

На правах рукописи

СОЗЫКИН Сергей Анатольевич

**Неэмпирическое моделирование свойств  
эндо- и экзоэдральных комплексов углеродных  
нанотрубок**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Челябинск – 2013

Работа выполнена на кафедре общей и теоретической физики ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ).

Научный руководитель – Бескачко Валерий Петрович –  
доктор физико-математических наук, доцент,  
заведующий кафедрой «Общей и теоретической физики» ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ)

Официальные оппоненты: Песин Леонид Абрамович –  
доктор физико-математических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет», профессор  
кафедры общей и теоретической физики;  
Майер Александр Евгеньевич –  
кандидат физико-математических наук,  
ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет», зав. кафедрой общей и  
прикладной физики.

Ведущая организация – Институт металлургии Уральского  
отделения РАН.

Защита состоится «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г., в \_\_\_\_\_ часов, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ), расположенном по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ауд. 100\_, факс: +7 315 267 91 23, e-mail: ssozykin@physics.susu.ac.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ).

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г.

Отзывы и замечания по автореферату, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор технических наук

Роцин А. В.

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы

Углеродные нанотрубки (УНТ) – протяженные каркасные структуры из атомов углерода – активно изучаются с момента их открытия (Иджима, 1991 г. [1]) из-за уникальных механических и электрических свойств. Вместе с малыми, микроскопическими, размерами в одном измерении ( $\sim 10$  нм) и большими, макроскопическими, – в другом (до  $\sim 10$  см) такой комплекс свойств оказался весьма привлекательным для разнообразных приложений в материаловедении, микроэлектронике и приборостроении.

Истекшие 20 лет показали, однако, что промышленное освоение (коммерциализация) потенциальных возможностей нанотехнологии идет гораздо медленнее, чем ожидалось, по ряду причин, как технического, так и фундаментального планов [2]. К первым относится, например, отсутствие эффективных средств для манипуляций с наночастицами и их ансамблями. Причины второго рода связаны с тем, что уникальные свойства наночастиц нельзя реализовать иначе, как во взаимодействии с другими телами. Фундаментальная проблема заключается в том, чтобы понять, как изменяются свойства микроскопической системы (например, УНТ), когда она взаимодействует с другой системой того же, меньшего или большего масштаба. Возможности экспериментального изучения поставленных вопросов сейчас весьма ограничены. Выходом является использование расчетных методов и в первую очередь – тех методов компьютерного моделирования, которые пригодны для описания микроскопических систем, то есть, квантовомеханических.

Сказанное выше объясняет, почему в последнее время все большее внимание уделяется изучению их комплексов с различными атомными и молекулярными структурами. В частности, известны исследования комплексов УНТ с атомами разной химической природы, адсорбированными на внешней или внутренней поверхности трубки, молекулами – от простейших [3] до сложных органических и даже биологических молекул [4]. Спектр изучаемых свойств определяется спектром предполагаемых приложений УНТ и столь же разнообразен. По этой, видимо, причине имеющиеся сейчас данные о строении и свойствах комплексов довольно фрагментарны, даже для простейших ком-

плексов, составленных из УНТ и атомов с ярко выраженными донорными или акцепторными свойствами. Обычно эти данные касаются комплексов, содержащих одиночные атомы-адсорбаты или, наоборот, содержащих предельное их количество, допустимое по геометрическим или химическим соображениям. О том, что происходит с нанотрубкой при последовательном заполнении ее поверхности инородными атомами, неизвестно практически ничего, хотя в природе заселение поверхности происходит именно последовательным образом – за счет капиллярных сил, диффузии из раствора или газовой фазы. Кроме того, эти данные относятся, как правило, к атомной и электронной структуре комплексов, но не к тем свойствам, которые и создают интерес к УНТ – в первую очередь, к механическим и электрическим.

Сказанное выше определяет актуальность представленной работы, целью которой является изучение методами первопринципного моделирования строения, механических и электрических свойств комплексов, образующихся при последовательном заполнении поверхностей УНТ инородными атомами. В качестве таковых рассмотрены атомы с выраженными свойствами доноров или акцепторов электронов – атомы щелочных металлов и халькогенов.

Для достижения поставленных целей необходимо решить следующие задачи.

1. Разработать методики моделирования УНТ, взаимодействующих с окружением, подвергнутых деформациям и внешним электрическим полям.
2. Создать инструменты эффективной подготовки исходных данных для моделирования и интерпретации его результатов.
3. Оценить параметры первопринципного моделирования, обеспечивающие надежность получаемых результатов с одной стороны и приемлемое время выполнения расчетов – с другой стороны.
4. Выполнить численные эксперименты по определению механических и электрических свойств комплексов УНТ и влияние на них концентрации адсорбированных атомов.
5. Рассчитать атомную и электронную структуру эндо- и экзоэдральных комплексов УНТ с атомами донорами и акцепторами электронов.

Научная новизна работы сформулирована в виде следующих положений, которые выносятся на защиту:

1. При последовательном заполнении полости УНТ смена структурных состояний атомов щелочных металлов происходит в несколько этапов: изолированные атомы – изолированные кластеры – протяженные кластеры – плотноупакованные структуры.
2. В структурообразовании эндоэдральных комплексов имеют место две основные тенденции: 1) преимущественное расположение атомов щелочных металлов вблизи стенки УНТ, доминирующее на первом этапе, 2) расположение друг относительно друга на расстояниях, близких к таковым в конденсированных фазах или свободных кластерах, преобладающее на заключительных этапах заполнения нанотрубки.
3. При переходе от первого этапа ко второму резко изменяется характер распределения зарядовой плотности в комплексе: если на первом этапе от атомов-доноров к стенке трубки переносится (в расчете на атом адсорбата) заряд, почти равный заряду электрона, то на втором и всех следующих этапах его величина в три-четыре раза меньше, что свидетельствует об образовании внутрикластерных связей.
4. При большой концентрации атомов щелочных металлов, внедренных в полость УНТ, плотность электронных состояний на уровне Ферми не зависит от типа проводимости трубки.
5. Внедрение атомов в полость УНТ с полупроводниковой проводимостью приводит к исчезновению запрещенной щели в ее энергетическом спектре, а при адсорбции атомов халькогена на металлической УНТ тип проводимости может смениться на полупроводниковый.

