

12,18

Влияние кривизны поверхности углеродных нанотрубок на их проводимость в рамках приближения Дирака

© Д.В. Колесников, Г.С. Иванченко, Н.Г. Лебедев

Волгоградский государственный университет,
Волгоград, Россия

E-mail: denkolesnikof@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 17 ноября 2015 г.)

Предложена методика кривизны поверхности углеродных нанотрубок в рамках приближения для количественной оценки продольной удельной проводимости нанотрубок. Аналитически получено дисперсионное соотношение для электронного спектра однослойных углеродных нанотрубок. Проанализировано изменение зонной структуры нанотрубок различных типов и диаметров, вызванное учетом кривизны поверхности. Рассмотрена зависимость продольной компоненты удельной проводимости от температуры для ряда нанотрубок с учетом кривизны их поверхности. Проведено сравнение с величиной проводимости плоского графенового слоя. Показано, что для трубок типа zig-zag при увеличении температуры величина поправки к проводимости, обусловленной кривизной поверхности, уменьшается, равно как и при увеличении радиуса кривизны.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-02-31801).

1. Введение

Создание наноструктур с определенными свойствами и геометрическими размерами является одной из важнейших научных проблем XXI века [1]. Углеродные нанотрубки (УНТ) [2] играют одну из ведущих ролей в разработке элементной базы современной электроники, поскольку обладают уникальными электронными и механическими свойствами. В зависимости от геометрической структуры они могут обладать как металлическими, так и полупроводниковыми свойствами. Значительная часть теоретических и экспериментальных исследований в области углеродных наноструктур направлена на установление зависимости между их геометрическими и физическими свойствами [2].

УНТ представляет собой структуру, протяженную вдоль определенной оси до размеров порядка микрона, но с окружностью атомных размеров. Поэтому число разрешенных квантовых состояний вдоль окружности нанотрубки ограничено, в то время как по направлению оси их количество значительно больше, и энергетический спектр электронов считается непрерывным. Для расчетов электронных энергетических свойств однослойных УНТ используется множество различных методов, однако все они обычно применяются к плоскому графеновому слою, формирующему нанотрубку [2]. Зона Бриллюэна графена представляет собой правильный шестиугольник, в вершинах которого (K -точках) пересекаются зона проводимости и валентная зона. Электронный спектр углеродных нанотрубок получается путем сечения двумерного графенового спектра плоскостями, определяемыми разрешенными значениями одной из компонент волнового вектора. Если плоскость сечения проходит через K -точку, то электронный спектр оказывается „бесщелевым“, и УНТ является проводником, в

остальных случаях — полупроводником. В окрестности вершинных точек зоны Бриллюэна графеновый спектр представляет собой конус [3], а поэтому электронный спектр УНТ имеет линейную зависимость от волнового вектора. Последнее обстоятельство позволяет применять уравнение Дирака для описания динамики электронов вблизи поверхности Ферми [4].

Проводящим свойствам углеродных наноструктур уделяется значительное внимание с момента их экспериментального открытия и интенсивного исследования по настоящее время, ввиду больших перспектив их использования в современной микро- и нанoeлектронике. Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования свидетельствуют о баллистическом характере переноса заряда в однослойных и многослойных углеродных нанотрубках [5].

Физические свойства УНТ являются структурно чувствительными, зависят от ряда факторов, таких как наличие дефектов, деформации структуры и др. В данной работе проводится исследование влияния кривизны поверхности углеродных нанотрубок на их удельную продольную проводимость. Подобные исследования являются весьма актуальными, поскольку, изменяя конфигурацию или геометрические параметры наночастиц, можно управлять свойствами системы, что крайне важно для возможных практических приложений в электронике.

2. Модель электронного строения углеродных нанотрубок

Как отмечалось выше, дисперсионное соотношение для энергии электронов УНТ в окрестности K -точки имеет линейный характер, поэтому для описания динамики электронов в прифермиевской области возможно

использовать уравнение Дирака, которое содержит характеристики пространства, определяемые геометрией системы. Для их определения воспользуемся обобщением теории поля со спином 1/2 на случай искривленного пространства-времени [6]. Подобная методика успешно применялась для описания электронного строения искривленных графеновых нанолент [7,8].

Плотность лагранжиана спинорного поля со спином 1/2 в пространстве Минковского дается выражением [6]

$$L = \frac{1}{2} i (\bar{\psi} \gamma^\alpha \psi_\alpha - \bar{\psi}_\alpha \gamma^\alpha \psi) - m \bar{\psi} \psi, \quad (1)$$

где ψ — тензорное поле, γ^α — дираковские матрицы, m — масса частицы.

