

Проводимость двухслойных углеродных нанотрубок в рамках модели Хаббарда

© Г.С. Иванченко, Н.Г. Лебедев

Волгоградский государственный университет,
400062 Волгоград, Россия

E-mail: genaivanchenko@yandex.ru, nikolay.lebedev@volsu.ru

(Поступила в Редакцию 12 января 2006 г.)

Представлены результаты теоретического исследования проводимости двухслойных углеродных нанотрубок типа „arm-chair“ с *ABAB* структурой расположения слоев относительно друг друга. В рамках модели Хаббарда применением метода функций Грина получена температурная зависимость продольной проводимости $\sigma(T)$ ряда двухслойных нанотрубок (3,3)@(8,8), (5,5)@(10,10), (8,8)@(13,13), (10,10)@(15,15), (15,15)@(20,20). Обнаружено изменение характера проводимости двухслойных углеродных нанотрубок по сравнению с однослойными в области температур от 30 до 60 К — насыщение проводимости в этом диапазоне температур.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 04-03-96501).

PACS: 61.46.Fg, 73.63.Fg

1. Введение

С момента открытия в 1991 г. зарубежными [1] и отечественными [2] учеными нанотубулярных форм углерода до настоящего времени интерес к изучению свойств подобных структур не ослабевает, а скорее возрастает благодаря вновь открывающимся возможностям их практического применения [3–7]. Предполагается, что углеродные нанотрубки найдут широчайшее применение во многих областях науки и техники в качестве разнообразных устройств и конструктивных элементов для нанотехнологий недалекого будущего.

Как было теоретически предсказано [3] более десяти лет назад, а затем и экспериментально подтверждено [7], углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальными проводящими свойствами. Однослойные УНТ (ОУНТ) принято классифицировать с помощью двух индексов хиральности (n, m), которые полностью определяют структуру нанотрубки [3]. Анализ зонной структуры показал, что, если разность индексов хиральности кратна 3, такие трубки проявляют металлические проводящие свойства, в противном случае — полупроводниковые. Экспериментальные исследования ОУНТ различного диаметра показали, что проводимость прямолинейного участка нанотрубки, не испытывающей внешней нагрузки, составляет $100 \mu S$. Эта величина сопоставима по порядку величины с квантом проводимости $4e^2/h = 154 \mu S$. Подобный результат был предсказан еще на заре исследований проводящих свойств УНТ [8,9], но теоретические исследования в этой области по-прежнему продолжаются (например, [10,11]). Это связано, прежде всего, с необходимостью выяснения механизма проводимости УНТ.

Цель настоящей работы — теоретическое исследование проводимости двухслойных УНТ (ДУНТ). Для моделирования структуры ДУНТ были рассмотрены ОУНТ типа (n, n) или другими словами „arm-chair“ трубки.

Поскольку однослойные УНТ отдельно друг от друга обладают металлической проводимостью [3,4], ожидается, что вид температурной зависимости проводимости ДУНТ также будет указывать на наличие металлических свойств. Однако при этом не исключена возможность проявления квантовых эффектов в некоторых интервалах температур, что в свою очередь может привести к фазовым переходами типа „металл–полупроводник“.

2. Проводимость однослойных УНТ

Для моделирования электронной структуры однослойной нанотрубки использована модель Хюккеля–Хаббарда в рамках метода вторичного квантования, которая учитывает энергию перескока электрона с одного узла кристаллической решетки на соседний, а также кулоновское отталкивание двух электронов с разными

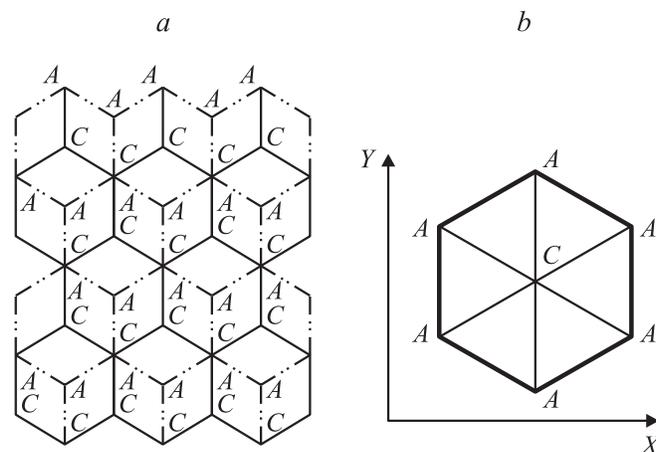


Рис. 1. Геометрическая структура модели ДУНТ: *a* — расположение графитовых плоскостей со структурой упаковки типа *ABAB*; *b* — схема диагональных переходов между трубками.

спинами, находящихся на одном узле решетки [12,13]. При этом соседние атомы кристаллической решетки изначально считаются идентичными (узлы A соединены только с узлами B , и наоборот) (рис. 1). Поэтому в данном случае удобно рассматривать двухзонную модель Хаббарда. Модель хорошо соответствует представлению об электронах в проводниках как о Ферми-жидкости.

