

PACS: 73.22.-f

В.Г. Бутько

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ОДНОМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР ЛИТИЯ И КАЛИЯ

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

*Методами теории функционала плотности выполнены расчеты зонной структуры одномерных наноструктур лития и калия. Расчеты проведены с учетом оптимизации параметров наноструктур, найдены равновесные длины связей между атомами. Показано, что все рассматриваемые структуры обладают металлической проводимостью.*

Наличие полости внутри нанотрубки открывает возможность создания нового класса объектов, представляющих собой заполненные веществом нанотрубки [1]. Пожалуй, наибольший интерес вызывает проблема заполнения нанотрубок металлами [2,3], поскольку такие системы могут рассматриваться как миниатюрные соединительные элементы микроэлектроники.

На настоящий момент из металлов калий является наиболее часто применяемым для инкапсулирования и допирования нанотрубок элементом [4–6]. Внедрение калия в нанотрубки существенно меняет электронные характеристики объекта [5]. Есть данные, что инкапсулирование нанотрубок калием увеличивает их проводимость в 20–30 раз [6]. Литий же является элементом, который удалось инкапсулировать в нанотрубку минимального размера – диаметром всего 4 Å [7].

При неэмпирических расчетах углеродных нанотрубок, инкапсулированных металлами, последние рассматривались пока только в виде цепочки атомов вдоль оси нанотрубки [8–10], причем проблема соразмерности двух структур учитывалась крайне редко [11]. Эксперименты показывают, что в нанотрубках большего радиуса могут образовываться и более сложные одномерные металлические структуры [12], которые, в частности, представляют собой совокупность элементарных ячеек металла вдоль оси нанотрубки. Мы будем рассматривать и такие объекты. Заметим, что исследование подобных одномерных наноструктур представляет и самостоятельный интерес, поскольку, как будет показано ниже, они являются проводящими системами.

На рис. 1 приведены возможные варианты одномерных наноструктур: линейная цепочка (ЛЦ); одномерный объемно-центрированный нанокристалл (ООН);

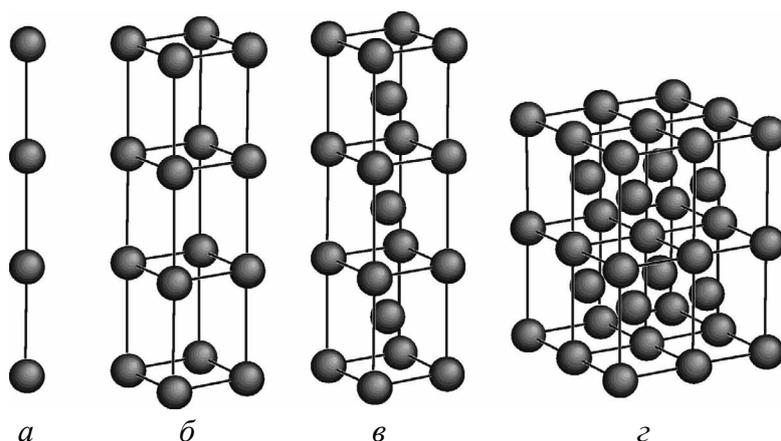


Рис. 1. Рассматриваемые структуры: *a* – ЛЦ, *б* – ООН, *в* – ОТН, *г* – ОЦК

одномерный тетрагональный нанокристалл (ОТН). Там же показана и самая распространенная для лития и калия трехмерная структура – объемно-центрированный кристалл (ОЦК). Неэмпирические расчеты одномерных наноструктур проводили по схеме, аналогичной примененной при исследовании идеальных нанотрубок. Вначале строили одну одномерную структуру, а затем она транслировалась с выбранным нами периодом по квадратной решетке. Такая совокупность одномерных наноструктур и составляет кристалл. Расстояние между наноструктурами выбирали таким, что взаимодействие между ними становилось пренебрежимо мало.

Электронное строение одномерных наноструктур рассчитывали в рамках теории функционала плотности неэмпирическим методом LAPW (линеаризованных присоединенных плоских волн) – пакет WIEN2k [13]. Для обменно-корреляционного потенциала использовали обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzenhof [14].

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. Процедура оптимизации позволяет минимизировать силы, действующие на атомы, – они меньше, чем  $0.05 \text{ eV/\AA}$ .

