

## Электронная структура углеродной нанотрубки (12,0), инкапсулированной кристаллическим калием

В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю.Г. Пашкевич

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Розы Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: pashkevi@kinetic.ac.donetsk.ua*

Статья поступила в редакцию 25 мая 2009 г., после переработки 8 июля 2009 г.

Методами теории функционала плотности выполнены расчеты зонной структуры углеродной нанотрубки типа «зигзаг» (12,0), как идеальной, так и заполненной одномерным тетрагональным кристаллическим калием. Расчеты проведены с учетом оптимизации параметров структуры. Показано, что, в отличие от случая нанотрубки с одномерной цепочкой калия, проводит не только поверхность нанотрубки, но и ее металлическая сердцевина.

Методами теорії функціонала щільності виконано розрахунки зонної структури вуглецевої нанотрубки типу «зигзаг» (12,0), як ідеальної, так і заповненої одновимірним тетрагональним кристалічним калієм. Розрахунки проведено з урахуванням оптимізації параметрів структури. Показано, що, на відміну від випадку нанотрубки з одновимірним ланцюжком калію, проводить не лише поверхня нанотрубки, але і її металічна сердцевина.

PACS: 71.20.Tx Фуллерены и подобные материалы, интеркалированные соединения;  
73.22.-f Электронная структура наноразмерных материалов: кластеры, наночастицы, нанотрубки и нанокристаллы.

Ключевые слова: электронная структура, углеродная нанотрубка, зонная структура, инкапсулированные калием, уровень Ферми, одномерный тетрагональный кристалл.

### Введение

Особенности строения нанотрубок (НТ) открывают возможность создания нового класса объектов, представляющих собой заполненные веществом НТ [1]. Пожалуй, наибольший интерес вызывает проблема заполнения НТ металлами [2,3], поскольку такие системы могут рассматриваться как миниатюрные соединительные элементы микроэлектроники. Если отвлечься от магнитных металлов, то калий на настоящий момент — наиболее часто применяемый элемент для инкапсулирования и допирования нанотрубок [4–6].

### Модель и методы расчета

Расчеты электронных свойств НТ, инкапсулированных металлом, существенно усложняются тем обстоятельством, что задача становится трехмерной, тогда как идеальные НТ обычно рассматриваются в одномерной модели [7,8].

В данной работе рассмотрим трехмерную модель. Вначале строится одна НТ заданной хиральности, а затем она транслируется с выбранным нами периодом по двумерной решетке. Такая совокупность трубок и составляет кристалл. Расстояние между трубками выбиралось равным  $4,6 \text{ \AA}$  согласно [9], где показано, что взаимодействие между углеродными НТ на таком расстоянии становится пренебрежимо малым. Двумерная решетка выбиралась квадратной в отличие от работ [9,10], в которых использовалась двумерная гексагональная решетка. Квадратная установка при инкапсулировании кристаллических форм металла позволяет получить более высокую симметрию построенного кристалла.

Электронная структура НТ рассчитывалась в рамках теории функционала плотности неэмпирическим методом линейаризованных присоединенных плоских волн (LAPW) — пакет WIEN2k [11]. Для обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщенное градиентное приближение GGA в виде,

предложенном Perdew–Burke–Ernzenhof [12]. Число разбиений при интегрировании по неприводимой части зоны Бриллюэна в расчетах выбиралось равным 36, а использованный максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствует энергии 20,3 Ридб. В результате проведения самосогласованных расчетов находятся оптимизированные позиции всех атомов и полная энергия системы, а затем рассчитывается зонная структура соединения, плотность электронных состояний и т.д. При этом уровень Ферми всегда принимается за точку отсчета. При оптимизации выполнялось требование, чтобы силы, действующие на атомы, были меньше  $0,05 \text{ эВ/\text{Å}}$ .

