

АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НАНОТРУБОК  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$

П.В. Аврамов, П.Б. Сорокин, А.С. Фёдоров\*

*С помощью метода псевдопотенциала в базисе из плоских волн и с использованием функционала локальной плотности были рассчитаны атомная и электронная структура нанотрубок (НТ)  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  ( $x=0\dots0.5$ ) различных диаметров и хиральностей, а также плоской структуры SiC. Было показано, что плоская структура и все рассмотренные SiC НТ являются полупроводниками с шириной щели  $\sim 2$  eV. Было установлено, как при постепенном замещении атомов C на атомы Si при  $x=[0.05\dots0.5]$  ширина щели в металлических углеродных НТ (8,8) монотонно увеличивается. При этом была вычислена зависимость ее величины от концентрации атомов кремния. Для НТ состава  $\text{Si}_{0.25}\text{C}_{0.75}$  было установлено, что энергетически наиболее выгодной (на  $\sim 1$  эВ на атом) является структура с максимально упорядоченным распределением атомов Si.*

Все известные аллотропные структуры на основе карбида (SiC) кремния ( $\alpha$ -SiC со структурой вюрцита,  $\beta$ -SiC со структурой цинковой обманки и их политипы) являются ярко выраженными широкозонными (ширина щели  $\sim 2.35$  эВ) полупроводниками. Керамические свойства, химическая инертность и большая ширина запрещенной зоны позволяют использовать кристаллы SiC в качестве основы для электроники и оптоэлектроники, способной работать при жестких внешних условиях, например при высокой температуре и химически агрессивной внешней среде.

В настоящее время экспериментально уже получено большое число наноструктур на основе SiC: нанотрубки, нановолокна, «наноусы». Большинство методов синтеза подобных соединений основано на замещении атомов углерода в соответствующих наноструктурах на атомы кремния при высокой температуре [1-9].

В работе [10] было проведено теоретическое исследование НТ состава  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  при  $x=0.5$  методом сильной связи с использованием молекулярной динамики и периодическими граничными условиями. При  $x$ , отличных от 0,5 и 0, первые попытки изучения НТ  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  были предприняты в работе [11] на основе кластерных DFT расчётов. Было показано, что (4,4) SiC-НТ являются стабильными при  $x \leq 0,5$ .

В данной работе были изучены атомная и электронная структуры  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ -НТ вида (8,8) при различных концентрациях  $x$  ( $x=\{0, 0.010, 0.052, 0.167, 0.25, 0.438, 0.5\}$ ), зубчатых нанотрубок SiC вида (4,4), (5,5), (6,6), (8,8), (15,15), а также зигзагообразных НТ вида (10,0) и хиральных НТ вида (6,4) и (8,2). Была исследована электронная структура плоского листа SiC как первоосновы для геометрической структуры нанотрубок. Все расчеты были проведены с использованием программы VASP (Vienna *Ab-initio* Simulation Package) [12-14]. Данная программа для *ab-initio* расчетов использует метод псевдопотенциала, разложение по базису плоских волн (PW) в рамках формализма функционала локальной плотности [15, 16]. Использование в расчетах псевдопотенциалов Вандербильта [17] позволило значительно уменьшить максимальную кинетическую энергию учитываемых плоских волн базиса без существенной потери точности. Электрон-электронное обменное и корреляционное взаимодействие описывалось методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом Serperley-Alder [18], хорошо себя зарекомендовавшим в подобных расчетах. Геометрия считалась оптимизированной, если силы, действующие на атомы, не превышали  $0.05$  эВ/Å.

Атомная и электронная структура хиральной НТ (6,4) ввиду большого количества атомов в элементарной ячейке была рассчитана с помощью метода гофрированной поверхности, предложенного нами в [19, 20]. Данное приближение, имеющее в основе изменение геометрии НТ, позволяет значительно уменьшить размер элементарной ячейки НТ и количество атомов в ней. Такой метод применяется для проведения расчетов в базисе плоских волн, в котором волновая функция должна рассчитываться и в областях пространства, где она практически равна нулю. При этом предложенная схема позволяет не рассчитывать электронную плотность в областях (в данном случае - вблизи оси НТ), где электронная плотность  $\rho \approx 0$ , весьма значительно увеличивая, таким образом, скорость расчета. Данный метод может быть использован в расчетах НТ не только для случая большого диаметра, но и хиральных нанотрубок.

