

## ВЛИЯНИЕ КРУТИЛЬНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ НА ЗОННУЮ СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПО ДАННЫМ МЕТОДА ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ВОЛН

© 2021 г. П. Н. Дьячков<sup>a</sup>, \*

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: p\_dyachkov@rambler.ru

Поступила в редакцию 27.12.2020 г.

После доработки 22.01.2021 г.

Принята к публикации 25.01.2021 г.

Методом квантовой химии (неэмпирический метод симметризованных присоединенных цилиндрических волн) изучено изменение зонной структуры углеродных нанотрубок под действием их скручивания вокруг своей оси. Рассчитано влияние крутильных мод на электронные свойства нехиральных и хиральных полупроводниковых, металлических и квазиметаллических нанотрубок. Установлено, что из-за пересечения разных дисперсионных кривых скручивание хиральных трубок приводит к сложным зависимостям оптических щелей от амплитуды крутильной моды. В полупроводниковых нехиральных трубках типа “зигзаг” зонная структура и ширина запрещенной зоны устойчивы по отношению к крутильным модам. Скручивание трубок типа “кресло” приводит к быстрому образованию и росту ширины запрещенной зоны. В хиральных и нехиральных металлических и квазиметаллических нанотрубках оптическая щель возрастает независимо от направления скручивания трубки, а в полупроводниковых зависит от него. Результаты могут быть использованы для дизайна элементов наноэлектромеханических систем на углеродных нанотрубках.

*Ключевые слова:* моделирование, зонная структура, электромеханические свойства, крутильные моды

DOI: 10.31857/S0044457X21060088

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется исследованию электромеханических свойств углеродных нанотрубок. Однослойные нанотрубки представляют собой цилиндрические молекулы, которые можно рассматривать как результат сворачивания графеновых лент [1, 2]. Их геометрия может быть определена двумя положительными целыми числами  $(n_1, n_2)$ , где  $n_1 \geq n_2 \geq 0$ , или диаметром  $d$  и углом хиральности  $\theta$ . Нанотрубки  $(n, n)$  и  $(n, 0)$  обладают инверсионной симметрией и нехиральны, для других трубок характерна правая или левая винтовая ось, т.е. они хиральные. Индексы хиральности определяют электронную зонную структуру нанотрубок. В зависимости от диаметра и хиральности нанотрубки обладают металлическими или полупроводниковыми свойствами и потому находят применение в электронных устройствах нанометрового масштаба. Они имеют низкую плотность, сверхмалое поперечное сечение и могут быть бездефектными [3–6]. Углеродные нанотрубки по отношению к их диаметру являются самыми жесткими и прочными пружинами [7, 8], но, если нанотрубку скручивать

вокруг оси, ее электронные свойства меняются. Скручивая нанотрубки, можно открывать запрещенные электронные зоны в металлических нанотрубках и варьировать запрещенные зоны в полупроводниковых нанотрубках [9–13]. Эксперименты с атомно-силовыми микроскопами обнаруживают линейные электромеханические отклики на крутильные моды [14] в нанотрубках. Трубки действуют как транзисторы, способные регистрировать собственные деформации, что указывает на возможности их использования в качестве основных элементов наноэлектромеханических систем (НЭМС), которые представляют собой устройства, сочетающие электрические и механические степени свободы углеродных нанотрубок [5, 6]. В качестве примеров можно привести электромеханические резонаторы на нанотрубках, сверхчувствительные датчики силы и массы атомарного масштаба и радиоустройства на нанотрубках [6, 10].

Поскольку в НЭМС используются электронные и механические степени свободы материала, очень важно знать, как изменяются зонные структуры при деформациях нанотрубки. Перво-

начально было проанализировано влияние малых крутильных деформаций на возмущение запрещенной зоны нанотрубок с помощью простого  $\pi$ -электронного подхода Хюккеля [11–14]. Позднее для повышения точности расчетов были проведены исследования, основанные на методе сильной связи и расширенном методе Хюккеля [12, 15, 16]. С использованием этого же полуэмпирического гамильтониана были изучены изменения локальной плотности состояний энергетических щелей при скручивании кластера, содержащего около тысячи атомов углерода, расположенных в структуре типа кресло (6, 6) [17, 18]. На сегодняшний день опубликовано несколько неэмпирических расчетов влияния крутильных деформаций на электронные свойства нанотрубок, в которых для нехиральных трубок типа кресло ( $n, n$ ) с  $n$  от 6 до 25 [19] и для нескольких хиральных трубок [20, 21] рассчитаны изменения ширины только минимальной щели в запрещенной зоне и плотности состояний вблизи этой щели в зависимости от амплитуды крутильной деформации, а информация о возмущении всей зонной структуры отсутствует.

Целью данной работы является восполнение этого пробела, а именно определение отклика всей зонной структуры хиральных и нехиральных нанотрубок на крутильные моды. Для этого мы применим метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн, подробно описанный в предыдущих публикациях [2, 22, 23]. В связи с практическим применением нанотрубок в НЭМС получение количественной информации об изменениях электронной структуры нанотрубок при скручивании становится все более актуальным.

