

Электронная структура локтевого соединения углеродных нанотрубок

Г. И. Миронов

Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, 424000, Россия

E-mail: mirgi@marsu.ru

Статья поступила в редакцию 27 февраля 2020 г., опубликована онлайн 22 июля 2020 г.

Приведен теоретический анализ электронной структуры локтевого соединения одностенных углеродных нанотрубок типа «кресло» (4,4) и типа «зигзаг» (7,0), состоящего из 131 атома углерода, а также чистых углеродных нанотрубок типа «кресло» (4,4) из 128 атомов и типа «зигзаг» из 126 атомов. Показано, что в случае исследуемого локтевого соединения, переход металл–полупроводник не происходит.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, электронная структура, функции Грина, плотность электронных состояний.

1. Введение

Углеродные нанотрубки, синтезированные более четверти века назад [1], до сих пор представляют большой экспериментальный [2–9] и теоретический интерес [10–17], поскольку имеют большие перспективы практического применения. Введение в идеальную гексагональную сеть углеродной нанотрубки дефектов типа пары пентагон–гептагон может изменить хиральность нанотрубки и повлиять на ее электронную структуру [18, 19]. Установлено, что нанотрубки типа «кресло» могут соединиться с нанотрубками типа «зигзаг» при помощи локтевого соединения, включающего правильный пятиугольник с внешней стороны «локтя» и правильный семиугольник с его внутренней стороны [20]. Структура локтевых соединений однослойных углеродных нанотрубок была теоретически исследована в [21–23] практически сразу же после экспериментального обнаружения локтевого соединения [24]. Расчет плотности электронного состояния в рамках модели сильной связи [10] показал, что соединение двух типов углеродных нанотрубок с помощью локтевого соединения может привести к гетеропереходу, переходу металл–полупроводник [25–27]. Возможность перехода полупроводник–металл при локтевых соединениях различных типов одностенных углеродных нанотрубок открывает перспективу применения локтевых соединений для создания различных нанотрубных наноприборов (см., например, [2, 28]).

Цель работы — исследование электронной структуры локтевого соединения одностенных углеродных нанотрубок типа «кресло» (4,4) и типа «зигзаг» (7,0),

состоящего из 131 атома углерода с учетом модели сильной связи [10], корреляции π -электронов [17, 29].

2. Локтевое соединение одностенных углеродных нанотрубок типа «кресло» (4,4) и типа «зигзаг» (7,0)

Гамильтониан рассматриваемой квантовой системы имеет вид [30, 31]:

$$H = \varepsilon \sum_{f=1}^{131} (n_{f\uparrow} + n_{f\downarrow}) + B \sum_{f \neq f'}^{131} (a_{f\sigma}^+ a_{f'\sigma} + a_{f'\sigma} a_{f\sigma}^+) + U \sum_f^{131} n_{f\uparrow} n_{f\downarrow},$$

где ε — собственная энергия π -электронов в атоме; B — интеграл переноса; U — потенциальная энергия

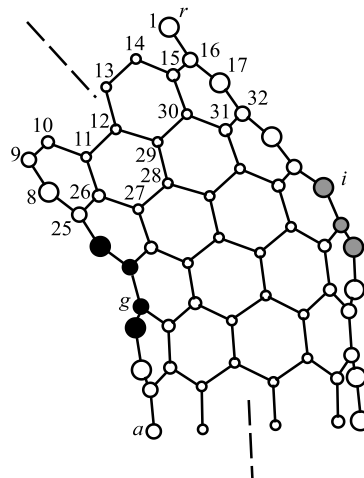


Рис. 1. Локтевое соединение нанотрубок типа «кресло» (сверху) и типа «зигзаг» (снизу).

кулоновского взаимодействия двух π -электронов с противоположно ориентированными проекциями спинов на одном атоме углерода; $a_{f\sigma}^+$, $a_{f\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения π -электрона на узле f с проекцией спина σ ; f — индекс, описывающий номер узла нанотрубки, σ — проекция спина (\uparrow или \downarrow).

Пример модели локтевого соединения приведен на рис. 1. Пронумеровав атомы модели локтевого соединения, можем получить систему 131 уравнения движения:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} a_{1\uparrow}^+(\tau) &= \varepsilon a_{1\uparrow}^+(\tau) + B(a_{2\uparrow}^+(\tau) + a_{16\uparrow}^+(\tau)) + U\hat{n}_{1\downarrow} a_{1\uparrow}^+(\tau), \\ \frac{d}{d\tau} a_{2\uparrow}^+(\tau) &= \varepsilon a_{2\uparrow}^+(\tau) + B(a_{1\uparrow}^+(\tau) + a_{3\uparrow}^+(\tau)) + U\hat{n}_{2\downarrow} a_{2\uparrow}^+(\tau), \\ &\dots \\ \frac{d}{d\tau} a_{130\uparrow}^+(\tau) &= \varepsilon a_{130\uparrow}^+(\tau) + \\ &+ B(a_{117\uparrow}^+(\tau) + a_{129\uparrow}^+(\tau)) + U\hat{n}_{130\downarrow} a_{130\uparrow}^+(\tau), \\ \frac{d}{d\tau} a_{131\uparrow}^+(\tau) &= \varepsilon a_{131\uparrow}^+(\tau) + \\ &+ B(a_{95\uparrow}^+(\tau) + a_{99\uparrow}^+(\tau) + a_{113\uparrow}^+(\tau)) + U\hat{n}_{131\downarrow} a_{131\uparrow}^+(\tau). \end{aligned} \quad (1)$$

