

Электронная структура графитовых нанотрубок

© С.М. Дунаевский, М.Н. Розова, Н.А. Кленкова

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук, 188350 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 10 октября 1996 г.)

Методом рекурсий выполнен расчет плотности электронных состояний $n(E)$ углерода в алмазе, графите, фуллерене C_{60} и графитовых нанотрубках различной структуры и диаметра. Расчетные зависимости $n(E)$ для алмаза, графита и фуллерена сравниваются с экспериментальными данными. Обсуждаются особенности в распределении плотности электронных состояний $n(E)$ в графитовых нанотрубках.

1. В последнее время большой интерес исследователей привлекают графитовые нанотрубки [1–5]. Этот интерес во многом обусловлен предсказываемыми в ряде теоретических работ [2–4] необычными электронными свойствами трубки. Так, согласно [1–3], графитовые трубки со структурой типа "arm-chair" являются металлическими, а трубки со структурой типа "zigzag" — полупроводниковыми [2,3], последние могут проявлять металлические свойства лишь при определенных условиях, накладываемых на геометрическое строение этих трубок [2,4]. Одни полагают [2,3], что таким условием является хиральность трубок, другие считают [4], что это перпендикулярность оси трубки направлению C–C-связи. Предсказываемые в [2–4] теоретические результаты подвергаются критике в работе [5], где исследовались спектры энергетических потерь электронов для отдельных углеродных нанотрубок. Из полученных в [5] результатов следует, что графитовые трубки не являются металлическими. Более того, авторы работы высказывают предположение о том, что электронная структура графитовых трубок подобна структуре графита. Цель настоящей работы — проверить это предположение.

2. Нами выполнен расчет плотности электронных состояний графитовых трубок различного диаметра, имеющих как структуру типа "zigzag", так и структуру типа "arm-chair". Для расчета использовался метод рекурсий (метод Хайдока–Хейне–Келли). Суть метода состоит в переходе от базиса ЛКАО к некоторому ортонормированному базису $[U_n]$, в котором матрица гамильтониана имеет трехдиагональный вид, а локальная плотность электронных состояний представляется в виде непрерывной дроби

$$n(E) = \pi^{-1} \text{Im} \left\{ \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{E - \dots - \frac{b_{n-1}^2}{E - a_{n-1}}}}} \right\}. \quad (1)$$

При построении плотности электронных состояний $n(E)$ необходимым этапом расчета является определение коэффициентов a_n, b_n , обеспечивающих ортогональность U_{n+1} к векторам U_n и U_{n-1} , для которых справедливы соотношения

$$a_n = \langle U_n | H | U_n \rangle, \quad b_n = \langle U_n | H | U_{n-1} \rangle. \quad (2)$$

В одноэлектронном приближении межатомные матричные элементы $H_{i\alpha, j\beta}$ выражаются через параметры Костера–Слэтера $V_{ss\sigma}, V_{sp\sigma}, V_{pp\sigma}, V_{sd\sigma}, V_{pd\sigma}$ и направляющие косинусы вектора, связывающего рассматриваемый атом с его ближайшим окружением. Численные значения универсальных параметров взаимодействия приведены в монографии [6]. В качестве диагональных матричных элементов используются значения энергетических уровней атомов. Более подробно детали метода изложены в работе одного из авторов [7].

