

PACS: 71.20.Tx, 73.22.-f

В.Г. Бутко, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова

ВЛИЯНИЕ СВЕРХВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ ТИПА «КРЕСЛО» (3,3)

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 20 мая 2008 года

Методами теории функционала плотности проведены расчеты электронных свойств углеродной нанотрубки типа «кресло» (3,3) при различных степенях сжатия вдоль оси. Изменения зонной структуры исследуемой нанотрубки при повышении давления носят нетривиальный характер – запрещенная щель вначале увеличивается, а затем уменьшается. При осевом сжатии на 17.25% происходит переход в металлическое состояние.

Углеродные нанотрубки, открытые Иджимой в 1991 г. [1], продолжают вызывать повышенный интерес. Он обусловлен и миниатюрными размерами этих нанотрубок, и их уникальными физико-химическими характеристиками [2,3]. В зависимости от геометрии отдельная нанотрубка может обладать свойствами либо металлического проводника, либо полупроводника с различной шириной запрещенной зоны. Необычные свойства углеродных нанотрубок составляют основу для множества направлений их прикладного использования, что требует исследования данных структур в экстремальных условиях, одними из которых и являются высокие давления. В результате сжатия могут изменяться такие характеристики электронной структуры нанотрубок, как концентрация носителей, ширина запрещенной зоны, проводимость. Использование техники высоких давлений для интеркаляции металлов в углеродные матрицы позволяет получать новые материалы и т.д.

Рассмотрим влияние давления на электронную структуру на примере углеродной нанотрубки типа «кресло» (3,3). Напомним, что идеальная однослойная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость. Свойства нанотрубки определяются хиральностью, зависящей от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Хиральность последней обозначается набором символов (m, n) , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совместиться с началом координат.

Чаще всего нанотрубки рассматриваются в одномерном приближении [4,5]. При этом пренебрегается «эффектом кривизны» [6], который для узких нанот-

рубков, однако, становится существенным. С этим связана необходимость проведения для таких нанотрубок расчетов в трех измерениях. Подробности нашей модели, как и особенности нанотрубок типа «кресло», описаны в работе [7].

Электронную структуру нанотрубок рассчитывали в рамках теории функционала плотности неэмпирическим методом LAPW (линеаризованных присоединенных плоских волн) – пакет WIEN2k [8]. Для обменно-корреляционного потенциала использовали обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzerhof [9]. Интегрирование выполняли методом тетраэдров [10] для 120 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Используемый максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствует энергии 25 Ry. В результате проведения самосогласованных расчетов находили полную энергию системы, а затем рассчитывали зонную структуру соединения, плотность электронных состояний и т.д. Кроме того, при всех степенях сжатия проводили оптимизацию позиций атомов углерода. Расстояние между трубками выбирали равным 4.6 Å согласно [7], где показано, что взаимодействие между углеродными нанотрубками на таком расстоянии становится пренебрежимо мало. Гексагональная элементарная ячейка нанотрубки (3,3) содержит 12 атомов углерода, пространственная группа кристалла $P63/m$.

Совершенство структуры и сила химической связи между атомами углерода, составляющими нанотрубку, позволяют ей иметь высокие прочностные характеристики. Эксперименты, подтвержденные теоретическими расчетами, показывают предельно высокое значение модуля Юнга (1–1.25 ТПа) [11–13]. Поэтому уже небольшое сжатие соответствует высокому давлению. Оценка при 6%-ном сжатии вдоль оси нанотрубки, предполагающая еще применимость закона Гука, дает значение давления примерно в 1.1 Mbar.

Мы провели пять самосогласованных неэмпирических расчетов для различных степеней сжатия. Таблица содержит полученные при этом оптимизированные

Таблица

Оптимизированные структурные и энергетические параметры неэмпирических расчетов

C/C_0	R	d_1	d_2	E_g	ΔU
	Å			eV	
1	2.108	1.442	1.431	0.16	–
0.94	2.130	1.443	1.380	0.10	1.34
0.88	2.156	1.434	1.341	0.17	5.60
0.85	2.172	1.432	1.323	0.41	9.16
0.8275	2.186	1.431	1.310	–	12.49

Примечание. C , C_0 – длина периода вдоль оси нанотрубки соответственно под воздействием и в отсутствие давления, $C_0 = 2.45$ Å; R – средний радиус нанотрубки; d_1 – длина связи С–С между ближайшими атомами углерода, перпендикулярная оси нанотрубки; d_2 – длина иных связей; E_g – ширина запрещенной зоны; ΔU – разница полных энергий в расчете на одну элементарную ячейку сжатого состояния и исходного (первая строчка).

