На правах рукописи

Кутлубаев Денис Зуфарович

Электронная структура углеродных нанотрубок, карбина и металлических нанопроводов с точечными дефектами замещения

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор, **Дьячков Павел Николаевич**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор, **Маренкин Сергей Федорович**, **Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук**

доктор физико-математических наук, **Николаев Александр Васильевич**, **Институт физической химии и электрохимии им А.Н.Фрумкина Российской академии наук**

Ведущая организация: **Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова**

Защита диссертации состоится «13» ноября 2012 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Автореферат см. на сайте www.igic.ras.ru и на сайте ВАК.

Автореферат разослан «12» октября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент **Л.И. Очертянова**

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Развитие наноэлектроники невозможно без теоретических методов расчета электронных свойств наноструктур. Благодаря строго определенной устойчивой атомной структуре и уникальным электронным свойствам, особый интерес вызывают однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ). Известно множество применений ОУНТ в наноэлектронике, а основанные на ОУНТ электронные устройства считаются даже возможными кандидатами на замену кремния, как основного материала электроники будущего. Однако, несмотря на то, что углеродные нанотрубки известны совершенством своего строения, в них, конечно же, могут присутствовать дефекты атомного масштаба: примеси, вакансии, топологические дефекты. Наличие дефектов в ОУНТ может быть полезным для достижения желаемой функциональности. В частности, замена шестиугольников в углеродных нанотрубках на пяти- и семиугольники приводит к изгибу нанотрубки и меняет электронный спектр, положение уровня Ферми. Такая нанотрубка - это молекулярный гетеропереход металл-полупроводник. Подобные нанотрубки могут использоваться для создания выпрямляющих диодов. Один единственный структурный дефект может резким образом изменить электрические характеристики такого одномерного проводника. Поэтому знание того, как и в какой степени различные дефекты могут изменять электронные свойства ОУНТ важно, так как оно может открыть путь к управляемой инженерии свойств нанотрубок и привести к появлению различных классов устройств со свойствами полностью контролируемыми за счет создания различных дефектов.

Методы расчетов электронных свойств, разработанные для нанотрубок с дефектами, могут быть также использованы для расчёта электронных свойств карбина и металлических нанопроводов с дефектами из-за схожести геометрической структуры этих наноматериалов. Линейные цепочки из атомов углерода длиной до 100 нм наблюдали и внутри нанотрубок, причем их присутствие существенно влияет на электронные свойства нанотрубок. Нанопровода могут быть использованы в ближайшем будущем для соединения мельчайших компонент в экстремально маленькие цепи.

В данной диссертации речь также пойдет о взаимодействии спина электронов с их орбитальным движением в нанотрубке, которое в последние годы

привлекло большое внимание в исследованиях нанотрубок. Было установлено, что благодаря этому взаимодействию происходит расщепление энергетических уровней в нанотрубках, приводящее к появлению новых энергетических уровней и щелей порядка 0.1-1 мэВ.

Цель диссертационной работы состоит в разработке нового метода расчета электронной структуры дефектов в нанотрубках, карбине и металлических нанопроводах, основанного на технике функций Грина и методе линейных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ), а также в развитии релятивистского метода ЛПЦВ для расчета эффектов, связанных со спин-орбитальным взаимодействием в нанотрубках.

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

1. Была разработана теоретическая основа метода ЛПЦВ и функций Грина для цилиндрических наносистем с точечными дефектами.

2. Написана компьютерная программа для вычисления электронной структуры дефектов в нанотрубках.

3. Рассчитаны электронные структуры углеродных нанотрубок, карбина и металлических нанопроводов с дефектами.

4. Разработан релятивистский метод ЛПЦВ, позволяющий учесть СО взаимодействие.

5. Написана компьютерная программа для вычисления спин-орбитальных щелей в нанотрубках методом ЛПЦВ и проведены соответствующие расчеты нанотрубок типа «кресло».

6. Рассчитаны энергетические щели вблизи уровня Ферми металлических нанотрубок, возникающие благодаря СО взаимодействию.