Возможность применения метода рекурсий для анализа электронных состояний углеродных структур оценивалась нами на примере трех аллотропных модификаций углерода: алмаза, графита и фуллерена C_{60} . На рис. 1 рассчитанные нами плотности электронных состояний на атоме углерода $n(E)$ для алмаза, плоской гексагональной сетки графита и гистограммы плотности состояний для фуллерена C_{60} сопоставлены с рентгеновскими фотоэлектронными для алмаза [8] и рентгеновскими фотоэмиссионными спектрами для графита [9] и фуллерена [10]. Видно, что при выбранных параметрах расчета метод рекурсий позволяет правильно воспроизвести структуру валентной зоны всех рассматриваемых соединений: основные особенности $n(E)$, полученные в результате расчета, хорошо коррелируют с экспериментально наблюдаемыми особенностями в спектрах алмаза, графита и фуллерена (рис. 1). Метод позволяет получить не только качественное, но и количественное согласие с экспериментом. Так, для алмаза, согласно нашим расчетам, ширина валентной зоны составляет 22.35 eV, ширина запрещенной зоны $E_g = 4.88$ eV, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями 25 и 5 eV соответственно [8]. Для графита ширина валентной зоны получается равной 25 eV, что соответствует как экспериментальным данным [9], так и результатам других авторов [11]. Отсутствие запрещенной зоны в графите соответствует представлениям о графите как о полуметалле [5] и экспериментальным данным о высокой проводимости графита в направлении, параллельном его плоскостям. Несмотря на то что фуллерен C_{60} представляет собой слишком малую систему по сравнению с теми, в которых обычно рассчитывается плотность электронных состояний методом рекурсий ($N \geq 1000-10000$ атомов), и в этом случае метод рекурсий позволяет получить

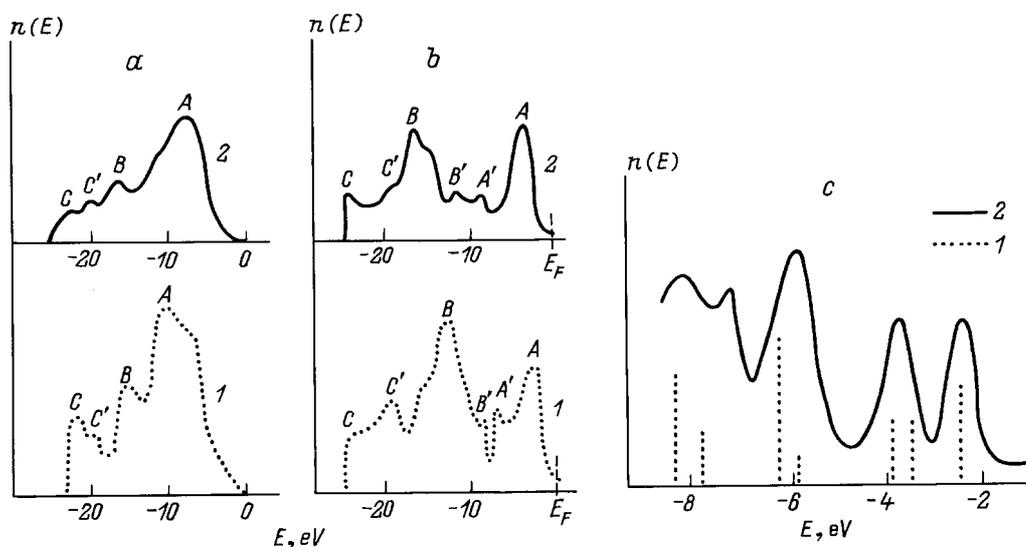


Рис. 1. Рассчитанные методом рекурсий (1) и полученные экспериментально (2) плотности электронных состояний в алмазе (а), графите (b) и фуллерене (с). Спектры совмещены по единой шкале: в алмазе по положению края валентной зоны, в графите — по положению уровня Ферми, в фуллерене — по положению первого пика в спектре.

данные о ширине "зоны" валентных состояний кластера C_{60} $\Delta E_v = 20.7$ eV и "зоны" запрещенных состояний $E_g = 1.0$ eV, согласующиеся как с результатами расчетов других авторов [12–15] $\Delta E_v = 19–23$ eV, $E_g = 1.5–2.2$ eV, так и с экспериментальными данными о ширине запрещенной зоны в решетке фуллерита ($E_g^{exp} = 1.5–1.9$ eV [13]). Таким образом, результаты проведенных расчетов показывают, что метод рекурсий с выбранными нами параметрами позволяет правильно описывать плотность электронных состояний в углеродных системах, имеющих как различную геометрическую структуру, так и различные размеры. Это дает нам основание применить метод рекурсий для анализа плотности электронных состояний графитовых нанотрубок.

