

Моделирование плотности одноэлектронных состояний для одностенных нанотрубок из углерода и нитрида бора

А. В. Осадчий¹⁾, Е. Д. Образцова, С. В. Терехов, В. Ю. Юров

Центр естественно-научных исследований института общей физики РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 марта 2003 г.

Для всех возможных геометрических конфигураций одностенных нанотрубок из углерода и нитрида бора рассчитана плотность одноэлектронных состояний. Расчет произведен посредством численного дифференцирования двумерных дисперсионных соотношений для графита и гексагонального нитрида бора по всем разрешенным значениям волнового вектора. Использовалось π -электронное приближение. На примере конкретных углеродных нанотрубок продемонстрировано хорошее соответствие расчетных значений энергетических зазоров между симметричными сингулярностями Ван Хофа в плотности одноэлектронных состояний и экспериментальных данных, полученных методом резонансного комбинационного рассеяния света.

PACS: 71.20.Tx, 78.30.-j

Введение. Новый наноструктурированный материал – одностенные углеродные нанотрубки (ОУН) – обладает множеством уникальных свойств, привлекающих внимание исследователей. Нанотрубка представляет собой монослой графита, свернутый в цилиндр диаметром 10–20 Å [1]. Вследствие появления циркулярной периодичности, кратной длине окружности нанотрубки, возникают дополнительные граничные условия квантовой размерности для состояния электронов. Это приводит к тому, что плотность одноэлектронных состояний ОУН кардинально отличается от большинства существующих материалов [2]. Электронные состояния в нанотрубках имеют ярко выраженную пиковую структуру, которую можно экспериментально наблюдать методами сканирующей туннельной спектроскопии [3], оптического поглощения [4], резонансного комбинационного (КР) рассеяния света [5–7]. Последний из упомянутых методов позволяет получать информацию об электронной структуре материала при наблюдении переключения резонансного отклика с одних нанотрубок на другие при изменении длины волны (энергии) возбуждающего лазерного излучения. При этом диаметры нанотрубок, участвующих в резонансном процессе КР, оцениваются по частотному положению соответствующих “дыхательных” мод [5–7]. Для каждой нанотрубки характерна одна “дыхательная” мода, представляющая собой радиальные колебания нанотрубки как целого.

Для определения из спектров КР не только диаметра, но и хиральности (угла закручивания) кон-

кретной нанотрубки необходимо иметь информацию о плотности одноэлектронных состояний для данной нанотрубки [6]. Опубликованные данные касаются только некоторых специфических геометрических конфигураций нанотрубок из углерода [8–10] и гексагонального нитрида бора [11–14]. Для нанотрубок из других слоистых материалов (MoS_2 , WS_2 , MgB_2 [15, 16]) данные о плотности одноэлектронных состояний фактически отсутствуют.

Упомянутые причины обусловили необходимость создания компьютерной программы, позволяющей рассчитать плотность одноэлектронных состояний для любого типа одностенных углеродных и BN нанотрубок. Одним из требований, предъявляемых к программе было обеспечение ее универсальности – при частичной модификации она должна была позволить провести аналогичные расчеты для нанотрубок из любых слоистых материалов. Экспериментальная проверка рассчитанных значений параметров электронной структуры для конкретных углеродных нанотрубок проводилась методом резонансного комбинационного рассеяния света.

1. Алгоритм расчета плотности одноэлектронных состояний

1.1. Одностенные углеродные нанотрубки. Зависимости плотности одноэлектронных состояний от энергии для одностенных углеродных нанотрубок рассчитывались путем численного дифференцирования методом Монте-Карло дисперсионного соотношения для графитовой плоскости с учетом граничных условий, полученных при сворачивании плоскости в наноразмерный цилиндр. В качестве дисперсион-

¹⁾e-mail: aosadchy@kapella.gpi.ru

ного соотношения была использована зависимость и др. [9]:

$$E(\vec{K}) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3} K_x a_0}{2} \right) \times \right. \\ \left. \times \cos \left(\frac{K_y a_0}{2} \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{K_y a_0}{2} \right) \right\}^{1/2}, \quad (1)$$

где K_x и K_y являются x - и y -составляющими, соответственно, волнового вектора \mathbf{K} с началом отсчета в центре зоны Бриллюэна; $\gamma_0 = 2.95$ эВ – энергия перекрытия для С–С-связи, $a_0 = 0.246$ нм – постоянная кристаллической решетки графита.