Решив систему дифференциальных уравнений (1) в приближении статических флуктуаций (см., например, [17])

можно вычислить фурье-образ антикоммутирующей функции Грина для атома, находящегося на сгибе локтевого соединения:

$$\langle a_{75\uparrow}^+ | a_{75\uparrow} \rangle_E = \frac{i}{2\pi} \sum_{n=1}^{131} \left\{ \frac{\alpha_n}{E - \varepsilon + \gamma_n B} + \frac{\alpha_n}{E - \varepsilon - U + \gamma_n B} \right\}. \quad (2)$$

Величины α_n и γ_n , определяющие вероятности нахождения электронов на соответствующих уровнях энергии и расщепление уровня энергии атома в поле остальных атомов, приведены в Приложении.

Полюса функции Грина (2) определяют энергетический спектр исследуемой квантовой системы, представленный на рис. 2. На этом же рисунке приведена плотность электронного состояния. Анализ энергетического спектра и плотности состояния электронов показывает, что квантовая система находится в состоянии полупроводника — между нижней хаббардовской подзоной (аналогом валентной зоны) и верхней хаббардовской подзоной (аналогом зоны проводимости) существует энергетическая щель. Отметим, что энергетические спектры для атомов, находящихся недалеко от верхнего и нижнего краев, в центре приведенного локтевого соединения одинаковы и совпадают со спектром на рис. 2, отличие наблюдается только в числителях дробей в фурье-образе антикоммутирующей функции Грина.