3. Нами рассматривались два типа трубок: типа "zigzag" и типа "arm-chair" [2]. Ось Z считалась направленной по оси трубки, ось X — по радиусу, а ось Y — по касательной к окружности. Хиральность трубок не учитывалась, однако следует отметить, что структуры "zigzag" и "arm-chair" представляют собой два предельных случая хиральности с углом $\theta_{ch} = 0$ и 30° соответственно. Количество гексагонов, периодически расположенных вдоль окружности трубки, варьировалось нами от $m = 5$ до 80. Соответствующие различным m радиусы трубок представлены в таблице.

На рис. 2, a–e представлены рассчитанные нами полные и парциальные плотности электронных состояний в графитовых трубках различного диаметра и различной структуры. На этом же рисунке полученные результаты сопоставлены с соответствующими данными для плоской гексагональной сетки графита — графена. Как видно из рис. 2, a–d, парциальные плотности состояний как в трубках типа "zigzag", так и в трубках типа "arm-chair" подобны парциальным плотностям состояний в

решетке графена: s-состояния, как и в случае графена, имеют наибольшую плотность в низкоэнергетической части спектра в области энергий $-35–-25$ eV, в высокоэнергетической части спектра при энергиях $-2–+2$ eV; p_π -состояния, как и в графене, локализованы в основном в области энергий $-1.8–-2$ eV, а p_σ -состояния вносят основной вклад в областях энергий $-25–-15$ eV и $-3–+7$ eV. Следует отметить, что при общем подобии в распределении электронных плотностей в нанотрубках уменьшение радиусов трубок приводит к расширению областей локализации s-, p_π - и p_σ -состояний и появлению дополнительных особенностей в спектрах состояний — пиков плотностей состояний и плеч. Особенно ярко это выражено для трубок типа "zigzag" и "arm-chair" с числом гексагонов $m = 5$ вдоль окружности трубки и обусловлено, по всей вероятности, увеличением

Положение уровня Ферми E_F (eV) и плотность состояний $n(E_F)$ для графитовых трубок различной структуры (25 рекурсий)

Тип трубки	Количество гексагонов	R, Å	1/R, Å ⁻¹	E_F , eV	n, arb. units
"zigzag"	5	1.957	0.511	-9.356	0.551
"arm-chair"	5	3.390	0.295	-9.075	0.375
"zigzag"	10	3.914	0.255	-9.017	0.397
"arm-chair"	10	6.780	0.148	-8.983	0.350
"zigzag"	20	7.829	0.128	-8.975	0.339
"arm-chair"	20	13.560	0.074	-8.985	0.304
"zigzag"	40	15.658	0.064	-8.984	0.301
"arm-chair"	40	27.120	0.037	-8.971	0.288
"zigzag"	80	31.315	0.032	-8.962	0.306
"arm-chair"	80	54.240	0.018	-8.960	0.277
Графит				-8.931	0.171

