

УДК 538.915

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА (5,3) И (5,0) ЗОЛОТЫХ
НАНОТРУБОК**

Миронов Г.И., Созыкина Е.Р.

*Марийский государственный университет, Йошкар-Ола**mirgi@marsu.ru*

В работе проведено теоретическое исследование золотых нанотрубок хиральностей (5,3) и (5,0) в рамках модели Хаббарда, определены фурье-образы антикоммутирующих функций Грина, построены энергетические спектры, плотности электронного состояния. Осуществлен сравнительный анализ результатов исследования в рамках модели Хаббарда с работой Yang X.P. и Dong J.M. Используемая нами модель Хаббарда при определенном выборе параметров модели приводит к результатам, которые хорошо согласуются с данными, которые получены с помощью теории функционала электронной плотности.

ВВЕДЕНИЕ

Миниатюризация электронных устройств приводит к необходимости иметь проводящие, практически одномерные системы, сконструированные из атомов благородных металлов, наподобие углеродных нанотрубок, в качестве соединительных элементов.

В последнее время длинные золотые нанопроволоки [1, 2] диаметром около 2 нм синтезируют в электронном микроскопе в сверхвысоком вакууме (УНВ-ТЕМ) [3]. Эти однослойные трубчатые структуры образованы истончением золотой фольги электронным пучком. Эксперименты показали [3-6], что золотые нанопровода представляют собой упорядоченные структуры, напоминающие углеродные нанотрубки, изучению которых уделяется большое внимание [7-9]. Интерес к изучению золотых нанотру-

бок среди прочих обусловлен тем, что они являются хорошими кандидатами для использования их в качестве контакта между элементами молекулярной электроники.

В работе [10] структура энергетических зон золотых нанотрубок хиральности (8,0) была рассчитана с использованием метода линейаризованных плоских волн. Расчеты привели к выводу, что уровни энергии s-электронных состояний находятся ниже энергий d-электронов, так что s-электроны не могут участвовать в электронном транспорте. Анализ плотности состояний d-электронов показал, что зона проводимости соответствует d-электронным состояниям, именно d-электроны участвуют в электронном транспорте.

Исследование зонной структуры (8,0) одностенных золотых нанотрубок (SWGT) было продолжено в [11], где был построен энергетический спектр рассматриваемых нанотрубок, исследована плотность электронных состояний.

В [12] было проведено исследование (5,3) и (5,0) SWGT, исходя из первых принципов. Геометрические структуры SWGT приведены на рис. 1. Расчеты показали, что при увеличении длины SWGT происходит переход полупроводник – металл, при дальнейшем увеличении длины нанотрубки SWGT переходит в полупроводниковое состояние, если нанотрубка будет расти дальше, она переходит в металлическое состояние. Хотя подобное поведение, названное «осцилляцией» полупроводник – металл – полупроводник – металл, зафиксировано и ранее [13, 14], возникла необходимость или подтвердить или опровергнуть вывод о возможности таких «осцилляций».

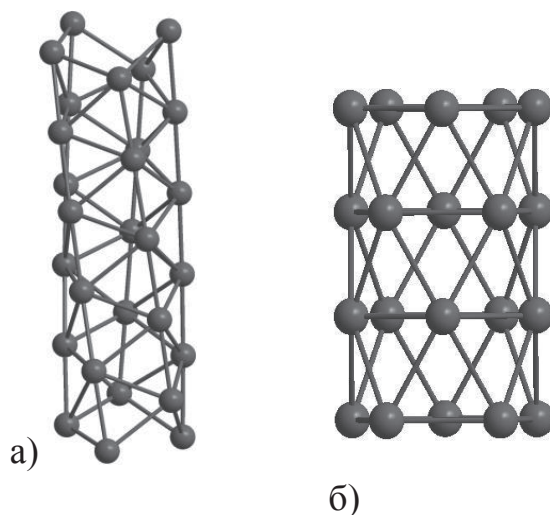


Рис. 1. Геометрические структуры SWGT хиральностей: а) (5, 3) и б) (5, 0)

Атом Au относится к подгруппе меди группы переходных металлов, а для описания свойств переходных металлов более полувека назад была предложена модель Хаббарда [15], поэтому исследование электронных свойств SWGT проведем в рамках модели Хаббарда.

