

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 61.48.De, 71.15.Ap, 71.15.Mb, 71.20.Tx, 71.30.+h, 73.22.-f, 81.05.ub

Влияние сверхвысокого давления на электронное строение углеродной нанотрубки типа «зигзаг» (8,0)

В. Г. Бутько, А. А. Гусев, Т. Н. Шевцова

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
ул. Розы Люксембург, 72,
83114 Донецк, Украина*

Методами теории функционала плотности выполнены расчеты электронных свойств углеродной нанотрубки типа «зигзаг» (8,0) при различных степенях сжатия вдоль продольной оси. Изменения зонной структуры исследуемой нанотрубки при повышении давления носят нетривиальный характер, запрещенная щель вначале увеличивается, а затем уменьшается. При осевом сжатии на 9,9% происходит переход в металлическое состояние.

Методами теорії функціоналу густини виконано розрахунки електронних властивостей вуглецевої нанотрубки типу «зигзаг» (8,0) за різних ступенів тиску вздовж поздовжньої вісі. Зміна зонної структури досліджуваної нанотрубки внаслідок збільшення тиску має нетривіальний характер: заборонена щілина спочатку зростає, а потім зменшується. При осьовому стисканні на 9,9% відбувається перехід у металевий стан.

Methods of the density functional theory are used to calculate the electronic properties of carbon nanotube of 'zigzag' (8.0) type under various degrees of compression along the longitudinal axis. Nontrivial changes in the nanotube band structure with pressure increasing are observed: first, the forbidden gap increases, then it decreases. Transition to metallic state occurs at axial compression of 9.9%.

Ключевые слова: углеродная нанотрубка, высокие давления, электронная структура, уровень Ферми, зонная структура.

(Получено 19 октября 2010 г.)

Углеродные нанотрубки, открытые Иджимой в 1991 г. [1], продолжают вызывать повышенный интерес. Он обусловлен и миниатюр-

ными размерами этих нанотрубок, и их уникальными физико-химическими характеристиками [2, 3]. В зависимости от геометрии отдельная нанотрубка может обладать свойствами либо металлического проводника, либо полупроводника с различной шириной запрещенной зоны. Необычные свойства углеродных нанотрубок составляют основу для множества направлений их прикладного использования, что требует исследования данных структур в экстремальных условиях, одними из которых и являются высокие давления. В результате сжатия могут изменяться такие характеристики электронной структуры нанотрубок, как концентрация носителей, ширина запрещенной зоны, проводимость. Использование техники высоких давлений для интеркаляции металлов в углеродные матрицы позволяет получать новые материалы и т.д.

Рассмотрим влияние давления на электронную структуру на примере углеродной нанотрубки «зигзаг» (8,0). Напомним, что идеальная однослойная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость. Свойства нанотрубки определяются хиральностью, зависящей от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Хиральность последней определяется набором символов (m, n) , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совместиться с началом координат.

Чаще всего, нанотрубки рассматриваются в одномерном приближении [4, 5]. При этом пренебрегается «эффектом кривизны» [6], который для узких нанотрубок, однако, становится существенным. С этим связана необходимость выполнения для узких нанотрубок расчетов в трех измерениях. Подробности нашей модели, как и особенности нанотрубок типа «зигзаг», описаны в работе [7].

В данной работе мы рассматриваем трехмерную модель. Вначале строится одна нанотрубка заданной хиральности, а затем она транслируется с выбранным нами периодом по двумерной решетке. Такая совокупность трубок и составляет кристалл. Расстояние между трубками выбиралось равным 6 \AA , обеспечивающим полное отсутствие влияния соседей. В работе [7] показано, что уже на расстоянии между углеродными нанотрубками $4,6 \text{ \AA}$, взаимодействие между ними становится пренебрежимо мало. Двумерная решетка выбиралась квадратной, в отличие от работ [7, 8], в которых использовалась двумерная гексагональная решетка. Квадратная установка в данных условиях позволяет получить более высокую симметрию построенного кристалла (пространственная группа $P4/m\bar{m}$, а при гексагональной установке — $C6mm$), и это значительно сокращает время счета.

Электронная структура нанотрубок рассчитывалась в рамках теории функционала плотности неэмпирическим методом LAPW (линеаризованных присоединенных плоских волн; пакет WIEN2k

[9]). Для обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщенное градиентное приближение (GGA — generalized gradient approximation) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzenhof [10]. Интегрирование выполнялось методом тетраэдров [11] для 36 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна, а использованный максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствует энергии 16 Рид. В результате выполнения самосогласованных расчетов находилась полная энергия системы, а затем рассчитывались зонная структура соединения, плотность электронных состояний и т.д. Кроме того, при всех степенях сжатия выполнялась оптимизация позиций атомов углерода. В элементарной ячейке их находится 32.

Совершенство структуры и сила химической связи между атомами углерода, составляющими нанотрубку, позволяют ей иметь высокие прочностные характеристики. Эксперименты, подтвержденные теоретическими расчетами, показывают предельно высокое значение модуля Юнга (1–1,25 ТПа) [12, 13]. Поэтому уже небольшое сжатие соответствует высокому давлению. Оценка при 3%-сжатии вдоль оси нанотрубки, предполагающая еще применимость закона Гука, дает значение давления примерно в 0,33 Мбар.

