

PACS: 71.20.Tx, 73.22.-f

В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ УЗКИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

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

Статья поступила в редакцию 8 августа 2007 года

Методами теории функционала плотности проведены расчеты электронных свойств углеродных нанотрубок с индексами (2, 2), (3, 3) и (6, 0). Их зонная структура показывает, что нанотрубки (2, 2) и (6, 0) имеют металлическую проводимость, а (3, 3) является полупроводником с запрещенной щелью ~ 0.2 eV. Показано, что минимальное расстояние между трубками, позволяющее пренебречь взаимодействием между ними, равно, 4.6 Å.

Углеродные нанотрубки вызывают повышенный интерес на протяжении всего времени после их открытия в 1991 г. [1]. Это связано и с их фантастическим разнообразием, и с уникальными физико-химическими свойствами [2]. В зависимости от геометрии отдельная нанотрубка может обладать свойствами либо металлического проводника, либо полупроводника с различной шириной запрещенной зоны. И если углеродные нанотрубки большого диаметра удовлетворительно описываются простыми моделями сильной связи Слэтера–Костера и «загиба зон» [3], то для узких нанотрубок (с диаметром менее 7 Å) определяющим становится «эффект кривизны» [4], и для них необходимо проводить последовательные расчеты из первых принципов.

В настоящее время ведутся активные исследования нанотрубок в условиях всестороннего сжатия. Использование техники высоких давлений для интеркаляции металлов в углеродные матрицы позволяет получать новые материалы, а изучение углеродных нанотрубок в условиях сильного сжатия дает возможность определить их геометрическое и электронное строение.

Идеальная однослойная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр поверхность, выложенную правильными шестиугольниками (графитовая плоскость), в вершинах которых находятся атомы углерода (рис. 1,а). Свойства нанотрубки определяются хиральностью, которая зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Обозначается хиральность нанотрубки набором символов (m, n) , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости

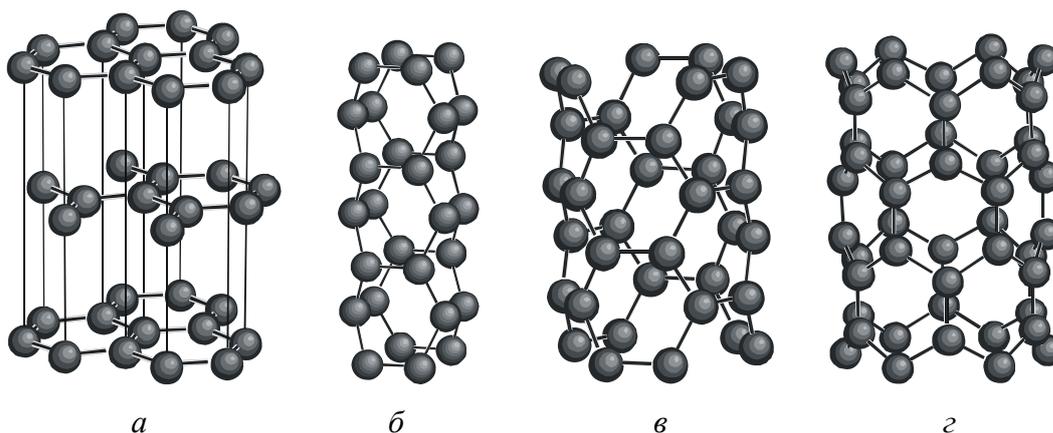


Рис. 1. Структуры рассматриваемых соединений: *a* – графит; *б*, *в*, *г* – нанотрубки соответственно (2, 2), (3, 3) и (6, 0)

должен совместиться с началом координат. Хиральность однозначно определяет диаметр нанотрубки:

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \frac{\sqrt{3}}{\pi} d_0,$$

где $d_0 = 1.42 \text{ \AA}$ – расстояние между ближайшими атомами в графитовой плоскости. Два случая выделяются относительной простотой. Это структуры «кресло» и «зигзаг», которым отвечают хиральности соответственно $(m, 0)$ и (n, n) . У нанотрубки «зигзаг» треть связей параллельна оси трубки, а у «кресла» – перпендикулярна. В литературе такие нанотрубки иногда называют ахиральными. Часто нанотрубки соединены в жгуты, каждый из которых содержит порядка сотни индивидуальных нанотрубок. Причем в жгуте они гексагонально упорядочены, и расстояние между ближайшими $\sim 3.4 \text{ \AA}$. Заметим, что примерно такое же расстояние между углеродными слоями в графите и многослойных нанотрубках.