Методика расчетов моделей золотых нанотрубок различных хиральностей, в том числе (5, 3) и (5, 0) с конечным количеством атомов в системе, подробно изложена в ранее опубликованных нами работах [16-19], поэтому приведем здесь краткие вычисления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одностенная золотая нанотрубка хиральности (5, 3)

В 2005 г. X. Yang и J. Dong опубликовали результаты исследования (5, 3) одностенных золотых нанотрубок на основе теории функционала электронной плотности [12]. Оказалось, что SWGT (5, 3) (рис. 1а) длиной 4,15 нм является полупроводником с энергетической щелью 0,11 eV. Одностенная золотая нанотрубка (5, 3) длиной 4,15 нм состоит из семидесяти двух атомов.

Гамильтониан Хаббарда для рассматриваемой SWGT имеет вид [15]:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (1)$$

$$\hat{H}_0 = \varepsilon \sum_{i=1}^{72} (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) + B \sum_{i \neq j, \sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}), \quad \hat{V} = U \sum_{i=1}^{72} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow},$$

где \hat{H}_0 описывает собственную энергию ε электрона и перескоки электрона с одного узла SWGT на соседний узел (B – интеграл перескока). \hat{V} описывает кулоновское отталкивание двух электронов с противоположными проекциями спинов, оказавшихся на одном узле SWGT (U – кулоновский потенциал). Проекция спина σ принимает два значения: $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ($\bar{\sigma} = -\sigma$).

Система уравнений движения для операторов рождения частиц $a_{i\sigma}^+$ в представлении Гейзенберга $a_{i\sigma}^+(\tau) = \exp(\hat{H}\tau)a_{i\sigma}^+(0)\exp(-\hat{H}\tau)$ (\hat{H} – гамильтониан (1), τ – мнимое время: $\tau = i \cdot t$) будет иметь следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{d\tau} a_{1\sigma}^+ = \varepsilon a_{1\sigma}^+ + B(a_{2\sigma}^+ + a_{5\sigma}^+ + a_{6\sigma}^+ + a_{10\sigma}^+ + a_{72\sigma}^+) + U n_{1\bar{\sigma}} a_{1\sigma}^+ \\ \dots\dots\dots \\ \frac{d}{d\tau} a_{36\sigma}^+ = \varepsilon a_{36\sigma}^+ + B(a_{31\sigma}^+ + a_{32\sigma}^+ + a_{37\sigma}^+ + a_{40\sigma}^+ + a_{41\sigma}^+ + a_{45\sigma}^+) + U n_{36\bar{\sigma}} a_{36\sigma}^+ \\ \dots\dots\dots \\ \frac{d}{d\tau} a_{72\sigma}^+ = \varepsilon a_{72\sigma}^+ + B(a_{1\sigma}^+ + a_{5\sigma}^+) + U n_{72\bar{\sigma}} a_{72\sigma}^+ \end{array} \right. \quad (2)$$

Систему уравнений (2) решим в приближении статических флуктуаций [16-19]. Имея решения для операторов, можно вычислить фурье-образы антикоммутирующих функций Грина. Для первого узла получим:

$$\left\langle \left\langle a_{1\uparrow}^+ \mid a_{1\uparrow} \right\rangle \right\rangle_E = \frac{i}{2\pi} \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{66} x_i}{E - \varepsilon - U + \sum_{i=1}^{66} z_i B} + \frac{\sum_{i=1}^{66} x_i}{E - \varepsilon + \sum_{i=1}^{66} z_i B} \right\}, \quad (3)$$

где x_i и z_i численные значения, приведенные в табл. 1.