Запишем Гамильтониан двухзонной модели Хаббарда с учетом общепринятых обозначений (используем систему единиц Хартри $e = \hbar = m_e = 1$) [12,13]

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{j\Delta\sigma} t_{\Delta} (a_{j\sigma}^+ b_{j+\Delta\sigma} + b_{j+\Delta\sigma}^+ a_{j\sigma}) \\ & - \mu \sum_{j\sigma} (a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} + b_{j\sigma}^+ b_{j\sigma}) \\ & + U \sum_j (a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} a_{j-\sigma}^+ a_{j-\sigma} + b_{j\sigma}^+ b_{j\sigma} b_{j-\sigma}^+ b_{j-\sigma}), \end{aligned} \quad (1)$$

где t_{Δ} — интеграл перескока электрона; $\mu = \frac{\partial E}{\partial N}$ — химический потенциал; U — энергия кулоновского взаимодействия электронов на одном узле; a^+ , a , b^+ , b — операторы Ферми-рождения и уничтожения электрона с координатами \mathbf{r}_j и спином σ на узлах A и B соответственно, символом Δ условно обозначено расстояние между соседними атомами углерода.

Тензор проводимости в терминах функций Грина имеет вид [14,15]

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{i\pi V}{k_B T} \langle\langle j_{\alpha} | j_{\beta} \rangle\rangle, \quad (2)$$

где V — объем нанотрубки; k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; $\langle\langle j_{\alpha} | j_{\beta} \rangle\rangle$ — запаздывающая функция Грина для плотностей токов; α, β — индексы компонент вектора плотности тока.

Учитывая, что вектор плотности тока по определению [15] определяется выражением

$$\hat{\mathbf{j}} = \frac{d\hat{\mathbf{D}}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\mathbf{D}}], \quad (3)$$

где \mathbf{D} — вектор поляризации,

$$\hat{\mathbf{D}} = \frac{e}{V} \sum_{j\sigma} \mathbf{r}_j a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma}, \quad (4)$$

e — элементарный заряд.

Подставляя (1) и (4) в (3), с учетом перестановочных соотношений для Ферми-операторов [14] получаем выражения для вектора плотности тока

$$\hat{\mathbf{j}} = \frac{e}{V} \sum_{k\sigma} \mathbf{v}(\mathbf{k}) (a_{k\sigma}^+ b_{k\sigma} - b_{k\sigma}^+ a_{k\sigma}), \quad (5)$$

где $\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}$ — скорость электрона, $\varepsilon(\mathbf{k})$ — дисперсионное соотношение для рассматриваемого объекта — Фурье-образ интеграла перескока, \mathbf{k} — волновой вектор.

Подставляя (5) в (2), получаем выражение для тензора проводимости через двухчастичные функции Грина (ФГ)

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} = & \frac{i\pi e^2}{k_B T V} \sum_{q,\lambda,k,\sigma} v_{\alpha}(q) v_{\beta}(k) \\ & \times \left(\langle\langle b_{q\lambda}^+ a_{q\lambda} | b_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle\rangle - \langle\langle b_{q\lambda}^+ a_{q\lambda} | a_{k\sigma}^+ b_{k\sigma} \rangle\rangle \right. \\ & \left. + \langle\langle a_{q\lambda}^+ b_{q\lambda} | a_{k\sigma}^+ b_{k\sigma} \rangle\rangle - \langle\langle a_{q\lambda}^+ b_{q\lambda} | b_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle\rangle \right)_{i0+} \\ = & \frac{i\pi e^2}{k_B T V} \sum_{q,\lambda,k,\sigma} v_{\alpha}(q) v_{\beta}(k) (A_{22} - A_{21} + A_{11} - A_{12})_{i0+}, \end{aligned} \quad (6)$$

где α, β — компоненты векторов скорости.

Таким образом, задача по нахождению проводимости сводится к вычислению двухчастичных ФГ.

Рассмотрим уравнение движения двухчастичных операторов $b_{j\lambda}^+ a_{j\lambda}$, $a_{j\lambda}^+ b_{j\lambda}$, $a_{j\lambda}^+ a_{j\lambda}$ и $b_{j\lambda}^+ b_{j\lambda}$ в представлении Гейзенберга

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} (b_{j\lambda}^+ a_{j\lambda}) = & \sum_{\Delta} t_{\Delta} (a_{j-\Delta\lambda}^+ a_{j\lambda} - b_{j\lambda}^+ b_{j+\Delta\lambda}) \\ & - U (b_{j\lambda}^+ b_{j-\lambda}^+ b_{j-\lambda} a_{j\lambda} + b_{j\lambda}^+ a_{j-\lambda}^+ a_{j\lambda} a_{j-\lambda}), \\ i \frac{\partial}{\partial t} (a_{j\lambda}^+ b_{j\lambda}) = & \sum_{\Delta} t_{\Delta} (b_{j+\Delta\lambda}^+ b_{j\lambda} - a_{j\lambda}^+ a_{j-\Delta\lambda}) \\ & - U (a_{j\lambda}^+ a_{j-\lambda}^+ a_{j-\lambda} b_{j\lambda} + a_{j\lambda}^+ b_{j-\lambda}^+ b_{j\lambda} b_{j-\lambda}), \\ i \frac{\partial}{\partial t} (a_{j\lambda}^+ a_{j\lambda}) = & \sum_{\Delta} t_{\Delta} (b_{j+\Delta\lambda}^+ a_{j\lambda} - a_{j\lambda}^+ b_{j+\Delta\lambda}), \\ i \frac{\partial}{\partial t} (b_{j\lambda}^+ b_{j\lambda}) = & \sum_{\Delta} t_{\Delta} (a_{j-\Delta\lambda}^+ b_{j\lambda} - b_{j\lambda}^+ a_{j-\Delta\lambda}). \end{aligned} \quad (7)$$

