PACS: 73.22.-f

В.Г. Бутько, А.А. Гусев

ЗАПРЕЩЕННАЯ ЩЕЛЬ В ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ТИПА «ЗИГЗАГ»

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 7 мая 2018 года

В рамках теории функционала плотности проведены неэмпирические расчеты электронных свойств полупроводниковых углеродных нанотрубок (HT) типа «зигзаг». Особое внимание уделено полученным значениям запрещенных щелей E_g . Рассмотрен последовательный ряд полупроводниковых HT типа «зигзаг» с диаметрами от 5.59 до 25.17 Å. Проведено сравнение наших результатов с экспериментальными данными, а также с полуэмпирическими и первопринципными расчетами других авторов. Предложен новый подход к интерпретации экспериментальных результатов. Полученные расчетные значения запрещенных щелей E_g хорошо описываются приведенным в статье аналитическим выражением.

Ключевые слова: полуэмпирические расчеты, первопринципные расчеты, нанотрубка, запрещенная щель, «зигзаг»

Введение

Углеродные нанотрубки продолжают вызывать повышенный научный интерес. Это связано с их удивительным разнообразием, с уникальными физико-химическими свойствами [1] и многочисленными возможностями технологических применений [2]. В зависимости от геометрии отдельная НТ может обладать свойствами либо металлического проводника, либо полупроводника с различной шириной запрещенной зоны. Идеальная однослойная НТ представляет собой свернутую в цилиндр поверхность, выложенную правильными шестиугольниками (графитовая плоскость), в вершинах которых находятся атомы углерода. Свойства НТ определяются хиральностью, которая зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки (обозначается хиральность набором индексов (m,n)). Такая HT обычно содержит много (сотни) атомов в элементарной ячейке. Относительной простотой отличается HT типа «зигзаг» (рис. 1) с хиральными индексами (n,0) – она содержит всего 4*n* атомов в элементарной ячейке. Третья часть связей С-С параллельна оси трансляции трубки. Постоянная решетки С вдоль этой оси из геометрических соображений равна 4.26 Å.

Первые углеродные НТ были синтезированы Ииджимой в 1991 г. [3]. Уже в следующем году полуэмпирическим методом сильной связи (tight binding – ТВ)

были выполнены расчеты зонной структуры, которые показали [4], что те НТ, для которых разность (n - m) кратна трем, обладают металлической проводимостью, а остальные две трети являются полупроводниками. Причем в случае расчета электронных свойств НТ методом сильной связи зависимость величины запрещенной щели E_g от диаметра трубки D оказывается очень простой [5]:

$$E_g = \frac{2\gamma_0 r_0}{D},\tag{1}$$

где γ_0 – параметр (интеграл переноса, для графена равен 2.45); $r_0 = 1.42$ Å – длина связи С–С.



Рис. 1. НТ типа «зигзаг» с хиральными индексами: *a* – (10,0); *б* – (11,0)

Первые неэмпирические расчеты электронных свойств в рамках функционала плотности (приближение локальной плотности) [6] также подтвердили обратно пропорциональную зависимость ширины запрещенной щели полупроводников от величины диаметра НТ. Экспериментальные результаты, полученные в 1998 г. двумя группами исследователей с использованием сканирующего туннельного микроскопа [7,8], с некоторыми оговорками, но вполне убедительно интерпретировались в духе той же функциональной зависимости.

Но все же при такой связи этих двух величин не учитываются эффекты кривизны поверхности НТ и отсутствует зависимость E_g от хиральности трубки. Если учитывать подобные эффекты, то в случае НТ «зигзаг» в рамках метода «загиба зон» [9] получается уже осциллирующая зависимость E_g от D [10]:

$$E_g = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \gamma_0 \left[\frac{1}{n} + (-1)^k \gamma \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{1}{n^2} \right],$$
 (2)

где *n* – хиральный индекс HT «зигзаг», связанный с ее диаметром соотношением $D = \frac{\sqrt{3}r_0n}{\pi}$; γ_0 , γ – параметры; $k = n \mod 3$. Например, в работе [10] бы-

ли выбраны такие величины параметров: $\gamma_0 = 2.53$, $\gamma = 0.43$. Последующие неэмпирические расчеты электронных свойств НТ «зигзаг» [11,12] также не показывали монотонного уменьшения E_g с увеличением диаметра трубки.