Мы выполнили несколько самосогласованных неэмпирических расчетов для различных степеней сжатия. Таблица содержит полученные при этом оптимизированные структурные данные и важнейшие энергетические характеристики. Видно, что при увеличении сжатия, происходит структурная перестройка (естественно, при сохранении первоначальной симметрии): радиус нанотрубки существенно растет, длина связи d_1 при этом значительно уменьша-

Оптимизированные структурные и энергетические параметры неэмпирических расчетов.

C/C_0	$R, \text{Å}$	$d_1, \text{Å}$	$d_2, \text{Å}$	$E_g, \text{эВ}$	$\Delta U, \text{эВ}$
1	3,195	1,416	1,437	0,616	—
0,98	3,203	1,394	1,429	0,713	0,43
0,96	3,222	1,375	1,424	0,689	1,58
0,94	3,238	1,357	1,419	0,503	3,50
0,92	3,256	1,339	1,414	0,265	9,10
0,9	3,281	1,322	1,412	—	12,69

Примечание: C — длина периода вдоль оси нанотрубки (без давления $C_0 = 4,26 \text{ Å}$); R — средний радиус нанотрубки; d_1 — длина связи С–С между ближайшими атомами углерода, параллельная оси нанотрубки; d_2 — длина иных связей; E_g — ширина запрещенной зоны; ΔU — разность полных энергий в расчете на одну элементарную ячейку сжатого состояния и исходного (первая строчка).

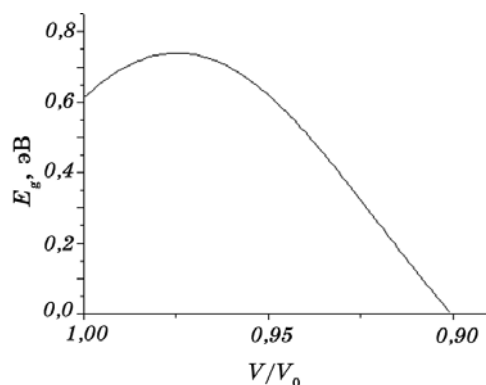


Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной щели E_g от степени сжатия углеродной нанотрубки (8,0).

ется, а длина связи d_2 уменьшается несущественно. Напомним, что в графитовой плоскости длина связи равна $1,42 \text{ \AA}$.

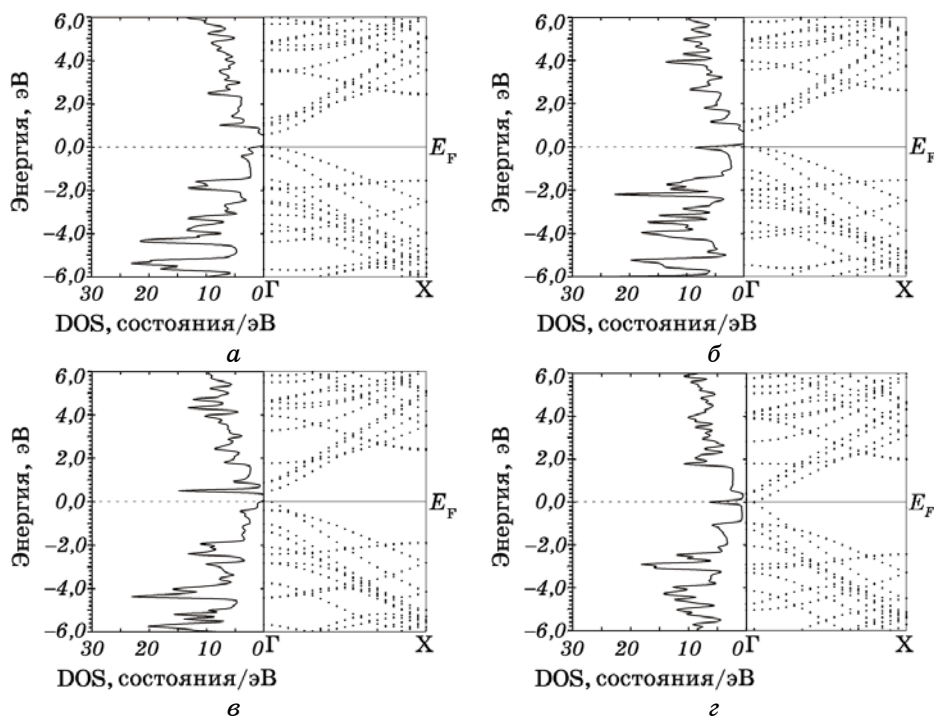


Рис. 2. Плотность электронных состояний и зонная структура углеродной нанотрубки «зигзаг» (8,0). Уровень Ферми принимается за начало отсчета: *a* — исходное состояние, *б* — сжатие 3%, *в* — сжатие 6%, *з* — предельное сжатие 10%.