Таблица 1. Численные значения x_i и z_i для выражения (3)

x_i ($i = 1-22$)	z_i ($i = 1-22$)	x_i ($i = 23-44$)	z_i ($i = 23-44$)	x_i ($i = 45-66$)	z_i ($i = 45-66$)
$x_1 = 0.00911$	$z_1 = -0.2797$	$x_{23} = 0.00442$	$z_{23} = 1.52685$	$x_{45} = 0.00210$	$z_{45} = 2.55529$
$x_2 = 0.01809$	$z_2 = 2.23606$	$x_{24} = 0.00508$	$z_{24} = -2.7833$	$x_{46} = 0.00128$	$z_{46} = -3.7875$
$x_3 = 0.00863$	$z_3 = 1.65841$	$x_{25} = 0.01726$	$z_{25} = 2.09759$	$x_{47} = 0.00255$	$z_{47} = -5.6610$
$x_4 = 0.00039$	$z_4 = -3.7833$	$x_{26} = 0.00134$	$z_{26} = -0.3041$	$x_{48} = 0.00911$	$z_{48} = -0.9562$
$x_5 = 0.01332$	$z_5 = 2.44512$	$x_{27} = 0.00313$	$z_{27} = 1.92412$	$x_{49} = 0.00500$	$z_{49} = 1.68772$
$x_6 = 0.00211$	$z_6 = 2.62639$	$x_{28} = 0.00022$	$z_{28} = 2.82798$	$x_{50} = 0.00318$	$z_{50} = -3.2360$
$x_7 = 0.02181$	$z_7 = 1.23606$	$x_{29} = 0.02377$	$z_{29} = -3.3380$	$x_{51} = 0.00179$	$z_{51} = 0.76894$
$x_8 = 0.00484$	$z_8 = 1.31546$	$x_{30} = 0.00795$	$z_{30} = 2.37196$	$x_{52} = 0.00570$	$z_{52} = -5.2517$
$x_9 = 0.01332$	$z_9 = 0.79094$	$x_{31} = 0.02500$	$z_{31} = 1.99999$	$x_{53} = 0.01378$	$z_{53} = -4.0469$
$x_{10} = 0.00066$	$z_{10} = -5.914$	$x_{32} = 0.00349$	$z_{32} = -3.5885$	$x_{54} = 0.00001$	$z_{54} = 0.48589$
$x_{11} = 0.00508$	$z_{11} = 1.5473$	$x_{33} = 0.02385$	$z_{33} = 1.74723$	$x_{55} = 0.00039$	$z_{55} = 2.54731$
$x_{12} = 0.00833$	$z_{12} = 0.3819$	$x_{34} = 0.02385$	$z_{34} = 1.48882$	$x_{56} = 0.00003$	$z_{56} = 0.62286$
$x_{13} = 0.00152$	$z_{13} = -3.574$	$x_{35} = 0.00690$	$z_{35} = -2.2360$	$x_{57} = 0.01692$	$z_{57} = -2.8581$
$x_{14} = 0.01451$	$z_{14} = 1.2479$	$x_{36} = 0.00783$	$z_{36} = 0.9625$	$x_{58} = 0.00937$	$z_{58} = -4.7048$
$x_{15} = 0.01209$	$z_{15} = 1.8057$	$x_{37} = 0.02500$	$z_{37} = 1$	$x_{59} = 0.00147$	$z_{59} = -0.4921$
$x_{16} = 0.00091$	$z_{16} = 2.7508$	$x_{38} = 0.00833$	$z_{38} = 0.61803$	$x_{60} = 0.00152$	$z_{60} = 2.33826$
$x_{17} = 0.01647$	$z_{17} = -2.341$	$x_{39} = 0.00399$	$z_{39} = 0.48882$	$x_{61} = 0.00104$	$z_{61} = 0.40897$
$x_{18} = 0.00104$	$z_{18} = 0.0010$	$x_{40} = 0.00004$	$z_{40} = 0.41177$	$x_{62} = 0.00105$	$z_{62} = 0.24831$
$x_{19} = 0.00738$	$z_{19} = -1.138$	$x_{41} = 0.00399$	$z_{41} = 2.74723$	$x_{63} = 0.00510$	$z_{63} = 0.85651$
$x_{20} = 0.00833$	$z_{20} = -1.618$	$x_{42} = 0.00394$	$z_{42} = 0.70659$	$x_{64} = 0.00011$	$z_{64} = 0.15496$
$x_{21} = 0.01197$	$z_{21} = -1.710$	$x_{43} = 0.01146$	$z_{43} = -2.5012$	$x_{65} = 0.00298$	$z_{65} = 2.45864$
$x_{22} = 0.01346$	$z_{22} = -1.761$	$x_{44} = 0.00833$	$z_{44} = 2.61803$	$x_{66} = 0.00249$	$z_{66} = 2.25210$