Научная новизна

Разработан новый метод расчета электронной структуры дефектов в нанотрубках, карбине и цилиндрических металлических нанопроводах, основанный на технике функций Грина и методе ЛПЦВ. Впервые рассчитаны точечные дефекты замещения в нанотрубках, карбине и металлических нанопроводах. На основе линейного метода присоединенных цилиндрических волн предложен неэмпирический способ расчета электронного строения нанотрубок с учетом эффектов спин-орбитального взаимодействия. Впервые на основе неэмпирических квантовомеханических расчетов определены энергии спин-орбитальных щелей на уровне Ферми металлических нанотрубок.

Практическая значимость

Результаты, изложенные в диссертации, использованы для предсказания электронной структуры точечных дефектов замещения в нанотрубках, карбине и металлических нанопроводах, а также для предсказаний с учетом спин-орбитального взаимодействия.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

1. Метод функций Грина и ЛПЦВ.

2. Результаты расчетов точечных дефектов в нанотрубках, карбине и металлических нанопроводах.

3. Релятивистский метод ЛПЦВ, учетывающий эффекты спин-орбитального взаимодействия.

4. Результаты расчетов спин-орбитальных щелей на уровне Ферми металлических нанотрубок.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на следующих международных конференциях:

1. 3-я Всероссийская научно-практической конференция с международным участием "Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области"(22 - 23 декабря 2010 г. в Волгоградском государственном университете)

2. Интернет-конференция "Современные направления теоретических и прикладных исследований '2011"(15 - 28 марта на сайте http://www.sworld.com.ua/)

3. Конференция International Conference Nanomeeting 2011 (24 - 27 мая 2011 г. в г.Минск, Беларусь)

Работа выполнена в рамках государственного контракта №16.513.11.3051 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007 - 2013 годы » и поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 11-03-00691).

Публикации.

Материалы диссертации опубликованы в 5 печатных работах, из них 3 статьи в рецензируемых журналах, 2 статьи в сборниках трудов конференций.

Личный вклад автора

1. Разработка теории метода функций Грина и линеаризованных присоединенных цилиндрических волн для цилиндрических неорганических нанопроводов и нанотрубок с точечными дефектами.

2. Разработка, написание и тестирование программы для расчета электронной структуры точечных дефектов в нанотрубках и нанопроводах на языке Fortran.

3. Применение разработанной программы для расчета точечных дефектов в нанотрубках, карбине и цилиндрических металлических нанопроводах.

4. Разработка релятивистского метода ЛПЦВ, позволяющего учесть СО взаимодействие.

5. Разработка, написание и тестирование программы для расчета спин-орбитальных щелей на уровне Ферми металлических нанотрубок на языке Fortran.

6. Применение разработанной программы для расчета спин-орбитальных щелей на уровне Ферми металлических нанотрубок.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 - физическая химия по п.1 "Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ".

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 4 глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 107 страниц, из них 95 страниц текста, включая 30 рисунков. Библиография включает 120 наименований.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения. Обозначены цели и задачи данной работы.

В первой главе приведен обзор литературы по точечным дефектам в нанотрубках, карбине и металлических нанопроводах, по изучению спин-орбитального взаимодействия в нанотрубках. Рассмотрены различные вари-

анты метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн для идеальных нехиральных нанотрубок, нанопроводов и хиральных нанотрубок. Рассказано об эффектах в нанотрубках, связанных со спин-орбитальным взаимодействием.

Во второй и следующих главах приведены оригинальные результаты работы.

В данной главе приведен вывод уравнений метода функций Грина и ЛП-ЦВ для точечных дефектов в одноатомных нанопроводах и нехиральных нанотрубках. Описаны результаты расчётов точечных дефектов B и N в карбине и точечных дефектов Ni и Zn в медном одноатомном нанопроводе.

В расчётах зонных структур центральной проблемой является решение одноэлектронного уравнения Шрёдингера для одночастичных волновых фукнций и соответствующих энергий. Однако расчётов волновых функций и энергий можно избежать, если определить одночастичную функцию Грина, которая является решением уравнения Шрёдингера с источником в точке.

