

PACS: 71.20.Tx, 73/22.-f

В.Г. Бутько

ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ BN-НАНОТРУБКИ ТИПА «ЗИГЗАГ» (12, 0) ПРИ ИНКАПСУЛИРОВАНИИ ЕЕ КАЛИЕМ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 22 февраля 2010 года

Методами теории функционала плотности выполнены расчеты зонной структуры нанотрубки (НТ) на основе гексагонального нитрида бора (12, 0) как идеальной, так и заполненной калием. Расчеты проведены с учетом оптимизации параметров нанотрубки. При этом смена характера проводимости допированной трубки с полупроводникового на металлический обусловлена сдвигом уровня Ферми.

Ключевые слова: электронная структура, нанотрубка, зонная структура, инкапсулирование калием, уровень Ферми

Открытие в 1991 г. углеродных НТ [1] вызвало большое число экспериментальных и теоретических исследований физико-химических свойств как этих структур, так и подобных им. Уже в 1994 г. было предсказано существование бор-азотных нанотрубок [2], которые всего через год были синтезированы [3]. Как хорошо известно, в зависимости от геометрии углеродные НТ могут быть металлическими или полупроводниковыми. Совершенно иная ситуация для НТ на основе гексагонального нитрида бора. Они проявляют стабильные диэлектрические свойства. Ширина запрещенной зоны почти не зависит от диаметра и хиральности BN-нанотрубки и составляет 4–5 eV. Особенности строения и углеродных, и бор-азотных НТ открывают возможность создания нового класса объектов, представляющих собой заполненные веществом НТ [4]. Пожалуй, наибольший интерес вызывает проблема заполнения НТ металлами [5,6], поскольку такие системы могут рассматриваться как миниатюрные соединительные элементы микроэлектроники. На данный момент инкапсулирование углеродных НТ щелочными металлами изучено довольно хорошо и всесторонне. Имеются убедительные лабораторные исследования [7,8] и согласующиеся с ними неэмпирические расчеты [9–11]. Несмотря на перспективность, о подобных работах с BN-нанотрубками пока известно значительно меньше [12].

Цель настоящей работы – изучить влияние допирования металлом на электронное строение бор-азотной НТ. Металл калий и нанотрубка (12, 0)

выбирались для примера из следующих соображений. Внедрение калия в НТ существенно меняет электронные характеристики объекта [7,13]. Как следует из работы [14], BN-нанотрубки типа «зигзаг» наиболее стабильны, а диаметр НТ при хиральных индексах (12, 0) достаточен для инкапсулирования металла.

В данной работе мы рассматриваем 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 выбирается таким, чтобы взаимодействием между ними можно было пренебречь.

В элементарной ячейке бор-азотной НТ (12, 0) (48 атомов, из них 24 бора и столько же азота) содержится один атом калия. Из соображений симметрии он находится в центре ячейки. Расстояние между ближайшими атомами калия равно постоянной решетки вдоль оси НТ 4.34 Å. Электронную структуру НТ рассчитывали в рамках теории функционала плотности неэмпирическим методом LAPW (линеаризованных присоединенных плоских волн) – пакет WIEN2k [15]. Для обменно-корреляционного потенциала использовали обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzerhof [16]. Число разбиений при интегрировании по неприводимой части зоны Бриллюэна в расчетах выбиралось равным 39, а использованный максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствует энергии 20.3 Ry. В результате проведения самосогласованных расчетов найдены оптимизированные позиции всех атомов и полная энергия системы, а затем рассчитаны зонная структура соединения, плотность электронных состояний и т.д. При этом уровень Ферми всегда принимается за точку отсчета.

Предварительно в такой же схеме мы рассчитали равновесное расстояние между атомами К в линейной цепочке и получили его равным 4.23 Å, т.е. очень близким к постоянной решетки вдоль оси НТ 4.34 Å. При этом разница в полной энергии для линейной цепочки калия с постоянными решетки 4.23 и 4.34 Å ничтожна – около 0.003 eV. Отдельная линейная цепочка калия оказывается проводящей. Зона 4s-состояний калия пересекает уровень Ферми. Заметим, что в кристаллическом К (объемно-центрированная решетка) при подобном расчете равновесное расстояние равно 4.54 Å.

Если свернуть бор-азотную плоскость в НТ типа «зигзаг» (12, 0), структурные параметры будут следующие: $R_B = R_N = 4.782 \text{ Å}$. Сравнивая эти значения с данными, приведенными в таблице, видим, что при оптимизации атомы бора смещаются незначительно, а расстояния от оси НТ до атомов азота увеличиваются существенно. Нанотрубка как бы разделяется на две – из атомов бора и атомов азота. Аналогичные результаты получены в работе [17], где авторы с помощью неэмпирических расчетов исследовали однослойные BN-нанотрубки малых радиусов. Допирование калием приводит к незначительному сжатию обеих трубок, что является достаточно неожиданным результатом.