В таблице приведены результаты оптимизации наноструктур и кристаллов. У всех рассматриваемых одномерных объектов энергия связи положительна, т.е. они могут реально существовать. Тенденция нарастания величин параметров в 3-м и 4-м столбцах одинакова для лития и калия и отражает степень усложнения структуры в пределе к трехмерной. Энергии связей растут по той же причине. Не вызывает удивления и факт, что энергии связи литиевых структур выше аналогичных величин для калия, поскольку валентные электроны лития ближе к соответствующему ядру. Заметим, что энергии связей ОТН и ООН довольно близки как для лития, так и для калия. Поэтому если геометрические размеры нанотрубки не позволяют инкапсулирование ООН металла, то вполне возможен процесс с тетрагональной наноструктурой.

Оптимизированные параметры неэмпирического расчета

Элемент	Структура	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$E_b, \text{eV}$	$\text{DOS}_0, \text{states/eV/atom}$
1	2	3	4	5	6
Li	ЛЦ	2.96	–	0.53	0.71
	ОТН	2.98	2.80	1.05	0.49
	ООН	3.32	3.15	1.15	0.36
	ОЦК	3.43	3.43	1.61	0.54
K	ЛЦ	4.19	–	0.26	0.83
	ООН	4.33	4.26	0.48	0.58
	ОТН	4.56	5.39	0.52	0.82
	ОЦК	5.24	5.24	0.83	0.82

Примечание:  $a$  – продольная постоянная наноструктуры вдоль оси трансляции, для ОЦК – постоянная элементарной ячейки;  $b$  – поперечная постоянная наноструктуры, для ОЦК – постоянная элементарной ячейки  $b = a$ ;  $E_b$  – энергия связи, приходящаяся на один атом металла;  $\text{DOS}_0$  – плотность электронных состояний на уровне Ферми, приходящаяся на один атом металла.

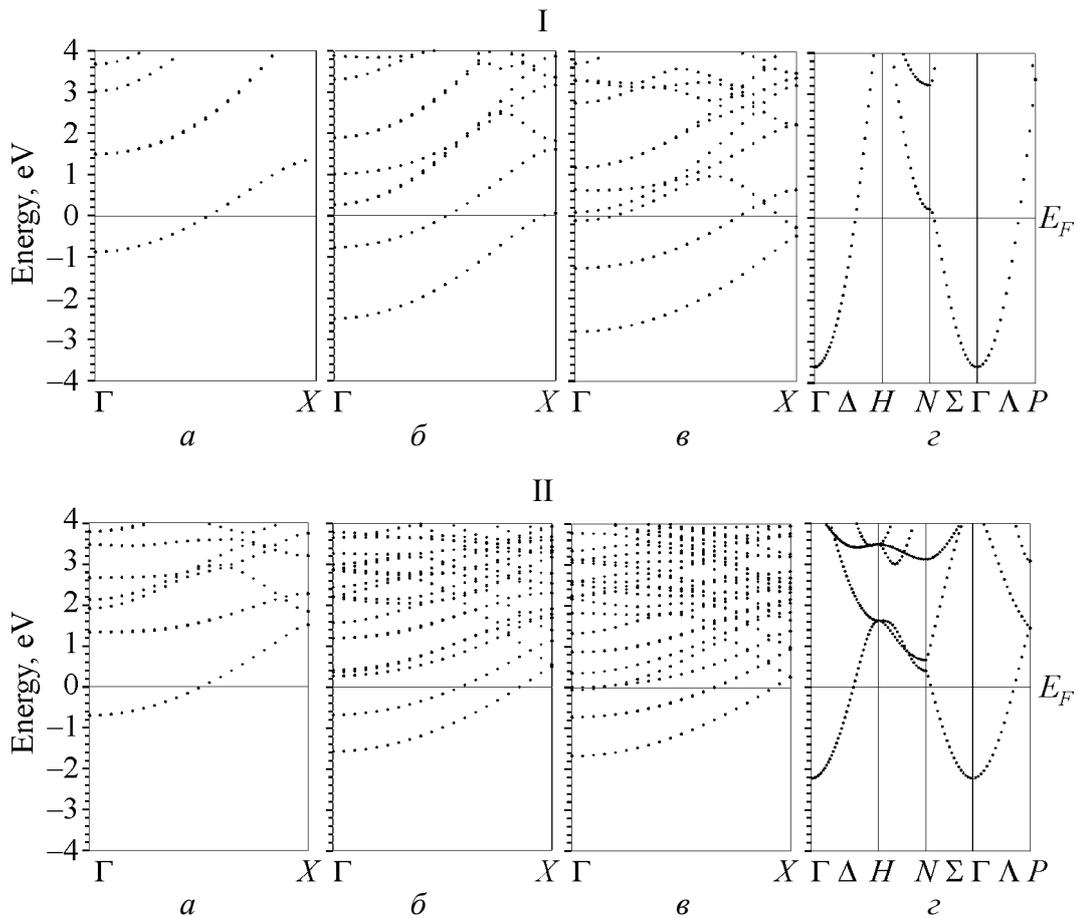


Рис. 2. Зонные диаграммы структур лития (I) и калия (II):  $a$  – ЛЦ,  $b$  – ООН,  $в$  – ОТН,  $г$  – ОЦК

