\tau) = \left( \varepsilon + \left( \frac{n}{2} - S \right) U \right) \bar{b}_{k\uparrow}^+(\tau) + B_k^* \bar{a}_{k\uparrow}^+(\tau), \quad (18)$$

где  $B_k$  зависит от геометрии нанотрубки и в случае нанотрубок типа зигзаг определяется следующим образом:

$$(B_k)^2 = (B')^2 \left( 1 + 4 \cos^2 \left( \frac{\sqrt{3}}{2} k_x a \right) + 4 \cos \left( \frac{3}{2} k_y a \right) \cos \left( \frac{\sqrt{3}}{2} k_x a \right) \right). \quad (19)$$

Интеграл перескока  $B'$  с учетом конечной кривизны нанотрубки имеет вид  $B' = B(1 - W \sin^2 \alpha)$ . Угол  $\alpha$  характеризует отношение расстояния между атомами углерода C–C к радиусу нанотрубки,  $W = 0,08$  — некоторый параметр, определяемый из геометрии нанотрубки типа зигзаг. Смысл перенормировки интеграла перенормировки

са  $B$  в том, что из-за конечной кривизны нанотрубки перекрытие волновых функций оказывается меньше по сравнению с графеном, поскольку оси симметрии орбиталей  $\pi$ -электронов соседних атомов углерода оказываются непараллельными друг другу. Для нанотрубки (9,0) угол  $\alpha = 20^\circ$  — окружность на плоскости, проходящей через центры атомов нанотрубки перпендикулярно оси нанотрубки, делится на  $(2\pi/2\alpha)$  одинаковых секторов. Чем больше радиус нанотрубки, тем угол  $\alpha$  меньше, в предельном случае  $\alpha = 0^\circ$  переходим к случаю графена, для которого  $B' = B$ .

Несложно получить решения для системы операторных уравнений (17), (18):

$$\begin{aligned} \bar{a}_{k\uparrow}^+(\tau) = & \\ = \frac{1}{2} a_{k\uparrow}^+(0) & \left\{ \left( 1 + \frac{SU}{t_k} \right) e^{\left( \varepsilon + \frac{U}{2} n + t_k \right) \tau} + \left( 1 - \frac{SU}{t_k} \right) e^{\left( \varepsilon + \frac{U}{2} n - t_k \right) \tau} \right\} + \\ & + \frac{1}{2} b_{k\uparrow}^+(0) \frac{B_k}{t_k} \left\{ e^{\left( \varepsilon + \frac{U}{2} n + t_k \right) \tau} - e^{\left( \varepsilon + \frac{U}{2} n - t_k \right) \tau} \right\}, \quad (20) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{b}_{k\uparrow}^+(\tau) = & \\ = \frac{1}{2} b_{k\uparrow}^+(0) & \left\{ \left( 1 - \frac{SU}{t_k} \right) e^{\left( \varepsilon + \frac{U}{2} n + t_k \right) \tau} + \left( 1 + \frac{SU}{t_k} \right) e^{\left( \varepsilon + \frac{U}{2} n - t_k \right) \tau} \right\} + \\ & + \frac{1}{2} a_{k\uparrow}^+(0) \frac{B_k}{t_k} \left\{ e^{\left( \varepsilon + \frac{U}{2} n + t_k \right) \tau} - e^{\left( \varepsilon + \frac{U}{2} n - t_k \right) \tau} \right\}. \quad (21) \end{aligned}$$

где введено обозначение

$$t_k = \sqrt{S^2 U^2 + B_k^2}. \quad (22)$$

Подставив решения для операторов (20), (21) в выражения, получающиеся из (11), (12) после преобразования Фурье (16), воспользовавшись перед этим условиями  $\Delta n_{f\downarrow}(0) = \Delta n_{\downarrow}$ ,  $\Delta n_{i\downarrow}(0) = \Delta n_{\downarrow}$ , предполагая теперь для простоты дальнейших рассуждений, что операторы флуктуации в начальный момент времени одинаковы в пределах подрешеток, получаем следующие выражения для фурье-образов антикоммутирующих функций Грина:

