

# Электронное строение углеродных нанотрубок, модифицированных атомами щелочных металлов

© И.В. Запороцкова, Н.Г. Лебедев, Л.А. Чернозатонский\*

Волгоградский государственный университет,  
400062 Волгоград, Россия

\* Институт биохимической физики Российской академии наук,  
117334 Москва, Россия

E-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

(Поступила в Редакцию 1 июля 2003 г.

В окончательной редакции 3 ноября 2003 г.)

Изучены электронное строение и энергетические характеристики зонной структуры нанотрубок ( $n, 0$ )-типа, модифицированных атомами щелочных металлов Li, Na и интеркалированных атомами калия. Для расчета использовались модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера и квантово-химическая полуэмпирическая схема MNDO, позволившие моделировать бесконечно длинные нанотрубки (НТ). Построены графики плотностей электронных состояний модифицированных нанотрубок. Показано возникновение переходов типа „полупроводник–металл“ в полупроводниковых НТ и „металл–металл“ в полуметаллических НТ.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 02-03-81008) и INTAS (№ 00-237).

## 1. Введение

В настоящее время большое внимание уделяется экспериментальному и теоретическому исследованию недавно открытых поверхностных форм углерода — нанотрубок (НТ) [1–10]. При частичном термическом разрушении слоев графита наряду с молекулами фуллеренов образуются и длинные трубки, поверхность которых составлена из правильных шестиугольников (или гексагонов). Эти трубки длиной до нескольких микрометров и диаметром несколько нанометров могут в зависимости от условий получения состоять из одного или нескольких слоев, иметь открытые или закрытые концы. Способы получения нанотрубок подробно описаны в обзорах [6,7]. Структуры НТ могут быть классифицированы с использованием символики  $(n, m)$ , предложенной Хамадой и др. [4]. Нанотрубка  $(n, m)$  получается скручиванием графитового фрагмента так, что один гексагон расположен над другим со смещением  $m\mathbf{A}_1 + n\mathbf{A}_2$ , где  $\mathbf{A}_1$  и  $\mathbf{A}_2$  — примитивные векторы трансляций графитового фрагмента. Для НТ (тубеленов), обладающих цилиндрической симметрией, приняты следующие названия:  $n, n$  — „armchair“-типа,  $(n, 0)$  — „zigzag“-типа. В настоящее время удалось приготовить и исследовать структуру, упругие свойства и проводимость отдельных однослойных и многослойных НТ и пучков однослойных труб диаметром  $\sim 1$  nm [6,7,10–12].

Одним из интересных аспектов изучения углеродных НТ является исследование возможности получения на их основе структур, обладающих новыми механическими, электронными или оптическими свойствами, путем допирования или модифицирования другими атомами. Сразу после открытия углеродных НТ встал вопрос о возможности заполнения и модифицирования их различ-

ными веществами. В частности, если заполнить НТ проводящим, полупроводящим или сверхпроводящим веществом, то она может быть использована в современной микроэлектронике как миниатюрное устройство [6–8]. Теоретическое изучение механизмов образования заполненных и модифицированных нанотрубок позволит понять механизмы синтеза и разработать новые экспериментальные методы получения НТ. В настоящей работе представлены результаты исследования, начатого еще в середине 90-х годов [13–19], электронного строения и энергетических характеристик углеродных НТ малого диаметра, модифицированных и интеркалированных атомами щелочных металлов (Li, Na, K).

Обсуждаются результаты расчета двух возможных вариантов модифицирования углеродных нанотрубок типа „zig-zag“  $(n, 0)$ : 1) регулярная адсорбция атомов щелочных металлов на внешней поверхности НТ (поверхностное модифицирование); 2) внедрение атомов щелочных металлов в полость НТ (интеркалирование).

