

PACS: 73.22.-f, 61.48.De

В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.А. Хачатурова

ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ЦЕПОЧКОЙ АТОМОВ Fe «ЗИГЗАГ»

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 23 сентября 2020 года

В рамках теории функционала плотности проведены неэмпирические расчеты структурных, электронных и магнитных свойств углеродных нанотрубок (НТ) различных типов, инкапсулированных цепочкой атомов Fe₂ «зигзаг». Исследованы инкапсулированные атомами Fe₂ ахиральные НТ типов «зигзаг» и «кресло», а также хиральная НТ с индексами (8,2). Показано, что оптимизация структуры вдоль оси НТ может существенно увеличить энергию связи НТ с цепочкой атомов железа E_b. При больших (> 4.60 Å) радиусах инкапсулированной НТ величина E_b стремится к нулю, а магнитные моменты атомов Fe стремятся к значениям аналогичных величин в свободной цепочке атомов Fe₂ «зигзаг». Из расчетов следует, что структура Fe₂@(5,5) является наиболее стабильной из всех изученных инкапсулированных НТ.

Ключевые слова: электронная структура, углеродные нанотрубки типов «зигзаг» и «кресло», хиральная нанотрубка Fe₂@(8,2), инкапсулирование, цепочка атомов Fe₂ «зигзаг», энергия связи, магнитный момент атома Fe

Введение

В последнее время нанопровода переходных металлов привлекают повышенное внимание исследователей, поскольку их уникальные свойства предполагают широкое применение данных объектов во многих областях современных нанотехнологий: спинтронике, магнитной записи, высокочувствительных магнитных сенсорах [1–3]. Эти нанопровода интенсивно изучаются лабораторными методами [4–10]. Из теоретических исследований отметим первопринципные расчеты свободных нанопроводов переходных металлов [11–14]. Немало работ посвящено проблеме взаимодействия нанопроводов с кристаллической подложкой [15,16]. Но чаще всего рассматриваются нанопровода переходных металлов, находящиеся внутри углеродных НТ, которые защищают нанопровод от внешних воздействий [17–27]. Нужно заметить, что провести подобные расчеты корректно довольно сложно, поскольку в общем случае постоянные решетки вдоль оси трансляции углеродной НТ и нанопровода металла несоизмеримы.

Простейшим нанопроводом является линейная цепочка атомов. Но в обстоятельной работе [28] показано, что, по крайней мере, для $3d$ -переходных металлов энергетически существенно более выгодна зигзагообразная форма цепочки атомов. Выбор для данного исследования цепочки именно атомов Fe определяется тем, что железо является наиболее распространенным катализатором роста углеродных НТ. Таким образом, цель настоящей работы – изучение структурных, электронных и магнитных свойств углеродных НТ, инкапсулированных цепочкой атомов Fe «зигзаг». Особое внимание будет уделено энергии связи НТ с цепочкой атомов Fe.

Метод расчета

Электронное строение одномерных наноструктур рассчитывали в рамках теории функционала плотности методом проекционных присоединенных волн PAW [29] – программный пакет VASP (Vienna *ab initio* simulation package) [30]. Для обменно-корреляционного потенциала использовали не-локальное обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzenhof [31]. В качестве псевдопотенциалов применяли стандартные псевдопотенциалы VASP. Число разбиений при интегрировании по неприводимой части зоны Бриллюэна в расчетах выбирали равным 36, а использованный максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствовал энергии 400 eV. В результате самосогласованных расчетов находили оптимизированные позиции всех атомов и полную энергию системы, а затем рассчитывали зонную структуру соединения, плотность электронных и спиновых состояний и т.д. При оптимизации выполняли требование, чтобы силы, действующие на атомы, были меньше 0.02 eV/Å. Поскольку атомы Fe соседних НТ находятся на расстоянии не менее 14 Å, их взаимодействием пренебрегали.

Цепочка атомов Fe «зигзаг» и соразмерные углеродные НТ

Для линейной ферромагнитной цепочки атомов Fe постоянная решетки вдоль оси трансляции нанопровода $d = 2.28 \text{ \AA}$ (равновесное расстояние между атомами, отвечающее минимальной энергии). В элементарной ячейке один атом Fe. Энергия связи между атомами Fe, приходящаяся на один атом, $E_b = -2.03 \text{ eV}$. Отрицательное значение E_b означает, что состояние связанное. Магнитный момент атома Fe $m = 3.05_{mb}$.

Для ферромагнитной цепочки атомов Fe₂ «зигзаг» $d = 2.54 \text{ \AA}$. В элементарной ячейке 2 атома Fe, $E_b = -3.017 \text{ eV}$, $m = 2.88_{mb}$. Иными словами, связь в случае цепочки атомов «зигзаг» существенно более прочная. Увеличение энергии связи по сравнению с таковой для линейной цепочки обусловлено тем, что в этом случае каждый атом железа фактически имеет четыре ближайших соседа (два атома на расстоянии 2.54 Å и два – на расстоянии 2.45 Å). Из проведенного анализа следует, что для НТ, инкапсулированных цепочкой атомов переходных металлов, энергетически выгодно состояние цепочки «зигзаг».