$$\begin{aligned} \langle\langle a_{k\uparrow}^+ | a_{k\uparrow} \rangle\rangle_E = & \frac{i}{2\pi} \left\{ \frac{\frac{1}{2} \left( \frac{1-S}{2} \right) \left( 1 - \frac{SU}{t_k} \right)}{E - \varepsilon - U - SU - t_k} + \frac{\frac{1}{2} \left( \frac{1+S}{2} \right) \left( 1 - \frac{SU}{t_k} \right)}{E - \varepsilon - SU - t_k} \right. \\ & \left. + \frac{\frac{1}{2} \left( \frac{1-S}{2} \right) \left( 1 + \frac{SU}{t_k} \right)}{E - \varepsilon - U - SU + t_k} + \frac{\frac{1}{2} \left( \frac{1+S}{2} \right) \left( 1 + \frac{SU}{t_k} \right)}{E - \varepsilon - SU + t_k} \right\}, \quad (23) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle\langle b_{k\uparrow}^+ | b_{k\uparrow} \rangle\rangle_E = & \frac{i}{2\pi} \left\{ \frac{\frac{1}{2} \left( \frac{1+S}{2} \right) \left( 1 + \frac{SU}{t_k} \right)}{E - \varepsilon - U + SU - t_k} + \frac{\frac{1}{2} \left( \frac{1-S}{2} \right) \left( 1 + \frac{SU}{t_k} \right)}{E - \varepsilon + SU - t_k} \right. \\ & \left. + \frac{\frac{1}{2} \left( \frac{1+S}{2} \right) \left( 1 - \frac{SU}{t_k} \right)}{E - \varepsilon - U + SU + t_k} + \frac{\frac{1}{2} \left( \frac{1-S}{2} \right) \left( 1 - \frac{SU}{t_k} \right)}{E - \varepsilon + SU + t_k} \right\}. \quad (24) \end{aligned}$$

Величина  $t_k$  в (23), (24) определяется ранее введенным равенством (22).

Функции Грина (23), (24) характеризуют свойства нанотрубок. В первую очередь нас интересует энергетический спектр подсистемы  $\pi$ -электронов, который определяется полюсами функций Грина (23), (24). В дальнейшем ограничимся случаем, когда  $n = 1$  (число  $\pi$ -электронов совпадает с количеством атомов в нанотрубке). Самосогласованное вычисление среднего значения проекции спина показывает, что в случае низких температур  $S = 0$ .

На рис. 1 приведен спектр элементарных возбуждений для одностенной нанотрубки типа зигзаг (9,0). На этом же рисунке для сравнения приведены энергетические спектры для нанотрубок типа зигзаг (8,0) и (10,0). Во всех трех случаях энергетические зоны представлены в виде верхней и нижней хаббардовских подзон. В случае, когда количество  $\pi$ -электронов совпадает с количеством атомов нанотрубки, нижняя хаббардовская подзона полностью заполнена электронами, а верхняя хаббардовская подзона в основном состоянии не заполнена электронами, поэтому энергию Ферми можно отождествить с «потолком» нижней хаббардовской подзоны. Между валентной зоной (нижней хаббардовской подзоной) и зоной проводимости (верхней подзоной) располагается зона запрещенных энергий конечной ширины. Поэтому все три спектра на рис. 1 соответствуют полупроводникам. В случае нанотрубки хиральности (9,0), которая, согласно существовавшей ранее в квантовой химии теории [3–5], должна иметь металлические свойства, нижняя хаббардовская подзона состоит из 20 ветвей, причем ветви симметричны относительно центра нижней подзоны. Несколько слов о результатах вычислений в работах [3–5]. Полученные в этих работах  $\pi$ -зоны нанотрубок совпадают с нижней хаббардовской подзоной. В этих работах высказано мнение, что 10 нижних ветвей нижней хаббардовской подзоны образуют «валентную зону», 10 верхних ветвей нижней хаббардовской подзоны — «зону проводимости». Поскольку потолок введенной в этих работах «валентной зоны» и дно «зоны проводимости» касаются в одной точке в центре зоны Бриллюэна, был сделан вывод о том, что нанотрубки (9,0) являются металлами. Энергия, соответствующая касанию «валентной зоны» и «зоны проводимости», объявлена энергией Ферми. В экс-