Стала очевидной необходимость проведения ряда последовательных тщательных первопринципных расчетов электронных свойств HT «зигзаг». Таким образом, целью данной работы является систематическое исследование электронных и структурных свойств углеродных HT «зигзаг». Главное внимание будет уделено определению значений ширины энергетической запрещенной щели E_g .

Метод расчета

Электронное строение одномерных наноструктур рассчитывали в рамках теории функционала плотности методом проекционных присоединенных волн (projector augmented wave – PAW) [13], программный пакет VASP (Vienna *ab initio* simulation package). Для обменно-корреляционного потенциала использовали обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation – GGA) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzenhof [14]. В качестве псевдопотенциалов применяли стандартные псевдопотенциалы VASP. Число разбиений при интегрировании по неприводимой части зоны Бриллюэна в расчетах выбирали равным 22, что соответствует набору *k*-точек $1 \times 1 \times 43$, а использованный максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствует энергии 400 eV.

В результате самосогласованных расчетов находили оптимизированные позиции всех атомов и полную энергию системы, а затем рассчитывали зонную структуру соединения, плотность электронных состояний и т.д. При этом уровень Ферми всегда принимали за начало отсчета энергии. В процессе оптимизации выполняли требование, чтобы силы, действующие на атомы, были меньше, чем 0.1 eV/Å. Поскольку атомы С соседних НТ находятся на расстоянии не менее 14 Å, их взаимодействием можно пренебречь.

Результаты и их обсуждение

Как уже отмечалось, HT «зигзаг» в сравнении с хиральными трубками имеет относительно простое строение. Не удивительно, что подавляющее число исследований электронных свойств проводятся именно для HT «зигзаг». В табл. 1 приведены значения E_g HT «зигзаг», полученные различными методами расчетов как с привлечением параметров, так и из первых принципов.

Результаты наших расчетов зонной структуры НТ «зигзаг» отражены в табл. 2. Выделим некоторые особенности данного подхода. Во-первых, ряд исследованных структур продлен до НТ (32,0), и значения E_g для соседних больших (> 19) *n* существенно разнятся между собой в отличие от результатов работ [17,18] (см. табл. 1). Во-вторых, для каждой НТ «зигзаг» проведена оптимизация постоянной решетки вдоль оси трансляции *C*, т.е. найдена такая длина постоянной решетки, при которой полная энергия трубки мини-

мальна. Выполненные тщательные первопринципные расчеты подтверждают осциллирующую зависимость значений E_g от величины D. Если остаток от деления n на 3 равен 2 ($n \mod 3 = 2$), то запрещенная щель E_g больше, чем в случае, если остаток от деления равен 1 в близких по диаметру HT.

Таблица 1

| | Полуэмпирические расчеты | | | | Первопринципные расчеты | | |
|--------|--------------------------|------|----------|--------------------|-------------------------|------|------|
| HT | TB | | EHN [16] | P3I VD [17] | GGA | | |
| | [15] | [9] | | DJLIF [I/] | [11] | [12] | [18] |
| (7,0) | 1.0 | 1.11 | - | 0.93 | 0.24 | 0.48 | 0.19 |
| (8,0) | 1.22 | 1.33 | — | 1.28 | 0.64 | 0.57 | 0.59 |
| (10,0) | 0.86 | 0.87 | 0.95 | 1.08 | 0.76 | 0.91 | 0.78 |
| (11,0) | 0.89 | 0.96 | _ | 1.14 | 0.94 | 0.77 | 0.92 |
| (13,0) | 0.69 | - | 0.74 | 0.87 | 0.63 | 0.72 | 0.65 |
| (14,0) | 0.7 | _ | — | 0.89 | 0.74 | 0.63 | 0.72 |
| (16,0) | _ | - | 0.6 | 0.79 | - | 0.61 | 0.56 |
| (17,0) | - | - | _ | 0.73 | - | 0.53 | 0.56 |
| (19,0) | - | - | - | 0.62 | - | - | 0.48 |
| (20,0) | - | - | - | 0.62 | - | - | 0.49 |
| (25,0) | _ | _ | _ | 0.48 | _ | _ | 0.38 |
| (26,0) | _ | _ | _ | 0.48 | _ | _ | 0.38 |