Обычно теоретически процесс инкапсулирования щелочными металлами рассматривается как внедрение линейной цепочки (ЛЦ) металла в углеродную НТ. В работах [13,14] рассматривается именно такое инкапсулирование калием НТ различного диаметра от 5,6 до 9,4  $\text{Å}$ . При таком подходе степень заполнения НТ атомами калия колеблется от 0,036 до 0,021. В эксперименте же методами просвечивающей электронной микроскопии наблюдались различные формы инкапсулирования щелочного металла, такие как линейная цепочка, спиральная цепочка, а также кристаллические образования [15]. Ясно, что в двух последних случаях степень заполнения НТ металлом становится существенно больше. В экспериментальном исследовании [4], объяснение результатов которого является одной из целей настоящей работы, степень заполнения НТ атомами калия равнялась 0,14, при этом исследовались НТ диаметром около 10  $\text{Å}$ . Очевидно, что линейная цепочка металла не дает необходимой степени заполнения. Заметим также, что при относительно больших диаметрах (9,4  $\text{Å}$ ) состояния калия в центре НТ энергетически невыгодны [14]. Кристаллические формы внутри НТ чаще всего представляют собой совокупность элементарных ячеек металла, расположенных вдоль ее оси [16]. Калий кристаллизуется в ОЦК структуре, поэтому совокупность ОЦК элементарных ячеек вдоль оси НТ представляется наиболее вероятной моделью заполнения ее металлом. Можно ввести понятие одномерного объемно-центрированного кристалла (ООЦК), представляющего собой трансляцию одной ОЦК ячейки вдоль выделенной оси. При этом степень заполнения НТ металлом в форме ООЦК увеличивается в 5 раз по сравнению с линейной цепочкой.

### Результаты и их обсуждение

Неэмпирические расчеты одномерного объемно-центрированного кристалла проводились по схеме, описанной выше. Вначале строится одна одномерная структура, а затем она транслируется с выбранным нами периодом по квадратной решетке. Такая сово-

купность одномерных структур и составляет кристалл. Расстояние между одномерными структурами выбиралось равным 13  $\text{Å}$ , что исключает взаимодействие между ними.

В табл. 1 приведены результаты оптимизации параметров ООЦК (1-я строка). Предварительные расчеты НТ с вложенным ООЦК калия показали, что энергия связи металла с НТ в этом случае оказывается положительной, т.е. инкапсулирование невозможно.

Таблица 1. Оптимизированные параметры неэмпирического расчета одномерных наноструктур калия

Структура	$C, \text{Å}$	$B, \text{Å}$	$E_{\text{bond}}, \text{эВ}$	$d_{\text{min}}(\text{K-K}), \text{Å}$	$\text{DOS}_0,$ сост./эВ/атом
ООЦК	4,56	5,34	0,52	4,41	0,82
ОТК	4,33	4,26	0,48	4,26	0,58
ЛЦ	4,19	—	0,26	4,19	0,83

П р и м е ч а н и е:  $C$  — продольная постоянная наноструктуры вдоль оси трансляции;  $B$  — поперечная постоянная наноструктуры;  $E_{\text{bond}}$  — энергия связи, приходящаяся на один атом металла;  $d_{\text{min}}(\text{K-K})$  — расстояние между ближайшими атомами калия;  $\text{DOS}_0$  — плотность электронных состояний на уровне Ферми, приходящаяся на один атом металла.

Параметры одномерного тетрагонального кристалла (ОТК) калия (табл. 1, строка 2) более соответствуют НТ рассматриваемого диаметра. Заметим, что энергии связи структур ООЦК и ОТК очень близки (табл. 1, столбец 4), т.е. проигрыш в энергии при такой замене будет незначительный. Степень заполнения НТ атомами калия в таком случае несколько понижается и становится равной 0,084. В табл. 1 для сравнения приведены оптимизированные данные для ЛЦ калия. Напомним, что проводимость пропорциональна плотности электронных состояний на уровне Ферми (табл. 1, столбец 6), поэтому все упомянутые выше структуры являются металлическими. Оказалось, что длины связей в одномерных структурах между ближайшими атомами калия  $d_{\text{min}}(\text{K-K})$  несколько меньше, хотя и близки к значению для равновесного ОЦК калия 4,54  $\text{Å}$ .

