

УДК: 537

ББК 22.31

**Электропроводность однослойных углеродных нанотрубок:
теоретический анализ методов определения по индексам хиральности**

Шмыгова Ирина Сергеевна,

студентка группы фм-13 факультета физико-математического и
технологического образования ФГБОУ ВО «УлГПУ им. И.Н. Ульянова»

г. Ульяновск, Россия

Чаадаев Александр Алексеевич,

Заведующий лабораториями кафедры физики и технических дисциплин
ФГБОУ ВО «УлГПУ им. И.Н. Ульянова»

г. Ульяновск, Россия

Аннотация. Проведён сравнительный анализ методов определения типа электропроводности однослойных углеродных нанотрубок с различными индексами хиральности. Рассмотрены в сравнении два метода. Первый основан на модели обратно пропорциональной зависимости ширины запрещённой зоны от радиуса нанотрубки. Второй – на эмпирической закономерности, отражающей корреляцию между типом проводимости и разностью индексов хиральности трубки (индекс k). Показано, что использование простейшей модели в первом случае не приводит к обнаружению металлического типа электропроводности для трубок типа «armchair» (n,n) . Предложена модель, совмещающая оба подхода, и описывающая зависимость ширины запрещённой зоны от размера трубки с поправкой, учитывающей индекс k .

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, электропроводность, ширина запрещённой зоны, индексы хиральности.

Введение

В настоящее время одним из наиболее динамично развивающихся направлений по исследованию наноструктурных материалов является изучение структуры и свойств углеродных нанотрубок (УНТ). Нанотрубки известны совершенством своего строения, обладают регулярной устойчивой структурой, определяющей их уникальные свойства. Это обуславливает широкие перспективы использования как самих нанотрубок, так и материалов, созданных на их основе.

Одной из сфер, где в перспективе предполагается применение углеродных нанотрубок, является наноэлектроника и нанофотоника [14, с. 109]. Углеродные нанотрубки рассматриваются как основной материал электронных компонентов будущего [8, с. 3], который позволит создавать в т.ч. гибридные интегральные схемы с массивами нанотрубок на подложке (кремний, оксид кремния) [1, с. 3].

При использовании подобных элементов необходимо точно знать условия роста, определяющие структуру нанотрубок. При этом структура отдельных нанотрубок определяет работу элемента в известном режиме и с заданными параметрами.

Одним из важнейших свойств углеродных нанотрубок является электропроводность. Тип электропроводности определяется шириной запрещённой зоны структуры. В свою очередь, ширина запрещённой зоны зависит от размера нанотрубки [3, с. 961]. Но как показали результаты расчётов и экспериментов, зависимость эта нетривиальна [2, с. 209]. Считается, что трубки типа «armchair» (n,n) имеют металлическую проводимость [4, с. 183]. Также в проводимость вносит свой вклад миграция протонов [5, с. 2285]. Стоит отметить, что некоторые расчёты приводят к результату, опровергающему отсутствие щели в энергетическом спектре (что характерно для металлов), однако это не противоречит измеренной в экспериментах электропроводности (n,n) [10, с. 2362].

Целью данной работы является сравнительный анализ результатов применения косвенных методов определения типа электропроводности однослойных углеродных нанотрубок с различными индексами хиральности.

Задачи, решаемые в ходе данной работы:

- Проанализировать некоторые особенности электропроводимости углеродных нанотрубок;
- Рассмотреть два косвенных метода определения электропроводности;
- Произвести сравнительный анализ результатов определения типа электропроводности на основе указанных методов;
- Предложить феноменологическую модель, описывающую наблюдаемые в экспериментах особенности в электропроводности углеродных нанотрубок типа «armchair»

При этом не ставилась задача о квантовомеханическом описании энергетического спектра трубок, представленном, например, в модели Хаббарда [6, с. 403].

Особенности структуры однослойных углеродных нанотрубок

Электронные свойства углеродных нанотрубок зависят от многих факторов, таких как диаметр нанотрубки, наличие дефектов структуры, наличие инжестированных внутрь трубки атомов примесей и др. [3, с. 962].

Для определения типа электропроводности используется метод, основанный на модели зависимости приведённой ширины запрещённой зоны углеродной нанотрубки от приведённого радиуса [3, с. 961]:

$$\varepsilon_g = \frac{1}{R_d} \quad (1)$$

Известно, что диаметр трубки однозначным образом определяется

индексами хиральности [3, с. 955]:

$$D = \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi} \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \quad (2)$$

где d_0 – длина связи между соседними атомами углерода в гексагоне, она составляет 0,142 нм.

