

01;05

Изменение электронного спектра углеродной нанотрубки при упругой деформации и относительном сдвиге атомных подрешеток

© M.J. Majid,¹ С.С. Савинский²

¹ University of Basrah / IRAQ-Basrah

² Удмуртский государственный университет,

Ижевск, Россия

e-mail: savinsky@uni.udm.ru

(Поступило в Редакцию 5 июля 2011 г.)

Теоретически исследован энергетический спектр π -электронов однослойной углеродной нанотрубки в зависимости от величины упругой деформации, представляющей собой одноосное растяжение–сжатие либо кручение трубки. Исследовано изменение энергетического спектра при атомной реконструкции нанотрубки. Приведены численные данные по ширине энергетической щели в спектре углеродной нанотрубки в зависимости от типов деформации.

В работе рассмотрена возможность изменения электронного спектра углеродной нанотрубки при упругой деформации и относительном сдвиге атомных подрешеток (реконструкции). Причиной изменения электронного спектра углеродной нанотрубки в рассматриваемых ситуациях является нарушение ближнего атомного порядка. Углеродная нанотрубка является квазиодномерной структурой. Общая проблема трансформации электронного спектра при упругой деформации структур, обладающих трансляционной симметрией, рассмотрена в [1].

Геометрически углеродную нанотрубку можно представить как результат сворачивания атомной полосы на графитовой плоскости — графене с последующим „склеиванием“ противоположных сторон полосы. Как показано в работе [2], в зонной структуре графена отсутствует запрещенная зона, причем в точках соприкосновения валентной зоны и зоны проводимости энергетический спектр электронов и дырок линейен. Условие периодичности волновой функции электрона в поперечном направлении графеновой полосы приводит к квантованию поперечной компоненты волнового вектора, в результате в зонной структуре полосы образуется энергетическая щель, которая наследуется углеродной нанотрубкой. Деформированную нанотрубку геометрически можно представить как результат деформирования полосы и последующую „склеивку“ полосы в углеродную нанотрубку. В данной постановке решалась задача о трансформации электронного спектра нанотрубки при упругой деформации [3] с использованием приближения сильной связи. Обсуждение возникающих проблем в случае более общих деформаций приведено в [4]. Авторами в дополнении к [3] рассматриваются упругая деформация и атомная реконструкция углеродной нанотрубки с позиций геометрического преобразования координат атомов, составляющих элементарную ячейку, и изменения параметров операторов винтовых поворотов, определяющих симметрию нанотрубки. Это позволяет решать задачу преобразования энергетического спектра

при упругой деформации нанотрубки с позиций изменения симметрии.

Обсудим вопросы атомного геометрического строения углеродной нанотрубки при сворачивании графитовой плоскости в углеродную нанотрубку. Для этого на плоскости выберем вектор \mathbf{C} (см. рис. 1), определяемый через базисные векторы \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 решетки, $\mathbf{C} = i_1\mathbf{a}_1 + i_2\mathbf{a}_2$. Целые числа (i_1, i_2) определяют индексы хиральности углеродной нанотрубки, с помощью которых нетрудно получить формулы для вычисления радиуса трубки и угла хиральности (угол между векторами \mathbf{C} и \mathbf{a}_1). Вектор \mathbf{C} соединяет два узла, которые совмещаются при сворачивании плоскости. Выбор системы координат (x', z') на рис. 1 соответствует ориентации графенового листа относительно координатных осей типа „зигзаг“, система координат (x, z) на рисунке соответствует произвольной ориентации координатных осей относительно графенового листа, θ — угол хиральности, значению $\theta = \pi/6$ соответствует случай ориентации типа „кресло“.

Рассматриваемая процедура сворачивания приводит к отождествлению точек на противоположных сторонах полосы, отстоящих друг от друга на вектор \mathbf{C} , края полосы являются параллельные линии, проходящие

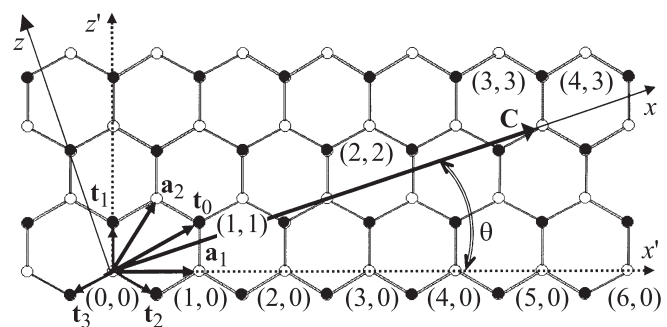


Рис. 1. Выбор базисных векторов и атомной полосы на графитовой плоскости для построения углеродной нанотрубки.