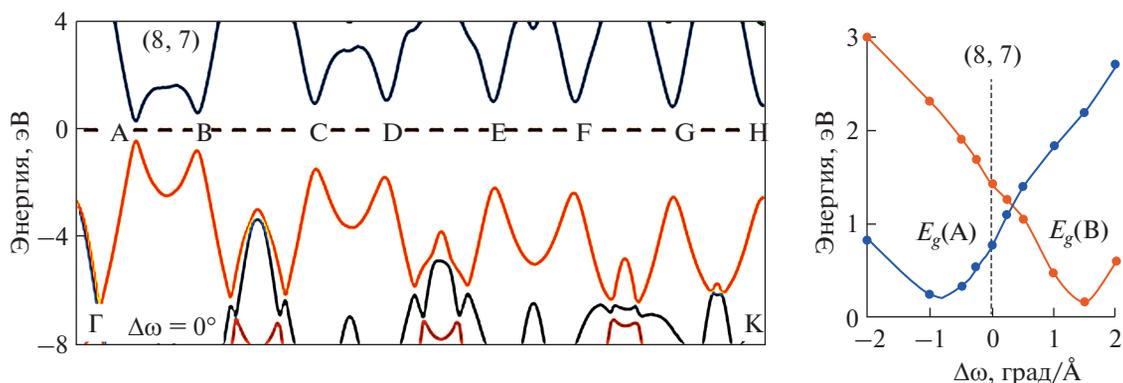
## МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Структуру любой нанотрубки можно определить, располагая только два ближайших соседних атома С на поверхности цилиндра на расстоянии  $1.42 \text{ \AA}$ , а затем используя операции вращательной  $C_n$  и винтовой  $S(h_z, \omega)$  симметрии для определения положения остальных атомов трубки [24]. В нанотрубках ось вращения  $C_n$  совпадает с осью  $z$  системы, где  $n$  является наибольшим общим делителем  $n_1$  и  $n_2$ . Винтовые операции  $S(h_z, \omega)$  представляют собой повторяющиеся повороты на углы  $\omega$  вокруг оси  $z$  с одновременными смещениями на расстояния  $h_z$  в направлении этой оси, которые зависят от значений  $n_1$  и  $n_2$  и определяют спиральную геометрию нанотрубки. В дальнейшем мы считаем, что  $S(h_z, \omega)$  — это правосторонняя винтовая операция со смещением в положительном направлении оси  $z$  трубки и с положительным углом  $\omega$  вокруг оси.

В методе присоединенных цилиндрических волн учитываются все свойства симметрии трубок. Истинная элементарная ячейка любой нанотрубки при этом сводится к двум атомам С, содержащим восемь валентных электронов, и расчеты любой нехиральной или хиральной трубки с деформацией кручения возможны независимо от огромного количества атомов в трансляционных ячейках скрученных трубок. Зонная структура нанотрубки определяется свободным движением электронов в моноатомном цилиндрическом слое и рассеянием электронов на атомных потенциалах. Вращательную и винтовую симметрию нанотрубок учитывали при построении гамильтониана и базисных функций. Строгое обоснование метода и явные формулы для базисных функций и секулярных уравнений приведены в предыдущих публикациях [2, 22, 23]. Собственные функции  $\Psi_\lambda(r/k, L)$  и собственные энергии  $E_\lambda(k, L)$  электронного гамильтониана зависят от волнового вектора  $k$  из первой зоны Бриллюэна ( $0 \leq k \leq \pi/h_z$ ) и вращательного квантового числа  $L = 0, 1, \dots, n - 1$ , которое нумерует стоячие электронные волны вокруг трубки. В качестве входных данных использовали структурные параметры  $h_z$  и  $\omega$  нанотрубки, в качестве характеристики моды кручения — величину  $\Delta\omega$ , выраженную в град/Å. Зонные структуры нанотрубок представлены в наиболее полной форме с применением схемы дважды повторяющихся зон.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Ниже мы рассмотрим влияние крутильных мод на зонную структуру нанотрубок (8, 7), (9, 6), (10, 5), (7, 7), (13, 0), (12, 0) и (13, 0) с практически одинаковым диаметром  $\sim 10 \text{ \AA}$ , но с разной хиральностью. Мы ограничимся амплитудами кручения  $\Delta\omega$  между  $-2$  и  $2$  град/Å, поскольку идеальная цилиндрическая геометрия нанотрубок сохраняется в этих пределах, но дальнейшее скручивание приводит первоначально к образованию гребней и борозд на их поверхности, а далее к необратимому разрушению цилиндрической структуры трубок [4, 19, 25]. Электронные свойства идеальных нанотрубок, не подвергнутых механической деформации, можно грубо охарактеризовать индексом  $p = (n_1 - n_2) \bmod 3$ , где  $\bmod 3$  обозначает деление на 3 по модулю (с остатком), т.е. нахождение остатка от деления  $(n_1 - n_2)$  на 3. Когда разность  $n_1 - n_2$  кратна трем ( $p = 0$ ), нанотрубки обладают металлическими свойствами, а при  $p = 1$  или  $p = -1$  они являются полупроводниками. Таким образом, в рассматриваемой серии трубок имеются хиральные и нехиральные, полупроводниковые и металлические трубки со всеми индексами  $p$ .



**Рис. 1.** Зонная структура нанотрубки (8, 7) (слева) и изменение двух минимальных прямых переходов при деформации (справа). Начало отсчета: энергия находится на уровне Ферми, точки  $\Gamma$  и  $K$  соответствуют центру зоны Бриллюэна ( $k = 0$ ) и границе ( $k = \pi/h$ ). Положительное и отрицательное скручивание  $\Delta\omega$  соответствует растяжению и сжатию связей С–С.