Введем обозначения запаздывающих двухчастичных ФГ

$$G_{11} = \langle\langle a_{j\lambda}^+ b_{j\lambda} | a_{i\sigma}^+ b_{i\sigma} \rangle\rangle, \quad G_{12} = \langle\langle a_{j\lambda}^+ b_{j\lambda} | b_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} \rangle\rangle,$$

$$G_{22} = \langle\langle b_{j\lambda}^+ a_{j\lambda} | b_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} \rangle\rangle, \quad G_{21} = \langle\langle b_{j\lambda}^+ a_{j\lambda} | a_{i\sigma}^+ b_{i\sigma} \rangle\rangle.$$

Система уравнений движения для ФГ в гейзенберговском представлении имеет вид [15]

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} \langle\langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle\rangle = & i \delta(t - t') \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle \\ & + \langle\langle [\hat{A}(t), \hat{H}] | \hat{B}(t') \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

Дифференцированием по времени t функции $\langle\langle [\hat{A}(t), \hat{H}] | \hat{B}(t') \rangle\rangle$ получаем уравнение вида (8), в правую часть которого будет входить функция $\langle\langle [[\hat{A}(t), \hat{H}], \hat{H}] | \hat{B}(t') \rangle\rangle$. В результате получается бесконечная цепочка „зацепляющихся“ уравнений для

последовательности функций

$$\begin{aligned} & \langle\langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle\rangle, \quad \langle\langle [\hat{A}(t), \hat{H}] | \hat{B}(t') \rangle\rangle, \\ & \langle\langle [[\hat{A}(t), \hat{H}], \hat{H}] | \hat{B}(t') \rangle\rangle, \dots \end{aligned}$$

Система алгебраических уравнений на Фурье-образы по времени ФГ имеет вид [15]

$$\begin{aligned} E \langle\langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle\rangle_E &= \frac{i}{2\pi} \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle \\ &+ \langle\langle [\hat{A}(t), \hat{H}] | \hat{B}(t') \rangle\rangle_E. \end{aligned} \quad (9)$$

Далее Фурье-образы ФГ будем называть ФГ.

Следует заметить, что появление бесконечных систем зацепляющихся уравнений неизбежно для систем взаимодействующих частиц и связано с тем, что невозможно рассматривать частицу или их группу независимо от остального ансамбля. При этом подходе основной задачей является разработка приближенных методов решения системы уравнений для ФГ. По существу они сводятся к обрыву этой цепочки тем или иным способом. Для этого использована так называемая „расцепка“ Стонера, которая в квантовой химии твердого тела соответствует приближению Хартри [16]

$$\begin{aligned} & \langle\langle a_{j-\lambda}^+ a_{j-\lambda} a_{j\lambda}^+ b_{j\lambda} | a_{i\sigma}^+ b_{i\sigma} \rangle\rangle \\ & \approx \langle a_{j-\lambda}^+ a_{j-\lambda} \rangle \langle\langle a_{j\lambda}^+ b_{j\lambda} | a_{i\sigma}^+ b_{i\sigma} \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (10)$$

После расцепки и преобразований Фурье уравнений типа (9) получаем следующую систему уравнений для ФГ:

$$\begin{aligned} (E + U\Delta)F_{11} &= \varepsilon(k)(F_{41} - F_{31}) + \frac{i}{2\pi} A_{11}, \\ (E + U\Delta)F_{12} &= \varepsilon(k)(F_{42} - F_{32}) + \frac{i}{2\pi} A_{12}, \\ (E - U\Delta)F_{21} &= \varepsilon(k)(F_{31} - F_{41}) + \frac{i}{2\pi} A_{21}, \\ (E - U\Delta)F_{22} &= \varepsilon(k)(F_{32} - F_{42}) + \frac{i}{2\pi} A_{22}, \\ EF_{31} &= \varepsilon(k)(F_{21} - F_{11}) + \frac{i}{2\pi} A_{31}, \\ EF_{32} &= \varepsilon(k)(F_{22} - F_{12}) + \frac{i}{2\pi} A_{32}, \\ EF_{41} &= \varepsilon(k)(F_{11} - F_{21}) + \frac{i}{2\pi} A_{41}, \\ EF_{42} &= \varepsilon(k)(F_{12} - F_{22}) + \frac{i}{2\pi} A_{42}, \end{aligned} \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} A_{11} &= \langle [a_{j\lambda}^+ b_{j\lambda}, a_{i\sigma}^+ b_{i\sigma}] \rangle, & A_{12} &= \langle [a_{j\lambda}^+ b_{j\lambda}, b_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}] \rangle, \\ A_{21} &= \langle [b_{j\lambda}^+ a_{j\lambda}, a_{i\sigma}^+ b_{i\sigma}] \rangle, & A_{22} &= \langle [b_{j\lambda}^+ a_{j\lambda}, b_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}] \rangle, \\ A_{31} &= \langle [a_{j\lambda}^+ a_{j\lambda}, a_{i\sigma}^+ b_{i\sigma}] \rangle, & A_{32} &= \langle [a_{j\lambda}^+ a_{j\lambda}, b_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}] \rangle, \\ A_{41} &= \langle [b_{j\lambda}^+ b_{j\lambda}, a_{i\sigma}^+ b_{i\sigma}] \rangle, & A_{42} &= \langle [b_{j\lambda}^+ b_{j\lambda}, b_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}] \rangle, \\ n^a &= \langle a^+ a \rangle, & n^b &= \langle b^+ b \rangle, & n^{ab} &= \langle a^+ b \rangle, & \Delta &= n^a - n^b. \end{aligned}$$