Численное дифференцирование необходимо производить по всем разрешенным значениям волнового вектора в пределах первой зоны Бриллюэна. В случае с одностенными нанотрубками появляются дополнительные граничные условия. Это приводит к тому, что не все значения волнового вектора \mathbf{K} являются разрешенными. Ограничения возникают в результате сворачивания графитовой плоскости в цилиндр диаметром порядка 10 \AA , то есть являются результатом наноразмерности трубок.

Оси декартовой системы координат были выбраны таким образом, что по одной из осей значение \mathbf{K} принимало только дискретные квантовые значения, а по другой – произвольные значения [8–10]. Направление квантованной декартовой оси, а также величина кванта различны для различных типов нанотрубок. Это приводит к тому, что результирующая плотность электронных состояний сильно различается для нанотрубок разной геометрии. На рис.1 показаны разрешенные значения волнового вектора в пределах первой зоны Бриллюэна для ОУН типа (5,5) (рис.1а) и типа (9,0) (рис.1б).

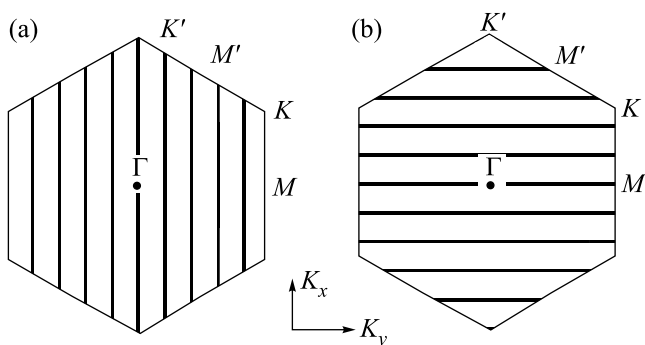


Рис.1. Разрешенные значения волнового вектора \mathbf{K} : (а) для нанотрубок типа arm-chair (5,5); (б) для нанотрубок типа zig-zag (9,0). Характерные точки зон Бриллюэна обозначены K' , M' , K , M

Разрешенные значения волнового вектора определялись следующим образом [9]: была введена де-

картова система координат $\mathbf{X}'\mathbf{Y}'$ с началом в точке K первой зоны Бриллюэна, повернутая по часовой стрелке относительно исходной системы координат (рис.1) на угол в три раза больший, чем угол хиральности нанотрубки, равный:

$$\alpha = \arctan \left(\frac{\pi}{6} - \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{n-m}{n+m} \right), \quad (2)$$

где n и m – параметры исследуемой нанотрубки, определяющие (согласно принятой классификации [1]) ширину и способ сворачивания полосы графитовой плоскости, образующей нанотрубку.

В полученной системе координат $\mathbf{X}'\mathbf{Y}'$, проекция на ось \mathbf{Y}' волнового вектора принимала любые значения, а проекция на ось \mathbf{X}' – только следующие квантованные значения:

$$K_{X'} = \frac{2}{3D} (3Q - n + m), \quad (3)$$

где Q – целое число, D – диаметр нанотрубки в нанометрах. Диаметр нанотрубки, в зависимости от ее параметров n и m , равен

$$D = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}. \quad (4)$$

При обратном преобразовании координат из повернутой системы в систему, используемую в (1), были получены все разрешенные значения волнового вектора \mathbf{K} .

Используя приведенные выше формулы, можно провести численное дифференцирование дисперсионного соотношения с учетом дополнительных граничных условий. Для практической реализации поставленной задачи была написана компьютерная программа, позволяющая рассчитать плотность электронных состояний для любого типа одностенных углеродных нанотрубок (тип нанотрубки задается перед началом счета). В качестве метода численного дифференцирования использовался метод Монте-Карло. В зависимости от необходимой точности счета время работы программы колебалось от 60 с до 1 ч. Результаты счета выводились в пакет Microcal Origin.

1.2. Одностенные нанотрубки из нитрида бора. Многие материалы, отличные от углерода, но имеющие слоистую структуру (гексагональный BN, MoS₂, WS₂), могут существовать в форме нанотрубок [14–16]. Однако к настоящему времени одностенные нанотрубки синтезированы только из BN [14]. Для понимания физических свойств необходимо знание их электронной структуры. Для решения этой задачи в нашей работе была произведена модификация компьютерной программы для расчета одноэлектронной плотности состояний для нанотрубок из BN.