Приведённый радиус равен:

$$R_d = \frac{D}{2d_0} = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \quad (3)$$

Ширина запрещённой зоны приводится к энергии π -связи, образованной двумя р-электронами соседних атомов углерода [3, с. 961].

Т.о. величина ширины запрещённой зоны (в эВ) определяется как:

$$E_g = \varepsilon_g \cdot E_\pi \quad (4)$$

E_π – энергия взаимодействия двух электронов в π -связи.

Используя значение молярной энергии для разрыва π -связи [9, стр. 7]:

$$E_{\pi_{\text{моль}}} = 247 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (5)$$

находим:

$$E_\pi = \frac{E_{\pi_{\text{моль}}}}{N_A} \quad (6)$$

$$E_g = 2.563 \cdot \varepsilon_g \text{ эВ} \quad (7)$$

Тип электропроводности может быть определён по величине запрещённой зоны из условия [11, с. 452]:

- $E_g \ll 2$ эВ – электропроводность металлического типа;
- $E_g < 2$ эВ – электропроводность полупроводникового типа;
- $E_g > 2$ эВ – диэлектрик.

С увеличением диаметра трубки её электронные свойства приближаются к графиту [7, с. 76], при этом, как это согласуется с (1), ширина запрещённой зоны уменьшается [12, с. 320].

Второй метод основан на использовании индекса

$$k = m - n \quad (m > n) \quad (8)$$

который однозначно определяет электронные характеристики углеродных нанотрубок [3, с. 961]. Электропроводность определяется следующими значениями индекса k [3, с. 361]:

- $k=0$, электропроводность металлического типа.
- $k=3(q+1)$, узкозонный полупроводник.
- $k=3q+1$ и $k=3q+2$, полупроводник с умеренной шириной запрещённой зоны.

Значения параметра $q=0,1,2,\dots$

Принадлежность трубки к тому или иному типу электропроводности (узкозонный полупроводник или с умеренной шириной запрещённой зоны) можно узнать, исходя из определения целочисленности параметра q .

Узкозонный п/п:

$$q = \frac{k}{3} - 1 \in \mathbb{Z} \quad (9)$$

Полупроводник с умеренной шириной запрещённой зоны (1 тип):

$$q = \frac{k - 1}{3} \in \mathbb{Z} \quad (10)$$

Полупроводник с умеренной шириной запрещённой зоны (2 тип)

$$q = \frac{k - 2}{3} \in \mathbb{Z} \quad (11)$$

Определение типа электропроводности однослойных углеродных нанотрубок для заданных индексов хиральности

Расчеты проводились для трубок с хиральностью (6;0), (6;3), (6;6), (18;4), (18;9), (20;15).

Расчёт индекса k проводился по (8), выражения (9)-(11) использовались для определения типа проводимости.

Приведённый радиус R_d , приведённой ширины запрещённой зоны ε_g и величины запрещённой зоны E_g использовались соответственно выражения (3), (1) и (7).

Результаты расчётов приведены в Приложении №1.

Модификация стандартной модели

Поскольку индекс k определяет свойства электропроводности, то при определении ширины запрещённой зоны ОУНТ следует учесть его влияние на энергетический спектр электронных состояний. Как уже было указано выше, при равенстве нулю индекса k однослойные углеродные нанотрубки, т.е. трубки типа «armchair» имеют металлическую проводимость [2, с. 202]. Т.о. при равных значениях индексов хиральности запрещённая зона практически отсутствует. Следовательно, в выражении для ширины запрещённой зоны:

$$E_g = \frac{5.126\pi}{\sqrt{3}\sqrt{m^2 + n^2 + mn}} \text{ эВ} \approx \frac{2.959}{\sqrt{m^2 + n^2 + mn}} \text{ эВ} \quad (12)$$

можно ввести поправку, учитывающую влияние структуры (индекс k). Это можно сделать рассуждая следующим образом.

Значения индексов хиральности принадлежат к дискретному набору чисел. Поэтому зависимость ширины запрещённой зоны от индексов хиральности даёт также дискретный набор значений ширины запрещённой зоны при различных индексах, вырожденный дважды, поскольку (12) – есть функция симметричная относительно перестановок n и m . Это, однако можно не принимать во внимание,

т.к. вырождения как такового нет – перестановки индексов условны и не влияют на физические свойства трубок.