## 2. Поверхностное модифицирование углеродных нанотрубок

Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера (ИБ–КЦК) [20], адаптированная для расчета кристаллов и полимеров, в рамках полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы MNDO [21] применена для проведения расчетов электронного строения и энергетических характеристик зонной структуры нанотрубок  $(6, 0)$ ,  $(8, 0)$  и  $(12, 0)$ , модифицированных атомами Li и Na. Расширенные элементарные ячейки (РЭЯ) изучаемых трубок содержали три слоя по 6, 8 и

Таблица 1. Энергетические характеристики модифицированных  $(n, 0)$  НТ ( $n = 6, 8, 12$ )

$d_t, \text{Å}$	Атом	Вариант	$r, \text{Å}$	$Q$	$E, \text{eV}$	$\Delta E_g, \text{eV}$	$\Delta E_v, \text{eV}$	$\Delta, \text{eV}$	$E_{ad}, \text{eV}$
(6, 0)									
4.6	Li	I	1.6	0.68	-509.96	0.0	50.60	0.46	3.7
		II	1.6	0.67	-509.50	0.0	49.52		2.3
	Na	I	1.7	0.65	-510.04	0.0	50.94	0.42	3.9
		II	1.7	0.65	-509.62	0.0	49.74		2.7
(8, 0)									
6.2	Li	I	1.6	0.68	-511.54	0.0	50.10	0.24	3.4
		II	1.6	0.66	-511.30	0.0	49.31		2.7
	Na	I	1.7	0.65	-511.66	0.0	50.28	0.22	3.7
		II	1.7	0.65	-511.44	0.0	49.49		3.0
(12, 0)									
9.3	Li	I	1.7	0.68	-521.66	0.0	50.88	0.06	3.5
		II	1.7	0.67	-521.60	0.0	49.90		2.5
	Na	I	1.8	0.65	-522.32	0.0	51.02	0.04	3.6
		II	1.8	0.65	-522.28	0.0	50.10		2.8
Графит $C_{72}$									
$\infty$	Li	I	1.7	0.62	-504.21	0.0	50.51	0.05	-
		II	1.7	0.63	-504.16	0.0	50.40		-
	Na	I	1.8	0.60	-504.16	0.0	50.50	0.02	-
		II	1.8	0.60	-504.14	0.0	50.45		-

Примечание. I, II — варианты модифицирования;  $r$  — оптимальное расстояние от атомов металла до центров углеродных гексагонов поверхности;  $Q$  — заряды на атомах металлов;  $E$  — энергия системы, приходящейся на один гексагон;  $\Delta = E_{II} - E_I$ ;  $d_t$  — диаметр тубелена;  $\Delta E_g$  — ширина запрещенной зоны;  $\Delta E_v$  — ширина валентной зоны.

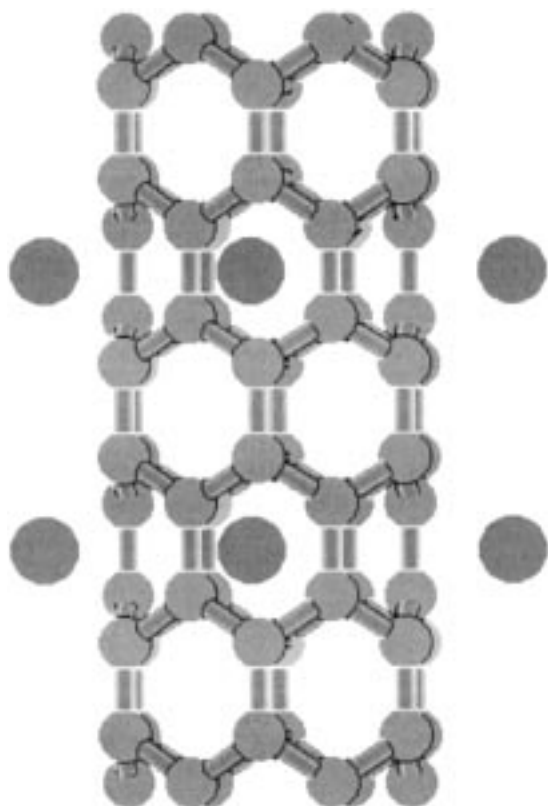
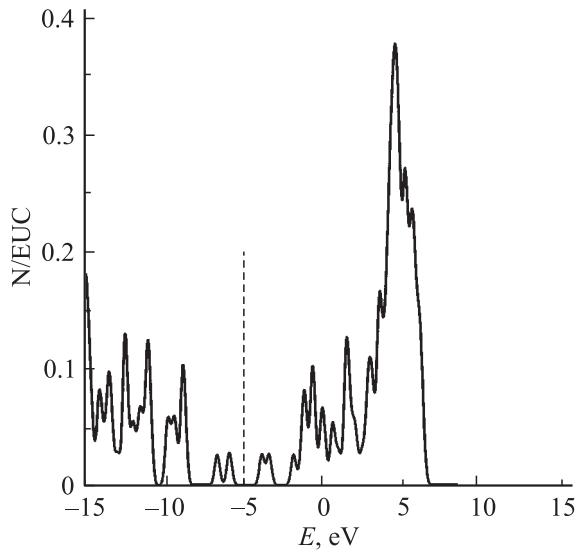