### Хиральные нанотрубки

Рис. 1 и табл. 1 иллюстрируют первый пример результатов расчетов, а именно зонную структуру и ее изменения при скручивании хиральной (8, 7) трубки, т.е. энергии пиков валентной зоны и минимумов зоны проводимости в точках А, ..., Н зоны Бриллюэна, а также изменения двух минимальных прямых переходов при деформации в зависимости от величины и направления скручивания трубки. Вращательной симметрии нет, и все состояния соответствуют  $L = 0$ . Для идеальной геометрии ( $\Delta\omega = 0$ ) уровень Ферми четко разделяет кривые валентной зоны и зоны проводимости, причем нанотрубка является полупроводником с прямым переходом в запрещен-

ной зоне  $E_g(A) = E_c(A) - E_v(A) = 0.76$  эВ, соответствующим электронному возбуждению в точке А с  $k = 0.9 \pi/h$ . Вторая минимальная щель  $E_g(B) = 1.42$  эВ расположена в точке В с  $k = 1.8 \pi/h$ . Энергии прямых переходов в точках С, ..., Н составляют от 2.5 до 3.5 эВ. Вариации электронной структуры зависят от направления деформации. Скручивание трубки в направлении ее винтовой оси на  $\Delta\omega = 0.5$  и 1 град/Å приводит к увеличению зазора  $E_g(A)$  примерно до 1.45 и 1.8 эВ соответственно. Заметим, что положительный знак производной минимальной щели  $dE_g(A)/d\Delta\omega$  при  $\Delta\omega = 0$  согласуется с аналитической формулой метода Хюккеля для трубок серии  $p = 1$  [11, 12]. Напротив, щель  $E_g(B)$  уменьшается от 1.42 до 1.1 и

**Таблица 1.** Энергии (эВ) максимумов валентной зоны ( $v$ ) и минимумов зоны проводимости ( $c$ ) нанотрубки (8, 7) в различных точках зоны Бриллюэна в зависимости от величины ее скручивания  $\Delta\omega$  (град/Å)

$\Delta\omega$	Зона	А	В	С	Д	Е	F	G	Н
0	$c$	0.38	0.68	1.04	1.15	1.11	1.09	0.92	0.95
	$v$	-0.38	-0.74	-1.43	-1.73	-2.24	-2.33	-2.48	-2.57
0.25	$c$	0.61	0.61	1.09	1.11	1.15	1.07	1.0	0.9
	$v$	-0.61	-0.7	-1.58	-2.22	-2.34	-2.16	-2.62	-2.23
0.5	$c$	0.74	0.55	1.16	1.1	1.18	1.05	1.04	0.81
	$v$	-0.71	-0.55	-1.69	-1.45	-2.46	-1.98	-2.75	-2.14
1	$c$	0.87	0.23	1.19	0.93	1.11	0.79	0.96	0.48
	$v$	-0.95	-0.23	-1.99	-1.14	-2.72	-1.73	-3.13	-2.0
1.5	$c$	0.96	0.075	1.23	0.72	1.0	0.36	0.96	-0.21
	$v$	-1.26	-0.075	-2.3	-0.89	-3.08	-1.48	-3.48	-1.64
2	$c$	1.67	0.81	1.7	1.02	1.44	0.33	1.21	-0.18
	$v$	-1.04	0.18	-2.08	0.0	-2.9	-0.65	-3.26	-0.97
-0.25	$c$	0.26	0.81	1.02	1.21	1.18	1.13	0.87	0.99
	$v$	-0.26	-0.88	-1.37	-1.89	-2.46	-2.46	-2.31	-2.65
-0.5	$c$	0.16	0.90	0.98	1.24	1.13	1.12	0.76	1.34
	$v$	-0.16	-1.02	-1.23	-2.0	-1.86	-2.6	-2.16	-3.09

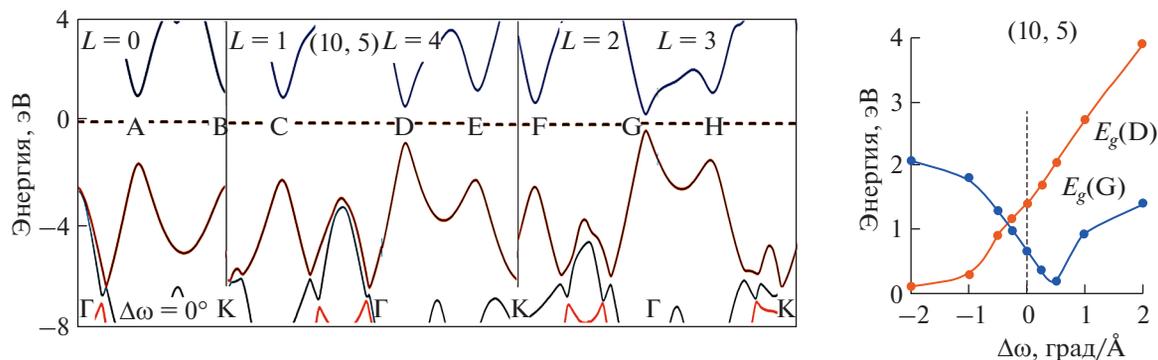


Рис. 2. Зонная структура нанотрубки (10, 5) и изменение двух минимальных прямых переходов при деформации.

0.46 эВ из-за скручивания, а производная  $dE_g(B)/d\Delta\omega$  отрицательна в точке  $\Delta\omega = 0$ . Таким образом, для  $\Delta\omega > 0$  ширина запрещенной зоны сначала увеличивается от 0.76 до 1.4 эВ, а затем вблизи  $\Delta\omega = 0.5$  град/Å щель перескакивает из точки А в точку В и, наконец, уменьшается до 0.14 эВ при  $\Delta\omega = 1$  град/Å. При противоположном отрицательном кручении на  $\Delta\omega = -0.5$  и  $-1$  град/Å, т.е. скручивании трубки против оси хиральности, наблюдаются противоположные сдвиги щелей  $E_g(A)$  и  $E_g(B)$ . В точке А щель уменьшается от 0.76 до  $\sim 0.33$  и 0.24 эВ для  $\Delta\omega = -0.5$  и  $-1$  град/Å. В точке В сдвиг щели положительный; щель  $E_g(B)$  увеличивается примерно от 1.4 при  $\Delta\omega = 0$  до 1.9 и 2.3 эВ при  $\Delta\omega = -0.5$  и  $-1$  град/Å. Увеличение амплитуды деформации только в области  $-1$  град/Å  $\leq \Delta\omega \leq 1$  град/Å сопровождается линейным увели-