через концы вектора \mathbf{C} , перпендикулярные к этому вектору. В результате сворачивания полосы образуется цилиндрическая поверхность, на которой базисные векторы трансляции \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 переходят в винтовые повороты $S_1(\Delta\varphi_1, \Delta z_1)$ и $S_2(\Delta\varphi_2, \Delta z_2)$ на цилиндрической поверхности радиуса $R = \frac{|\mathbf{C}|}{2\pi}$, $(\Delta\varphi_1, \Delta z_1)$ и $(\Delta\varphi_2, \Delta z_2)$ — параметры операторов винтовых поворотов, которые могут быть определены геометрически (см. рис. 1),

$$\Delta\varphi_1 = \sqrt{3}a_0 \cos \theta / R, \quad \Delta\varphi_2 = \sqrt{3}a_0 \cos \left(\frac{\pi}{3} - \theta \right) / R,$$

$$\Delta z_1 = -\sqrt{3}a_0 \sin \theta, \quad \Delta z_2 = \sqrt{3}a_0 \sin \left(\frac{\pi}{3} - \theta \right). \quad (1)$$

Правила действия винтовых поворотов определяются следующим образом: винтовой поворот $S(\Delta\varphi, \Delta z)$ преобразует цилиндрические координаты произвольной точки на поверхности трубки $(\varphi, z, R) \rightarrow (\varphi + \Delta\varphi, z + \Delta z, R)$. Атомную структуру углеродной нанотрубки можно представить как результат действий операторов винтовых поворотов $S_1^j(\Delta\varphi_1, \Delta z_1) S_2^n(\Delta\varphi_2, \Delta z_2)$, где j и n — любые целые числа на элементарную ячейку углеродной нанотрубки. Для значений чисел j и n , равных индексам хиральности нанотрубки, $S_1^{i_1}(\Delta\varphi_1, \Delta z_1) S_2^{i_2}(\Delta\varphi_2, \Delta z_2) = 1$, отсюда следует: параметры операторов винтовых поворотов (1) удовлетворяют дополнительному условию

$$i_1 \Delta\varphi_1 + i_2 \Delta\varphi_2 = 2\pi, \quad i_1 \Delta z_1 + i_2 \Delta z_2 = 0. \quad (2)$$

В элементарной ячейке углеродной нанотрубки имеется два атома, действие операторов винтовых поворотов приводит к формированию атомной структуры углеродной нанотрубки, которая представляет две сдвинутые друг относительно друга по поверхности цилиндра атомные подрешетки A и B (см. рис. 2).

В используемом нами приближении сильной связи для углеродных нанотрубок необходимо знать матричные элементы оператора Гамильтона, определяющие амплитуды перехода электрона между ближайшими атомами и рассчитываемые через волновые функции π -электронов атомных соседей. В литературе для углеродных систем используются параметрические степенные и экспоненциальные функции для определения зависимости матричных элементов $\beta(|\mathbf{r}_{12}|)$ от расстояний между атомами, где \mathbf{r}_{12} — радиус-вектор, соединяющий атомы с условными номерами 1 и 2. Используем параметрические функции для матричных элементов оператора Гамильтона π -электронов из работы [5]

$$\beta(|r_{1,2}|) = \beta \exp(-3.37(|r_{1,2}|/a_0 - 1)),$$

где энергетический параметр $\beta = 2.7 \text{ eV}$, a_0 — равновесный параметр. Другие варианты выбора параметрических матричных элементов для углеродных нанотрубок приведены в [6].

При деформации углеродной нанотрубки в случае малых смещений атомов от равновесного положения легко получить следующую формулу:

$$\beta(|\mathbf{r}_{12} + \xi_2 - \xi_1|) = \beta(|r_{12}|) + \beta'(|r_{12}|) \mathbf{n}_{12}(\xi_2 - \xi_1), \quad (3)$$