**Практическая ценность** диссертационной работы состоит в следующем:

1. Созданы инструменты, повышающие эффективность массивных вычислений при первопринципном моделировании наносистем, и отработана методика моделирования механических, электронных и электрических свойств эндо- и экзоэдральных комплексов углеродных нанотрубок.
2. Информация о поведении механических и электрических свойств УНТ при низких концентрациях адсорбированных атомов полезна для определения глубины очистки перспективных для приложений ансамблей УНТ.

3. Данные о структурных состояниях инкапсулированных атомов представляют непосредственный интерес при проектировании Li-ионных аккумуляторов нового поколения, указывая основные этапы обратимого заполнения полости УНТ атомами Li.

### **Апробация работы**

Работа обсуждалась на десятом израильско-российском семинаре «Оптимизация состава, структуры и свойств металлов, оксидов, композитов, нано- и аморфных материалов» (Израиль, Иерусалим, 2011 г.), 11-й всероссийской конференции с международным участием «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2012 г.), XIII международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Новороссийск, 2011 г.), международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2010 г.), двух Международных зимних школах физиков-теоретиков «Коуровка-2010» (Новоуральск, 2010 г.) и «Коуровка-2012» (Новоуральск, 2012 г.), трех всероссийских конференциях Структура и динамика молекулярных систем «Яльчик-2010» (Йошкар-Ола, 2010 г.), «Яльчик-2011» (Казань, 2011 г.) и «Яльчик-2012» (Йошкар-Ола, 2012), двух всероссийских конференциях по наноматериалам «НАНО-2009» (Екатеринбург, 2009 г.) и «НАНО-2011» (Москва, 2011 г.), шестнадцатой всероссийской конференции студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ-16» (Волгоград, 2010 г.), девятой международной конференции-семинаре «Высокопроизводительные параллельные вычисления на кластерных системах» (Владимир, 2009 г.), двух российских конференциях «Строение и свойства металлический и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2008 г.; Екатеринбург, 2011 г.).

Часть разделов данной работы были выполнены в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009- 2013 гг. (ГК № 14.740.11.1420 от 02 ноября 2011 г.), государственного задания 2.4229.2011.

### **Публикации**

Материалы диссертации опубликованы в 22 печатных работах, включая 5 статей в журналах из списка ВАК.

## Личный вклад автора

В основу диссертации положены результаты научных исследований, полученные автором в период с 2008 г. по 2012 г. Работа выполнена в Южно-Уральском государственном университете на физическом факультете на кафедре общей и теоретической физики. В получении всех представленных в диссертации результатов автор принимал непосредственное участие. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим.

## Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, библиографии и 3 приложений. Общий объем диссертации 158 страниц, из них 138 страниц текста, включая 34 рисунка. Библиография включает 127 наименований на 16 страницах.

## Содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения, кратко изложено содержание диссертации.

**В первой главе** приведен обзор публикаций, посвященных теоретическому и экспериментальному исследованию углеродных нанотрубок. В ней описываются геометрические принципы строения УНТ, приводятся данные о механических и электрических свойствах индивидуальных трубок. Отмечается противоречивость в количественных оценках свойств, полученных как опытным, так и расчетным путем, связанная с трудностями выполнения экспериментов с одной стороны и с использованием недостаточно надежных теоретических моделей – с другой стороны. Особое внимание уделяется анализу имеющихся сведений о строении и свойствах эндо- и экзоэдральных комплексов УНТ с инородными атомно-молекулярными системами. Делается вывод, что обилие имеющихся здесь исследований связано, скорее, с разнообразием рассмотренных в них объектов, чем с систематическим описанием поведения УНТ, взаимодействующих со своим окружением. В заключение формулируются цель и задачи диссертации.

**Во второй главе** описаны инструменты и методики моделирования, применявшиеся при выполнении диссертационного исследования. Обсуждается технология выполнения расчетов и сложности в обмене информацией между расчетными модулями, возникающие, когда на разных этапах моделирования используются универсальные программные продукты. Для повышения эффективности расчетов предлагается прикладная программа NanoView – «Пре- и постпроцессор для моделирования свободных и деформированных нанотрубок с помощью пакетов Firefly и Siesta». В связи с громоздкостью первопринципного моделирования изучаются вопросы, связанные с масштабируемостью указанных пакетов на кластерах СКИФ-Урал и СКИФ-Аврора ЮУрГУ (12,2 и 100 Тфлопс), где было выполнено большинство расчетов. В тестовых расчетах определены показатели выполнения программ в параллельном режиме – ускорение и эффективность. Эти показатели использовались для определения параметров изучаемых моделей УНТ. Сопоставляя имеющиеся вычислительные и временные ресурсы с требованием реалистичности модели, было решено рассматривать углеродные нанотрубки диаметром около 1 нм (на примере УНТ (7,7) и (11,0)) и длиной 1 – 1,5 нм. При расчете механических свойств УНТ использовались соотношения классической теории упругости. Достоверность оценки электронных свойств (плотности электронных состояний и электрической проводимости) существенно зависит от ряда параметров моделирования, таких как количество точек обратного пространства и качество базисного набора. В работе обоснован выбор наиболее значимых параметров расчета этой группы свойств.

**В третьей главе** изучаются строение и механические свойства эндо- и экзоэдральных комплексов УНТ с атомами щелочных металлов (литий и натрий) и халькогенов (сера и селен) при малом их содержании ( $\sim 1$  ат.%). Экзоэдральный комплекс углеродной нанотрубки и атома X будем обозначать  $X+УНТ$ , а эндоэдральный комплекс –  $X@УНТ$ .