\* © П.В. Аврамов, П.Б. Сорокин, А.С. Федоров, 2005; Институт Физики СО РАН; E-mail: alex99@iph.krasn.ru

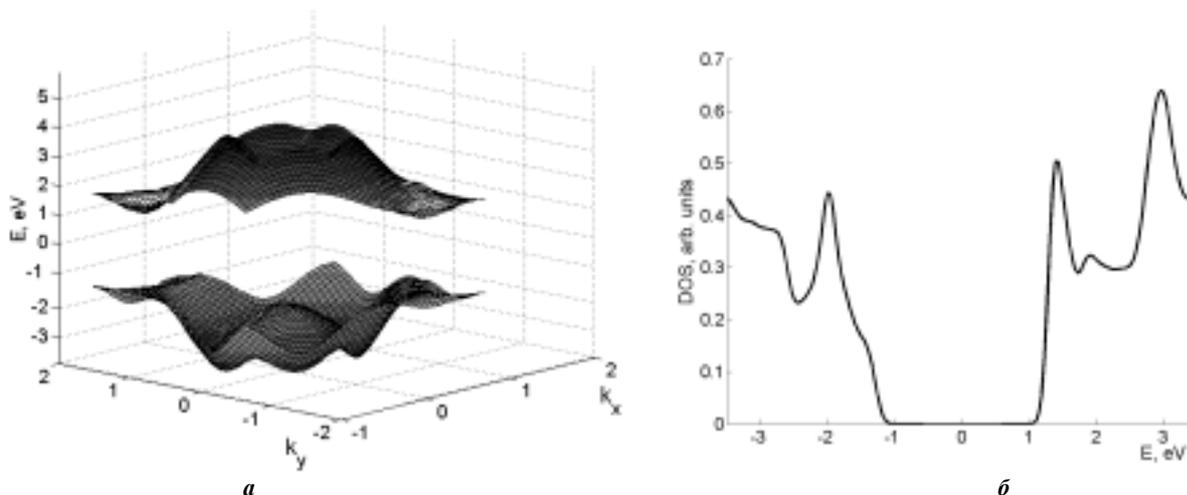


Рис. 1. НОМО-LUMO зоны (а) и DOS (б) для плоской структуры SiC

**Результаты расчетов**

На рис.2. приведены зависимости верхней валентной зоны (НОМО) и нижней зоны проводимости (LUMO) от волновых векторов ( $k_x, k_y$ ) (а), а также плотность электронных состояний (DOS) (б) для плоского листа SiC. Видно, что плоская структура SiC является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны, равной ~2.6 эВ. По поведению дисперсии НОМО-LUMO зон и предполагая, что электронная структура плоского листа не будет сильно меняться при сворачивании данного листа в трубку (для диаметров  $D > 1$  нм), можно сделать вывод, что все SiC-НТ будут обладать полупроводниковыми свойствами [21].

Результаты наших расчётов DOS нанотрубки (8,8) (как углеродной трубки, так и SiC) даны на рис.2. Для сравнения здесь же показаны результаты экспериментального определения DOS с помощью STS (scanning tunneling spectroscopy) [22], а также результаты другого расчёта, использующего базис в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) (базис 6-31G\*) и современную реализацию функционала плотности DFT-PBE [23]. Видно, что оба теоретических расчета дают близкие результаты для величины DOS и хорошо описывают реальную ситуацию.