Аналогичные выражения мы можем получить и для других узлов наносистемы. Числители соответствующих выражений определяют вероятности нахождения электронов на соответствующем знаменателю дроби энергетическом уровне – полюса функций Грина будут определять энергетический спектр наносистемы. Так как электрон может находиться в том или ином энергетическом состоянии с каким-то определенным значением вероятности, то при сложении всех возможных вероятностей мы должны получить вероятность достоверного события, что и происходит в нашем случае.

На рис. 2 представлен энергетический спектр для SWGT (5, 3) из $N=72$ атомов золота, где нижняя (сплошные линии) и верхняя (пунктирные линии) хаббардовские «подзоны» состоят из семидесяти двух уровней.

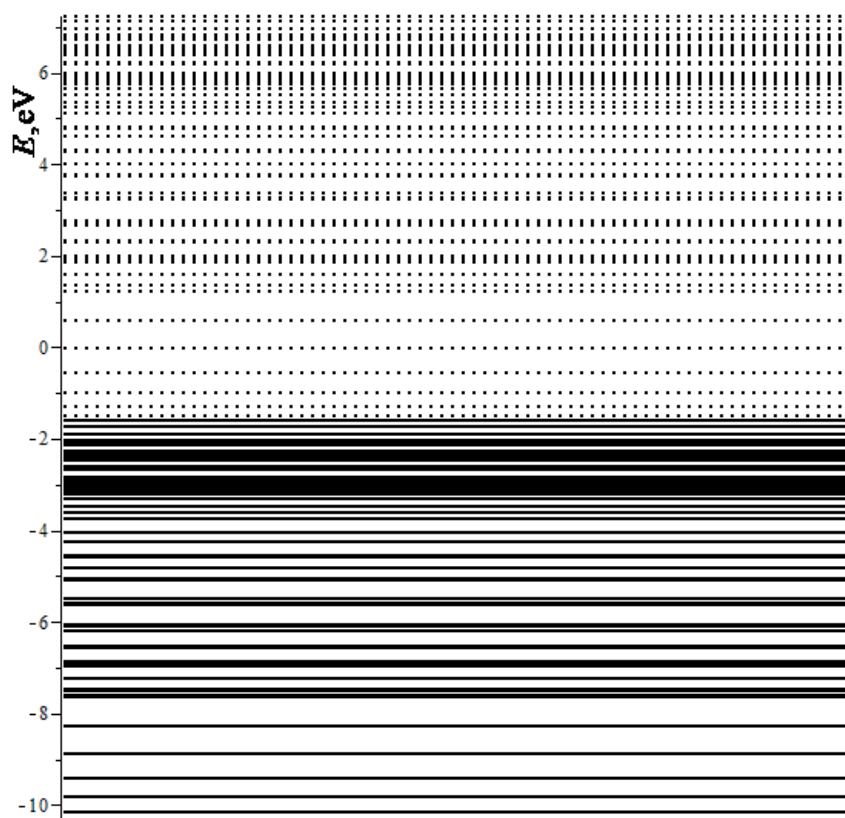


Рис. 2. Энергетический спектр системы (5, 3) из $N=72$ атомов золота при $U=8,85$ eV, $B=-1$ eV, $\varepsilon=-U/2$.