чением энергии прямых переходов в точках А, С, Е и аналогичным уменьшением щелей в точках В, D, G, F и Н. Более сильное скручивание трубки с  $\Delta\omega = \pm 2$  град/Å приводит к металлизации исходной полупроводниковой нанотрубки из-за перекрытия состояний валентной зоны и зоны проводимости. При  $\Delta\omega = 2$  град/Å дно зоны проводимости в точке Н находится ниже уровня Ферми на 0.18 эВ, а верх валентной зоны в точке В выше этого уровня на такую же величину. При отрицательной величине  $\Delta\omega = -2$  град/Å уровни  $E_v(C)$  и  $E_c(G)$  перекрываются на 0.05 эВ. Расчеты показывают, что дальнейшее скручивание трубки сопровождается ростом числа точек пересечения кривых валентности и зоны проводимости и дальнейшей металлизацией трубки.

Таблица 2. Энергии максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости нанотрубки (10, 5) в зависимости от  $\Delta\omega$

$\Delta\omega$	Зона	А	В	С	Д	Е	F	G	Н
0	c	1.05	1.16	1.01	0.64	1.26	0.77	0.33	1.14
	v	-1.63	-2.47	-2.23	-0.76	-2.22	-2.51	-0.33	-1.43
0.25	c	1.14	1.14	1.07	0.76	1.28	0.86	0.17	1.11
	v	-1.82	-2.24	-2.44	-0.94	-2.0	-2.71	-0.17	-1.24
0.5	c	1.20	0.94	1.09	0.91	1.24	0.92	0.12	1.03
	v	-2.02	-1.98	-2.63	-1.13	-1.75	-2.9	0.12	-1.02
1	c	1.25	-0.07	1.1	1.15	0.25	0.95	0.46	0.74
	v	-2.48	-1.51	-3.62	-1.58	-1.29	-3.35	-0.46	-0.61
2	c	2.66	-0.16	2.35	2.88	-0.85	2.14	1.3	-0.23
	v	-1.93	-0.96	-2.52	-1.03	0.23	-2.55	0.09	1.11
-0.25	c	0.99	1.1	0.97	0.55	1.2	0.66	0.49	1.17
	v	-1.43	-2.71	-2.01	-0.62	-2.43	-2.32	-0.49	-1.63
-0.5	c	0.9	0.98	0.89	0.45	1.08	0.5	0.62	1.16
	v	-1.27	-2.94	-1.84	-0.44	-2.69	-1.15	-0.66	-1.9
-1	c	0.71	0.60	0.61	0.15	0.72	0.08	0.78	0.96
	v	-1.01	-3.45	-1.55	-0.15	-3.19	-1.86	-0.98	-2.25
-2	c	0.65	0	0.39	0	0.13	-0.35	1.08	0.64
	v	-0.23	-2.08	-0.78	0	-1.89	-1.1	-0.98	-1.27

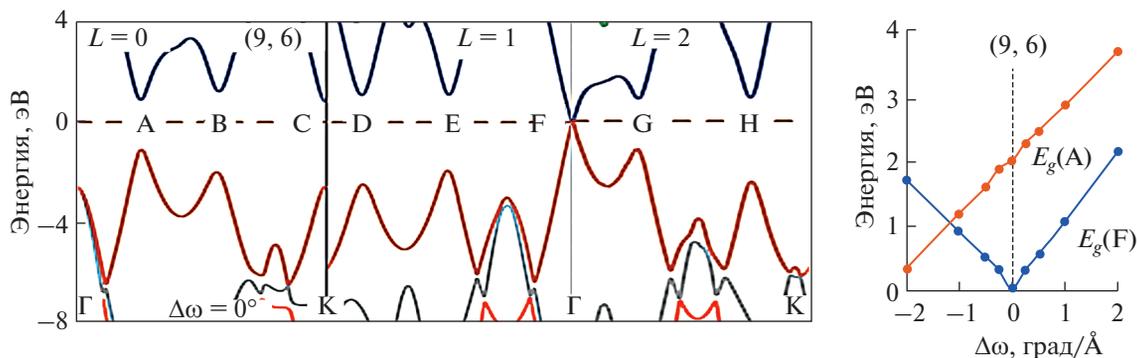


Рис. 3. Зонная структура нанотрубки (9, 6) и изменение двух минимальных прямых переходов при деформации.

Рис. 2 и табл. 2 демонстрируют изменения зонной структуры хиральной (10, 5) нанотрубки при деформации. Трубка характеризуется осью вращения 5-го порядка и относится к серии  $p = -1$ . Здесь имеются три набора дисперсионных кривых, причем полосы для  $L = 5$  представляют собой непрерывные продолжения полос для вращательного квантового числа  $L$ ; это связано непосредственно с винтовой симметрией трубок [2, 22, 23]. При  $\Delta\omega = 0$  минимальная щель с энергией  $E_g(G) = 0.66$  эВ находится в точке G с  $L = 2$ , а вторая щель  $E_g(D) = 1.6$  эВ – в точке D с  $L = 4$ . В диапазоне  $0 \leq \Delta\omega \leq 0.5$  град/Å величина  $E_g(G)$  падает до 0.24 эВ, а при дальнейшем увеличении  $\Delta\omega$  до 1 град/Å растет до 0.92 эВ. При отрицательных значениях  $\Delta\omega$ , т.е. когда трубка закручена против винтовой оси, основная щель  $E_g(G)$  быстро уве-