Рис. 1. Расширенная элементарная ячейка НТ  $(6, 0)$ -типа, модифицированная атомами Na.

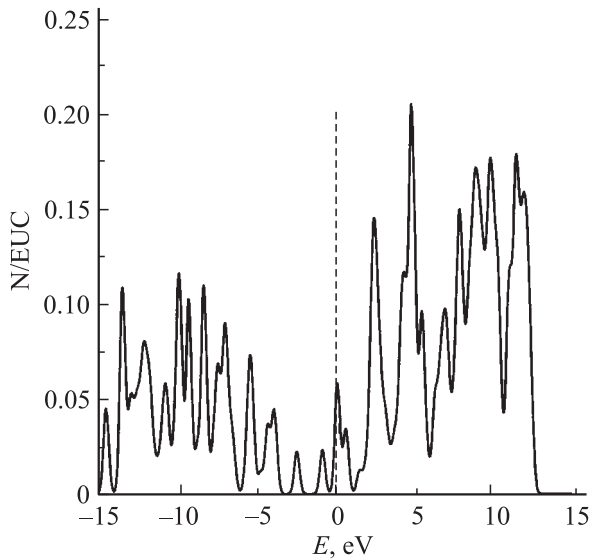
12 углеродных гексагонов в каждом и соответственно 6, 8, 12 атомов щелочных металлов, расположенных над гексагонами поверхности. Расстояние между ближайшими атомами углерода принималось равным 1.4 Å. Пример РЭЯ для нанотрубки  $(6, 0)$ , модифицированной атомами Na, приведен на рис. 1. Циклические граничные условия (ЦГУ) на молекулярные орбитали (МО) цилиндрических РЭЯ накладывались в направлении оси нанотрубки. Рассмотрены два варианта возможного положения атомов металлов над поверхностью трубок: I) атомы металлов расположены над центрами гексагонов по окружности тубелена, образуя два несмещенных друг относительно друга „кольца“ (прямоугольная сверхрешетка) (рис. 1); II) атомы металла одного „кольца“ смещены относительно атомов другого „кольца“ на один гексагон (ромбическая сверхрешетка). Для тубелена  $(6, 0)$  в одном „кольце“ содержится три атома металла, для нанотрубки  $(8, 0)$  — четыре, а для  $(12, 0)$  — шесть атомов металла. Геометрические параметры атомов щелочных металлов оптимизировались в процессе квантово-химического расчета, для нанотрубок использовалось приближение жесткой решетки. Результаты расчетов энергетических характеристик модифицированных НТ вариантов I и II приведены в табл. 1.

Анализ представленных результатов показал, что энергетически более выгодным, а следовательно, и более стабильным во всех случаях является вариант модифи-

кации I. Значение разности удельных энергий (энергий, приходящихся на один гексагон) двух вариантов модификации  $\Delta = E_{II} - E_I$  уменьшается от 0.46 (трубка (6,0)) до 0.06 eV (трубка (12,0)) для Li и от 0.42 до 0.04 eV для Na при увеличении диаметра НТ. Разность удельных энергий приближается к значениям 0.05 и 0.02 eV для модифицированного этими же атомами в тех же вариантах I и II и взятого в приближении одного слоя кластера графита  $C_{72}$ , который фактически является предельным случаем нанотрубки бесконечного диаметра (табл. 1).



**Рис. 2.** Плотность электронных состояний углеродной НТ (8,0), нормированная на РЭЯ (EUC) и рассчитанная с использованием метода ИВ–КЦК: штриховая линия показывает уровень Ферми ( $\sim -5$  eV).