Таблица 1

Типы углеродных НТ, постоянные решетки которых соизмеримы с постоянной решетки цепочки атомов Fe₂ «зигзаг»

Индексы	<i>C</i>	<i>m</i>	<i>mC</i>	<i>d</i>	<i>k</i>	<i>kd</i>	<i>Q, %</i>
(<i>n,0</i>)	4.26	3	12.78	2.54	5	12.70	0.63
(<i>n,n</i>)	2.4595	1	2.4595	2.54	1	2.54	-3.17
(3 <i>n,n</i>)	15.3596	1	15.3596	2.54	6	15.24	0.78
(3 <i>n,2n</i>)	18.5690	1	18.5690	2.54	7	17.78	4.44
(4 <i>n,n</i>)	6.5073	2	13.0145	2.54	5	12.70	2.47
(5 <i>n,2n</i>)	8.8679	2	17.7358	2.54	7	17.78	-0.25

Решетки НТ, наиболее соизмеримые с цепочкой атомов Fe₂ «зигзаг», приведены в табл. 1. Различие между кратными постоянными решетки НТ и цепочки Fe₂ показывает несоизмеримость *Q*. Ее величина определяется по формуле

$$Q = \frac{mC}{kd} - 1,$$

где *C* – постоянная решетки вдоль оси НТ, Å; *m* и *k* – количество элементарных ячеек соответственно НТ и цепочки Fe₂ в исследуемой структуре. При этом, чем *Q* по модулю меньше, тем точнее совпадают постоянные соответствующих решеток. В табл. 1 приведены структуры с *Q* < 5%. На рис. 1 представлены инкапсулированные цепочкой атомов Fe нанотрубки типов «зигзаг» и «кресло», а также НТ с хиральными индексами (8,2).

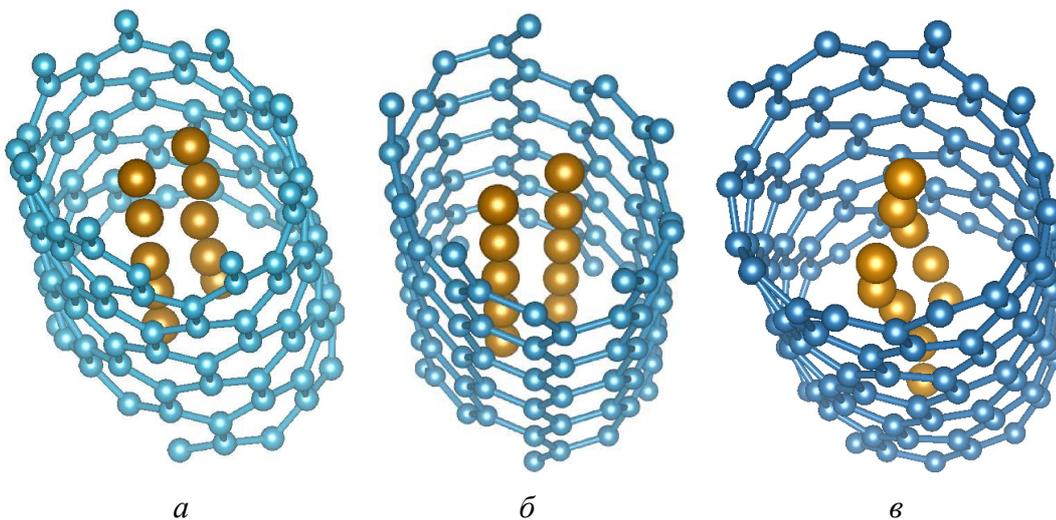


Рис. 1. Элементарные ячейки инкапсулированных цепочкой атомов Fe нанотрубок типов «зигзаг» Fe₁₀@(9,0)₃ (а), «кресло» Fe₂@(5,5) (б) и хиральной НТ Fe₁₀@(8,2)₂ (в)

Энергия связи НТ с цепочкой атомов железа *E_b* рассчитывается по формуле

$$E_b = \frac{E^{\text{NT+Fe}} - E^{\text{NT}}}{N_{\text{Fe}}} - E^{\text{Fe}},$$

где $E^{\text{NT+Fe}}$ – энергия ферромагнитного состояния НТ, инкапсулированной цепочкой атомов Fe; E^{Fe} – энергия свободной НТ; N_{Fe} – количество атомов Fe, приходящееся на одну элементарную ячейку; E^{Fe} – энергия свободной ферромагнитной цепочки атомов Fe, приходящаяся на один его атом.