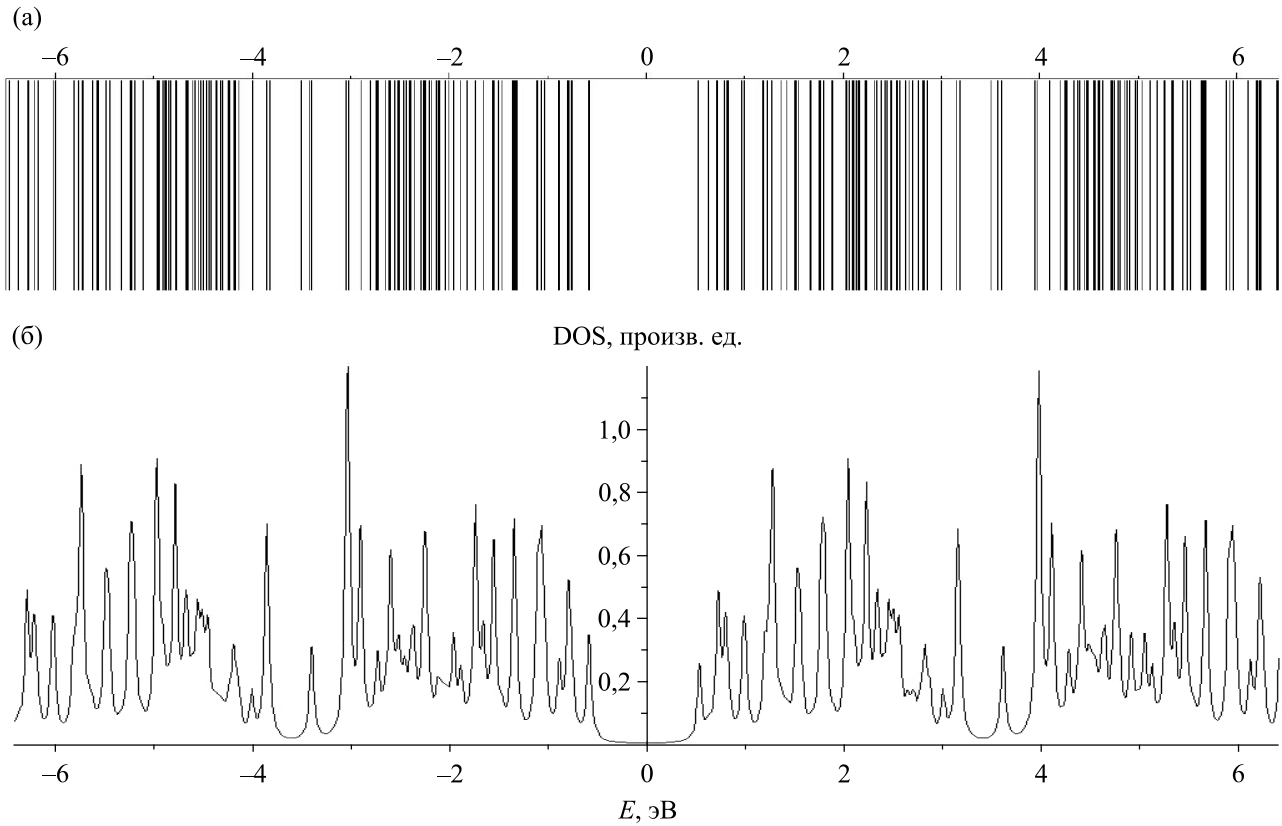


Рис. 2. (а) Энергетический спектр и (б) плотность электронного состояния (DOS) в произвольных единицах при значениях параметров: $U = 7$ эВ, $B = -1$ эВ, $\varepsilon = -3,5$ эВ, $C = 0,025$ эВ.

В серии статей [23, 26, 32, 33] показано, что в случае исследуемых локтевых соединений наблюдается переход металл–полупроводник (см., например, рис. 3 в [33], рис. 3 и рис. 4 в [26]). Для этого авторы работ проанализировали поведение плотности состояния электронов для 18 типов сечений плоскостями, проходящими перпендикулярно нанотрубке типа «кресло» сверху и нанотрубке типа «зигзаг» снизу [33]. Оказалось, что при движении вниз от атома g к атому a значение плотности состояния электронов вблизи энергии Ферми $E_F = 0$, осциллируя незначительно, то повышается, то понижается, при этом постепенно исчезая. В атомах сечения, проходящего через атом a , устанавливается ширина щели порядка 1 эВ [33]. При движении вверх от атома i к атому r плотность электронного состояния вблизи энергии Ферми $E_F = 0$ осциллирует вблизи значения плотности электронного состояния, соответствующего металлической нанотрубке [33]. Наличие осцилляций объясняется [33] существованием в верхней части локтевого соединения стоячих волн, генерируемых теми металлическими блоховскими состояниями, которые попадая в запрещенную зону полупроводниковой зоны нанотрубки типа «зигзаг», не могут распространяться вглубь, и поэтому отражаются в обратном направлении.

Согласно [33], проведены расчеты плотности электронного состояния для атомов всех 18 сечений с учетом условия, что подсистема π -электронов является системой с сильными корреляциями. На рис. 3 представлены плотности электронного состояния для четырех сечений (g, a, i, r — см. рис. 1). Из анализа графиков зависимостей плотности электронного состояния от энергии следует, что никакие осцилляции вблизи фермиевской энергии не происходят, плотность состояния электронов во всех четырех случаях соответствует полупроводникам с шириной зоны запрещенных энергий порядка 1 эВ при используемых значениях параметров.

Для того чтобы понять, почему в случае исследуемого локтевого соединения нет перехода металл–полупроводник рассмотрим еще два случая одностенных углеродных нанотрубок: ультрачистую нанотрубку типа «кресло» (4,4), которая по теории [10] должна находиться в металлическом состоянии, и ультрачистую нанотрубку типа «зигзаг» (7,0), которая должна обладать свойствами полупроводника [10]. Пусть нанотрубка типа «кресло» будет состоять из 128 атомов, типа «зигзаг» — из 126 атомов. В случае нанотрубки типа «кресло» энергетический спектр и плотность электронного состояния приведены на рис. 4, в случае нанотрубки