Учет цилиндрической симметрии дает возможность проводить расчеты электронных характеристик, в том числе и неэмпирические, в одномерном приближении. Но таким способом можно рассматривать только идеальные нанотрубки [5,6]. Примеры неэмпирических расчетов в трех измерениях пока единичны [7]. Но только такой подход позволяет, варьируя расстояние между трубками, исследовать свойства индивидуальных нанотрубок и взаимодействие между ними в жгуте, а также изучать нанотрубки с вакансиями, атомами замещения или допированные другими элементами.

В данной работе мы рассматриваем трехмерную модель. Вначале строится одна нанотрубка заданной хиральности, а затем она транслируется с выбранным нами периодом по двумерной гексагональной решетке. Такая совокупность трубок и составляет кристалл.

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]. Число разбиений при интегрировании по зоне Бриллюэна в расчетах принимали около 2000, а использованный максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствовал энергии $29 R_y$. В результате проведения самосогласованных расчетов находили оптимизированные позиции атомов и полную энергию системы, а затем рассчитывали зонную структуру соединения, плотность электронных состояний и т.д. Являясь одним из наиболее последовательных и точных неэмпирических методов, LAPW требует больших вычислительных затрат. Поэтому элементарную ячейку необходимо выбирать минимальной. Но, если исследуется индивидуальная нанотрубка, то расстояние между трубками должно быть таким, чтобы взаимодействие между трубками было пренебрежимо мало. Ясно, что нужно определить минимальное расстояние между нанотрубками, позволяющее пренебречь взаимодействием между ними. Оно было получено следующим образом.

Известно, что расстояние между слоями в графите (рис. 1,*а*) равно 3.35 \AA . Если плоскости далеко раздвинуть, получим уже графен (двумерная структура, состоящая из одного графитового слоя). На рис. 2 приведена зонная структура графита, переходящая в зонную структуру графена при увеличении расстояния между слоями. Видно, что в графите наличие слоев (в ячейке 2 слоя, причем один сдвинут относительно другого) приводит к расщеплению и валентной зоны, и зоны проводимости. Но с увеличением расстояния расщепление резко уменьшается, т.е. взаимодействие между слоями падает, и при расстоянии $\sim 4.6 \text{ \AA}$ это взаимодействие вблизи уровня Ферми ничтожно. Зонная структура графена (рис. 2,*г*) уже никак не связана со слоистостью, что проверялось смещением атомов во втором слое при сохранении расстояния 10 \AA между слоями. Зоны графена и графита (расстояние между слоями 4.6 \AA , рис. 2,*в*) в актуальной области вблизи уровня Ферми ($\pm 1.2 \text{ eV}$)