При использовании полного набора собственных функций, соответствующих собственным значениям, оказывается справедливо спектральное представление для функции Грина, которая представляет в пределе исходящую волну в точке с источником. Функция Грина содержит ту же информацию, что и собственные функции, и если рассчитана функция Грина, то можно вычислить все физические свойства системы. В частности, мнимая часть непосредственно определяет спектральную пространственную плотность состояний, а локальная плотность состояний получается интегрированием мнимой части функции Грина по объёму. Таким образом, проблема сводится к определению функции Грина интересующей системы; в данном случае, это углеродная нанотрубка с точечным дефектом.

Начнём обсуждение с примесных уровней в карбине, который является простейшим углеродным нанопроводом с цилиндрической симметрией. Как и в полупроводниковых нанотрубках, π связывающие и π^* разрыхляющие состояния полиинового карбина образуют потолок валентной зоны и дно зоны проводимости. Благодаря высокой вращательной симметрии этой структуры, в ней отсутствует смешение π состояний с низколежащими p_σ и s состояниями. На рис. 1 приведена локальная плотность состояний в МТ области углерода идеального полиинового карбина, расчитанная как мнимая часть функции

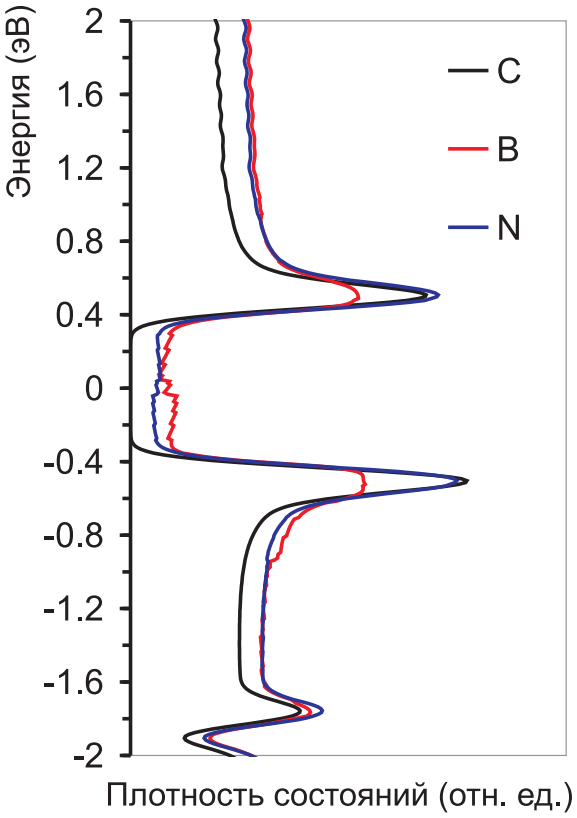

Рис. 1. Локальная плотность состояний полиинового карбина в области щели (вверху) и от дна s зоны до зоны проводимости (вверху). Здесь и ниже: идеальная система (C), с борной (B) и азотной (N) примесью.

Грина.

Локальные плотности состояний в МТ областях борных и азотных примесей допированного полиинового карбина, рассчитанные с помощью уравнения Дайсона, также приведены на рис. 1. Электронные состояния и борной, и азотной примеси заполняют щель между валентной зоной и зоной проводимости. Локальная плотность состояний в этой области больше для атома бора, чем для азота. Азотная примесь практически не влияет на сингулярности Ван Хова, расположенные при $+0,5$ и $-0,5$ эВ относительно уровня Ферми и соответствующие краям щели в идеальной системе. Введение атома бора приводит к уменьшению высоты этих пиков. Кроме состояний, расположенных вблизи щели, на плотности состояний идеального полиинового карбина наблюдается двойной пик при $-5,5$ и -6 эВ. В случае борной примеси вместо пика в этой области наблюдается провал, а для азотной примеси - существенное сглаживание резонанса. Пик локальной плотности состояний при -17 эВ,