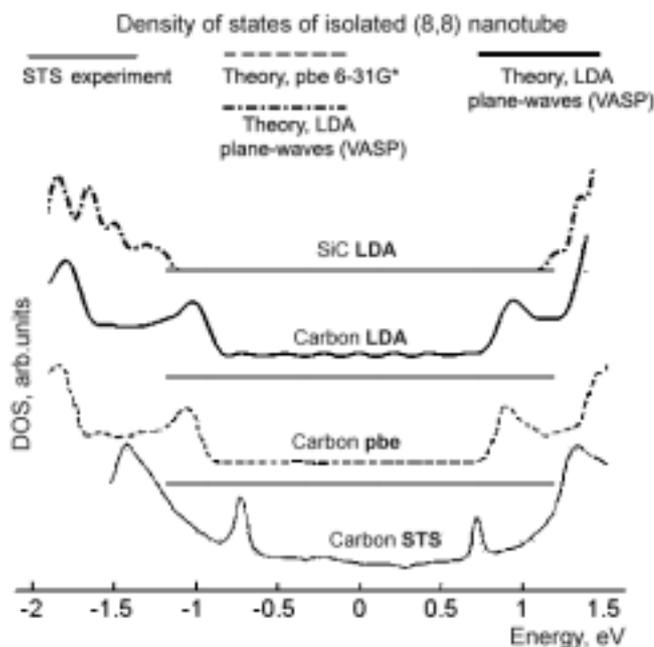
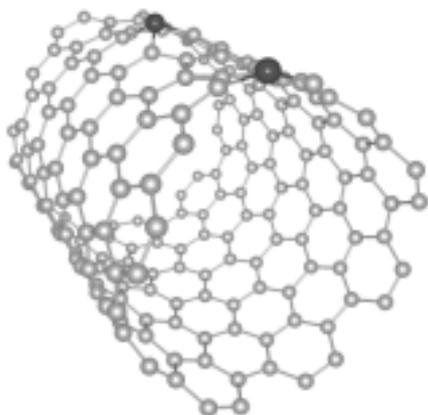


Рис. 3. Сравнение результатов расчета DFT-LDA-PW (VASP) и DFT-GGA(PBE)-6-31G\* [23], STS-эксперимента [22]

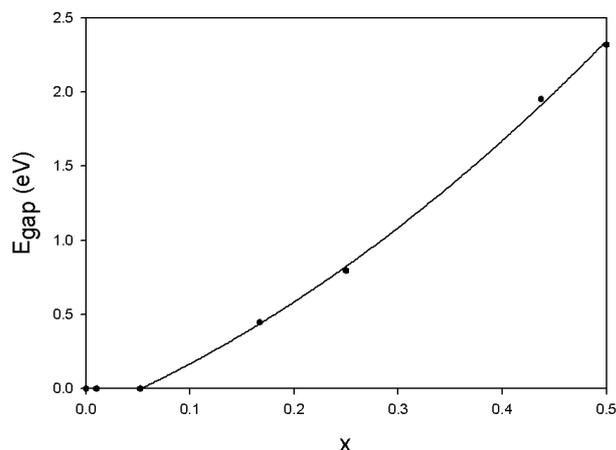
Для расчётов изменения свойств нанотрубок  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ -НТ вида (8,8) при изменении концентрации  $x$  атомов кремния были проведены расчёты плотности электронных состояний DOS для НТ при  $x=\{0, 0.010, 0.052, 0.167, 0.25, 0.438, 0.5\}$ . При этом была использована суперячейка из 96 атомов, длиной 7.5 Å ( $0 < x \leq 0.052$ ) и суперячейка из 64 атомов длиной 6.1 Å ( $0.052 < x < 0.5$ ). Было установлено, что атомы кремния в процессе оптимизации геометрии структуры поднимаются над поверхностью нанотрубки, особенно для малых концентраций кремния (см. рис.3). Это связано с тем, что для кремния более выгодной является  $sp^3$  гибридизация валентных электронов, в то время как для углерода –  $sp^2$ .

Из величины DOS была вычислена зависимость, ширины запрещенной зоны от  $x$  (см. рис.4). Из рисунка видно, что ширина щели меняется монотонно с изменением концентрации  $x$  (при  $x=0.05 \dots 0.5$ ) в пределах от 0 (металлическое состояние, углеродная нанотрубка) до 2.32 эВ (полупроводниковое состояние, SiC нанотрубка).

Для проверки предположения о том, что все НТ SiC являются широкозонными полупроводниками, также были проведены расчёты ряда зубчатых SiC нанотрубок (4,4), (6,6), (15,15) различного диаметра (см. рис.5). Видно, что уменьшение диаметра НТ приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны из-за увеличения кривизны структуры.



