

Влияние дефектов углеродной сетки на электронную структуру полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок

© П.В. Аврамов^{*,**}, Б.И. Якобсон^{**}, G.E. Scuseria^{**}

* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

** Center for Biological and Environmental Nanotechnology, Rice University, Houston, Texas 77005-1892, USA

(Поступила в Редакцию 26 сентября 2003 г.)

В рамках зонного подхода с использованием гауссова типа орбиталей и приближения обобщенного градиента плотности рассчитана полная плотность электронных состояний идеальной и ряда возможных дефектных структур одностенной углеродной нанотрубки (14,0). Было показано, что введение дефектов в идеальную атомную структуру нанотрубки позволяет удовлетворительно описать существующие экспериментальные данные по электронной структуре нанотрубки. В рамках этого же подхода рассчитана полная плотность электронных состояний межмолекулярного контакта (5,5) и (10,0) одностенных углеродных нанотрубок, сформированного за счет образования 5–7 дефекта. Показано, что электронные состояния, относящиеся к области контакта и 5–7 дефекту, локализованы в области уровня Ферми.

Работа поддержана Nanoscale Science and Engineering Initiative of the National Science Foundation, award number EEC-0118007 (Rice CBEN), и Welch Foundation.

Атомная и электронная структуры дефектной углеродной нанотрубки (13,13) и межмолекулярного контакта между (21,–2) и (22,–5) углеродными нанотрубками, образованными внедрением 5–7 дефекта, были исследованы методами сканирующей туннельной микроскопии (STM) и сканирующей туннельной спектроскопии (STS) в [1–3]. В этих работах показано, что дефект в идеальной атомной сетке металлической нанотрубки (13,13) порождает ряд спектроскопических особенностей между первыми особенностями ван-Хоффа [1,3], а энергетическое положение и интенсивность новых спектроскопических особенностей являются функцией расстояния от дефекта, на котором измеряется сканирующий туннельный спектр. Такие осцилляции интерпретированы авторами работ [1,3] в терминах обратного резонансного рассеяния плоской волны падающего электрона на квазисвязанных электронных состояниях дефекта. Экспериментальные спектры STS межмолекулярного контакта (21,–2)/(22,–5), измеренные в области этой структурной особенности, продемонстрировали смесь электронных состояний, относящихся как к металлической (22,–5), так и к полупроводниковой (21,–2) структуре. Относительный вес этих особенностей также зависел от положения точки измерения относительно места контакта. Также было показано, что затухание спектральных особенностей, обусловленных местом контакта, происходит на расстоянии нескольких нанометров. Локальные вариации плотностей состояний в одностенных нанотрубках были экспериментально зафиксированы в работе [2] и качественно проинтерпретированы как интерференция падающих и отраженных волн электронов. Закон дисперсии в одностенных нанотрубках с дефектами был интерпретирован в терминах квантовой интерференции электронов, рассеянных на дефектах [1].

Другой тип дефектов полупроводниковых углеродных нанотрубок, обусловленных адсорбцией молекул O₂ и NO₂ углеродной сеткой этих объектов, был исследован экспериментально в работах [4,5]. Оба химических агента повышали плотность электронных состояний на уровне Ферми и превращали полупроводниковые нанотрубки в металлические. На основании неэмпирических расчетов электронной структуры [6] хемосорбированной молекулы O₂ эти экспериментальные результаты были интерпретированы как добавление дырок-носителей заряда на уровне Ферми и закрытие запрещенной щели у полупроводниковых нанотрубок *p*-типа.

В другой теоретической работе [7] на основании расчетов электронной структуры одностенных полупроводниковых нанотрубок в модели сильной связи и в приближении локального функционала плотности было предсказано, что 5–7 дефект (дефект Стоуна–Велса) должен также приводить к закрытию запрещенной щели у полупроводниковых нанотрубок.

Методом сильной связи также рассчитывался и ряд межмолекулярных контактов нанотрубок [8]. Эти теоретические результаты качественно подтвердили экспериментальные наблюдения [3].