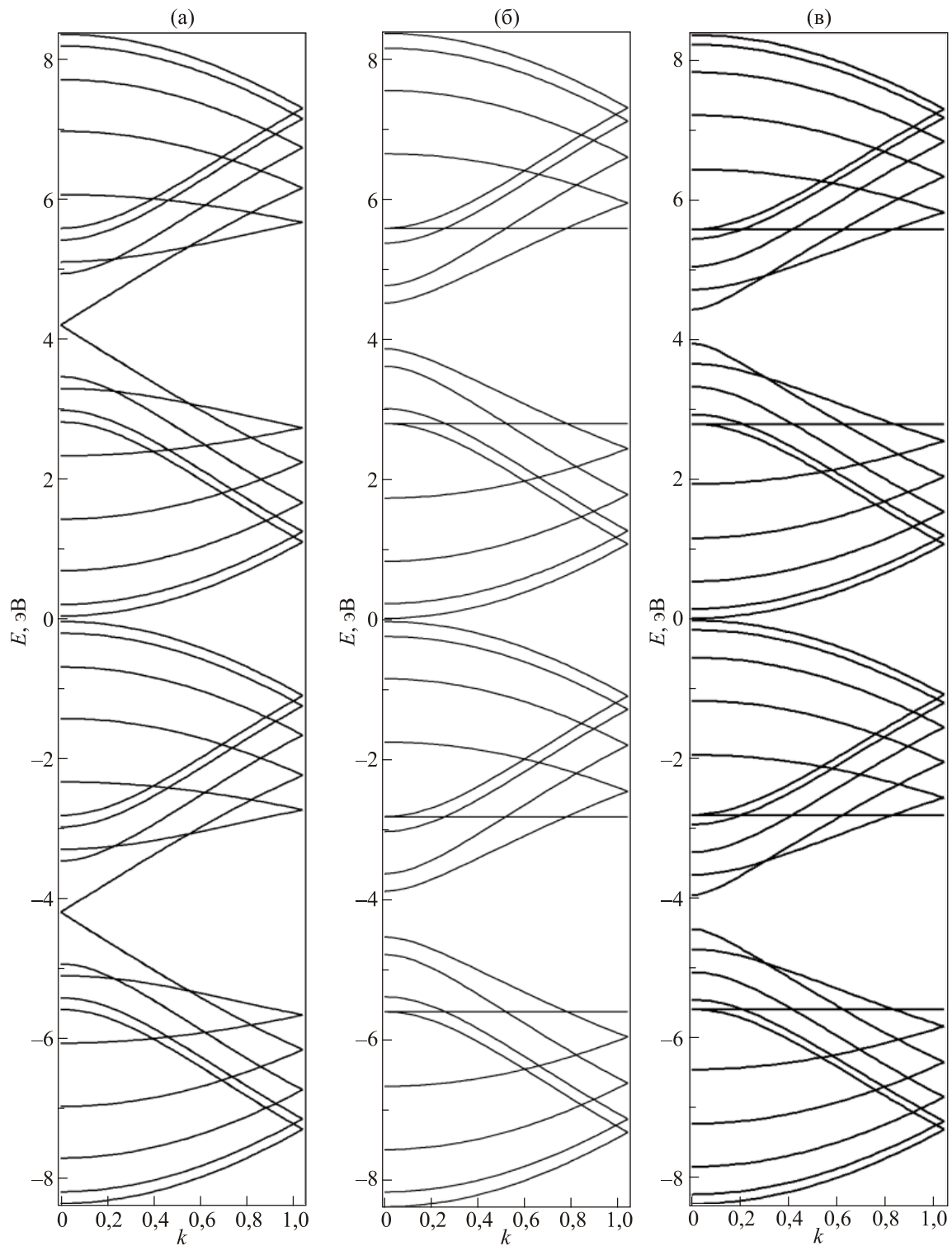


Рис. 1. Энергетический спектр для (а) нанотрубки (9,0), (б) нанотрубки (8,0), (в) нанотрубки (10,0) при значениях параметров:  $B = -1,4$  эВ,  $U = 8,4$  эВ,  $S = 0$ ,  $n = 1$ ,  $\varepsilon = -U/2$ .

