

Зонная структура и оптические переходы в полупроводниковых двустенных углеродных нанотрубках

Д. В. Макаев¹⁾, П. Н. Дьячков

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 августа 2006 г.

Рассчитано электронное строение полупроводниковых двустенных углеродных нанотрубок (УНТ) с помощью метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн. Рассмотрение проведено в рамках теории функционала локальной плотности и маффин-типа (МТ) приближения для одноэлектронного гамильтониана. Электронный спектр двустенной УНТ определяется свободным движением электронов в межатомном пространстве двух цилиндрических слоев, рассеянием на МТ сферах и туннелированием сквозь классически непроницаемую область. Результаты расчетов двустенных УНТ типа зигзаг ($n, 0$)@($n', 0$) свидетельствуют о том, что сдвиг ширины запрещенной зоны зависит от того, делится ли n и n' на три с остатком, равным 1 или 2. Установлено, что, независимо от типа внутренней трубы, энергетическая щель E_g внешней трубы уменьшается на 0.15–0.22 эВ, если трубка принадлежит ряду $n \bmod 3 = 2$. Для внешних трубок ряда $n \bmod 3 = 1$ сдвиги щели ΔE_g всегда отрицательны: $-0.15 \leq \Delta E_g \leq -0.05$ эВ. В обоих случаях сдвиги ΔE_g не уменьшаются, а слабо осциллируют при переходе к трубкам большего диаметра d . Для внутренних трубок изменения щели ΔE_g более чувствительны к диаметру. При $10 \leq n \leq 16$ сдвиги ΔE_g положительны, а максимальное значение ΔE_g равно 0.39 и 0.32 эВ для рядов $n \bmod 3 = 2$ и 1, соответственно. При переходе к внутренним трубкам большего диаметра ΔE_g быстро спадает, а затем колеблется в интервале от –0.05 до 0.06 эВ. Результаты расчетов указывают на значительные сдвиги оптических щелей оставшихся и оболочечных трубок при образовании двустенных УНТ, что должно затруднять идентификацию двустенных УНТ оптическими методами. С другой стороны, полученные результаты открывают возможность для более детальной классификации двустенных нанотрубок.

PACS: 73.22.–f

Одностенную углеродную нанотрубку (УНТ) можно представить как ленту, вырезанную из графитового слоя и свернутую в виде цилиндра [1–4]. Такие нанотрубки могут быть как полупроводниковыми, так и металлическими в зависимости от их геометрии, описываемой двумя целочисленными индексами (n, m) , которые определяют диаметр и угол хиральности нанотрубки. Двустенные УНТ состоят из двух концентрических цилиндрических графеновых слоев с сильной ковалентной связью между атомами С внутри каждого слоя и слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием между слоями. С точки зрения наноэлектроники, двустенные УНТ интересны тем, что они являются молекулярными аналогами коаксиальных кабелей [5]. Их получают с выходом до 95% разрядно-дуговым методом, методом каталитического осаждения из пара, а также внедрением фуллерена C_{60} в цилиндрическую полость одностенных УНТ с последующим разрушением молекул C_{60} , которое сопровождается образованием внутреннего слоя. Структура дву-

стенных УНТ может быть определена методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и электронной микроскопии высокого разрешения. Индексы (n, m) @(n', m') определяются по частотам дышащих радиальных мод в спектрах КР, а взаимное расположение атомов внутренней и внешней нанотрубки – с помощью электронной микроскопии. Межслоевое взаимодействие в двустенной УНТ оказывает влияние на оптические и электрические свойства нанокабеля. Методами спектроскопии оптического поглощения и фотолюминесценции можно определить плотность электронных состояний и энергию межузловых оптических переходов, связанных с внутренней и внешней нанотрубками [6, 7]. Цель данной работы – рассчитать зонную структуру полупроводниковых двустенных УНТ с помощью метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) [8–10].