Оптимизированные параметры неэмпирического расчета

| (m, n) | R_B | R_N | $F, \text{eV}/\text{\AA}$ |
|-------------|--------------|-------|---------------------------|
| | \AA | | |
| (12, 0) | 4.813 | 4.862 | 0.028 |
| (12, 0) + K | 4.805 | 4.854 | 0.034 |

Примечание. R_B, R_N – средние расстояния от оси НТ до атомов соответственно бора и азота; F – максимальная сила, действующая на атом в одном из направлений.

Казалось бы, диаметр НТ должен увеличиться, как в подобной ситуации у углеродных НТ [11]. Полная энергия, в расчете на элементарную ячейку, бор-азотной НТ (12, 0), заполненной калием на 0.185 eV ниже суммы энергий отдельно НТ и атомов калия. То есть мы имеем, безусловно, связанное состояние, но взаимодействие между НТ и металлом довольно слабое.

Согласно рис. 1,а идеальная бор-азотная НТ типа «зигзаг» (12, 0) представляет собой типичный полупроводник с прямой запрещенной щелью, равной 4.2 eV. Потолок валентной зоны, как и дно зоны проводимости, расположен 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 3.1 eV. Объект становится металлом с плотностью электронных состояний на уровне Ферми 0.90 states/eV. 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 3.39 eV за счет добавления основных и валентных электронов калия. Проводимость обеспечивается именно 4s-состояниями К, зона которых и пересекает уровень Ферми. Электроны бора и азота в проводимости не участвуют. Рис. 2,б это наглядно демонстрирует.

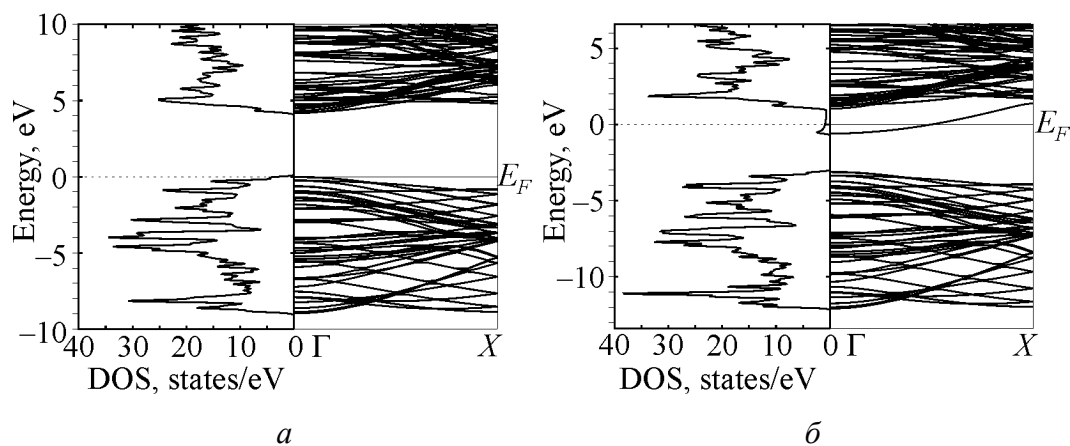


Рис. 1. Плотность электронных состояний и зонная структура бор-азотной НТ типа «зигзаг» (12, 0): *а* – идеальной, *б* – заполненной калием