**Рис. 3.** Плотность электронных состояний (6,0) НТ, модифицированной атомами Li, нормированная на РЭЯ (EUC); вариант I: штриховая линия показывает уровень Ферми ( $\sim 0$  eV).

**Таблица 2.** Энергии адсорбции (eV) атомов Li и Na для двух вариантов модификации (n, 0) НТ, n = 6, 8, 12

Тип НТ	(6,0)		(8,0)		(12,0)							
	Li	Na	Li	Na	Li	Na						
Варианты	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II		
	3.7	2.3	3.9	2.7	3.4	2.7	3.7	3.0	3.5	2.5	3.6	2.8

Анализ расчета электронного строения модифицированных нанотрубок установил, что уровни молекулярных орбиталей группируются в зоны. Состояниям валентной зоны (ВЗ) отвечают молекулярные орбитали, вклад в которые вносят 2s- и 2p-атомные орбитали (АО) атомов углерода. Дно зоны проводимости (ЗП) выполнено из МО, составленных из 2p-АО атомов C и 2s- и 2p-АО атомов Li или 3s- и 3p-АО атомов Na. Расчеты выявляют наличие у систем металлической проводимости (ширина запрещенной зоны  $\Delta E_g = 0$ ) и появление в энергетическом спектре минизон, составленных из свободных уровней, вклад в которые вносят атомные орбитали щелочных металлов и атомов C. Этот результат является следствием появления сверхрешетки, выполненной атомами металла, и косвенно подтверждает правильность полученных результатов. Зона кристалла, благодаря наличию дефектов (атомов сверхрешетки), расщепляется на минизоны. На рис. 2 представлены графики плотности электронных состояний чисто углеродного тубелена типа (n, 0) для n = 8. Плотность состояний нанотрубки (8,0) содержит запрещенную щель вблизи уровня Ферми величиной порядка 2 eV, что свидетельствует о полупроводниковых свойствах трубки. На рис. 3 представлены также плотности состояний систем варианта I, модифицированных атомами Li. Сравнение со случаем чисто углеродной нанотрубки наглядно демонстрирует увеличение пиков, соответствующих минизонам, расположенным вблизи уровня Ферми  $E_F$  (преимущественный вклад в которые вносят атомы щелочных металлов). В общем случае для трубок (n, 0)-типа модифицирование их атомами щелочных металлов приводит к появлению минизон в запрещенной щели и тем самым к ее исчезновению, что свидетельствует о возникновении металлической проводимости таких НТ.

Для обоих вариантов поверхностной модификации рассчитаны энергии адсорбции атомов Li и Na по формуле

$$E_{ad} = \frac{(E_t + NE_{me}) - E_{mt}}{N}, \quad (1)$$

где N — число атомов металла, приходящихся на РЭЯ;  $E_t$  — полная энергия „чистой“ углеродной НТ (n, 0);  $E_{me}$  — энергия атома металла (Li или Na);  $E_{mt}$  — полная энергия модифицированной НТ. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Из таблицы хорошо видно, что для прямоугольной сверхрешетки энергия адсорбции оказывается большей, чем для ромбической. Таким образом, первый вариант модификации действительно оказывается энергетически более выгодным, чем второй.

Геометрические параметры щелочных металлов мало изменяются при увеличении диаметра НТ (табл. 1). Для (6, 0) и (8, 0) НТ все атомы Li адсорбируются на расстоянии 1.6 Å от поверхности трубки независимо от варианта сверхрешетки, а Na — на 1.7 Å. И только при значительном увеличении диаметра НТ (в случае (12, 0) НТ) длины адсорбции изменяются до 1.7 и 1.8 Å соответственно. Дальнейшее увеличение диаметра заметно не изменяет последние значения.

