

СТРУКТУРА ЗОН И $СК_{\alpha}$ -ЭМИССИЯ УЛЬТРАТОНКИХ НАНОТРУБОК

М. М. Бржезинская, Е. М. Байтингер*

*Челябинский государственный педагогический университет
454080, Челябинск, Россия*

В. И. Кормилец

*Ижевский физико-технический институт
Уральского отделения Российской академии наук
426000, Ижевск, Россия*

Поступила в редакцию 8 февраля 2000 г.

Предпринята попытка расчета энергетических зон и спектров характеристической $СК_{\alpha}$ -эмиссии углеродных нанотрубок малого диаметра. Расчетные спектры для нанотрубок сопоставлены с аналогичными спектрами для монослоев графита, являющегося тест-объектом, и с известными экспериментальными результатами для нанотрубок. Сделан вывод о применимости рентгеновских эмиссионных спектров для идентификации тонких углеродных нанотрубок. Предложена классификация твердофазного углерода, учитывающая место углеродных нанотрубок в семействе аллотропных форм углерода. В качестве критерия классификации использован тип гибридизации электронов в атоме углерода.

PACS: 31.15.Ar; 32.30.Rj; 36.40.-c; 71.20.Ps

1. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ И ЗОННАЯ СТРУКТУРА

Предсказание различных эмиссионных характеристик углеродных нанотрубок важно не только для промышленного использования, но и для диагностики как в процессе синтеза, так и на последующих технологических стадиях [1]. Ниже описаны результаты вычисления структуры зон и рентгеновских характеристических эмиссионных спектров ультратонких углеродных нанотрубок.

Моделировались зигзагообразные нанотрубки (3,3) и (4,4), диаметры которых составляют соответственно 4.16 и 5.46 Å. Количество гексагонов по периметру трубок равно в первом случае шести, во втором — восьми. Ось z выбрана вдоль оси трубки, а ось x направлена по радиусу внутрь трубки.

В качестве первого этапа вычислений определена структура энергетических зон. Расчет зон нанотрубок выполнен самосогласованным методом линейных маффин-тин-орбиталей с «полным» потенциалом, описанным в [2] (Full-Potential

Linear Muffin-Tin Orbitals, FP-LMTO). Метод основывается на теории функционала плотности и относится к разряду методов на основе первых принципов. Обменно-корреляционный потенциал выбран в приближении локальной плотности в форме Сеперли–Алдера [3] с параметризацией по Педью–Цунгеру [4].

Для того чтобы воспользоваться зонным методом расчета, фрагмент нанотрубки помещался в расширенную ячейку, высота z которой бралась равной периоду трансляции в этом направлении ($\sqrt{3}a_0$; $a_0 = 1.42$ Å). В плоскости (x, y) , перпендикулярной оси нанотрубки, форма расширенной ячейки выбиралась такой, чтобы соответствовать поворотной симметрии трубки. Для структуры (4,4), в которой на окружности располагаются четыре звена (всего 16 атомов), был взят квадрат. Для структуры (3,3), в которой на окружности располагаются три звена (всего 12 атомов), был взят шестиугольник.

В качестве тест-объекта использовался монослой графита (графеновый лист), структура зон которого хорошо известна. Расширенная ячейка в этом случае содержала два атома. Получено удовлетворительное

*E-mail: bmm@cspi.urfu.ac.ru

Таблица 1. Сравнение экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов энергетических зон графита (в центре зоны Бриллюэна) по данным разных авторов. Отсчет энергии (в эВ) ведется от уровня Ферми