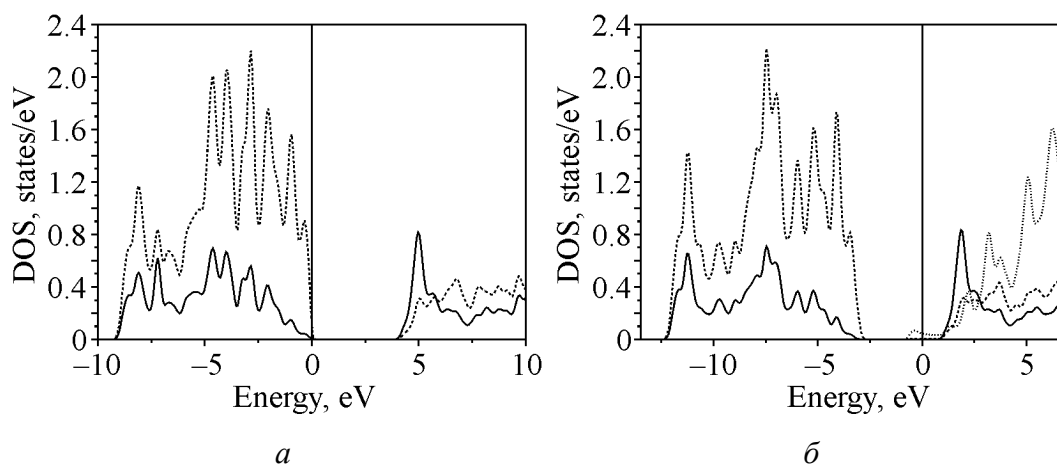


Рис. 2. Парциальная плотность электронных состояний (— — В, - - - - N, ··· — К) в бор-азотной НТ типа «зигзаг» (12, 0): а – идеальной, б – заполненной калием

Из вышеприведенного можно сделать следующие выводы:

1. Неэмпирические расчеты показывают, что идеальная бор-азотная НТ (12, 0) типа «зигзаг» является полупроводником с прямой запрещенной щелью, равной 4.2 eV.

2. При оптимизации структуры происходит существенное увеличение диаметра азотной составляющей трубки, атомы бора при этом почти не смещаются.

3. Допирование бор-азотной НТ (12, 0) линейной цепочкой калия вызывает ее переход в металлическое состояние. При этом основным изменением в электронной структуре оказывается сдвиг энергетических зон, обусловленный повышением уровня Ферми.

1. S. Iijima, Nature (London) **354**, 56 (1991).
2. A. Rubio, J. Corkill, M.L. Cohen, Phys. Rev. **B49**, 5081 (1994).
3. N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherry et al., Science **269**, 966 (1995).
4. A.B. Елецкий, УФН **170**, 113 (2000).
5. A. Loiseau, Fullerene Sci. Technol. **4**, 1263 (1996).
6. C. Guerret-Piecourt, Nature **372**, 761 (1994).
7. S. Suzuki, F. Maeda, Y. Watanabe, T. Odino, Phys. Rev. **B67**, 115418 (2003).
8. J.T. Ye, Z.M. Li, Z.K. Tang, Phys. Rev. **B67**, 113404 (2003).
9. Y. Miamoto, A. Rubio, X. Blase, L.M. Cohen, S. Louie, Phys. Rev. Lett. **74**, 2993 (1995).
10. T. Miyake, S. Saito, Phys. Rev. **B65**, 165419 (2002).
11. В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю.Г. Пашкевич, ФНТ **35**, 183 (2009).
12. D. Golberg, F.F. Xu, Y. Bando, Appl. Phys. **A76**, 479 (2003).
13. A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R.E. Smalley, Nature **388**, 257 (1997).
14. H.J. Xiang, J. Yang, J.G. Hou, Q. Zhu, New J. Phys. **7**, 39 (2005).
15. P. Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin, S.B. Trickey, Comp. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).
16. J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
17. H.J. Xiang, J. Yang, J.G. Hou, Q. Zhu, Phys. Rev. **B68**, 035427 (2004).

В.Г. Бутько

ЗМІНЕННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ ВН-НАНОТРУБКИ ТИПУ «ЗИГЗАГ» (12, 0) ПРИ ІНКАПСУЛЮВАННІ ЇЇ КАЛІЄМ

Методами теорії функціонала щільності виконано розрахунки зонної структури нанотрубки на підставі гексагонального нитриду бору (12, 0) як ідеальної, так і заповненої калієм. Розрахунки проведено з урахуванням оптимізації параметрів структури. При цьому зміна характеру провідності допійованої трубки з напівпровідникового на металевий зумовлена зсувом рівня Фермі.

Ключові слова: електронна структура, нанотрубка, зонна структура, інкапсулювання калієм, рівень Фермі

V.G. Boutko

THE ELECTRONIC STRUCTURE MODIFICATION OF «ZIGZAG» TYPE (12, 0) BORON NITRIDE NANOTUBE DOPED WITH POTASSIUM

The band structure calculations of pure and potassium doped «zigzag» type (12, 0) boron nitride nanotubes have been performed by the density functional theory approach. The calculations have been carried out with taking into account the optimization of nanotubes parameters. And the change of conductivity type from semiconducting to metallic one for doped tubes is mainly caused by a Fermi level shift.

Keywords: electronic structure, nanotube, band structure, encapsulating of potassium, Fermi level

Fig. 1. The electron state density and band structure of «zigzag» type boron nitride nanotubes: *a* – pure, *b* – potassium doped

Fig. 2. The separate electron state density of «zigzag» type boron nitride nanotubes: *a* – pure, *b* – potassium doped