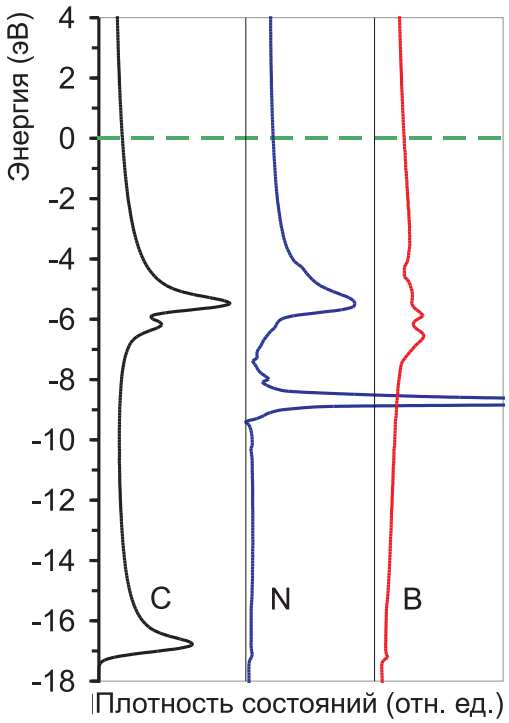

Рис. 2. Локальная плотность состояний идеального и допированного B и N кумуленового карбина.

соответствующий дну s зоны, отсутствует в обеих примесях.

Поликумуленовый карбин $(C{=}C)_\infty$ представляет собой цепочку атомов углерода с двойными связями, равными $1,27$ Å; эта полиморфная модификация может быть стабилизирована при высоких температурах и давлениях. Поликумуленовый карбин обладает металлической зонной структурой и плотностью состояний (рис. 2).

Как и в металлических нанотрубках, здесь уровень Ферми пересекает π-зону, разделяя низкоэнергетические и высокоэнергетические разрыхляющие π состояния. Если заместить атом углерода атомом бора или азота, то локальная плотность состояний на уровне Ферми повышается на 27 и 16 %, соответственно. Только азотный дефект приводит к появлению очень узкого и высокого пика при $-8,5$ эВ. Размытие зоны между 4 и 7 эВ является характерной особенностью влияния бора.

В третьей главе приведен вывод уравнений метода функций Грина и ЛПЦВ для точечных дефектов в хиральных нанотрубках. Затем описаны результаты расчётов точечных дефектов B и N в углеродных хиральных и нехиральных нанотрубках.

В расчётах нанотрубок с атомами замещения B и N в данной работе мы

пренебрегаем возможной релаксацией решетки в области дефекта, поскольку ковалентные радиусы атомов бора (0.82 Å) и азота (0.75 Å) почти не отличаются от ковалентного радиуса атома углерода (0.77 Å), а решётка нанотрубки как известно очень жёсткая. В этом приближении атомные координаты, рассчитанные для идеальной нанотрубки, могут быть также использованы для нанотрубки с точечными примесями. Заметим, что согласно данным псевдопотенциальных расчётов, равновесное положение атома азота в допированной трубке с точностью до 0.01 Å совпадает с положением атома углерода в недопированной нанотрубке.

Нанотрубки $(13, 0)$, $(12, 2)$, $(11, 3)$, $(10, 5)$, $(9, 6)$, и $(8, 7)$ имеют практически равные диаметры $d = 10,15 \pm 0,15$ Å. Нанотрубки $(7, 7)$ и $(12, 4)$ имеют также близкие диаметры $d = 9,48$ и $10,70$ Å. Нанотрубки характеризуются «семейным индексом» $p = n_1 - n_2 \bmod 3$. Трубки с $p = 0$ металлические или полуметаллические, а с $p = 1$ и $p = 2$ полупроводниковые. Как правило, оптические щели нанотрубок с $p = 1$ несколько больше, чем щели нанотрубок с $p = 2$. Таким образом, в этом ряду нанотрубок имеются хиральные и нехиральные, широкозонные и узкозонные полупроводниковые, полуметаллические и металлические нанотрубки. Нанотрубки $(5, 5)$, $(8, 2)$ и $(10, 0)$ с меньшими диаметрами $d = 7.41 \pm 0.42$ Å являются ещё одним рядом, включающим металлическую, полуметаллическую и полупроводниковую трубки.