**В параграфе 3.1** строение комплексов УНТ с одиночными атомами упомянутых элементов рассматривается на примере трубки (7,7) в рамках модели молекулярного кластера. Расчеты выполнялись с помощью пакета Firefly с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP и базисного набора 6-31G. Для атомов ЩМ рассчитаны зависимости полной



энергии комплекса от расстояния этих атомов до стенки УНТ. С их помощью определены энергетически наиболее выгодные положения атомов внутри и снаружи трубки (таблица 1). Поскольку в предварительных расчетах выяснилось, что присутствие атомов ЩМ в окрестности стенки не приводит к заметным изменениям в ее геометрии, то энергетические профили для этих атомов были найдены при фиксированной конфигурации атомов углерода – оптимальной конфигурации пустой трубки. Для атомов халькогенов ситуация оказалась иной: когда эти атомы располагаются вблизи трубки, в их окрестности трубка заметно деформируется - ближайшие связи С–С удлиняются. Кроме того, в положении равновесия атомы ЩМ располагаются над центром гексагона углеродного каркаса, а атомы халькогенов – над средней связью С–С, свидетельствуя о различном характере связи. Об этом же свидетельствует и величина электрического заряда, перенесенного к стенке трубки от атома адсорбата (см. таблицу 1), оцененная по методу Бейдера [5]. Для ЩМ она близка к заряду электрона, а для атомов халькогенов – в пять и более раз меньше по абсолютной величине. Кроме того, анализ распределения зарядовой плотности указывает на существенное взаимодействие атома ЩМ с ближайшими к нему атомами углерода: с двумя, если атом ЩМ находится внутри трубки, и четырьмя, если он находится снаружи. Заметим, что неэквивалентность расстояний ЩМ-С обусловлена кривизной поверхности трубки. Зарядовая плотность в критических точках этих связей составляет для Li  $0,015 (e/a_0^3)$  – в 20 раз меньше, чем в критической точке связи С–С. Тот же анализ для атомов халькогенов обнаруживает связи с двумя атомами углерода, в критических точках которых плотность заряда составляет около  $0,1 (e/a_0^3)$ , если атом халькогена находится снаружи трубки, и в 3-5 раз меньше, если такой атом находится внутри нее.

**В параграфе 3.2** приведены результаты исследования механических характеристик комплексов в той же модели молекулярного кластера. Результаты расчетов представлены в таблице 2. Для чистой нанотрубки полученное значение модуля Юнга ( $E$ ) хорошо согласуется с литературными данными, полученными как теоретическим [6], так и опытным путем [7]. Для модуля сдвига ( $G$ ) экспериментальные данные отсутствуют, но полученное значение согласуется с теоретическими предсказаниями других авторов. Для предела

Таблица 1

Равновесные расстояния (нм) до стенки нанотрубки (7,7) атомов, адсорбированных на внутренней ( $d_{in}$ ) и внешней поверхности ( $d_{out}$ ), и заряды  $Q_{in}$  и  $Q_{out}$  (в единицах заряда электрона), перенесенные от этих атомов на трубку

	Li	Na	S	Se
$d_{in}$	0,20	0,25	0,28	0,25
$d_{out}$	0,19	0,23	0,20	0,21
$Q_{in}$	0,94	0,94	-0,13	-0,17
$Q_{out}$	0,93	0,94	-0,14	0,02

прочности ( $T$ ) экспериментальные данные имеют очень большой разброс; полученное в работе значение в него попадает. Величина удлинения  $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$ , при котором происходит разрушение нанотрубки, зависит от ее индексов хиральности, которые в эксперименте, обычно, не контролируются. Тем не менее, полученное значение (34%) близко к результатам ряда экспериментов [7].

Для комплексов, содержащих атомы Li, Na, S и Se в полости трубки, величина модуля Юнга немного уменьшается по сравнению с чистой трубкой (соответственно на 1,8%, 1,9%, 2,9% и 2,9%). Такое же изменение модуль Юнга испытывает и при размещении атомов ЦМ на внешней поверхности УНТ. Присутствие же атомов халькогенов на этой поверхности практически не влияет на величину  $E$ .

Таблица 2

Механические свойства эндо и экзоэдральных комплексов УНТ (7,7)

	УНТ	Li@УНТ	Na@УНТ	S@УНТ	Se@УНТ	Li+УНТ	Na+УНТ	S+УНТ	Se+УНТ
$E$ , ГПа	1,057 $\pm$ 0,007	1,038 $\pm$ 0,013	1,037 $\pm$ 0,014	1,028 $\pm$ 0,003	1,026 $\pm$ 0,003	1,040 $\pm$ 0,011	1,034 $\pm$ 0,011	1,055 $\pm$ 0,007	1,055 $\pm$ 0,007
$G$ , ГПа	0,548	0,541	0,541	0,547	0,547	0,540	0,540	0,546	0,545
$\varepsilon_{max}$ , %	34	27	31	34	22	24	24	26	26
$T$ , ГПа	124	117	122	123	123	118	118	124	122

Из таблицы 2 видно, что и прочие механические характеристики комплексов мало отличаются от таковых для чистой УНТ. Некоторое исключение составляет максимальное удлинение  $\varepsilon$ , при котором нанотрубка еще не разрушается. Его уменьшение в присутствии адсорбированных атомов достигает 30 % и наиболее существенно при их адсорбции на внешней поверхности трубки.

Таким образом, малые концентрации адсорбированных атомов (менее 1 ат. %) приводят к пропорционально малому изменению всех рассмотренных механических характеристик нанотрубок, за исключением предельного их удлинения при растягивающих напряжениях. Эта величина в присутствии адсорбатов может изменяться на 20 и более процентов.

**Четвертая глава** посвящена исследованию строения и электрических свойств комплексов углеродных нанотрубок с атомами щелочных металлов и халькогенов в широком диапазоне концентраций адсорбатов.

**В параграфе 4.1** приведены результаты моделирования атомной и электронной структуры комплексов на примере УНТ (7,7) и (11,0). Расчеты выполнены с помощью пакета Siesta с использованием периодических граничных условий. В функционале электронной плотности были выбраны обменно-корреляционные функционалы PBE и SA и базисный набор DZP.