Наиболее близкий к 10  $\text{Å}$  диаметр имеет углеродная НТ (11,3). Но ее элементарная ячейка содержит 652 атома углерода, что делает точный расчет электронных характеристик крайне затруднительным. Мы остановились на углеродной НТ (12,0) (48 атомов углерода в элементарной ячейке и высокая симметрия, группа  $P4mmm$ ), имеющей диаметр более 9,4  $\text{Å}$ , что также довольно близко к искомому. Кроме того, известно, что при инкапсулировании металлом диаметр нанотрубки увеличивается [17].

При расчетах НТ, заполненных одномерными структурами, необходимо соблюдать соразмерность

всех составляющих элементов вдоль оси НТ. Постоянная решетки для всех углеродных НТ типа зигзаг (N,0) вдоль оси трансляции равна 4,26 Å, а для ОТК калия продольная постоянная — 4,33 Å, т.е. они хорошо совпадают. При этом разница в полной энергии для ОТК калия с  $C = 4,33 \text{ Å}$  и  $B = 4,26 \text{ Å}$  ничтожна, около 0,003 эВ.

Таблица 2. Оптимизированные параметры неэмпирических расчетов НТ

Структура	$R, \text{ Å}$	$d_1, \text{ Å}$	$d_2, \text{ Å}$
НТ(12,0)	4,700	1,419	1,417
НТ(12,0) + ОТК калия	4,705–4,901	1,413–1,423	1,446–1,448

Примечание.  $R$  — расстояние от оси НТ до атома углерода;  $d_1$  — длина связи С–С между ближайшими атомами углерода, параллельная оси НТ;  $d_2$  — длины иных связей.

Если свернуть графитовую плоскость в НТ (12,0), то структурные параметры будут следующие:  $R = 4,697 \text{ Å}$ ;  $d_1 = 1,42 \text{ Å}$ ;  $d_2 = 1,417 \text{ Å}$ . Сравнивая эти значения с данными, приведенными в табл. 2, видим, что диаметр идеальной НТ при оптимизации практически не меняется, как и длины связей  $d_1$  и  $d_2$ . Напомним, что при меньших поперечных размерах НТ релаксация структуры была существенной [10,17]. Картина становится совершенно иной в результате инкапсулирования в НТ (12,0) ОТК калия. НТ с внедренным ОТК сильно искажается, переставая быть цилиндрической, а именно становится гофрированной в поперечном сечении. При этом расстояния между атомами углерода и осью НТ в плоскости, перпендикулярной оси НТ, меняются в довольно широких пределах (см.

табл. 2). То же, хотя и в меньшей степени, относится к длинам связей  $d_1$  и  $d_2$  (табл. 2, строка 2). Наиболее радикально меняется расстояние между ближайшими атомами калия  $d_{\min}(\text{К–К})$ . Оно уменьшается в инкапсулированной НТ до 3,27 Å. Длина связи  $d_{\min}(\text{С–К})$  оказалась равной 2,79 Å. В НТ (6,0) и (8,0) аналогичные величины были соответственно 2,58 и 3,29 Å. Энергия связи на один атом калия

$$E = \frac{E^{NT+1DTC} - E^{NT} - E^{1DTC}}{N_K}$$

равна  $-0,33 \text{ эВ}$ , т.е. состояние связанное. Здесь  $E^{NT+1DTC}$  — энергия НТ, инкапсулированной ОТК калия;  $E^{NT}$  — энергия идеальной НТ;  $E^{1DTC}$  — энергия ОТК калия;  $N_K$  — количество атомов калия.

Согласно рис. 1,а, идеальная углеродная НТ «зигзаг» (12,0) представляет собой типичный полупроводник с прямой запрещенной щелью 0,16 эВ. Потолок валентной зоны, как и дно зоны проводимости, расположены в точке Г. Заметим, что в выбранных нами на рис. 1 энергетических пределах находится 4 зоны почти свободных электронов (NFE — nearly free electron) со значениями в точке Г снизу вверх: 2,94; 3,81 и 3,91 эВ (дважды вырожденная).