Была получена формула для описания двумерно-дисперсионного соотношения для гексагонального BN. В литературе [17] были приведены дисперсионные кривые для некоторых направлений зоны Бриллюэна. Однако, для численного дифференцирования необходимо знать значение энергии для любой величины волнового вектора \mathbf{K} . Таким образом, необходима формула (аналогичная формуле (1)), описывающая в π -электронном приближении дисперсионное соотношение для двумерного листа гексагонального BN. Для получения данной зависимости были проведены следующие выкладки (подобные использованным в работе [8] для вывода формулы (1)). Гамильтониан для графитовой плоскости имеет вид [9]

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & -\gamma_0 f(k) \\ -\gamma_0 f(k)^* & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix}, \\
 f(k) = e^{ik_x a_0 / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a_0 / 2\sqrt{3}} \cos \frac{k_y a_0}{2},$$

где $a_0 = \sqrt{3}a_{c-c}$, a_{c-c} – длина связи C–C, ε_{2p} – энергия $2p$ орбитали. Для получения формулы (1) было необходимо решить уравнение $\det(H - ES) = 0$, где

$$S = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k)^* & 1 \end{pmatrix}$$

– матрица интеграла перекрытия, E – энергия. Для вывода искомой формулы для плоскости BN необходимо внести некоторые изменения. В случае с графитом имеется один вид атомов – углерод. В нитриде бора в плоскости находятся различные атомы (бор и азот). В связи с этим константы, стоящие на диагонали гамильтониана H , должны быть различными. Гамильтониан принимает следующий вид:

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p1} & -\gamma_0 f(k) \\ -\gamma_0 f(k)^* & \varepsilon_{2p2} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где ε_{2p1} и ε_{2p2} – различные константы. После проведения выкладок, аналогичных выводу формулы (1), но с гамильтонианом (5), получаем следующую формулу для дисперсионной поверхности:

$$E(K_x, K_y) = \frac{\tilde{\varepsilon} \pm \sqrt{\tilde{\varepsilon}^2 + 4\tilde{\gamma}_0 \omega(K_x, K_y)}}{2}, \\
 \omega(K_x, K_y) = \left(1 + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3}K_x \tilde{a}_0}{2} \right) \times \right. \\
 \left. \times \cos \left(\frac{K_y \tilde{a}_0}{2} \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{K_y \tilde{a}_0}{2} \right) \right)^2, \quad (6)$$

$\tilde{a}_0, \tilde{\gamma}_0, \tilde{\varepsilon} \equiv \varepsilon_{2p1} - \varepsilon_{2p2}$ – константы.

Для определения величин констант использовалась дисперсионная кривая кристаллического гекса-

гонального BN, приведенная в работе [17]. Значения постоянных были оптимизированы для достижения наилучшего приближения к дисперсионным кривым для π -электрона по заданным направлениям. Таким образом были получены следующие значения:

$$\tilde{a}_0 = 0.249 \text{ нм}, \quad \tilde{\gamma}_0 = 2.85 \text{ эВ}, \quad \tilde{\varepsilon} = 4.3 \text{ эВ}.$$

Описанная выше компьютерная программа была модифицирована с использованием полученного дисперсионного соотношения (6) и применена для расчета плотности электронных состояний нанотрубок из BN любой геометрии. Правила отбора разрешенных волновых векторов были оставлены теми же, что и в случае с углеродными нанотрубками.

Расчет может быть проведен также для нанотрубок из других слоистых материалов при задании соответствующего двумерного дисперсионного соотношения.

2. Результаты и выводы

2.1. Моделирование плотности одноэлектронных состояний для одностенных углеродных нанотрубок, имеющих различную геометрию. На рис.2 приведены полученные с помощью описанной выше компьютерной программы зависимости плотности одноэлектронных состояний от диаметра для нанотрубок типа zig-zag (рис.2a), arm-chair (рис.2b) и для нанотрубок с произвольной хиральностью (рис.2c). Энергетические зазоры между первыми, вторыми, третьими ... i -ми симметричными сингулярностями Ван Хофа [1] можно условно считать псевдо-запрещенными зонами $E_{11}, E_{22}, E_{33}, \dots, E_{ii}$ (рис.3). Из рис.2 видно, что при увеличении диаметра нанотрубки рассчитанная ширина зоны E_{ii} уменьшается. Полученная зависимость с хорошей точностью совпадает с данными, опубликованными в работах [8, 9]. Наблюдаемое совпадение подтверждает корректность работы программы.