Любая функция ψ и $\nabla_\alpha \psi$, являющаяся скаляром при лоренцевых преобразованиях в пространстве Минковского, остается скаляром при локальном преобразовании тетрады V_μ^α , точно так же, как и при общих преобразованиях координат. Поэтому лагранжиан поля может быть обобщен на случай искривленного пространства-времени заменой производных ∂_α на ковариантные производные ∇_α и превращением всех векторов и тензоров в величины $A^\alpha \rightarrow V_\mu^\alpha A_\mu$, где тензор тетрады определяется следующим образом:

$$V_\mu^\alpha = \left(\frac{\partial y^\alpha}{\partial x^\mu} \right)_{x=X}$$

здесь y^α — координаты в криволинейном пространстве.

При переходе к искривленному пространству-времени производную ∂_α можно обобщить до ковариантной производной ∇_α , но сохранить простой закон преобразования для локальных лоренцевых преобразований в каждой точке. Этого можно достичь, если определить ковариантную производную выражением

$$\nabla_\alpha = V_\alpha^\mu (\partial_\mu + \Gamma_\mu),$$

где входящая в производную связность определяется выражением [6]

$$\Gamma_\mu(x) = \frac{1}{2} \Sigma^{\alpha\beta} V_\alpha^\nu(x) \left(\frac{\partial}{\partial x^\mu} V_{\beta\nu}(x) \right).$$

В итоге в искривленном пространстве-времени функция L принимает вид

$$\begin{aligned} L(x) &= \det V \left\{ \frac{1}{2} i [\bar{\psi} \gamma^\alpha V_\alpha^\mu \nabla_\mu \psi - V_\alpha^\mu (\nabla_\mu \bar{\psi}) \gamma^\alpha \psi] - m \bar{\psi} \psi \right\} \\ &= \det V \left\{ \frac{1}{2} i [\bar{\psi} \gamma^\mu \nabla_\mu \psi - (\nabla_\mu \bar{\psi}) \gamma^\mu \psi] - m \bar{\psi} \psi \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\gamma^\mu = V_\alpha^\mu \gamma^\alpha$ — обобщение дираковских матриц γ на искривленное пространство, которые удовлетворяют коммутационным соотношениям

$$\{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} = 2g^{\mu\nu}, \quad (3)$$

где $g_{\mu\nu}$ — метрический тензор искривленного пространства-времени. Варьирование действия по полю $\bar{\psi}$

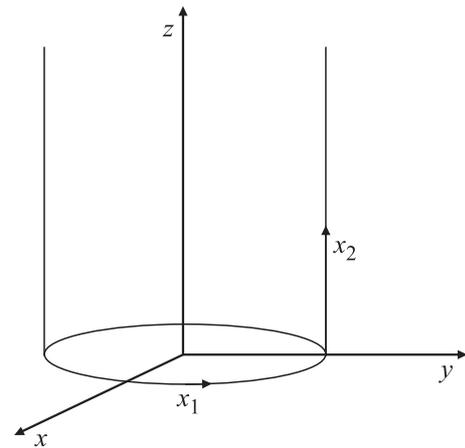


Рис. 1. Геометрическая модель УНТ в цилиндрических координатах.

приводит к ковариантному уравнению Дирака [6]

$$i \gamma^\mu \nabla_\mu \psi - m \psi = 0. \quad (4)$$

Приведенный метод обобщения теории поля со спином 1/2 на случай искривленного пространства-времени может быть применен также для полей произвольного спина.

Таким образом, динамику электронов в углеродной нанотрубке целесообразно описывать уравнением Дирака в цилиндрических координатах [7,8]

$$\gamma^\mu (\partial_\mu - \Omega_\mu) \Psi = 0, \quad (5)$$

где Ω_μ — компоненты спиновой связности

$$\Omega_\mu = \frac{1}{4} \gamma_a \gamma_b e_\lambda^a g^{\lambda\sigma} (\partial_\mu e_\sigma^b - \Gamma_{\mu\sigma} e_\lambda^b), \quad (6)$$

Ψ — спинорное поле, которое имеет две компоненты, соответствующие различным ориентациям спинов

$$\Psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \phi \end{pmatrix},$$

Геометрическая модель УНТ показана на рис. 1. Цилиндрические координаты задаются стандартным способом с помощью параметризации [9,10]

$$\begin{cases} x = R \cos \frac{x_1}{R} \\ y = R \sin \frac{x_1}{R} \\ z = x_2, \end{cases}$$

где R — радиус УНТ.

