

Изменения электронной структуры углеродной нанотрубки типа зигзаг (8, 0) при допировании ее калием

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

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины

ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

E-mail: pashkevi@kinetic.ac.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 5 мая 2008 г., после переработки 11 августа 2008 г.

Методами теории функционала плотности выполнены расчеты зонной структуры углеродной нанотрубки типа «зигзаг» (8, 0), как идеальной, так и заполненной калием. Расчеты проведены с учетом оптимизации параметров трубки. Показано, что характеристические длины связей при допировании претерпевают изменения, в результате которых спектры поглощения допированной и недопированной трубок существенно отличаются. При этом смена характера проводимости допированной трубки с полупроводникового на металлический в основном обусловлена сдвигом уровня Ферми. Показано, что частота радиальной моды спектра комбинационного рассеяния при допировании уменьшается.

Методами теорії функціонала щільності виконано розрахунки зонної структури вуглецевої нанотрубки типу «зигзаг» (8, 0), як ідеальної, так і заповненої калієм. Розрахунки проведено з урахуванням оптимізації параметрів трубки. Показано, що характеристичні довжини зв'язків при допуванні перетерплюють зміни, у результаті яких спектри поглинання допованої та недопованої трубок істотно відрізняються. При цьому зміна характеру провідності допованої трубки з напівпровідникового на металевий в основному обумовлена зсувом рівня Фермі. Показано, що частота радіальної моди спектра комбінаційного розсіювання при допуванні зменшується.

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

Ключевые слова: электронная структура, углеродная нанотрубка, зонная структура, допирование калием, уровень Ферми, оптическое поглощение.

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. Для допирования металлом обычно используются НТ с диаметром более 1 нм, но этот процесс возможен и в довольно узких НТ. Так, в работе [4] исследуются НТ минимального диаметра 4 Å, заполненные атомами лития.

Цель настоящей работы — изучить влияние допирования металлом на электронное строение углеродной НТ. Металл калий и углеродная НТ типа «зигзаг» (8, 0)

выбирались для примера из следующих соображений. Внедрение калия в НТ существенно меняет электронные характеристики объекта [5,6]. Зонные расчеты идеальной углеродной НТ (8, 0), как полуэмпирические [7], так и методом LDA [8], показывают, что данная НТ является полупроводником с запрещенной щелью равной соответственно 1,22 эВ [7] и 0,62 эВ [8]. Допирование НТ калием увеличивает проводимость в ней в 20–30 раз [5], поэтому существует большая вероятность, что заполненная калием НТ (8, 0) станет проводящей. Транспортные свойства пленок из трубок произвольного диаметра с инкапсулированным калием экспериментально исследованы в работе [9].

Расчеты электронных свойств НТ, допированных металлом, существенно усложняются, поскольку задача становится трехмерной, тогда как обычно НТ рассматриваются в одномерной модели [10,11].

В данной работе рассмотрим трехмерную модель. Вначале строится одна НТ заданной хиральности, 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 [12], где показано, что взаимодействие между углеродными НТ на таком расстоянии становится пренебрежимо малым. Двумерная решетка выбиралась квадратной в отличие от работ [12,13], в которых использована двумерная гексагональная решетка. Квадратная решетка в данных условиях позволяет получить более высокую симметрию построенного кристалла (пространственная группа $P4/mmm$, а при гексагональной решетке — $Stmm$), и это значительно сокращает время счета.

В элементарной ячейке (32 атома углерода) содержится один атом калия. Из соображений симметрии он находится в центре ячейки. Расстояние между ближайшими атомами калия равно $4,26 \text{ \AA}$. При таком подходе степень заполнения НТ атомами калия К/С примерно 0,03.

Электронная структура НТ рассчитана в рамках теории функционала плотности неэмпирическим методом линеаризованных присоединенных плоских волн, пакет WIEN2k [14]. Для обменно-корреляционного потенциала использовано обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzenhof [15]. Число разбиений при интегрировании по неприводимой части зоны Бриллюэна в расчетах выбиралось равным 90, 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.

Предварительно мы рассчитали в такой же схеме равновесное расстояние между атомами К в линейной цепочке и получили его равным $4,19 \text{ \AA}$, т.е. очень близко к $4,26 \text{ \AA}$. При этом цепочка калия оказывается проводящей. Зона $4s$ -состояний калия пересекает уровень Ферми. Заметим, что в кристаллическом К (объемноцентрированная решетка) при подобном расчете равновесное расстояние равно $4,54 \text{ \AA}$.