Вторым фактом, подтверждающим корректность, является воспроизведение скачкообразного увеличения ширины псевдо-запрещенной зоны E_{ii} при переходе от полупроводниковых трубок к металлическим. Известно, что для трубок с металлической проводимостью E_{ii} существенно больше, чем для полупроводниковых трубок того же диаметра. Металлическими являются все трубки типа arm-chair и произвольные трубки с разностью индексов $(m - n)$, делящейся на 3 [1]. В расчетную программу не вводится информация о типе проводимости нанотрубок. Входными параметрами являются только геометрические характеристики нанотрубок. Тем не менее, при монотонном изменении диаметра трубки расчетное E_{ii} действи-

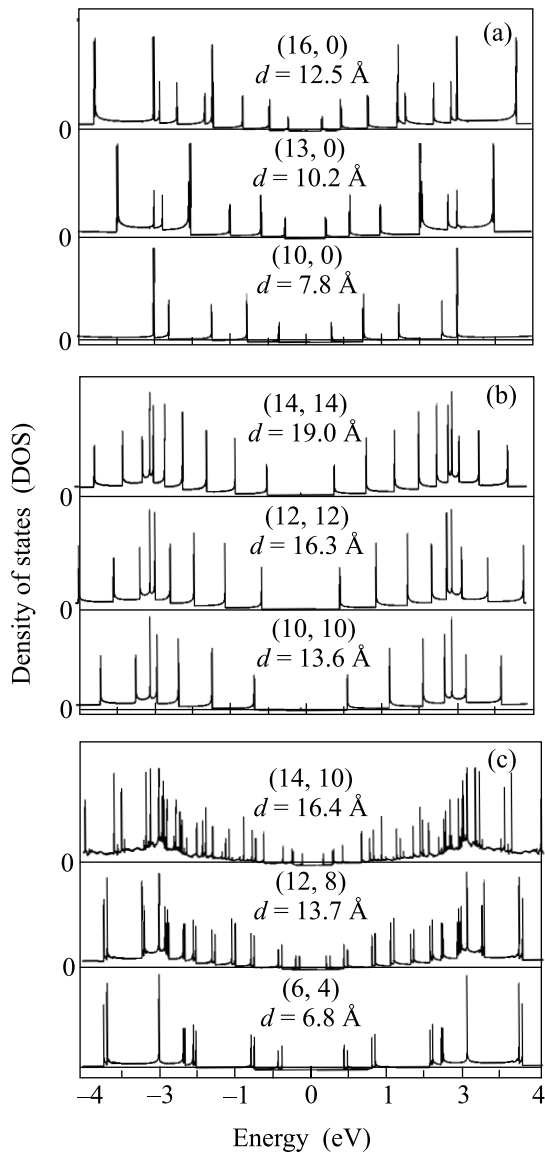


Рис.2. Расчетные плотности одноэлектронных состояний для одностенных углеродных нанотрубок с различной геометрией, иллюстрирующие монотонную зависимость ширины запрещенной зоны от диаметра: (а) для нанотрубок типа zig-zag; (б) для нанотрубок типа armchair; (с) для нанотрубок с произвольной хиральностью

тельно увеличивается скачком для геометрий, соответствующих металлическому типу проводимости.

2.2. Экспериментальная проверка расчета плотности одноэлектронных состояний для конкретных углеродных нанотрубок методом резонансного комбинационного рассеяния света. Для экспериментальной проверки расчетных данных о плотности одноэлектронных состояний в конкретных углеродных нанотрубках был использован метод резонансного комбинационного рассеяния света. Идея эксперимен-