Расчеты производились в три этапа: 1) определялась энергетически наиболее выгодная конфигурация пустой нанотрубки, 2) внутрь или снаружи трубки добавлялся атом исследуемого элемента, и оптимизировалась геометрия образовавшегося комплекса, 3) для этой геометрии определялись свойства комплекса. Два последних этапа повторялись необходимое число ( $n_{\max}$ ) раз:  $n_{\max} = 14, 21, 8, 6$  для атомов Na, Li, S и Se, вводимых внутрь УНТ, соответственно. На внешней поверхности рассматривалась адсорбция от 1 до 3 атомов каждого вида на примере УНТ (7,7).

*Эндодраальные комплексы УНТ со щелочными металлами.* Анализ выполненных расчетов позволяет на качественном уровне понять принципы заполнения полости УНТ атомами ЩМ. Рассмотрим их на примере Li в УНТ (7,7). При малых концентрациях (при  $n_{\text{Li}}=1,2$  и  $C_{\text{Li}} = \frac{n_{\text{Li}}}{n_{\text{Li}}+n} \sim 1 - 2$  ат.%) атомы располагаются вблизи стенки трубки на тех же расстояниях, что и одиночные атомы, образуя двумерный «газ» на цилиндрической поверхно-

сти коаксиальной с трубкой. В этих состояниях от каждого атома на трубку переносится заряд близкий к заряду, переносимому от одиночного атома (порядка  $0.7 |e|$ ). При  $n_{\text{Li}} \geq 3$  ( $C_{\text{Li}} \gtrsim 3$  ат.%) в этом газе начинают образовываться изолированные кластеры, в которых расстояние между ближайшими соседями немного больше характерных расстояний Li–Li в объемной фазе этого металла или в его свободных кластерах, а удельный заряд (в расчете на атом ЩМ), переносимый на трубку, резко уменьшается (в 3-5 раз). Начиная с  $n_{\text{Li}} \geq 5$  ( $C_{\text{Li}} \gtrsim 4$  ат.%) в соответствии с последним правилом происходит заселение атомами Li оси нанотрубки. При  $C_{\text{Li}} \sim 5$  ат.% ( $n_{\text{Li}} \sim 6$ ) начинается образование протяженных кластеров, распространяющихся на всю длину моделируемого фрагмента. При концентрациях, отвечающих предельной емкости трубки по литию ( $n_{\text{Li}} \sim 20$ ,  $C_{\text{Li}} \sim 15$  ат.%), в протяженных кластерах становится заметным упорядочение, ведущее к образованию литиевой трубки внутри углеродной. Изложенная схема структурообразования относится и к литию в трубке (11,0), и к натрию в обеих упомянутых трубках. В случае натрия ее применение приводит, однако, к отсутствию осевых цепочек атомов, что и наблюдается в численных экспериментах.

Изменения в электронной структуре, происходящие по мере заполнения трубок атомами ЩМ, демонстрируется на примере плотности электронных состояний в окрестности уровня Ферми ( $\text{DOS}(E_F)$ ) на (рис. 1). В УНТ (7,7) (обладающей металлической проводимостью) при малых  $n$   $\text{DOS}(E_F)$  сначала почти не изменяется, а потом растет немонотонным образом и при  $n > 7$  достигает насыщения. В противоположность этому в УНТ (11,0) (с полупроводниковой проводимостью)  $\text{DOS}(E_F)$  резко возрастает от нуля до 5,2 состояний/эВ, когда в полости появляется первый атом ЩМ, и не опускается ниже этой величины при добавлении следующих атомов. Видно, что при  $n > 7$   $\text{DOS}(E_F)$  практически не зависит от того, какой хиральностью обладает УНТ и какой атом в нее внедряется. Это означает, что полупроводниковые УНТ становятся металлическими, тогда как металлические УНТ остаются металлическими. Последнее обстоятельство указывает на перспективу использования УНТ, заполненных щелочными металлами, в качестве проводящих соединений в микросхемах независимо от того, какой проводимостью обладали исходные, чистые трубки.

Эндодраальные комплексы УНТ с халькогенами. Как видно из расчетов, здесь действуют те же принципы структурообразования, что и в случае ЩМ, однако процесс кластерообразования начинается уже при  $n \geq 2$ . По прежнему расстояния между ближайшими соседями в кластерах примерно те же, что и в соответствующих свободных димерах, а внедренные атомы стремятся расположиться возможно ближе к стенке. Самый большой заряд на атомы халькогена

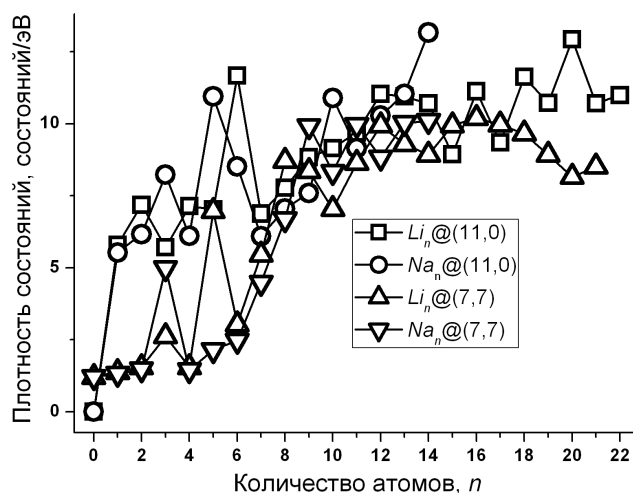


Рис. 1. Плотность состояний на уровне Ферми нанотрубок, содержащих различное количество атомов щелочных металлов в элементарной ячейке.

переносится при появлении в трубке первого из них. Когда добавляется второй атом, этот заряд уменьшается примерно вдвое и при внедрении следующих атомов слабо изменяется вплоть до  $n = 5$ . При бóльших  $n$  эта зависимость нарушается: перенесенный заряд резко уменьшается и даже изменяет свой знак вблизи предельной концентрации халькогена (при  $n \gtrsim 6$  и  $n \gtrsim 8$  для Se и S соответственно). Возможно, последний эффект является следствием известного несовершенства методики его оценки по Малликену.