Метрика на поверхности цилиндра задается следующим соотношением [9,10]:

$$ds^2 = dx_0^2 - dx_1^2 - dx_2^2.$$

Компоненты метрического тензора не зависят от пространственно временных координат x_i , $i = 0, 1, 2$, поэтому, все символы Кристоффеля будут равны нулю. Поле спиновой связности в этом случае будет иметь следующие компоненты:

$$\begin{cases} \Omega_0 = 0 \\ \Omega_1 = -\frac{1}{4R} \gamma_x \gamma_y \\ \Omega_2 = 0. \end{cases}$$

Записанная метрика допускает две трансляции вдоль координат x_0 и x_2 . Поэтому, решение системы уравнений в этих направлениях следует искать в виде плоской волны

$$\begin{pmatrix} \varphi \\ \phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi(x_1) \\ \phi(x_1) \end{pmatrix} e^{i(Et - k_2 x_2)}. \quad (7)$$

Подставляя полученные выражения в уравнение Дирака и вводя скорость Ферми для нулевой компоненты производной

$$\partial_0 = V_F^{-1} \partial_t,$$

получаем следующую систему дифференциальных уравнений относительно амплитуд $\varphi(x_1)$ и $\phi(x_1)$

$$\begin{cases} i \frac{E}{V_F} \varphi + e^{-i \frac{x_1}{R}} \varphi' + \frac{e^{i(\frac{\pi}{2} - \frac{x_1}{R})}}{4R} \phi + k\varphi = 0 \\ i \frac{E}{V_F} \phi - e^{i \frac{x_1}{R}} \phi' + \frac{e^{i(\frac{\pi}{2} + \frac{x_1}{R})}}{4R} \varphi - k\phi = 0. \end{cases} \quad (8)$$

Полученную систему (8) можно свести к одному уравнению. Считая радиус кривизны R много меньше, чем длина нанотрубки, что справедливо для большинства реальных образцов, дисперсионное соотношение в окрестности K -точки дается выражением

$$E^2 = V_F^2 \left(k_1^2 + k_2^2 + \frac{k_2}{4R} + \frac{1}{16R^2} \right), \quad (9)$$

где k_i — компоненты волнового вектора.

На волновые функции $\varphi(x_1)$ и $\phi(x_1)$ накладываются циклические граничные условия по периметру нанотрубки, связанные с тем, что в элементарной ячейке должно укладываться целое число длин волн. В результате разрешенные значения волнового вектора в поперечном к оси трубки направлении будут иметь следующее значение: для УНТ типа zig-zag:

$$k_1 = \frac{2\pi n}{a_0(3N-1)}, \quad n \in \mathbb{Z},$$

для УНТ типа arm-chair

$$k_1 = \frac{2\pi n}{\sqrt{3}Na_0}, \quad n \in \mathbb{Z},$$

где N — число элементарных ячеек графена вдоль окружности УНТ.

3. Удельная проводимость углеродных нанотрубок

Одной из распространенных феноменологических моделей, применяемой для изучения физических свойств углеродных наноструктур является модель Хаббарда, частный случай полярной модели Шубина–Вонсовского [11]. Эта модель была разработана в начале XX века и применялась к описанию физических свойств металлов, но с открытием новых аллотропных форм углерода успешно используется для исследования свойств фуллеренов, углеродных нанотрубок и графена [12–22]. В рамках данной модели рассматривается динамика только π -электронной подсистемы кристалла в адиабатическом и одноэлектронном приближениях.

Гамильтониан модели Хаббарда в приближении ближайших соседей в представлении вторичного квантования в общепринятых обозначениях имеет следующий вид [11]:

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + \mu \sum_{j\sigma} a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} + U \sum_j a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} a_{j-\sigma}^+ a_{j-\sigma}, \quad (10)$$

где t_{ij} — интеграл перескока (матричный элемент перехода) электрона с i -го узла решетки на соседний j -й; $\mu = \partial E / \partial N$ — химический потенциал, учитывающий постоянство числа электронов в системе и определяющий энергию электронов на одном узле; U — энергия кулоновского взаимодействия электронов на одном узле; $a_{j\sigma}^+$, $a_{j\sigma}$ — ферми-операторы рождения и уничтожения электрона на узле решетки с координатами \mathbf{r}_j и спином σ .