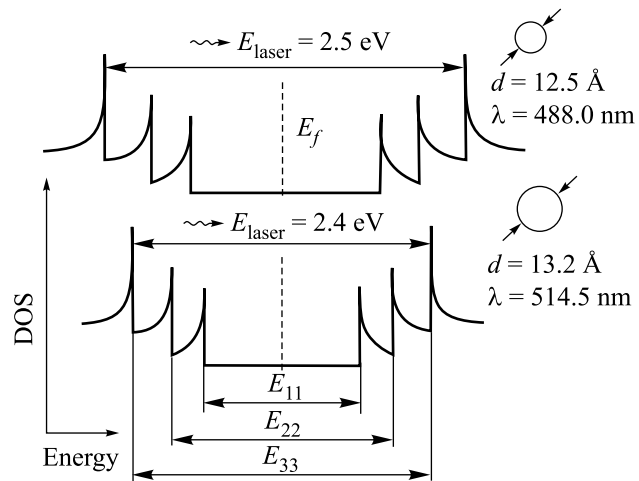


Рис.3. Энергетическая схема, поясняющая возбуждение резонансного комбинационного рассеяния света для нанотрубок различного диаметра. E_{ii} – энергетическая ширина зазора между симметричными, (относительно уровня Ферми E_f) i -ми сингулярностями Ван Хофа, E_{laser} – величина кванта энергии лазерного излучения, используемого для возбуждения КР света

та состояла в сравнении реальной энергии резонансного возбуждения E_{laser} , (заданной длиной волны лазера) и ее расчетного значения для тех нанотрубок, “дыхательные” моды которых доминируют в соответствующем спектре КР. Критерием достоверности расчета считалось существование хотя бы одной геометрической конфигурации нанотрубки с диаметром, соответствующим частоте “дыхательной” моды в спектре КР, для которой энергия одной из псевдозапрещенных зон E_{ii} совпадает с E_{laser} (рис.3).

На рис.4 приведены спектры КР света в одностенных углеродных нанотрубках в области “дыхательных” мод при различных энергиях возбуждающего лазерного излучения. Трубки синтезированы методом лазерной абляции. Видно, что при изменении энергии лазерного излучения (от 2.4 эВ при $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ до 2.5 эВ при $\lambda = 488.0 \text{ nm}$) форма контура “дыхательных” мод КР меняется: происходит перераспределение интенсивностей между пиками с различной частотой, появление и исчезновение пиков. Можно считать, что для каждого значения лазерной энергии в спектре доминируют моды тех трубок, для которых выполнены резонансные условия возбуждения, то есть ширина одного из энергетических зазоров E_{ii} совпадает по величине с энергией фотонов лазерного излучения (рис.3). При изменении энергии возбуждающего излучения резонансный отклик КР перестраивается на нанотрубки другого диаметра.

Информацию о реальном диаметре “резонансных” нанотрубок можно получить из спектральных ха-

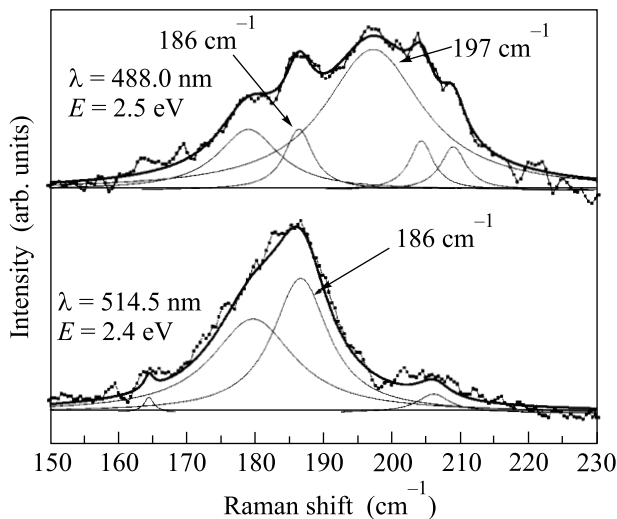


Рис.4. Форма “дыхательной” полосы в спектре КР одностенных углеродных нанотрубок, полученных методом лазерной абляции, при различных длинах волн возбуждающего лазерного излучения. Точечная линия – экспериментальные данные, тонкие сплошные линии – разложение полосы на лоренцевы моды, жирная линия – аппроксимация экспериментальных данных, полученная суммированием лоренцевых мод

характеристик “дыхательных” мод, доминирующих в спектре КР. Моды с различными частотами соответствуют нанотрубкам различного диаметра. В общем случае, частота “дыхательной” моды в спектре КР зависит от диаметра нанотрубки следующим образом [18]:

$$\omega = C_1/d + C_2, \quad (7)$$

где ω – частота (см^{-1}), d – диаметр нанотрубки (нм), C_1 и C_2 – константы.