При внедрении первого атома S или Se в УНТ (7,7) DOS вблизи уровня Ферми изменяется незначительно (рис. 2). Начиная с  $n = 2$  на DOS появляется узкий интенсивный пик вблизи уровня Ферми, который быстро уменьшается с ростом  $n$  (см. рис. 2). Причем, в целом, высота пика больше для ситуаций, когда перенос заряда с УНТ на внедренную структуру оказывался больше. Интересно, что вблизи предельных концентраций  $\text{DOS}(E_F)$  и положение первых пиков сингулярностей Ван-Хова совпадают с таковыми для пустой нанотрубки. Можно предположить тогда, что будут совпадать и оптические спектры поглощения в окрестности  $E_F$ . В отличие от этого в УНТ (11,0) при добавлении атомов халькогенов  $E_F$  заметно смещается в область меньших энергий и оказывается в валентной зоне, а поведение  $\text{DOS}(E_F)$  коррелирует с величиной заряда, перенесенного на внедренный атом: чем больше этот заряд, тем больше  $\text{DOS}(E_F)$ . Как и для случая внедрения первого атома

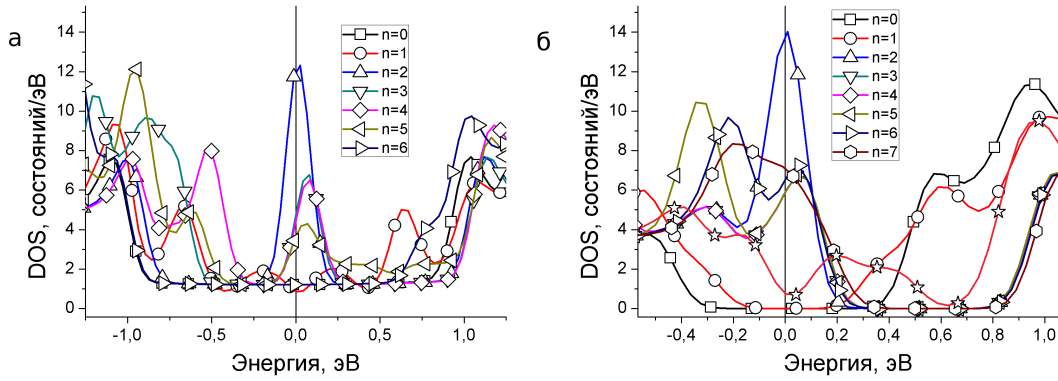


Рис. 2: DOS вблизи  $E_F$  при разных содержаниях халькогенов: а) Se в УНТ (7,7); б) S в УНТ (11,0)

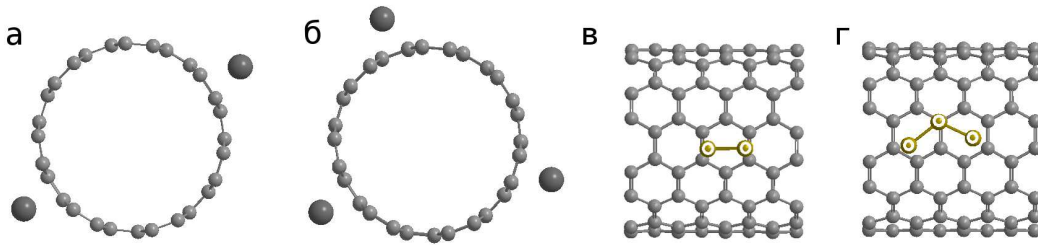


Рис. 3: Структура экзоэддральных комплексов УНТ (7,7) с наименьшей энергией: а) два атома лития, б) два атома серы, в) три атома лития, г) три атома серы

хальколена в УНТ (7,7), DOS вблизи уровня Ферми при  $n = 1$  мало отличается от DOS чистой нанотрубки.

*Экзоэддральные комплексы.* Как и в эндоэддральных комплексах, при малых концентрациях ( $n = 2, 3$ ) энергетически наиболее выгодными конфигурациями атомов ЩМ являются конфигурации, где эти атомы располагаются вблизи стенки УНТ на больших расстояниях друг от друга (являются независимыми), а атомы халькогенов стремятся к образованию кластеров (димеров и тримеров) и слегка отдаляются от стенки нанотрубки (см. рис. 3).

**В параграфе 4.2** приведены результаты расчета зонной структуры и электрического сопротивления эндо- и экзоэддральных комплексов УНТ (7,7) с малым содержанием ( $n \leq 3$ ) сторонних атомов.

На рис. 4 приведены примеры расчета зонной структуры комплексов (точка G - центр зоны Бриллюэна (ЗБ), точка X - вершина шестиугольника границы ЗБ). Для пустой трубки дисперсионные кривые согласуются с литературными данными [8], в которых вблизи уровня Ферми для всех кресловидных нанотрубок предсказывается существование двух почти линейных ветвей закона дисперсии, пересекающиеся при  $E_F$  (рис. 4 а). При появлении атома

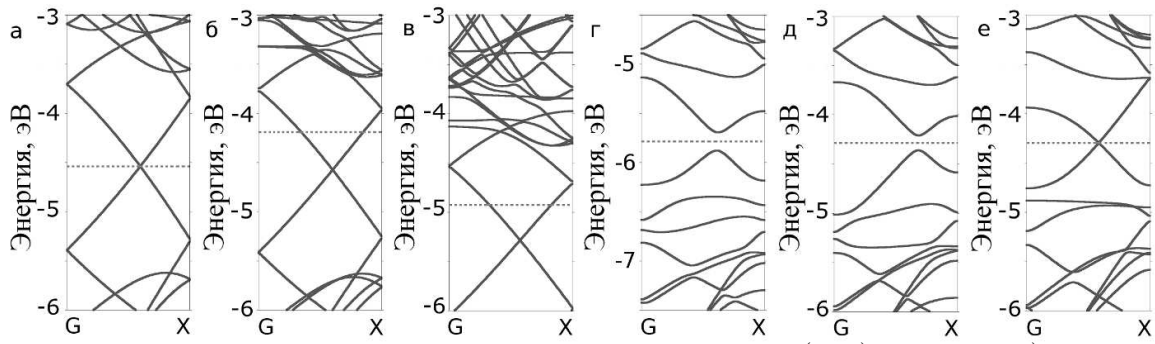


Рис. 4: Зонная структура комплексов УНТ (7,7) с  $n=1$ : а) пустая трубка, б) Na@УНТ, в) Na+УНТ, г) Se+УНТ, д) S@УНТ, е) Se@УНТ

ЩМ внутри или снаружи УНТ вид этих ветвей качественно не изменяется, но уровень Ферми теперь поднимается выше точки их пересечения (см. рис. 4 в).

