

Оже- и эмиссионные спектры углеродных нанотрубок

© М.М. Бржезинская, Е.М. Байтингер, В.И. Кормилец

Челябинский государственный педагогический университет,
454080 Челябинск, Россия

E-mail: bmm@cspi.urfu.ac.ru

(Поступила в Редакцию 2 июля 1998 г.

В окончательной редакции 12 ноября 1998 г.)

Предпринята попытка расчета оже- и эмиссионных рентгеновских спектров углеродных нанотрубок, выполненного методом FP-LMTO. Расчетные спектры для нанотрубок сопоставлены как с аналогичными спектрами для монослоя графита, являющегося тест-объектом, так и с экспериментальными кривыми для графита. Сделан вывод о применимости оже-характеристического излучения к идентификации углеродных нанотрубок.

Синтез новых каркасных структур из углерода [1] стимулировал исследование их физико-химических свойств. В частности, углеродные нанотрубки демонстрируют необычную электропроводность [2], магнитные свойства [3] и др.

Предсказание эмиссионных характеристик нанотрубок очень важно для целей их диагностики, особенно в процессе синтеза, а также на последующих технологических стадиях. По этой причине в данном исследовании предпринята попытка вычисления оже-электронного и рентгеновского эмиссионного спектров углеродной нанотрубки малого диаметра.

Основу вычислений составляют расчеты энергетических зон и плотности состояний неэмпирическим методом. Сравнение полученных результатов производилось с результатами для тест-объекта, которым в данной работе выступал монослой графита, часто называемый графеновым листом.

1. Методика расчета

Основу нанотрубки представляет фрагмент графенового листа, скручиваемый в процессе синтеза определенным образом [4].

Два фактора, а именно диаметр и направление скручивания (иначе хиральность), определяют характер симметрии, которая описывает структуру углеродных трубок нанометрового размера и соответственно определяют их электронные свойства. Энергетическая щель в электронном спектре нанотрубки, если она существует, по расчетам [5] должна уменьшаться с увеличением диаметра трубки и достигать нуля, если диаметр трубки очень большой. В этом случае свойства трубки приближаются к свойствам графенового листа.

В данной работе представлены результаты расчета оже- и рентгеновских спектров (4,4) углеродной трубки нанометрового размера. Исследуемая трубка является зигзагообразной, а ее диаметр составляет 5.46Å. Количество гексагонов по периметру трубки равно 8. Ось z выбрана вдоль оси трубки, а ось x — по радиусу внутрь трубки.

Расчет энергетических зон нанотрубки выполнен самосогласованным методом линейных *muffin-tin* (MT) орбиталей с "полным" потенциалом, описанным в [6] (английская аббревиатура FP-LMTO). Метод основывается на теории функционала плотности и относится к разряду "первопринципных" методов. Обменно-корреляционный потенциал выбран в приближении локальной плотности (LDA) в форме Сеперли-Алдера [7] с параметризацией по Педью-Цунгеру [8].

Для того чтобы воспользоваться зонным методом расчета, фрагмент нанотрубки помещался в расширенную ячейку, высота которой z бралась равной периоду нанотрубки типа "зигзаг" ($3\sqrt{a_{\text{graph}}}$; $a_{\text{graph}} = 1.42 \text{ \AA}$). В плоскости (xy), перпендикулярной оси нанотрубки, форма расширенной ячейки выбиралась такой, чтобы соответствовать поворотной симметрии трубки. В частности, для структуры (4,4), в которой на окружности располагаются четыре звена (всего 16 атомов), был взят квадрат. Использование симметричных ячеек дает возможность проводить самосогласование и вычисление плотности состояний по более плотной сетке в k -пространстве. В нашем расчете самосогласование проводилось по 18 специальным точкам в 1/8-й части зоны Бриллюэна нанотрубки (4,4). Плотность состояний вычислялась методом тетраэдров по 325 точкам в 1/8-й части ЗБ (12 шагов вдоль оси z). Шаг по энергии при этом составлял $\Delta E = 0.002Ry = 0.027 \text{ eV}$.