Тем не менее ряд экспериментальных данных даже по нехиральным одностенным нанотрубкам [9] до сих пор нуждается в корректной интерпретации. Самым простым примером является образец под номером 7 в пионерской работе [9], в которой, в частности, были впервые приведены спектры сканирующей туннельной спектроскопии для одностенных нанотрубок. Согласно этой работе, данный образец (диаметр $d = 1.1$ nm, хиральный угол $\varphi = 30^\circ$) является трубкой (14,0), которая, согласно [10], должна обладать полупроводниковыми свойствами. Тем не менее в эксперименте [9] данный образец проявлял металлические свойства. На наш взгляд,

самым разумным объяснением таких принципиальных различий теории и эксперимента может быть наличие дефектов в идеальной структуре углеродной нанотрубки (14,0).

Для проверки этой гипотезы проведены расчеты электронной структуры идеальной (14,0) углеродной нанотрубки и углеродной нанотрубки (14,0) с рядом дефектов (дефект Стоуна–Велса, двойная вакансия в углеродной сетке (2V дефект), дефект, обусловленный встраиванием двух дополнительных углеродных атомов в углеродную сетку (*ad dimmer* дефект), и два дефекта, вызванных насыщением одной из двойных углеродных связей группами OH и H (дефекты 2OH и 2H)). Все расчеты проводились с использованием приближения обобщенного градиента плотности (потенциал Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)) [11] и зонного подхода с использованием гауссового типа орбиталей в базисах 3-21G, 6-31G и 6-31G* [12]. Для корректного описания электронной структуры изолированных дефектов длина элементарных ячеек достигала 20 Å. Для моделирования изменения концентрации дефектов в атомной сетке менялась длина элементарной ячейки (и соответственно количество углеродных атомов в ней). Для изучения электронной структуры межмолекулярного контакта мы выбрали структуру, образованную контактом металлической (5,5) и полупроводниковой (10,0) нанотрубок. Данный межмолекулярный контакт образуется при внедрении одного пяти- и одного семиугольника в нанотрубку (5,5) или (10,0). Для моделирования не взаимодействующих контактов длина элементарной ячейки в этом случае достигала 40 Å.

Оптимизация геометрии дефектных структур проводилась методом аналитического градиента потенциальной энергии с использованием функционала PBE [11] в базисе 3-21G. Количество атомов в элементарной ячейке варьировалось от 226 для дефектов 2H и 2OH (насыщенная двумя атомами водорода или двумя функциональными группами связь углерод–углерод, 2020 базисных функций в базисе 6-31G) до 334 атомов для 2V дефекта (3006 базисных функций в базисе 6-31G). Электронная структура всех объектов рассчитывалась с использованием 128 точек **k**-пространства в зоне Бриллюэна. Электронная структура идеальной нанотрубки (14,0) рассчитывалась как с использованием функционала PBE [11], так и гибридного функционала PBE0 [13], отличительной особенностью которого является замешивание к чистому DFT потенциалу PBE 25% точного хартри-фоковского обмена, что позволяет более полно учитывать электронные корреляции в системе. Считается, что данный подход [13] эквивалентен теории возмущения Меллера–Плессета четвертого порядка. В [14] было показано, что функционал PBE0 дает существенно лучшее согласие полных теоретических электронных плотностей состояний (DOS) с экспериментальными STS спектрами полупроводниковых нанотрубок.