Идеальная нанотрубка $(7, 7)$ с геометрией «кресло» имеет металлическую электронную структуру с постоянной плотностью состояний в энергетической области между $-0,7$ и $+0,7$ эВ относительно уровня Ферми. Вблизи E_F, электронная структура существенно меняется под влиянием примесей, но ни борные, ни азотные дефекты не нарушают металлического характера плотности состояний. В этой области основное влияние азотной примеси состоит в практически постоянном повышении плотности состояний на 50 %. В случае бора повышение плотности состояний ещё более сильное. Сравнение этих результатов с данными для трубки $(5, 5)$ типа «кресло» меньшего диаметра (рис. 3) показывает, что возмущение плотности состояний под действием примеси почти не зависит от диаметра нанотрубки.

Хиральная нанотрубка $(9, 6)$ без дефектов принадлежит к семейству полуметаллов, и в ней щель между занятыми и незанятыми состояниями согласно расчётам зонной структуры методом ЛПЦВ отсутствует. Более того, из-за

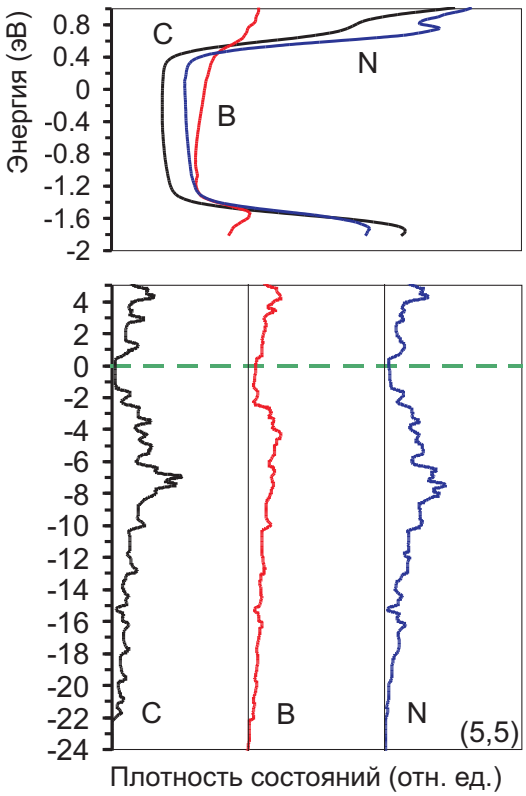

Рис. 3. Локальная плотность состояний идеальной и допированной B и N нанотрубок $(5,5)$

влияния кривизны нанотрубки, здесь имеет место перекрытие связывающих и разрыхляющих состояний, равное $0,15$ эВ. На плотности состояний идеальной трубки это приводит к появлению пика точно на E_F. При замещении бором и азотом локальная плотность состояний в этой области растёт. Азотная примесь дает наибольшую плотность состояний при E_F. Борный дефект сглаживает структуру из трех пиков между $-0,5$ и $+0,5$ эВ. Идеальная хиральная нанотрубка $(8,2)$ также принадлежит семейству полуметаллических трубок; однако, в этом случае из-за большой кривизны трубок малого диаметра формируется минищель с $E_g = 0,15$ эВ. В результате, на плотности состояний идеальной системы наблюдается не пик, а провал. Провал при E_F сохраняется на плотности состояний и борного, и азотного допантов, несмотря на увеличение локальной плотности состояний в области между $-1,0$ и $+0,5$ эВ относительно уровня Ферми.

За пределами области Ферми вплоть до s дна валентных зон влияние примесей бора и азота более или менее схоже во всех нанотрубках. При переходе от углерода к бору локальная плотность состояний внутри MT сферы убывает, и пики почти исчезают. Как правило, влияние азотного дефекта