Получение возможно более точной информации о зонной структуре двустенных УНТ необходимо как для интерпретации электронных свойств двустенных УНТ, так и для их идентификации оптическими методами. Метод ЛПЦВ представляет со-

¹⁾ e-mail: dima@lester.ru

бой распространение на цилиндрические нанопровода метода линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ), который является одним из наиболее точных в теории зонной структуры, твердых тел [11, 12]. Метод ЛППВ позволил рассчитать электронное строение одностенных углеродных и боразотных нанотрубок, нанопроводов из 3d-металлов, а также УНТ, интеркалированных такими металлами или погруженных в кристаллическую матрицу [13–16]. Первые вычисления зонной структуры двустенных УНТ были проведены еще в 1993 г. методом линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) с сильно упрощенным π -электронным гамильтонианом [8]. Вычисления коаксиальных двустенных УНТ металл@металл (5, 5)@(10, 10) и (9, 0)@(18, 0), металл@полупроводник (9, 0)@(17, 0) и полупроводник@полупроводник (13, 0)@(22, 0) показали, что при слабом межслоевом взаимодействии металлические или полупроводниковые свойства слоев сохраняются [17]. Позднее, с параметрами метода сильной связи, подобранными по результатам *ab initio* расчетов простых молекул, были проведены более детальные вычисления эффектов межслоевого взаимодействия [18, 19]. Для двустенной УНТ (5, 5)@(10, 10) установлено, что либрационные смещения атомов вокруг оси нанотрубки и колебания вдоль ее оси периодически раскрывают и закрывают четыре псевдошель на плотности состояний в области уровня Ферми. В случае полуметаллической УНТ (9, 0)@(18, 0) межслоевое взаимодействие приводит к образованию шели шириной 30 мэВ, а для полупроводниковой УНТ (8, 0)@(17, 0) – к уменьшению ширины запрещенной зоны на 0.1 эВ. На основе теории рассеяния и метода ЛКАО была вычислена баллистическая проводимость нанотрубки (10, 10)@(15, 15) [20, 21] и установлено, что межслоевое взаимодействие блокирует некоторые каналы проводимости, что дает объяснение наблюдаемым значениям квантовой проводимости $G = 1G_0$ или $0.5G_0$ кванта проводимости ($G_0 = 2e^2/h$) вместо величины $G = 2G_0$, ожидаемой для идеальных одностенных УНТ [22]. Зонная структура УНТ (5, 5)@(10, 10), рассчитанная методом псевдопотенциала в базисе из плоских волн [20], в основном воспроизводит полученную методом сильной связи для состояний, расположенных в области уровня Ферми [19]. Недавно этим методом был рассчитан перенос заряда между внутренней и внешней нанотрубками и оценено вызванное им смещение уровня Ферми [23]. Установлено, что эти эффекты следует учитывать лишь для сверхтонких двустенных УНТ с диаметром внешнего слоя не более 1 Å. Наконец, с учетом цилиндрической геометрии нанотрубок была разработа-

на и применена к двустенным УНТ методика расчета электронной структуры, основанная на функционале локальной плотности [24]. Однако при этом использовалась сильно упрощенная структурная модель нанотрубки, в которой точечные заряды индивидуальных ионов C^{4+} графеновых слоев заменялись двумерными бесконечно тонкими листами с цилиндрической симметрией и однородным распределением зарядовой плотности. Заметим, что из расчетов твердых тел известно, что метод сильной связи хорошо воспроизводит валентную зону, но не зону проводимости, так как атомный базис не включает делокализованных состояний. Использование базиса из плоских волн в методе псевдопотенциала затрудняет описание внутренних валентных уровней и требует учета очень большого числа базисных функций; обычно в 100 раз большего, чем в методе присоединенных волн, базис которого включает как локализованные атомные состояния, так и делокализованные волны.