Окончательное выражение для вычисления продольной удельной проводимости однослойных углеродных нанотрубок в широко используемом приближении „Хаббард-I“ [11] имеет вид [22]

$$\begin{aligned} \sigma &= 2 \frac{i\pi e^2}{k_B T V} \\ &\times \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} v(\mathbf{k}) v(\mathbf{q}) \langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle \left[\langle n_{\mathbf{q}\lambda} \rangle + \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \delta_{\lambda\sigma} (1 - \langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle) \right], \end{aligned} \quad (11)$$

где $\delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}}$, $\delta_{\lambda\sigma}$ — символы Кронекера, \mathbf{k} , \mathbf{q} — волновые вектора в зоне Бриллюэна УНТ, σ , λ — спиновые индексы, $v(\mathbf{k})$ — продольная компонента скорости электрона в зоне Бриллюэна

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}, \quad (12)$$

$\langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle$ — среднее число частиц в квантовом состоянии с волновым вектором \mathbf{k} и спином σ , выражаемое функцией распределения Ферми–Дирака, $\varepsilon(\mathbf{k})$ — одноэлектронный спектр (зонная структура) УНТ, выражаемый с помощью (9).

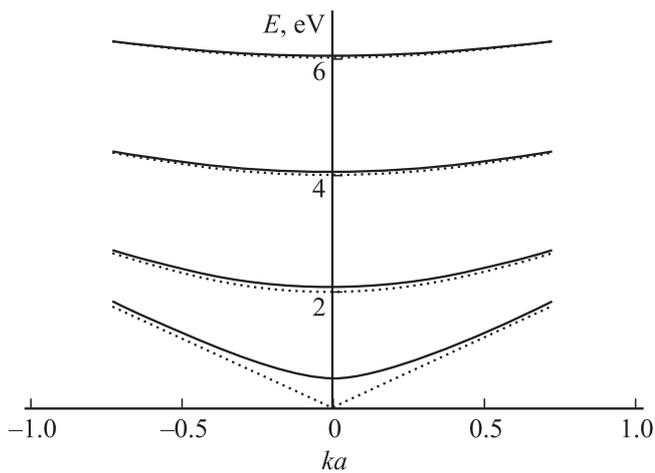


Рис. 2. Дисперсионные кривые для УНТ (3,0). Сплошные линии — УНТ, штриховая кривая — одномерный спектр плоского графена.

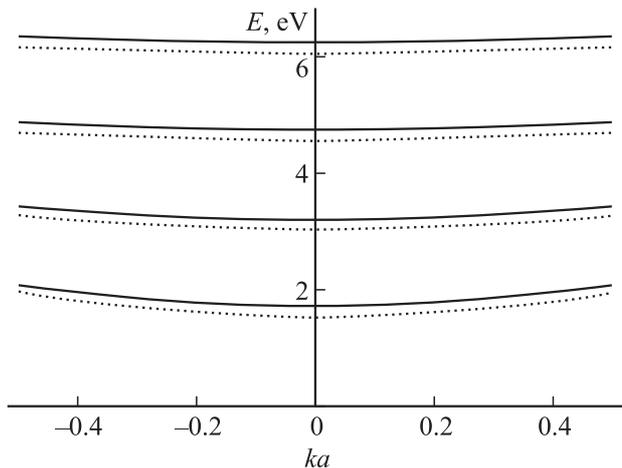


Рис. 3. Дисперсионные кривые для УНТ (4,0). Сплошные линии — спектр УНТ, штриховая кривая — одномерный спектр плоского графена.

4. Обсуждение результатов

На рис. 2,3 показано изменение зонной структуры УНТ типа zig-zag (3,0) и (4,0) при учете кривизны графеновой поверхности. Сплошные кривые соответствуют спектру УНТ согласно формуле (9), а пунктирные кривые — одномерной линейаризованной зонной структуре плоского графена в дираковском приближении в направлении той же компоненты волнового вектора, что и для УНТ.