Обозначение подзон	Расчет				Эксперимент	
	[6]	[7]	[5, 8]	Данная работа	[9]	[10, 11]
	Валентная зона					
σ	-20.8	-19.2	-19.2	-19.0		-20.75 [10]
σ	-20.2	-18.9		-18.86		
π	-8.2	-7.9	-7.8	-7.70	-8.65 ± 0.1	$-7.75, -8.7$ [11]
π	-6.7	-6.3	-6.4	-6.58	-7.25 ± 0.1	
σ	-4.7	-4.1	-3.4	-4.01	-4.95 ± 0.1	-3.75 [10]
	Зона проводимости					
σ^*	7.0	7.1	5.7	6.03		
σ^*	7.3	7.3	7.9	6.64		7.2 [10]
σ^*	7.7	7.3	8.0	8.79		
π^*	10.5			12.20		10.7 [10]

согласие в зонной дисперсии для тест-объекта (см. табл. 1) с результатами расчетов, проводимых другими авторами, а также с экспериментом. Экспериментальные и расчетные данные собраны в табл. 1 только для точки Γ двумерной зоны Бриллюэна. Однако для других экстремальных точек в зоне Бриллюэна получено также удовлетворительное согласие. Обозначения зон в табл. 1 общеприняты.

Результаты расчета зон нанотрубок представлены на рис. 1. На рис. 1а представлена зонная дисперсия нанотрубки (3,3), а на рис. 1б — нанотрубки (4,4). Количество валентных зон на рис. 1а и 1б составляет соответственно 24 и 32. Расчет проведен для трех взаимно перпендикулярных направлений (k_x , k_y и k_z). Как видно из приведенных результатов, дисперсия энергии наблюдается только вдоль оси трубок, что соответствует направлению оси z . Отсутствие дисперсии в двух других направлениях обусловлено выбором достаточно больших значений параметров трансляции (или межтрубочных расстояний) $d_x = d_y = 15$ ат. ед., т. е. фактически пренебрежением межтрубочными взаимодействиями. Вдоль оси z трубки выбранный при расчетах период трансляции как раз соответствует действительно наблюдаемому для зигзагообразных трубок ($d_z = 4.65$ ат. ед.).

На рис. 2 представлена дисперсия p -зон вдоль

осей нанотрубок (3,3) (а) и (4,4) (б) в окрестности энергии Ферми. По горизонтальной оси отложены значения волнового числа k_z от центра ($k_z = 0$) до края зоны Бриллюэна в z -направлении (точка A или X). Край зоны отстоит от Γ на 1.614 (ат. ед.) $^{-1}$ в случае нанотрубки (3,3) и на 1.613 (ат. ед.) $^{-1}$ в случае нанотрубки (4,4). Выбор интервала энергий электронов ($-3 \dots 2$ эВ) не случаен, так как именно в нем наиболее заметны главные отличительные особенности дисперсии p -зон.

На вставке к рис. 2б показана также дисперсия в π -зоне графенового листа. Направление ΓK в гексагональной зоне Бриллюэна графенового листа как раз соответствует направлению ΓX (ΓA) в зигзагообразных нанотрубках.

Наблюдается качественное соответствие между дисперсией π -зон в монослое графита и в нанотрубке (4,4): зоны пересекаются в окрестности уровня Ферми. Однако имеются и существенные различия. Во-первых, наблюдается снятие вырождения родственных зон на величину 0.5 эВ и более. Обусловлено это, по нашему мнению, неэквивалентными состояниями соседних атомов углерода в зигзагообразной трубке за счет значительного искривления графенового листа. Вероятнее всего, этот процесс снятия вырождения должен уменьшаться по мере возрастания диаметра трубки. Точка пересечения изображенных

