

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОТРУБОК

А.С.Котосонов, В.В.Атражев[†]

Научно-исследовательский институт графитовых материалов, 111524 Москва, Россия

[†] Институт биохимической физики РАН, 117334 Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 мая 2000 г.

После переработки 20 июня 2000 г.

В приближении сильно связанных электронов рассчитана интегральная плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми в углеродных многослойных нанотрубках, относящихся к квазиодномерным системам. Показано, что для трубок с 20 и более слоями функции плотности состояний в нанотрубках и квазидвумерных графитах практически совпадают. Такое совпадение объясняет успешное применение зонной модели квазидвумерного графита для описания магнитных свойств многослойных нанотрубок в широком интервале температур.

PACS: 61.10.Lx, 61.46.+w, 75.20.-g

Углеродные нанотрубки состоят из свернутых “графеновых” слоев и представляют собой полые бесшовные цилиндры нанометрового диаметра длиной до нескольких микрометров [1]. Тип симметрии, диаметр и электронная структура однослойных нанотрубок (ОСНТ) практически полностью характеризуются целочисленными индексами (n,m) , которые однозначно связаны с параметрами элементарной ячейки трубки [2–4]. Теоретическими расчетами было показано [2–7], что в зависимости от значений индексов (n,m) ОСНТ могут быть как металлами, так и полупроводниками. Если в соотношении $2n + m = 3q$ значение q равно целому числу, то ОСНТ относятся к металлам, в противном случае трубки являются полупроводниками [5–7]. С увеличением значений n и m растет диаметр ОСНТ, и в полупроводниковых трубках запрещенная щель уменьшается обратно пропорционально их диаметру. Вместе с тем, при практически равных диаметрах ($d_t \approx 1.36$ нм) трубка (11,9) имеет межзонную щель в 0.62 эВ, тогда как трубка (10,10) является металлом.

В последнее время достигнуты заметные успехи в получении и экспериментальном изучении ОСНТ. Однако большая часть нанотрубок, получаемых в достаточных для изучения и применения количествах, относится к многослойным нанотрубкам (МСНТ). В МСНТ цилиндры коаксиально вложены друг в друга, причем из-за стерических условий между соседними слоями отсутствует трехмерный порядок, а межслоевое расстояние (≈ 0.344 нм) больше, чем для кристалла графита (0.3354 нм). Широкое исследование МСНТ показало, что они обладают интересными и перспективными для применения электрическими и магнитными свойствами. В частности, экспериментально было показано [8–12], что ориентационно усредненное значение диамагнитной восприимчивости (ДМВ) для ряда МСНТ не ниже, чем у графита, и уступает только сверхпроводникам. Вместе с тем, ни абсолютное значение, ни температурная зависимость ДМВ для изученных МСНТ [8–12] не получили удовлетворительного объяснения, что, по-видимому, было связано с трудностями выбора подходящей зонной модели.

Первые теоретические оценки магнитной восприимчивости были проведены для ОСНТ [13, 14]. Было установлено, что их восприимчивость сложным образом зависит от диаметра и хиральности, а также напряженности магнитного поля. Однако основной вывод работ [13,14] состоял в том, что ОСНТ должны быть диамагнетиками, и ДМВ перпендикулярно оси трубки должна быть больше, чем вдоль ее оси. Однако в работе [15] утверждалось, что компонента ДМВ вдоль нанотрубки может быть преобладающей за счет кольцевых токов вокруг поясков ОСНТ. К сожалению, для сравнения конкретных оценок с экспериментом необходимо иметь достаточное для измерений количество ОСНТ с одинаковой структурой, что пока практически невыполнимо.

Что касается МСНТ, то только относительно недавно в работах [16–18] было показано, что для описания диамагнетизма, g -фактора и спиновой парамагнитной восприимчивости токовых носителей в МСНТ в широком интервале температур может быть формально использована зонная модель квазидвумерного графита (КДГ) [19], ранее разработанная для объяснения электронных свойств графитов с турбо-стратной структурой. Эта модель оказалась полезной и для трактовки магнитных свойств графитовых кластеров [20] и для понимания опубликованных измерений по ДМВ на МСНТ [8–12].

Как правило, зонная модель КДГ успешно применялась для трактовки электронных свойств многих углеродных материалов с выраженной двумерной графитовой структурой плоскостного типа. Поскольку типичные МСНТ диаметром 10–30 нм считаются квазиодномерными объектами, то применимость к ним модели КДГ необходимо подтвердить относительно независимыми теоретическими оценками. В связи с этим, в настоящей работе проведены расчеты интегральной плотности электронных состояний для МСНТ в окрестности уровня Ферми, совпадающей с областью соприкосновения валентной зоны и зоны проводимости. В расчетах было использовано приближение сильно связанных электронов, многократно применявшееся при изучении ОСНТ [5–7].