Если свернуть графитовую плоскость в НТ (8, 0), то структурные параметры будут следующие: $D = 6,26 \text{ \AA}$; $d_1 = 1,42 \text{ \AA}$; $d_2 = 1,41 \text{ \AA}$. Сравнивая эти значения с данными, приведенными в табл. 1, видим, что

диаметр НТ при оптимизации существенно увеличивается, как и длина связи d_2 . Допирование калием, естественно, приводит к еще большим значениям этих величин. Полная энергия в расчете на элементарную ячейку НТ, заполненной калием, на $1,66 \text{ эВ}$ ниже суммы энергий НТ и атомов калия отдельно, т.е. имеем, безусловно, связанное состояние.

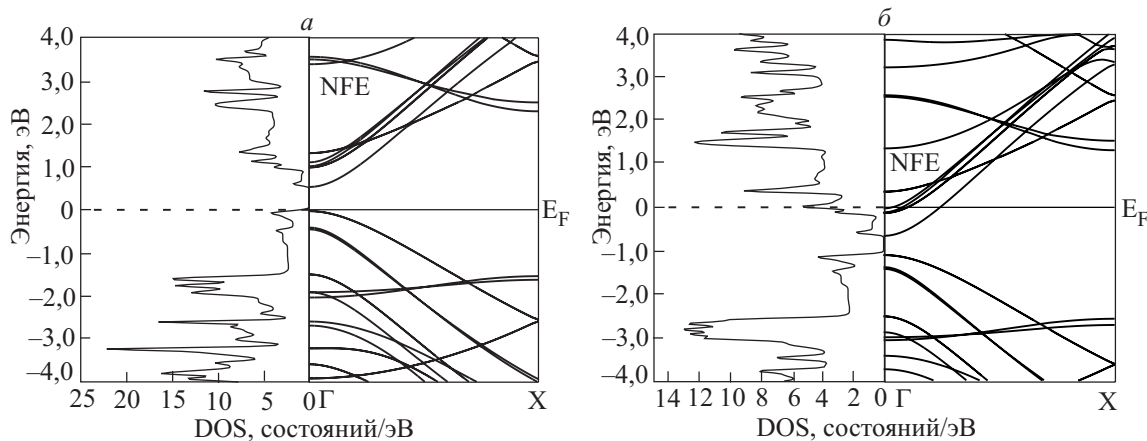
Таблица 1. Оптимизированные параметры неэмпирического расчета

(m, n)	$D, \text{ \AA}$	$d_1, \text{ \AA}$	$d_2, \text{ \AA}$	$F, \text{ эВ/\AA}$	$E, \text{ эВ}$
(8, 0)	6,387	1,416	1,436	0,029	0,28
(8, 0) с К	6,416	1,408	1,445	0,026	

Примечание. D — средний диаметр НТ; d_1 — длина связи С–С между ближайшими атомами углерода, параллельной оси НТ; d_2 — длины иных связей; F — максимальная сила, действующая на атом углерода в одном из направлений; E — когезивная энергия, приходящаяся на один атом углерода (отсчитывается относительно графена).

Согласно рис. 1,а, идеальная углеродная НТ «зигзаг» (8, 0) представляет собой типичный полупроводник с прямой запрещенной щелью равной $0,45 \text{ эВ}$. Потолок валентной зоны, как и дно зоны проводимости, расположены в точке Г. Наличие всего одного атома калия в элементарной ячейке приводит к существенным изменениям в зонной диаграмме и полной плотности состояний (рис. 1,б). Энергетические зоны, как валентные, так и проводимости, опустились примерно на $1,1 \text{ эВ}$. В то же время их взаимное смещение не сводится только к параллельному переносу. Объект становится металлом с плотностью состояний на уровне Ферми $5,19 \text{ состояний/эВ}$. Сдвиг энергетических зон хорошо виден и на графиках полной электронной плотности состояний (рис. 1). Фактически эти изменения связаны в основном с увеличением уровня Ферми на $1,57 \text{ эВ}$ за счет добавления электронов калия, как остовных, так и валентного, который с зоны $4s$ -состояний К переходит на зоны π^* -состояний углерода. Проинтегрировав плотность состояний на рис. 1,б от щели до уровня Ферми, получим заряд, перешедший от К на углеродную нанотрубку, равный $0,92e$. Рисунок 2 это наглядно демонстрирует. Плотность состояний калия в прифермиевской области ничтожно мала. Можно констатировать, что линейная цепочка К перестает быть проводящей, а проводящими становятся стенки нанотрубки.