Запрещенные щели Eg (eV) в углеродных НТ типа «зигзаг»

Таблица 2

| HT | С | D | E_g | <i>Eg</i> , эксперимент |
|--------|-------|-------|-------|-------------------------|
| (7,0) | 4.271 | 5.59 | 0.199 | _ |
| (8,0) | 4.271 | 6.37 | 0.577 | - |
| (10,0) | 4.279 | 7.92 | 0.770 | 0.78 ± 0.05 [8] |
| (11,0) | 4.272 | 8.71 | 0.923 | 0.9 ± 0.05 [8] |
| (13,0) | 4.277 | 10.26 | 0.629 | - |
| (14,0) | 4.272 | 11.05 | 0.715 | _ |
| (16,0) | 4.273 | 12.61 | 0.523 | 0.5 ± 0.05 [7] |
| (17,0) | 4.273 | 13.40 | 0.582 | 0.65 ± 0.05 [7] |
| (19,0) | 4.274 | 14.97 | 0.452 | - |
| (20,0) | 4.273 | 15.75 | 0.492 | - |
| (22,0) | 4.274 | 17.31 | 0.395 | - |
| (23,0) | 4.273 | 18.11 | 0.427 | - |
| (25,0) | 4.274 | 19.67 | 0.349 | - |
| (26,0) | 4.274 | 20.46 | 0.377 | _ |
| (28,0) | 4.275 | 22.01 | 0.319 | - |
| (29,0) | 4.273 | 22.81 | 0.338 | - |
| (31,0) | 4.275 | 24.38 | 0.285 | - |
| (32,0) | 4.273 | 25.17 | 0.305 | - |

Структурные параметры и запрещенные щели E_g (eV) HT «зигзаг»



Рис. 2. Зонные структуры НТ типа «зигзаг» с хиральными индексами: *a* – (10,0); *б* – (11,0); *в* – (13,0); *г* – (14,0)

Нами предложена новая интерпретация экспериментальных значений E_g HT «зигзаг» (табл. 2, последний столбец). Авторы [7,8] в духе господствовавшей теории сильной связи считали, что меньшему диаметру HT соответ-

ствует большее значение E_g . Но очень большие погрешности в определении диаметров HT: ±0.5 Å [8] и ±0.8 Å [7] позволяют допускать и данную нами трактовку результатов, которая следует из осциллирующей зависимости значений E_g от величины D. Заметим, что для HT (10,0) и (11,0) такая интерпретация эксперимента соответствует и другим неэмпирическим расчетам [11,18] (см. табл. 1).

Зонные структуры НТ (10,0), (11,0), (13,0) и (14,0) показаны на рис. 2. Во всех НТ потолок валентной зоны и дно зоны проводимости находятся в точке Г, т.е. все запрещенные щели прямые. Заметим также, что во всех трубках ветви зон вблизи уровня Ферми дважды вырождены. Зонные картины НТ (10,0) и (13,0) с $n \mod 3 = 1$ аналогичны по структуре энергетических ветвей вблизи уровня Ферми. Подобная ситуация наблюдается у НТ (11,0) и (14,0), у которых $n \mod 3 = 2$. Можно утверждать, что зонная структура НТ «зигзаг» наглядно иллюстрирует колебательную зависимость значений E_g от величины D.

Получить энергию запрещенной щели в виде простой формулы типа (1) или (2), зависящую практически только от диаметра HT, очень заманчиво. Нет необходимости проводить трудоемкие расчеты HT с большим количеством атомов в элементарной ячейке. Перепишем формулу (2) в более привычном виде зависимости E_g от D:

$$E_{g} = 2r_{0}\gamma_{0} \left[\frac{1}{D} + \frac{(-1)^{k} 2r_{0}\gamma}{D^{2}} \right].$$
 (3)



Рис. 3. Зависимости ширины запрещенной щели E_g от величины диаметра *D* HT типа «зигзаг». Расчетные значения E_g : $\blacksquare - для \ k = 1$, $\blacktriangle - k = 2$

