

PACS: 73.22.-f

В.Г. Бутько, А.А. Гусев

ШИРИНА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЩЕЛИ В ХИРАЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

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

Статья поступила в редакцию 8 октября 2018 года

В рамках теории функционала плотности проведены неэмпирические расчеты электронных свойств 8 полупроводниковых хиральных углеродных нанотрубок (НТ). Полученные расчетные значения ширины запрещенных щелей E_g удивительно точно описываются приведенным в статье аналитическим выражением для хиральных углеродных НТ. Выполнено сравнение наших результатов со всеми доступными экспериментальными данными. В целом получено хорошее согласие между ними.

Ключевые слова: первопринципные расчеты, нанотрубка, хиральный угол, диаметр нанотрубки, запрещенная щель

Введение

Совершенно необычные физико-химические свойства углеродных НТ позволяют им более 25 лет находиться в центре повышенного внимания исследователей [1,2]. Это связано с их удивительным разнообразием и, в особенности, с многочисленными возможностями технологических применений [3,4].

Идеальная однослойная НТ представляет собой свернутую в цилиндр поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых находятся атомы углерода (графитовая плоскость). Ее свойства определяются хиральностью, зависящей от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси НТ. Обозначается хиральность набором символов (m,n) , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совместиться с началом координат. Для удобства вводится также понятие угла хиральности θ :

$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}. \quad (1)$$

Два вида НТ отличаются относительной простотой: а) типа «зигзаг» с хиральными индексами $(n,0)$, $\theta = 0$; б) типа «кресло» с индексами (n,n) , $\theta = 30^\circ$. Все остальные НТ с индексами (m,n) , для которых $0 < \theta < 30^\circ$, относятся к классу хиральных.

Уже первые расчеты зонной структуры, выполненные полуэмпирическим методом сильной связи [5], показали, что те НТ, для которых разность $(n - m)$

кратна трем, обладают металлической проводимостью, а остальные две трети являются полупроводниками. Иными словами, если остаток $k = (n - m) \bmod 3$ принимает значения 1 или 2, то НТ обладает полупроводниковой проводимостью, а если $k = 0$, – то металлической.

В нашей предыдущей работе [6] были выполнены неэмпирические расчеты электронных и структурных свойств углеродных НТ типа «зигзаг». Полученные расчетные значения ширины запрещенных щелей E_g хорошо описывались приведенным простым аналитическим выражением. Настоящая статья является продолжением [6], но объектом выбраны более сложные НТ – хиральные. Цель данной работы – систематическое исследование электронных и структурных свойств хиральных углеродных НТ. Главное внимание при этом уделено определению значений ширины запрещенной щели E_g .

Метод расчета

Электронное строение одномерных наноструктур рассчитывали в рамках теории функционала плотности методом проекционных присоединенных волн (PAW) [7], 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–Ernzerhof [8]. 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 в этой зоне $1 \times 1 \times 43$, 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 1 eV/nm. Поскольку атомы С соседних НТ находятся на расстоянии не менее 1.4 nm, взаимодействие между ними не существенно. Для примера на рис. 1 представлена наименьшая (количество атомов в элементарной ячейке $N = 112$) из рассматриваемых ниже хиральная НТ с индексами (8,4).

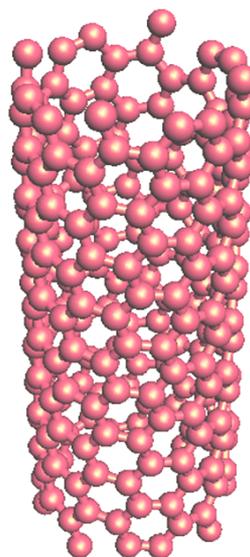


Рис. 1. Хиральная нанотрубка с индексами (8,4)

Результаты и их обсуждение

Первопринципные расчеты электронных свойств хиральных НТ довольно сложны (много атомов в элементарной ячейке) и для трубок диаметром $D > 0.8 \text{ nm}$ в литературе не встречаются. Именно начиная с такого диаметра, эффекты кривизны поверхности НТ не играют определяющей роли в установлении их электронных свойств [6].

В табл. 1 отражены результаты наших расчетов зонной структуры 8 различных хиральных НТ. Отметим, что для каждой трубки проводили оптимизацию постоянной решетки вдоль оси трансляции C , т.е. находили такую длину постоянной решетки, при которой полная энергия трубки минимальна.