Распределения зарядов на металлических атомах сверхрешеток свидетельствуют о наличии переноса электронов на углеродные нанотрубки, что увеличивает число основных носителей заряда в НТ, а следовательно, приводит к появлению полуметаллических свойств у полупроводниковых трубок (например, (8, 0)) и к увеличению проводимости металлических нанотрубок (например, (6, 0) и (12, 0)). В нашем случае при выбранном расположении атомов щелочных металлов (рис. 1) постоянная сверхрешетки оказывается  $> 4$  Å. Постоянные кристаллических кубических ОЦК решеток щелочных металлов составляют 3.5 (Li) и 4.2 Å (Na) [22] и являются сравнимыми с соответствующими величинами изучаемых сверхрешеток. Кроме того, как уже отмечалось выше, расстояние между металлами и трубками составляет в большинстве случаев 1.6–1.7 Å. Все это свидетельствует о наличии двух типов проводящих каналов в НТ, модифицированных щелочными металлами. Это металлическая сверхрешетка и сама углеродная НТ. Но атомы щелочных металлов являются одновалентными и имеют на валентной электронной оболочке по одному электрону, который согласно расчетам переносится на НТ. Поэтому, на наш взгляд, проводимость данных НТ осуществляется с большей вероятностью по второму каналу — углеродной НТ.

Таким образом, расчеты очередной раз показывают, что поверхностное модифицирование НТ атомами металлов приводит к возникновению перехода „полупроводник–металл“ в полупроводниковых НТ и переходу „металл–полупроводник“ в полуметаллических НТ. Следовательно, вводя, например, атомы металлов между слоями многослойных тубеленов, можно создавать полые чередующиеся металлические сверхрешетки, нанотрубные проводники в полупроводящей углеродной оболочке, обладающие новыми проводящими, магнитными и электрическими свойствами.

### 3. Интеркалирование углеродных НТ

Помимо поверхностного модифицирования углеродных НТ методом ИВ–КЦК с использованием расчетной схемы MNDO были рассчитаны электронные структуры

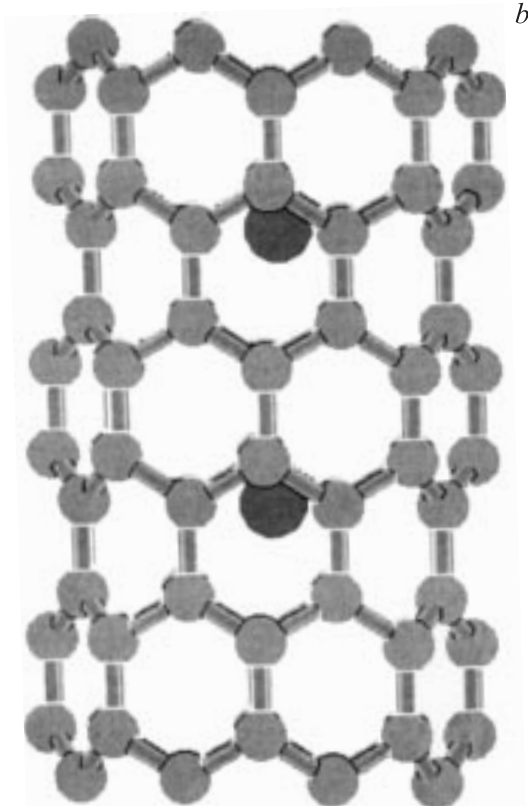
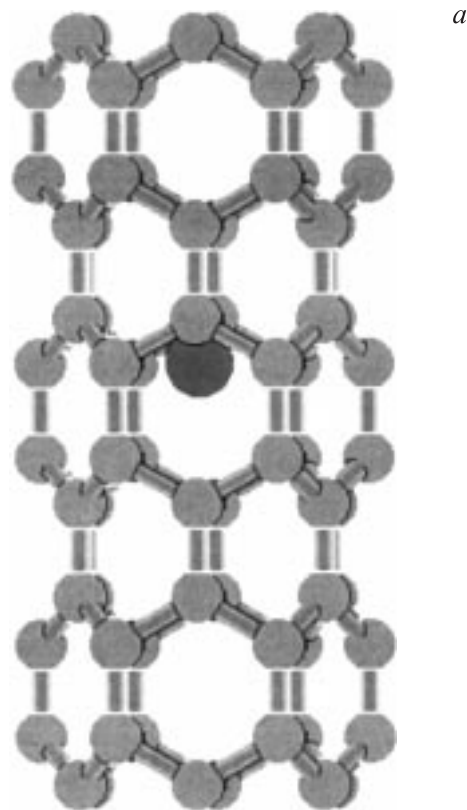


Рис. 4. Расширенная элементарная ячейка (6,0) НТ с внедренным атомом калия (а). Расширенная элементарная ячейка (8,0) НТ с двумя внедренными атомами калия (б).