При появлении атома Se или S снаружи трубки и S в полости уровень Ферми оказывается в запрещенной зоне (рис. 4 г, д) малой ширины ( $\sim 0,2$  эВ), что свидетельствует о смене типа проводимости с металлического на полупроводниковый. При размещении атома Se в полости нанотрубки энергетическая щель не образуется (рис. 4 е). Анализ плотности электронных состояний показывает кроме того, что при взаимодействии атомов S и Se с трубкой электроны халькогена создают слабый размытый пик ниже уровня Ферми. DOS электронов атомов углерода практически не меняется в случае внедрения Se в полость УНТ. В остальных случаях при появлении халькогена на DOS электронов атомов углерода наблюдается минимум при  $E_F$ . Подобное изменение в плотности состояний УНТ (5,5) было обнаружено в работе [9] при замещении атома углерода атомом серы.

При расчете электросопротивления комплексов к ним подводились электроды в виде фрагментов УНТ (7,7) длиной 0,49 нм и определялись зависимости силы тока  $I$  от приложенной разности потенциалов  $U$  в интервале 0,02 – 0,70 В. По теории Ландауэра [10] наименьшее возможное сопротивление пустой УНТ (7,7), включая контактное сопротивление, составляет 6,47 кОм. Полученное нами значение этой величины составило 6,56 кОм (на 1,4 % больше). Результаты расчетов сопротивления комплексов показаны на рис. 5. Видно, что почти во всех случаях изучаемые системы являются омическими проводниками – их сопротивление практически не зависит от приложенной разницы потенциалов. Исключение составляют случаи малых концентраций

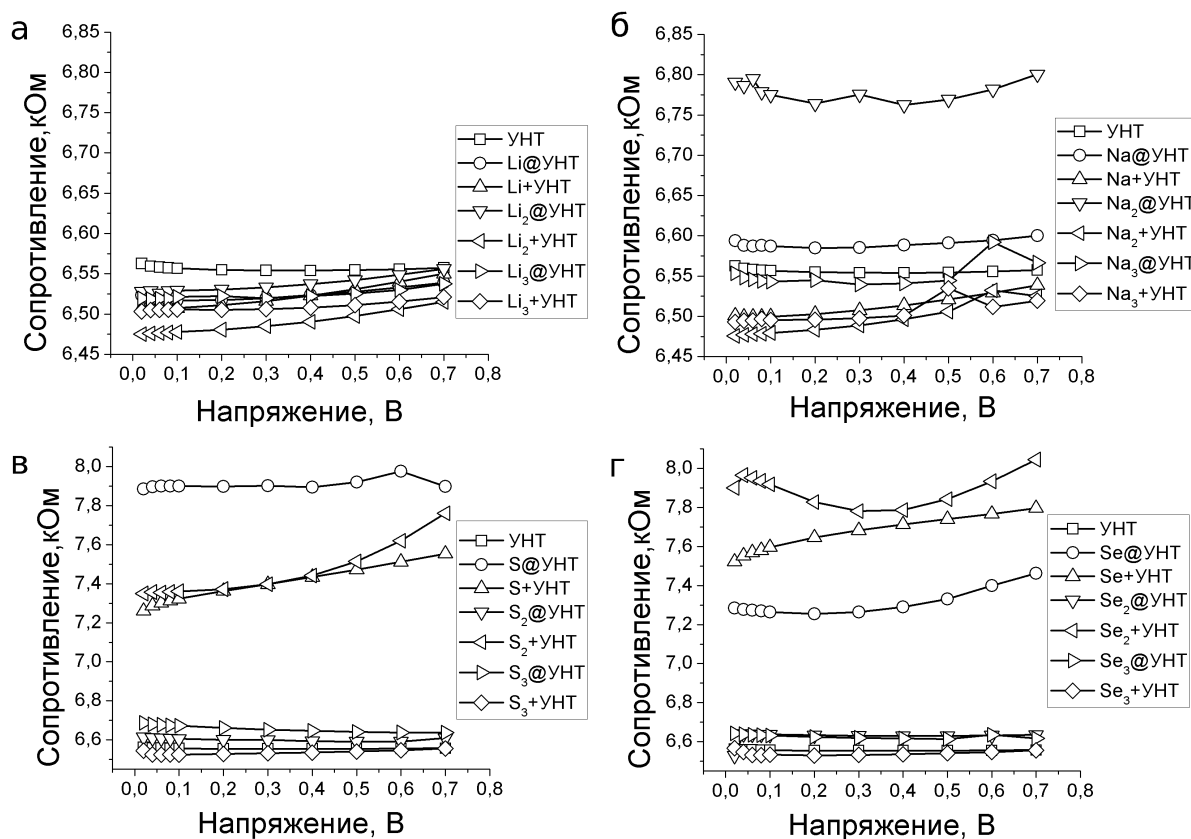


Рис. 5. Зависимость сопротивления комплексов УНТ (7,7) от напряжения

атомов халькогена. Здесь к краю исследованного интервала  $U$  сопротивление немного возрастает – примерно на 4%. Отклик сопротивления УНТ на появление атома лития или натрия, в целом, не превышает погрешности расчетов. При появлении двух или трех атомов халькогена внутри трубки ее сопротивление немного увеличивается (не более 3%). В то же время адсорбция малых концентраций этих атомов может приводить к более заметному эффекту – до 10–15%, как это видно для серы и селена при  $n=1, 2$  на внешней поверхности и при  $n=1$  в полости трубки.