Заметим, что соотношения (1) и (3) имеют смысл только при D > 8 Å, при меньших диаметрах НТ эффекты кривизны поверхности кардинально влияют на результаты (табл. 1 и 2, величины запрещенной щели НТ (7,0) и (8,0)). Набор значений E_g для последовательного ряда НТ с хиральными индексами от (10,0) до (32,0) позволил провести качественную подгонку данных под эмпирическую формулу типа (3), но несколько модифицированного вида:

$$E_g = 7.43 \left[\frac{1}{D} + (-1)^k \frac{1.38}{kD^2} \right].$$
 (4)

На рис. 3. представлены результаты подгонки. Видим практически идеальное совпадение графиков и расчетных данных. Главной особенностью формулы (4) является отсутствие симметрии между k = 1 и k = 2. Вклад короткодействующего слагаемого с k = 2 по модулю в два раза меньше, чем с k = 1.

Заключение

В рамках теории функционала плотности проведены неэмпирические расчеты электронных и структурных свойств углеродных HT «зигзаг» с хиральными индексами от (7,0) до (32,0). Полученные величины запрещенных щелей E_g сравниваются с имеющимися экспериментальными данными, а также с полуэмпирическими и первопринципными расчетами других авторов. Предложен новый подход к интерпретации экспериментальных результатов. Полученные расчетные значения запрещенных щелей E_g хорошо описываются приведенным в статье аналитическим выражением. Работа предполагает продолжение, где будут рассмотрены электронные свойства более сложных хиральных HT.

- 1. А.В. Елецкий, УФН 177, 2003 (2007).
- 2. П.Н. Дьячков, Электронные свойства и применение нанотрубок, БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва (2011).
- 3. S. Iijima, Nature 354, 56 (1991).
- 4. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Appl. Phys. Lett. 60, 2204 (1992).
- 5. C.T. White, D.H. Robertson, J.W. Mintmire, Phys. Rev. B47, 5485 (1993).
- 6. J.W. Mintmire, C.T. White, Carbon 33, 893 (1955).
- J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker, Nature 391, 59 (1998).
- 8. T.W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C.H. Lieber, Nature 391, 62 (1998).
- 9. J.-C. Charlier, X. Blase, S. Roche, Rev. Mod. Phys. 79, 677 (2007).
- 10. H. Yorikawa, S. Muramatsu, Phys. Rev. B52, 2723 (1995).
- 11. O. Gulseren, T. Yildirim, S. Ciraci, Phys. Rev. B65, 153405 (2002).
- 12. B. Kozinsky, N. Marzari, Phys. Rev. Lett. 96, 166801 (2006).
- 13. G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B48, 13115 (1993).
- 14. J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- 15. H. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, Phys. Rev. Let. 68, 1579 (1992).
- 16. D. Klenle, J.I. Cerda, A.W. Ghosh, J. Appl. Phys. 100, 043714 (2006).
- 17. Y. Matsuda, J. Tahir-Kheli, W.A. Goddard, J. Phys. Chem. Lett. 1, 2946 (2010).
- 18. P.R. Valavala, D. Banyai, M. Seel, R. Pati, Phys. Rev. B78, 235430 (2008).

V.G. Boutko, A.A. Gusev

BAND GAP IN THE ELECTRON SPECTRA OF CARBON NANOTUBE OF «ZIGZAG» TYPE

In the framework of the density functional theory, non-empirical calculations of the electronic properties of semiconductor carbon nanotubes (NT) of the «zigzag» type are carried out. Particular attention is paid to the obtained values of band gaps E_g . A series of semiconductor nanotubes of the «zigzag» type with diameters ranging from 5.59 to 25.17 Å is considered. Our results are compared with the experimental data, as well as with the calculations of other authors, both semi-empirical and ab-initio ones. A new approach to the interpretation of experimental results is proposed. The calculated values of band gaps E_g match well with the analytical expression given in the paper.

Keywords: semi-empirical calculations, first-principles calculations, nanotube, band gap, «zigzag»

Fig. 1. NT of the «zigzag» type: a - (10,0); $\delta - (11,0)$

Fig. 2. Band structure of NT of the «zigzag» type: a - (10,0); $\delta - (11,0)$; e - (13,0); e - (14,0)

Fig. 3. Dependence of the value of band gap E_g on the value of diameter *D* of a NT of the «zigzag» type. Calculated values of E_g : \blacksquare – for k = 1, \blacktriangle – k = 2