Распределение электронной плотности, приведенное на рис. 3, позволяет проанализировать взаимодействие между металлом и окружением. Видно, что вокруг калия расположена область пониженной элек-



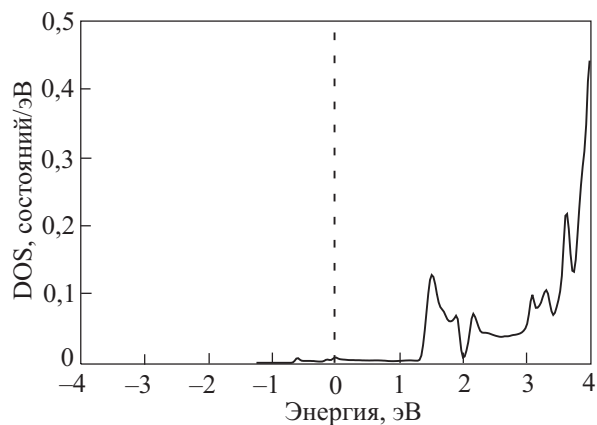
1. Полная плотность электронных состояний и зонная структура НТ зигзаг (8, 0): идеальной (а); заполненной калием (б).

тронной плотности (менее $0,05e/\text{Å}^3$). Между атомами калия находится область самой низкой в нанотрубке электронной плотности (менее $0,01e/\text{Å}^3$). То есть взаимодействие ионов калия между собой и с углеродной нанотрубкой электростатическое, и связь очень похожа на ионную. Проинтегрировав электронную плотность вокруг К вплоть до минимумов между ближайшими атомами, можно также получить заряд иона К. Такая оценка дает значение заряда $0,95e$, что очень близко к величине, полученной из плотности состояний.

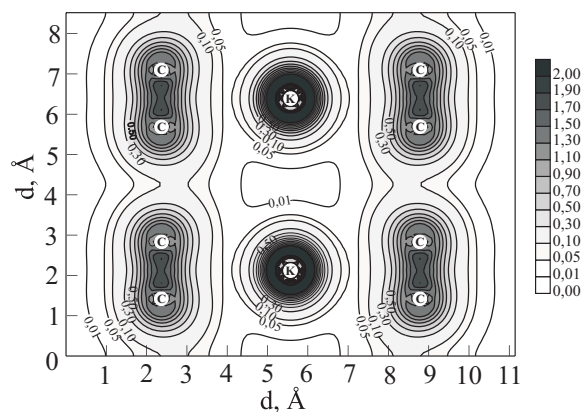
Электронное строение углеродных НТ типа зигзаг, допированных К, ранее изучалось как полуэмпирическими методами [16], так и из первых принципов [17,18]. Основные выводы этих исследований примерно одинаковы: при допировании происходит сдвиг уровня Ферми и в некоторых случаях возможен переход полупроводник–металл. Заметим, что зонный расчет неэмпирическими методами именно НТ (8, 0) не проводился, а в [17,18] приведены результаты для НТ (7, 0), (10, 0) и (12, 0). Кроме того, наш расчет имеет несколько существенных отличий от расчетов в работах [17,18]. Применяемый нами метод — полноэлектронный, а метод работ [17,18] — псевдопотенциаль-

ный. Поэтому в сдвиг уровня Ферми в нашем методе дают вклад как валентный, так и остоновые электроны калия. В псевдопотенциальных расчетах не проводилось оптимизации позиций атомов идеальной и допированной НТ. Вследствие этого зонная структура в [17,18], за исключением одной ветви, не менялась, а только рос уровень Ферми. Значительно различались и параметры расчетов. Например, при интегрировании по зоне Бриллюэна (ЗБ) выбиралось 2 точки в неприводимой ее части [17] или 6 точек во всей ЗБ [18]. Мы же брали 1000 точек в зоне Бриллюэна, что соответствует 90 точкам в неприводимой части зоны.

В работе [19] понижение уровня почти свободных электронов (NFE, см. рис. 1) при допировании объясняется наличием положительного заряда К, а не гибридизацией NFE с состояниями К, как считается в [17,18]. Однако предложенный в [19] «универсальный механизм» понижения уровня NFE, состоящий в сильном отклике этого состояния на возмущение, вносимое положительным зарядом (ионами К), как раз и состоит в смешивании NFE состояний с другими, имеющимися в системе, и, как показывают расчеты, в



2. Плотность электронных состояний калия в НТ, заполненной калием.



3. Распределение ЭП в нанотрубке (8, 0), заполненной калием. Вертикальный разрез. ЭП в $e/\text{Å}^3$.