В соответствии с [18–20] константа C_2 определяется ван-дер-ваальсовым взаимодействием в пучке, а выбор константы C_1 обусловлен характером дисперсионной кривой [21]. Для нанотрубок, полученных методом лазерной абляции $C_1 = 234$, $C_2 = 10 \text{ см}^{-1}$.

В соответствии с формулой (7) в случае, представленном на рис.4, в резонансные условия последовательно попадают нанотрубки с диаметрами около 13.2 \AA (частота “дыхательной” моды КР 186 см^{-1}) и 12.5 \AA (197 см^{-1}). В табл.1 и 2 приведены значения ширины энергетических зазоров ($E_{\text{зз}}$) для нанотрубок различной конфигурации с диаметрами около 13.2 \AA и 12.5 \AA , наиболее близкие к энергии лазерного излучения.

В соответствии с данными таблиц нанотрубка типа (12,7) имеет и диаметр, близкий к расчетному (по формуле (7)) для нанотрубки, возбуждаемой длиной волны 514.5 нм , и энергетический зазор, близкий к

Таблица 1

Энергия возбуждения 2.4 эВ

Тип нанотрубки	Диаметр, \AA	Энергетический зазор $E_{\text{зз}}$, эВ
(12,7)	13.04	2.3
(13,6)	13.18	2.6
(16,2)	13.39	2.6
(17,0)	13.32	2.7

Таблица 2

Энергия возбуждения 2.5 эВ

Тип нанотрубки	Диаметр, \AA	Энергетический зазор $E_{\text{зз}}$, эВ
(11,7)	12.31	2.3
(13,5)	12.61	2.4
(14,3)	12.31	2.5
(15,2)	12.61	2.6
(16,0)	12.54	2.4

энергии кванта излучения лазера на данной длине волны (2.4 эВ). Для излучения с длиной волны 488 нм (2.5 эВ) теми же свойствами обладает нанотрубка типа (14,3) (рис.3).

Таким образом, эксперимент показал, что расчетные параметры плотности одноэлектронных состояний для двух конкретных нанотрубок (12,7) и (14,3) действительно соответствуют переключению резонансного отклика КР с одной нанотрубки на другую, наблюдаемому при изменении длины волны возбуждающего излучения с 514.5 на 488.0 нм .

2.3. Моделирование плотности одноэлектронных состояний для одностенных нанотрубок из нитрида бора, имеющих различную геометрию. Моделирование электронной структуры было осуществлено также для BN нанотрубок всех возможных геометрических конфигураций. В качестве примера на рис.5. приведена плотность одноэлектронных состояний для одностенных BN нанотрубок типа (10,10). Видно, что для них ширина запрещенной зоны существенно больше, чем для углеродных нанотрубок. Это справедливо для всех геометрий BN нанотрубок и означает, что ни одна из них не является металлом.

Заключение. Проведено моделирование плотностей одноэлектронных состояний для углеродных и BN одностенных нанотрубок всех разрешенных геометрий. Расчет совершен при помощи созданной оригинальной компьютерной программы, осуществляющей численное дифференцирование методом Монте-Карло двумерных дисперсионных соотношений для графита и гексагонального нитрида бора по всем раз-

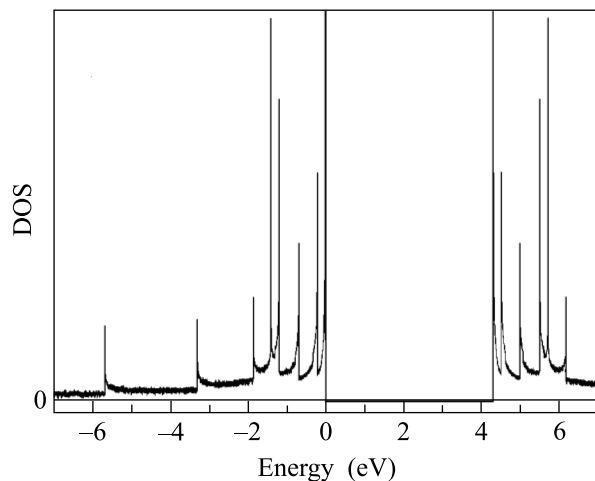


Рис. 5. Рассчитанная плотность одноэлектронных состояний для одностенных BN нанотрубок (10,10)

решенным значениям волнового вектора. Использовано π -электронное приближение.