структурные данные и важнейшие энергетические характеристики. Видно, что при увеличении сжатия происходит структурная перестройка (естественно, при сохранении первоначальной симметрии): радиус нанотрубки существенно растет, длина связи d_1 практически не меняется, а длина связи d_2 значительно уменьшается.

Большие значения ΔU показывают, что для достижения таких сжатий необходимо приложить огромные (в районе 10 Mbar и выше) давления. Необычно и поведение запрещенной щели: вначале она уменьшается с 0.17 до 0.10 eV, затем увеличивается до 0.41 eV, а при максимальном давлении исчезает. Более наглядно этот процесс представлен на рис. 1, где приведены зонные структуры для всех рассматриваемых случаев. Без давления (рис. 1,а) углеродная нанотрубка (3,3) представляет собой полупроводник с прямой

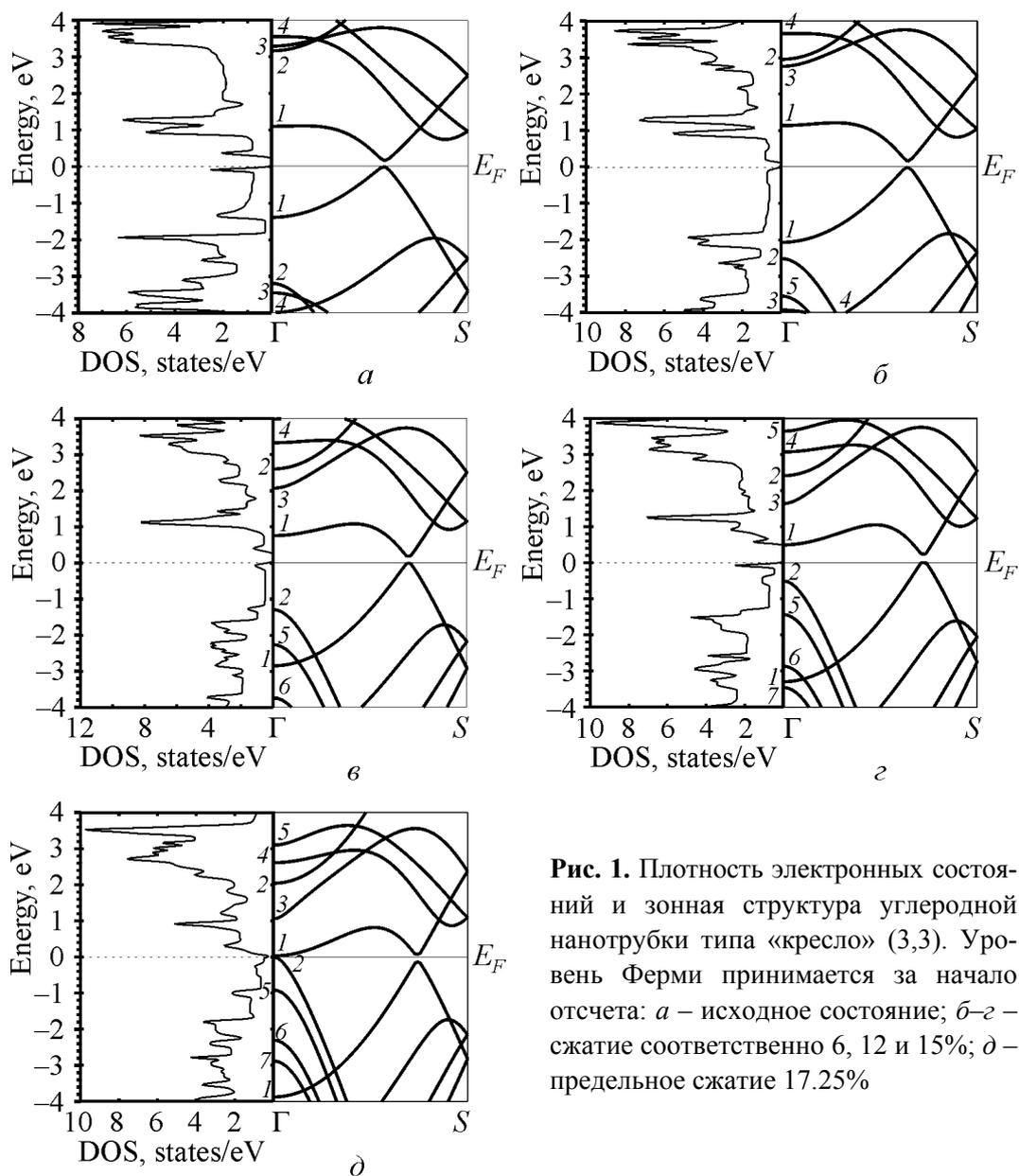


Рис. 1. Плотность электронных состояний и зонная структура углеродной нанотрубки типа «кресло» (3,3). Уровень Ферми принимается за начало отсчета: а – исходное состояние; б–г – сжатие соответственно 6, 12 и 15%; д – предельное сжатие 17.25%

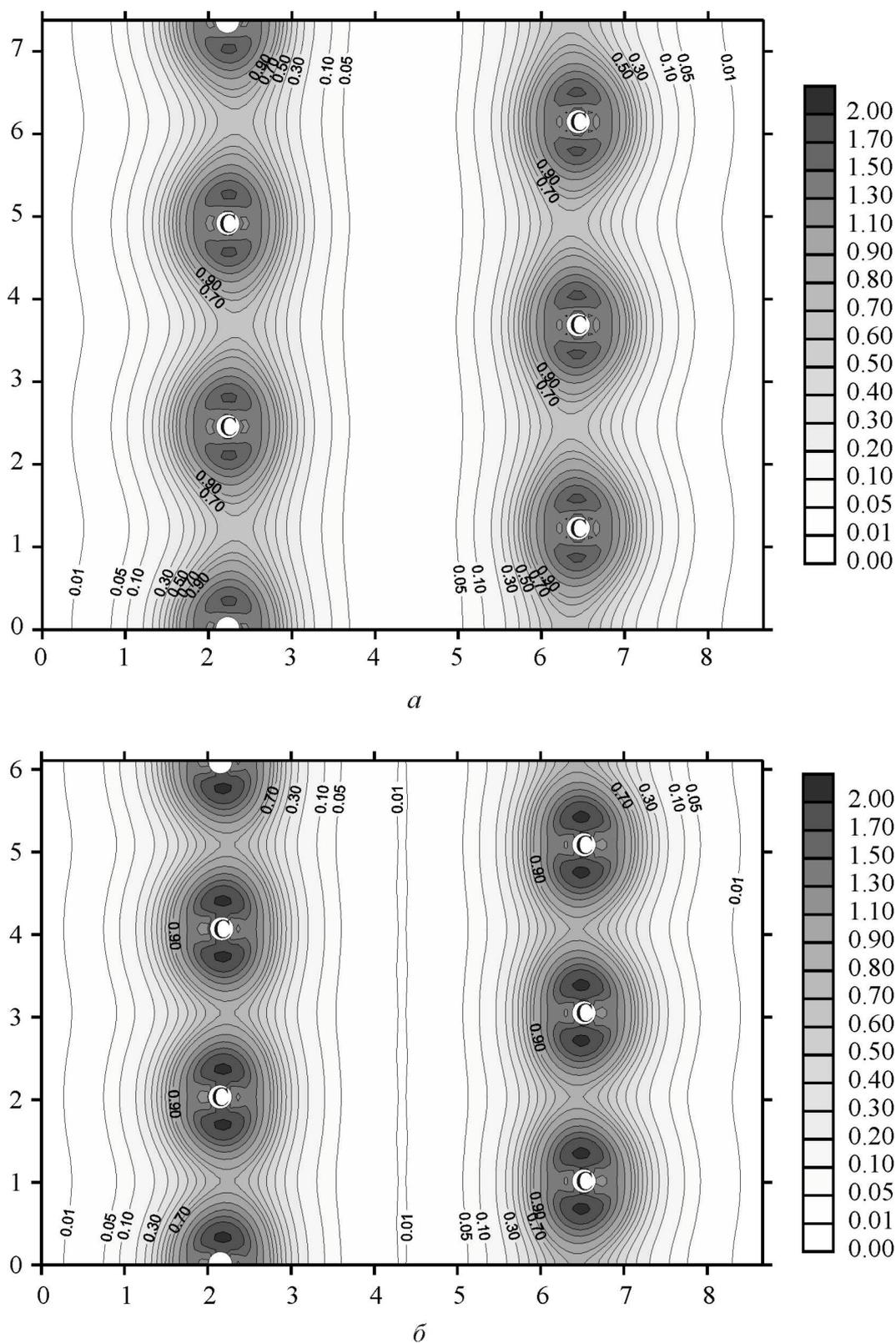


Рис. 2. Распределение электронной плотности (в единицах $e/\text{Å}^3$) углеродной нанотрубки типа «кресло» (3,3). Вертикальный разрез: *a* – исходное состояние; *б* – предельно сжатое