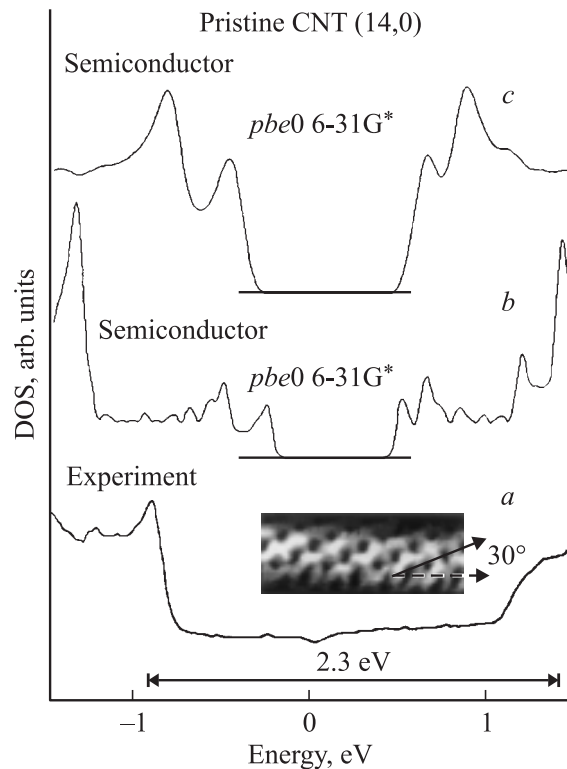


Рис. 1. Экспериментальные STS спектры [9] (a) и теоретические PBE (b) и PBE0 (c) плотности состояний полупроводниковой зигзагообразной (14,0) углеродной нанотрубки. На вставке приведена фотография данной структуры, полученная сканирующим туннельным микроскопом [9]. Четко видно, что нанотрубка имеет зигзагообразную структуру.

Элементарная ячейка межмолекулярного контакта (5,5)/(10,0) содержит 360 атомов углерода (3240 базисных функций в базисе 3-21G). Длина элементарной ячейки этой структуры составляет 40 Å. Оптимизация геометрии проводилась полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3 для кластера, содержащего три элементарные ячейки с использованием аналитического градиента потенциальной энергии. Для расчета электронной структуры в **k**-пространстве зоны Бриллюэна бралось 64 точки. Для интерпретации данных по электронной структуре межмолекулярного контакта были проведены зонные расчеты идеальных (10,0) и (5,5) нанотрубок с использованием потенциала PBE и 128 точек в **k**-пространстве.

На рис. 1 приведены STS экспериментальные спектры ((a), [9]) и теоретическая плотность электронных состояний, полученных с использованием потенциалов PBE (b) и PBE0 (c) для идеальной полупроводниковой нанотрубки (14,0). Как видно из рис. 1, экспериментальные спектры демонстрируют металлический тип проводимости, что не соответствует ранее сделанному теоретическому предсказанию [10]. В отличие от экспериментального спектра теоретические плотности состояний, полученные как с использова-

