

Температурная зависимость запрещенной зоны полностью фторированных/гидрированных углеродных нанотрубок: роль одномерных цепочек

В. Л. Катков¹⁾, В. А. Осипов¹⁾

Лаборатория теоретической физики имени Н. Н. Боголюбова,
Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

Поступила в редакцию 10 октября 2023 г.

После переработки 17 октября 2023 г.

Принята к публикации 18 октября 2023 г.

Теоретически исследована температурная зависимость величины запрещенной зоны $E_g(T)$ в одностенных углеродных нанотрубках типа “зигзаг” при максимальном (50-процентном) фторировании и гидрировании для трех вариантов покрытия. Показано, что характер покрытия критически влияет на зависимость $E_g(T)$, которая может меняться в широких пределах от очень слабой, характерной для чистых углеродных нанотрубок, до сильной, типичной для объемных полупроводников. Характер температурного поведения $E_g(T)$ напрямую связан с формированием в трубках одномерных альтернированных цепочек. Основными факторами, определяющими данную зависимость, являются диаметр углеродных нанотрубок, способ расположения примеси и ее тип.

DOI: 10.31857/S1234567823220081, EDN: pixldd

Введение. Уникальные свойства углеродных нанотрубок (УНТ) обуславливают возможности их широкого практического применения в нанoeлектронике, оптоэлектронике и других областях. В настоящее время наибольший интерес вызывает использование однослойных УНТ при создании инфракрасных сенсоров и биосенсоров, интегральных схем, полевых транзисторов, ячеек памяти, элементов солнечных батарей (см., например, обзор [1]). Ключевую роль при проектировании таких устройств играет наличие энергетической щели в электронном спектре и возможность управления ее величиной (*band engineering*). Также важной характеристикой для различных приложений в туннельной электронике, оптоэлектронике, исследовании оптических свойств (спектры пропускания и поглощения), люминесценции и т.д. является зависимость величины запрещенной зоны от температуры. Поскольку в УНТ запрещенная зона прямо связана с диаметром ($E_g \sim 1/d$) и хиральностью, появляется возможность подбирать необходимое значение путем использования наиболее подходящей для конкретных целей УНТ. Следующим шагом, расширяющим возможность настройки запрещенной зоны, является химическая функционализация УНТ. Экспериментальные и теоретические исследования показали, что имеется лишь огра-

ниченное число перспективных вариантов химической функционализации графеноподобных материалов. Фактически, относительно надежно такие материалы могут быть покрыты фтором, водородом и кислородом (см., например, [2–4]).

Как было показано в [5], чистые УНТ делятся на два семейства, для каждого из которых тип зависимости запрещенной зоны от температуры принципиально различен. Монотонная зависимость, типичная для большинства полупроводников, характерна для нанотрубок с индексами хиральности m и n , удовлетворяющими условию $(m - n) \bmod 3 \neq 2$. Принципиально иной тип зависимости характерен для семейства $(m - n) \bmod 3 = 2$. Здесь имеет место увеличение запрещенной зоны с ростом температуры, но затем происходит изменение поведения, и при дальнейшем росте T величина $E_g(T)$ начинает падать. В нашем исследовании мы будем рассматривать три нанотрубки типа “зигзаг” с увеличивающимся радиусом: двух характерных представителей первого семейства (10,0) и (12,0) и одного второго (14,0), в условиях фторирования и гидрирования.

Эксперименты по фторированию одностенных УНТ показывают, что наибольшей степени фторирования соответствует стехиометрия C_2F [6]. Этот факт подтверждается также и теоретическими расчетами [7, 8]. Вместе с тем, DFT-расчеты демонстрируют, что использование в качестве ковалентной при-

¹⁾e-mail: katkov@theor.jinr.ru; osipov@theor.jinr.ru

меси водорода вместо фтора порождает структуры C_2H , аналогичные структурам C_2F по расположению атомов [9]. Сравнение энергий связи для аналогично допированных углеродных квантовых точек при замене водорода фтором проведено в работе [10].

