

Магнитная восприимчивость многослойных углеродных нанотрубок

© А.А. Овчинников, В.В. Атражев

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
117334 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 8 января 1998 г.
В окончательной редакции 7 апреля 1998 г.)

Проведено теоретическое исследование магнитной восприимчивости многослойных углеродных нанотрубок в приближении невзаимодействующих электронов в поле, как параллельном оси трубок \mathbf{H}_{\parallel} , так и в перпендикулярном \mathbf{H}_{\perp} . Были получены температурные зависимости магнитной восприимчивости, которые для \mathbf{H}_{\parallel} имеют весьма нетривиальный вид, что связано с квазиодномерностью такой системы, как нанотрубка. Также были получены зависимости магнитной восприимчивости от химического потенциала $\chi(\mu)$. При низких температурах $\chi(\mu)$ в \mathbf{H}_{\parallel} имеет резкие пики, что связано с наличием особенностей $1/\sqrt{E}$ в плотности состояний нанотрубок. Для трубок малого радиуса было численно исследовано влияние взаимодействия между различными слоями на магнитную восприимчивость.

Настоящая работа посвящена исследованию магнитной восприимчивости углеродных нанотрубок в параллельном и перпендикулярном оси трубок магнитном поле. Углеродные нанотрубки представляют собой графитовые сетки, свернутые в трубки, радиусом от 10 до 150 Å. Нанотрубки получаются как побочный продукт синтеза фуллеренов в дуговом разряде графитовых электродов [1]. Трубки большого радиуса (больше 10 Å) являются многослойными, т.е. представляют собой пакеты трубок, вставленных одна в другую. Расстояние между слоями примерно такое же, как и в графите, т.е. порядка 3.5 Å.

Углеродистые нанотрубки представляют большой интерес как реальные природные одномерные объекты, у которых отношение длины к диаметру достигает $10^3 - 10^5$. Современные технологии позволяют получать однослойные нанотрубки с радиусом от 10 до 30 Å. Зонная структура таких трубок зависит от их симметрии, определяемой киральным вектором C_h [2–4]. В зависимости от типа симметрии трубок они могут быть металлами или полупроводниками, причем магнитное поле влияет на величину щели между валентной зоной и зоной проводимости. Неметаллическая трубка в магнитном поле может стать металлической. Это приводит к весьма необычному поведению магнетосопротивления [5,6].

Известно, что чистый графит обладает анизотропной диамагнитной восприимчивостью. Восприимчивость в поле, параллельном графитовой плоскости, приблизительно равна собственной восприимчивости атома углерода ($\approx -5 \cdot 10^{-7}$ emu/g). Восприимчивость в перпендикулярном графитовой плоскости поле очень большая ($\approx -5 \cdot 10^{-5}$ emu/g). Данное свойство графита было подробно исследовано МакКлюром [7,8]. В связи с этими весьма оправдан интерес к магнитной восприимчивости такой разновидности графита, как нанотрубки. За последние годы в литературе появилось большое число экспериментальных [9,10] и теоретических работ [11,12] на эту тему. В работах [11,12] было проведено детальное численное исследование магнитной восприимчивости однослойной нанотрубки в \mathbf{H}_{\parallel} в зависимости от величины

магнитного потока Φ через поперечное сечение трубки. В этом случае задача сильно упрощается, так как для \mathbf{H}_{\parallel} мы имеем аналитическое выражение для электронного спектра. Нами же исследованы многослойные нанотрубки большого радиуса.

1. Магнитная восприимчивость в поле, параллельном оси трубки

В работе [13] было показано, что диамагнитная восприимчивость допированных ($E_F \neq 0$) нанотрубок может быть порядка 10^{-3} emu/g при нулевой температуре, если магнитное поле направлено вдоль оси трубки. Однако в экспериментах диамагнитная восприимчивость нанотрубок оказывается даже меньше, чем у графита. В работе [14] было показано, что наличие даже небольшой температуры ($T \approx 1$ K) приводит к резкому падению диамагнитной восприимчивости в \mathbf{H}_{\parallel} .