Энергетический спектр π -электронов однослойной нанотрубки (n, m) без учета кривизны поверхности имеет вид [7]:

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos \left[\frac{3a_0}{2} (k_y \cos \theta + k_x \sin \theta) \right] \cos \left[\frac{\sqrt{3}a_0}{2} (k_y \sin \theta - k_x \cos \theta) \right] + \right. \\ \left. + 4 \cos^2 \left[\frac{\sqrt{3}a_0}{2} (k_y \sin \theta - k_x \cos \theta) \right] \right\}^{1/2}, \quad (1)$$

где ось y направлена вдоль оси трубки, а ось x – по ее периметру. Квазинепрерывный волновой вектор k_y в первой зоне Бриллюэна пробегает значения $k_y \leq \pi/a_0 \sqrt{3(p^2 + q^2 + pq)}$, а дискретный волновой вектор $k_x = 2\pi J/a_0 \sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}$ нумерует ветви спектра. Здесь $J = 1, 2, \dots, N/2$, N – число атомов в элементарной ячейке, a_0 – расстояние между соседними атомами в слое ($=0.142$ нм). Параметры (p, q) вектора элементарных трансляций вдоль оси трубки находятся как минимальные целые числа, удовлетворяющие условию $p(2n + m) + q(2m + n) = 0$. Параметр γ_0 определяется взаимодействием π -электронов ближайших атомов в слое (≈ 3 эВ). Угол θ характеризует хиральность ОСНТ и находится из соотношения: $\theta = \text{tg}^{-1}(3^{1/2}m/(m + 2n))$.

Так как ОСНТ являются квазиодномерными объектами, то их плотности состояний имеют особенности в виде пиков $1/(E - E_N)^{1/2}$, причем число этих особенностей равно числу ветвей спектра. Плотность состояний для МСНТ, если пренебречь межслойным взаимодействием, есть сумма плотностей состояний каждой трубки с соответствующими нормировочными множителями. Пренебрежение межслойным взаимодействием вполне оправдано, так как оно на два порядка меньше γ_0 и лишь немного изменяет электронный спектр каждой трубки. Это подтверждается результатами численных расчетов электронного спектра для двух- и трехслойных трубок с учетом межслойного взаимодействия [5, 21]. Тогда суммарная плотность состояний будет представлять собой функцию с квазислучайным распределением пиков. В реальных экспериментах образцы состоят из большого числа трубок, и плотность состояний усредняется по трубкам различного диаметра и различной хиральности.

Был проведен численный расчет плотности состояний для МСНТ с разным числом слоев. Радиус наименьшей трубки брался 0.678 нм, что соответствует трубке (10,10) или (11,9), а радиус каждой последующей трубки увеличивался на 0.344 ± 0.002 нм. При расчетах учитывались трубки любой хиральности, удовлетворяющие этому условию. Плотность состояний вычислялась исходя из ее определения: $\rho(E, \Delta E) = (\Delta N / \Delta E) / N$, где ΔN – число состояний, попадающих в интервал энергии ΔE , а N – полное число состояний. Для каждой трубки вектор k_y пробегает дискретный набор значений в первой зоне Бриллюэна, и по формуле (1) вычисляются соответствующие уровни энергии. Рассматриваемый интервал энергий разбивается на интервалы ΔE , и число уровней, попадающих в этот интервал, есть $\rho(E)N\Delta E$. Вообще говоря, ΔE необходимо устремить к нулю, но в численном расчете выбиралось $\Delta E = 10$ мэВ. Полученная плотность состояний является средней по интервалу энергии ΔE , и флуктуации плотности на меньшем масштабе не регистрируются. Однако, если $kT > \Delta E$, то более мелкие детали $\rho(E)$ будут несущественны.

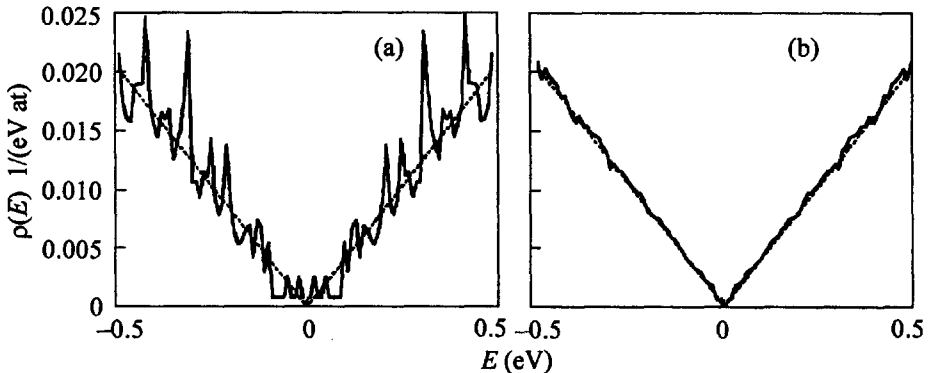


Рис.1. Функция плотности состояний $\rho(E)$ для 5-слойных (а) и 20-слойных (б) нанотрубок в сравнении с функцией $\rho(E)$ для двумерного графита (штриховые линии)