Целью данной работы является выявление особенностей влияния характера покрытия и типа примеси на температурную зависимость $E_g(T)$ для максимально фторированных и гидрированных одностенных УНТ. Мы рассмотрим три варианта расположения примесных атомов, которые возникают при максимальном (50 %) заполнении [8], назовем их “линия”, “спираль” и “цепочка” (см. рис. 1). Как и в работах [7–9] будет исследована УНТ (10, 0), дополнительно – УНТ (12, 0), а также (14, 0), как представитель семейства $(m-n) \bmod 3 = 2$, которое имеет немонотонное поведение $E_g(T)$ в случае чистых УНТ.

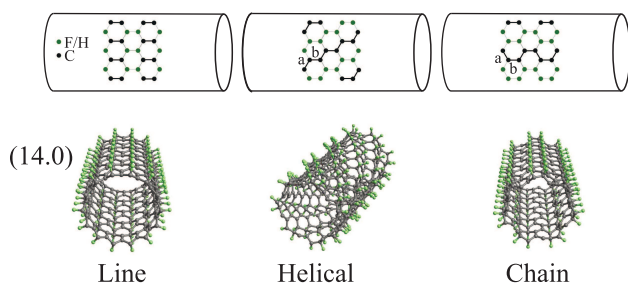


Рис. 1. (Цветной онлайн) Три возможных типа максимального фторирования/гидрирования: “линия”, “спираль” и “цепочка”. Схема конфигурации атомов фтора/водорода. Жирными линиями выделены π -связи углерода, образующие димеры, транс- и цис-конфигурированные цепочки, соответственно. Ниже вид УНТ (14, 0) с соответствующим типом допирования

Метод расчета. Проблема адекватного расчета $E_g(T)$ и оценка вклада в эту величину нулевых колебаний атомов имеет богатую историю (см., например, [11, 12]). Недавно был предложен очередной эффективный подход, основанный на методе “специального смещения” (*the special displacement method*) [13, 14]. С помощью данного метода были рассчитаны зависимости $E_g(T)$ для различных графеновых квантовых точек [15], а его модификации в комбинации с GW-приближением и методом Монте-Карло были использованы для вычисления перенормировки запрещенной зоны в различных полупроводниках [16–18]. В какой-то мере данный подход можно рассматривать как развитие методов “термической линии” [19] и “замороженных фононов” [5]. В данной работе мы использовали метод “замороженных фононов”, поскольку расчеты показали, что для

рассматриваемых УНТ он является менее требовательным к вычислительным ресурсам при том, что дает идентичные результаты.

Суть метода заключается в том, что для достаточно большой суперячейки производится расчет спектра мод фононных колебаний $\{\omega_i\}$ и соответствующего набора векторов поляризации $\{\mathbf{e}_i\}$, нормированных обычным образом $\mathbf{e}_i \mathbf{e}_j = \delta_{ij}$. Размер суперячейки выбирается так, чтобы дальнейшее его увеличение не влияло на полученные результаты (в наших расчетах все ячейки имели размер порядка 10^3 атомов). Затем для каждой i -й моды дважды производится смещение всех атомов суперячейки на величины “замороженного” фононного смещения $\pm \mathbf{x}_i$:

$$\mathbf{x}_i = \sqrt{\frac{\hbar}{m_\alpha \omega_i}} \mathbf{e}_i(\alpha). \quad (1)$$

Здесь m_α – масса атома α . После смещения для каждой полученной конфигурации вычисляется энергетический спектр, в частности, позиция дна зоны проводимости (LUMO), вершины валентной зоны (HOMO) и запрещенная зона $E_g(\pm \mathbf{x}_i)$. Всего колебательных мод $3N$, где N – число атомов в суперячейке, а с учетом того, что каждой моде соответствует два смещения, произвести расчет спектра необходимо для $6N$ конфигураций. Далее необходимо дважды найти разницу между значением искомой величины в структуре без смещений атомов и в структуре, искаженной фононной модой: $\Delta E_g(\pm \mathbf{x}_i) = E_g(\pm \mathbf{x}_i) - E_g(0)$, а затем провести усреднение, избавившись от возможных линейных вкладов:

$$\frac{\partial E_g}{\partial n_i} \equiv \frac{\Delta E_g(+\mathbf{x}_i) + \Delta E_g(-\mathbf{x}_i)}{2}. \quad (2)$$

