

Исследование влияния дефектности на электронное строение углеродных нанотрубок по данным рентгеновской спектроскопии и квантовой химии

© В.В. Белавин, А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева

Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: spectrum@che.nsk.su

Показано, что SK_α -флуоресцентные спектры углеродных нанотрубок, синтезированных при электродуговом испарении графита и в реакции каталитического разложения углеводородов, различаются интенсивностью коротковолновых линий. Для интерпретации полученных данных проведены расчеты идеальных и дефектных нанотрубок методом сильной связи с оптимизированными параметрами. Плотность локализованных состояний, соответствующих наблюдаемому повышению интенсивности в спектре каталитических нанотрубок, может быть получена при отсутствии 15–20% атомов в углеродной сетке. Показано, что наличие такого типа дефектов может приводить к уменьшению ширины запрещенной зоны в нанотрубках.

Работа выполнена при поддержке Госпрограммы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект № 98055), гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 00-03-32463 и грантов ИНТАС № 97-1400 и 00-237.

Электронная структура углеродных нанотрубок в значительной степени определяется их геометрическими параметрами: диаметром [1], спиральностью [2], различными типами дефектов [3–5]. Реальная структура нанотрубок зависит от способа их синтеза. Наиболее распространенными методами получения углеродных нанотрубок являются лазерное испарение, электродуговой синтез, каталитическое разложение углеводородов в присутствии наночастиц металла. Нанотрубки, полученные разными способами, различаются морфологией, степенью дефектности и электронными свойствами. Исследование структуры дефектов, их влияния на электронное строение является одним из актуальных направлений в физике углеродных нанотрубок.

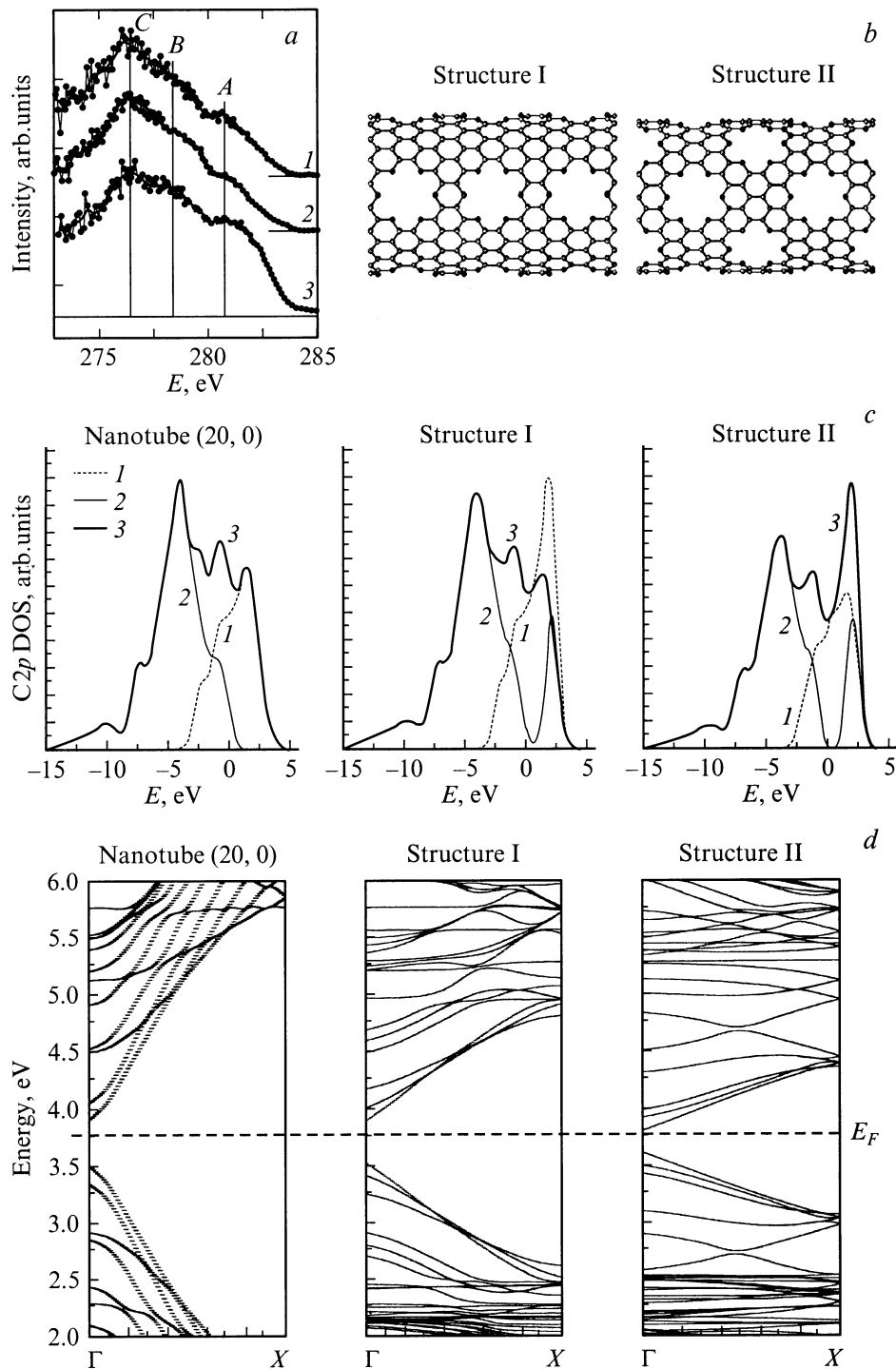
В данной работе проводится совместное рентгено-спектральное и квантово-химическое исследование электронной структуры углеродных нанотрубок, синтезированных методом электродугового испарения графита [6] и в реакции газофазного разложения ацетиленов с использованием в качестве катализатора наночастиц железа и кобальта при температуре $\sim 700^\circ\text{C}$ [7].