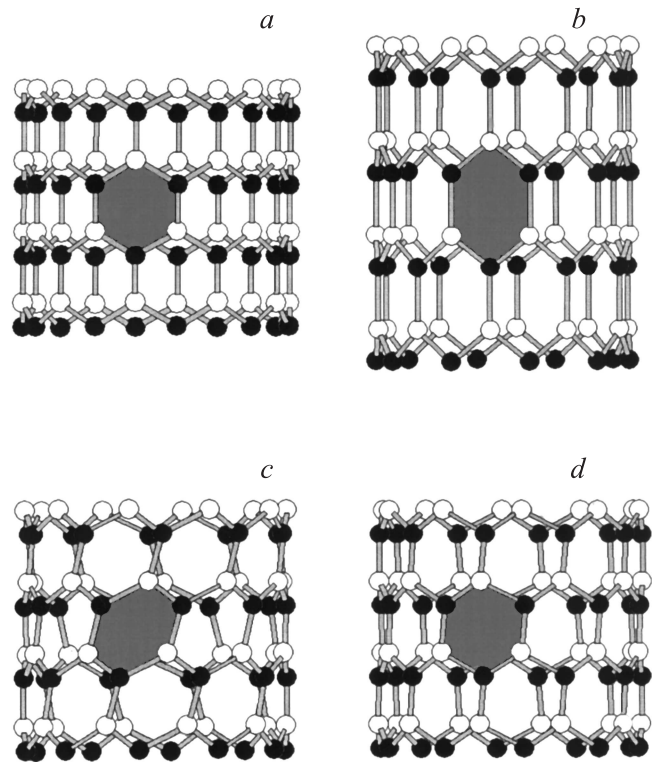


Рис. 2. Фрагмент углеродной нанотрубки типа „зигзаг“ с индексами хиральности $i_1 = 10$, $i_2 = 0$ по деформации: (a) и после деформации: продольной (b), кручения (c), разворота подрешеток A — \circ и B — \bullet (d).

где ξ_2, ξ_1 — векторы смещений первого и второго атомов от положения равновесия, \mathbf{n}_{12} — единичный вектор, направленный по радиус-вектору \mathbf{r}_{12} , $\beta'(|r_{12}|)$ — производная от функции $\beta(|r_{12}|)$ по аргументу. В приведенной формуле во втором слагаемом правой части имеется скалярное произведение $\mathbf{n}_{12}(\xi_2 - \xi_1)$, при сдвиге атомов перпендикулярно к вектору \mathbf{n}_{12} скалярное произведение обращается в нуль, в этом случае для корректного учета правой части (3) нужно добавить слагаемые, квадратичные по смещениям атомов. Обсуждаемая ситуация — проявление эффекта геометрической нелинейности, связанная с исходными предположениями об учете зависимости матричных элементов только от расстояний между атомами.

В модели сильной связи энергия электрона определяется через два квантовых числа: магнитное квантовое число $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ и волновой вектор k

$$E_{m,k}^{\pm} = E^0 \pm |H_{m,k}|,$$

$$H_{m,k} = \beta(|t_1|) \exp(-i(m\Delta\varphi_1 + k\Delta z_1)) + \beta(|t_2|) \exp(-i(m\Delta\varphi_2 + k\Delta z_2)) + \beta(|t_3|) \exp(-i(m(\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2) + k(\Delta z_1 + \Delta z_2))), \quad (4)$$

где $(\Delta\varphi_1, \Delta z_1)$ и $(\Delta\varphi_2, \Delta z_2)$ — параметры операторов винтовых поворотов (1). Знаки \pm в формуле (4) относятся к двум энергетическим зонам, E^0 — энергия связи

π -электрона со свободным атомом углерода, численное значение которой не влияет на приводимые ниже расчеты и в дальнейшем будет полагаться равной нулю. Формула (4) справедлива для нанотрубки большого радиуса и является обобщением формулы для энергии π -электрона в графене, получаемой в приближении сильной связи [2]. В отличие от графена, энергетическая щель в котором равна нулю, в зонной структуре нанотрубки образуется энергетический щель, размер которой обратно пропорционален диаметру нанотрубки.

Геометрически на плоскости (m, k) разрешенные значения квантовых чисел в формуле (4) расположены на эквидистантных линиях, неэквивалентные значения которых могут быть определены из условия периодичности энергии как функции квантовых чисел. Из (4) легко определить область плоскости (m, k) , являющуюся аналогом зоны Бриллюэна графена, в которой расположены неэквивалентные значения квантовых чисел:

$$\begin{aligned} |m\Delta\varphi_1 + k\Delta z_1| &\leq \pi, \\ |m\Delta\varphi_2 + k\Delta z_2| &\leq \pi. \end{aligned} \quad (5)$$

Геометрически нервенства (5) определяют на плоскости (m, k) параллелограмм.