Полученный в итоге набор значений $\{\partial E_g / \partial n_i\}$ характеризует степень влияния каждой фононной моды на величину запрещенной зоны. Температурная зависимость запрещенной зоны $\Delta E_g(T) = E_g(T) - E_g(0)$ может быть найдена согласно соотношению

$$\Delta E_g(T) = \sum_i \frac{\partial E_g}{\partial n_i} n_i(T), \quad (3)$$

где $n_i(T) = [\exp(\hbar \omega_i / k_B T) - 1]^{-1}$ – распределение Бозе–Эйнштейна.

Оптимизация структур и вычисление мод фононных колебаний были проведены с использованием программного пакета DFTB+ (в том числе программы MODES) [20] и применением метода параметризации интегралов сильной связи GFN1-xTB [21]. Выбор метода GFN1-xTB обусловлен тем, что рассчитанные с его помощью фононные спектры чистых

УНТ оказались наиболее близки к таковым, полученным ранее методом DFT [22]. Для расчета положения энергетических уровней с нужной точностью были использованы, создаваемые DFTB+ матрицы параметров перескока H и соответствующие матрицы перекрытия волновых функций S (аналогично работе [23]).

Результаты и обсуждение. Зависимость величины $\Delta E_g(T)$ для чистых нанотрубок (10, 0) и (14, 0) представлена на рис. 2. Полученные результаты практически идентичны таковым в [5], что указывает на адекватность использования DFTB+ для решения подобных задач.

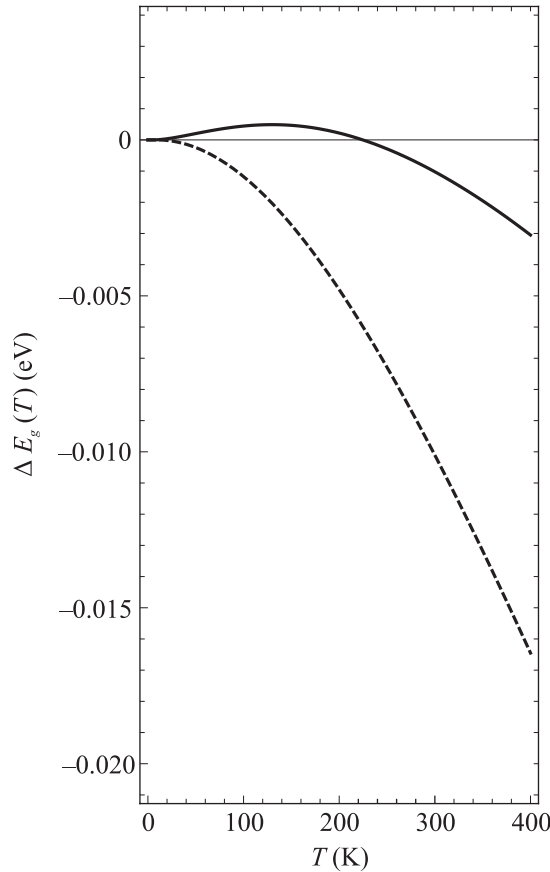


Рис. 2. $\Delta E_g(T)$ для УНТ (14, 0) – сплошная линия и УНТ (10, 0) – пунктирная линия

Все рассматриваемые допированные УНТ оказались полупроводниковыми, в том числе фторированная (10, 0) типа “цепочка”. Это, с одной стороны, не согласуется с работой [7], где также был использован метод DFTB, но соответствует работе [8], где величина запрещенной зоны была получена из первых принципов и определена как 0.9 эВ. На наш взгляд, указанное отличие связано с тем, что при использовании DFTB+ мы применяем другой, не такой как

в [7], метод параметризации интегралов перескока. Полученные при нулевой температуре значения запрещенных зон приведены в табл. 1.

