

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ЗАПОЛНЕННЫХ ЛИТИЕМ И НАТРИЕМ

С.А. Созыкин

Уникальные свойства углеродных нанотрубок (УНТ) создают возможность их применения в целом ряде областей: механическое упрочнение композиционных материалов [1], создание элементов микроэлектронных устройств [2–4], в качестве сенсоров и другие. Одной из причин необходимости развития технологий создания элементов микроэлектроники на основе УНТ является очевидный предел, к которому на современном этапе развития подходит процесс совершенствования производства микросхем. Этот предел обусловлен сложностью дальнейшего уменьшения технологических норм, возникающей из-за существенного изменения свойств традиционно используемых материалов в нанометровом диапазоне: металлические проводники оказываются не в состоянии выдерживать необходимые

плотности тока, а при закрытом положении транзистора токами утечки уже нельзя пренебрегать.

На сегодняшний день известно, что на основе углеродных нанотрубок можно создавать как транзисторы [2, 3], так и «металлические» соединения в микросхемах [4]. Известно также, что электрические свойства нанотрубок можно изменять, варьируя заполнением внутренней полости различными элементами [5, 6]. Эта возможность позволит корректировать свойства УНТ для получения необходимых в конкретном устройстве. Наибольшего эффекта можно ожидать при заполнении нанотрубок щелочными металлами, так как они обеспечивают существенный перенос электронной плотности на нанотрубку. К сожалению, даже для этих перспективных систем сведения о величине эффекта фрагментарны. В частности, не ясно как зависят электрические свойства УНТ от концентрации внедренных атомов в особенности в ситуациях, когда концентрация достаточно велика, чтобы стало возможным образование протяженных интеркалированных структур – кластеров или нанопроволок. В связи с этим целесообразным является систематическое теоретическое исследование свойств заполненных однослойных углеродных нанотрубок. В данной работе для этой цели используются *ab initio* методы квантовой химии, с помощью которых рассчитывается равновесная структура и плотность электронных состояний (DOS) УНТ при различной концентрации атомов натрия и лития внутри полости.

При моделировании желательнее рассмотреть ситуацию, в которой, с одной стороны, внедряемый атом не слишком ограничен в своих положениях стенками трубки, а с другой – число атомов (N) в модели не должно быть слишком большим для принятого способа расчетов. В этом случае при $N \sim 100$ оптимальными являются нанотрубки диаметром порядка 0,9 нм. Примером таких структур являются кресловидные нанотрубки типа (7,7), которые обладают металлической проводимостью, и зигзаговидные УНТ (11,0), обладающие полупроводниковым типом проводимости. В этих случаях моделируемый фрагмент трубки будет иметь длину около 1 нм, что соответствует 112 и 132 атомам угле-

рода в расчетной ячейке для нанотрубок (7,7) и (11,0) соответственно (рис. 1). Радиус полости такой нанотрубки обеспечивает возможность существования нескольких метастабильных положений атомов лития и натрия относительно оси УНТ, а сравнительно большая длина элементарной ячейки позволяет изучить

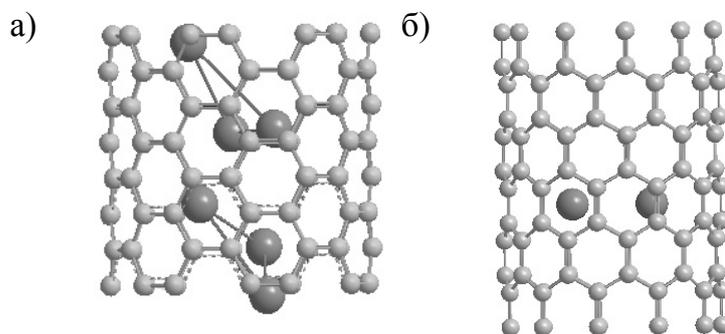


Рис. 1. Структура фрагмента нанотрубки (7,7) содержащего 6 (а) атомов натрия и фрагмента нанотрубки (11,0), содержащего 2 атома натрия (б)

влияние малых концентраций внедренных атомов. Периодические граничные условия накладывались таким образом, чтобы свести к минимуму взаимодействие «бесконечно длинных» нанотрубок между собой.