На примере оценки энергии третьих псевдо-запрещенных зон E_{33} в плотности одноэлектронных состояний хиральных нанотрубок (12,7) и (14,3) продемонстрировано хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных.

Экспериментально оценки энергий были получены при наблюдении резонансного эффекта в спектрах КР одностенных углеродных нанотрубок, состоявшего в изменении частоты доминирующей “дыхательной” моды при изменении длины волны (энергии) возбуждающего лазерного излучения. Были определены частоты доминирующих “дыхательных” мод. На основе этих значений оценены диаметры нанотрубок, попадающих в условия резонансного возбуждения КР. Рассчитаны плотности одноэлектронных состояний для всех возможных геометрий нанотрубок с данными диаметрами. Показана возможность выбора варианта геометрии нанотрубки с энергией одной из псевдо-запрещенных зон, соответствующей энергии лазерного возбуждения.

Разработан вариант компьютерной программы, позволяющий рассчитать плотность одноэлектронных состояний для BN нанотрубок всех возможных конфигураций. Получена полуэмпирическая формула дисперсионной поверхности для гексагонального BN. Для нанотрубок из нитрида бора продемонстрировано отсутствие конфигураций с металлической проводимостью. Показана возможность использования программы для расчета плотностей одноэлектронных состояний для нанотрубок из других слоистых материалов при введении соответствующего двумерного дисперсионного соотношения.

Работа выполнялась в рамках проектов поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований (# 01-02-17358), фондами “Научные школы” # 00-15-96559, INTAS-00-237, SCOPES 7SUPJ062400. Осадчий А.В. благодарен за предоставление аспирантского гранта ISSEP и Правительству Москвы в 2002–2003 гг.

1. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, в кн. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, New York, NY, San Diego, CA: Academic Press, 1996.
2. J. W. Mintmire and C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2506 (1998).
3. L. C. Wildoer, A. G. Venema, A. Rinzler et al., *Nature* **391**, 59 (1998).
4. H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa et al., *Synth. Metals* **103**, 2555 (1999).
5. A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow et al., *Science* **275**, 187 (1997).
6. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio et al., *Carbon* **40**, 2043 (2002).
7. E. D. Obraztsova, J.-M. Bonard, V. L. Kuznetsov et al., *Nanostructured Materials* **12**, 567 (1999).
8. R. Saito and H. Kataura, в кн. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, Eds. M. S. Dresselhaus et al., Springer, 2002, p. 213.
9. M. S. Dresselhaus, в кн. *Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Differing Applications?*, Eds. L. P. Biro et al., NATO Science Series **E372**, 11 (2000).
10. S. Reich and C. Thomsen, *Phys. Rev.* **B62**, 4273 (2000).
11. A. Rubio, J. L. Corkill, and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B49**, 5081 (1994).
12. B. G. Demczyk, J. Cumings, A. Zettl, and R. O. Ritchie, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2772 (2001).
13. Д. В. Кирич, П. Н. Дьячков, ДАН, сер. хим. **373**, 344 (2000).
14. R. S. Lee, J. Gavillet, M. Lamy de la Chapelle et al., *Phys. Rev.* **B64**, 121405(R) (2001).
15. A. Rothschild, R. Popovits-Biro, O. Lourie et al., *J. Phys. Chem.* **B104**, 8976 (2000).
16. M. Renskar, Z. Skrabala, F. Cleton et al., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 351 (1996).
17. Y.-N. Xu and W. Y. Ching, *Phys. Rev.* **B44**, 7787 (1991).
18. H. Kuzmany, W. Plank, H. Hulman et al., *Eur. Phys. J.* **B22**, 307 (2000).
19. L. Henrard, V. N. Popov, and A. Rubio, *Phys. Rev.* **B64**, 205403 (2001).
20. A. M. Rao, J. Chen, E. Richter et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3895 (2001).
21. S. L. Fang, A. M. Rao, P. C. Eklund et al., *J. Mater. Res.* **13**, 2405 (1998).