На рисунке, *a* представлены экспериментальные SK_α -спектры электродуговых (кривая 2) и каталитических (кривая 3) нанотрубок в сравнении со спектром нетекстурированного графита (кривая 1). SK_α -спектр характеризует распределение $2p$ -электронной плотности в валентной полосе соединения. В измеренных спектрах можно выделить три характерные особенности: *A*, *B* и *C*. Интенсивность и энергетическое положение этих особенностей практически идентичны для спектров электродуговых нанотрубок и графита, что указывает на схожесть электронного строения материалов. В спектре каталитических трубок наблюдается возросшая относительная интенсивность коротковолновой линии *A*. Этот максимум в спектрах графитовых материалов соответствует π -системе. Возможным объяснением изме-

нений в спектре каталитических трубок может служить наличие структурных несовершенств в углеродной сетке нанотрубки. Каркас нанотрубки может содержать дефекты в виде расположенных рядом пяти- и семичленных колец (пентагон-гептагоновая пара), а частичное гидрирование или образование ковалентных связей между слоями многослойных нанотрубок приводит к появлению в углеродной сетке трубы sp^3 -гибридизованных атомов. Исследование влияния дефектов такого типа на форму SK_α -спектра было проведено в [8,9]. В настоящей работе исследована электронная структура нанотрубки (20,0) с периодическим дефектом в виде отсутствующего гексагона.

Квантово-химический расчет проводился на основе полупериодического метода сильной связи [10]. Одноэлектронные параметры подбирались таким образом, чтобы воспроизводились ширина и относительное положение π - и σ -компонент рентгеновского эмиссионного спектра графита [11]. Были получены следующие значения: $E_s = -2.99$, $E_p = 3.71$, $V_{ss\sigma} = -4.0$, $V_{sp\sigma} = 3.7$, $V_{pp\sigma} = 4.5$, $V_{pp\pi} = -2.05$. При расчете учитывались взаимодействия между первыми ближайшими соседями. На рисунке, *b* представлены две рассмотренные структуры с вакансиями. В структуре I на элементарную ячейку, содержащую 136 атомов, приходится 24 двухкоординированных атома углерода, в структуре II число двухкоординированных атомов удваивается. Ячейка в структуре II содержит 192 атома углерода. Расчет электронной структуры выполняется по 21 *k*-точке в одномерной зоне Бриллюэна.

На рисунке, *c* представлены результаты расчета $S2p$ -электронной плотности по занятым кристаллическим орбиталям для идеальной трубы (20,0) и двух дефектных структур. $S2p$ -электронная плотность строилась суммированием квадратов коэффициентов при $2p$ -атомных орбиталях углерода по всем атомам элементарной ячейки. При этом отдельно были выделены



a — экспериментальные SK_{α} -спектры графита (1), электродуговых (2) и каталитических (3) нанотрубок; *b* — структуры дефектных нанотрубок I и II с различной плотностью дефектов; *c* — рассчитанные частичные $C2p$ -плотности (1 — π , 2 — σ , 3 — $\pi + \sigma$) в валентной полосе идеальной трубы (20,0) и дефектных нанотрубок I и II; *d* — дисперсионные кривые для идеальной зигзагообразной трубы (20,0) и для нанотрубок с дефектами.