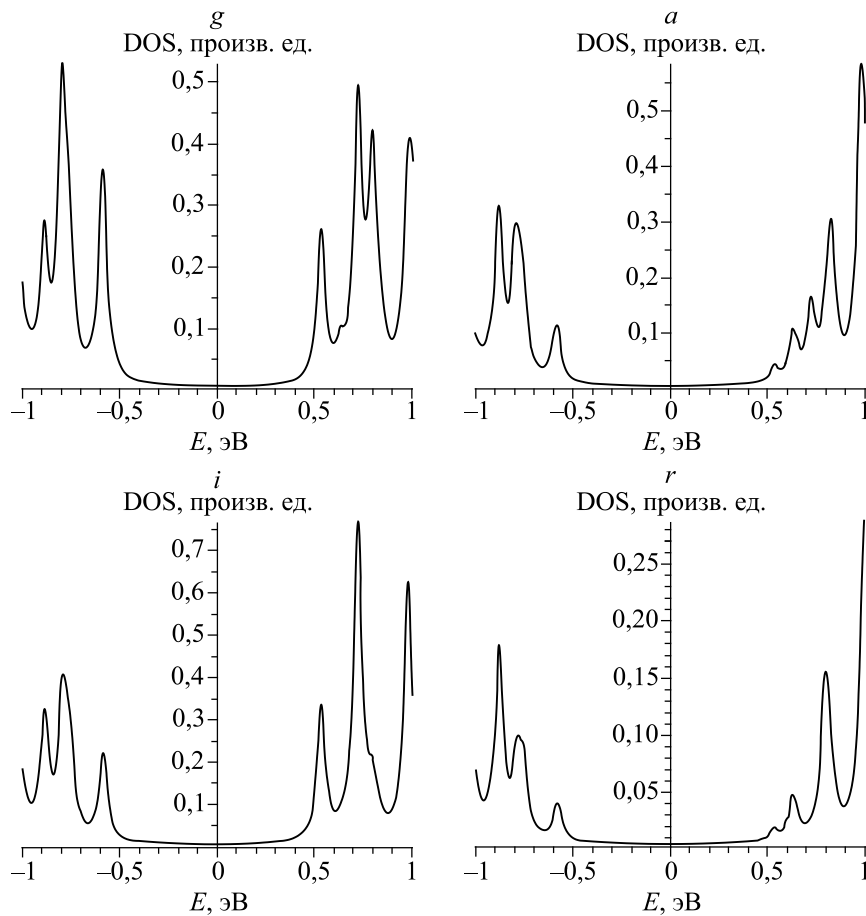


Рис. 3. Плотности состояния электронов (DOS) для сечений g, a, i, r вблизи энергии Ферми $E_F = 0$ при значениях параметров: $U = 7$ эВ, $B = -1$ эВ, $\varepsilon = -3,5$ эВ, $C = 0,025$ эВ.

типа «зигзаг» – на рис. 5. Из анализа рис. 4 и рис. 5 следует, что и в случае нанотрубки (4,4), которая по теории [10] должна находиться в металлическом состоянии, и в случае нанотрубки «зигзаг», находящейся согласно [10] в состоянии полупроводника, существует энергетическая щель шириной порядка 1 эВ, о чем свидетельствуют и плотности электронных состояний. Нанотрубка типа «кресло» из 128 атомов и нанотрубка типа «зигзаг» из 126 атомов находятся в полупроводниковом состоянии.

Обратим внимание на то, что в случае нанотрубки типа «зигзаг» в интервале энергий от -4 до -3 эВ в нижней хаббардовской подзоне острых пиков Ван Хофа нет, плотность электронных состояний имеет практически постоянное значение, аналогичный интервал имеется и в верхней хаббардовской подзоне. Когда расчеты энергетических спектров и плотностей электронных состояний проводят в рамках только сильной (жесткой) связи [10] без учета электрон-электронных корреляций в подсистеме π -электронов, получается энергетическая зона, совпадающая с нижней хаббардовской подзоной, при этом верхняя хаббардовская зона будет отсутствовать. В этой зоне интервал энергии от $-6,5$ до -4 эВ (в нашем случае) объявляется зоной валентных электронов, интервал энергии от -3 до -5 эВ рассматривается как зона проводимости, интервал шириной порядка 1 эВ от верхнего края «валентной зоны» до нижнего края «зоны проводимости» играет роль зоны запрещенных

энергий. Отметим, что аналогичная ситуация возникла и при объяснении спектра возможных значений энергий в фуллерене C_{60} [29]. При расчетах без учета того, что подсистема π -электронов в фуллерене является сильно коррелированной системой, нижняя хаббардовская подзона была поделена на три части: зону проводимости, валентную зону и зону запрещенных значений энергии. По этой причине, например, спектр оптического поглощения фуллерена C_{60} никак не удавалось объяснить. Учет электрон-электронных корреляций в подсистеме π -электронов в фуллерене C_{60} позволил получить энергетический спектр фуллерена, в рамках которого удалось теоретически объяснить некоторые физико-химические свойства фуллерена C_{60} , в том числе оптические [29].

Если в наших расчетах положить $U=0$, т. е. перестать учитывать электрон-электронную корреляцию, получим результаты, аналогичные данным, полученным в работах [23, 26, 32, 33] и в других, основанных на теории сильной связи [10].

Зная решение для оператора рождения электрона можно вычислить корреляционные функции $\hat{n}_i \uparrow \hat{n}_i \downarrow$, характеризующие вероятность нахождения двух π -электронов с противоположно ориентированными проекциями спинов на i -том узле локтевого соединения. На рис. 6 приведены графики зависимости корреляционных функций в трех случаях: пунктирная линия для атома углерода, находящегося на пентагоне, штриховая линия для