Рассмотрим π -электроны нанотрубки в приближении сильно связанных невзаимодействующих электронов. При этом мы предполагаем, что 1) атомная волновая функция локализована в узлах решетки, 2) магнитное поле слабо меняется на масштабе длины, равном шагу решетки. Гамильтониан π -электронов имеет вид

$$H = \beta_0 \sum (a_m^+ a_m \exp(iS_{n,m}) + \text{h.c.}) + \sum (\beta_{n,m} a_n^+ a_m \exp(iS_{n,m}) + \text{h.c.}), \quad (1)$$

где a^+ , a — операторы рождения и уничтожения электронов, а $S_{n,m}$ — фазовый фактор, связанный с магнитным полем и выражающийся следующим образом [15]:

$$S_{n,m} = \frac{1}{\Phi_0} \int_{R_n}^{R_m} A(\xi) d\xi, \quad (2)$$

где $A(\xi)$ — векторный потенциал магнитного поля, $\Phi_0 = \frac{hc}{e}$.

В первом члене гамильтониана суммирование ведется по ближайшим соседям в одном слое. Второй член учитывает взаимодействие между атомами соседних слоев нанотрубки. Резонансный интеграл $\beta_0 = 2 \text{ eV}$, а $\beta_{n,m}$ зависит от расстояния между атомами n и m и выбирается следующим образом:

$$\beta_{n,m} = \beta(R_n - R_m) = \gamma \exp\left(-\frac{|R_n - R_m|}{r_0}\right),$$

$$|R_n - R_m| \leq 5 \text{ \AA},$$

$$\beta_{n,m} = 0, \quad |R_n - R_m| \geq 5 \text{ \AA}. \quad (3)$$

Если пренебречь взаимодействием между слоями нанотрубки, то электронный спектр π -электронов в параллельном оси трубки поле \mathbf{H}_{\parallel} находится аналитически [11] и зависит от кирального вектора C_h . Мы рассматриваем трубки загзагообразного типа, элементарная ячейка которых представляет собой цилиндр высотой $3a$ (a — расстояние между атомами углерода в графитовой сетке). Аналитический спектр таких трубок имеет наиболее простой вид

$$E(k_x, k_y, H) = \pm \beta_0 \left[1 + 4 \cos\left(\frac{3ak_y}{2}\right) \times \cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_x}{2}\right) 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}ak_x}{2}\right) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

где $a = 1.4 \text{ \AA}$, k_y — волновой вектор вдоль оси трубки $k_x = \frac{2\pi}{\sqrt{3}aM_0} \left(J + \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)$, $J = 1, 2, \dots, 2M_0$, M_0 — количество гексагонов по периметру трубки, Φ — магнитный поток через поперечное сечение трубки.

Нас интересует дифференциальная восприимчивость χ_{\parallel} в нулевом поле, вычисляемая по формуле

$$\chi(T) = -\frac{\partial^2 F(H, T)}{\partial H^2}$$

$$= \frac{1}{V} \sum_k \left[-\frac{\partial^2 E}{\partial H^2} f_e + \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial E}{\partial H} \right)^2 f_e (1 - f_e) \right], \quad (5)$$

где $F(H, T)$ — свободная энергия на единицу объема, V — объем нанотрубки, f_e — распределение Ферми–Дирака. Если рассмотреть нанотрубку как открытый цилиндр конечной длины, то волновой вектор $k_y = \frac{\pi}{N_0+1} n$, $n = 1, \dots, N_0$.

При $T = 0$ в формуле (5) остается только первый член. Суммирование по квазиимпульсу производилось численно. При построении многослойных трубок трубка минимального радиуса бралась с индексом (11,0), а периметр каждой последующей трубки на десять гексагонов больше, т.е. (21,0), (31,0) и т.д. Восприимчивость нанотрубки зависит от ее радиуса и от энергии Ферми E_F , т.е. от количества примесей.