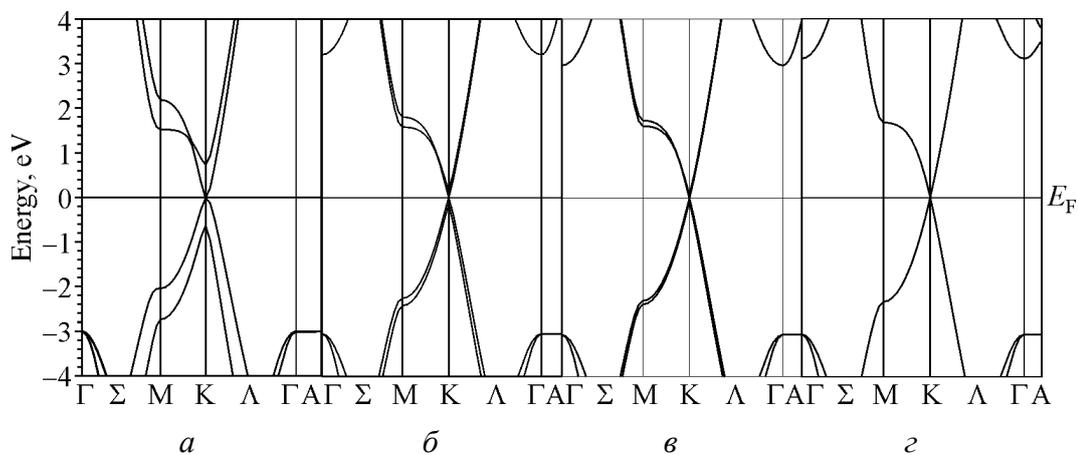


Рис. 2. Зонная структура графита в зависимости от расстояния между слоями C_1 , \AA : *a* – 3.35, *б* – 4.2, *в* – 4.6, *г* – 10.0

полностью совпадают. Таким образом, минимальное расстояние между трубками, позволяющее пренебречь взаимодействием между ними, можно принять равным 4.6 Å. Заметим, что ситуации, когда расстояние между графитовыми слоями превосходит 3.35 Å, формально соответствуют отрицательному давлению в кристалле графита.

Методом, о котором говорилось выше, были проведены расчеты для нанотрубок «кресло» (2, 2) и (3, 3) с диаметрами соответственно ~ 3 и 4 Å и нанотрубки «зигзаг» (6, 0) с диаметром, близким к 5 Å. Элементарная ячейка указанных трубок содержит соответственно 8, 12 и 24 углеродных атома. Все эти структуры представлены на рис. 1. В работах [10,11] приведены серьезные аргументы, подтверждающие, что нанотрубки примерно таких диаметров наблюдались в эксперименте.

В таблице представлены результаты оптимизации структуры нанотрубок. Видно, что их диаметры при релаксации существенно увеличиваются. С ростом размера нанотрубки, как и следовало ожидать, разница между исходным и оптимизированным диаметрами уменьшается (с 7.0% для (2, 2) до 3.0% для (6, 0)). Заметим, что длины связей С–С в исследуемых нанотрубках в основном больше, чем эти же величины в графите. Подобные результаты для нанотрубок (5, 0), (3, 3) и (4, 2) были получены и в работе [7]. С увеличением радиуса нанотрубки структура становится все менее напряженной, и энергия связи E уменьшается почти в соответствии с законом обратной пропорциональности квадрату радиуса нанотрубки [12].

На рис. 3 приведены зонная структура и плотность состояний рассматриваемых структур. Нанотрубка «кресло» (2, 2) (рис. 3,а) является типичным металлом. На уровне Ферми плотность состояний равняется 2.3 states/eV, что должно обеспечить хорошую проводимость. Зонные расчеты нанотрубки (2, 2) в литературе нам не встречались.

Таблица

**Исходные и оптимизированные параметры
неэмпирического расчета углеродных нанотрубок**

(m, n)	Пространственная группа	$D, \text{Å}$		$d_1, \text{Å}$		$d_2, \text{Å}$		$F, \text{eV/Å}$		E, eV
		исх.	опт.	исх.	опт.	исх.	опт.	исх.	опт.	
(2, 2)	$P2/m$	2.71	2.92	1.36	1.46	1.42	1.44	2.54	0.022	1.09
(3, 3)	$P63/m$	4.07	4.22	1.39	1.44	1.42	1.43	0.46	0.044	0.49
(6, 0)	$P6/mmm$	4.70	4.84	1.42	1.41	1.41	1.45	1.76	0.039	0.36

Примечание. d_1 – длина связи С–С между ближайшими атомами углерода, параллельная оси нанотрубки для структуры «зигзаг» и перпендикулярная оси нанотрубки в случае структуры «кресло»; d_2 – длины иных связей; F – максимальная сила, действующая на атом углерода в одном из направлений; E – когезивная энергия, приходящаяся на один атом углерода (отсчитывается относительно графена).