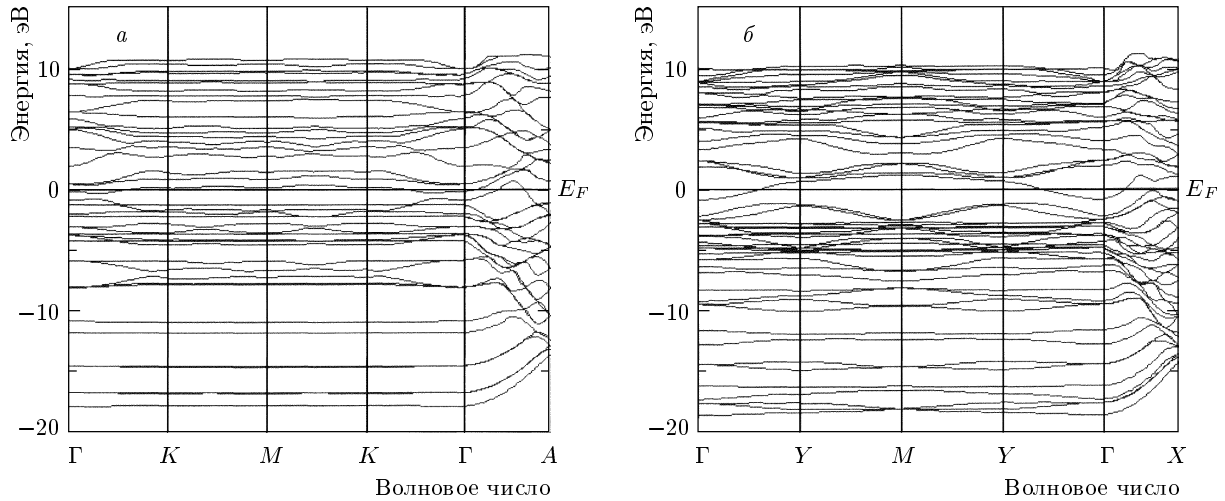


Рис. 1. Дисперсия энергии вдоль трех характерных направлений зоны Бриллюэна для нанотрубок (3,3) (а) и (4,4) (б)

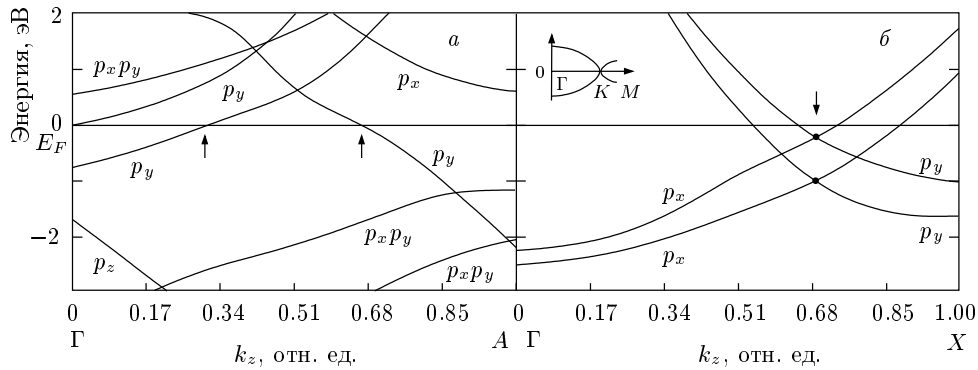


Рис. 2. Дисперсия p -зон вдоль оси k_z вблизи уровня Ферми для нанотрубок (3,3) (а) и (4,4) (б). На вставке — дисперсия π -зоны в монослое графита. Буквы у кривых означают преимущественный характер симметрии волновых функций данных подзон

на рис. 2б зон сместилась внутрь зоны Бриллюэна на $1/3$ от направления ΓX по сравнению с результатами для графенового листа. Этот эффект уже описан в литературе [12]. Интересно другое. Наблюдается смещение точек пересечения зон вниз по шкале энергий на $0.2\text{--}0.9$ эВ. Это смещение приводит к изменениям в плотности валентных состояний и состояний зоны проводимости вблизи энергии Ферми.

Обратимся теперь к рис. 2а. Дисперсия p -зон для нанотрубки (3,3) существенно отличается от таковой для нанотрубки (4,4) и графенового листа.