Таблица 1. Запрещенная зона для всех рассмотренных структур с примесью фтор/водород (в эВ)

	Линия	Спираль	Цепочка
(10, 0)	2.47/ 3.81	1.24/ 1.02	0.42/0.46
(12, 0)	2.48/3.58	1.14/1.01	0.59/0.62
(14, 0)	2.48/3.41	1.11/0.99	0.73/0.78

Как было указано в работе [7], критическим фактором, влияющим на величину $E_g(T)$, является следующий: изолирован или нет свободный от ковалентной примеси углерод, связанный π -электронами. Как видно из рис. 1, в случае УНТ типа “линия” островки двойных π -связей изолированы друг от друга атомами, соединенными с примесью. В этом случае запрещенная зона достаточно велика (порядка 3 эВ) для всех УНТ независимо от типа примеси. Проведенный нами анализ парциального вклада орбиталей в плотность энергетических состояний также показывает, что в этом случае уровни НОМО и LUMO образованы с участием электронов атомов Н и F. Поскольку орбитали примесных атомов непосредственно участвуют в формировании запрещенной зоны, ее зависимость от типа атома достаточно велика.

В случае УНТ типа “спираль” атомы углерода образуют цепочки с транс-конфигурацией. При этом запрещенная зона существует, но ее значение относительно невелико (порядка 1 эВ). Природа появления запрещенной зоны обусловлена альтернированным характером таких цепочек. Длины связи в ней чередуются (см. табл. 2) и, соответственно, чередуются

Таблица 2. Длины чередующихся связей (a, b), изображенных на рис. 1, для π -цепочек (в пм)

	Спираль	Цепочка
(10, 0) C ₂ F	(135.2, 144.9)	(142.2, 139.3)
C ₂ H	(135.0, 144.7)	(141.9, 137.2)
(12, 0) C ₂ F	(135.6, 145.2))	(143.0, 138.8)
C ₂ H	(135.3, 144.9)	(142.4, 136.6)
(14, 0) C ₂ F	(135.9, 145.3)	(143.5, 138.5)
C ₂ H	(135.6, 145.1)	(143.1, 136.6)

ются интегралы перескока между ближайшими атомами. Такую картину также подтверждает анализ парциальной плотности состояний, который показывает, что уровни НОМО и LUMO образованы исключительно орбиталями атомов π -связанных цепочек. Следствием этого, в частности, является то, что зна-

чение запрещенной зоны слабо зависит от типа примеси (см. табл. 1).

УНТ типа “цепочка” содержат цис-конфигурированные цепочки свободных от примеси атомов углерода, вытянутые вдоль оси трубки. Они также имеют чередующиеся связи (см. табл. 2), которые отвечают за запрещенную зону в УНТ. В данном случае, в отличие от остальных, E_g растет с увеличением диаметра.

Температурная зависимость $\Delta E_g(T)$ для всех рассмотренных УНТ показана на рис. 3. Как видно, для УНТ типа “линия” имеет место заметное усиление зависимости $\Delta E_g(T)$ по сравнению с таковой для чистых УНТ. Такое поведение можно объяснить, если принять во внимание, что запрещенная зона в таких УНТ сформирована как орбиталями углерода, так и орбиталями примесных атомов, которые имеют свое колебательное поведение. Согласно (1), более легкий по сравнению с фтором водород приводит к более сильным искажениям структуры, что в итоге проявляется в заметном усилении электрон-фононного взаимодействия для C_2H .