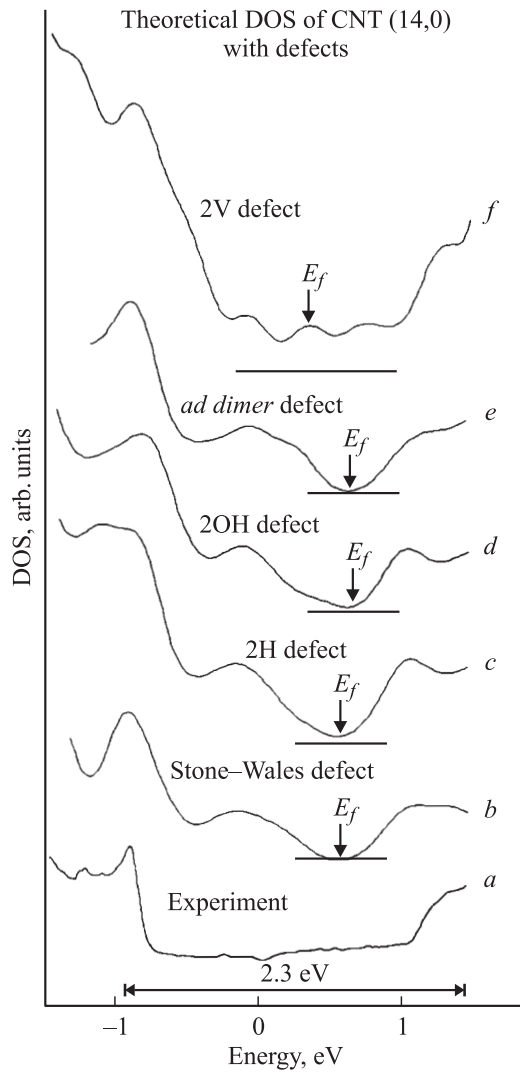


Рис. 2. *a* — экспериментальный STS спектр [9] нанотрубки (14,0), *b* — теоретические PBE 6-31G плотности состояний (14,0) нанотрубки с дефектом Стоуна–Велса (элементарная ячейка содержит 226 углеродных атомов), *c* — теоретические PBE 6-31G плотности состояний (14,0) нанотрубки с 2H дефектом (элементарная ячейка содержит 226 углеродных атомов), *d* — теоретические PBE 6-31G плотности состояний (14,0) нанотрубки с 2OH дефектом (элементарная ячейка содержит 226 углеродных атомов), *e* — теоретические PBE 6-31G плотности состояний (14,0) нанотрубки с *ad dimer* дефектом, обусловленным сорбцией фрагмента C_2 углеродной стенкой (элементарная ячейка содержит 282 углеродных атома), *f* — теоретическая плотность состояний T^R , полученная для жесткой зоны 2V дефекта с использованием полных PBE 6-31G плотностей состояний, рассчитанных для концентраций 2V дефектов 0.3 и 0.6% на элементарную ячейку (элементарная ячейка содержит соответственно 334 и 332 атома углерода).

нием PBE, так и с использованием PBE0 потенциалов, соответствуют результатам [10] и характеризуются наличием запрещенной щели шириной порядка 1 eV (рис. 1).

На рис. 2 приведены экспериментальный спектр ((*a*), [9]) и набор теоретических спектров дефектных структур с дефектом Стоуна–Велса (*b*), 2H (*c*), 2OH (*d*), *ad dimer* (*e*) и 2V (*f*) дефектов. Введение дефектных структур в идеальную графитовую сетку приводит к возникновению внедренных состояний в щели. Во всех случаях можно хорошо описать основные особенности экспериментальных плотностей состояний с энергиями ~ -0.9 и 1.4 eV. Только структура с дефектом Стоуна–Велса (рис. 2, *b*) демонстрирует плотность состояний с запрещенной щелью, все остальные дефекты формируют плотность состояний металлического типа.

Специфические осцилляции в плотности состояний, зависящие от энергии, были смоделированы в работе [15] с использованием 1D плоских волн $\exp(ikx)$, где x — пространственная координата. Падающая плоская волна может резонансно отражаться от квазисвязанного дефектного состояния с коэффициентом отражения $|R|^2$ ($R = |R| \exp(-i(kx + \delta))$, где δ — сдвиг фазы). Соответствующая стоячая волновая функция может быть записана как $\psi(k, x) = \exp(ikx) + |R| \exp(-i(kx + \delta))$, что соответствует пространственным осцилляциям в плотностях состояний $\rho(k, x) = |\psi(k, x)|^2 = 1 + |R|^2 + 2|R| \cos(2kx + \delta)$ [15].

Для того чтобы смоделировать влияние концентрации дефектов на электронную структуру нанотрубок, мы провели зонные расчеты 2V дефекта с двумя различными ячейками. Первая ячейка содержала один дефект в элементарной ячейке (334 атома, что соответствует концентрации дефектов 0.3%), тогда как вторая — два дефекта (та же элементарная ячейка; оба дефекта располагались на противоположных концах и противоположных сторонах элементарной ячейки, концентрация дефектов — 0.6%). Вектор трансляции для обеих элементарных ячеек составлял 25 \AA .