После решения системы (11) спектральное представление ФГ имеет вид [15]

$$I_{\alpha\beta}(E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{F(E + i\varepsilon) - F(E - i\varepsilon)}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) + 1}. \quad (12)$$

В результате через спектральные функции после обратного преобразования Фурье получаем выражение для корреляторов

$$A_{22} - A_{12} + A_{11} - A_{21} = -\frac{n^{ab} E \operatorname{ch}\left(\frac{E}{k_B T}\right) + 1}{\varepsilon(\mathbf{k}) \operatorname{sh}\left(\frac{E}{k_B T}\right)},$$

где

$$E = \sqrt{(U\Delta)^2 + 4\varepsilon^2(k)}. \quad (13)$$

Это и есть искомое выражение, стоящее под знаком суммы в формуле (6). Таким образом, получаем окончательное выражение для тензора проводимости ОУНТ [17,18]

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{e^2}{\hbar k_B T V} \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right)^2 \frac{n^{ab} E \operatorname{ch}\left(\frac{E}{k_B T}\right) + 1}{\varepsilon(\mathbf{k}) \operatorname{sh}\left(\frac{E}{k_B T}\right)}. \quad (14)$$

В случае однослойных УНТ типа „arm-chair“ энергетическое дисперсионное соотношение имеет вид [3]

$$\varepsilon(k) = \pm \gamma_0 \left[1 \pm 4 \cos\left(\frac{ka_0}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{N}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka_0}{2}\right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (15)$$

где $a_0 = 1.44 \text{ \AA}$ — длина межатомной связи в ОУНТ; $q = 1, \dots, N$ (N — номер трубки); $-\pi < ka_0 < \pi$ — зона Бриллюэна; $\gamma_0 = 1.4 \text{ eV}$ — энергия перескока электрона между соседними узлами.

Для корреляционных функций n^a , n^b и n^{ab} получаются следующие выражения:

$$n^a = \frac{1}{2E} \left[\frac{U\Delta + E}{\exp\left(\frac{E_1}{k_B T}\right) + 1} - \frac{U\Delta - E}{\exp\left(\frac{E_2}{k_B T}\right) + 1} \right], \quad (16)$$

$$n^b = \frac{1}{2E} \left[\frac{-U\Delta + E}{\exp\left(\frac{E_1}{k_B T}\right) + 1} + \frac{U\Delta + E}{\exp\left(\frac{E_2}{k_B T}\right) + 1} \right], \quad (17)$$

$$\begin{aligned} n^{ab} &= n^{ba} \\ &= \frac{\varepsilon(k)}{E} \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{E_1}{k_B T}\right) + 1} - \frac{U\Delta - E}{\exp\left(\frac{E_2}{k_B T}\right) + 1} \right], \end{aligned} \quad (18)$$

где $E_{1,2} = -\mu + \frac{1}{2}U(n^a + n^b) \pm \frac{1}{2}E$ — полосы ФГ, представляющие собой собственные значения энергии рассматриваемой системы [12–16].

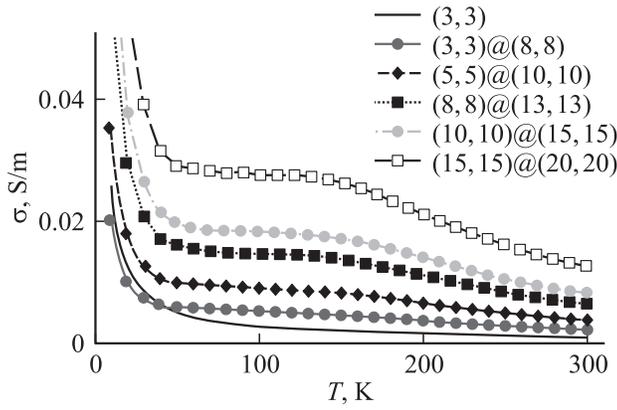


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости ДУНТ.