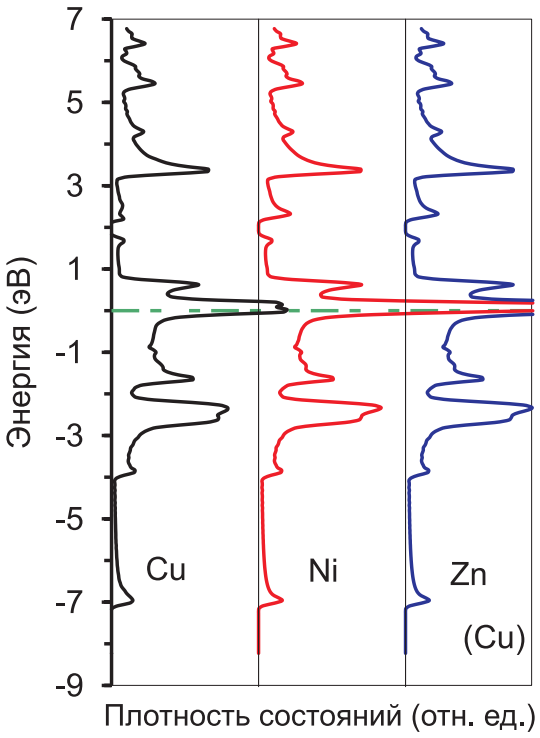

Рис. 4. Полная плотность состояний идеального одноатомного медного нанопровода и локальные плотности состояний на примесных атомах Ni и Zn в таком нанопроводе.

противоположно; азотная локальная плотность состояний немного выше углеродной, а сглаживание плотности состояний более слабое.

С помощью развитого метода ЛПЦВ и функций Грина для точечных дефектов в нанопроводах были расчитаны медные одноатомные нанопровода с точечными дефектами замещения из атомов Ni или Zn. Рассмотрены линейные цепочки с одинаковыми межатомными расстояниями металл-металл. На рис. 4 приведена плотность состояний в МТ области атома меди Cu идеального медного нанопровода, расчитанная как мнимая часть функции Грина, а также плотности состояний дефектов Ni и Zn.

Расчёты показали, что на уровне Ферми плотность состояний не меняется. Есть изменения плотности состояний ниже уровня Ферми, которые заключаются в понижении пиков.

В четвертой главе приведен вывод уравений релятивистского метода ЛПЦВ с учетом СО взаимодействия. Затем описаны результаты расчётов по релятивистскому методу ЛПЦВ нанотрубок типа «кресло».

Релятивистская версия метода ЛПЦВ может быть получена по аналогии с релятивистскими вариантами метода ППВ. Воспользуемся двухкомпонентным гамильтонианом, который получается из гамильтониана Дирака

применением преобразования Фолди–Ваутхойзена. Первые два слагаемых соответствуют нерелятивистскому оператору Гамильтона. Три последних слагаемых учитывают релятивистские поправки. Третье слагаемое – оператор спин-орбитального взаимодействия. Четвертое слагаемое (дарвиновское взаимодействие) дает релятивистскую поправку к потенциальной энергии. Наконец, пятое слагаемое – поправка к оператору кинетической энергии, возникающая из-за изменения массы электрона при изменении его скорости.

Заметим, что отсутствие щели на уровне Ферми в нанотрубках типа «кресло» обусловлено симметрией точечной группы таких трубок. Дарвиновское взаимодействия и поправка к кинетической энергии инвариантны относительно преобразований симметрии точечной группы, поэтому они не могут снять вырождения нерелятивистских уровней, и этими взаимодействиями можно пренебречь в данной работе.

Поскольку нерелятивистские члены гамильтониана дают основной вклад в энергию, для нахождения его собственных значений можно использовать следующую процедуру. Сначала с помощью развитого ранее метода ЛПЦВ найдем собственные функции и собственные значения нерелятивистского гамильтониана. Затем удвоим базис за счет включения спиновых функций. Остается вычислить в спинорном базисе матричные элементы релятивистского гамильтониана, тогда релятивистские энергии и волновые функции найдутся диагонализацией этой матрицы.

Как и в нерелятивистской версии метода ЛПЦВ, для одноэлектронного потенциала будем использовать приближение функционала локальной плотности и цилиндрический маффин-тин потенциал. В пространстве между сферами, где маффин-тин потенциал постоянен, оператор спин-орбитального взаимодействия равен нулю.