Как и в методе ЛППВ для объемных твердых тел, будем исходить из теории функционала локальной плотности и маффин-тин (МТ) приближения для одноэлектронного гамильтониана. Однако электронный потенциал нанотрубки отличается от кристаллического, так как в кристалле возможно неограниченное движение электронов в любом направлении, а в нанотрубках оно ограничено их размерами и цилиндрической формой. Соответственно будем полагать, что атомы двустенной нанотрубки заключены между двумя непроницаемыми для электронов бесконечными цилиндрическими потенциальными барьерами Ω_{b1} и Ω_{a2} , за которыми располагается область ва-

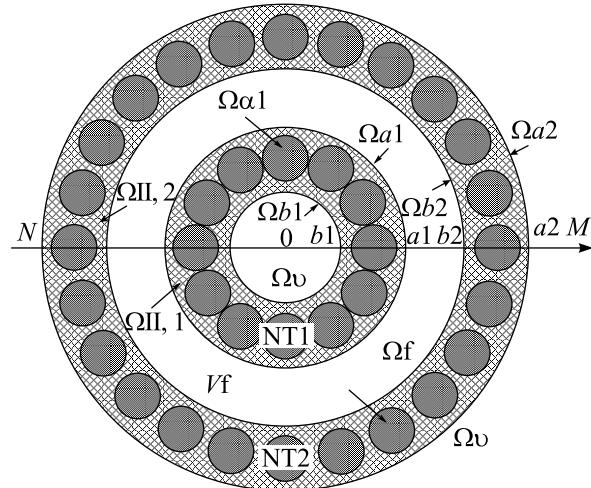


Рис.1. Поперечное сечение двустенной нанотрубки

куума Ω_v (рис.1). Цилиндрические потенциальные барьеры Ω_{a1} и Ω_{b2} на внешней стороне внутренней

трубки и внутренней стороне внешней трубы проницаемы, благодаря чему возможен туннельный обмен электронами между компонентами двустенной УНТ. Радиусы этих барьераов a_1 , b_1 и a_2 , b_2 выбираются так, чтобы области, ограниченные барьераами, включали существенную часть электронной плотности внутренней и внешней трубок, соответственно. Практически мы их здесь выбираем в точности такими же как в предыдущих расчетах соответствующих одностенных УНТ [9, 13, 14, 16]. Потенциал V_f межслоевой области Ω_f в данной модели является единственным параметром; здесь мы его выбираем с учетом данных по зонной структуре графита. В графите межслоевое взаимодействие расщепляет и сдвигает зоны приблизительно на 2–1 эВ. Вычисления трехмерного графита в МТ приближении и методе полного потенциала показывают, что возмущения валентных π - и σ -зон равны 4–2 эВ и 1 – 0.5 эВ, соответственно [25]. В двустенной УНТ с таким же межслоевым расстоянием расщепления зон и их сдвиги будут меньше приблизительно на половину из-за того, что в графите каждый графеновый слой взаимодействует с двумя ближайшими слоями, а в двустенной УНТ только одно межслоевое взаимодействие. Кроме того, можно ожидать дополнительного уменьшения эффектов межслоевого взаимодействия в двустенных УНТ по сравнению с графитом из-за гибридизации π - и σ -составий вследствие кривизны нанотрубок. Поэтому в этой работе потенциал V_f единый для всех двустенных УНТ выбран так, чтобы средние расщепления и сдвиги уровней в нанотрубке $(13, 0)@(22, 0)$ равнялись в среднем 0.5 эВ; межслоевое расстояние в этой двустенной УНТ такое же, как и в графите.

Электронный потенциал в областях $\Omega_{I,1\alpha}$ и $\Omega_{I,2\alpha}$ МТ сфер α мы вычисляем с использованием слейтеровского обменного потенциала. В межатомном пространстве $\Omega_{II,1}$ и $\Omega_{II,2}$ потенциал постоянен и принимается за начало отсчета энергии. Базисные волновые функции Ψ для двустенной УНТ получаются такой сшивкой решений волнового уравнения для классически непроницаемой, межсферной и МТ-областей двух трубок, чтобы эти функции были непрерывны и дифференцируемы.