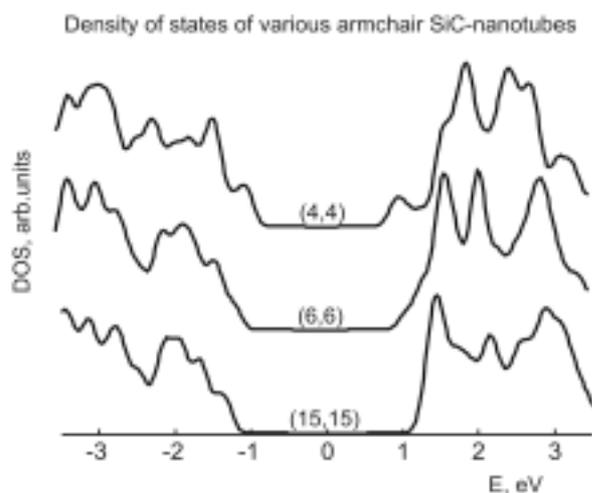
**Рис. 4.** Рассчитанная структура НТ из двух суперячеек  $\text{Si}_{0.01}\text{C}_{0.99}$



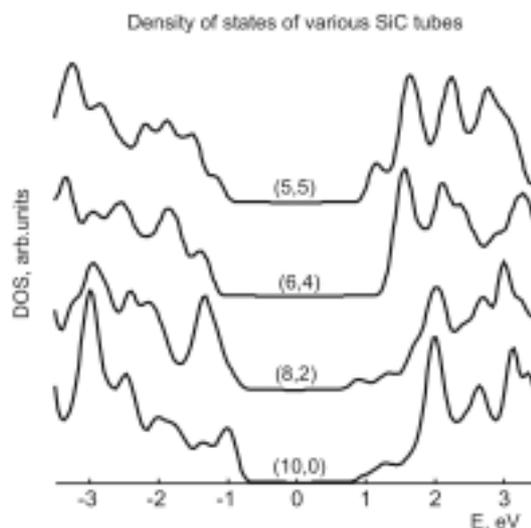
**Рис. 5.** Зависимость ширины запрещенной зоны  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ -НТ от  $x$

Для изучения влияния хиральности на электронную структуру НТ были проведены расчеты НТ одинакового диаметра, но разной хиральности: (10,0), (8,2), (6,4), (5,5) (см. рис.6). Видно, что ширина запрещенной зоны изменяется вне зависимости от хиральности НТ.

Таким образом, в итоге было установлено, что все исследованные НТ являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны, меняющейся в пределах от 1.6 эВ ((8,2) SiC-НТ), до 2.5 эВ ((15,15) SiC-НТ).



**Рис. 6.** Плотность электронных состояний для зубчатых SiC-НТ различных диаметров



**Рис. 7.** Плотность электронных состояний для SiC-НТ различной хиральности

Также было проведено несколько расчётов SiC<sub>3</sub>-НТ (8,8) с псевдопроизвольным расположением атомов кремния и углерода. Оптимизация геометрии показала, что подобные структуры сильно искажены (сечение НТ модифицируется из цилиндра в эллипс) и энергетически менее выгодны (разница между НТ с упорядоченным и произвольным расположением Si и C составляет ~1 эВ/атом).