Таблица 1

Структурные параметры и ширина запрещенной щели E_g хиральных нанотрубок

(m,n)	N	$C, \text{ nm}$	$D, \text{ nm}$	$E_g, \text{ eV}$
(8,4)	112	1.1308	0.837	0.812
(12,8)	304	1.8629	1.373	0.519
(15,5)	260	1.5411	1.419	0.489
(14,7)	196	1.1310	1.459	0.484
(10,2)	248	2.3783	0.881	0.897
(12,4)	208	1.5406	1.138	0.678
(10,5)	140	1.1303	1.045	0.731
(16,8)	224	1.1318	1.655	0.451

Зонная структура НТ (8,4) показана на рис. 2. Отметим, что потолок валентной зоны и дно зоны проводимости находятся в точке Γ , т.е. запрещенная щель прямая. То же имеет место и в других хиральных НТ.

В работе [6] представлено аналитическое выражение (4) для E_g НТ типа «зигзаг». Путем введения в последнее слагаемое этого выражения множителя $\cos 3\theta$ (следуя [8]) осуществляли учет хиральности:

$$E_g^f = 0.743 \left[\frac{1}{D} + (-1)^k \cos 3\theta \frac{0.138}{kD^2} \right]. \quad (2)$$

В табл. 2 приведены значения E_g^f для тех же 8 вариантов хиральных НТ, результаты расчетов которых представлены в табл. 1. Наибольшее различие между энергиями неэмпирических расчетов и полученными по формуле (2) порядка 1%. Поэтому

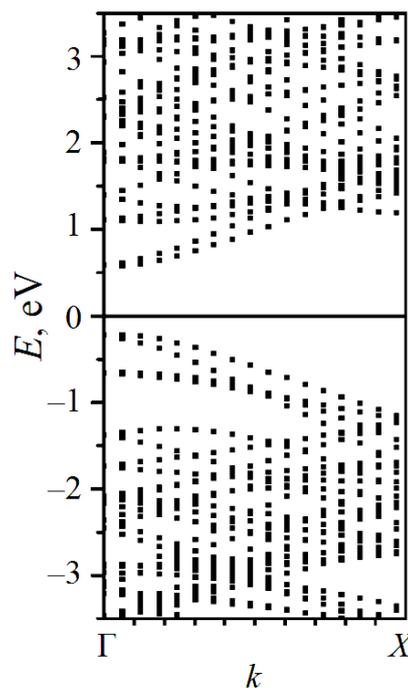


Рис. 2. Зонная структура хиральной нанотрубки (8,4)

трудоемкие первопринципные расчеты для получения энергии запрещенной щели удобно заменить оценками по простой формуле (2). Тем более, что для НТ с тысячами атомов в элементарной ячейке провести неэмпирические расчеты практически невозможно. Заметим, что выражение (2) пригодно для определения величины E_g любых полупроводниковых углеродных НТ – не только хиральных, но и типа «зигзаг».

Таблица 2

E_g^f хиральных нанотрубок согласно выражению (2)

(m,n)	k	θ , deg	D , nm	E_g^f	$E_g - E_g^f$
				eV	
(8,4)	1	19.1	0.837	0.809	0.003
(12,8)	1	23.4	1.373	0.523	-0.004
(15,5)	1	13.9	1.419	0.486	0.003
(14,7)	1	19.1	1.459	0.483	0.001
(10,2)	2	9.0	0.881	0.902	-0.005
(12,4)	2	13.9	1.138	0.682	-0.004
(10,5)	2	19.1	1.045	0.736	-0.005
(16,8)	2	19.1	1.655	0.456	-0.005

Сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными

Наибольшее количество опытных данных (9 вариантов, см. табл. 3) приведено в одной из первых работ по определению запрещенных зон в НТ [10]. Авторы измерили хиральные углы, диаметры и ширину запрещенных щелей трубок. Наличие этих данных позволяет восстановить хиральные индексы НТ. Обычно есть два-три варианта индексов, которые соответствуют экспериментальным значениям углов и диаметров, и из них выбирают подходящий.