первую очередь именно с *s*-состояниями К. Как следует из наших расчетов, имеется не одна зона NFE, и гибридизация незанятых электронных состояний калия с состояниями почти свободных электронов в трубках носит общий характер, при этом 4*s*-состояние смешивается с нижней NFE.

Проведя расчеты с увеличением и уменьшением радиуса НТ (равномерное смещение атомов углерода перпендикулярно оси трубки), можно найти частоты линий спектра комбинационного рассеяния радиальной дышащей моды ω_D [12]. Простая зависимость $\omega_D = \sqrt{2\Delta E/m\Delta r^2}$ дает возможность уже при двух значениях Δr получить нужный результат. Для идеальной НТ (8, 0) мы получили $\omega_D = 353\text{см}^{-1}$ и $\omega_D = 348\text{см}^{-1}$ для НТ, заполненной калием. Использование эмпирического выражения [20,21] $\omega_D = 223,75/D$ дает результаты близкие к нашим, соответственно 350 и 349 см^{-1} . Теоретические расчеты [22] также показывают понижение частоты дышащей моды при допировании НТ щелочными металлами, что согласуется и с экспериментальными данными [5,23].

Не только спектры комбинационного рассеяния, но и оптические спектры поглощения образцов [24] содержат информацию о структурных параметрах НТ. Для обоих случаев нами рассчитана мнимая часть диэлектрической функции ϵ_2 , которая пропорциональна оптическому поглощению. На рис. 4 показаны результаты, полученные нами в двух поляризациях: свет поляризован параллельно оси НТ и перпендикулярно.

Проанализируем вначале кривые на рис. 4,а. Энергетический сдвиг зон примерно на 1,1 эВ в целом оставляет картину межзонных переходов в направлении оси трубки без изменений, поскольку наименьшая разность энергий межзонных переходов равна 1,35 эВ. Наиболее существенное изменение претерпевают спектры поглощения допированной трубки в районе 1,5 эВ. Расчеты показывают, что изменение положения наиболее интенсивных пиков допированной и недопированной трубок обусловлено не изменением силы осциллятора, а непараллельным сдвигом зон. Отсутствие пика с энергией 2,7 эВ для допированной трубки объясняется тем, что зона проводимости, связанная с ним, при сдвиге опустилась ниже уровня Ферми.

Обратимся к рис. 4,б. Энергетические зоны в направлениях, перпендикулярных оси трубки, практически параллельны. При сдвиге несколько зон оказываются вблизи уровня Ферми по обе стороны. Именно переходами между ними и объясняется появление полос поглощения в спектре ниже 1 эВ в допированной трубке. Небольшие сдвиги пиков выше 1 эВ имеют место из-за непараллельного переноса энергетических зон.

Из приведенного выше можно сделать следующие выводы.

1. Неэмпирические расчеты показывают, что идеальная углеродная НТ (8, 0) типа «зигзаг» является полупроводником с прямой запрещенной щелью равной 0,45 эВ.

2. Допирование углеродной НТ (8, 0) атомами калия до степени заполнения 0,03 вызывает ее переход в металлическое состояние. При этом основным изменением в электронной структуре оказывается сдвиг энергетических зон, обусловленный повышением уровня Ферми.

3. Допирование существенно влияет на спектры поглощения. Изменения особенно значительны, когда свет поляризован перпендикулярно оси НТ.

4. Частота радиальной моды спектра комбинационного рассеяния света понижается при переходе от идеальной НТ к допированной калием.

Отметим, что изменения спектра поглощения для света, поляризованного вдоль оси трубки, а также понижение частоты радиальной моды обусловлены изменением характеристических длин связей, возникающих при допировании. Эти эффекты не могут быть получены в расчетах, в которых не проводится оптимизация параметров трубки.