Наиболее интересен случай УНТ типа “цепочка”. Здесь наблюдается изменение $\Delta E_g(T)$ в зависимости от диаметра УНТ, причем с ростом диаметра происходит увеличение наклона $\Delta E_g(T)$ как для случая фтора, так и для случая водорода. Для случая водорода эта закономерность проявляется гораздо заметнее. Такое поведение можно объяснить, если обратиться к анализу спектров $\{\partial E_g/\partial n_i\}$. Как и в случае чистых УНТ [5], наибольшее значение в этом наборе имеют коэффициенты, соответствующие низколежащим оптическим модам, изменяющим форму УНТ единообразно вдоль ее оси (так называемые “*shape-deformation modes*”). Они являются аналогом поперечных акустических колебаний (ЗА-ветки) в графене. Согласно (3), чем ниже энергия моды, тем больший вклад она внесет в температурную зависимость запрещенной зоны. Анализ спектра $\{\partial E_g/\partial n_i\}$ показывает, что решающее влияние на поведение $E_g(T)$ для всех рассмотренных УНТ типа “цепочка” оказывает самая низкоэнергетическая “эллиптическая” или “сплюсывающая” мода (*squashing mode*) (см. рис. 4). Для этой моды коэффициенты $\partial E_g/\partial n_i$ заметно уменьшаются (увеличиваются по абсолютному значению) при движении в сторону увеличения диаметра УНТ.

Специфика этой моды такова, что она не меняет длину тех π -связей цепочки, которые параллельны оси нанотрубки, но единым образом меняет длину связей, расположенных под углом к ее оси (см. рис. 4а). Таким образом, меняется отношение длин

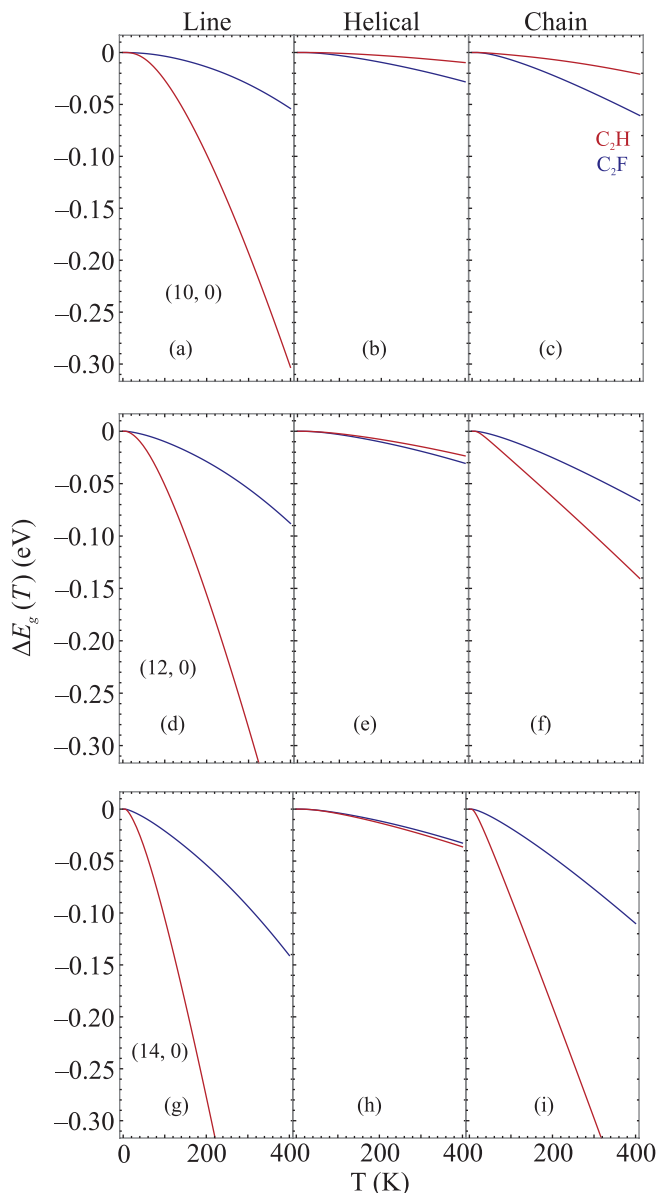


Рис. 3. (Цветной онлайн) $\Delta E_g(T)$ для трубок (10,0) – (a)–(c); (12,0) – (d)–(f) и (14,0) – (g)–(i). Красная линия соответствует структурам C_2H , синяя – C_2F . Графики расположены слева направо в порядке “линия”, “спираль”, “цепочка”