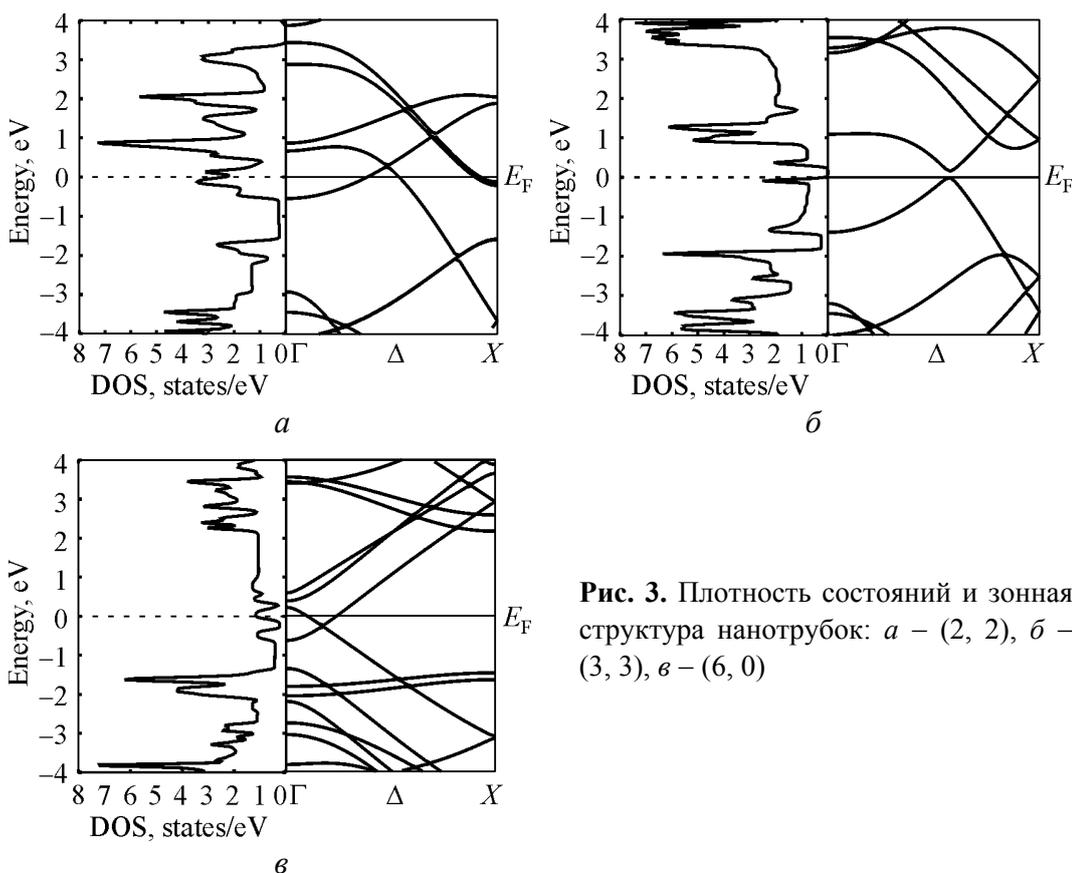


Рис. 3. Плотность состояний и зонная структура нанотрубок: *a* – (2, 2), *б* – (3, 3), *в* – (6, 0)

Нанотрубка «зигзаг» (6, 0) (рис. 3,в) также проявляет металлические свойства. На уровне Ферми плотность состояний еще больше и равна 2.9 states/eV. Метод LDA [13] для нанотрубки (6, 0) дает зонную картину, близкую к нашей, но плотность состояний на уровне Ферми в нем получается существенно более низкой – 1.7 states/eV.

Интересна ситуация с нанотрубкой (3, 3). Зонная картина и плотность состояний (рис. 3,б) показывают, что это полупроводник с запрещенной щелью ~ 0.2 eV, тогда как в проведенных ранее расчетах [6,7] такая нанотрубка оказалась металлом.