При нулевой температуре восприимчивость допированной многослойной трубки зависит от ее радиуса

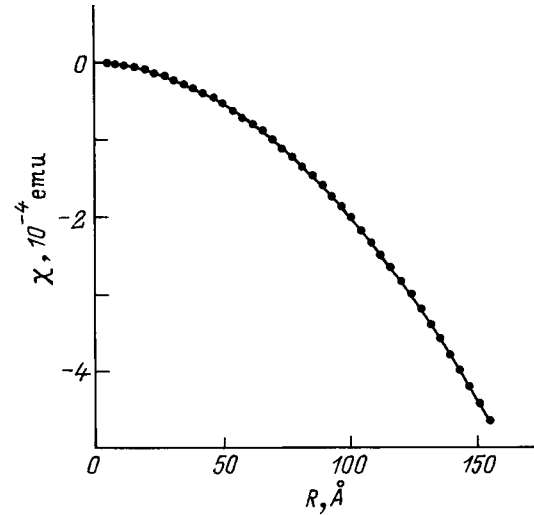


Рис. 1. Зависимость восприимчивости χ_{\parallel} от радиуса нанотрубки R . Концентрация акцепторов 1%, температура $T = 0 \text{ K}$.

квадратично (рис. 1). Восприимчивость допированной трубки радиусом 150 \AA с количеством акцепторной примеси 1% примерно равна $-5 \cdot 10^{-4} \text{ епт}$.

При увеличении температуры, когда kT становится порядка расстояния между уровнями энергии на поверхности Ферми, происходит резкое падение диамагнитной восприимчивости, так как второй (парамагнитный) член в выражении (5) становится отличным от нуля. Этот член связан с различным заполнением расщепленных магнитным полем уровней с $k_x = \pm k$. В него вносят вклад только уровни, расположенные вблизи поверхности Ферми в интервале энергий порядка kT . Однако в термодинамическом пределе он не исчезает. Если перейти к термодинамическому пределу по N_0 , то при низких температурах функцию $\frac{1}{kT} f(1-f)$ можно считать δ -функцией. Тогда второй член в (5) имеет вид

$$\frac{1}{V} \sum_k \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial E}{\partial H} \right)^2 f(1-f) = \alpha \sum_{k_x} \left(\frac{\partial E}{\partial k_x} \right)^2 \rho(E, k_x), \quad (6)$$

$$\rho(E, k_x) = \frac{N_0}{k_x} = \frac{N_0}{\pi} \left| \frac{\partial E(k_x, k_y)}{\partial k_y} \right|^{-1} \Bigg|_{E(k_x, k_y)=E}. \quad (7)$$

Для реальных нанотрубок, т.е. когда N_0 конечно, восприимчивость выходит на значение $\chi(+0)$ при $kT_c \approx \Delta E$ (ΔE — расстояние между уровнями вблизи поверхности Ферми). Магнитная восприимчивость χ_{\parallel} для двухслойных трубок разной длины при низких температурах приведена на рис. 2.

Из формулы (6) видно, что при $T \geq T_c$ магнитная восприимчивость зависит от плотности состояний на поверхности Ферми $\rho(E)$, которая имеет особенности $1/\sqrt{E}$. Плотность состояний многослойной трубки представляет собой сумму нескольких функций с разными периодами, т.е. функцию с квазислучайным расположением

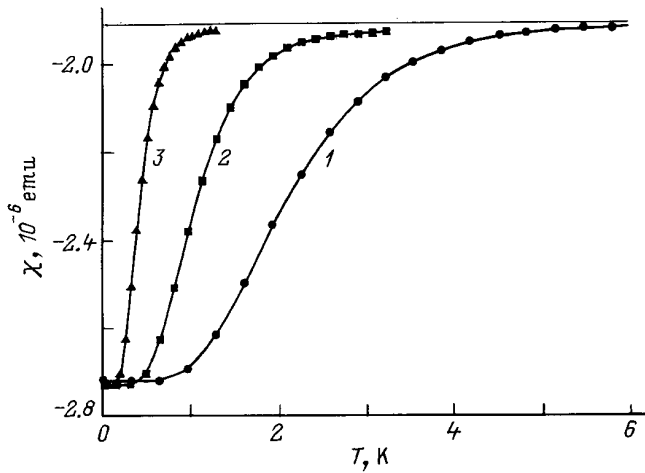


Рис. 2. Зависимость восприимчивости $\chi_{||}$ двухслойных допированных нанотрубок длиной 0.42 (1), 0.84 (2) и 2.1 μm (3) от температуры. Концентрация акцепторов 1%.