**Таблица 3.** Энергетические характеристики интеркалированных атомом калия ( $n, 0$ ) НТ ( $n = 6, 8$ )

Тип НТ	Количество атомов К	$Q$	$\Delta E_g, \text{eV}$	$\Delta E_v, \text{eV}$
(6, 0)	1	0.32	0.00	48.51
	2	0.32	0.00	49.53
(8, 0)	1	0.84	0.00	47.00
	2	0.84	0.00	47.23

Примечание.  $Q$  — заряды на атомах К;  $\Delta E_g$  — ширина запрещенной зоны;  $\Delta E_v$  — ширина валентной зоны.

( $n, 0$ ) ( $n = 6, 8$ ) нанотрубок с внедренными в полость трубки атомами калия. Рассмотрены два случая интеркалирования углеродных НТ: в центр нанотрубки помещены один или два атома К. РЭЯ такой системы содержит три слоя по шесть и восемь углеродных гексагонов в каждом и один (или два) атома К, находящихся в центре НТ на оси симметрии между центрами противоположных гексагонов (рис. 4). Расстояния между ближайшими атомами С были взяты, как в графите, —  $1.4 \text{ \AA}$ . В случае внедрения двух атомов К расстояние между ними выбиралось  $\sim 4.5 \text{ \AA}$  (минимальное расстояние между атомами в кристалле). Применение циклической модели (использование ЦГУ) обеспечивает корректное описание особого вида заполненных (эндодральных) нанотрубок, так называемых квантовых нанопроводов.

Анализ электронного строения упомянутых выше систем показал, что интеркалирование НТ атомами К вызывает резкое уменьшение ширины запрещенной щели  $\Delta E_g$ , вплоть до ее исчезновения, что соответствует металлической проводимости получаемой системы (табл. 3). В этом случае наблюдается переход „полупроводник–металл“. Это происходит за счет появления энергетических уровней в запрещенной зоне, характерной для „полых“ нанотрубок, преимущественный вклад в которые вносят АО атомов калия. График плотности электронных состояний интеркалированного тубелена типа (6, 0) для случая одного атома калия в РЭЯ аналогичен графику для модифицированной (6, 0) трубки (рис. 3) и наглядно демонстрирует появление пиков электронной плотности на уровне Ферми, т.е. в области  $-4.9 \text{ eV}$ , приводящих в общем случае к исчезновению запрещенной щели, характерной для углеродных нанотрубок этих типов. Аналогичная ситуация наблюдается и для полупроводниковой НТ (8, 0).

Распределение зарядов на атомах калия также показывает наличие переноса электрона на поверхность НТ, что, как и в случае поверхностной модификации, ведет к увеличению числа основных носителей заряда в НТ, а следовательно, к появлению полуметаллических свойств у полупроводниковых трубок (например, (8, 0)) и увеличению проводимости металлических НТ (например, (6, 0)).

## 4. Заключение

Таким образом, расчеты показали, что внутреннее (интеркалирование) или поверхностное модифицирование приводит к внутренней или внешней „металлизации“ углеродной НТ, возникновению переходов типа „полупроводник–металл“ в полупроводниковых НТ и „металл–металл“ в полуметаллических НТ. В настоящее время ряду исследователей удалось экспериментально получить углеродные НТ, интеркалированные атомами различных металлов: калий, платина, цирконий, хром, серебро, золото, палладий [23–27] и др. В частности, в работе [27] подробно описаны предлагаемые экспериментальные методы открывания многослойных углеродных НТ, заполнения их атомами металла и затем закрывания. В результате получают новые композиционные материалы на основе углеродных НТ — квантовые нанопровода. Причем следует заметить, что нанометровые размеры системы обеспечивают появление новых квантоворазмерных магнитных и электрических эффектов, что может найти широкое применение в современной микроэлектронике и наноэлектронике, бурно развивающейся в последние годы.