личивается до 2 эВ, а щель  $E_g(D)$  уменьшается до 0.3 эВ, так что при  $\Delta\omega \sim -0.25$  град/Å зависимости  $E_g(G)$  и  $E_g(D)$  от  $\Delta\omega$  пересекаются, и далее значения  $E_g(D)$  оказываются существенно меньше, чем  $E_g(G)$ . Как и в случае трубки (8, 7), при  $\Delta\omega = \pm 2$  град/Å происходит перекрывание состояний валентной зоны и зоны проводимости, т.е. нанотрубка приобретает металлические свойства. Эта трубка относится к серии  $p = -1$ , и производная щели  $dE_g(G)/d\Delta\omega$  отрицательна при  $\Delta\omega = 0$ , как это следует из  $\pi$ -электронной модели [11, 12], но знак  $dE_g(G)/d\Delta\omega$  положителен. Как и в случае соединения (8, 7), картина изменения зонной структуры под действием крутильной моды нанотрубки (10, 5) существенно сложнее предсказаний метода Хюккеля.

Таблица 3. Энергии максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости нанотрубки (9, 6) в зависимости от  $\Delta\omega$

$\Delta\omega$	Зона	A	B	C	D	E	F	G	H
0	c	0.88	1.21	0.8	1.09	1.11	0.02	0.93	0.96
	v	-1.11	-2.0	-2.56	-2.45	-1.90	-0.02	-1.1	-2.46
0.5	c	1.06	1.2	0.92	1.03	1.19	0.28	0.76	1.06
	v	-1.36	-1.67	-2.99	-2.11	-2.18	-0.28	-0.88	-2.69
-0.5	c	0.74	1.25	0.63	1.11	1.07	0.27	1.14	0.93
	v	-0.85	-2.25	-2.26	-2.97	-1.63	-0.27	-1.33	-2.08
0.25	c	0.98	1.22	0.87	1.08	1.16	0.17	0.86	1.02
	v	-1.26	-1.82	-2.73	-2.3	-2.04	-0.17	-1.07	-2.68
1	c	1.17	1.1	0.96	0.71	1.23	0.53	0.61	1.07
	v	-1.66	-1.36	-3.10	-1.79	-1.49	-0.53	-0.54	-2.93
2	c	1.91	0.57	1.42	-0.09	1.77	1.56	0.69	1.55
	v	-1.73	-0.2	-3.19	-0.6	-2.47	-0.56	0.69	-3.03
-0.25	c	0.88	1.23	0.74	1.13	1.1	0.17	1.03	0.98
	v	-1.02	-2.11	-2.43	-2.59	-1.77	-0.17	-1.27	-2.33
-1	c	0.89	1.17	0.39	1.01	0.99	0.45	1.17	0.72
	v	-0.6	-2.58	-2.23	-3.08	-1.39	-0.45	-1.66	-1.79
-2	c	0.49	1.12	-0.12	0.88	0.93	1.11	1.4	0.4
	v	0.11	-2.87	-1.22	-3.46	-0.67	-0.57	-1.83	-1.11

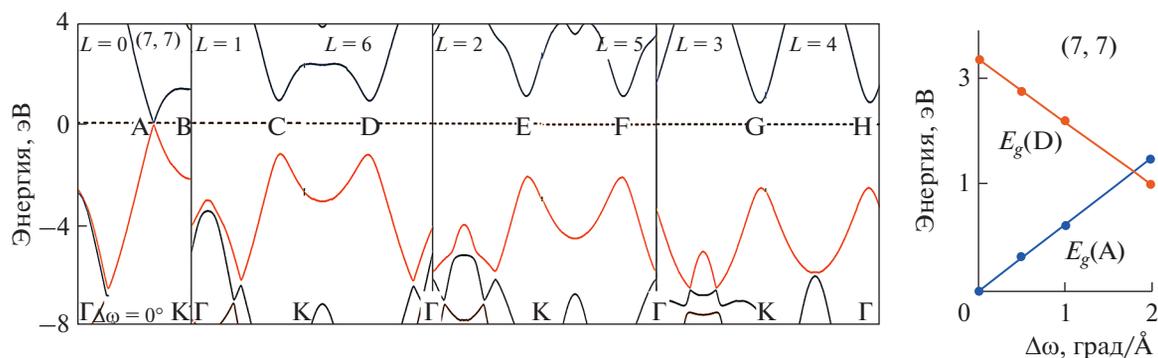


Рис. 4. Зонная структура нанотрубки (7, 7) и изменение двух минимальных прямых переходов при деформации.

В случае нанотрубки (9, 6) с  $p = 0$  наибольший общий делитель индексов  $n_1$  и  $n_2$  равен трем; следовательно, структура этой трубки характеризуется осью вращения третьего порядка, а собственные состояния зависят от волнового вектора  $k$  и вращательного квантового числа  $L = 0, 1$  и  $2$ . В схеме повторяющихся зон дисперсионные кривые для  $L = 2$  – это продолжения кривых для  $L = 1$ . Рис. 3 и табл. 3 отражают эволюцию зонной структуры при скручивании этой трубки. Согласно простому методу Хюккеля, идеальная трубка (9, 6) должна иметь зонную структуру металлического типа с нулевой запрещенной зоной, но метод цилиндрических волн предсказывает образование мини-щели  $E_g(F) = 0.035$  эВ в точке F на границе между состояниями с  $L = 1$  и  $L = 2$  с  $k = 0$ , которое вызвано кривизной трубки и эффектами электронной гибридизации [26, 27]. Независимо от направления слабого скручивания на  $\Delta\omega = \pm 0.25$  град/Å щель  $E_g(F)$  увеличивается до 0.34 эВ. Дальнейшее скручивание нанотрубки в положительном и отрицательном направлениях приводит к монотонному росту щели в точке F до