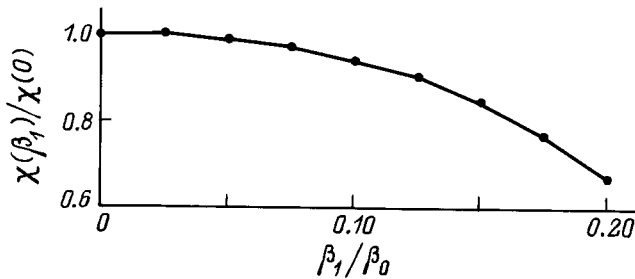


Рис. 3. Влияние взаимодействия между атомами разных слоев на восприимчивость $\chi_{||}$ для двухслойной трубки при $E_F = 0 \text{ eV}$, $T = 0 \text{ K}$.

пиков. Следовательно, $\chi(E_F)$ изолированной многослойной нанотрубки при фиксированной температуре будет сильно меняться при ее допировании. Однако усреднение по образцу будет давать сглаживание функции $\chi(E_F)$.

Рассмотрим теперь влияния взаимодействия между атомами разных слоев нанотрубки ($\beta_{n,m} \neq 0$). Параметры взаимодействия γ и r_0 мы выбираем так, чтобы

$$\begin{aligned} \gamma \exp\left(-\frac{1.4}{r_0}\right) &= 2 \text{ eV}, \\ \gamma \exp\left(-\frac{\Delta R}{r_0}\right) &= \beta_1, \end{aligned} \quad (8)$$

где ΔR — расстояние между слоями в ангстремах, β_1 — параметр энергии, определяющий величину межслойного взаимодействия. Мы будем варьировать β_1 от 0 до 0.4 eV. Из системы уравнений (8) мы находим γ и r_0 . Теперь мы уже не можем найти аналитически спектр гамильтониана (1) и вынуждены находить его собственные значения численно.

Мы рассмотрим двух- и трехслойные трубки как бесконечные по длине одномерные объекты. Трехслойная трубка представляет собой три зигзагообразные трубки

(10,0), (20,0), (30,0), вставленные одна в другую по мере увеличения радиуса. Элементарная ячейка такой трубки представляет собой цилиндр высотой $3a$ и содержит 240 атомов. Векторный потенциал A выбираем в виде $A = (-\frac{Hy}{2}, \frac{Hx}{2}, 0)$ (ось z направлена вдоль оси трубки). При таком выборе векторного потенциала волновой вектор k_z остается трансляционным квантовым числом ($-\pi \leq k_z 3a \leq \pi$). Теперь для каждого фиксированного значения вектора k_z мы должны диагонализировать матрицу размером 120×120 для двухслойной и 240×240 для трехслойной нанотрубки и получим 120 или 240 энергетических зон соответственно. Затем мы можем найти свободную энергию такой нанотрубки в присутствии магнитного поля

$$F(H) = -kT \sum_i \int \ln \left[1 + \exp\left(-\frac{E_i(k_z) - \mu}{kT}\right) \right] dk_z + \mu N_e, \quad (9)$$

где μ есть химический потенциал, N_e — число электронов. Суммирование ведется по всем ветвям спектра одномерной системы.