Для моделирования свойств углеродной нанотрубки, содержащей внедренные атомы, был выбран квантово-химический пакет Siesta [7], основанный на теории функционала электронной плотности. Использовался обменно-корреляционный функционал PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) и дубль-зета базис с добавлением поляризационных функций (DZP). В пакете Siesta используется формализм псевдопотенциала для уменьшения вычислительной сложности задачи. В работе применялись псевдопотенциалы, полученные с использованием PBE-функционала по методике Н. Труллиера и Ж.Л. Мартинса [8]. Валентные конфигурации для атомов углерода, лития и натрия выбирались как $2s^2 2p^2 3d^0 4f^0$, $2s^1 2p^0 2d^0$ и $3s^1 3p^0 3d^0$ соответственно.

Для проверки адекватности выбранного метода были рассчитаны электронные структуры полых УНТ (7,7) и (11,0). Как известно, DOS металлических нанотрубок в окрестности уровня Ферми ($DOS(E_F)$) многократно уменьшается (в нашей работе с 7,75 на ближайших пиках до 1,25 состояний/эВ на E_F). Разность энергий между первыми пиками (слева и справа от уровня Ферми) может быть измерена экспериментально. По данным [9] она равна 2,43 эВ, а в нашей работе ее величина составила 2,15 эВ. В отсутствие внедренных атомов ширина запрещенной зоны УНТ (11,0) составляет 0,5 эВ. По данным работы [10], выполненной в рамках приближения локальной электронной плотности (LDA), эта величина оценивается в 0,7 эВ.

Расчеты показали, что внедрение атомов щелочных металлов приводит к переносу заряда на стенку нанотрубки (рис. 2) и смещению уровня Ферми в область с большей плотностью электронных состояний (рис. 3). При этом энергетическая щель в DOS нанотрубки (11,0) исчезает. Интересно, что в случае, когда внедряется более 7 атомов в рассматриваемый элемент нанотрубки, DOS на уровне Ферми практически не зависит от того, какой хиральностью обладает УНТ и какой атом в нее внедряется. Отметим также, что величина заряда, перенесенного на УНТ, в расчете на один внедренный атом оказывается самой большой для первых внедренных атомов, составляя 0,67 и 0,82 за-

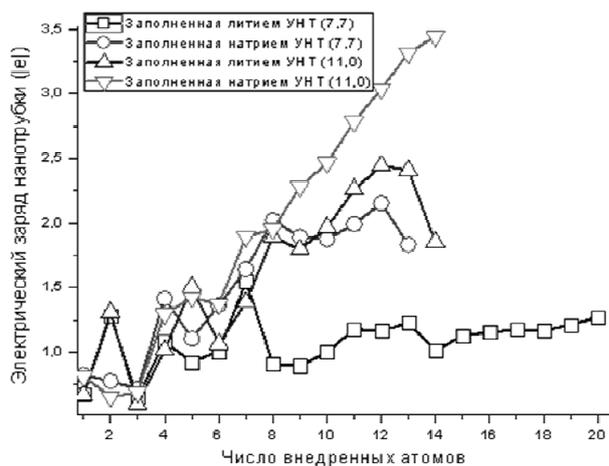


Рис. 2. Зависимость величины перенесенного на стенку нанотрубки заряда как функция концентрации внедренных атомов щелочных металлов (атомов/элементарную ячейку)

ряда электрона ($|e|$) для атомов Li и Na соответственно независимо от вида трубки. Полный избыточный заряд стенки нанотрубки во всех рассмотренных случаях не превышал $3,5 |e|$.

Анализ атомной структуры кластеров лития и натрия, формирующихся во внутренней полости УНТ, позволяет заключить, что при малых концентрациях энергетически наиболее выгодными оказываются конфигурации, когда большая часть атомов щелочного металла располагается возле стенки нанотрубки.

При больших концентрациях атомы лития начинают формировать цепочки на оси нанотрубки. Такие цепочки не возникают, однако, при внедрении атомов натрия из-за большого их размера.