1.0, 0.9, 2.1 и 1.8 эВ при  $\Delta\omega = 1, -1, 2$  и  $-2$  град/Å соответственно. Зависимость  $E_g(F)$  от  $\Delta\omega$  почти симметрична относительно смены знака  $\Delta\omega$ . Есть еще вторая минимальная по энергии щель  $E_g(A)$ , расположенная в точке A с  $L = 0$ , которая очень чувствительна к скручиванию трубки (9, 6); изменение  $\Delta\omega$  между 2 и  $-2$  град/Å приводит к линейному уменьшению  $E_g(A)$  от 3.6 до 0.6 эВ. При  $\Delta\omega \leq -1$  град/Å вторая щель  $E_g(A)$  меньше основной щели  $E_g(F)$ . При больших положительных значениях  $\Delta\omega$  рост щели в точке F также сопровождается резким уменьшением щелей в точках G ( $L = 2$ ) и D ( $L = 1$ ), что в итоге приводит к их закрытию при  $\Delta\omega = 2$  град/Å. Большое отрицательное закручивание с  $\Delta\omega = -2$  град/Å приводит к образованию проводящих состояний в точках A и C ( $L = 0$ ), где уровень Ферми пересекает дисперсионные кривые. В случаях правого и левого кручения минимальная ширина запрещенной зоны сначала увеличивается, а затем перескакивает в новую точку в зоне Бриллюэна, уменьшается и исчезает.

Таблица 4. Энергии максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости нанотрубки (7, 7) в зависимости от  $\Delta\omega$

$\Delta\omega$	Зона	A	B	C	D	E	F	G	H
0	<i>c</i>	0	1.32	1.06	0.9	1.11	1.08	0.87	0.87
	<i>v</i>	0	-2.20	-1.21	-1.27	-2.07	-2.09	-2.53	-2.52
0.5	<i>c</i>	0.16	1.36	1.02	0.84	1.14	1.07	0.96	0.83
	<i>v</i>	-0.16	-2.16	-1.35	-1.03	-2.23	-1.99	-2.66	-2.27
1	<i>c</i>	0.31	1.37	1.11	0.75	1.16	1.02	0.98	0.70
	<i>v</i>	-0.31	-2.14	-1.54	-0.84	-2.46	-1.74	-2.87	-2.13
2	<i>c</i>	0.77	1.57	1.35	0.66	1.27	0.98	1.07	0.98
	<i>v</i>	-0.47	-1.86	-1.72	-0.34	-2.61	-1.16	-3.17	-1.16

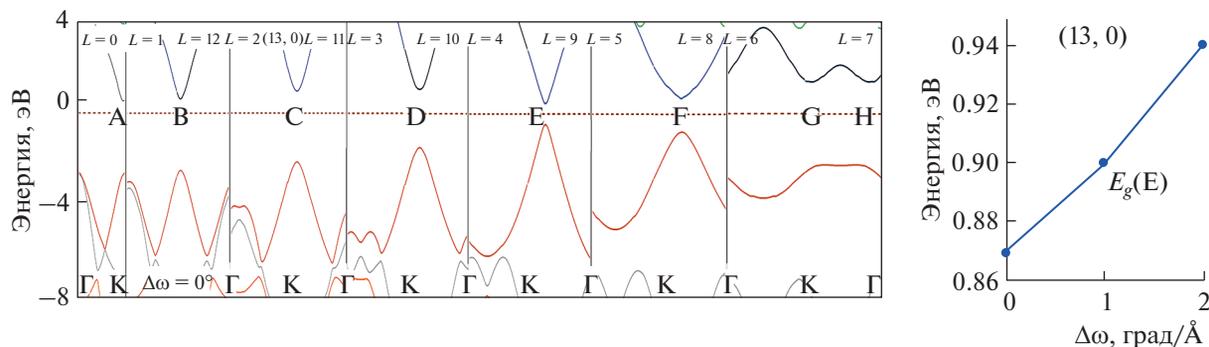


Рис. 5. Зонная структура нанотрубки (13, 0) и изменение двух минимальных прямых переходов при деформации.

### Нанотрубка типа кресло

Обсудим теперь более простой случай нехиральных трубок, начиная с трубки (7, 7) типа кресло. Из-за симметрии при скручивании нехиральных нанотрубок изменение зонной структуры не зависит от направления деформации. Нанотрубки, скрученные на угол  $\Delta\omega$  и  $-\Delta\omega$  трубки, являются зеркальным отображением друг друга, а их зонные структуры идентичны. Поэтому здесь можно ограничиться рассмотрением только положительных деформаций  $\Delta\omega$ . Как видно из рис. 4 и табл. 4, в свободном состоянии нанотрубка (7, 7) характеризуется металлической зонной структурой из-за пересечения граничных  $\pi$ -полос в точке А с  $L = 0$  и  $k = 2/3$  ( $\pi/h$ ). Кручение открывает запрещенную зону  $E_g(A)$ , которая увеличивается до 1.3 эВ при  $\Delta\omega = 2$  град/Å. Прямые щели в точках С, Е и G увеличиваются, а щели в точках D, F и H уменьшаются из-за крутильных деформаций этого материала. При  $\Delta\omega = 2$  град/Å щель в точке D с  $L = 6$   $E_g(D) = 1.0$  эВ оказывается примерно на 0.3 эВ меньше, чем щель  $E_g(A)$ . Таким образом, минимальная щель сначала увеличивается от 0 до  $\sim 1.1$  эВ, затем перескакивает из точки А в точку D зоны Бриллюэна и, наконец, убывает. Таким образом, здесь наблюдается не зависящий от направления скручивания переход металл–по-

лупроводник, что может быть использовано для эффективного управления и проводимостью трубок типа кресло.