запрещенной щелью, лежащей на линии $\Gamma-S$ (на расстоянии 0.44 ее длины). При сжатии вдоль оси нанотрубки (рис. 1,б-г) значения запрещенной щели изменяются и она перемещается на 0.14 длины $\Gamma-S$ ближе к точке S . При этом значения энергетических зон в точке S остаются почти неизменными и порядок зон сохраняется прежним. В точке же Γ при сжатии взаиморасположение некоторых зон меняется. Часть зон поднимается (2-я и 5-я валентные), другие опускаются (1-я валентная, 1-я и 3-я зоны проводимости). Появляются зоны, в основном валентные, которых ранее не было в этих энергетических пределах. В области максимального давления потолок валентной зоны и дно зоны проводимости перемещаются в точку Γ и при сжатии, равном 17.25%, запрещенная щель исчезает. На уровне Ферми плотность электронных состояний не нулевая и равна 0.32 states/eV. Заметим, что щель между 1-й валентной зоной и 1-й зоной проводимости, с которой ранее связывалась запрещенная полоса, сохраняется.

Несмотря на огромные давления и связанное с этим кардинальное изменение электронного спектра, карты электронной плотности (рис. 2) в исходном и предельно сжатом состояниях отличаются несущественно. Вырастают значения на непрерывной линии, равной электронной плотности, с 0.6 до 0.8 $e/\text{\AA}^3$, во втором случае появляется область низкой (меньше 0.01 $e/\text{\AA}^3$) электронной плотности вдоль оси нанотрубки.

Таким образом, показано, что приложение высоких давлений ведет к изменению типа проводимости нанотрубки (3,3). В дальнейшем предполагается изучить влияние осевого высокого давления на состояния других углеродных нанотрубок, а также исследовать случай поперечного сжатия жгута нанотрубок.

1. *S. Iijima*, Nature (London) **354**, 56 (1991).
2. *А.В. Елецкий*, УФН **174**, 1191 (2004).
3. *R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus*, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, London (1998).
4. *F. Bogar, J.W. Mintmire, F. Bartha, T. Moxo, C. Van Alsenoy*, Phys. Rev. **B72**, 085452 (2005).
5. *I. Cabria, J.W. Mintmire, C.T. White*, Phys. Rev. **B67**, 121406 (2003).
6. *V. Popov*, New J. Phys. **6**, 1 (2004).
7. *В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова*, ФТВД **17**, № 4, 58 (2007).
8. *P. Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin, S.B. Trickey*, Comp. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).
9. *J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
10. *P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen*, Phys. Rev. **B49**, 16223 (1994).
11. *J.P. Salvetat et al.*, Adv. Mater. **11**, 161 (1999).
12. *Jean-Paul Salvetat, G. Andrew D. Briggs, Jean-Marc Bonard, Revathi R. Bacsa, Andrzej J. Kulik, Thomas Stöckli, Nancy A. Burnham, László Forró*, Phys. Rev. Lett. **82**, 944 (1999).
13. *C. Ctoze et al.*, Synthetic Met. **103**, 2500 (1999).

V.G. But'ko, A.A. Gusev, T.N. Shevtsova

INFLUENCE OF SUPERHIGH PRESSURE ON ELECTRONIC
STRUCTURE OF CARBON NANOTUBE
OF THE «ARMCHAIR» (3,3) TYPE

Methods of the density functional theory have been used to calculate the electronic properties of carbon nanotube of the «armchair» (3,3) type under compression along the axis. Nontrivial changes in the nanotube band structure with pressure increase are observed: first, the forbidden gap increases, then it decreases. Transition to metallic state occurs at a 17.25% axial compression.

Fig. 1. The electron state density and band structure of carbon nanotube of the «armchair» (3,3) type. The Fermi level is taken for the reference point: a – initial state; b – 6, 12 and 15% compression, respectively; c – ultimate compression of 17.25%

Fig. 2. Electron density distribution (in $e/\text{\AA}^3$ units) for carbon nanotube of the «armchair» (3,3) type. Vertical cut: a – initial state; b – state of ultimate compression