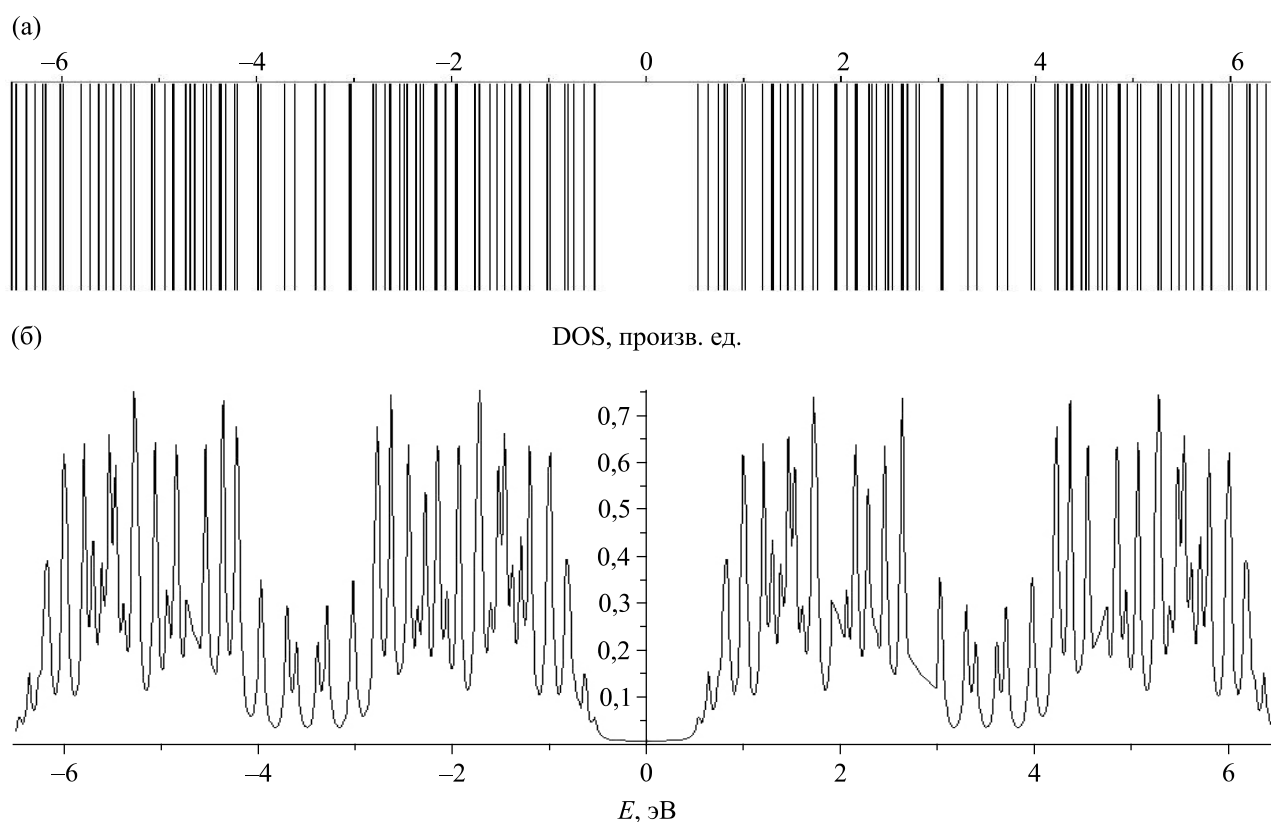


Рис. 4. (а) Энергетический спектр и (б) плотность электронного состояния (DOS) нанотрубки типа «кресло» из 128 атомов в произвольных единицах при значениях параметров: $U = 7$ эВ, $B = -1$ эВ, $\varepsilon = -3,5$ эВ, $C = 0,025$ эВ.