На рис.1 приведена зависимость плотности состояний от энергии вблизи области касания зон для МСНТ с 5 цилиндрами (а) и 20 цилиндрами (б). Можно видеть, что для 20-слойных трубок ($d_t \approx 14$ нм) она практически совпадает с $\rho(E)$ для двумерного графита. То есть, если $\rho(E)$ изолированной трубки имеет одномерные особенности, то для МСНТ с большим числом слоев $\rho(E)$ вблизи центра зоны имеет почти гладкую линейную зависимость. Как и для КДГ, функция плотности состояний для

МСНТ в окрестности конической точки хорошо аппроксимируется линейным соотношением $\rho(E) = 0.041|E|/(\text{эВ ат})$, причем в достаточно широком энергетическом интервале $(-0.5, +0.5 \text{ эВ})$.

В совершенных КДГ и МСНТ при температуре $T = 0$ валентная зона полностью заполнена, а зона проводимости – пуста, то есть уровень Ферми совпадает с нулевой конической точкой. Однако присущие этим материалам структурные дефекты, как и примеси атомов бора, являются акцепторами и сдвигают уровень Ферми в глубь валентной зоны, создавая в графеновом слое несобственные дырки порядка $10^{10} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (в зависимости от дефектности слоев или степени легирования). Как правило, в таких материалах концентрации дырок и дефектов совпадают, причем дефекты служат эффективными центрами рассеяния токовых носителей и приводят к размытию плотности состояний вблизи конической точки и уровня Ферми. При расчете магнитных и электрических свойств это размытие формально учитывается введением эффективной температуры $T_e = T + \delta$, где дополнительный параметр δ связан с температурой вырождения несобственных носителей T_0 соотношением $\delta \approx 0.5T_0$ в случае линейных дефектов, или $\delta \approx (0.1 - 0.15)T_0$, если преобладают ионизированные точечные дефекты [16–19].

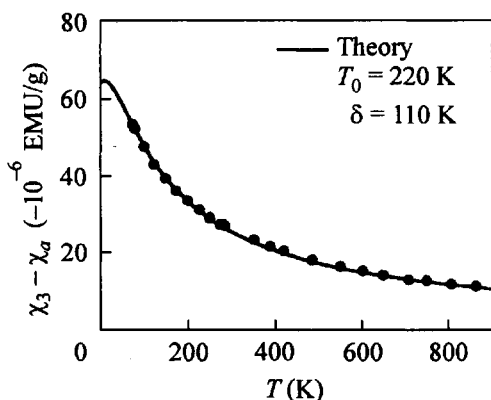


Рис.2. Температурная зависимость ДМВ токовых носителей в МСНТ. Точки – эксперимент; линия – расчет в рамках зонной модели КДГ

В качестве примера на рис.2 представлено сопоставление измерений ДМВ на МСНТ при 70–900 К с расчетами в рамках зонной модели КДГ. Для исследования были выбраны нанотрубки со средним диаметром $\approx 15 \text{ нм}$. Для приготовления и характеристики МСНТ использовались методы, приведенные в работе [18]. Измерения магнитной восприимчивости проводили при напряженности магнитного поля 2–9 кЭ с применением электронных микровесов. Погрешность измерения не превышала 10^{-8} СГСМ/г .

Как известно [16, 18], ДМВ вдоль МСНТ, как и вдоль графитовых слоев, мала и совпадает с атомной восприимчивостью углерода $\chi_a = -0.3 \cdot 10^{-6} \text{ СГСМ/г}$. Большой диамагнетизм КДГ и МСНТ связан с составляющей ДМВ в перпендикулярном к углеродным слоям направлении (χ_3) и определяется межзонным вкладом в ДМВ токовых носителей, который равен $\chi_3 - \chi_a$. Важно отметить, что ДМВ перпендикулярно оси МСНТ равна $(\chi_3 + \chi_a)/2$, то есть при одинаковом значении χ_3 анизотропия МСНТ в 2 раза меньше анизотропии КДГ. Независимо от типа материала экспериментально значение $\chi_3 - \chi_a$ находится из соотношения $\chi_3 - \chi_a = 3\langle\chi\rangle - 3\chi_a$, где $\langle\chi\rangle$ – ориентационно усредненное значение ДМВ образца.