Авторы работы выражают благодарность JAERI Research Group for Design of New Materials with Energy Beams, проф. М.С. Гордону (AmesLab, США) и Б.И. Якобсону (Университет Райса, США) за плодотворные дискуссии. Все квантово-химические расчёты были проведены на кластерном компьютере Центра вычислительного моделирования СО РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lenhard M.A. / M.A. Lenhard, D.J. Larkin // <http://www.grc.nasa.gov/WWW/RT2002/5000/5510lienhard.html>
2. Sun X.H. / X.H. Sun, C.P. Li, W.K. Wong, N.B. Wong, C.-S. Lee, S.T. Lee, B.K. Teo // JACS – 2002. – V.124. – P. 14464.
3. Munoz E. / E. Munoz, A.B. Dalton, S. Collins, A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, W.L. Zhou, J. He, C.J. O'Connor, B.McCarthy, W.J. Blau // Chem. Phys. Lett. – 2002. – V.359 – P.397.
4. Liu J.W. / J.W. Liu, D.Y. Zhong, F.Q. Xie, M. Sun, E.G. Wang, W.X. Liu // Chem. Phys. Lett. – 2001. – V.348 – P.357.
5. Han W. / W. Han, S. Fan, Q. Li, W. Liang, B. Gu, D. Yu // Chem. Phys. Lett. – 1997. – V.265. – P.374.
6. Pham-Huu C. / C. Pham-Huu, N. Keller, G. Ehret, M. Ledoux // J. Catalysis – 2001. – V.200. – P.400.
7. Taguchi T. / T. Taguchi, N. Igawa, H. Yamamoto, S. Jitsukawa // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – V.88. – P.459.
8. Shi W. / W. Shi, Y. Zheng, H. Peng, N. Wang, C. Sing Lee, S.-T. Lee // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – V.83. – P.3228.
9. Zhang Y. / Y. Zhang, T. Ichihashi, E. Landree, F. Nihey, S. Iijima // Science – 1999. – V.285. – P.1719.
10. Menon M. / M. Menon, E. Richter, A. Andriotis // Phys.Rev.B. – 2004. – V.69 – P.115322.
11. Mavrandonakis A. / A. Mavrandonakis, G.E. Froudakis, M. Schenell, M. Muhlhäuser // Nanolett. – 2003. – V.3. – P.1482.
12. Kresse G. / G. Kresse, J. Hafner // Phys. Rev. B. – 1993. – V.47 – P.558.
13. Kresse G. / G. Kresse, J. Hafner // Phys. Rev. B. – 1994. – V.49 – P.14251.
14. Kresse G. / G. Kresse, J. Furthmüller // Phys. Rev. B. – 1996. – V.54 – P.11169.
15. Hohenberg P. / P. Hohenberg and W. Kohn // Phys. Rev. – 1964. – V.136 – P.864.
16. Kohn W. / W. Kohn and L. J. Sham // Phys. Rev. – 1965. – V.140 – P.1133.
17. Vanderbilt D. / D. Vanderbilt // Phys. Rev. B – 1990. – V.41 – P.7892.
18. Ceperley D.M. / D. M. Ceperley and B. J. Alder // Phys. Rev. Lett. – 1980. – V.45 – P.1196.
19. Фёдоров А.С. Оптимизация расчетов электронной структуры углеродных нанотрубок/А.С.Фёдоров, П.Б.Сорокин // Вестник КрасГУ – 2004. – N1. – С.55.
20. Фёдоров А.С. Оптимизация расчетов электронной структуры углеродных нанотрубок/А.С.Фёдоров, П.Б.Сорокин // Физика Твёрдого Тела -2005.- С. 2106-2111.
21. Mintmire J.W. / J. W. Mintmire, B. I. Dunlop, C. T. White // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V.68 – P.631.
22. Ouyang M. / M. Ouyang, J.-L. Huang, C. L. Cheung, C. M. Lieber // Science – V.2001. – V.292 – P.702.
23. Avramov P.V. / P.V. Avramov, G.E. Scuseria, B.I. Yakobson // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V.370 – P.597.

### ATOMIC AND ELECTRONIC STRUCTURE OF Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> NANOTUBES

**P.V. Avramov, P.B. Sorokin, A.S. Fedorov**

*Atomic and electronic structure of Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> (x=0...0.5) nanotubes (NT) with different chiralities and diameters as well as it for SiC plane sheet have been studied by pseudopotential plane wave band structure method. It has been shown that the plane SiC sheet and all SiC single wall nanotubes and are semiconductors with ~2 eV bandgap. Also It has been established that substitution of carbon atoms by silicon ones in the metallic (8,8) SWNT leads to metallic-semiconducting conversion in the range of x (0.05...0.5) with monotonic behavior. Furthermore, dependence "concentration x -band gap width" has been calculated. It has been shown that regular distribution of Si atoms among C atoms in Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> NT is energetically preferable (at ~1 eV/atom for NT Si<sub>0.25</sub>C<sub>0.75</sub>) in comparison with the random Si atom distribution.*