Однородную деформацию углеродной нанотрубки можно представить как результат непрерывного преобразования координат точек, расположенных на поверхности нанотрубки, $(\varphi, z, R) \rightarrow (\varphi', z', R')$, (φ', z', R') — координаты точки после деформации

$$\begin{aligned} \varphi' &= \varphi + z \times \gamma_1/R, & z' &= z \times (1 + \gamma_2), \\ R' &= R \times (1 + \gamma_3), \end{aligned} \quad (6)$$

где $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ — безразмерные параметры деформации. Упругой одноосной деформации нанотрубки соответствует выбор параметров в (6) $\gamma_1 = 0, \gamma_3 = -\nu \times \gamma_2$, где ν — коэффициент Пуассона, который предполагаем не зависящим от угла хиральности θ и равным значению коэффициента Пуассона для графена $\nu = 0.17$. Деформацию кручения (6) можно представить как соответственный поворот сечений углеродной нанотрубки соответственно значения параметров нужно выбрать $\gamma_2 = 0, \gamma_3 = 0$, параметр γ_1 определяет угол закручивания. На рис. 2 показан фрагмент углеродной нанотрубки с индексами хиральности $i_1 = 10, i_2 = 0$ до деформации 2, а), после одноосной деформации 2, б), после кручения 2, в).

Упругая деформация изменяет параметры операторов винтовых поворотов углеродной нанотрубки $(\Delta\varphi_1, \Delta z_1)$ и $(\Delta\varphi_2, \Delta z_2)$, согласно (6), они становятся равными

$$\begin{aligned} \Delta\varphi'_{1,2} &= \Delta\varphi_{1,2} + \Delta z_{1,2} \times \gamma_1/R, \\ \Delta z'_{1,2} &= \Delta z_{1,2} \times (1 + \gamma_2). \end{aligned} \quad (7)$$

Формулы (7) позволяют после деформации определить цилиндрические координаты атомов подрешетки А на углеродной нанотрубке, для нахождения цилиндрических координат атомов подрешетки В нужно правила (6)

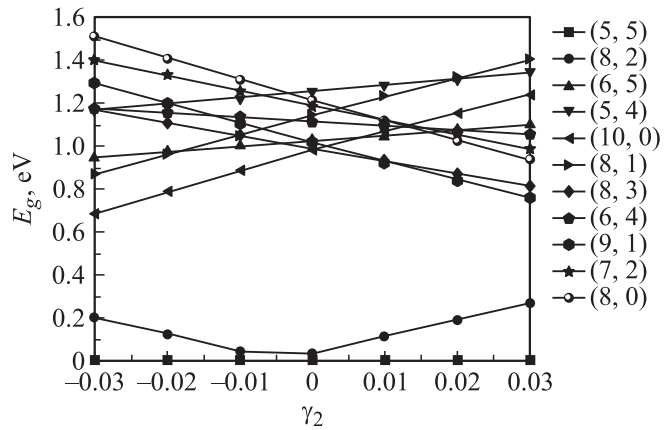


Рис. 3. Зависимость энергетической щели углеродных нанотрубок различной хиральности от величины продольной деформации.

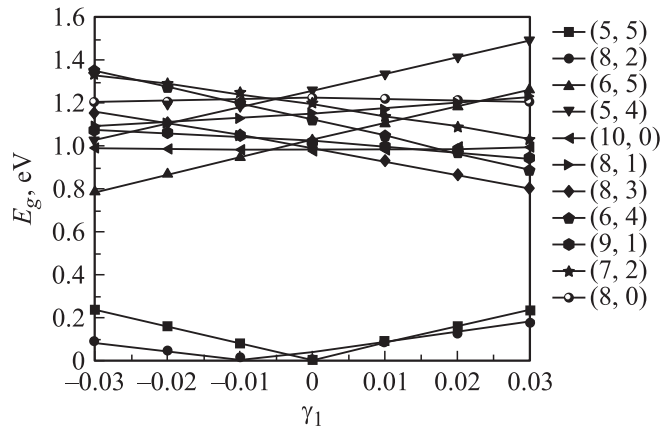


Рис. 4. Зависимость энергетической щели углеродных нанотрубок различной хиральности от параметра кручения.

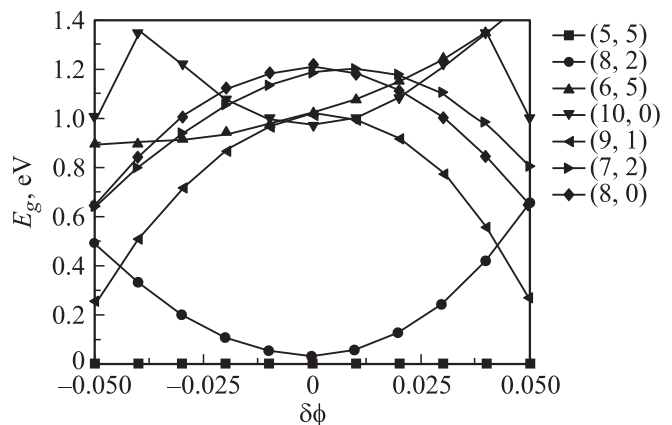


Рис. 5. Энергетическая щель углеродных нанотрубок различной хиральности в зависимости от угла разворота подрешеток.