При значениях параметров модели золотой нанотрубки $U=8,85$ eV, $B=-1$ eV, $\varepsilon=-U/2$ ширина зоны запрещенных энергий между верхней и нижней хаббардовскими подзонами равна 0,11 eV, в согласии с работой [12]. По типу проводимости данную наносистему можно отнести к полупроводникам, как и в работе [12].

Одностенная золотая нанотрубка хиральности (5, 0)

Теперь рассмотрим SWGT (5, 0) (рис. 1б). В [12] представлены результаты моделирования свойств нанотрубок SWGT (5, 0) длинами 1,37, 1,83, 2,29, 3,20 и 3,67 нм. Согласно [12] SWGT имеют энергетические щели 0,75, 0,30, 0,16, 0,23 и 0,165 eV, соответственно. По типу проводимости они относятся к полупроводникам, но как оказалось, нанотрубки длиной 2,75 и 4,12 нм остаются металлами. Это означает, что в случае SWGT конечной длины существует переход металл-полупроводник.

SWGТ (5, 0) длиной 1,37 нм состоит из тридцати атомов Au. Энергетический спектр для SWGТ (5, 0) из 30 атомов золота имеет вид (рис. 3).

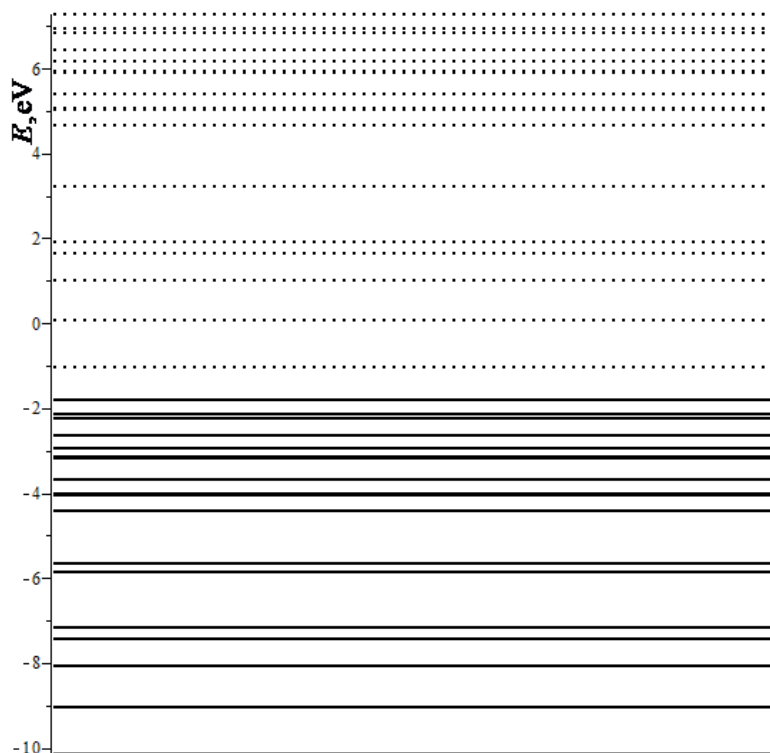


Рис. 3. Энергетический спектр системы (5, 0) из $N = 30$ атомов золота при $U = 9,1$ eV, $B = -1$ eV, $\varepsilon = -U/2$.

Ширина запрещенной зоны равна $\Delta = 0,75$ eV [12], а энергетические характеристики в нашем случае – $U = 9,1$ eV, $B = -1$ eV, $\varepsilon = -U/2$.

Аналогичные расчеты были проведены для SWGТ (5, 0) с длинами 1,83, 2,29, 2,75, 3,20, 3,67 и 4,12 нм (см. табл. 2) и проведено сравнение результатов с данными работы [12].

Таблица 2. Зависимость энергетической щели SWGТ (5, 0) от ее длины.