Сравним найденные зоны с полученными методом функционала локальной плотности (LDF) [7] (рис. 4). И валентные, и зоны проводимости практически точно совпадают, за исключением небольшой области вблизи уровня Ферми, где в одном случае происходит расщепление зон, а в другом – зоны просто пересекаются. Плотность состояний в расчете LDF (рис. 4) в окрестности уровня Ферми довольно мала, а на самом уровне равна 0.72 states/eV,

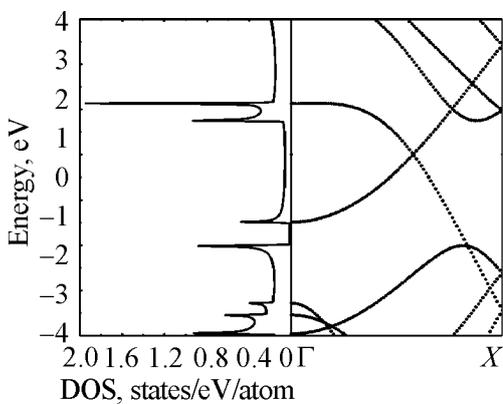


Рис. 4. Плотность состояний и зонная структура нанотрубки (3, 3) [7]

т.е. близка к нулевой. Заметим, что график этой плотности состояний малоинформативен, и многие особенности плотности состояний, которые присутствуют на нашем графике (рис. 3,в), здесь просто не отражены.

В данной работе мы провели расчеты только некоторых ахиральных нанотрубок. В дальнейшем предполагается рассмотреть и другие нанотрубки, а также исследовать влияние давления на их электронные свойства.

1. *S. Lijima*, Nature (London) **354**, 56 (1991).
2. *A.B. Елецкий*, УФН **174**, 1191 (2004).
3. *R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus*, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, London (1998).
4. *V. Popov*, New J. Phys. **6**, 1 (2004).
5. *F. Bogar, J.W. Mintmire, F. Bartha, T. Mexo, C. Van Alsenoy*, Phys. Rev. **B72**, 085452 (2005).
6. *I. Cabria, J.W. Mintmire, C.T. White*, Phys. Rev. **B67**, 121406 (2003).
7. *H.J. Liu, C.T. Chan*, Phys. Rev. **B66**, 115416 (2002).
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. *N. Wang, Z.K. Tang, G.D. Li, J.S. Chen*, Nature (London) **408**, 50 (2000).
11. *X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, R.O. Jones, Y. Ando*, Phys. Rev. Lett. **92**, 125502 (2004).
12. *J.W. Mintmire, C.T. White*, Carbon **33**, 893 (1995).
13. *X. Blasé, L.X. Benedict, E.L. Shirley, S.G. Lauie*, Phys. Rev. Lett. **72**, 1878 (1994).

V.G. Boutko, A.A. Gusev, T.N. Shevtsova

FIRST PRINCIPLE CALCULATIONS OF ELECTRON PROPERTIES OF NARROW CARBONIC NANOTUBES

The calculation of electron properties of narrow carbonic nanotubes with indices (2, 2), (3, 3) and (6, 0) was carried out using methods of the density functional theory. The band structure shows that the nanotubes (2, 2) and (6, 6) demonstrate metallic conduction whereas tube (3, 3) is a semiconductor with energy gap of ~ 0.2 eV. It is shown that minimal distance between tubes to neglect their interaction is equal to 4.6 Å.

Fig. 1. Structures of the compounds under consideration: *a* – graphite; *b*, *v*, *z* – nanotubes (2, 2), (3, 3) and (6, 0) correspondingly

Fig. 2. The band structure of graphite depending on the distance between carbon layers C_1 , Å: *a* – 3.35, *b* – 4.2, *v* – 4.6, *z* – 10.0

Fig. 3. The density of states and band structure of nanotubes: *a* – (2, 2), *b* – (3, 3), *v* – (6, 0)

Fig. 4. The density of states and band structure of nanotube (3, 3) [7]