В области внутренней и внешней трубок, то есть между барьераами Ω_{b1} и Ω_{a2} , уравнение Шредингера имеет тот же вид, что и для невзаимодействующих трубок, поэтому базисная функция имеет тот же аналитический вид, что и для одностенной УНТ [9, 10]. Нас интересуют электронные энергетические уровни двустенной УНТ, расположенные ниже потенциала V_f классически запрещенной области Ω_f . В этом случае радиальная часть цилиндрической вол-

ны находится из решения модифицированного уравнения Бесселя [16], имеет вид линейной комбинации модифицированных функций Бесселя первого K_m и второго I_m рода и окончательно определяется условиями сшивки на проницаемых барьераах Ω_{a1} и Ω_{b2} . Зависимость цилиндрической волны от цилиндрических координат Z и Φ здесь имеет тот же вид, что и для межсферных областей внутренней и внешней трубок [9, 10]. В построенном таким образом базисе мы рассчитали матричные элементы перекрывания и гамильтониана и из решения секулярного уравнения определили дисперсионные кривые двустенных УНТ. Заметим, что в нашем случае слабого межслоевого взаимодействия для каждой дисперсионной кривой двустенной УНТ электрон преимущественно локализован либо на оставной, либо на оболочечной трубках, и зонную структуру двустенной УНТ можно охарактеризовать двумя зонными структурами: для внутренней и внешней трубок по отдельности; зонная структура двустенной УНТ будет их суперпозицией. В этой модели электронный спектр двустенной УНТ определяется свободным движением электронов в межатомном пространстве двух цилиндрических слоев, рассеянием на МТ сферах и туннелированием сквозь классически непроницаемую область Ω_f .

Обсудим теперь результаты расчетов полупроводниковых двустенных УНТ типа зигзаг $(n, 0)@(n', 0)$. Мы рассчитали зонную структуру для двадцати полупроводниковых двустенных УНТ $(n, 0)@(n', 0)$ с $10 \leq n \leq 23$ и $19 \leq n' \leq 32$ с расстояниями между слоями от 3.2 до 3.7 Å. Мы опускаем полуметаллические УНТ с n или n' , кратным трем. Заметим, что экспериментальные данные [26] и расчеты [14] одностенных полупроводниковых УНТ $(n, 0)$ со значениями диаметра d 4 – 20 Å свидетельствуют о том, что ширина запрещенной зоны зависит от того, делится ли n на три с остатком, равным 1 или 2 [$n \bmod 3 = 1$ или $n \bmod 3 = 2$]. Зависимость $E_g(d^{-1})$ – осциллирующая функция, которая постепенно спадает до нуля с уменьшением d^{-1} , достигает максимума при d^{-1} , равным 0.08 – 0.1 Å⁻¹ ($13 \leq n \leq 16$) и резко падает при $d^{-1} > 0.1$ Å⁻¹ ($n \leq 11$). Кривая $E_g(d^{-1})$ для одностенных УНТ с $n \bmod 3 = 1$ расположена выше аналогичной кривой для УНТ с $n \bmod 3 = 2$. Для одностенных УНТ с близкими диаметрами, E_g для трубок с $n \bmod 3 = 2$ примерно в два раза меньше, чем в случае $n \bmod 3 = 1$. Таким образом, одностенные УНТ $(n, 0)$ с $n \bmod 3 = 1$ и 2 можно рассматривать как широкозонные и узкозонные полупроводники, соответственно [4]. Различия в поведении нанотрубок в зависимости от величины $n \bmod 3 = 1$ или 2 проявляется и в двустенных УНТ.