В случае нанотрубки (3,3) (рис. 2а) присутствуют восемь подзон, часть из которых занята электронами, а часть свободна. Только одна подзона сформирована p_z -электронами, однако она достато-

чно глубоко расположена внутри валентной полосы. Ее потолок виден в точке Γ при энергии -1.7 эВ. Прочие зоны, как правило, имеют смешанную p_x - и p_y -симметрию волновых функций. Необычный ход дисперсионных кривых связан, по нашему мнению, со снятием вырождения родственных зон, уменьшением их ширины, а также инверсией. Две подзоны пересекают уровень Ферми, причем одна из них пересекает его на расстоянии $1/3$ (ΓA), а другая — на расстоянии $2/3$ (ΓA) (см. вертикальные стрелки на рис. 2а). Именно эти подзоны, скорее всего, обуславливают электрофизические свойства нанотрубки (3,3). Знак и величина кривизны этих подзон вблизи уровня Ферми различны. Они могут быть источниками двух типов носителей заряда, отлича-

ющихся друг от друга не только величиной и знаком эффективной массы, но и законом дисперсии.

Сопоставление результатов для двух нанотрубок различных диаметров показывает, что более тонкие нанотрубки менее устойчивы за счет меньшей энергии связи валентных электронов. Зоны у них становятся уже и выталкиваются вверх по шкале энергий. Для иллюстрации этого факта в табл. 2 приведены значения зонной энергии в экстремальных точках (края зоны) для нанотрубок и графенового листа. Из работы [13] взяты значения соответствующих энергий для нанотрубки (5,5). Приведенные данные убедительно свидетельствуют о том, что скручивание графенового листа в трубку способствует сужению подзон и их смещению в сторону меньших энергий связи. Этот вывод следует также и из рассмотрения рис. 2.

2. РАСЧЕТ $СК_\alpha$ -ПОЛОСЫ И СОПОСТАВЛЕНИЕ С ОПЫТОМ

С учетом оптических правил отбора и поляризации характеристического излучения эмиссионный спектр углерода определяется лишь парциальной плотностью p -состояний в валентной зоне. Коэффициент вероятности выхода фотонов не может существенно изменить форму эмиссионной полосы, простирающейся в интервале длин волн 4.3–4.7 нм. Вследствие этого распределение интенсивности в эмиссионном спектре отождествлялось нами с аналогичным распределением плотности p -состояний $N_p(E)$, т. е.

$$I(E) = \sum_p \omega |M_{p,1s}^0|^2 N_p = k \sum_p N_p(E),$$

где $|M_{p,1s}^0|^2$ — вероятность оптического перехода из валентной зоны на остоновый уровень, ω — частота характеристического излучения. Положив для простоты k равным единице, в результате получаем модельный рентгеновский эмиссионный спектр. Предполагалось, что прибор, анализирующий излучение, собирает лучи, вышедшие из образца не только перпендикулярно графеновому листу или оси трубки, но и скользящие вдоль них. Единственная обработка расчетных спектральных кривых заключалась в сглаживании зависимости $I(E)$.

Основные результаты представлены на рис. 3 для тест-объекта. Экспериментальный рентгеновский эмиссионный спектр получен на образце пироуглерода [14]. Для тест-объекта согласие расчетной кривой с экспериментом следует признать удовлетворительным.

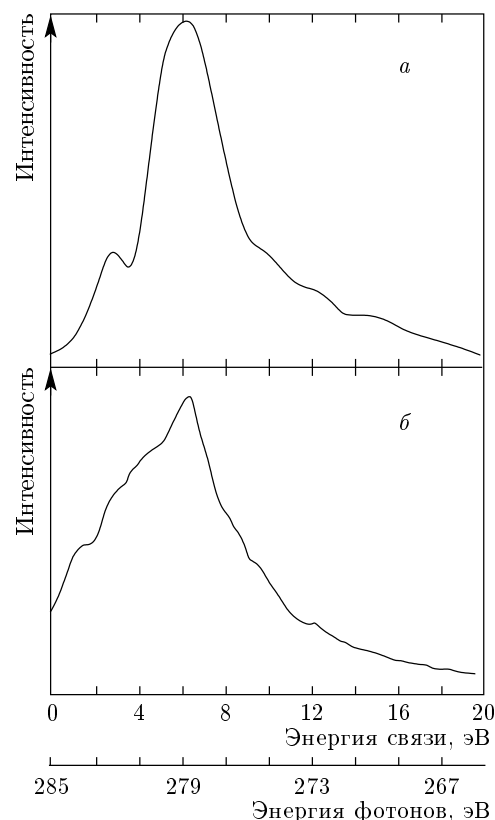


Рис. 3. Эмиссионные спектры графенового листа (а, расчет) и пирографита (б, эксперимент). Нулевая энергия связи соответствует энергии Ферми