Зонная картина ОТК калия показывает (рис. 1,б), что две ветви, образованные 4S-электронами калия, пересекают уровень Ферми, из них верхняя двукратно вырождена, т.е. одномерный кристаллический калий, как уже отмечалось выше, является металлом.

Несколько основных черт определяют изменения зонной структуры НТ (12,0) при инкапсулировании ее ОТК калия (рис. 1,б). Во-первых, объект становится металлом с плотностью состояний на уровне Ферми

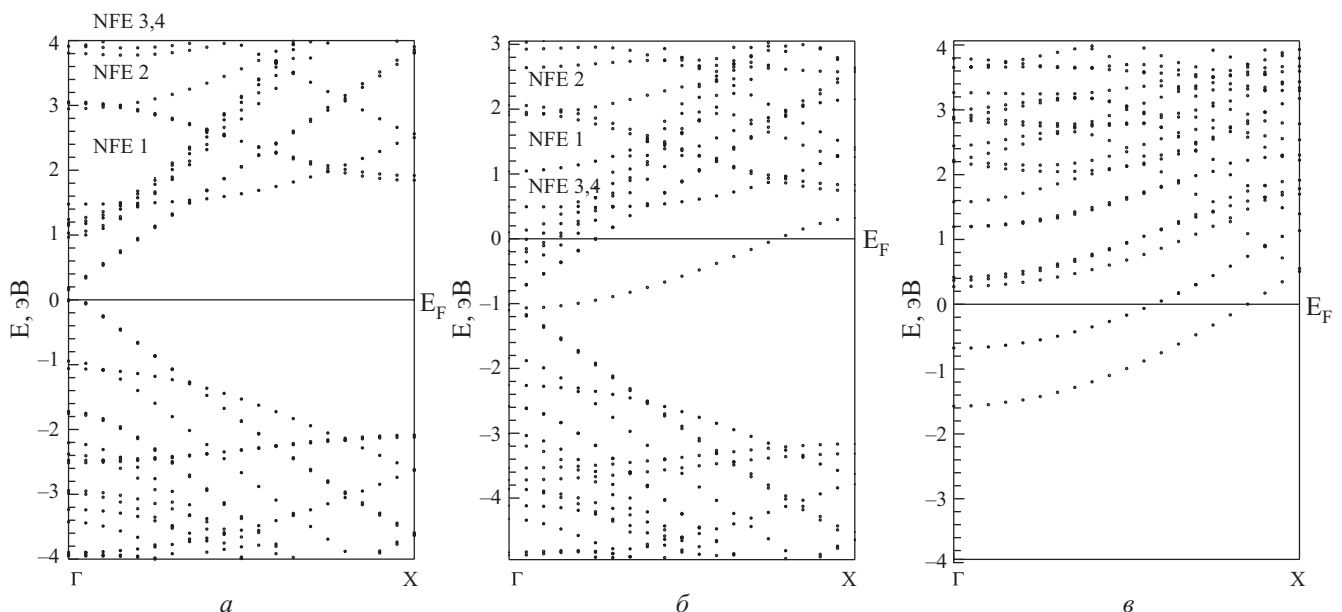


Рис. 1. Зонная структура: идеальная НТ (12,0) (а); НТ зигзаг (12,0), заполненная ОТК калия (б); ОТК калия (в).

6,73 сост./эВ. Во-вторых, происходит повышение уровня Ферми на 2,11 эВ за счет добавления электронов калия, как валентных, так и остовных. В-третьих, энергетические зоны, как валентные, так и зоны проводимости, опустились примерно на 1,1 эВ. В то же время их смещение не сводится только к параллельному переносу. Существует заметный разброс в сдвиге вниз зон, от 0,95 до 1,24 эВ. В-четвертых, самая нижняя зона, пересекающая уровень Ферми, обусловлена 4*S*-электронами калия, т.е. проводит не только нанотрубка, но и калиевая сердцевина. Правда, плотность состояний электронов калия на уровне Ферми составляет всего 0,50 сост./эВ. Напомним, что при заполнении углеродной нанотрубки (8,0) ЛЦ калия проводящей оказывается только поверхность самой трубки [17]. Заметим, что впервые утверждение о том, что инкапсулирование однослойной углеродной нанотрубки может приводить к появлению дополнительного канала проводимости (вдоль одномерной интеркалированной структуры) было сделано в работе [18], см. также обзор [19] для так называемых углеродных нанолитов. В-пятых, ветви NFE также понижаются: 1-я зона на 1,04 эВ, 2-я на 0,88 эВ, а 3-я и 4-я на 2,87 эВ. Их взаимное расположение меняется, но при этом ни одна из них не выходит на уровень Ферми. Поэтому в отличие от выводов авторов [14,20] можно предполагать, что при более плотном, чем ЛЦ, заполнении НТ металлом NFE-состояния не играют существенной роли в транспортных свойствах системы.