После вычисления суммы и разности n^a и n^b получаем систему двух нелинейных уравнений относительно $n = n^a + n^b$ и $\Delta = n^a - n^b$

$$\begin{cases} n = \frac{1}{\exp(\frac{E_1}{k_B T}) + 1} + \frac{1}{\exp(\frac{E_2}{k_B T}) + 1}, \\ \Delta = \frac{U\Delta}{E} \left[\frac{1}{\exp(\frac{E_1}{k_B T}) + 1} - \frac{1}{\exp(\frac{E_2}{k_B T}) + 1} \right]. \end{cases} \quad (19)$$

Параметры модели Хаббарда γ_0 и U находятся из квантово-химических расчетов резонансных интегралов и интегралов кулоновского отталкивания электронов на одном узле.

Зависимость проводимости σ НТ в приближении однородности проводника от температуры представлена на рис. 2 на примере (3, 3) НТ. Характер поведения кривой $\sigma(T)$ свидетельствует о наличии металлических проводящих свойств данной НТ. Численное значение проводимости, представленной на рис. 2, хорошо согласуется с литературными данными: порядка кванта проводимости $4e^2/h$. Графики кривых проводимости для других (n, n) аналогичны представленному, поэтому здесь не приводятся. Однако следует заметить, что проводимость ОУНТ увеличивалась с ростом диаметра НТ.

3. Тензор проводимости многослойных НТ

Проведены исследования проводимости ДУНТ, составленных из ОУНТ (n, n) [19–21]. Поскольку ОУНТ отдельно друг от друга обладают металлической поверхностью, ожидается, что вид температурной зависимости проводимости ДУНТ также будет указывать на наличие проводящих свойств. Однако при этом не исключена возможность проявления квантовых эффектов в некоторых интервалах температур, что в свою очередь может привести к фазовым переходам типа металл–полупроводник.

Для моделирования геометрической структуры ДУНТ рассмотрены вложенные друг в друга ОУНТ (n, n) со структурой упаковки типа *ABAB* (рис. 1): $(3,3)@(8,8)$, $(5,5)@(10,10)$, $(8,8)@(13,13)$, $(10,10)@(15,15)$, $(15,15)@(20,20)$. Атомы внутренней и внешней НТ обозначались символами *A* и *C* соответственно. Отметим, что при выбранной упаковке половина узлов *C* находится непосредственно над *A*-узлами, а половина над центрами гексагонов (рис. 1).

Для моделирования электронной структуры также использована модель Хаббарда. Гамильтониан данной модели применительно к ДУНТ можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{j\Delta\sigma} t_{\Delta}^a \left(a_{j\sigma}^+ a_{j+\Delta\sigma} + a_{j+\Delta\sigma}^+ a_{j\sigma} \right) \\ & - \mu^a \sum_{j\sigma} a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} + U \sum_j a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} a_{j-\sigma}^+ a_{j-\sigma} \\ & - \sum_{j\Delta\sigma} t_{\Delta}^c \left(c_{j\sigma}^+ c_{j+\Delta\sigma} + c_{j+\Delta\sigma}^+ c_{j\sigma} \right) \\ & - \mu^c \sum_{j\sigma} c_{j\sigma}^+ c_{j\sigma} + U \sum_j c_{j\sigma}^+ c_{j\sigma} c_{j-\sigma}^+ c_{j-\sigma} \\ & - \sum_{j\xi\sigma} t_{\xi}^{ac} \left(a_{j\sigma}^+ c_{j+\xi\sigma} + c_{j+\xi\sigma}^+ a_{j\sigma} \right), \end{aligned} \quad (20)$$

где $t_{\Delta}^a, t_{\Delta}^c, t_{\xi}^{ac}$ — интегралы перескока электрона между узлами *A*, узлами *C* и между НТ соответственно; μ — химический потенциал; U — энергия кулоновского взаимодействия электронов, находящихся на одном узле; a^+, a, c^+, c — операторы рождения и уничтожения электрона с координатами \mathbf{r}_j и спином σ на трубках *A* и *C* соответственно; символом Δ условно обозначено расстояние между соседними атомами углерода в соответствующих НТ; ξ — расстояние между соседними атомами на разных НТ (межслоевое расстояние).

Вектор поляризации ДУНТ можно представить в следующем виде:

$$\hat{\mathbf{D}} = \frac{e}{V} \sum_{j\sigma} (\mathbf{r}_j a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} + \mathbf{r}_j c_{j\sigma}^+ c_{j\sigma}). \quad (21)$$

Продельвая те же выкладки, что и описанные в предыдущей главе, получаем выражение для вектора плотности тока и тензора проводимости