Для выбранных трубок измеренные значения $\chi_3 - \chi_a$ представлены на рис.2 точками. Как видно, экспериментальные данные действительно хорошо аппроксимируются расчетной кривой, полученной в рамках зонной модели КДГ с использованием формул и приемов, приведенных в работах [16,18,19]. Как и для КДГ, в расчетах ДМВ для МСНТ принималось, что значение $\gamma_0 = 3\text{эВ}$. В качестве подгоночных параметров использовались только температура вырождения T_0 несобственных носителей и параметр δ . Значение T_0 ($=220\text{ К}$) соответствует концентрации дырок $2.7 \cdot 10^{10}\text{ см}^{-2}$. Значение δ оказалось равным $0.5T_0$, что свидетельствует о линейном характере слоевых дефектов [16-19]. При неизменном типе дефектов ДМВ для МСНТ пропорциональна $1/T_0$. При низкой концентрации дефектов ДМВ нанотрубок может быть больше, чем в КДГ, и при низких температурах в несколько раз превышать ДМВ монокристалла графита. При высокой дефектности углеродных слоев диамагнетизм МСНТ может снижаться до значения χ_a . При уменьшении числа слоев в МСНТ до 5-7 диамагнетизм нанотрубок уменьшается, а количественный анализ с применением модели КДГ становится невозможным, как это видно из рис.1а. Кроме того, функция $\rho(E)$ существенно зависит от изменений диаметра и хиральности трубок, составляющих МСНТ малого диаметра.

Вместе с тем, успешное применение зонной модели КДГ для МСНТ со средним диаметром $\geq 14\text{ нм}$ для объяснения ДМВ в данной работе и в работах [16,18], а также спинового парамагнетизма и g -фактора токовых носителей [17] позволяет предположить, что интегральная плотность состояний для всех слоев действительно предопределяет магнитные свойства этих квазиодномерных объектов. Обоснованное использование модели КДГ существенно облегчает процесс количественного описания и объяснения экспериментальных данных, полученных на МСНТ.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект # 99-03-32382 и # 99-0333208) и программой "Фуллерены и атомные кластеры" (проект # 20006).

-
1. S.Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
 2. R.Saito, M.Fujita, G.Dresselhaus, and M.S.Dresselhaus, Phys. Rev. **B46**, 1804 (1992).
 3. J.W.Mintmire, B.I.Dunlap, and C.T. White, Phys. Rev. Lett. **68**, 631 (1992).
 4. N.Hamada, S.Savada, and A.Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **68**, 1579 (1992).
 5. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, and R.Saito, Carbon **33**, 883 (1995).
 6. J.W.Mintmire and C.T.White, Carbon **33**, 893 (1995).
 7. V.F.Lin and Kenneth W.-K.Shung, Phys. Rev. **B51**, 7592 (1995).
 8. J.Heremans, C.H.Olk, and D.T.Morelli, Phys. Rev. **B49**, 15122 (1994).
 9. X.K.Wang, R.P.H.Chang, A.Patashinski, and J.B.Ketterson, J. Mater. Res **9**, 1578 (1994).
 10. A.P.Ramirez, R.C.Haddon, O.Zhou et al., Science **265**, 84 (1994).
 11. O.Chauvet, L.Forro, W.Basca et al., Phys.Rev. **B52**, 6963 (1995).
 12. S.Bandow, J. Appl. Phys. **80**, 1020 (1996).
 13. R.Saito, G.Dresselhaus, and M.S.Dresselhaus, Phys. Rev. **B50**, 14698 (1994).
 14. H.Ajiki and T.Ando, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 2470 (1993); **64**, 4382 (1995).
 15. J.P.Lu, Phys. Rev. Lett. **74**, 1123 (1995).
 16. A.S.Kotosonov and S.V.Kuvshinnikov, Phys. Lett. **A230**, 377 (1997).
 17. A.S.Kotosonov and D.V.Shilo, Carbon **36**, 1649 (1998).
 18. А.С.Котосонов, Письма в ЖЭТФ **70**, 468 (1999); поправка, там же, с.690.
 19. А.С.Котосонов, Письма в ЖЭТФ **43**, 30 (1986); ЖЭТФ **93**, 1870 (1987); ФТТ **33**, 2616 (1991).
 20. O.E.Andersson, B.L.V.Prasad, H.Sato, et al., Phys. Rev. **B58**, 16387 (1998).
 21. А.А.Овчинников, В.В.Атражев, ФТТ **40**, 1950 (1998).