Большие значения ΔU показывают, что для достижения таких сжатий необходимо приложить высокие давления (около 10 Мбар и выше). Необычно и поведение запрещенной щели: вначале она увеличивается и становится максимальной ($E_g = 0,764$ эВ) при сжатии, равном 3%, а затем уменьшается, и при сжатии 9,9% запрещенная щель исчезает. Наглядно это представлено на рис. 1.

Зонные структуры для наиболее характерных случаев приведены на рис. 2. Без давления (рис. 2, *a*) идеальная углеродная нанотрубка «зигзаг» (8,0) представляет собой типичный полупроводник с прямой запрещенной щелью равной 0,616 эВ. Потолок валентной зоны, как и дно зоны проводимости, расположены в точке Г. При сжатии вдоль оси нанотрубки на 3% щель становится максимальной, так как зоны проводимости в точке Г повышаются на 0,148 эВ (рис. 2, *б*, справа). Взаимное расположение зон проводимости при этом меняется слабо. Валентные зоны практически остались теми же, только вторая зона (отсчет от потолка валентной зоны) заметно приблизилась к первой. При дальнейшем сжатии (рис. 2, *в*) щель уменьшает-

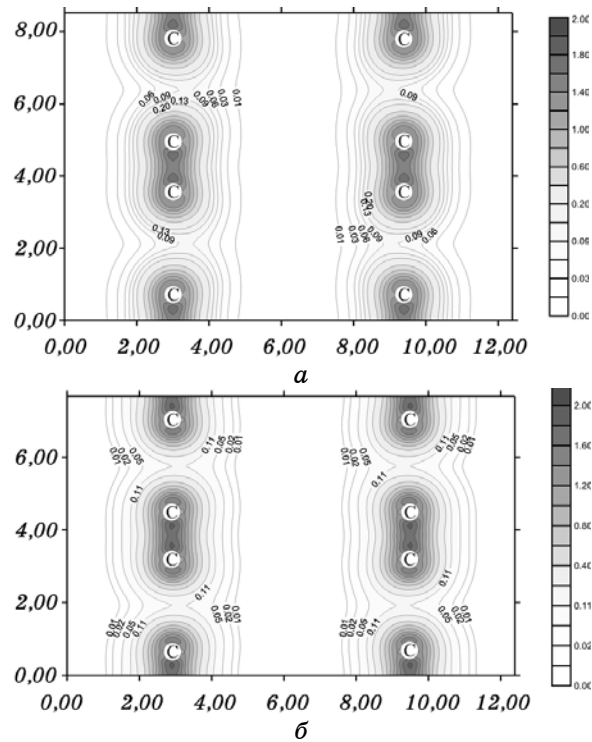


Рис. 3. Распределение электронной плотности углеродной нанотрубки «зигзаг» (8,0). Вертикальный разрез. *a* — исходное состояние, *б* — предельно сжатое состояние. Электронная плотность в $e/\text{Å}^3$.

ся, а зонная структура, особенно зоны проводимости, уже меняется существенно. При максимальном рассматриваемом сжатии происходит перестройка зонной структуры и запрещенная щель исчезает. На уровне Ферми плотность электронных состояний не нулевая и равна 0,617 состояния/эВ. Заметим, что в окрестности точки X энергетические зоны, и валентные, и проводимости, сдвигаются заметно слабее, чем вблизи точки Г.

Несмотря на высокие давления и связанное с этим кардинальное изменение электронного спектра, карты электронной плотности (рис. 3) в исходном и предельно сжатом состоянии отличаются несущественно. Вырастают значения на непрерывной линии равной электронной плотности с 0,09 до 0,11 $e/\text{Å}^3$, и при сжатии незначительно увеличивается «толщина» трубки.

Таким образом, показано, что приложение высоких давлений ведет к изменению типа проводимости нанотрубки (8,0) с полупроводникового на металлический. В дальнейшем, предполагается изучить влияние осевого высокого давления на состояния других углеродных нанотрубок с различным типом хиральности, а также исследовать случай поперечного сжатия жгута нанотрубок.

Работа поддержана грантом № 91 программы НАНО НАН Украины.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. Iijima, *Nature*, **354**: 56 (1991).
2. А. В. Елецкий, *УФН*, **174**: 1191 (2004).
3. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press: 1998).
4. F. Bogar, J. W. Mintmire, F. Bartha et al., *Phys. Rev. B*, **72**: 085452 (2005).
5. I. Cabria, J. W. Mintmire, and C. T. White, *Phys. Rev. B*, **67**: 121406 (2003).
6. V. Попов, *New J. Phys.*, **6**: 1 (2004).
7. В. Г. Бутько, А. А. Гусев, Т. Н. Шевцова, *ФТВД*, **17**, № 4: 58 (2007).
8. H. J. Liu and C. T. Chan, *Phys. Rev. B*, **66**: 115416 (2002).
9. P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin, and S. B. Trickey, *Comp. Phys. Commun.*, **59**: 399 (1990).
10. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
11. P. E. Blochl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, **49**: 16223 (1994).
12. J. P. Salvetat, A. J. Kulik, J. M. Bonard et al., *Adv. Mater.*, **11**: 161 (1999).
13. J. P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J. M. Bonard et al., *Phys. Rev. Lett.*, **82**: 944 (1999).