Заметим, что учет кривизны поверхности нанотрубок типа arm-chair не приводит к появлению энергетической щели, следовательно такие трубки сохраняют свои металлические свойства. У трубок типа zig-zag учет кривизны приводит к увеличению щели между зоной проводимости и валентной зоной. При этом трубки

типа (3n, 0) теряют свои металлические свойства, поскольку в случае плоского графенового листа у них отсутствует запрещенная зона, а для соответствующих нанотрубок в спектре появляется запрещенная зона порядка, убывающая как $1/R^2$ с ростом радиуса трубки, что составляет энергетическую щель величиной около 1 eV (рис. 2). Для других трубок типа zig-zag уже существующая щель увеличивается, при этом поправка, вызванная кривизной, пропорциональна $1/R$.

Полученные результаты соотносятся с результатами работ, в которых производилась оценка энергетической щели другими методами [23–25].

На рис. 4,5 представлена зависимость продольной компоненты удельной проводимости УНТ различного диаметра от абсолютной температуры (сплошная линия) в сравнении с проводимостью плоского графенового слоя (пунктирная линия). Из сравнения результатов видно, что для всех рассмотренных углеродных структур проводимость убывает с ростом температуры, что соответствует литературным данным [5] и полученным

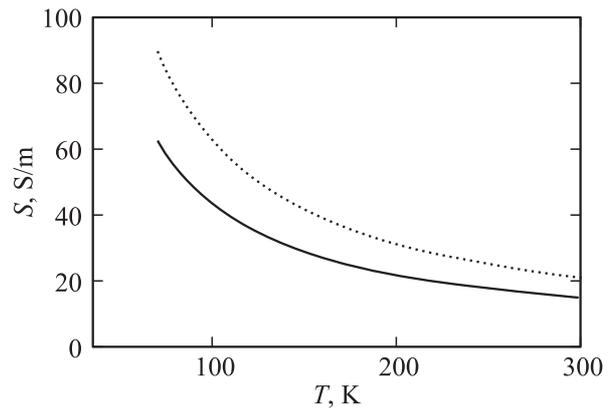


Рис. 4. Удельная проводимость УНТ (3,0): сплошная линия — температурная зависимость для УНТ, пунктирная кривая — для плоского графена.

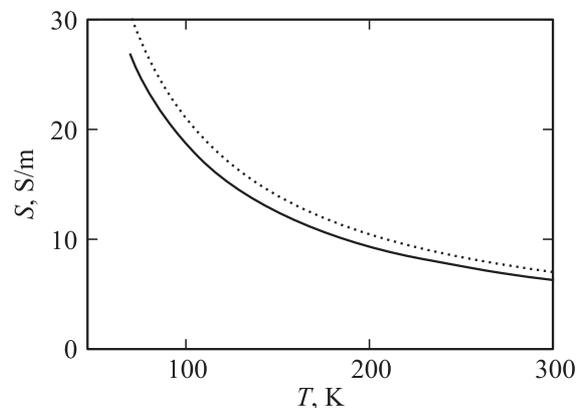


Рис. 5. Удельная проводимость УНТ (4,0): сплошная линия — температурная зависимость для УНТ, пунктирная кривая — для плоского графена.

ранее результатам [12–14] и связано с заполнением электронами зоны проводимости наноструктур согласно распределению Ферми–Дирака. Помимо того, для каждой конечной температуры по абсолютной величине проводимость УНТ меньше, чем проводимость плоского графена, что связано с наличием энергетической щели в спектре нанотрубок. Разность проводимостей (поправка) уменьшается при увеличении диаметра нанотрубки, что связано с уменьшением кривизны рассматриваемого объекта и увеличением числа разрешенных квантовых состояний вдоль периметра трубки. Расчеты показывают, что для полупроводниковых нанотрубок диаметром более 0.6 nm поправка к проводимости составляет менее трех процентов в рассматриваемом диапазоне температур, что позволяет во многих случаях не учитывать изменение электронного спектра УНТ, вызванное кривизной поверхности.

5. Заключение

Предложена методика учета кривизны поверхности углеродных нанотрубок в рамках приближения Дирака. В рамках предложенной методики аналитически получено дисперсионное соотношение для электронного спектра однослойных УНТ. Проанализировано изменение электронного спектра УНТ различных типов и диаметров, вызванного учетом кривизны поверхности. Показано, что вследствие кривизны поверхности углеродных нанотрубок в их энергетическом спектре появляется запрещенная зона порядка $1/R^2$ для нанотрубок типа $(3n,0)$ и порядка $1/R$ для других трубок типа zig-zag. Ширина запрещенной зоны уменьшается с увеличением радиуса кривизны рассматриваемого объекта.