Оригинальная длина, нм [8]	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
Оптимальная длина, нм [8]	1,37	1,83	2,29	2,75	3,20	3,67	4,12
Количество атомов (N)	30	40	50	60	70	80	90
Полупроводник (п/п) или металл (м) [8]	п/п	п/п	п/п	м	п/п	п/п	м
Запрещенная зона (Δ), eV [8]	0,75	0,3	0,16	0	0,23	0,165	0
Энергия кулоновского отталкивания (U), eV	9,1	8,8	8,8	8,7	8,9	8,9	8,8
Запрещенная зона (Δ), eV	0,75	0,3	0,16	0	0,23	0,16	0
Δ при $U = 9$ eV	0,66	0,46	0,36	0,29	0,26	0,23	0,22

Из этой таблицы видно, что согласия с результатами работы [12] можно добиться, предположив ослабление кулоновского отталкивания при увеличении длины нанотрубки. Отметим, что при увеличении энергии кулоновского отталкивания до 9 eV (последняя строка) ширина запрещенной зоны медленно сужается и все системы по типу проводимости остаются полупроводниками. Если следовать результатам численных значений ширины запрещенной зоны работы [12], то значение кулоновского отталкивания колеблется в пределах 1-3 % от значения 9 eV.

Обратим внимание на следующие – при росте золотой нанотрубки от количества атомов золота 30 до 90 атомов, согласно [12] наблюдается «осцилляция» полупроводник – металл – полупроводник – металл. При этом чисто теоретически такую осцилляцию можно было бы объяснить, меняя параметры золотой нанотрубки по мере роста идеальной нанотрубки из атомов золота (см. значения кулоновского потенциала в таблице 2). Но при этом понятно, что такие параметры золотой нанотрубки, как интеграл перескока, кулоновский потенциал, собственная энергия электрона по мере увеличения длины нанотрубки одной и той же хиральности должны оставаться неизменными и нет причин для «осцилляции» полупроводник – металл – полупроводник – металл. Из анализа спектра SWGT (5,3) из 72 атомов мы сделали вывод, что энергетической щели $\Delta=0,11$ eV соответствуют значения кулоновского потенциала $U=8,85$ eV и интеграла переноса $B=-1$ eV. При этих же значениях параметров мы вычислили энергетический спектр для нанотрубки с 72 атомами золота хиральности (5,0), ширина щели оказалась также равной 0,11 eV. При переходе от нанотрубки (5,3) к нанотрубке хиральности (5,0) параметры модели золотой нанотрубки в рамках гамильтониана Хаббарда можно считать одинаковыми, поскольку кривизна поверхности нанотрубки остается практически одинаковой. Мы исследовали изменение величины энергетической щели по мере увеличения длины нанотрубки от нанотрубки, содержащей 30 атомов до 100 ато-

мов при значениях параметров $U=8,85$ eV и $B=-1$ eV. Эта зависимость представлена на рис. 4. Из анализа графика следует, что при увеличении числа атомов золота ширина щели монотонно уменьшается.

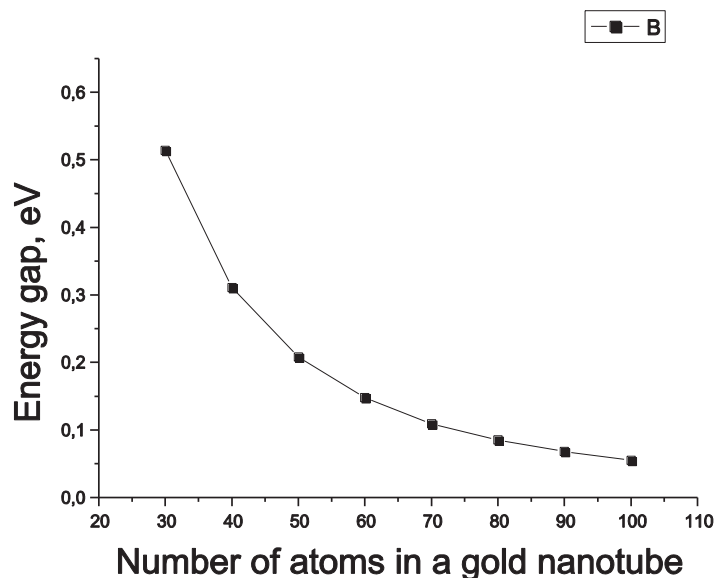


Рис. 4. Зависимость величины энергетической щели от числа атомов конечной SWGT.