Вычисляя свободную энергию при трех различных значениях поля: 0, H , $2H$, мы можем найти дифферен-

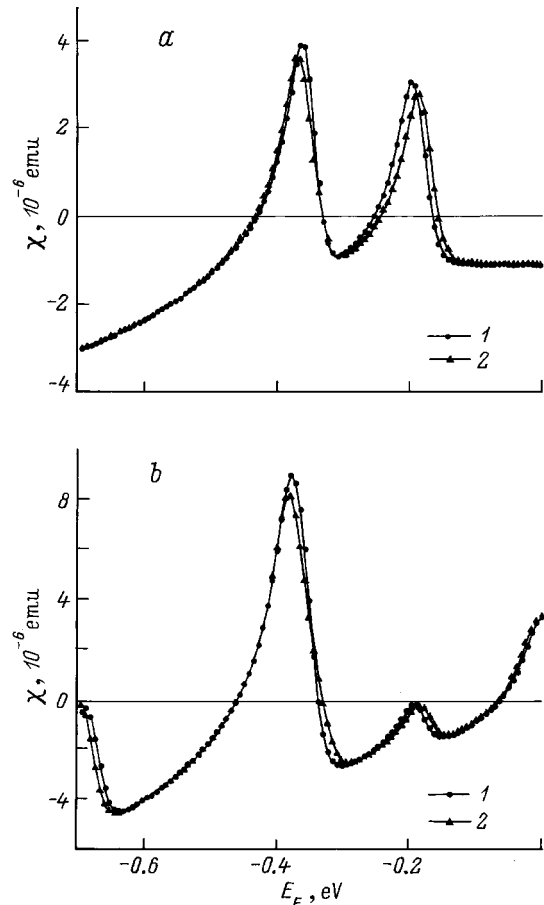


Рис. 4. Зависимость восприимчивости $\chi_{||}$ двухслойной (а) и трехслойной (б) нанотрубки от энергии Ферми E_F при $T = 100 \text{ K}$, $\beta_1 = 0$ (1) и $= 0.2 \text{ eV}$ (2).

циальную восприимчивость по формуле

$$\chi = \frac{F(0) + F(2H) - 2F(H)}{VH^2}. \quad (10)$$

При реальном численном расчете k_z пробегает дискретный спектр значений (мы брали 1000 значений) от $-\frac{\pi}{3a}$ до $+\frac{\pi}{3a}$, и в формуле (9) интегрирование по k_z заменяется суммированием по этому дискретному спектру.

На рис. 3 приведены графики зависимости $\chi(\beta_1)/\chi(0)$ от β_1/β_0 при $E_F = 0$. Поскольку в реальной системе $\beta_1/\beta_0 \approx 0.1$, взаимодействие между слоями слабо влияет на магнитную восприимчивость нанотрубок в параллельном оси трубок поле. На рис. 4 приведены зависимости $\chi(E_F)$ для допированных нанотрубок при температуре $T = 10$ К для $\beta_1 = 0$ и 0.2 eV. Видно, что наличие межслойного взаимодействия не приводит к заметному сглаживанию пиков в точках, где плотность состояний имеет особенности $1/\sqrt{E}$.

2. Магнитная восприимчивость в поле, перпендикулярном оси трубки

Если магнитное поле направлено перпендикулярно оси трубки, то мы можем выбрать векторный потенциал A в виде $A = (0, 0, Hy)$ (ось z направлена вдоль оси трубки). В перпендикулярном поле мы уже не можем найти аналитический спектр даже для случая, когда отсутствует взаимодействие между атомами различных слоев нанотрубки. Теперь мы должны, как и в предыдущем разделе, находить спектр численно.

Рассмотрим сначала случай, когда все $\beta_{n,m} = 0$, т.е. отсутствует взаимодействие между атомами различных слоев. В этом случае мы можем находить спектр электронов и свободную энергию каждого слоя в отдельности, а затем просуммировать по слоям. Элементарная ячейка каждого слоя представляет собой цилиндр высотой $3a$ (для зигзагообразных трубок). При нашем выборе векторного потенциала волновой вектор k_z остается трансляционным квантовым числом ($-\pi \leq k_z 3a \leq \pi$). В однослойной трубке $(N, 0)$ число атомов в элементарной ячейке есть $4N$, и мы для каждого фиксированного значения k_z получаем $4N$ уровней энергии [16]. Как и в случае параллельного поля, мы заменяем непрерывную переменную k_z дискретным набором 1000 значений k_z . При нахождении свободной энергии мы заменяем интегрирование по k_z суммированием по дискретному набору.