Рассчитана зависимость продольной компоненты удельной проводимости УНТ от температуры для ряда нанотрубок, в том числе $(3,0)$, $(3,3)$, $(4,0)$, $(10,0)$, с учетом кривизны их поверхности. Проведено сравнение с величиной проводимости плоского графенового слоя. Показано, что при увеличении температуры величина поправки к проводимости, обусловленной кривизной поверхности, уменьшается, равно как и при увеличении радиуса кривизны для трубок типа zig-zag. Что касается трубок типа arm-chair, то учет кривизны их поверхности не приводит к изменению их удельной продольной проводимости. Это связано с тем обстоятельством, что в их спектре, как и в спектре плоской структуры, отсутствует энергетическая щель.

Рассмотренный метод позволяет рассчитывать поправки к удельной электронной проводимости и более сложных углеродных наноструктур, в том числе искривленных и деформированных однослойных и многослойных УНТ и графеновых нанолент.

Авторы выражают искреннюю благодарность С.А. Сударгину за плодотворное обсуждение полученных результатов.

Список литературы

- [1] Ч. Пул, Ф. Оуэнс. Нанотехнологии Техносфера, М. (2004). 328 с.
- [2] П.Н. Дьячков. Электронные свойства и применение нанотрубок. БИНОМ, М. (2010). 488 с.
- [3] L.X. Benedict, V.C. Crespi, S.G. Louie, M.L. Cohen. Phys. Rev. B **52**, 20. P. 14 935 (1995).
- [4] A.N. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. Rev. Mod. Phys. **81**, 1, 109 (2009).
- [5] А.В. Елецкий. Успехи физических наук **179**, 3, 225 (2009).
- [6] Н. Биррел, П. Девис. Квантованные поля в искривленном пространстве-времени. Мир, М. (1984). 356 с.
- [7] М.В. Белоненко, Н.Г. Лебедев, Н.Н. Янышукина, А.В. Zhukov, М. Paliy. Solid State Commun. **151**, 17, 1147 (2011).
- [8] М.Б. Белоненко, Н.Г. Лебедев, Н.Н. Янышукина, А.В. Жуков. Изв. РАН. Сер. физ. **75**, 12, 1678 (2011).
- [9] Б.А. Дубровин, С.П. Новиков, А.Т. Фоменко. Современная геометрия. Методы и приложения. 2-е изд. Наука, М. (1986). 760 с.
- [10] Г.А. Сарданашвили. Современные методы теории поля. Т. 1. УРСС, М. (1996).
- [11] Ю.А. Изюмов, Н.И. Чащин, Д.С. Алексеев. Теория сильно коррелированных систем. Метод производящего функционала. Изд-во „Регулярная и хаотическая динамика“, М. (2006). 384 с.
- [12] Г.С. Иванченко, Н.Г. Лебедев. ФТТ **49**, 1, 183 (2007).
- [13] Г.С. Иванченко, Н.Г. Лебедев. ФТТ **48**, 12, 2223 (2006).
- [14] G.S. Ivanchenko, N.G. Lebedev, A.M. Popov, Yu.E. Lozovi. Dependence of conductivity of double wall carbon nanotubes on inter-layer location and its longitude. 8th Biennial International Workshop „Fullerenes and Atomic clusters“. Abstracts. St.-Petersburg (2007). P. 55.
- [15] Г.И. Миронов. ФТТ **49**, 3, 527 (2007).
- [16] Г.И. Миронов. ФТТ **50**, 1, 182 (2008).
- [17] А.И. Мурзашев. ЖЭТФ **135**, 1, 122 (2009).
- [18] Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев. ФТТ **53**, 11, 2273 (2011).
- [19] Т.Э. Арутюнова, Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев. ФТТ **54**, 9, 1797 (2012).
- [20] А.И. Мурзашев, Е.О. Шадрин. ЖЭТФ **145**, 6, 1061 (2014).
- [21] О.С. Ляпкосова, Н.Г. Лебедев. ФТТ **54**, 7, 1412 (2012).
- [22] О.С. Лебедева, Н.Г. Лебедев. Научно-техн. ведомости СПбГПУ, **195**, 2, 149 (2014).
- [23] С.В. Тищенко. ФНТ **12**, 10, 1256 (2006).
- [24] Chongwu Zhou, Jing Kong, Hongjie Dai. Phys. Rev. Lett. **84**, 5604 (2000).
- [25] C.L. Kane, E.J. Mele. Rev. Lett. **78**, 1932 (1997).