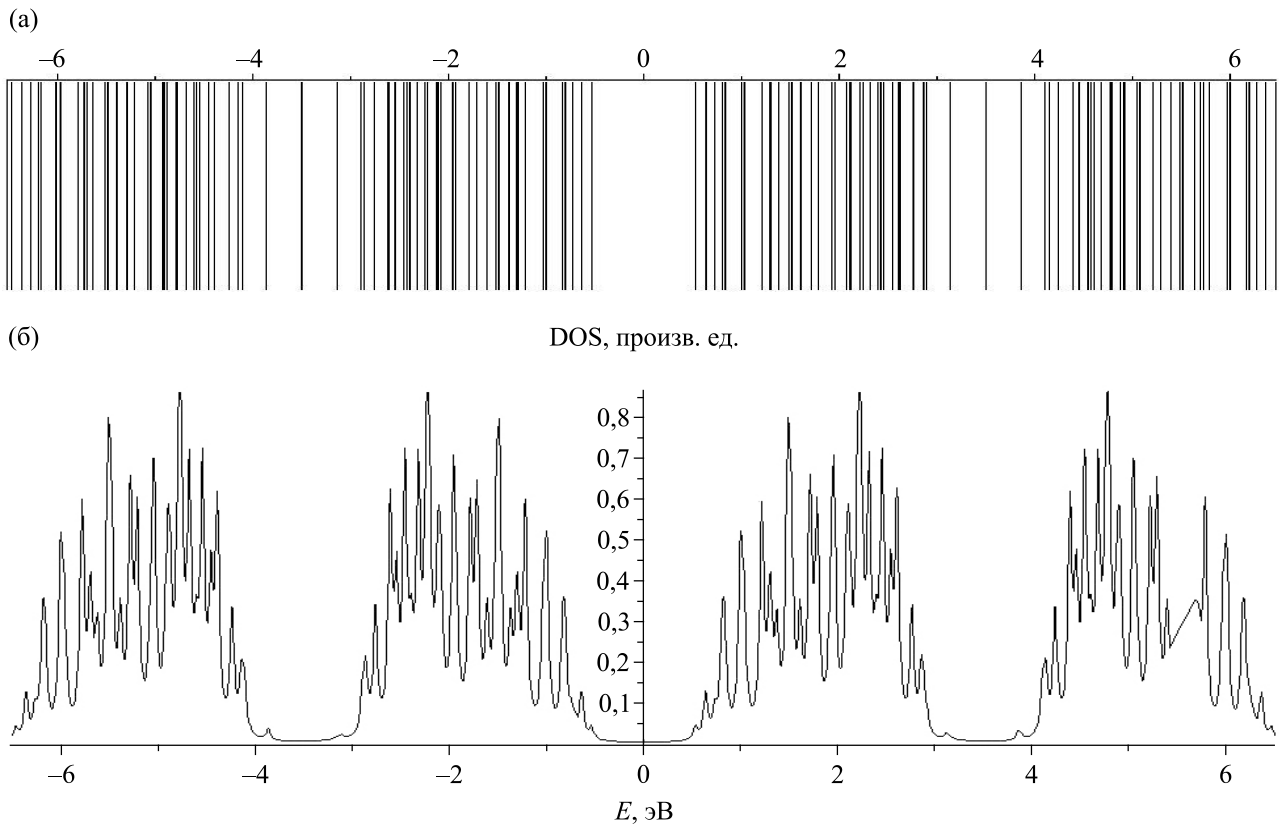


Рис. 5. (а) Энергетический спектр и (б) плотность электронного состояния (DOS) нанотрубки типа «зигзаг» из 126 атомов в произвольных единицах при значениях параметров: $U = 7$ эВ, $B = -1$ эВ, $\varepsilon = -3,5$ эВ, $C = 0,025$ эВ.

атома гептагона, штрих-пунктирная линия для атома, принадлежащего гексагону. В пределе слабых корреляций (при малых значениях кулоновского потенциала U) из анализа рисунка следует: наиболее вероятно

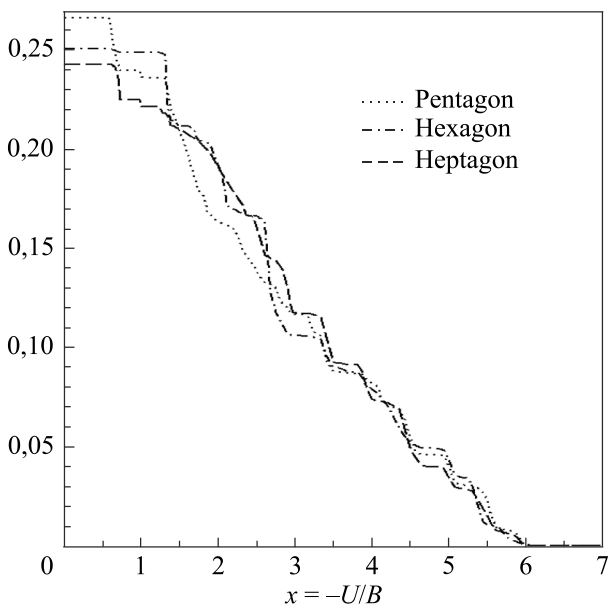


Рис. 6. Зависимость корреляционных функций $\hat{n}_i \hat{n}_i$ от отношения $-U/B$ при следующих значениях параметров: $\varepsilon = -3,5$ эВ, $C = 0,025$ эВ, $\beta = 1/kT = 50$ эВ $^{-1}$.

обнаружить два электрона с противоположно ориентированными проекциями спинов на атомах дефекта типа пентагона, это означает, что электрический заряд на сгибе локтевого соединения оказывается перераспределенным таким образом, что отрицательный электрический заряд суммарно пяти атомов дефекта в виде пентагона оказывается больше (оценочный расчет показывает, что дополнительный суммарный заряд атомов пентагона превышает заряды атомов гексагона на величину $+0,40$ заряда электрона). В случае атомов дефекта в виде гептагона наоборот, существует дефицит зарядов электрона, незначительный дефицит также ощущается и на атомах гексагона на сгибе локтевого соединения. Аналогичное явление наблюдается и в области сильных корреляций. Очевидно, что шестичленные циклы являются наиболее стабильными, перераспределение электрических зарядов в пределах области сгиба позволяет стабилизировать дефекты в виде пентагона и гептагона.