π - и σ -составляющие. π -компонента представляет собой $2p$ -орбитали, направленные радиально к поверхности нанотрубки, σ -орбитали направлены тангенциально. Как видно, плотность состояний при введении в углеродный каркас вакансий значительно изменяется. Для σ -компоненты наблюдается появление дополнительного

высокоэнергетического максимума при энергии 2.5 eV, что объясняется локализацией электронной плотности на оборванных связях атомов углерода. Незначительное уменьшение интенсивности π -компоненты обусловлено уменьшением числа π -электронов в системе. Пренебрегая взаимодействием между вакансиями, можно считать,

что величина интенсивности этого высокоэнергетического максимума в σ -компоненте пропорциональна числу оборванных связей в элементарной ячейке. Однако видно, что при переходе от структуры I к структуре II интенсивность указанного максимума возрастает менее чем в 2 раза, хотя число оборванных связей удваивается. Нарушение пропорции может быть обусловлено взаимодействием между электронами двухкоординированных атомов углерода, составляющих границы соседних вакансий.

Результаты расчета зонной структуры приведены на рисунке, *d*. В интервале 2.0–2.5 eV в зонной структуре дефектных труб возникают кристаллические орбитали, характеризующиеся низкой дисперсией. Электронная плотность этих орбиталей обеспечивает появление высокоэнергетического максимума в σ -компоненте. Создание вакансий в каркасе нанотруб приводит также к изменению величины запрещенной зоны, что обусловлено изменением эффективности межатомных взаимодействий. Согласно результатам расчета, ширина запрещенной зоны идеальной трубы (20,0) составляет 0.39 eV, при этом валентная зона и зона проводимости двукратно вырождены в точке Г. Ширина запрещенной зоны структуры I уменьшается до 0.36 eV, а в случае структуры II — до 0.18 eV. Верхняя ветвь валентной зоны и нижняя ветвь зоны проводимости в обеих дефектных структурах не вырождены в точке Г.

Проведенное исследование показывает, что увеличение коротковолнового максимума в рентгеновском спектре каталитических нанотруб может быть обусловлено дефектностью углеродного каркаса. Интенсивность максимума *A* в экспериментальном спектре каталитических труб возрастает на 50% по сравнению с электродуговыми нанотрубками. Соответствующее увеличение интенсивности высокоэнергетического максимума в теоретическом спектре достигается при наличии в трубе ~ 15 –20% атомных вакансий. Расчет зонной структуры показывает, что дефектные трубы могут быть более проводящими по сравнению с идеальными трубами.

Список литературы

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito. *Solid State Commun.* **84**, 201 (1992).
- [2] J.W. Mintmire, D.H. Robertson, C.T. White. *J. Phys. Chem. Sol.* **54**, 1835 (1993).
- [3] L. Chico, V.H. Crespi, L.X. Benedict, S.G. Louie, M.L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 971 (1996).
- [4] T. Kostyrko, M. Bartkowiak, G.D. Mahan. *Phys. Rev.* **B60**, 10 735 (1999).
- [5] H.J. Choi, J. Ihm, S.G. Louie, L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2917 (2000).
- [6] A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, A.I. Romanenko, A.L. Chuvilin, N.A. Rudina, Y.V. Shubin, N.F. Yadanov, A.V. Gusel'nikov. *Appl. Phys.* **A71**, 481 (2001).
- [7] A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, J.-F. Colomer, K. Mukhopadhyay, R. Doome, S. Lazarescu, L.P. Biro, Ph. Lambin, P.A. Thiry, D. Bernaerts, J.B. Nagy. *Appl. Phys.* **A67**, 11 (1998).
- [8] L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, A. Fonseca, J.B. Nagy. *Synth. Met.* **121**, 1207 (2001).
- [9] L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, I.P. Asanov, A. Fonseca, J.B. Nagy. *J. Phys. Chem.* **B105**, 4853 (2001).
- [10] J.C. Slater, G.F. Koster. *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
- [11] P. Skytt, P. Glans, D.C. Mancini, J.-H. Guo, N. Wassdahl, J. Nordgran, Y. Ma. *Phys. Rev.* **B50**, 10 457 (1994).