Таким образом, в настоящей работе на примере УНТ (7,7) и (11,0) прослежено изменение их электронных и атомных свойств по мере заполнения полости атомами щелочного металла. Проведенные расчеты показывают, что поведение плотности электронных состояний системы на уровне Ферми, $DOS(E_F)$, при малых концентрациях внедряемых атомов существенно зависит от типа электронной структуры исходной поллой нанотрубки: в трубках с металлическим типом проводимости ((7,7)) $DOS(E_F)$ гораздо меньше, чем в трубках полупроводникового типа ((11,0)). При повышении концентрации внедренных атомов $DOS(E_F)$ практически не зависит от вида щелочного металла (литий или натрий) и изначального типа проводимости нанотрубки.

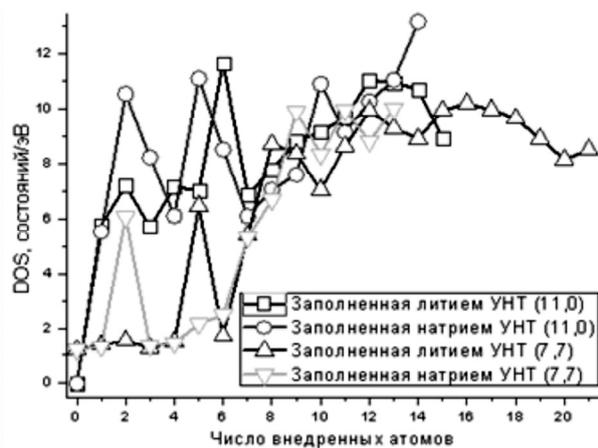


Рис. 3. Плотность состояний на уровне Ферми нанотрубок, содержащих различное количество атомов щелочных металлов в элементарной ячейке

Библиографический список

1. Singh, V. Chromium carbide–cnt nanocomposites with enhanced mechanical properties / V. Singh, R. Diaz, K. Balani, A. Agarwal, S. Seal // *Acta materialia*. – 2009. – 57. – С. 335–344.
2. Louarn, A. L. Intrinsic current gain cutoff frequency of 30 GHz with carbon nanotube transistors/ A. Le Louarn, F. Kapche, J.-M. Bethoux, H. Happy, G. Dambrine, V. Derycke, P. Chenevier, N. Izard, M. F. Goffman, J.-P. Bourgoïn // *Applied physics letters*. – 2007. – 90. – С. 233108
3. Appenzeller, J. Carbon nanotubes for high-performance electronics – progress and prospect / J. Appenzeller // *Proceedings of the IEEE*. – 2008. – 96. – С. 201–211.

4. Воробьева, А.И. Электродные системы к углеродным нанотрубкам и методы их изготовления / А.И. Воробьева // Успехи физических наук. – 2009. – 179. – С. 243–253.

5. Ivanovskaya, V.V. 3d-metal nanowires and clusters inside carbon nanotubes: structural, electronic, and magnetic properties/ V.V. Ivanovskaya, C. Kohler, G. Seifert // Physical review B. – 2007. – 75. – С. 075410.

6. Yu, H. Y. Electrical evidence for the encapsulation of C60 inside a carbon nanotube: random telegraph signal and hysteric current–voltage characteristics/ H. Y. Yu, D.S. Lee, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, and Y.W. Park // Physical review B. – 2008. – 78. – С. 155415.

7. Soler, J.M. The SIESTA for ab-initio order-N materials simulations / J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale et al. // J. Phys: Condens. Matt. – 2002. – 14. – С. 2745–2779.

8. Troullier, N. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations/ N. Troullier, J. L. Martins // Physical review B. – 1991. – 43. – С. 1993–2006.

9. Fantini, C. Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant Raman spectroscopy: environment and temperature effects / C. Fantini, A. Jorio, M. Souza et al. // Physical review letters. – 2004. – 93. – С. 147–406.

10. Akai, Y. Electronic structure, energetics and geometric structure of carbon nanotubes: a density-functional study / Y. Akai, S. Saito // Physica E. – 2005. – 29. – С. 555–559.