Заключение

В работе проведено теоретическое исследование электронной структуры локтевого соединения одностенных углеродных нанотрубок типа «кресло» (4,4) и типа «зигзаг» (7,0), состоящего из 131 атома углерода, а также чистых углеродных нанотрубок типа «кресло» (4,4) из 128 атомов и типа «зигзаг» из 126 атомов. Анализ

электронной структуры исследуемого локтевого соединения показывает, что гетеропереход металл–полупроводник невозможен, более того, чистые нанотрубки, состоящие из примерно 130 атомов углерода, которые по теории сильной (жесткой) связи должны находиться в состоянии металла, на самом деле являются полупро-

водниками. Результаты находятся в согласии с работами [16, 17], в которых показано, что бесконечные нанотрубки типа «кресло» и типа «зигзаг», которые по теории сильной связи должны быть металлами, на самом деле являются узкощелевыми полупроводниками [17].

Приложение

n	α_n	γ_n	n	α_n	γ_n	n	α_n	γ_n
1	0,0012	-2,1237	45	0,0043	-1,2669	89	0,0024	-0,9621
2	0,0073	2,9134	46	0,0076	-2,7796	90	0,0075	0,1076
3	0,0093	2,7054	47	0,0001	-1,8255	91	0,0036	-2,7720
4	0,0006	-2,3134	48	0,0001	0,6058	92	0,0067	-1,9839
5	0,0052	2,4664	49	0,0050	1,8428	93	0,0052	2,6127
6	0,0088	2,1547	50	0,0001	2,1504	94	0,00003	-1,3713
7	0,0013	1,4676	51	0,0001	1,1433	95	0,0267	0,4728
8	0,0013	-0,8597	52	0,0004	2,1398	96	0,0019	1,2407
9	0,0031	-1,9800	53	0,0021	1,5407	97	0,0008	1,3890
10	0,0159	0,6008	54	0,0006	0,7687	98	0,0003	0,0786
11	0,0058	-1,0015	55	0,0074	-2,2177	99	0,0084	-1,9502
12	0,0035	1,0452	56	0,0003	2,1893	100	0,0012	-0,3171
13	0,0058	1,1406	57	0,0023	-0,7499	101	0,00000006	-0,0001
14	0,0087	1,254	58	0,0010	-2,8688	102	0,0003	-2,0640
15	0,0011	-1,0200	59	0,0044	1,9476	103	0,0016	-2,6735
16	0,0003	1,9993	60	0,0117	2,4320	104	0,0009	1,4946
17	0,00002	-1,1548	61	0,0025	2,7462	105	0,0001	-0,0008
18	0,0125	-1,4675	62	0,0045	1,6180	106	0,0060	-2,9675
19	0,0011	0,9496	63	0,0004	1,3693	107	0,0007	-0,8650
20	0,0012	-1,3487	64	0,0022	1,2939	108	0,0105	-1,6960
21	0,0002	-1,6122	65	0,0009	-1,3867	109	0,0006	1,1061
22	0,0006	0,7035	66	0,0068	1,4073	110	0,0038	-2,2637
23	0,00002	1,3195	67	0,0154	-1,2768	111	0,0006	-0,6716
24	0,0010	0,7597	68	0,0023	0,9761	112	0,0058	-0,6843
25	0,0015	2,0357	69	0,0046	0,4515	113	0,0107	1,9496
26	0,0051	-2,3056	70	0,0054	-2,5019	114	0,0015	2,7337
27	0,0064	-0,9408	71	0,0033	-0,6343	115	0,0099	2,3928
28	0,0019	2,7127	72	0,0068	-1,1601	116	0,0030	0,7751
29	0,0023	-1,1798	73	0,0167	-0,3505	117	0,0005	-1,4413
30	0,0018	0,7793	74	0,0137	1,7647	118	0,0051	1,5440
31	0,0036	-0,5008	75	0,0021	1,8516	119	0,0001	1,3678
32	0,0045	-2,5228	76	0,0021	-1,1804	120	0,0026	-1,1060
33	0,0049	1,2598	77	0,00002	-2,0746	121	0,0001	-0,9211
34	0,0094	-1,7251	78	0,0133	0,9050	122	0,0005	1,6873
35	0,0001	2,1720	79	0,0019	-0,7364	123	0,0002	-0,7323
36	0,0041	0,9910	80	0,0041	1,7685	124	0,0017	0,8498
37	0,0045	-1,7401	81	0,0039	-1,4033	125	0,0004	-1,8367
38	0,0032	1,1116	82	0,0018	1,2196	126	0,0081	-2,7049
39	0,0005	-2,6723	83	0,0010	1,1000	127	0,0013	-2,5226
40	0,0014	-2,9222	84	0,0094	-1,4556	128	0,0006	-1,3299
41	0,0005	-1,6067	85	0,0001	2,6216	129	0,0132	-2,2269
42	0,0002	-1,3860	86	0,0080	2,1613	130	0,0007	-1,0791
43	0,0010	2,4006	87	0,0002	0,8844	131	0,0075	-1,0508
44	0,0012	-0,8248	88	0,0014	-2,1253			