Для комплексов УНТ с  $n = 1, 2, 3$  атомами Li и S сделана попытка оценить зависимость их электросопротивления от деформации (растяжения) комплексов. Оказалось, что в области деформаций 1 – 5 % сопротивление комплексов, не меняющих существенно своей геометрии (за исключением непосредственного удлинения) незначительно увеличивается (менее 1,5%). При растяжении же комплекса S@УНТ происходит значительное смещение атома серы к стенке УНТ, а комплекса S<sub>3</sub>@УНТ - изменение ориентации кластера S<sub>3</sub>. В этих случаях сопротивления комплексов изменяется более значительно -



до 6 и 4% соответственно. Заметим, что подобные конфигурации внедренных атомов серы энергетически весьма невыгодны для трубки в недеформированном состоянии.

**В заключении** подведены итоги диссертационного исследования и сделаны выводы. Выводы по диссертации представлены ниже.

1. Реализована методика первопринципного моделирования структуры и свойств экзо- и эндоэдральных комплексов углеродных нанотрубок с атомами различной химической природы (донорами и акцепторами электронов) как в равновесных, так и деформированных состояниях. Для сопровождения массивных вычислений созданы программные средства, повышающие эффективность подготовки исходных данных и анализ результатов расчета.
2. Выполнен анализ структурных состояний атомов щелочных металлов в эндоэдральных комплексах и выявлена последовательность структурных превращений «двумерный газ - изолированные кластеры - протяженные кластеры - упорядоченные структуры», происходящих по мере заполнения полости УНТ.
3. Анализ изменений, происходящих в электронной структуре комплексов УНТ@ $Me_n$ , ( $Me=Li, Na$ ) показывает, что плотность электронных состояний при малых концентрациях внедряемых атомов определяется электронной структурой полой нанотрубки, а при содержаниях, отвечающих образованию протяженных кластеров, плотность электронных состояний на уровне Ферми не зависит ни от вида внедряемого атома, ни от характера проводимости пустой трубки.
4. Если в состояниях, отвечающих «двумерному газу», от каждого атома  $Me$  на трубку переносится заряд, почти равный заряду  $e$  электрона, то в состояниях, отвечающих образованию кластеров, этот заряд уменьшается таким образом, что полный заряд, переданный трубке всеми  $n$  внедренными атомами, стремится к некоторому пределу  $(1\div 3)e$ , зависящему от сорта внедряемых атомов и типа УНТ.
5. В отличие от атомов щелочных металлов, при инкапсулировании атомов халькогенов во фрагмент нанотрубки той же длины (около 1 нм) всегда происходит их ковалентное связывание друг с другом – фаза кластерообразования наступает гораздо раньше, чем для щелочных металлов.

При этом DOS изначально металлических УНТ изменяется менее существенно, чем DOS УНТ, обладающих изначально полупроводниковой проводимостью.

6. Механические и электрические свойства комплексов углеродных нанотрубок при малых содержаниях сторонних атомов (порядка 1 ат %) изменяются пропорционально мало (на 1–3%) по сравнению со свойствами пустых трубок. Исключения составляют предел прочности (уменьшается на 5%) и электрическое сопротивление комплексов с участием халькогенов (может увеличиться на 10–15% из-за появления в спектре запрещенной зоны). При деформациях растяжения сопротивление комплексов может существенно измениться при существенном изменении конфигурации сторонних атомов.

**В приложении А** содержится описание двух методик оценки электрических зарядов атомов в квантовой механике: подходов Малликена и Бейдера.

**В приложении Б** изложены основные представления теории Ландауэра - Буттикера для электронного транспорта в проводниках.

**В приложении В** представлено руководство пользователя программы «Пре- и постпроцессор для моделирования свободных и деформированных углеродных нанотрубок с помощью пакетов Firefly и Siesta» (рег. номер 2012616584).

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. *Sozykin, S. A.* Structure of endohedral complexes of carbon nanotubes encapsulated with lithium and sodium / *S. A. Sozykin, V. P. Beskachko* // *Molecular Physics*. — 2013. — doi:10.1080/00268976.2012.760049.
2. *Бескачко, В. П.* Механические свойства однослойных углеродных нанотрубок / *В. П. Бескачко, С. А. Созыкин, Е. Р. Соколова* // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. — 2010. — №. 7. — С. 19–23.
3. *Созыкин, С. А.* Взаимодействие углеродных нанотрубок (7,7) и (8,8) с внедренными атомами / *С. А. Созыкин, В. П. Бескачко* // *Вестник*

- ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». — 2010. — Вып. 2. — №9(185). — С. 87–91.
4. *Созыкин, С. А.* Зависимость электрического сопротивления углеродной нанотрубки с металлическим типом проводимости от механического нагружения и интеркалирования серой / С. А. Созыкин, В. П. Бескачко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». — 2011. — Вып. 5. — №32(249). — С. 115–119.
  5. *Созыкин, С. А.* Механические свойства комплексов углеродной нанотрубки (7,7) с одиночными атомами Li, Na, S и Se / С. А. Созыкин, В. П. Бескачко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». — 2012. — Вып. 7. — №34(293). — С. 182–185.
  6. *Созыкин, С. А.* Электрические свойства комплексов углеродной нанотрубки (7,7) с одиночными атомами Li, Na, S и Se / С. А. Созыкин, В. П. Бескачко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». — 2012. — Вып. 7. — №34(293). — С. 113–119.
  7. *Созыкин, С. А.* Механические свойства однослойных углеродных нанотрубок / С. А. Созыкин, Е. Р. Соколова, В. П. Бескачко // Труды XII российской конференции «Строение и свойства металлический и шлаковых расплавов». — 2008. — С. 192–195.
  8. *Созыкин, С. А.* Оценка возможности самопроизвольного проникновения атома алюминия в углеродную нанотрубку / С. А. Созыкин, В. П. Бескачко // Труды третьей всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2009». — 2009. — С. 376–378.
  9. *Созыкин, С. А.* Электрическое сопротивление углеродной нанотрубки (5,5), адсорбировавшей атом щелочного металла / С. А. Созыкин // Тезисы докладов XXXIV Международной зимней школы физиков-теоретиков «Коуровка-2012». — 2012. — С. 132.
  10. *Созыкин, С. А.* Ab initio моделирование процесса растяжения эндоэдральных комплексов кресловидной углеродной нанотрубки (7,7) / С. А. Созыкин // Тезисы шестнадцатой всероссийской конференции студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ-16». — 2010. — С. 155–156.