перименте [12] фермиевская энергия при температуре 5 К соответствовала потолку нижней хаббардовской подзоны, поскольку нижняя подзона полностью заполнена электронами. Понятно, что на уровне Ферми была обнаружена энергетическая щель и сделан вывод, что нанотрубка (9,0) — узкощелевой полупроводник. Вид

зонной структуры, приведенный нами для (9,0), полностью согласуется с экспериментальными данными. Поэтому можно сказать, что построенная в нашей работе теория позволяет объяснить полученный в эксперименте [12] вывод о том, что нанотрубка (9,0) является узкощелевым полупроводником.

Несколько иначе обстоит дело в случае нанотрубок (8,0) и (10,0). Согласно упрощенной теории [3–5], эти нанотрубки должны обладать полупроводниковыми свойствами. Спектры, приведенные для этих нанотрубок в [3–5], соответствуют нижним хаббардовским подзонам на рис. 1(б) и (в). В случае нанотрубки (8,0) в работах [3–5] нижние девять ветвей отождествлены с валентной зоной, а вышележащие девять ветвей этой же нижней хаббардовской подзоны описывались как ветви, принадлежащие зоне проводимости. Между нижними девятью ветвями и верхними девятью ветвями нижней хаббардовской подзоны находится область энергии конечной ширины, которая была отождествлена с запрещенной зоной, и на этом основании сделан вывод, что, в отличие от нанотрубки (9,0), нанотрубка (8,0) является полупроводником. Аналогичным образом описывались полупроводниковые свойства нанотрубки (10,0). В действительности энергия Ферми лежит выше, соответствует потолку нижней хаббардовской подзоны, и в области этой энергии во всех трех случаях существует зона запрещенных энергий. В работах [23–25] энергетический спектр нанотрубок типа зигзаг рассчитан в рамках функционала плотности неэмпирическим методом линеаризованных присоединенных плоских волн. Получено, что для идеальной (8,0) нанотрубки ширина запрещенной щели равна 0,45 эВ, при этом, аналогично [3–5], не было учтено электрон-электронное взаимодействие двух  $\pi$ -электронов, оказавшихся на одном узле нанотрубки.

Вернемся к узкой щели между хаббардовскими подзонами для нанотрубки типа зигзаг (9,0). В [12] получено, что ширина щели для ультрачистой индивидуальной нанотрубки (9,0) находится в пределах  $0,075 \text{ эВ} \leq \Delta \leq 0,085 \text{ эВ}$ . В нашем случае ширина щели для (9,0) равна 0,078 эВ. Таким образом, вычисленная нами ширина запрещенной зоны полностью соответствует экспериментальному значению [12]. Более того,

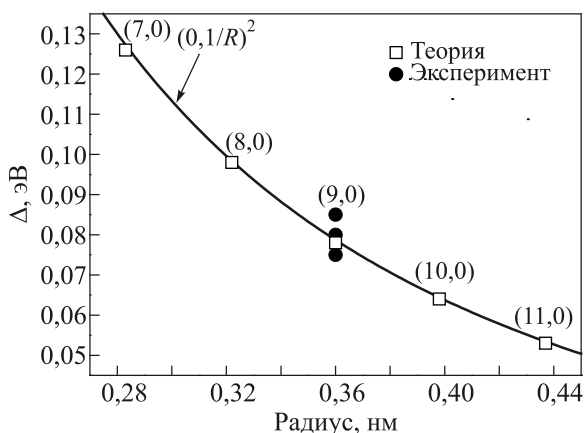


Рис. 2. Зависимость ширины щели  $\Delta$  от радиуса нанотрубки типа зигзаг.

как показано на рис. 2 (сплошная линия) в согласии с работой [12], зависимость величины щели для исследуемых нанотрубок оказалась обратно пропорциональной квадрату радиуса нанотрубки.