Минимальные оптические щели E_g оставной и оболочечной трубок в двустенных УНТ и сдвиги щелей ΔE_g , при образовании двустенной УНТ из двух одностенных

| Двустенная УНТ | E_g , эВ | | ΔE_g , эВ | |
|-----------------|------------|---------|-------------------|---------|
| | внутренняя | внешняя | внутренняя | внешняя |
| (10, 0)@(19, 0) | 0.64 | 0.65 | 0.32 | -0.15 |
| (10, 0)@(20, 0) | 0.63 | 0.53 | 0.32 | 0.07 |
| (11, 0)@(19, 0) | 0.71 | 0.65 | 0.39 | -0.16 |
| (11, 0)@(20, 0) | 0.71 | 0.53 | 0.39 | 0.07 |
| (13, 0)@(22, 0) | 1.02 | 0.55 | 0.19 | -0.19 |
| (13, 0)@(23, 0) | 1.02 | 0.50 | 0.19 | 0.15 |
| (14, 0)@(22, 0) | 0.70 | 0.56 | 0.14 | -0.19 |
| (14, 0)@(23, 0) | 0.70 | 0.50 | 0.14 | 0.15 |
| (16, 0)@(25, 0) | 0.94 | 0.52 | 0.04 | -0.18 |
| (16, 0)@(26, 0) | 0.93 | 0.48 | 0.04 | 0.07 |
| (17, 0)@(25, 0) | 0.45 | 0.52 | -0.05 | -0.18 |
| (17, 0)@(26, 0) | 0.45 | 0.48 | -0.05 | 0.07 |
| (19, 0)@(28, 0) | 0.76 | 0.46 | -0.05 | -0.20 |
| (19, 0)@(29, 0) | 0.76 | 0.46 | -0.05 | 0.07 |
| (20, 0)@(28, 0) | 0.42 | 0.46 | -0.05 | -0.20 |
| (20, 0)@(29, 0) | 0.42 | 0.46 | -0.05 | 0.07 |
| (22, 0)@(31, 0) | 0.75 | 0.40 | 0.00 | -0.22 |
| (23, 0)@(31, 0) | 0.40 | 0.40 | 0.06 | -0.22 |