1. S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
2. P. G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, and R. E. Smalley, *Science* **278**, 100 (1997).
3. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennet, H. F. Ghaemi, and T. Thio, *Nature (London)* **382**, 54 (1996).
4. C. L. Kane, E. J. Mele, J. E. Fisher, R. Lee, P. Petit, and A. Thess, *Eur. Phys. Lett.* **41**, 683 (1998).
5. T. Pichler, M. Knupfer, M. S. Golden, and J. Fink, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4729 (1998).
6. J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker, *Nature (London)* **391**, 59 (1998).
7. A. Bachtold, M. S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E. H. Anderson, A. Zettl, and P. L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 6082 (2000).
8. J. -C. Charlier, X. Blasé, and S. Roche, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 677 (2007).
9. M. Ouyang, J. -L. Huang, C. L. Cheung, and C. M. Lieber, *Science* **292**, 702 (2001).
10. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **46**, 1804 (1992).
11. J. W. Mintmire, D. I. Dunlap, and C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 631 (1992).
12. N. Hamada and S. Sawada, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
13. L. Balents and M. P. A. Fisher, *Phys. Rev. B* **55**, R 11973 (1997).
14. Z. Wang, D. Psiachos, R. F. Badilla, and S. Mazumdar, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 095009 (2009).
15. J. E. Bunder and J. M. Hill, *Phys. Rev. B* **80**, 153406-1 (2009).
16. Т. Э. Арутюнова, Г. И. Миронов, А. И. Мурзашев, *ФТТ* **54**, 1797 (2012).
17. Г. И. Миронов, *ФНТ* **43**, 902 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 719 (2017)].
18. L. A. Chernozatonskii, *Phys. Lett. A* **170**, 37 (1992).
19. Е. А. Беленков, Ю. А. Зинатулина, *ФТТ* **52**, 812 (2010).
20. П. Харрис, *Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века*, Техносфера, Москва (2003).
21. B. I. Dunlap, *Phys. Rev. B* **49**, 5649 (1994).
22. B. I. Dunlap, *Phys. Rev. B* **50**, 8134 (1994).
23. A. Fonseca, K. Hernadi, J. B. Nagy, Ph. Lambin, and A. A. Lucas, *Carbon* **33**, 1759 (1995).
24. S. Iijima, T. Ichihashi, and Y. Ando, *Nature* **356**, 776 (1992).
25. L. Chico, V. H. Crespi, L. X. Benedict, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 971 (1996).
26. V. Meunier, L. Henrard, and P. Lambin, *Phys. Rev. B* **57**, 2586 (1998).
27. J. Zhang, Q. W. Shi, and J. Yang, *J. Chem. Phys.* **120**, 7733 (2004).
28. A. A. Farajian, B. I. Yakobson, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **67**, 205423-1 (2003).
29. Г. И. Миронов, *ЖХХ* **64**, 106 (2019).
30. S. P. Shubin and S. V. Wonsowskii, *Proc. R. Soc. Lond.* **145**, 159 (1934).
31. J. Hubbard, *Proc. R. Soc. Lond.* **276**, 238 (1963).
32. P. Lambin, A. Fonseca, J. P. Vigneron, J. B. Nagy, and A. A. Lucas, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 85 (1995).
33. P. Lambin, J. P. Vigneron, A. Fonseca, J. B. Nagy, and A. A. Lucas, *Synth. Met.* **77**, 249 (1996).

Електронна структура ліктового з'єднання вуглецевих нанотрубок

Г. І. Міронов

Наведено теоретичний аналіз електронної структури ліктового з'єднання одностінних вуглецевих нанотрубок типу «крісло» (4,4) і типу «зигзаг» (7,0), що складається з 131 атома вуглецю, а також чистих вуглецевих нанотрубок типу «крісло» (4,4) з 128 атомів і типу «зигзаг» з 126 атомів. Показано, що у разі досліджуваного ліктового з'єднання перехід метал–напівпровідник не відбувається.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, електронна структура, функції Гріна, густина електронних станів.

Electronic structure of bent carbon nanotubes

G. I. Mironov

The theoretical analysis of the electronic structure of a single pentagon-heptagon-based connection between the armchair (4.4) and zigzag type (7.0) half-nanotubes, consisting of 131 carbon atoms, as well as of pure carbon nanotubes of the armchair type (4.4) of carbon 128 atoms and zigzag type (7.0) of 126 carbon atoms is given. It was shown that in the case of bent carbon nanotubes under study, the metal–semiconductor transition does not occur.

Keywords: carbon nanotubes, electronic structure, Green functions, energy spectrum, density of electronic states.