последовательно чередующихся связей, и, соответственно, интегралов перескока. Иными словами, меняется степень альтернирования цепочки. Причем, как видно из рис. 4а, альтернирование для одних цепочек может уменьшаться, а для других, в то же время, увеличиваться в зависимости от того, в какой точке “эллипса” они расположены. Энергия “эллиптической” моды уменьшается с ростом ее “длины волны”, которая ограничена периметром поперечного сечения нанотрубки. Согласно (1), уменьшение

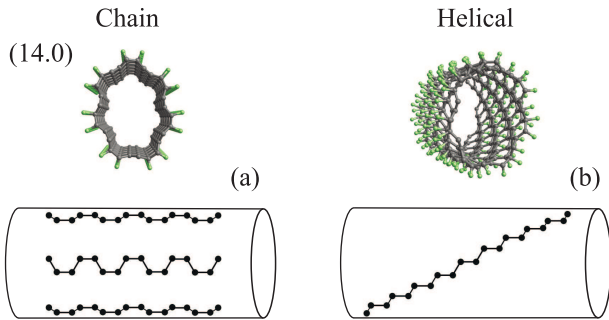


Рис. 4. (Цветной онлайн) Изображение наиболее низко-энергетической “эллиптической” оптической моды для УНТ типа “цепочка” и “спираль”, а также схема деформации соответствующих альтернированных цепочек

энергии данной моды приводит к увеличению соответствующего ей искажения и, как итог, к существенному изменению степени альтернирования и, соответственно, более значительному изменению запрещенной зоны.

В итоге, при увеличении диаметра УНТ типа “цепочка” поведение $E_g(T)$ меняется критическим образом: от характерного для чистых нанотрубок до поведения, характерного для нанотрубок типа “линия”, где полиацетиленоподобные альтернированные цепочки вообще отсутствуют.

Расчеты показали, что зависимость $\Delta E_g(T)$ в трубках типа “спираль” весьма слабая, почти не зависит от типа примеси и близка к таковой у чистых УНТ. Анализ величин $\{\partial E_g / \partial n_i\}$ показывает, что весь спектр значений заметно ниже в сопоставлении с предыдущими случаями, т.е. электрон-фононное взаимодействие подавлено для всех мод. Температурная зависимость запрещенной зоны в УНТ типа “спираль” почти не зависит от ее диаметра. “Эллиптическая” мода здесь не имеет такого существенного влияния, как для трубок типа “цепочка”, поскольку здесь связанное с ней искажение решетки приводит не к строго последовательному чередованию длин π -связей, а к гладкой модуляции длин “поперечных” связей транс-конфигурированной цепочки с периодом, равным половине длины одного витка намотки цепочки, как показано на рис. 4b. Подобное растянутое искажение цепочки не оказывает столь заметного влияния на значение величины запрещенной зоны, как в случае альтернирования.

Заключение. Мы рассмотрели температурную динамику запрещенной зоны для УНТ типа “зигзаг” с максимальной (пятидесятипроцентной) концентрацией ковалентной примеси. В качестве ковалентной примеси рассматривались фтор и водород, которые одновалентны и образуют схожие струк-

туры. Во всех случаях обнаружено поведение, характерное для объемных полупроводников, а именно, строгое уменьшение величины запрещенной зоны с ростом температуры. Особенности для случая $(m - n) \bmod 3 = 2$, характерной для чистых УНТ, в случае допированных УНТ не обнаружено. Оказалось, что как значение запрещенной зоны, так и функция $\Delta E_g(T)$ могут критическим образом зависеть от таких факторов, как способ размещения примеси, тип ковалентной примеси и диаметр УНТ. Специфика поведения $\Delta E_g(T)$ обусловлена тем, что в УНТ образуются либо разделенные димеры, либо цепочки атомов углерода с цис- или транс-конфигурацией, электронное поведение которых обусловлено π -электронами углерода, а колебательное поведение определяется цилиндрическим остовом трубки. В УНТ типа “линия” наклон $\Delta E_g(T)$ намного больше случая чистых УНТ, и строго зависит как от типа примеси F/H, так и от диаметра. В УНТ типа “спираль” наклон мал и сравним с таковым у чистых УНТ. Зависимость от типа примеси и диаметра трубки крайне слабая. Интересен тот факт, что вариант допирования “спираль” в случае C_2F является наиболее стабильным [8]. В УНТ типа “цепочка” наблюдается заметный рост наклона $\Delta E_g(T)$ с увеличением диаметра, что связано с критическим влиянием “эллиптической” фононной моды на параллельные оси УНТ цис-конфигурированные цепочки. Влияние замены F/H в этом случае также значительно.