В работах [11,12] авторы сами выбрали подходящие хиральные наборы индексов (m,n) (соответственно варианты 10 и 11, 12 в табл. 3). Имея величины диаметра НТ и хирального угла, соответствующие выбранным индексам (m,n) , по формуле (2) получаем значения E_g^f . Нужно заметить, что все экспериментальные величины в работах [10–12] имеют большую погрешность измерений: хиральный угол $\theta \sim \pm 1^\circ$; диаметр НТ $D \sim \pm 0.1$ nm; ширина запрещенной щели $E_g^{\text{exp}} \sim \pm 0.05$ eV. Учитывая эти погрешности, можно утверждать, что во всех вариантах, кроме 3-го, получено хорошее согласие с экспериментом. Относительно варианта 3 предположим, что в статье [10] случайно приведено ошибочное значение E_g^{exp} , выпадающее из ряда других данных. Действительно, при диаметре НТ 2.0 nm интервал между минимальным и максимальным значениями E_g согласно выражению (2) будет [0.346–0.384 eV], и это очень далеко от величины 0.5 eV, указанной в [10].

Сравнение экспериментальных данных [10–12] и результатов нашего расчета по выражению (2)

Номер варианта	Эксперимент			Расчет				
	θ , deg	D , nm	E_g^{exp} , eV	(m,n)	θ , deg	D , nm	N	E_g^f , eV
1	5	1.4	0.55	(16,2)	5.8	1.338	548	0.58
2	26	1.4	0.6	(11,9)	26.7	1.358	1204	0.55
3	23	2.0	0.5	(18,11)	22.1	1.985	2572	0.36
4	6	1.2	0.65	(13,2)	7.1	1.104	796	0.71
5	26	1.4	0.5	(12,10)	27.0	1.494	728	0.5
6	21	1.4	0.55	(13,8)	22.2	1.437	1348	0.53
7	14	1.2	0.6	(13,5)	15.6	1.260	1036	0.61
8	24	1.3	0.6	(11,7)	22.7	1.230	988	0.58
9	14	1.9	0.4	(21,7)	13.9	1.985	364	0.38
10	–	–	0.8	(13,–1)	4.0	0.981	628	0.81
11	–	–	0.75	(14,–3)	11.7	1.000	652	0.78
12	–	–	0.7	(12,–1)	4.3	0.903	532	0.70

Примечания: 1. Варианты 1–9 взяты из источника [10], вариант 10 – из [11], 11 и 12 – из [12].

2. В графе «расчет» представлены полученные нами результаты.

Отметим также, что из всех 12 рассмотренных хиральных НТ только для трубки с индексами (21,7), имеющей 364 атома в элементарной ячейке, может быть, в принципе, проведен неэмпирический расчет электронных свойств.

Заключение

В рамках теории функционала плотности выполнены неэмпирические расчеты электронных и структурных свойств 8 углеродных хиральных НТ. Полученные величины E_g хорошо описываются приведенным в статье аналитическим выражением (2). Поэтому трудоемкие первопринципные расчеты для получения ширины запрещенной щели удобно заменять оценками по такому простому выражению. Это позволило провести сравнение наших результатов со всеми доступными экспериментальными данными. В целом получено хорошее согласие между ними.

1. *А.В. Елецкий*, УФН **177**, 233 (2007).
2. *М.В. Харламова*, УФН **183**, 1145 (2013).
3. *П.Н. Дьячков*, Электронные свойства и применение нанотрубок, БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва (2011).
4. *J.-C. Charlier, X. Blase, S. Roche*, Rev. Mod. Phys. **79**, 677 (2007).
5. *R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus*, Appl. Phys. Lett. **60**, 2204 (1992).
6. *В.Г. Бутько, А.А. Гусев*, ФТВД **28**, № 2, 90 (2018).
7. *G. Kresse, J. Hafner*, Phys. Rev. **B48**, 13115 (1993).

8. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
9. H. Yorikawa, S. Muramatsu, Phys. Rev. **B52**, 2723 (1995).
10. J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker, Nature **391**, 59 (1998).
11. L.C. Venema, V. Meunier, Ph. Lembin, C. Dekker, Phys. Rev. **B61**, 2991 (2000).
12. T.W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C.H. Lieber, Nature **391**, 62 (1998).

V.G. Boutko, A.A. Gusev

WIDTH OF THE FORBIDDEN GAP IN CHIRAL CARBON NANOTUBES

In the framework of the density functional theory, *ab initio* calculations of the electronic properties of 8 semiconductor chiral carbon nanotubes were performed. The obtained calculated values of the energy gaps E_g are surprisingly accurately described by the analytical expression given in the article for chiral carbon nanotubes. A comparison of our results with all the available experimental data was done. Overall, a good agreement is obtained between them.

Keywords: *ab initio* calculations, nanotube, chiral angle, nanotube diameter, forbidden gap

Fig. 1. Chiral nanotube with indices (8.4)

Fig. 2. Band structure of chiral nanotube (8.4)