Результаты данной работы также хорошо согласуются с проведенными ранее [28–30] квантово-химическими неэмпирическими исследованиями углеродных НТ, заполненных атомами переходных металлов. На основе разработанных модификаций метода линейных присоединенных плоских волн (метод линейных присоединенных цилиндрических волн) в работах был проведен обстоятельный анализ изменения зонной структуры НТ после заполнения их различными интеркалянтами. В целом сделан вывод об увеличении плотности состояний уровня Ферми как у металлических, так и у полупроводниковых НТ, интеркалированных различными переходными металлами.

Авторы выражают благодарность А.О. Литинскому (Волгоградский государственный технический университет) за продуктивное обсуждение результатов работы и ценные советы.

## Список литературы

- [1] S. Iijima. Nature **354**, 56 (1991).
- [2] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan. Nature **358**, 220 (1992).
- [3] З.Я. Косаковская, Л.А. Чернозатонский, Е.А. Федоров. Письма в ЖЭТФ **56**, 26 (1992).
- [4] N. Hamada, S. Samada, A. Oshiyama. Phys. Rev. Lett. **68**, 1579 (1992).
- [5] J.W. Mintmire, C.T. White. Carbon **33**, 893 (1995).
- [6] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press, Inc. (1996). 965 p.
- [7] А.Л. Ивановский. Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. УрОРАН, Екатеринбург (1999). 176 с.
- [8] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов. УФН **165**, 752 (1997).

- [9] А.В. Елецкий. УФН **170**, 113 (2000).
- [10] А.В. Елецкий. УФН **172**, 401 (2002).
- [11] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson. Nature **381**, 678 (1996).
- [12] A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R.E. Smalley. Nature **386**, 377 (1997).
- [13] E.G. Gal'pern, I.V. Stankevich, A.L. Chistyakov, L.A. Chernozatonskii. Chem. Phys. Lett. **214**, 1-2, 345 (1993).
- [14] И.В. Запороцкова. Автореф. канд. дис. ВолГУ, Волгоград (1997). 24 с.
- [15] И.В. Запороцкова, А.О. Литинский, Л.А. Чернозатонский. Письма в ЖЭТФ **66**, 799 (1997).
- [16] N.G. Lebedev, I.V. Zaporotskova, A.O. Litinsky, L.A. Chernozatonsky. Aerosols **4c**, 143 (1998).
- [17] Е.Г. Гальперн, И.В. Станкевич, А.Л. Чистяков, Л.А. Чернозатонский. Изв. АН. Сер. физ. **11**, 2061 (1999).
- [18] L.A. Chernozatonsky, N.G. Lebedev, I.V. Zaporotskova, A.O. Litinskii, E.G. Gal'pern, I.V. Stankevich, A.L. Chistyakov. In: Adsorption Science and Technology. Brisbane Australia (2000). P. 125.
- [19] I.V. Zaporotskova, N.G. Lebedev, L.A. Chernozatonski. In: Abstracts of invited lectures and contributed papers „Fullerenes and Atomic Clusters“. St. Petersburg, Russia (2001). P. 325.
- [20] А.О. Литинский, Н.Г. Лебедев, И.В. Запороцкова. ЖФХ **69**, 1, 215 (1995).
- [21] M.J.S. Dewar, W. Thiel. J. Amer. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977).
- [22] Т. Пенкаля. Очерки кристаллохимии. Химия, Л. (1972). 496 с.
- [23] M. Baxendale, V.Z. Mordkovich, S. Yoshimura. Phys. Rev. B **56**, 2161 (1997).
- [24] Т. Куотани, Л.-Ф. Тсай, А. Томита. Chem. Commun. 701 (1997).
- [25] C.N.R. Rao, B.C. Satiskumar, A. Govindaraj. Chem. Commun. 1581 (1997).
- [26] F. Okuyama, I. Ogasawara. Appl. Phys. Lett. **71**, 5, 623 (1997).
- [27] B.C. Satiskumar, A. Govindaraj, J. Mofokeng, G.N. Subbanna, C.N.R. Rao. J. Phys. B **29**, 4925 (1996).
- [28] П.Н. Дьячков, Д.В. Кирин. Докл. РАН **369**, 5, 639 (1999).
- [29] Д.В. Кирин, П.Н. Дьячков. Докл. РАН **374**, 1, 68 (2000).
- [30] П.Н. Дьячков. ЖНХ **46**, 1, 101 (2001).