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{j}} \equiv & \frac{ie}{V} \sum_{k\sigma} [2(\mathbf{v}^a a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + \mathbf{v}^c c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma}) \\ & + \mathbf{v}^{ac} (c_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + a_{k\sigma}^+ c_{k\sigma})], \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{\alpha\beta} = & \frac{i\pi}{kT} \frac{e^2}{V} \sum_{q,\lambda} \sum_{k,\sigma} [4v_{\alpha}^a(q)v_{\beta}^a(k) \langle\langle a_{q\lambda}^+ a_{q\lambda} | a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle\rangle \\
& + 4v_{\alpha}^c(q)v_{\beta}^c(k) \langle\langle c_{q\lambda}^+ c_{q\lambda} | c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} \rangle\rangle \\
& + 4v_{\alpha}^a(q)v_{\beta}^c(k) \langle\langle a_{q\lambda}^+ a_{q\lambda} | c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} \rangle\rangle \\
& + 4v_{\alpha}^c(q)v_{\beta}^a(k) \langle\langle c_{q\lambda}^+ c_{q\lambda} | a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle\rangle \\
& + v_{\alpha}^{ac}(q)v_{\beta}^{ac}(k) (\langle\langle c_{q\lambda}^+ a_{q\lambda} | c_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle\rangle + \langle\langle c_{q\lambda}^+ a_{q\lambda} | a_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} \rangle\rangle) \\
& + \langle\langle a_{q\lambda}^+ c_{q\lambda} | c_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle\rangle + \langle\langle a_{q\lambda}^+ c_{q\lambda} | a_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} \rangle\rangle) \\
& + 2v_{\alpha}^a(q)v_{\beta}^{ac}(k) (\langle\langle a_{q\lambda}^+ a_{q\lambda} | c_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle\rangle + \langle\langle a_{q\lambda}^+ a_{q\lambda} | a_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} \rangle\rangle) \\
& + 2v_{\alpha}^c(q)v_{\beta}^{ac}(k) (\langle\langle c_{q\lambda}^+ c_{q\lambda} | c_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle\rangle + \langle\langle c_{q\lambda}^+ c_{q\lambda} | a_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} \rangle\rangle) \\
& + 2v_{\alpha}^{ac}(q)v_{\beta}^a(k) (\langle\langle c_{q\lambda}^+ a_{q\lambda} | a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle\rangle + \langle\langle a_{q\lambda}^+ c_{q\lambda} | a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle\rangle) \\
& + 2v_{\alpha}^{ac}(q)v_{\beta}^c(k) (\langle\langle c_{q\lambda}^+ a_{q\lambda} | c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} \rangle\rangle + \langle\langle a_{q\lambda}^+ c_{q\lambda} | c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} \rangle\rangle)], \quad (23)
\end{aligned}$$

где введены следующие обозначения для скоростей электрона:

$$\mathbf{v}^a = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon^a(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}, \quad \mathbf{v}^c = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon^c(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}, \quad \mathbf{v}^{ac} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon^{ac}(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \quad (24)$$

Двойными треугольными скобками в формуле (23) обозначены Фурье-образы двухчастичных ФГ. Таким образом, задача расчета тензора проводимости свелась к нахождению двухчастичных функций Грина. Чтобы найти эти функции, используется процедура, описанная в предыдущем разделе. Получается система линейных алгебраических уравнений, которую можно легко разрешить относительно ФГ. Последние имеют следующий общий вид:

$$F_s = \frac{i}{2\pi} \left[\frac{A_s}{E} + \frac{B_s}{E - E_1} + \frac{C_s}{E + E_1} \right], \quad (25)$$

где $E_1 = \sqrt{E_0^2 + 4(\varepsilon^{ac})^2}$ — полюс ФГ.

$$E_0 = -2\Delta\varepsilon - \Delta\mu + U\Delta n,$$

$$n = n^a + n^c = \langle a_{j\lambda}^+ a_{j\lambda} \rangle \langle c_{j\lambda}^+ c_{j\lambda} \rangle,$$

$$\Delta n = n^a - n^c, \quad \Delta\mu = \mu^a - \mu^c, \quad \Delta\varepsilon = \varepsilon^a - \varepsilon^c.$$

Спектральные интенсивности ФГ находятся из соотношения

$$\begin{aligned}
I(E) = & \frac{1}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) + 1} \\
& \times [A_s \delta(E) + B_s \delta(E - E_1) + C_s \delta(E + E_1)]. \quad (26)
\end{aligned}$$

Используя выражение (26) и применяя обратное преобразование Фурье, аналогично случаю ОУНТ можно выразить все ФГ через одну из них. И в итоге получаем

$$A_{11} = A_{21} = A_{31} = A_{41} = A_{12} = A_{22} = A_{32} = A_{42}$$

$$= A_{13} = A_{23} = A_{14} = A_{24} = 0,$$

$$A_{34} = A_{43} = A_{33} + \frac{E_1 n^{ac}}{\varepsilon^{ac}} \frac{\text{ch}\left(\frac{E_1}{k_B T}\right) + 1}{\text{sh}\left(\frac{E_1}{k_B T}\right)},$$

$$A_{33} = 2 \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\tilde{E}_1^a}{k_B T}\right) + 1} - \frac{1}{\exp\left(\frac{\tilde{E}_2^a}{k_B T}\right) + 1} \right)$$

$$\times \frac{\text{ch}\left(\frac{2\varepsilon^a}{k_B T}\right) + 1}{\text{sh}\left(\frac{2|\varepsilon^a|}{k_B T}\right)},$$

$$A_{44} = 2 \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\tilde{E}_1^c}{k_B T}\right) + 1} - \frac{1}{\exp\left(\frac{\tilde{E}_2^c}{k_B T}\right) + 1} \right)$$

$$\times \frac{\text{ch}\left(\frac{2\varepsilon^c}{k_B T}\right) + 1}{\text{sh}\left(\frac{2|\varepsilon^c|}{k_B T}\right)}, \quad (27)$$

где $\tilde{E}_{1,2}^{a,c} = -\mu^{a,c} + Un^{a,c} \pm |\varepsilon^{a,c}|$.