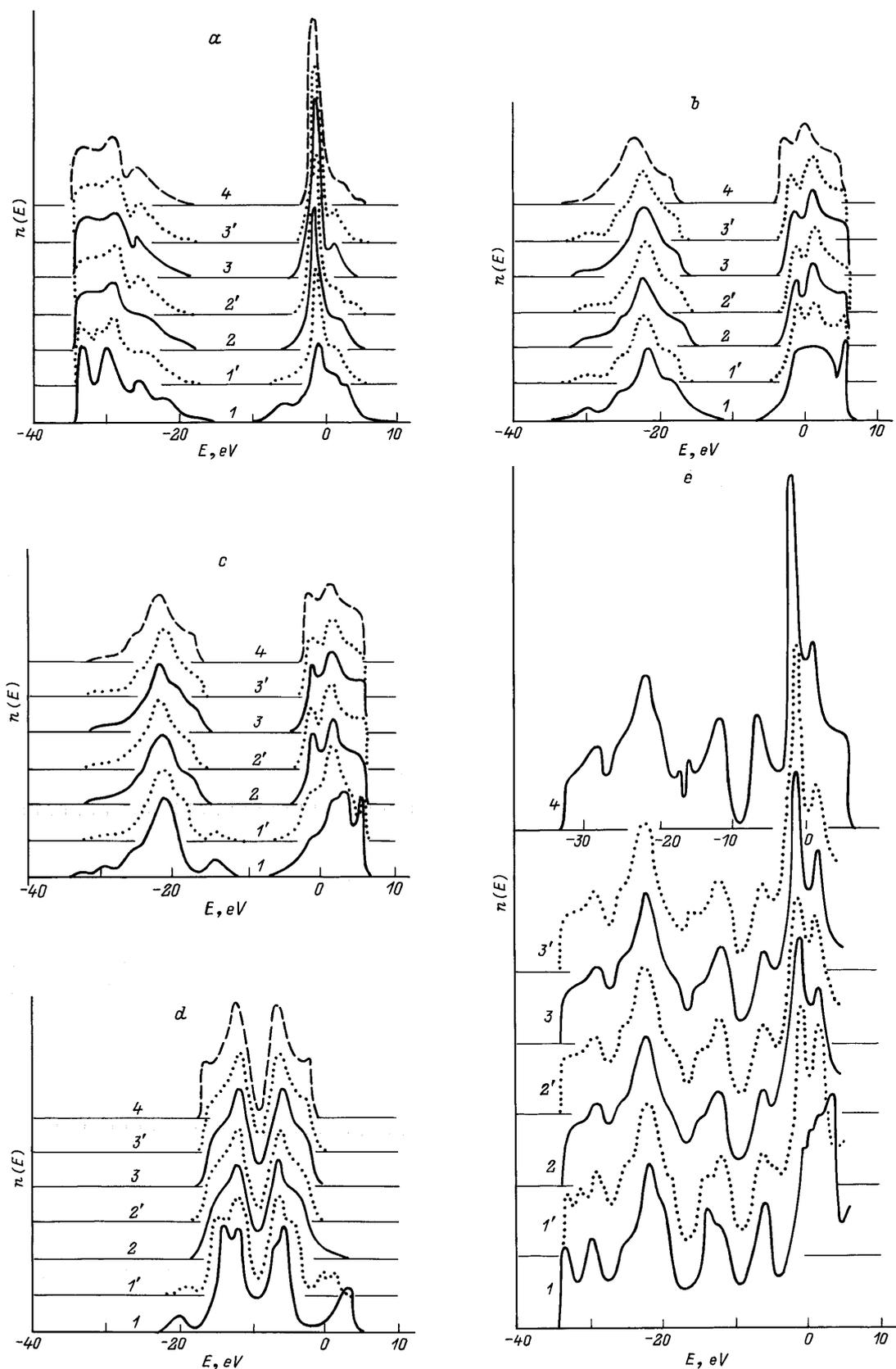


Рис. 2. Парциальные ($a-d$) плотности электронных состояний на атомах углерода в графитовых трубках типа "zigzag" (m) ($1-3$) и "arm-chair" (m') ($1'-3'$) и графите. a — вклад s -электронов, b — вклад $p_{\sigma\perp}$ -электронов (p_y в случае "zigzag", p_z в случае "arm-chair"), c — вклад $p_{\sigma\parallel}$ -электронов (p_z в случае "zigzag", p_y в случае "arm-chair"), d — вклад p_{π} -электронов. $m = m' = 5$ ($1, 1'$), 20 ($2, 2'$) и 80 ($3, 3'$); 4 — соответствует плоской гексагональной сетке графита.

перекрывания s -, p_π -, p_σ - состояний соседних атомов углерода с уменьшением радиуса кривизны за счет уменьшения длин C–C-связей.

Обращает на себя внимание также сходство парциальных плотностей состояний двух рассматриваемых типов трубок между собой. Так, из рис. 2, d видно, что при $m = 5$ максимумы $n(E)$, наблюдаемые для трубок типа "zigzag" при ≈ -2.0 и $\approx +3$ eV, проявляются и в случае трубки "arm-chair", но имеют меньшую величину и несколько смещены в направлении главных пиков плотности состояний для p_π -электронов, что обусловлено уменьшением кривизны трубки "arm-chair" по сравнению с трубкой "zigzag". То же самое наблюдается и для s - и p_π -парциальных плотностей (рис. 2, $a-c$). Компоненты p_σ (p_x и p_y), которые одинаковым образом (параллельно или перпендикулярно) ориентированы относительно направления C–C-связей (рис. 2, b, c), ведут себя подобным образом.