11. *Созыкин, С. А.* Электронная структура углеродных нанотрубок с инкапсулированными атомами Li, Na, Al, Si и Cl / С. А. Созыкин, В. П. Бескачко // Тезисы девятой международной конференции-семинара «Высокопроизводительные параллельные вычисления на кластерных системах». — 2009. — С. 361–365.
12. *Созыкин, С. А.* Состояния атомов, инкапсулированных в углеродную нанотрубку / С. А. Созыкин // Тезисы XXXIII Международной зимней школы физиков-теоретиков «Коуровка-2010». — 2010. — С. 76–77.
13. *Созыкин, С. А.* Плотность электронных состояний и структура углеродной нанотрубки (7,7), заполненной натрием / С. А. Созыкин, В. П. Бескачко // Сборник тезисов XVII всероссийской конференции Структура и динамика молекулярных систем «Яльчик-2010». — 2010. — С. 185.
14. *Созыкин, С. А.* Плотность электронных состояний и структура углеродной нанотрубки (7,7), заполненной натрием / С. А. Созыкин, В. П. Бескачко // Сборник статей XVII всероссийской конференции Структура и динамика молекулярных систем «Яльчик-2010». — 2010. — С. 40–44.
15. *Созыкин, С. А.* Влияние интеркаляции кластеров натрия на плотность электронных состояний углеродной нанотрубки (11,0) / С. А. Созыкин, В. П. Бескачко // Труды международной научно-технической конференции «Нанотехнологии и функциональных материалов (НФМ'10)». — 2010. — С. 143–145.
16. *Созыкин, С. А.* Электрические свойства углеродных нанотрубок интеркалированных литием и натрием / С. А. Созыкин, В. П. Бескачко // Сборник материалов Четвертой всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2011». — 2011. — С. 191.
17. *Sozykin, S.* Effect of F, S and Se clusters encapsulation on the electronic structure of carbon nanotubes / S. Sozykin, V. Beskachko, G. Vyatkin // Proceedings of the tenth Israeli-Russian Bi-National Workshop 2011 «The optimisation of the composition, structure and properties of

- metals, oxides, composites, nano- and amorphous materials». — 2011. — P. 112–116.
18. *Созыкин, С. А.* Влияние малых кластеров серы на вольт-амперную характеристику углеродной нанотрубки (7,7) / С. А. Созыкин, В. П. Бескачко // Сборник тезисов XVIII Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Структура и динамика молекулярных систем». — 2011. — С. 129.
  19. *Созыкин, С. А.* Электрическая проводимость растянутой углеродной нанотрубки (7,7), интеркалированной серой / С. А. Созыкин, В. П. Бескачко // Труды XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». — 2011. — Т. 4. — С. 146–148.
  20. *Созыкин, С. А.* Электрические свойства деформированной углеродной нанотрубки (5,5) / С. А. Созыкин, В. П. Бескачко // Труды XIII международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы». — 2011. — С. 203–204.
  21. *Созыкин, С. А.* Влияние халькогенов (S и Se) на электрическое сопротивление углеродной нанотрубки (7,7) / С. А. Созыкин, В. П. Бескачко // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: сб. тр. 11-й Всерос. с междунар. участием конф.-шк. — 2012. — С. 107.
  22. *Созыкин, С. А.* Структура и электрическое сопротивление эндо- и экзоэдральных комплексов углеродной нанотрубки (7,7) с одним атомом / С. А. Созыкин, В. П. Бескачко // Сборник тезисов докладов и сообщений на XIX Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». — 2012. — С. 159.

## Библиографический список

1. *Iijima, S.* Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. — 1991. — Vol. 354. — Pp. 56–58.
2. *Воробьева, А. И.* Электродные системы к углеродным нанотрубкам и методы их изготовления / А. И. Воробьева // *Успехи физических наук*. — 2009. — Т. 179. — С. 243–253.

3. *Durgun, E.* Energetics and electronic structures of individual atoms adsorbed on carbon nanotubes. / E. Durgun, S. Dag, S. Ciraci, O. Gulseren // *J. Phys. Chem. B.* — 2004. — Vol. 108. — Pp. 575–582.
4. *Fan, X.* Capillarity-induced disassembly of virions in carbon nanotubes / X. Fan, J. Elaine Barclay, W. Peng, Y. Li, X. Li, G. Zhang, D. J. Evans, F. Zhang // *Nanotechnology.* — 2008. — Vol. 19. — P. 165702.
5. *Бейдер, Р.* Атомы в молекулах: Квантовая теория. Пер. с англ. / Р. Бейдер. — М.: Мир. — 2001. — 532 с.
6. *Chandraseker, K.* Atomistic-continuum and ab initio estimation of the elastic moduli of single-walled carbon nanotubes / K. Chandraseker, S. Mukherjee // *Computational Materials Science.* — 2007. — Vol. 40. — Pp. 147–158.
7. *Asaka, K.* Atomistic dynamics of deformation, fracture, and joining of individual single-walled carbon nanotubes / K. Asaka, T. Kizuka // *Physical review B.* — 2005. — Vol. 72. — P. 115431.
8. *Fathi, D.* A review of electronic band structure of graphene and carbon nanotubes using tight binding / D. Fathi // *Journal of Nanotechnology.* — 2011. — Vol. 2011. — P. 471241.
9. *Denis, P. A.* Is it possible to dope single-walled carbon nanotubes and graphene with sulfur? / P. A. Denis, R. Faccio, A. W. Mombro // *ChemPhysChem.* — 2009. — Vol. 10. — Pp. 715–722.
10. *Landauer, R.* Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction (and comment) / R. Landauer // *J. Math. Phys.* — 1996. — Vol. 37. — P. 5259.