Таким образом, выражение для тензора проводимости приобретает окончательный вид

$$\begin{aligned}
\sigma_{\alpha\beta} = & \frac{i\pi}{k_B T} \frac{e^2}{V} \sum_{q,\lambda} \sum_{k,\sigma} \left[v_{\alpha}^a(q)v_{\beta}^a(k) A_{33} \right. \\
& + v_{\alpha}^c(q)v_{\beta}^c(k) A_{44} + (v_{\alpha}^a(q)v_{\beta}^c(k) + v_{\alpha}^c(q)v_{\beta}^a(k)) \\
& \left. \times \left(A_{33} + \frac{E_1 n^{ac}}{\varepsilon^{ac}} \frac{\text{ch}\left(\frac{E_1}{k_B T}\right) + 1}{\text{sh}\left(\frac{E_1}{k_B T}\right)} \right) \right]. \quad (28)
\end{aligned}$$

Видно, что итоговая проводимость складывается из перескоков электронов вдоль каждой УНТ и перескоками между слоями ДУНТ. Таким образом, задача исследования ДУНТ свелась к нахождению ФГ ОУНТ, которые были получены выше.

Величины n^a, n^c, n^{ac} также находятся из решений уравнений движения одночастичных ФГ описанным выше способом

$$n^{ac} = n^{ca}$$

$$= -\frac{\varepsilon^{ac}}{E_1} \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{E_2}{k_B T}\right) + 1} - \frac{1}{\exp\left(\frac{E_3}{k_B T}\right) + 1} \right], \quad (29)$$

где $E_{2,3} = -\varepsilon^a - \varepsilon^c - \frac{1}{2}(\mu^a + \mu^c) + \frac{1}{2}Un \pm \frac{1}{2}E_1$.

Чтобы провести расчет величины проводимости, необходимо сделать еще одно приближение. Считаем, что если перескок электронов между соседними атомами наиболее вероятен, то можно учитывать только такие процессы. В этом случае в ДУНТ наблюдается два типа переходов между слоями трубки: перпендикулярный и диагональный (рис. 1).

Дисперсионные уравнения $\varepsilon(\mathbf{k})$ трубок А и С выражаются хорошо известными формулами зонной структуры НТ типа „arm-chair“ (16). Аналогичные дисперсионные соотношения ε^{ac} перехода между слоями для случая АВАВ структуры ДУНТ имеют вид

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^{ac} &= \gamma_1 \{d^{ik_z d} + e^{-ik_z d}\} = 2\gamma_1 \cos(k_z d), \\ \varepsilon_2^{ac} &= 4\gamma_2 \cos(k_z d) \\ &\times \left\{ 2 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a_0}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a_0}{2}\right) + \cos(k_y a_0) \right\}, \end{aligned} \quad (30)$$

Межплоскостное расстояние d внутри ДУНТ должно примерно составлять величину 0.34 nm [3–6]. Исходя из этих соображений, а также результатов исследований взаимодействий между слоями ДУНТ [22], можно легко определить, что разница номеров труб (внутренней и внешней) должна составлять

$$N_c - N_a = \frac{2\pi d}{3a_0} \approx 5.$$

Для серии ДУНТ „arm-chair“ типа от (3,3)@(8,8) до (15,15)@(20,20) использовались следующие значения параметров: $\mu^a = 0$ eV, $\mu^c = 1$ eV, $U = 10$ eV, $\gamma_0 = 1.4$ eV, $\gamma_1 = 0.6$ eV, $\gamma_2 = 0.1$ eV. Кроме того, для простоты рассмотрена изотропная продольная проводимость, которая легко получается, если положить $k_z = 0$.

Результаты исследования изотропной продольной проводимости от температуры образца изучаемых трубок представлены на рис. 2. Из графиков видно, что зависимость $\sigma(T)$ для всех рассмотренных ДУНТ имеет характерное поведение, присущее проводникам, другими словами, их проводимость монотонно уменьшается с увеличением температуры. Следует отметить, что этот результат был ожидаем, так как отдельно каждый из слоев ДУНТ обладает именно металлической проводимостью. Однако было обнаружено отклонение зависимости от монотонного вида (рис. 2). Как видно из рисунка, в области температур от 30 до 60 К происходит увеличение пологости кривой проводимости, а в случае некоторых из труб даже образуется плато.