Учитывая дискретный характер набора значений энергий и уменьшение ширины запрещённой зоны для трубок типа (n, n) , можно ввести полуэмпирическую поправку, представляющую собой функцию Хевисайда от разности индексов хиральности:

$$E_g = \frac{5.126\pi}{\sqrt{3}\sqrt{m^2 + n^2 + mn}} (1 - 2\theta(-|m - n|)) \quad (13)$$

Функция Хевисайда, как известно, обладает следующими свойствами:

$$\theta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ \frac{1}{2}, & x = 0 \\ 1, & x > 0 \end{cases} \quad (14)$$

Введение функции Хевисайда в выражение зависимости ширины запрещённой зоны от индексов хиральности, позволяет получить скачкообразный переход к металлическому типу электропроводности трубок типа «armchair», что наблюдается на практике.

Выводы и их обсуждение

Из расчётов следует, что зависимость ширины запрещённой зоны от радиуса трубки указывает на полупроводниковые свойства углеродных нанотрубок. Это подтверждается условием $E_g < 2\text{эВ}$ для всех рассмотренных видов. Однако, зависимость вида (1) не позволяет учесть различие в электропроводности для трубок различной хиральности, и в частности металлический тип для трубок «armchair».

При определении типа электропроводности следует учитывать поправки, вносимые структурой углеродных нанотрубок (индекс k). Без учёта электронных свойств и расчёта плотности состояний электронов нами были предложены выражения для данной зависимости (13).

Учёт поправок приводит к тому, что ширина запрещённой зоны является осциллирующей функцией радиуса УНТ. Введение функции Хэвисайда позволяет учесть влияние хиральности на электропроводность трубок [7, с. 2285].

Поскольку зависимость размеров трубок от индексов хиральности является однозначной функцией, то введённые нами поправки будут удобны для оценки типа проводимости образцов углеродных нанотрубок по их размерам с использованием методов электронной микроскопии [13, с. 81].

Список литературы

1. Булярский С. В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск: Стрежень. 2011. 480 с.
2. D'yachkov P. N., Breslavskaya N. N. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1997. V.397. P.199-211.
3. Елецкий А. В. // УФН. Том 167, №9. Сентябрь 1997. Стр. 945-972.
4. Иванченко Г. С., Лебедев Н. Г.// Физика твердого тела. Том 49, вып. 1. 2007. Стр. 183-189.
5. Иванченко Г. С., Лебедев Н. Г.// Физика твердого тела. Том 51, вып. 11. 2009. Стр. 2281-2286.
6. Изюмов Ю. А. // УФН. Том 165, №4. Апрель 1995. Стр. 403-427.
7. Котосонов А. С, Атражев В. В.// Письма в ЖЭТФ, т. 72, вып. 2, стр. 76-80, 2000.
8. Кутлубаев Д. З. Электронная структура углеродных нанотрубок, карбина и металлических нанопроводов с точечными дефектами замещения. Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук. Москва. 2012. 16 стр.
9. Лебедев Ю. А. Лекции по органической химии. Лекция 2. Химическая связь// Международный центр эвереттических исследований: [сайт].

URL: <http://www.everettica.org/art/Lec2.pdf> (дата обращения 8.02.2016)

10. Мурзашев А. И., Шадрин Е. О. // Физика твердого тела. Том 54, вып. 12. 2012. Стр. 2359-2365.
11. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. 3. Электричество и магнетизм. 4-е изд., стереот. — М.: ФИЗМАТЛИТ; Изд-во МФТИ, 2004. - 656 с.
12. Сысоев И. В., Переславцева Н. С., Дубровский О. И. // Конденсированные среды и межфазные границы, т. 16, №3, стр. 318-322. 2014.
13. Штанский Д. В. // Рос. хим. ж. Том XLVI, №5. 2002. Стр. 81-89.
14. Щербаков А. А., Лесничий Я. В. // Труды МФТИ. Том 4, №3. 2012. Стр. 109-113.

Приложение №1. Таблица результатов определения типа электропроводности УНТ

№	Индексы хиральности		Индекс k	Тип электропроводности по k	R_d	ε_g	E_g	Тип электропроводности по E_g
	m	n			ед. d_0	ед. E_π	эВ	
1	6	0	6	Узкозонный п/п	1.654	0.605	1.550	п/п
2	6	3	3	Узкозонный п/п	2.188	0.457	1.171	п/п
3	6	6	0	Металлическая проводимость	2.865	0.349	0.895	п/п
4	18	4	16	П/п с умеренной шириной запрещённой зоны	5.595	0.179	0.458	п/п
5	18	9	9	Узкозонный п/п	6.564	0.152	0.390	п/п
6	20	15	5	П/п с умеренной шириной запрещённой зоны	8.384	0.119	0.306	п/п