применить к цилиндрическим координатам вектора t_0 , определяющим положение атома подрешетки В в нулевой ячейке, затем, действуя операторами винтовых поворотов на деформированной нанотрубке с параметрами (7), определить цилиндрические координаты атомов подрешетки В.

Рассмотрим другой тип атомной деформации — реконструкцию углеродной нанотрубки, связанную с относительным геометрическим смещением подрешеток. В случае графена смещение подрешеток A и B (см. рис. 1) может быть реализовано вдоль направления нормали к плоскости либо в касательном направлении к плоскости. Соответственно для углеродной нанотрубки реконструкция может быть реализована через смещение подрешеток A и B путем поворота либо продольного сдвига по правилу

$$\begin{aligned} (\varphi_A, z_A, R) &\rightarrow (\varphi_A, z_A, R), \\ (\varphi_B, z_B, R) &\rightarrow (\varphi_B + \delta\varphi, z_B + \delta z, R). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь (φ_A, z_A, R) , (φ_B, z_B, R) — цилиндрические координаты атомов подрешеток A и B , $\delta\varphi$ — относительный разворот подрешеток, δz — сдвиг подрешетки B в направлении оси нанотрубки. На рис. 2, d показан фрагмент углеродной нанотрубки с индексами $i_1 = 10$, $i_2 = 0$ после разворота подрешеток.

На рис. 3, 4 представлены численные данные зависимости ширины запрещенной щели углеродных нанотрубок с различными индексами хиральности от величины деформации для случая упругого растяжения–сжатия и кручения нанотрубки. Численный расчет ширины запрещенной щели определялся как минимальное расстояние между ветвями спектра (4) для всех значений квантовых чисел m и k из зоны неэквивалентных значений, определяемой неравенствами (5) для параметров винтовых поворотов, соответствующих деформированной нанотрубке. Параметры операторов винтовых поворотов в формуле (4) для деформированной нанотрубки вычислялись по формуле (7), длины векторов t_1, t_2, t_3 в формуле (4) определялись через цилиндрические координаты атомов деформированных подрешеток A и B .

На рис. 5 представлены численные данные зависимости энергетической щели углеродной нанотрубки в зависимости от угла разворота подрешеток A и B друг относительно друга на цилиндрической поверхности трубки. В отличие от продольной упругой деформации и деформации кручения параметры операторов винтовых поворотов в формуле (4) при развороте подрешеток остаются постоянными, меняются матричные элементы оператора Гамильтона. Авторами также был сделан расчет энергетической щели углеродной нанотрубки при продольном сдвиге подрешеток A и B , зависимость щели от величины сдвига имеет линейный характер на отдельных участках изменения параметра δz .

Еще один способ атомной реконструкции, который не учтен в (8), — относительное изменение радиусов цилиндрических поверхностей подрешеток A и B . Однако данный тип деформации приводит к ситуации (3) и корректный учет изменения матричных элементов должен быть проведен в другой параметризации.

Таким образом, в работе показано: при одноосной деформации и деформации кручения углеродной нанотрубки, также атомной реконструкции вследствие изменения атомной симметрии энергетическая щель в спектре π -электронов изменяется. Приведенные численные

данные энергетического спектра выполнены в приближении сильной связи с параметрическими матричными элементами оператора Гамильтона, используемыми для графена. Факт изменения энергетической щели нанотрубки при деформации может быть зафиксирован путем снятия вольт-амперной характеристики трубки в режиме баллистического транспорта электронов.

Список литературы

- [1] Бур Г., Пикус Г.Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М.: Наука, 1972. 584 с.
- [2] Wallace P.K. // Phys. Rev. 1947. Vol. 71. P. 622–634.
- [3] Yang L., Anantram M.P., Han J., Lu J.P. // Phys. Rev. (B). 1999. Vol. 60. P. 13 874–13 878.
- [4] François Léonard // The Physics of Carbon Nanotube Devices, William Andrew Inc., 2009. P. 295.
- [5] Pereira M., Castro A.N. // Neto-Phys. Rev. (B). 2009. N 80. P. 045 401 (1–8).
- [6] Liu B., Jiang H., Johnson H.T., Huang Y. // J. Mech. Phys. Sol., 2004. Vol. 52. P. 1–26.