Подобное поведение кривой проводимости можно объяснить более сложным зонным строением ДУНТ по сравнению с ОУНТ, нефермиевским характером распределения электронов в зоне Бриллюэна. В ОУНТ электроны, находящиеся на π -орбиталях, могут переходить в зону проводимости на краю зоны Бриллюэна. Наличие второй НТ приводит к созданию более сложной зоны

Бриллюэна: появляются частично заполненные подзоны, соответствующие отдельным ОУНТ. Переходы электронов из валентной зоны одной НТ в зону проводимости при изменении температуры образца создают дырочные состояния в валентной зоне, которые могут быть заполнены переходами электронов из валентной зоны второй трубки. Последние могут создавать дырочные состояния в собственной валентной зоне и определять полупроводниковые свойства — наличие фазовый переход типа „проводник–полупроводник“. Очевидно, чем больше проводимость данной трубки, тем эффективнее проявляется данный переход. Это хорошо продемонстрировали кривые проводимости на рис. 2. С увеличением диаметра ДУНТ плато на кривой становится более выраженным.

При увеличении диаметра трубки наблюдается заметный рост проводимости ДУНТ в отличие от случая ОУНТ, когда изменения проводимости с увеличением номера трубки порядка кванта проводимости $4e^2/h$.

4. Заключение

Сформулируем основные полученные результаты и выводы.

1) Полученные кривые проводимости подтверждают возможность превращения двух проводящих нанотрубок типа „arm-chair“ в полупроводниковую двухслойную УНТ, о чем говорилось в сообщении ученых Католического Университета Лувена в Бельгии, которые обнаружили наличие фазового перехода „металл–полупроводник“ при исследовании трубки (5,5)@(10,10) при некоторых из конфигураций взаимного расположения слоев.

2) Преимуществом метода исследования, описанного в настоящей работе, является его простота трансформации при необходимости расчета какой-либо другой трубчатой, слоистой структуры. Также окончательная формула получена методом функций Грина в одноэлектронном приближении без применения теории возмущений, т. е. диаграммной техники.

3) Учет возможных коллективных эффектов, например, электрон-фононного взаимодействия, может привести к более ярко выраженному фазовому переходу „проводник–полупроводник“ и является предметом дальнейшего исследования.

Список литературы

- [1] S. Iijima. Nature **354**, 56 (1991).
- [2] З.Я. Косаковская, Л.А. Чернозатонский, Е.А. Федоров. Письма в ЖЭТФ **56**, 26 (1992).
- [3] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. Science of fullerenes and carbon nanotubes. Acad. Press, N.Y. etc. (1996). 965 p.
- [4] А.Л. Ивановский. Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. Екатеринбург (1999). 176 с.

- [5] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов. УФН **165**, 752 (1997).
- [6] А.В. Елецкий. УФН **170**, 113 (2000).
- [7] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch. Carbon nanotubes. Basic concepts and physical properties. Wiley-VCH Verlag, Berlin (2003). 218 p.
- [8] R.A. Jishi, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Phys. Rev. B **48**, 11 385 (1993).
- [9] L.X. Benedict, V.C. Crespi, S.G. Louie, M.L. Cohen. Phys. Rev. B **52**, 14 935 (1995).
- [10] П.М. Островский. Письма в ЖЭТФ **72**, 600 (2000).
- [11] J. Gonzalez. Phys. Rev. B **88**, 076 403 (2002).
- [12] Ю.А. Изюмов, М.И. Кацнельсон, Ю.Н. Скрябин. Магнетизм коллективизированных электронов. Физ.-мат. лит., М. (1994).
- [13] Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин. Статистическая механика магнитоупорядоченных систем. Гл. ред. физ.-мат. лит., М. (1987).
- [14] С.В. Тябликов. Методы квантовой теории магнетизма, Наука, М. (1975). 528 с.
- [15] А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков, И.Е. Дзялошинский. Методы квантовой теории поля в статистической физике. Добросвет, М. (1998). 514 с.
- [16] Ю.Р. Закис. Л.Н. Канторович, Е.А. Котомин, В.Н. Кузовков, И.А. Тале, А.Л. Шлюгер. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами. Зинатне, Рига (1991). 382 с.
- [17] Г.С. Иванченко, Н.Г. Лебедев. В кн.: Пятая Всероссийская молодежная конф. по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Изд-во СПбГПУ, СПб (2003). С. 90.
- [18] Г.С. Иванченко. В кн.: VIII Межвузовская конф. студентов и молодых ученых г. Волгограда и Волгоградской области. ВолГУ, Волгоград (2004). С. 15.
- [19] Г.С. Иванченко, Н.Г. Лебедев. В кн.: 3-я Междунар. конф. „Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология“. МГУ, М. (2004). С. 112.
- [20] Г.С. Иванченко, Н.Г. Лебедев. В кн.: Всероссийская. конф. „Химия твердого тела и функциональные материалы“. УрО РАН, Екатеринбург (2004). С. 159.
- [21] G.S. Ivanchenko, N.G. Lebedev, I.V. Zaporotskova. In: Abstracts of 7th Biennial Int. Workshop „Fullerenes and Atomic clusters“. Ioffe Physicotechnical Institute, St. Petersburg (2005). P. 66.
- [22] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов, А.В. Беликов. ФТТ **45**, 1333 (2003).