Расчет показывает, что при инкапсулировании НТ (12,0) ОТК калия на углеродную поверхность НТ переходит  $\sim 0,61e$  с 4*S*-оболочки атома калия. Распределение электронной плотности, приведенное на рис. 2, наглядно иллюстрирует этот процесс. Видно, что валентная плотность вокруг калия несколько смещена по направлению к стенкам НТ. В то же время вдоль оси НТ находится канал практически постоянной электронной плотности калия 0,04–0,05  $e/\text{Å}^3$ . Оценка заряда внутри канала в расчете на элементарную ячейку дает величину 0,43e. Возможно, этим и обеспечивается дополнительная проводимость.

Авторы статьи [4] увидели противоречие в своих результатах: сдвиг энергетических зон равен 0,5 эВ, а работа выхода электрона понизилась на величину значительно большую: 1,4 эВ (с 4,7 до 3,3 эВ). Учет неэквивалентности сдвига зон и изменения уровня Ферми легко объясняет различие величин, полученных в работе [4]. Изменение работы выхода электрона для случая, когда идеальная НТ является полупроводником, равно

$$\Delta\phi = E_f^{NT+DTC} - E_f^{NT} - E_g.$$

Например, для рассмотренной в этой работе НТ (12,0), инкапсулированной ОТК калия, изменение ра-

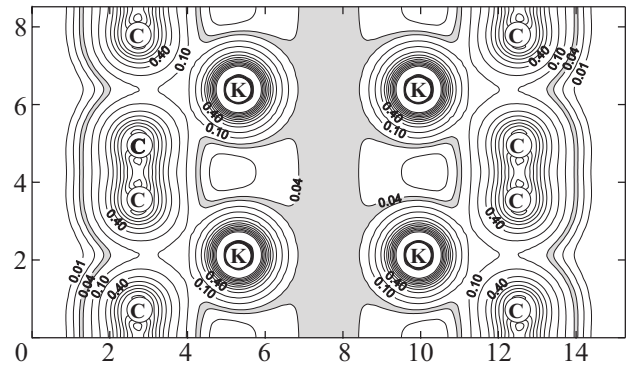


Рис. 2. Распределение электронной плотности в нанотрубке (12,0), заполненной ОТК калия. Вертикальный разрез. Электронная плотность в единицах  $e/\text{Å}^3$ .

боты выхода  $\Delta\phi = 1,95$  эВ, а для приведенного в [17] расчета углеродной НТ (8,0), инкапсулированной линейной цепочкой К, получим  $\Delta\phi = 1,12$  эВ. Углеродная НТ диаметром  $(10 \pm 1)$  Å и хиральностью (12,–1) либо (13,–1) исследовалась с помощью сканирующего туннельного микроскопа [21]. Она оказалась полупроводником с шириной запрещенной щели 0,80 эВ. Если остальные параметры оценить из приведенных нами расчетов, то изменение работы выхода для НТ диаметром около 10 Å составит  $\Delta\phi = 1,3$  эВ. Ясно, что эта грубая оценка отражает основные черты происходящих изменений.