Такой специфический выбор элементарных ячеек позволяет записать следующее выражение: $\mathbf{k}^1 x \sim \mathbf{k}^2 x$ (\mathbf{k}^1 — волновой вектор дефектного состояния с первой концентрацией, \mathbf{k}^2 — со второй) и, следовательно, получить энергетическое положение осцилляций в плотностях состояний для обеих элементарных ячеек.

Для систем с низкой концентрацией дефектов можно применять модель независимых центров [16] (предполагается, что дефекты не взаимодействуют друг с другом) и модель жестких и примесных зон (жесткая зона не зависит от чисел заполнения, тогда как природа примесной зоны полностью определяется характером и количеством примесей). Применение этих двух моделей означает, что в системе можно выделить две независимые электронные подсистемы (естественно, в узких интервалах концентраций дефектов) — подсистему дефектных состояний T^D и подсистему T^R , формируемую остальными состояниями с числами заполнения x и $(1 - x)$ соответственно.

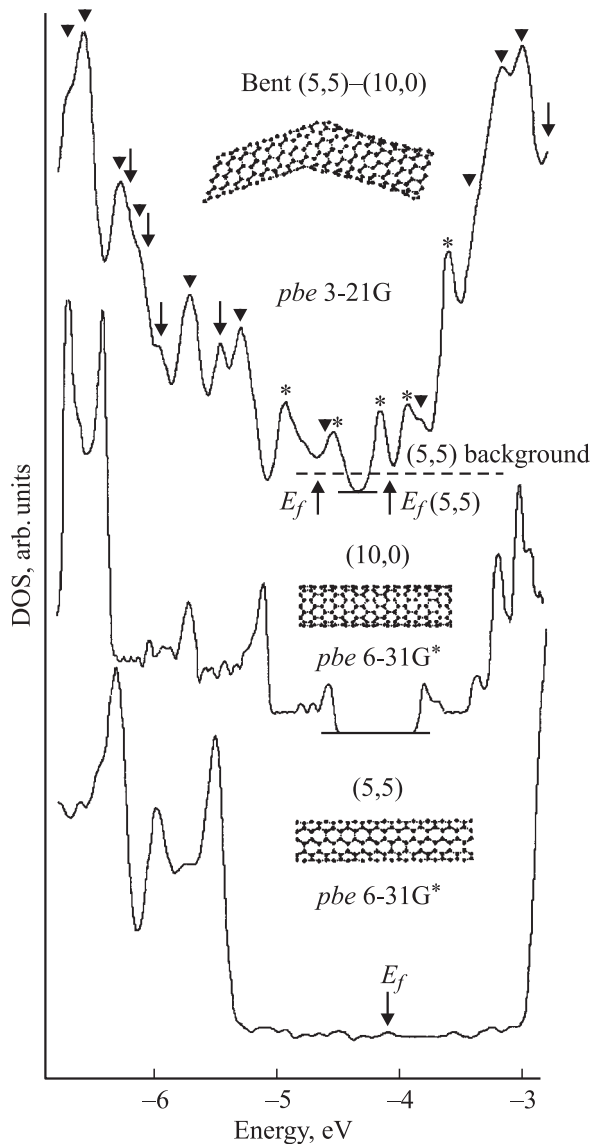


Рис. 3. Полные плотности состояний (5,5), (10,0) нанотрубок и межмолекулярного контакта (5,5)/(10,0). Стрелки обозначают особенности, относящиеся к (5,5) структуре, треугольники — особенности, относящиеся к (10,0) структуре, звездочками отмечены особенности, относящиеся к самому межмолекулярному контакту. На вставках изображены структуры (5,5), (10,0) и (5,5)/(10,0).

В терминах этих двух моделей можно записать систему двух линейных уравнений

$$T_1^T = x_1 T^D + (1 - x_1) T^R,$$

$$T_2^T = x_2 T^D + (1 - x_2) T^R,$$

где T_1^T и T_2^T — полные плотности состояний систем с различными концентрациями дефектов.