На рис. 4 приведены расчетные $СК_\alpha$ -спектры углеродных нанотрубок (сплошные линии). Штрихами здесь же нанесены экспериментальные результаты, полученные в [15]. Совмещение проведено по положению главного максимума. При этом положения уровня Ферми не совпали. Связано это, вероятно, с экспериментальной погрешностью измерительного прибора.

На рис. 4а совмещены два спектра: расчетный для нанотрубки (3,3) и экспериментальный, полученный на образце «легкая сажа», в составе которой предположительно преобладают однослойные углеродные нанотрубки. На рис. 4б также приведены два спектра: экспериментальный для многослойных нанотрубок и теоретический, вычисленный для модельной нанотрубки (4,4). Согласие между расчетом и экспериментом в обоих случаях можно считать удовлетворительным.

В области малых энергий (0–3 эВ) в спектре $СК_\alpha$ -эмиссии нанотрубки (3,3) не наблюдается существенных особенностей (рис. 4а). Можно обнару-

Таблица 2. Сравнение результатов теоретических расчетов энергетических зон нанотрубок и графенового листа. Отсчет энергии (в эВ) ведется от уровня Ферми

Условное обозначение подзон	Точки	Нанотрубки			Графеновый лист
		(3,3)	(4,4)	(5,5)	
σ_1	Г	-17.76	-18.57	-20.0	-22.0
	X*	-13.61	-14.37	-16.8	-14.6
σ_2	Г	-7.92	-5.83	-3.0	-4.7
	X	-10.38	-9.44	-13.8	-14.6
σ_3	Г		-5.39		-4.7
	X		-9.01		-10.6
π	Г	-7.88	-9.24	-8.0	-6.7
	X	2.09	1.71	1.4	0
π^*	Г	8.79	12.40		12.20
	X	2.09	4.34		
σ_2^*	Г		9.34		6.64
	X		15.40		
σ_1^*	Г	8.12	8.80		8.79
	X	11.72	13.40		

* Точка X, или A, или K в зависимости от типа симметрии структуры.

жить только наличие небольшого наплыва при энергии связи около 3 эВ. Основная структура в виде максимумов и наплывов наблюдается на правом плече спектральной кривой. Выделим по крайней мере три хорошо различимых локальных максимума при энергиях связи 6, 8 и 10 эВ. Для экспериментального спектра характерно наличие таких же максимумов, которые незначительно смещены в область меньших энергий связи.

Наоборот, для расчетного спектра нанотрубки (4,4) характерно наличие спектральных особенностей в области малых энергий связи, приходящихся на левое плечо кривой [16]. В спектре многослойных нанотрубок присутствуют сходные особенности (рис. 4б, штрихи).

Можно проследить еще одну общую закономерность, присущую расчетным спектрам: происходит смещение главного максимума в область больших энергий связи при переходе от трубки малого диаметра к трубке большего диаметра и далее к графеновому листу. Так, для нанотрубки (3,3) этот мак-

симум наблюдается при энергии связи около 4.5 эВ, для нанотрубки (4,4) — при энергии связи 5.5 эВ, для графенового листа — при энергии связи 6 эВ (см. рис. 3).

В заключение отметим, что в соответствии с данными рис. 4 форма SK_α -спектров углеродных нанотрубок определяется не столько количеством слоев, сколько кривизной поверхности скрученного графенового листа.