Для вычисления зонных энергий максимальный орбитальный момент в MT-сферах брался равным 2, а при расчете структурных констант и волновых функций — 3. В межсферном пространстве расчет проводился для трех значений кинетической энергии: -0.7 ; -1.0 ; $-2.3 Ry$. Первая близка к середине валентной полосы нанотрубки (и графита), чего требует метод LMTO.

Расстояния между атомами углерода в нанотрубках были взяты такими же, как в графите, а именно 1.42Å. MT-сферы атомов углерода были взяты почти соприкасающимися, с радиусами $R_{\text{MT}} = 1.340 \text{ a.u.}$ С одними лишь атомами углерода заполнение объема ячейки (параметр которой был взят $a = 15.0 \text{ a.u.}$) сферами составляет $\sim 10\%$. Поэтому в ячейку введены еще несколько типов

пустых сфер различного МТ-радиуса. Самые большие пустые сферы были помещены в центре и в углах ячейки, а малые сферы — в промежутке между атомами углерода в стенках нанотрубки и в оставшихся между большими сферами пустотах снаружи от трубки. Таким образом, удалось довести заполнение ячейки сферами до 37.8%.

Предварительно были проведены расчеты зонной структуры графенового листа, являющегося в данном случае тест-объектом.

Интенсивность оже-спектра пропорциональна свертке валентных состояний (в углероде возможны только kvv -переходы), а также сечению оже-процесса, который при учете лишь кулоновского канала передачи взаимодействия внутри атома с остоной вакансией может быть представлен [9]

$$|M_{12fs}|^2 = |\langle 1, 2 | \mathbf{r} | f, s \rangle|^2 + |\langle 2, 1 | \mathbf{r} | f, s \rangle|^2 - \text{Re}(\langle 1, 2 | \mathbf{r} | f, s \rangle \langle 2, 1 | \mathbf{r} | f, s \rangle). \quad (1)$$

Здесь 1, 2, f и s — символическое обозначение волновых функций двух возбужденных электронов в валентной зоне (1 и 2), а также электрона в конечном состоянии f и остоного электрона s .

В приведенных нами расчетах сечения оже-процесса для разных групп валентных электронов, согласно (1), выбраны следующим образом [10]:

$$|M_{pp}|^2 = 1, \quad |M_{ps}|^2 = 0.5, \quad |M_{ss}|^2 = 0.8. \quad (2)$$

В (2) индексы p и s как обычно означают две группы валентных волновых функций у атома углерода. Параметры (2) оставались неизменными как для вычисления оже-спектра тест-объекта, так и нанотрубки.

Интегральный оже-спектр вычислен

$$I(E) = |M_{ss}|^2(N_s * N_s) + 2|M_{sp}|^2(N_s * N_p) + |M_{pp}|^2(N_p * N_p), \quad (3)$$

где N_s и N_p — парциальные плотности s и p состояний, * — означает операцию свертки.

Последнее слагаемое для удобства анализа разделено еще на две составляющие, включающие отдельно π -компоненту и оставшиеся p -функции.

С учетом оптических правил отбора и поляризации характеристического излучения эмиссионный спектр определяется лишь парциальной плотностью p -состояний в валентной зоне. Вероятность выхода фотонов (которая для углерода, кстати, почти в 100 раз меньше, чем вероятность оже-процесса (1)) не меняет формы эмиссионной полосы, простирающейся в интервале длин волн 4.3–4.7 nm. Вследствие этого распределение интенсивности в эмиссионном спектре отождествлялось нами с аналогичным распределением $N_p(E)$. Предполагалось при этом, что прибор, анализирующий излучение, собирает лучи, вышедшие из образца не только перпендикулярно графеновому листу или трубке, но скользящие вдоль них.