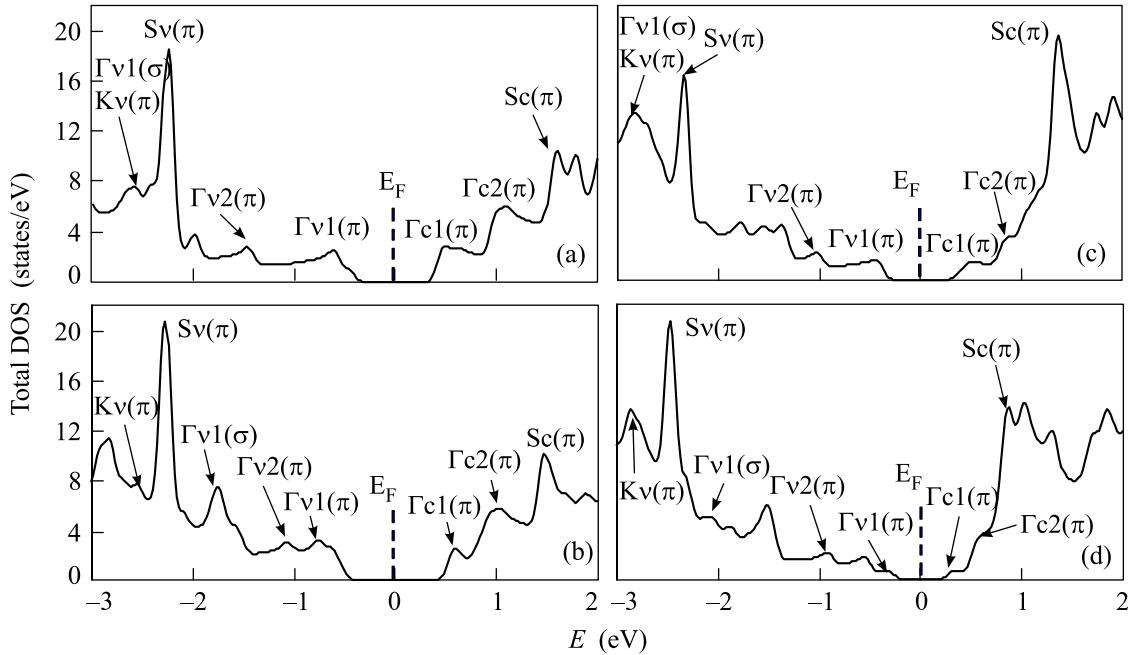


Рис.2. Плотности состояний в области вблизи уровня Ферми. Здесь мы используем гауссовское уширение с полуширины, равной 0.05 эВ. (а) (13, 0) одностенная нанотрубка; (б) оставная нанотрубка (13, 0), помещенная в трубку (22, 0); (с) (22, 0) одностенная нанотрубка; (д) внешняя нанотрубка (22, 0) с погруженной внутрь трубкой (13, 0)

В таблице представлены значения E_g для двустенных УНТ и изменения E_g под действием межслоевого взаимодействия; положительные значения ΔE_g указывают на возрастание, а отрицательные – на умень-

шение щели. На рис.2 представлены типичные результаты вычислений. Плотности состояний одностенных УНТ (13, 0) и (22, 0) можно сравнить с аналогичными данными для оставной (13, 0) и оболочеч-

ной (22, 0) трубок в двойной УНТ (13, 0)@(22, 0). В УНТ (13, 0)@(22, 0) как внутренняя, так и внешняя нанотрубки принадлежат ряду $n \bmod 3 = 1$, минимальная оптическая щель (0.83 эВ) меньшей по диаметру трубки (13, 0) больше, чем у трубки большего диаметра (22, 0) (0.76 эВ), что согласуется с приближенным уравнением $E_g \sim d^{-1}$, известным из π -электронных вычислений одностенных УНТ. Наши вычисления показывают, что минимальная оптическая щель E_g трубки (13, 0) возрастает на 0.19 эВ, а E_g трубки (22, 0) убывает на 0.19 эВ при образовании двустенной УНТ. Межслоевое взаимодействие выражается в более сильном возмущении зонной структуры внутренней трубы по сравнению с внешней. Причина этого в том, что дополнительное пространство, расположенное между барьерами Ω_{b2} и Ω_{a2} и доступное для электронов внутренней трубы (13, 0), примерно в два раза больше области между барьерами Ω_{b1} и Ω_{a1} для внешней трубы (22, 0). Например, при формировании двустенной УНТ из одностенных, ширина валентной зоны E_v трубы (13, 0) уменьшается на 1.40 эВ, а трубы (22, 0) – только на 0.04 эВ.

В двустенной УНТ (14, 0)@(22, 0) внутренняя нанотрубка принадлежит ряду $n \bmod 3 = 2$. Щель внутренней одностенной трубы (14, 0) меньше щели внешней одностенной трубы (22, 0) ряда $n \bmod 3 = 1$. Из-за межслоевого взаимодействия щель внутренней трубы возрастает на 0.14 эВ, а внешней убывает на 0.19 эВ. Таким образом, в двустенных УНТ (13, 0)@(22, 0) и (14, 0)@(22, 0) значения ΔE_g положительны и отрицательны для внутренней и внешней трубок, соответственно.

В двустенной УНТ (13, 0)@(23, 0) с широкой оптической щелью внутренней трубы и узкой щелью внешней трубочки изменения ΔE_g равны 0.19 и 0.15 эВ, то есть почти совпадают и имеют положительный знак. Это утверждение справедливо и для УНТ (14, 0)@(23, 0), в которой обе трубы принадлежат ряду $n \bmod 3 = 2$; здесь ΔE_g равно 0.14 и 0.15 эВ для оставной и оболочечной трубок, соответственно.