3. ГИБРИДНОСТЬ ЭЛЕКТРОНОВ В НАНОТРУБКАХ

При рассмотрении электронного строения углеродных нанотрубок нельзя опустить проблему степени гибридизации атомных орбиталей, образующих валентные волновые функции.

При соотношении плотностей *s*- и *p*-состояний с полной плотностью состояний расчетом установлено, что для нанотрубок (3,3) и (4,4) условная формула, определяющая гибридизацию атомных орбиталей, может быть представлена в виде $S^{1.4}p_1^{1.6}$.

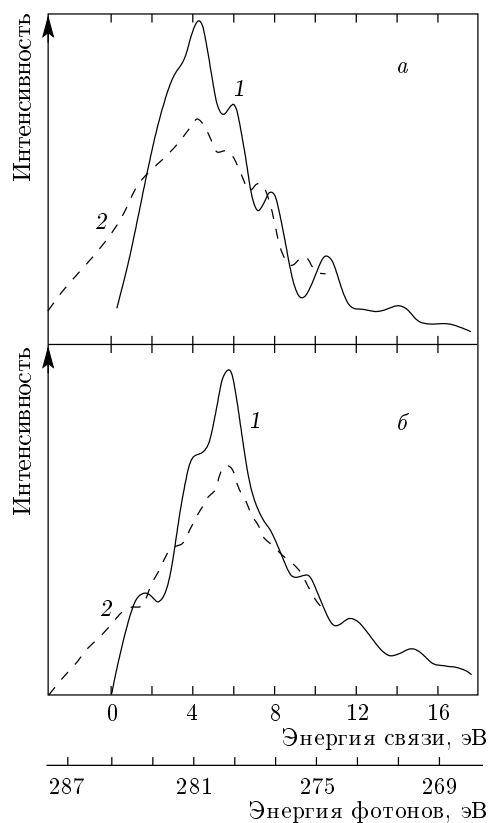


Рис. 4. Расчетные спектры (сплошные кривые) углеродных нанотрубок (3,3) (а) и (4,4) (б), совмещенные с экспериментальными [15] спектрами (штрихи) «легкой сажи» (а) и многослойных нанотрубок (б)

Под p подразумевается суммарный вклад p_x - и p_y -орбиталей в общую систему валентных связей. Эти валентные состояния ориентированы радиально и в углеродных трубках, вероятно, выполняют роль π -состояний. За счет изгиба графенового листа π -электроны частично примешиваются к σ -системе.

Искривление графенового листа как бы придает ему третье измерение. По этой причине уместно вспомнить, что слой (111) в алмазе также имеет прогибы в виде лунок или ячеек, периодически повторяющихся в пространстве. Диаметр сферической поверхности, соответствующей этому прогибу в алмазе, составляет 4.62 Å. Для конденсированного углерода он условно может быть назван критическим, поскольку соответствует максимальной гибридности валентных электронов. Диаметр изучаемой нанотрубки (3,3), равный 4.16 Å, меньше критического, а диаметр нанотрубки (4,4) (5.46 Å) больше критического. Возможно, что именно этим фактически и объясняется существенное различие свойств

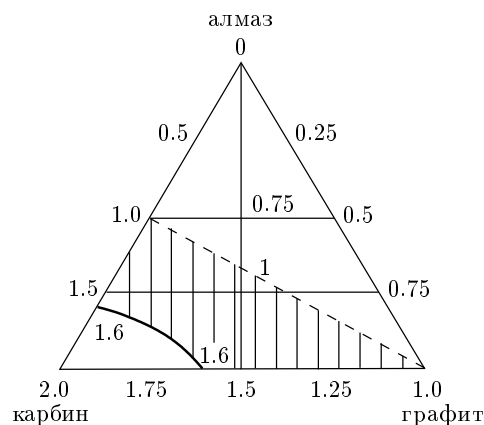


Рис. 5. Схема, поясняющая место углеродных нанотрубок в семействе аллотропных форм углерода. Числа на схеме соответствуют количеству π -электронов (на атом) в той или иной модификации углерода. Линия со значением $i_{\pi} = 1.6$ отвечает исследуемым нанотрубкам (3,3) и (4,4)

этих нанотрубок.