2. Описание результатов

На рис. 1 и 2 представлены основные результаты проведенных расчетов. Для лучшего восприятия на рис. 1 приведены свертки парциальных плотностей состояний, умноженные на коэффициенты (2) для тест-объекта (внизу) и тубулена (вверху). Видно, что в обоих случаях формирование интегрального оже-спектра обусловлено лишь самосверткой N_p состояний в валентной зоне как графенового листа, так и тубулена. Вклад перекрестных $N_p * N_s$ состояний определяет особенности вблизи края оже-спектра, а самосвертки $N_\pi * N_\pi$ и $N_s * N_s$ почти никак не влияют на форму спектра. Кроме того, нами замечено, что вклад π -электронов в опытном спектре монослоя графита еще меньше, чем предсказывает расчет. Связано это, скорее всего, с тем, что в плоских структурах (и, вероятно, в тубуленах тоже) на атом приходится один (или даже менее) π -электрон.

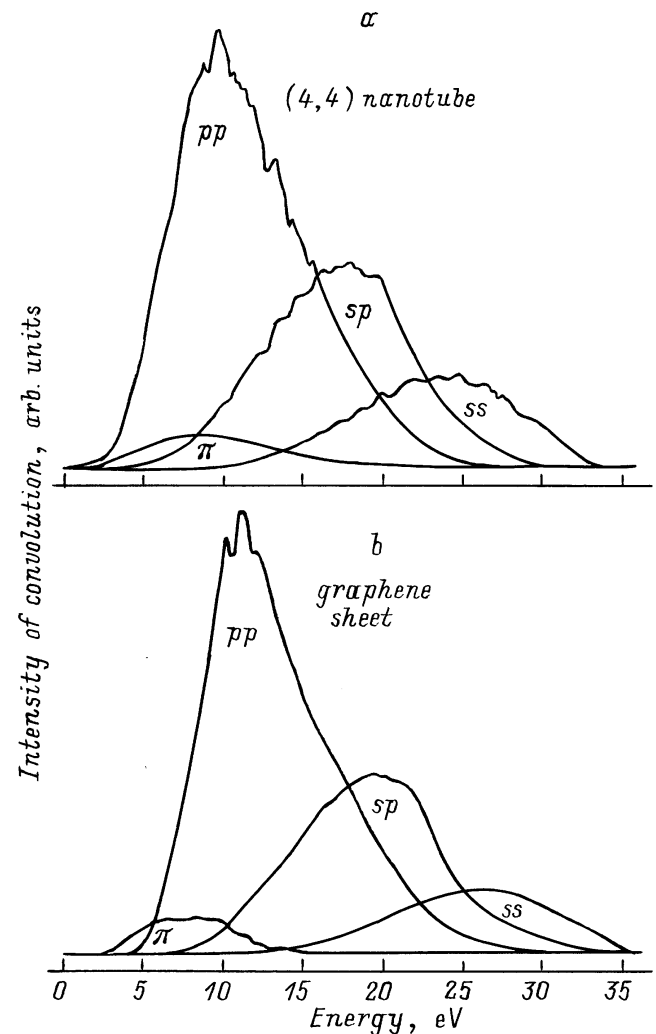


Рис. 1. Обращенные оже-спектры (4,4) нанотрубки (а) и графенового листа (б).