Таблица показывает, что, независимо от типа внутренней трубы, энергетическая щель E_g внешней трубы уменьшается на 0.15–0.22 эВ, если трубка принадлежит ряду $n \bmod 3 = 2$. Напротив, для внешних трубок ряда $n \bmod 3 = 1$ сдвиги щели ΔE_g всегда отрицательны: $-0.15 \leq \Delta E_g \leq -0.05$ эВ. В обоих случаях сдвиги ΔE_g не уменьшаются, а слабо осциллируют при переходе к трубкам большего диаметра d . Для внутренних трубок изменения щели ΔE_g более чувствительны к диаметру. При $10 \leq n \leq 16$ сдвиги ΔE_g положительны, а макси-

мальное значение ΔE_g равно 0.39 и 0.32 эВ для рядов $n \bmod 3 = 2$ и 1, соответственно. При переходе к внутренним трубкам большего диаметра ΔE_g быстро спадает, а затем колеблется в интервале от -0.05 до 0.06 эВ.

Итак, результаты расчетов указывают на значительные сдвиги оптических щелей оставных и оболочечных трубок при образовании двустенных УНТ из одностенных, что должно затруднять идентификацию двустенных УНТ оптическими методами. В то же время, полученные результаты открывают возможность для более детальной классификации двустенных нанотрубок.

Данная работа была поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 04-03-32251.

1. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
2. А. В. Елецкий, УФН **167**, 945 (1994).
3. J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, and C. T. White, Phys. Rev. Lett. **68**, 631 (1992).
4. П. Н. Дьячков, Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения, М.: Бином, 2006.
5. А. Н. Еняшин, Г. Зайферт, А. Л. Ивановский, Письма в ЖЭТФ **80**, 709 (2004).
6. S. Bandow, K. Hirahara, T. Hiraoka et al., MRS Bulletin, April, 260 (2004).
7. T. Hertel, A. Hagen, V. Talalaev et al., Nano Lett. **5**, No. 3, 511 (2005).
8. П. Н. Дьячков, О. М. Кепп, А. В. Николаев, ДАН **365**, 215 (1999).
9. П. Н. Дьячков, Д. В. Кирин, ДАН **369**, 639 (1999).
10. P. N. D'yachkov, In: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Ed. H. S. Nalwa, 1, American Scientific Publishers, 2003, p. 191.
11. O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
12. D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F: Metal Physics **5**, 2041 (1975).
13. P. N. D'yachkov, H. Hermann, and D. V. Kirin, Appl. Phys. Lett. **81**, 5228 (2002).
14. P. N. D'yachkov and H. Hermann, J. Appl. Phys. **95**, 399 (2004).
15. А. Ю. Головачева, П. Н. Дьячков, Письма в ЖЭТФ **82**, 834 (2005).
16. P. N. D'yachkov and D. V. Makaev, Phys. Rev. B **71**, 081101(R) (2005).
17. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, J. Appl. Phys. **73**, 494 (1993).
18. Ph. Lambin, L. Philippe, J. C. Charlier, and J. P. Michenaud, Comput. Mater. Sci. **2**, 350 (1994).

19. Y.-K. Kwon and D. Tomanek, Phys. Rev. B **58**, R16001 (1998).
20. Y. Miyamoto, S. Saito, and D. Tomanek, Phys. Rev. B **65**, 041402(R) (2001).
21. S. Sanvito, Y.-K. Kwon, D. Tomanek, and C. J. Lambert, Phys. Rev. Lett. **84**, 1974 (2000).
22. S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, and W. A. de Heer, Science **280**, 1744 (1998).
23. B. Shan and K. Cho, Phys. Rev. B **73**, 081401(R) (2006).
24. D. Östling, D. Tomanek, and A. Rosén, Phys. Rev. B **55**, 13980 (1997).
25. R. C. Tatar and S. Rabii, Phys. Rev. B **25**, 4126 (1982).
26. S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell et al., Science **298**, 2361 (2002).