При построении заполненных трубок мы брали трубку минимального радиуса (10,0), а периметр каждой последующей увеличивали на десять гексагонов, т.е. (20,0), (30,0) и т.д. Трубка максимального радиуса имела внешний слой (150,0). Такая нанотрубка имеет диаметр порядка 110 Å. Далее, как и в предыдущем разделе, по формуле (9) численно находим свободную энергию каждого слоя для трех значений поля: 0, H , $2H$. Затем, суммируя по всем слоям нанотрубки, находим полную

свободную энергию $F(H)$ и, используя формулу (10), получаем χ_{\perp} . На рис. 5 показан график зависимости χ_{\perp} от радиуса нанотрубки при $E_F = 0$. Из этого графика видно, что диамагнитная восприимчивость χ_{\perp}

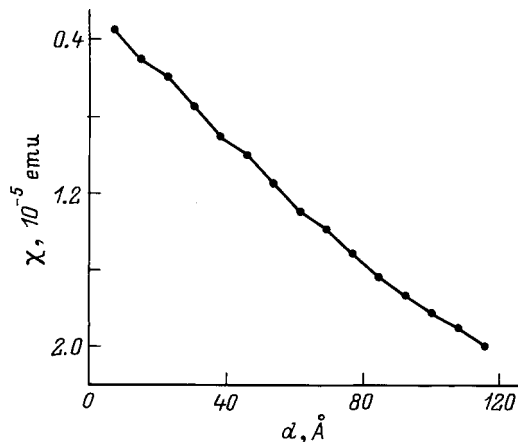


Рис. 5. Зависимость восприимчивости в перпендикулярном оси трубки поле χ_{\perp} от диаметра трубки d без учета взаимодействия между слоями.

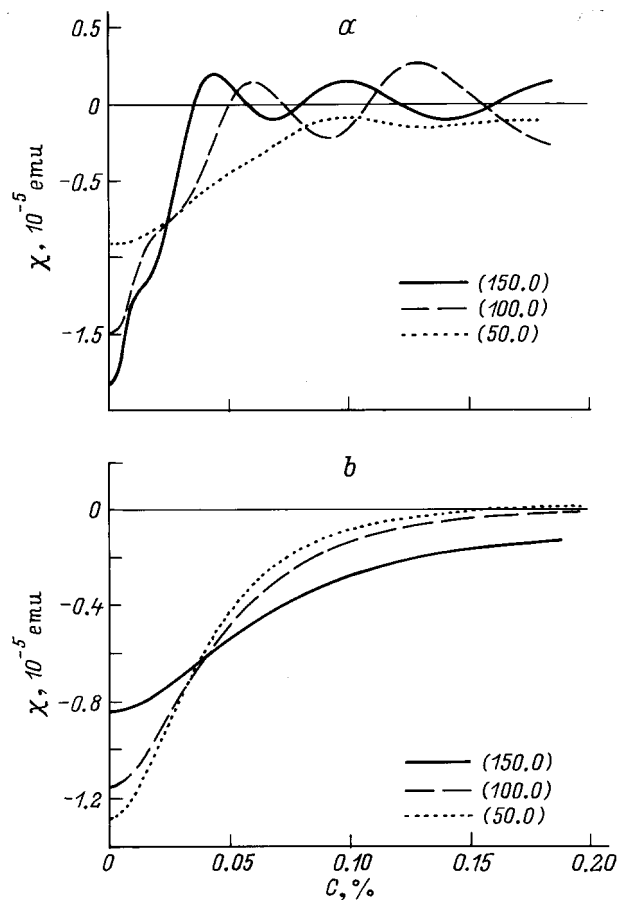


Рис. 6. Зависимость восприимчивости χ_{\perp} многослойных допированных нанотрубок разного диаметра от концентрации акцепторной примеси C при $T = 100$ (a) и 300 К (b).