Подобие в распределении парциальных плотностей состояний приводит в итоге к подобию в распределении полных плотностей состояний для трубок типа "zigzag" и "arm-chair" (рис. 2, e). Поскольку рассматриваемые типы трубок, как уже отмечалось выше, соответствуют двум предельным случаям хиральности, полученный результат может рассматриваться как свидетельство независимости электронной структуры нанотрубок от хиральности, что соответствует выводам [4]. Таким образом, согласно нашим расчетам, плотность электронных состояний в графитовых нанотрубках при отсутствии внешних воздействий определяется не геометрическим строением трубки, а радиусом ее кривизны.

Сопоставление полной плотности электронных состояний для нанотрубок различного диаметра с полной плотностью электронных состояний для слоя графита показывает, что независимо от радиуса все графитовые трубки имеют графитоподобную электронную структуру с конечной плотностью электронных состояний $n(E_F)$ на уровне Ферми. Как следует из таблицы, свертывание графитовой плоскости в трубку приводит к понижению уровня Ферми и увеличению плотности состояний $n(E_F)$ по сравнению с $n(E_F)$ для графита. Это увеличение тем больше, чем меньше радиус трубки. Интересно, что при малых радиусах вплоть до $R = 7.289 \text{ \AA}$ плотность электронных состояний $n(E_F)$ обратно пропорциональна площади поперечного сечения трубки, а при больших значениях R пропорциональности не наблюдается, что может быть связано с проявлением двумерности рассматриваемых графитовых нанотрубок при $R > 7 \text{ \AA}$.

Таким образом, выполненный в данной работе методом рекурсивный расчет плотности электронных состояний графитовых нанотрубок различного диаметра и геометрической структуры показал, что 1) графитовые нанотрубки имеют графитоподобную электронную структуру (в соответствии с предположением [5]); 2) плотность электронных состояний в трубках в отсутствие внешних воздействий определяется лишь радиусом трубки, но не

ее геометрическим строением; 3) уменьшение радиуса трубки приводит к значительному возрастанию плотности электронных состояний на уровне Ферми.

Список литературы

- [1] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, C.T. White. Phys. Rev. Lett., **68**, 5, 631 (1992).
- [2] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. **B46**, 3, 1804 (1992).
- [3] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Appl. Phys. Lett. **60**, 18, 2204 (1992).
- [4] N. Hamada, S.I. Sawada, A. Oshiyama. Phys. Rev. Lett. **68**, 10, 1579 (1992).
- [5] L.A. Bursill, P.A. Stadelmann, J.L. Peng, S. Frawer. Phys. Rev. **B49**, 4, 2882 (1994).
- [6] W.A. Harrison. Electronic Structure and Properties of Solids / Ed. W.H. Freeman. San Francisco (1980).
- [7] С.М. Дунаевский, А.П. Савельев. ФТТ **31**, 1, 209 (1989).
- [8] С.В. Козырев, В.В. Роткин. ФТП **27**, 9, 1409 (1993).
- [9] A.M. Shikin, S.L. Molodtsov, G.V. Prudnikova, G. Laubschat, G. Kaindl, S. Gorovikov, V.K. Adamchuk. Phys. Rev. **B51**, 19, 13586 (1995).
- [10] A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, S.L. Molodtsov, G. Laubschat, G. Kaindl. Surf. Sci. **331–333**, 517 (1995).
- [11] J.H. Weaver, J.L. Martins, T. Komeda, Y. Chen. T.R. Ohno, G.H. Kroll, N. Troullier, R.E. Haufler, R.E. Smalley. Phys. Rev. Lett. **66**, 13, 174 (1991).
- [12] J. Guo, D.E. Ellis, D.J. Lam. Chem. Phys. Lett. **184**, 5/6, 418 (1991).
- [13] G.F. Bertsch, A. Bulgas, D. Tomanec, Y. Wang. Phys. Rev. Lett. **67**, 19, 2690 (1991).
- [14] S. Saito, A. Oshiyama. Phys. Rev. Lett. **66**, 20, 2637 (1991).
- [15] J. Ortis-Saavedra, F. Aguilera-Granja, J. Dorantes-Davila, J.L. Moran-Lopes. Solid State Commun. **85**, 9, 767 (1993).