В интервале от 30 до 70 атомов ширина щели соответствует полупроводникам, после 70 атомах наблюдается переход полупроводник – металл, при дальнейшем увеличении числа атомов нанотрубка остается в металлическом состоянии. Таким образом, мы прогнозируем, что экспериментальное исследование электронных свойств золотых нанотрубок при увеличении числа атомов в нанотрубке покажет, что имеет место переход полупроводник – металл без наличия упомянутой выше «осцилляции» полупроводник – металл – полупроводник – металл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе приведены результаты теоретического исследования золотых нанотрубок (5,3) и (5,0) с примерно одинаковой кривизной поверхности нанотрубок, осуществлен сравнительный анализ результатов исследования в рамках модели Хаббарда SWGT (5, 3) и (5, 0) с работой

Yang, X.P. и Dong J.M. [12]. Показано, что использованная нами модель при определенном выборе параметров хорошо согласуется с результатами, которые получены с помощью теории функционала электронной плотности [12]. Но последовательное изучение электронной структуры золотых нанотрубок с учетом того, что при росте золотой нанотрубки параметры модели золотой нанотрубки в рамках гамильтониана Хаббарда не должны изменяться, показало, что при росте нанотрубки (5,0) мы можем наблюдать переход полупроводник – металл.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ohnishi H., Kondo Y., Takayanagi K.* // Nature. (London). 1998. V.395. P.780.
2. *Yanson A. I. et al.* // Nature. (London). 1998. V.395. P.783.
3. *Kondo Y., Takayanagi K.* // Science. 2000. V.289. P.606.
4. *Kondo Y., Takayanagi K.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V.79. P.3455.
5. *Oshima Y., Onga A., Takayanagi K.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V.91. P.205503.
6. *Oshima Y. et al.* // J. Phys.Soc. Jpn. 2006. V.75. P.053705.
7. *Буцько В.Г. и др.* // ФНТ. 2009. Т.35. С.1133.
8. *Буцько В.Г. и др.* // ФНТ. 2011. Т.37. С.1282.
9. *Миронов Г.И.*// ФНТ. 2017. Т.43. С.902.
10. *Дьячков П.Н.*//Журнал неорган. химии. 2015. Т.59. С.1045.
11. *Миронов Г.И.*// Журнал неорган. химии 2018. Т.63. С.66.
12. *Yang X.P., Dong J.M.* // Phys. Rev. B. 2005. V.71. P.233403.
13. *Rubo A. et al.* //Phys. Rev. Lett. 1999. V.82. P.3520.
14. *Jiang J. et al.* //Phys. Rev. B. 2002. V.65. P.245418.
15. *Hubbard J.* // Proc. Roy. Soc. A. 1963. V.276. P.238.
16. *Филиппова Е.Р., Миронов Г.И.* // ФНТ. 2011. Т.37. С.644.
17. *Филиппова Е.Р., Миронов Г.И.* // ФММ. 2012. Т.113. С.11.

18. *Филиппова Е.Р., Миронов Г.И.* // ФТТ. 2012. Т.54. С.1600.
19. *Изергин Э.Д., Миронов Г.И.* // ФНТ. 2007. Т.33. С.1365.
20. *Manrique D.Z., Cserti J., Lambert C.J.* // Phys. Rev. B. 2010. V.81. P.073103.
21. *Мория Т.* Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами. М.: Мир. 1988. 288 с.