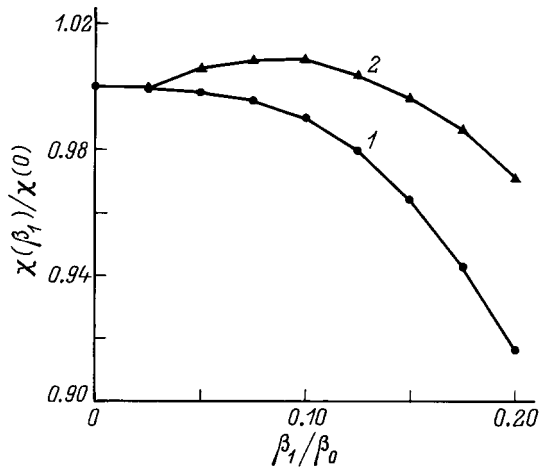


Рис. 7. Влияние взаимодействия между атомами различных слоев на восприимчивость χ_{\perp} для двухслойных (1) и трехслойных (2) нанотрубок при $E_F = 0$ eV, $T = 0$ K.

для нанотрубок достаточно большого радиуса меньше, чем у графита.

На рис. 6 приведены зависимости χ_{\perp} от концентрации примесей C (в процентах) для допированных трубок. Видно, что даже незначительное количество донорной или акцепторной примеси приводит к сильному падению диамагнитной восприимчивости. Из этого следует, что если экспериментально полученная восприимчивость нанотрубок порядка 10^{-5} ед., то они практически не содержат примесей, т. е. их химический потенциал близок к нулю.

Теперь рассмотрим влияние межслойного взаимодействия на величину χ_{\perp} . Следуя той же схеме, что и для χ_{\parallel} , мы исследовали влияние взаимодействия между атомами различных слоев на χ_{\perp} при $0 < \beta_1/\beta_0 < 0.2$. Результаты вычислений при E_F представлены на рис. 7. Поскольку в реальных системах $\beta_1/\beta_0 \approx 0.1$ видно, что взаимодействие между слоями нанотрубки практически не влияет на величину магнитной восприимчивости в перпендикулярном оси поле.

Благодарим Международный научно-технический центр (грант 015-94) за финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] G. Dresselhaus, P.S. Eklund. J. Mater. Res. **8**, 2054 (1993).
- [2] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito. Phys. Rev. **B45**, 6234 (1992).
- [3] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. **B46**, 1804 (1992).
- [4] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Appl. Phys. Lett. **60**, 2204 (1992).
- [5] L. Langer, L. Stockman, J.P. Heremans, V. Bayot, C.H. Olk, C. Van Haesendonck, Y. Bruynseraede, J.P. Issi. J. Mater. Res. **9**, 927 (1994).
- [6] M.F. Lin, Kenneth W.-K. Shung. Phys. Rev. **B51**, 7592 (1994).
- [7] J.W. McClure. Phys. Rev. **104**, 666 (1956).

- [8] J.W. McClure. Phys. Rev. **119**, 606 (1960).
- [9] J. Heremans, C.H. Olk, D.T. Morelli. Phys. Rev. **B49**, 15 122 (1994).
- [10] X.K. Wang, R.P. Chang, A. Patashinski, J.B. Ketterson. J. Mater. Res. **9**, 1578 (1994).
- [11] M.F. Lin, Kenneth W.-K. Shung. Phys. Rev. **B52**, 8423 (1995).
- [12] H. Ajuki, T. Ando. J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 1255 (1993).
- [13] A.A. Ovchinnikov. Phys. Lett. **A195**, 95 (1994).
- [14] A.A. Овчинников, В.В. Атражев. ДАН **356**, 182 (1997).
- [15] J.M. Luttinger. Phys. Rev. **84**, 814 (1951).
- [16] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. **B50**, 14 698 (1994).