### Выводы

1. При инкапсулировании углеродной НТ кристаллическими формами металлов существенно изменяются свойства и поперечные размеры НТ. Эти явления не могут быть описаны без проведения оптимизации структуры.
2. В случае одномерного кристаллического заполнения щелочным металлом углеродной НТ проводит не только нанотрубка, но и металлическая составляющая системы.
3. Сдвиг энергетических уровней обусловлен повышением уровня Ферми, но не сводится к нему. Эти величины имеют различные значения.
4. При заполнении углеродной НТ кристаллическими формами металла NFE-состояния не пересекают уровень Ферми и не должны играть существенной роли в транспортных свойствах системы.
5. Для идеальных НТ оптимизация их структуры не играет существенной роли при диаметрах НТ больших 10 Å. Заметим, что для НТ меньших размеров оптимизация приводит к существенному изменению структурных параметров трубок [10,17].

Нам удалось в целом объяснить все основные особенности экспериментальной работы [4]: увеличение

плотности состояний на уровне Ферми; величину работы выхода электрона; неполное перетекание заряда с 4S-оболочки калия на стенки углеродной НТ.

1. A. Loiseau, *Fullerene Sci. Technol.* **4**, 1263 (1996).
2. C. Guerret-Piecourt, *Nature* **372**, 761 (1994).
3. J.T. Ye, Z.M. Li, and Z.K. Tang, *Phys. Rev.* **B67**, 113404 (2003).
4. S. Suzuki, F. Maeda, Y. Watanabe, and T. Odino, *Phys. Rev.* **B67**, 115418 (2003).
5. A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, and R.E. Smalley, *Nature* **388**, 257 (1997).
6. H. Maki, S. Suzuki, T. Sato, and K. Ishibashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 2486 (2007).
7. F. Bogar, J.W. Mintmire, F. Bartha, T. Mexo, and C. Van Alsenoy, *Phys. Rev.* **B72**, 085452 (2005).
8. I. Cabria, J.W. Mintmire, and C.T. White, *Phys. Rev.* **B67**, 121406 (2003).
9. В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, *ФТВД* **17**, 58 (2007).
10. H.J. Liu and C.T. Chan, *Phys. Rev.* **B66**, 115416 (2002).
11. P. Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin, and S.B. Trickey, *Comp. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
12. J.P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
13. Y. Miyamoto, A. Rubio, X. Blase, L.M. Cohen, and S. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2993 (1995).
14. T. Miyake and S. Saito, *Phys. Rev.* **B65**, 165419 (2002).
15. G.-H. Jeong, R. Hatakeyama, T. Hirata, K. Tohji, K. Motomiya, T. Yaguchi, and Y. Kawazoe, *Chem. Commun. (Cambridge)* **2003**, 152 (2003).
16. Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, S. Yamamuro, K. Wakoh, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya, and Y. Nishina, *Chem. Phys. Lett.* **212**, 379 (1993).
17. В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю.Г. Пашкевич, *ФНТ* **35**, 183 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 137 (2009)].
18. S. Okada, S. Saito, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3835 (2001).
19. I.V. Krive, R.I. Shekhter, and M. Jonson, *Fiz. Nizk. Temp.* **32**, 1171 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 887 (2006)].
20. E.R. Margine and V.H. Crespi, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 196803 (2006).
21. L.C. Venema, V. Meunier, P. Lambin, and C. Dekker, *Phys. Rev.* **B61**, 2991 (2000).

### The electronic structure of carbon nanotube (12,0) encapsulated with crystalline potassium

V.G. Boutko, A.A. Gusev,  
T.N. Shevtsova, and Yu.G. Pashkevich

The band structure calculations of pure and crystalline potassium-encapsulated «zigzag» type (12,0) carbon nanotubes have been performed by the density functional theory approach. The calculations are carried out with taking into account the optimization of nanotubes parameters. It is shown that not only a nanotube surface, but a metallic core, as well is conductive unlike tubes encapsulated with a potassium linear chain.

PACS: 71.20.Tx Fullerenes and related materials: intercalation compounds;

**73.22.-f** Electronic structure of nanoscale materials: clusters, nanoparticles, nanotubes and nanocrystals.

Keywords: electronic structure, carbon nanotube, band structure, encapsulating of potassium, level of Fermi, one-dimensional tetragonal crystal.