Зонные диаграммы для всех рассматриваемых одномерных наноструктур и кристаллов приведены на рис. 2. Линейной цепочке соответствует наиболее простая зонная картина. Нижайшая зона пересекает уровень Ферми, поэтому структура является проводящей. Напомним, что проводимость пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми (см. таблицу, столбец б) и для линейной цепочки лития она больше, чем в трехмерном кристалле. В случае ОТН (рис. 2,б) уже две зоны пересекают уровень Ферми. Более высокая зона является двукратно вырожденной. Для ООН зонные картины двух рассматриваемых металлов существенно отличаются. Нижайшая зона, происходящая от валентных  $2S$ -электронов лития, остается полностью заполненной и не пересекает уровень Ферми. И только две зоны определяют проводимость структуры (рис. 2, I, в). В случае ООН калия все три зоны пересекают уровень Ферми (рис. 2, II, в). Для сравнения приведены и зоны ОЦК лития и калия (рис. 2, з). Одномерным структурам соответствует первое направление ( $\Gamma-H$ ) зонной картины. Небольшое количество зон объясняется значительно более высокой симметрией трехмерного кристалла.

1. *A. Loiseau*, Fullerene Sci. Technol. **4**, 1263 (1996).
2. *C. Guerret-Piecourt*, Nature **372**, 761 (1994).
3. *J.T. Ye, Z.M. Li, Z.K. Tang*, Phys. Rev. **B67**, 113404 (2003).
4. *H. Maki, S. Suzuki, T. Sato, K. Ishibashi*, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 2486 (2007).
5. *S. Suzuki, F. Maeda, Y. Watanabe, T. Odino*, Phys. Rev. **B67**, 115418 (2003).
6. *A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R.E. Smalley*, Nature **388**, 257 (1997).
7. *J.T. Ye, Z.M. Li, Z.K. Tang*, Phys. Rev. **B67**, 113404 (2003).
8. *И.В. Запороцкова, Н.Г. Лебедев, Л.А. Чернозатонский*, ФТТ **46**, 1137 (2004).
9. *A. Hansson, S. Stafstrom*, Rhys. Rev. **B72**, 125420 (2005).
10. *X. Yang, J. Ni*, Phys. Rev. **B71**, 165438 (2005).
11. *Y.R. Jang, J.I. Lee*, Phys. Status Solidi **B244**, 4407 (2007).
12. *R. Saito et al.*, Chem. Phys. Lett. **212**, 379 (1993).
13. *P. Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin, S.B. Trickey*, Comp. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).
14. *J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

*В.Г. Бутько*

## ЕЛЕКТРОННА БУДОВА ОДНОМІРНИХ НАНОСТРУКТУР ЛІТІЮ І КАЛІЮ

Методами теорії функціонала щільності виконано розрахунки зонної структури одномірних наноструктур літію і калію. Розрахунки проведено з урахуванням оптимізації параметрів наноструктур, знайдено рівноважні довжини зв'язків між атомами. Показано, що всі розглянуті структури володіють металевою провідністю.

*V.G. Butko*

## ELECTRONIC STRUCTURE OF UNIDIMENSIONAL LITHIUM AND POTASSIUM NANOSTRUCTURES

Methods of the density functional theory have been used to calculate the band structure of unidimensional lithium and potassium nanostructures. The calculations were done in view of nanostructure parameters optimization, the equilibrium lengths of interatomic bonds were determined. It is shown that the considered structures possess metallic conductivity.

**Fig. 1.** Structures under consideration:  $a$  – linear chain (LC),  $b$  – unidimensional body-centered nanocrystal (UBCN),  $e$  – unidimensional tetragonal nanocrystal (UTN),  $z$  – body-centered cubic (BCC)

**Fig. 2.** Band diagrams for lithium (I) and potassium (II) structures:  $a$  – LC,  $b$  – UBCN,  $e$  – UNT,  $z$  – BCC