Используем спин-зависимый базис для вычисления матричных элементов спин-орбитального взаимодействия. Запишем этот оператор для сферически симметричного потенциала в области каждой маффин-тин сферы с использованием оператора углового момента. Учтем уравнения, описывающие действие спинового оператора, а также действие оператора углового момента на сферические гармоники. Используя уравнения ранее описанного метода ЛПЦВ, а также соотношения ортогональности и нормировки спиновых функции и сферических гармоник в результате интегрирования по угловым

(n,n)	E_g (мэВ)
(4,4)	0,537
(5,5)	0,223
(6,6)	0,153
(7,7)	0,104
(8,8)	0,086
(9,9)	0,078
(10,10)	0,083
(11,11)	0,076
(12,12)	0,086

Рис. 5. Минищели E_g в области уровня Ферми в нанотрубках (n,n).

переменным получим уравнения релятивистского метода ЛПЦВ.

Метод реализован в виде компьютерной программы, написанной на Фортране. В таблице 5 представлены результаты вычислений спин-орбитальных щелей на уровне Ферми в нанотрубках типа «кресло» с n от 4 до 12.

Можно видеть, что результатом спин-орбитального взаимодействия является образование минищелей на уровне Ферми, величины которых варьируются в интервале от $0,537$ до $0,076$ мэВ. Как следует из приведенных в таблице данных, увеличение диаметра нанотрубки и, соответственно, уменьшение кривизны ее цилиндрической поверхности сопровождается уменьшением спин-орбитальной щели.

Выводы

1. На основе метода ЛПЦВ развит метод функций Грина и ЛПЦВ для точечных дефектов в *нехиральных нанотрубках*. В расчётах использована теория функционала плотности и маффин-тин приближение для электронного потенциала. Метод реализован в виде компьютерной программы на языке Fortran, и его применение иллюстрировано расчётами точечных дефектов в нехиральных нанотрубках. Проведены расчёты локальной плотности состояний для борных и азотных примесей заме-

щения в углеродных нанотрубках.

2. На основе метода ЛПЦВ развит метод функций Грина и ЛПЦВ для *одноатомных нанопроводов и карбина*. Проведены расчёты локальной плотности состояний для борных и азотных примесей замещения в карбине, а также расчёты плотности состояний для никелевого и цинкового дефекта в одноатомном медном нанопроводе.

3. На основе метода ЛПЦВ развит метод функций Грина и ЛПЦВ для точечных дефектов в *хиральных нанотрубках*. Впервые разработан неэмпирический подход, который применим к любым нанотрубкам с точечными дефектами, включая хиральные трубки с очень большими трансляционными ячейками. Применение метода иллюстрировано расчётами точечных дефектов в хиральных нанотрубках.

4. На основе метода ЛПЦВ предложен неэмпирический способ расчёта электронного строения нанотрубок *с учетом эффектов спин-орбитального взаимодействия*. Метод реализован в виде компьютерной программы на языке Fortran, и его применение иллюстрировано расчётами расщепления состояний на уровне Ферми в нехиральных (n,n) нанотрубках со структурой типа «кресло». Впервые на основе неэмпирических квантовомеханических расчётов определены энергии спин-орбитальных щелей на уровне Ферми металлических нанотрубок.

Список публикаций

1. D'yachkov P.N., Kutlubaev D.Z., Makaev D.V. Linear augmented cylindrical wave Green's function method for electronic structure of nanotubes with substitutional impurities // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82, № 3. P. 035426.

2. Кутлубаев Д.З., Макаев Д.В., Дьячков П.Н. Электронная структура углеродных нанотрубок с точечной примесью // Журнал неорганической химии. 2011. Vol. 56, № 8. P. 1371–1375.

3. D'yachkov P., Kutlubaev D. Spin-Orbit Gaps in Armchair Nanotubes Calculated Using the Linear Augmented Cylindrical Wave Method // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2012. Vol. 38. P. 012003.

4. Кутлубаев Д.З., Макаев Д.В., Дьячков П.Н. Электронное строение примесей бора и азота в нанотрубках // Материалы 3-ей Всероссийской научно-практической конференции «Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области». 2010. С.199

5. D'yachkov P.N., Kutlubaev D.Z., Makaev D.V. Cylindrical Wave Method For Ideal And Doped Nanotubes // Physics, Chemistry And Application Of Nanostructures. Reviews and Short Notes to Nanomeeting 2003. Edited by Borisenko V.E., Gaponenko S.V., Gurin V.S. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2011. P. 287–290.