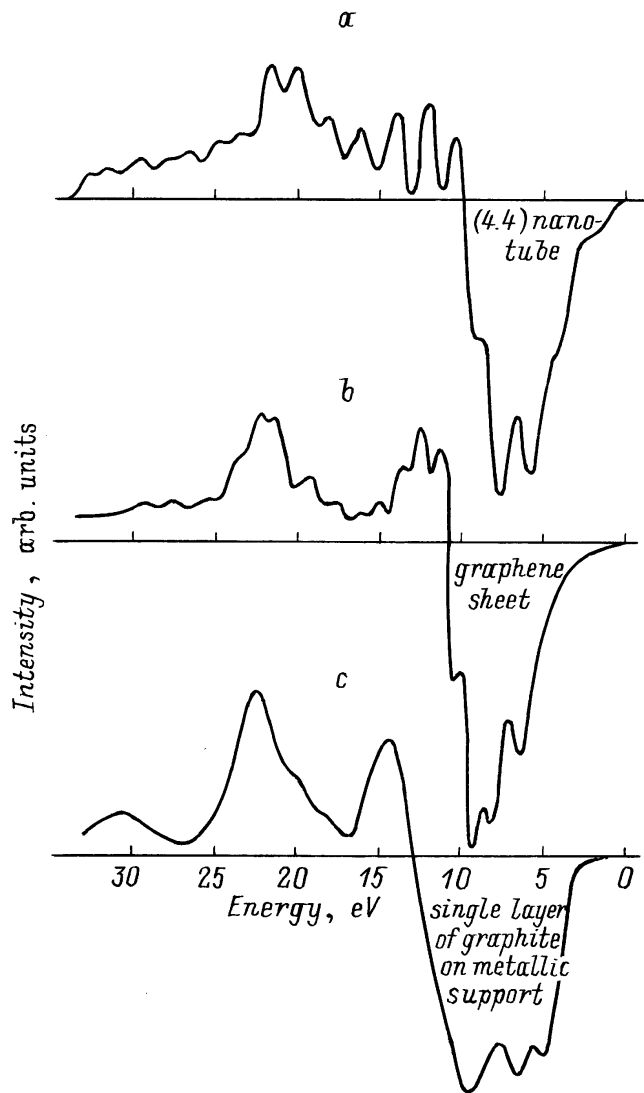


Рис. 2. Расчетные (*a, b*) и экспериментальный (*c*) оже-спектры (4,4) нанотрубки (*a*) и графенового листа (*b, c*).

Интегральная $N_p * N_p$ самосвертка у тубулена очень похожа на аналогичную для графенового листа: имеется расщепление центрального максимума и затем плавное спадение в области больших энергий связи.

Для сопоставления с экспериментом интегральные спектры удобно продифференцировать (рис. 2). Результат дифференцирования данных, приведенных на рис. 1, представлен вместе с взятым из литературы спектром монослоя графита на иридии [11] на рис. 2. Заметим, что для лучшего сопоставления с опытным спектром шкала энергий связи повернута в противоположном по сравнению с рис. 1 направлении. Таким образом, отрицательный большой выброс в дифференциальных спектрах обусловлен областью крутого подъема функции $N_p * N_p$ и вкладом π -состояний ($N_\pi * N_\pi$). В этой части спектра следует признать совпадение расчетных и экспериментальных результатов на тест-объекте хорошим.

Это придает уверенности в объективности оже-спектра тубулена, опытные результаты для которого нами в литературе не обнаружены.

Для тест-объекта неплохим является также соответствие опыта и расчета для области больших энергий связи. Два положительных максимума при ~ 15 и 22 eV воспроизводятся в расчетах. Как обычно, расчетные спектры содержат еще и тонкую структуру (например, видно, расщепление максимума при энергии связи 15 eV), которая не проявляется на опыте, возможно, из-за экспериментальных трудностей. По этой причине не все из особенностей спектра тубулена проявятся на опыте. Выделим основные: расщепление большого отрицательного экстремума, а также положительного при энергии связи 22 – 23 eV.