Для систем со значительным количеством невзаимодействующих дефектов, равномерно расположенных по всей атомной сетке, извлечение величины T^R представляется возможным, так как различные дефекты могут

взаимно уничтожать осцилляции в плотностях состояний за счет интерференционных эффектов. Скорее всего, для таких систем именно T^R и должно проявляться в спектроскопических экспериментах.

На рис. 2, *f* представлено T^R , полученное с использованием теоретических плотностей состояний элементарных ячеек с концентрациями 2V дефекта 0.3 и 0.6%. Четко видно, что такой подход позволяет количественно описать экспериментальную плотность состояний, полученную в работе [9] для нанотрубки (14,0).

Описанные выше расчеты демонстрируют высокое качество результатов, получаемых для дефектных 1D углеродных наноструктур, что в свою очередь позволяет надеяться на качественное описание электронной структуры межмолекулярного контакта (5,5)/(10,0) (рис. 3). Длина элементарной ячейки (~ 40 Å) выбиралась достаточно большой, для того чтобы избежать значительного взаимодействия между отдельными дефектами. Применение трансляционной симметрии к данной элементарной ячейке формирует бесконечную зигзагообразную структуру, в которой чередуются участки со структурами (5,5) и (10,0), разделенные структурами, содержащими пяти- и семичленные кольца (верхняя вставка на рис. 3).

На рис. 3 приведены плотности состояний нанотрубок (5,5), (10,0) и межмолекулярного контакта (5,5)/(10,0). Межмолекулярный контакт, согласно нашим неэмпирическим расчетам, является металлом с ненулевой плотностью электронных состояний на уровне Ферми, энергия которого равна -4.7 eV. Особенности вблизи уровня Ферми обусловлены электронными состояниями, соответствующими 5-7 дефекту, тогда как спектральные особенности, локализованные ниже и выше уровня Ферми, имеют природу или (5,5), или (10,0) структур.

Сравнение экспериментальных спектров STS и теоретических плотностей электронных состояний, рассчитанных в зонном подходе с использованием гауссового типа орбиталей и PBE потенциала приближения обобщенного градиента плотности (GGA) показывает, что данный метод может с успехом использоваться для расчета электронной структуры полупроводниковых одностенных нанотрубок с дефектами. Существенные различия в плотностях состояний идеальных нанотрубок и нанотрубок с дефектами могут служить в качестве простейшего теста идеальности атомной структуры данного типа объектов.

Список литературы

- [1] M. Ouyang, J.-L. Huang, C.M. Lieber. Phys. Rev. Lett. **88**, 066804-1 (2002).
- [2] M. Ouyang, J.-L. Huang, C.L. Cheung, C.M. Lieber. Science **291**, 97 (2001).
- [3] M. Ouyang, J.-L. Huang, C.M. Lieber. Ann. Rev. Phys. Chem. **53**, 201 (2002).
- [4] P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl. Science **287**, 1801 (2000).

- [5] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai. *Science* **287**, 622 (2000).
- [6] S.-H. Jhi, S.G. Louie, M.L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1710 (2000).
- [7] V.H. Crespi, M.L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2093 (1997).
- [8] S.G. Louie. *Topics in Applied Physics (Carbon Nanotubes)* **80**, 113 (2001).
- [9] J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker. *Nature* **391**, 59 (1998).
- [10] J.W. Mintmire, B.I. Dunlop, C.T. White. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 631 (1992).
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996); *Phys. Rev. Lett. (E)* **78**, 1396 (1997).
- [12] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. GAUSSIAN 01, Development Version. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA (2001).
- [13] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria. *J. Chem. Phys.* **110**, 5029 (1999); C. Adamo, V. Barone. *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).
- [14] P.V. Avramov, K.N. Kudin, G.E. Scuseria. *Chem. Phys. Lett.* **370**, 597 (2003).
- [15] M. Ouyang, J.-L. Huang, C.M. Lieber. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **53**, 201 (2002).
- [16] P.V. Avramov, S.G. Ovchinnikov. *ФТТ* **37**, 2559 (1995).