### Нанотрубки типа зигзаг

На рис. 5 и в табл. 5 приведены данные об эволюции зонной структуры нехиральной нанотрубки (13, 0) типа зигзаг с  $p = 1$ . При  $\Delta\omega = 0$  минимальная щель  $E_g(E) = 0.85$  эВ ( $L = 9$ ). Энергия второго прямого перехода  $E_g(F) = \sim 1.5$  эВ (точка F,  $L = 8$ ). Все остальные щели более 2.5 эВ. Скручивание трубки при  $\Delta\omega \leq 2$  град/Å вызывает лишь очень слабое возмущение зонной структуры. Минимальная щель  $E_g(E)$  увеличивается до 0.94 эВ, и изменения энергий других переходов также ограничиваются примерно 0.1 эВ. Положительный знак производной минимальной запрещенной зоны  $dE_g(E)/d\Delta\omega$  такой, как ожидается в  $\pi$ -электронной модели для трубок семейства  $p = 1$  [11, 12].

Как показывают рис. 6 и табл. 6, скручивание полупроводниковой (11, 0) трубки сопровождается еще более слабыми изменениями электронных уровней соединения. В идеальной нанотрубки (11, 0) минимальная прямая щель соответствует электронному переходу в точке Е с  $L = 7$  и энергией  $E_g(E) = 0.78$  эВ. Скручивание трубки до  $\Delta\omega \leq 2$  град/Å

Таблица 5. Энергии максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости нанотрубки (13, 0) в зависимости от  $\Delta\omega$

$\Delta\omega$	Зона	A	B	C	D	E	F	G	H
0	c	0.52	0.63	0.99	1.04	0.42	0.71	1.4	1.4
	v	-2.64	-2.48	-2.10	-1.46	-0.43	-0.76	-2.16	-2.16
1	c	0.51	0.69	0.98	1.03	0.45	0.73	1.26	1.4
	v	-2.68	-2.5	-2.11	-1.45	-0.45	-0.69	-2.25	-2.11
2	c	0.48	0.65	0.94	0.97	0.47	0.66	1.11	1.6
	v	-1.79	-2.54	-2.26	-1.42	-0.47	-0.71	-2.2	-2.09

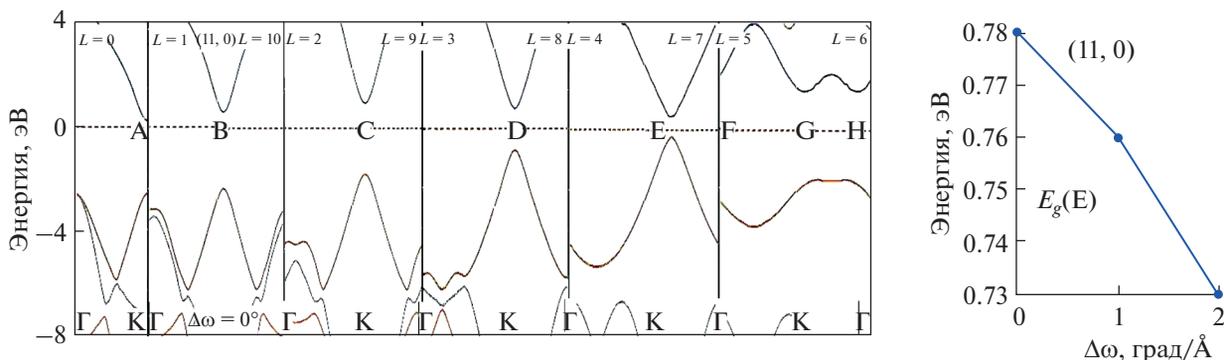


Рис. 6. Зонная структура нанотрубки (11, 0) и изменение двух минимальных прямых переходов при деформации.

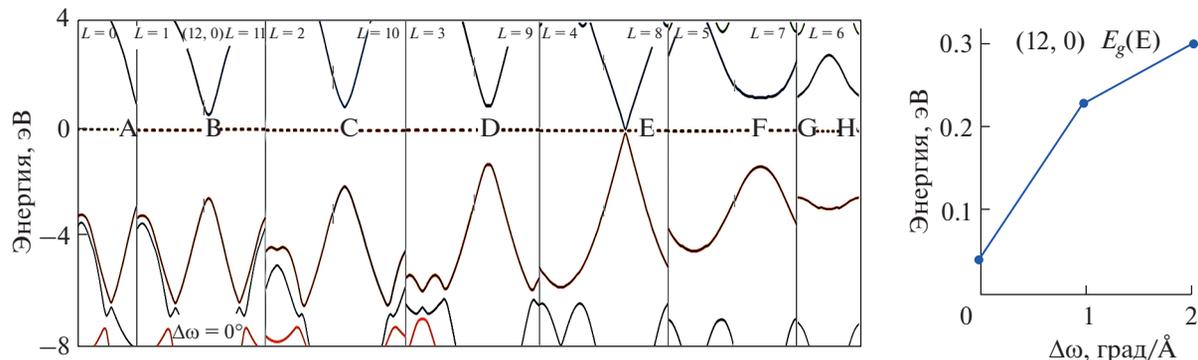


Рис. 7. Зонная структура нанотрубки (12, 0) и изменение двух минимальных прямых переходов при деформации.

приводит к уменьшению этой щели всего на 0.05 эВ. Энергия всех остальных прямых переходов равна 1.6 эВ и выше, а их средние возмущения составляют ~0.1 эВ. Таким образом, зигзагообразные нанотрубки с  $p = 1$  и  $p = -1$  очень слабо меняются при механическом скручивании, что может быть полезно в тех случаях, когда требуются нанотрубки, электрические свойства которых устойчивы к скручиванию материала.