На рис. 3, *a* представлен рентгеновский эмиссионный спектр тубулена, который для простоты идентификации сопоставлен не только с таковым, полученным для тест-объекта (рис. 3, *b*), но также и с экспериментальным спектром для пирографита (рис. 3, *c*), взятым из литературы. Как видно из рис. 3, заметно незначительное отличие расчетной кривой, полученной нами для тест-объекта, и экспериментальной кривой. Однако на расчетной кривой хорошо просматривается наличие

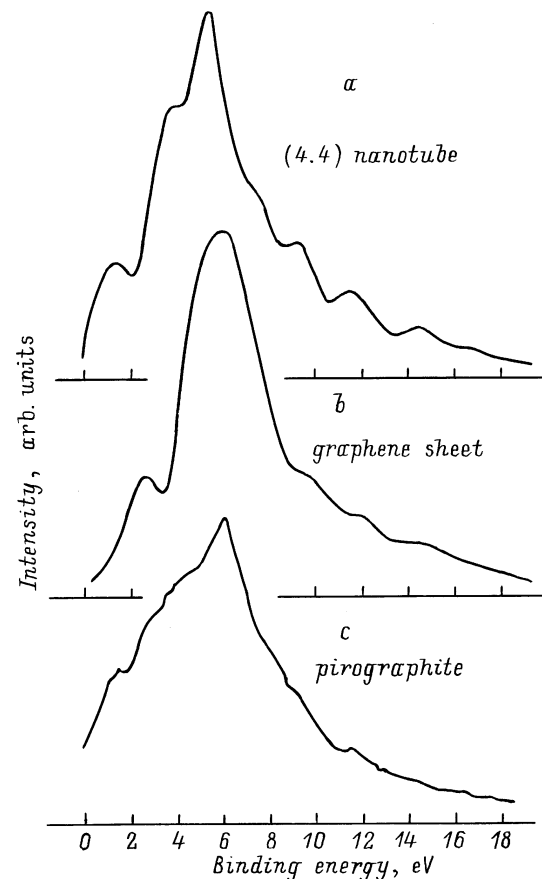


Рис. 3. Расчетные (*a, b*) и экспериментальный (*c*) эмиссионные спектры (4,4) нанотрубки (*a*), графенового листа (*b*) и пирографита (*c*).

экстремума при 2.5 eV, явное присутствие которого на экспериментальной кривой не наблюдается. Эмиссионный спектр тубулена идентичен экспериментальной кривой для графита. Характерной особенностью всех трех представленных на рис. 3 спектров является плавное их совпадение в области больших энергий связи.

Расчетные спектры, обусловленные валентными состояниями углеродных нанотрубок, в первом приближении сходны со спектрами графита. По этой причине главным при проведении опыта является изучение некоторых особенностей, которые могут отличать результаты, полученные на трубках и графите. В статье приведены расчетные данные для зигзагообразной нанотрубки малого диаметра, которые показывают, что спектроскопические методы (оже-спектры и характеристическое излучение) могут быть использованы для идентификации нанотрубки.

Список литературы

- [1] S. Iijima. *Nature (London)* **354**, 56 (1991).
- [2] Y. Nakayama, S. Akita, Y. Shimada. *Jpn. J. Appl. Phys.* **P234**, 1A, L10 (1995).
- [3] S.N. Song, X.K. Wang, R.P.H. Chang, J.B. Ketterson. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 5, 697 (1994).
- [4] J.W. Mintmire, C.T. White. *Carbon* **33**, 7, 893 (1995).
- [5] R.A. Jishi, D. Inomata, K. Nakao, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. *J. Phys. Soc. Jap.* **63**, 6, 2252 (1994).
- [6] K.H. Weyrich. *Phys. Rev.* **B37**, 17, 10 269 (1988).
- [7] D.M. Ceperley, B.J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 7, 566 (1980).
- [8] J.P. Perdeu, A. Zunger. *Phys. Rev.* **B23**, 10, 5048 (1981).
- [9] Ю.Н. Кучеренко, В.Т. Алёшин. *ФММ* **63**, 1, 4 (1982).
- [10] J.E. Houston, J.W. Rogers, R.R. Rye. *Phys. Rev.* **B34**, 2, 1215 (1986).
- [11] Е.М. Байтингер, Н.Р. Галль, С.А. Орлов, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *Изв. вузов* **10**, 84 (1997).