Таким образом, допированные УНТ предоставляют уникальные возможности для создания полупроводников с настраиваемой в широких пределах температурной зависимостью запрещенной зоны. Для структур, где важна температурная стабильность E_g и ее малая величина (канал полевого транзистора), предпочтительными будут УНТ типа “спираль” и “линия” с малым диаметром. Для приложений, где решающую роль играет температурная чувствительность (датчик температуры, сенсор ИК излучения) могут быть использованы УНТ типа “линия” и “цепочка” большого диаметра. Отметим также уникальность фторированных и гидрированных УНТ с точки зрения базы для создания одномерных полиацетиленоподобных цепочек. Для сравнения, в графене формирование одномерных цепочек путем, к примеру, фторирования будет затруднено, так как его наиболее стабильной стехиометрией является CF [10].

1. L. Qian, Y. Xie, S. Zhang, and J. Zhang, Matter **3**, 664 (2020).

2. R. D. Yamaletdinov, V. L. Katkov, Y. A. Nikiforov, A. V. Okotrub, and V. A. Osipov, *Advanced Theory and Simulations* **3**(4), 1900199 (2020).
3. L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, and A. A. Artukh, *Russ. Chem. Rev.* **83**, 251 (2014).
4. J. E. Johns and M. C. Hersam, *Acc. Chem. Res.* **46**(1), 77 (2013); PMID: 23030800.
5. R. B. Capaz, C. D. Spataru, P. Tangney, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 036801 (2005).
6. E. T. Mickelson, I. W. Chiang, J. L. Zimmerman, P. J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R. E. Smalley, R. H. Hauge, and J. L. Margrave, *J. Phys. Chem. B* **103**(21), 4318 (1999).
7. G. Seifert, T. Köhler, and T. Frauenheim, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1313 (2000).
8. K. N. Kudin, H. F. Bettinger, and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. B* **63**, 045413 (2001).
9. C. W. Bauschlicher, *Nano Lett.* **1**(5), 223 (2001).
10. M. de Avila Ribas, A. K. Singh, P. B. Sorokin, and B. I. Yakobson, *Nano Res.* **4**, 143 (2010).
11. S. Poncé, G. Antonius, Y. Gillet, P. Boulanger, J. Laflamme Janssen, A. Marini, M. Côté, and X. Gonze, *Phys. Rev. B* **90**, 214304 (2014).
12. J.-M. Lihm and C.-H. Park, *Phys. Rev. B* **101**, 121102 (2020).
13. M. Zacharias and F. Giustino, *Phys. Rev. B* **94**, 075125 (2016).
14. M. Zacharias and F. Giustino, *Phys. Rev. Res.* **2**, 013357 (2020).
15. M. Zacharias and P. C. Kelires, *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 9940 (2021).
16. F. Karsai, M. Engel, E. Flage-Larsen, and G. Kresse, *New J. Phys.* **20**, 123008 (2018).
17. Y. Zhang, Z. Wang, J. Xi, and J. Yang, *J. Phys. Condens. Matter* **32**, 475503 (2020).
18. H. Shang and J. Yang, *J. Chem. Phys.* **158**, 130901 (2023).
19. B. Monserrat, *Phys. Rev. B* **93**, 014302 (2016).
20. B. Hourahine, B. Aradi, V. Blum et al. (Collaboration), *J. Chem. Phys.* **152**, 124101 (2020).
21. S. Grimme, C. Bannwarth, and P. Shushkov, *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 1989 (2017).
22. O. Dubay and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **67**, 035401 (2003).
23. A. Croy, E. Unsal, R. Biele, and A. Pecchia, *J. Comput. Electron.* **22**, 1231 (2023).