В случае идеальной квазиметаллической зигзагообразной трубки (12, 0) с  $p = 0$  ситуация иная.

Здесь в точке E с  $L = 8$  имеется мини-щель  $E_g(E) = 0.04$  эВ. Из-за эффектов кривизны нанотрубки это узкозонный полупроводник. Можно отметить увеличение минимальной щели от 0.04 до 0.3 эВ при увеличении угла  $\Delta\omega$  от 0 до 2 град/Å (рис. 7, табл. 7), что в несколько раз меньше, чем изменение щели в хиральной квазиметаллической нанотрубки (9, 6), но больше, чем в полупроводниковых трубках типа зигзаг. В рассчитанных нехиральных нанотрубках изменения запрещенной зоны с деформацией приближенно линейные.

Таблица 6. Энергии максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости нанотрубки (11, 0) в зависимости от  $\Delta\omega$

$\Delta\omega$	Зона	A	B	C	D	E	F	G	H
0	c	0.27	0.64	1.01	0.81	0.52	1.99	1.48	1.48
	v	-2.54	-2.38	-1.77	-0.84	-0.26	-2.6	-1.83	-1.83
1	c	0.27	0.63	1.02	0.79	0.49	2.0	1.38	1.6
	v	-2.57	-2.39	-1.75	-0.84	-0.27	-2.35	-1.86	-1.8
2	c	0.27	0.64	1.0	0.79	0.47	2.2	1.26	1.67
	v	-2.58	-2.37	-1.72	-0.83	-0.26	-2.48	-1.9	-1.77

**Таблица 7.** Энергии максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости нанотрубки (12, 0) в зависимости от  $\Delta\omega$ 

$\Delta\omega$	Зона	A	B	C	D	E	F	G	H
0	c	0.38	0.54	0.86	0.91	0.02	1.21	1.32	1.32
	v	-2.69	-2.51	-2.03	-1.27	-0.02	-1.33	-2.45	-2.45
1	c	0.35	0.57	0.97	0.88	0.12	1.16	1.47	1.2
	v	-2.7	-2.55	-2.09	-1.31	-0.11	-1.30	-2.41	-2.55
2	c	0.24	0.58	0.9	0.87	0.15	1.08	1.58	1.07
	v	-2.71	-2.55	-2.10	-1.25	-0.15	-1.29	-2.35	-2.62

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что изменения зонной структуры углеродных нанотрубок в результате механического скручивания определяются геометрией и электронными свойствами идеальных неискаженных трубок. В полупроводниковых хиральных трубках возмущения электронных свойств существенно более сильные, чем в нехиральных. В металлических трубках вариации зонной структуры не зависят или слабо зависят от направления скручивания, а в полупроводниковых трубках изменения направления скручивания трубок сопровождаются сменой роста оптических щелей их уменьшением.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. London: Imperial College Press, 1998.
2. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: Лаборатория знаний, 2020. 491 с.
3. Lu J.P. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 1297. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1297>
4. Changa T. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 201910. <https://doi.org/10.1063/1.2739325>
5. Craighead H.G. // Science. 2000. V. 290. P. 1532. <https://doi.org/10.1126/science.290.5496.1532>
6. Wang M.Z. Carbon Nanotube NEMS. In Encyclopedia of Nanotechnology / Ed. Bhushan B. Dordrecht: Springer, 2015. 11 p.
7. Chiu H.Y., Hung P., Postma H.W.C. et al. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 4342. <https://doi.org/10.1021/nl802181c>
8. Chaste J., Eichler A., Moser J. et al. // Nature Nanotechnol. 2012. V. 7. P. 301. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.42>
9. Moser J., Güttinger J., Eichler A. et al. // Nature Nanotechnol. 2013. V. 8. P. 493. <https://doi.org/10.1038/ncomms3843>
10. Jensen K., Weldon J., Garcia H. et al. // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 3508. <https://doi.org/10.1021/nl0721113>
11. Yang L., Anantram M.P., Han J. et al. // Phys. Rev. B 1999. V. 60. P. 13874. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.13874>
12. Yang L., Han J. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 154. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85>
13. Kane C.L., Mele E.J. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1932. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1932>
14. Bundera J.E., Hill J.M. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 023511. <https://doi.org/10.1063/1.3289320>
15. Heyd R., Charlier A., McRae E. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 6820. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.6820>
16. Dmitrović S., Milošević I., Damjanović M. et al. // J. Phys. Chem. C 2015. V. 119. P. 13922. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10718>
17. Rochefort A., Avouris P., Lesage F. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 13824. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.13824>
18. Bailey S.W.D., Tomanek D., Kwon Y.-K. et al. // Europhys. Lett. 2002. V. 59. P. 75. <https://doi.org/10.1209/epl/i2002-00161-8>
19. Zhang D.-B., James R.D., Dumitrică T. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 115418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.115418>
20. Kato K., Koretsune T., Saito S. // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 302. P. 012007. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/302/1/012007>

21. *Kato K., Koretsune T., Saito S.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 115448.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.115448>
22. *D'yachkov P.N., Makaev D.V.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 195411.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.195411>
23. *D'yachkov P.N.* Quantum chemistry of nanotubes: electronic cylindrical waves. London: CRC Press, Taylor and Francis, 2019. 212 p.
24. *White C.T., Robertson D.H., Mintmire J.W.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 5485.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.5485>
25. *Cohen-Karni T., Segev L., Srur-Lavi O. et al.* // Nature Nanotechnol. 2006. V. 1. P. 36.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2007.179>
26. *D'yachkov P.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 55. [*Дьячков П.Н.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 60.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618010072>
27. *D'yachkov P.N., Bochkov I.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 1. P. 114. [*Дьячков П.Н., Бочков И.А.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 1. С. 82.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619010066>