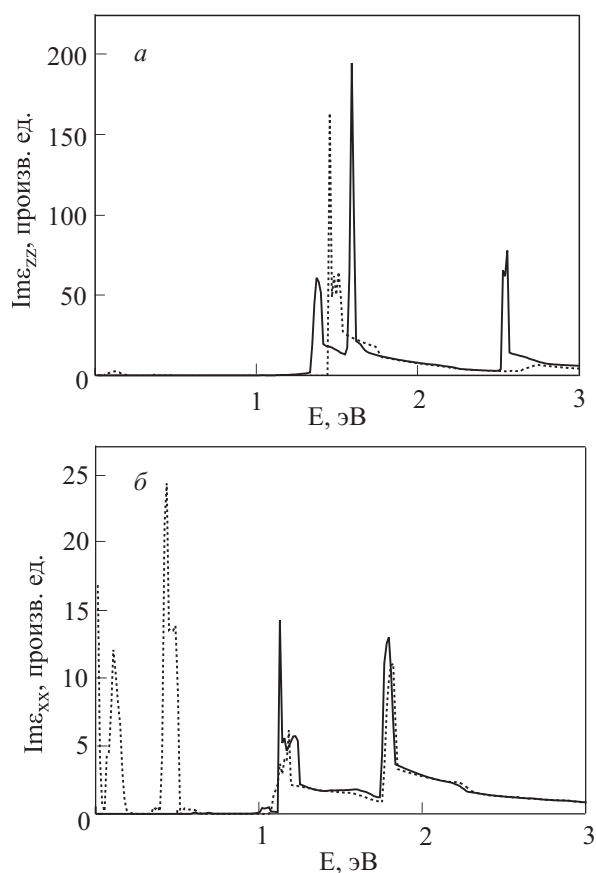


Рис. 4. Мнимая часть тензора диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\alpha\beta}$. Сплошная линия соответствует идеальной НТ (8, 0), пунктирная – НТ (8, 0), заполненной калием. Свет поляризован параллельно оси НТ (а) и перпендикулярно (б).

1. A.B. Елецкий, *УФН* **170**, 113 (2000).
2. A. Loiseau, *Fullerene Sci. Technol.* **4**, 1263 (1996).
3. C. Guerret-Piecourt, *Nature* **372**, 761 (1994).
4. J.T. Ye, Z.M. Li, and Z.K. Tang, *Phys. Rev.* **B67**, 113404 (2003).
5. A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, and R.E. Smalley, *Nature* **388**, 257 (1997).
6. S. Suzuki, F. Maeda, Y. Watanabe, and T. Odino, *Phys. Rev.* **B67**, 115418 (2003).
7. N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
8. X. Blasé, L.X. Benedict, E.L. Shirley, and S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1878 (1994).
9. H. Maki, S. Suzuki, T. Sato, and K. Ishibashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 2486 (2007).
10. F. Bogar, J.W. Mintmire, F. Bartha, T. Mexo, and C. Van Alsenoy, *Phys. Rev.* **B72**, 085452 (2005).
11. I. Cabria, J.W. Mintmire, and C.T. White, *Phys. Rev.* **B67**, 121406 (2003).
12. В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, *ФТВД* **17**, 58 (2007).
13. H.J. Liu and C.T. Chan, *Phys. Rev.* **B66**, 115416 (2002).
14. P. Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin, and S.B. Trickey, *Comp. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
15. J.P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
16. И.В. Запороцкова, Н.Г. Лебедев, Л.А. Чернозатонский, *ФТТ* **46**, 1137 (2004).
17. Y. Miyamoto, A. Rubio, X. Blase, L.M. Cohen, and S. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2993 (1995).
18. T. Miyake and S. Saito, *Phys. Rev.* **B65**, 165419 (2002).
19. E.R. Margine and V.H. Crespi, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 196803 (2006).
20. A.M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Science* **275**, 187 (1997).
21. R. Saito, T. Kakeya, T. Kimura, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev.* **B57**, 4145 (1998).
22. B. Akdim, X. Duad, D.A. Shiffler, and R. Pachter, *Phys. Rev.* **B72**, 121402(R) (2005).
23. N. Bendiab, A. Righi, E. Anglaret, J.L. Sauvajol, L. Ducleux, and T. Břguin, *Chem. Phys. Lett.* **339**, 305 (2001).
24. O. Jost, A.A. Gorbunov, W. Pompe, T. Pichler, R. Friedlekin, M. Knupfer, M. Reibold, H.-D. Bauer, L. Dunsch, H.S. Golden, and J. Fink, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2217 (1999).

Modification of the electronic structure of carbon «zigzag» (8, 0) type nanotube doped with potassium

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

The band structure of pure and potassium-doped «zigzag» type (8, 0) carbon nanotubes has been calculated by the density functional theory approach. The calculations are carried out with taking into account the optimization of nanotube parameters. It is shown that under doping the characteristic bond lengths undergo the changes which result in substantially different a absorption spectra of doped and pure tubes. The change of conductivity type from semiconducting to metallic ones for doped tubes is mainly caused by the Fermi level shift. It is shown that the frequency of the radial phonon mode of the Raman spectrum decreases on doping.

PACS: 71.20.Tx Fullerenes and related materials: intercalation compounds;
73.22.-f Electronic structure of nanoscale materials: clusters, nanoparticles, nanotubes and nanocrystals;
78.67.Ch Optical properties of nanotubes.

Keywords: electronic structure, carbon nanotube, band structure, level of Fermi, doping by potassium, optical absorption.