Предпринята попытка определения места углеродных нанотрубок в семействе аллотропных форм углерода с использованием типа гибридизации электронов в атоме углерода в качестве критерия классификации. Для этого применена качественная трехкомпонентная схема (см. рис. 5), описанная недавно в [17]. По замыслу авторов [17] трехкомпонентной углеродной фазе присущи одновременно черты трех известных аллотропных модификаций углерода: графита, карбина и алмаза. В предложенном нами варианте этой схемы каждая сторона равнобедренного треугольника на рис. 5 должна соответствовать числовой оси i_{π} (i_{π} — число π -электронов в атоме). При этом внутренняя часть треугольника, по нашему мнению, как раз и отвечает ситуации, когда атому одновременно присущи черты трех аллотропных форм. Например, штриховая линия на рис. 5 ($i_{\pi} = 1$) соответствует не только фазовому состоянию графита, но и некоторым более сложным образованиям, имеющим один π -электрон. Число негибридных π -электронов в ультратонких нанотрубках, изученных в данной работе, получено равным 1.6. Линия внутри треугольника с этим значением выделена жирно. Она и соответствует фазовому состоянию углеродной среды, состоящей из ультратонких нанотрубок. По мере увеличения диаметра трубки эта линия должна смещаться в сторону штриховой линии $i_{\pi} = 1$. Таким образом, заштрихованная часть диаграммы соответствует фазовому состоянию нанотубулярного углерода.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты зонного расчета, представленные выше, дополняют известные сведения [18] об электронном строении углеродных нанотрубок. При очень малых диаметрах искажение зонного спектра существенно. Заключается оно в сужении зон и снятии вырождения некоторых из них. Это приводит к изменению свойств нанотрубок. В частности, эмиссионные $СК_\alpha$ -спектры оказались чувствительными к искажению зонной структуры. Имеющиеся в литературе экспериментальные результаты подтверждают это.

Представлена общая схема гибридизации всех форм углерода, в том числе и неравновесных. Определено место нанотрубок в этой схеме.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Елецкий, УФН **167**, 945 (1997).
2. К. Н. Weyrich, Phys. Rev. B **37**, 10269 (1988).
3. D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
4. J. P. Perdeu and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
5. R. Ahuja, S. Auluck, J. Trygg et al., Phys. Rev. B **51**, 4813 (1995).
6. R. F. Willis, B. Fitton, and G. S. Painter, Phys. Rev. B **9**, 1926 (1974).
7. R. C. Tatar and S. Rabii, Phys. Rev. B **25**, 4126 (1982).
8. R. Ahuja, S. Auluck, J. M. Wills et al., Phys. Rev. B **55**, 4999 (1997).
9. D. Marcand, C. Fretigny, M. Lagues et al., Phys. Rev. B **30**, 4788 (1984).
10. A. R. Law, M. T. Jonson, and H. P. Hughes, Phys. Rev. B **34**, 4289 (1986).
11. T. Takahashi, H. Tokailin, and T. Sagawa, Sol. St. Comm. **52**, 765 (1984).
12. N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **68**, 1579 (1992).
13. J. W. Mintmire and C. T. White, Carbon **33**, 893 (1995).
14. В. Ю. Карасов, С. Н. Шамин, в сб. *Физические свойства углеродных материалов*, Челябинск (1983), с. 65.
15. Л. Б. Булушева, Дисс. ... канд. хим. наук, ИНХ СО РАН, Новосибирск (1998).
16. М. М. Бржезинская, Е. М. Байтингер, В. И. Кормилец, ФТТ **41**, 1511 (1999).
17. *Carbyne and carbynoid structures*, ed. by R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, and L. Kavan, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1999).
18. А. Л. Ивановский, *Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества*, УрО РАН, Екатеринбург (1999).