Таким образом, построенная в нашей работе теория одностенных углеродных нанотрубок типа зигзаг позволяет объяснить известные экспериментальные факты о том, что исследуемые в [12–14] нанотрубки типа зигзаг являются узкощелевыми полупроводниками. Результаты работы позволяют предсказать значения мини-щелей для нанотрубок типа зигзаг, для которых еще не исследованы проводимости, что и продемонстрировано на рис. 2.

Автор выражает благодарность Б.И. Кочелаеву за проявленный интерес к работе и обсуждение результатов.

1. П. Харрис, *Углеродные нанотрубки и родственные им структуры*, Техносфера, Москва (2003).
2. П.Н. Дьячков, *Электронные свойства и применение нанотрубок*, Бином, Москва (2011).
3. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **46**, 1804 (1992).
4. J.W. Mintmire, D.I. Dunlap, and C.T. White, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 631 (1992).
5. N. Hamada and S.-I. Sawada, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
6. P.G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, and R.E. Smalley, *Science* **278**, 100 (1997).
7. T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennet, H.F. Ghaemi, and T. Thio, *Nature (London)* **382**, 54 (1996).
8. C.L. Kane, E.J. Mele, J.E. Fisher, R. Lee, P. Petit, and A. Thess, *Eur. Phys. Lett.* **41**, 683 (1998).
9. T. Pichler, M. Knupfer, M.S. Golden, and J. Fink, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4729 (1998).
10. J.W.G. Wildoer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, and C. Dekker, *Nature (London)* **391**, 59 (1998).
11. A. Bachtold, M.S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E.H. Anderson, A. Zettl, and P.L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 6082 (2000).
12. J.-C. Charlier, X. Blasé, and S. Roche, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 677 (2007).
13. Min Ouyang, Jin-Lin Huang, Chin Li Cheung, and Charles M. Lieber, *Science* **292**, 702 (2001).
14. V.V. Deshpande, B. Chandra, R. Caldwell, D.S. Novikov, J. Hone, and M. Bockra, *Science* **323**, 106 (2009).
15. L. Balents and M.P.A. Fisher, *Phys. Rev. B* **55**, R 11973 (1997).
16. Z. Wang, D. Psiachos, R.F. Badilla, and S. Mazumdar, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 095009 (2009).
17. J.E. Bunder and J.M. Hill, *Phys. Rev. B* **80**, 153406-1 (2009).
18. J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238 (1963).
19. Д.И. Хомский, *ФММ* **29**, 31 (1970).
20. Г.И. Миронов, *ФНТ* **31**, 1388 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 1054 (2005)].
21. Э.Д. Изергин, Г.И. Миронов, *ФНТ* **33**, 1365 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 1038 (2007)].

22. Е.Р. Филиппова, Г.И. Миронов, *ФНТ* **37**, 644 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 511 (2011)].
23. В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю.Г. Пашкевич, *ФНТ* **35**, 183 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 137 (2009)].
24. В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю.Г. Пашкевич, *ФНТ* **35**, 1133 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 883 (2009)].
25. В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю.Г. Пашкевич, *ФНТ* **37**, 1282 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 1021 (2011)].

Energy spectrum of single-walled zigzag carbon nanotubes in the Hubbard model in the static-fluctuation approximation

G.I. Mironov

Anticommutator Green's functions are calculated and energy spectra are determined for single-walled

zigzag carbon nanotubes with considering finite curvature of the graphene sheet that forms the nanotubes within the Hubbard model. The obtained spectra of elementary excitations for nanotubes (9,0) have shown that "metallic" zigzag nanotubes are in fact small-gap semiconductors. Comparison of the energy gaps with the experimental values demonstrated the coincidence of the theoretical and experimental values.

PACS: 71.10.Fd Lattice fermion models (Hubbard model, etc.);

**73.22.-f** Electronic structure of nanoscale materials and related systems;

78.67.Ch Nanotubes.

Keywords: carbon nanotube, energy spectrum, band structure, Green's function, Hubbard model.