В табл. 2 представлены результаты неэмпирических расчетов НТ типа «зигзаг», инкапсулированных цепочкой атомов Fe₂. В зависимости от радиуса НТ результаты (магнитные моменты, энергии связи) кардинально изменяются. С его ростом магнитные моменты атомов Fe увеличиваются, становятся одинаковыми и близкими к значениям в свободной цепочке Fe₂ «зигзаг» (последняя строка в табл. 2). Большая часть изученных состояний являются связанными, а самой стабильной оказывается структура Fe₁₀@(9,0)₃.

Таблица 2

Структурные, электронные и магнитные характеристики НТ Fe₁₀@(n,0)₃

Структура	N	R	m_{min}	m_{max}	m_{mid}	E_b
Fe ₁₀ @(7,0) ₃	84	2.91	-2.33	2.52	1.10	+0.262
Fe ₁₀ @(8,0) ₃	96	3.20	2.75	2.88	2.83	-0.013
Fe ₁₀ @(9,0) ₃	108	3.64	2.62	2.84	2.73	-0.061
Fe ₁₀ @(10,0) ₃	120	3.98	2.81	2.83	2.82	+0.052
Fe ₁₀ @(11,0) ₃	132	4.42	2.85	2.87	2.86	+0.007
Fe ₁₀ @(12,0) ₃	144	4.77	2.86	2.86	2.86	-0.021
Fe ₁₀ @(13,0) ₃	156	5.15	2.87	2.87	2.87	-0.019
Fe ₂	2	–	2.88	2.88	2.88	–

Примечание: N – количество атомов углерода в элементарной ячейке НТ; R – средний радиус НТ, инкапсулированной цепочкой атомов Fe, Å; m_{min} , m_{max} , m_{mid} – соответственно минимальный, максимальный, средний магнитные моменты на атоме Fe, в единицах μ_B .

Результаты исследования инкапсулированных цепочкой атомов Fe₂ «зигзаг» НТ типа «кресло» представлены в табл. 3. Незначительное количество атомов в элементарных ячейках N позволяет получить более точные значения энергий связи E_b при осуществлении процедуры оптимизации структуры по постоянной решетки C' вдоль оси НТ. Иными словами, для каждой НТ при различных значениях C' было выполнено достаточное количество расчетов энергий связи и найдено минимальное значение E_b .

Из табл. 3 хорошо видно, что оптимизация по C' существенно понижает энергию связи при небольших радиусах инкапсулированных НТ. При больших радиусах НТ ($R > 4.6$ Å) энергия связи как исходных, так и оптимизированных структур с увеличением радиуса постепенно уменьшается и становится незначительной (несколько сотых электрон-вольт). Кстати, подобная тенденция наблюдается и в инкапсулированных Fe₂ нанотрубках типа «зигзаг» (см. табл. 2). Это и понятно, поскольку при больших расстояниях между стенкой НТ и нанопроводом энергия связи должна стре-

миться к нулю, так как взаимодействие между НТ и цепочкой атомов Fe в данном случае становится достаточно малым.

Структура Fe₂@(5,5) выделяется своими характеристиками – значительным магнитным моментом (90% от максимально возможного) и максимальной энергией связи. Начиная со структуры Fe₂@(6,6), магнитные моменты атомов Fe очень близки к таким же характеристикам атомов Fe цепочки «зигзаг».

Таблица 3

Структурные, электронные и магнитные характеристики НТ Fe₂@(n,n)

Структура	<i>N</i>	<i>C'/C</i>	<i>R</i>	<i>m</i> ₁	<i>m</i> ₂	<i>E</i> _b [*]	<i>E</i> _b
Fe ₂ @(4,4)	16	1.02	2.82	-0.15	2.17	+0.333	+0.245
Fe ₂ @(5,5)	20	1.01	3.45	2.61	2.61	-0.062	-0.124
Fe ₂ @(6,6)	24	1.0025	4.13	2.87	2.87	+0.029	+0.013
Fe ₂ @(7,7)	28	1.005	4.80	2.88	2.88	-0.021	-0.041
Fe ₂ @(8,8)	32	1.005	5.47	2.88	2.88	-0.021	-0.033
Fe ₂ @(9,9)	36	1.005	6.16	2.88	2.88	-0.013	-0.025
Fe ₂	2	1.00	–	2.88	2.88	–	–

Примечание: *C'/C* – постоянная решетки вдоль оси НТ, в относительных единицах; *R* – средний радиус НТ, инкапсулированной цепочкой атомов Fe, Å; *m_i* – магнитный момент на атоме Fe_{*i*}, в единицах μ_B; *E_b^{*}*, *E_b* – энергии связи соответственно до и после оптимизации.

Плотность *d*-состояний электронов атомов Fe для всех исследуемых структур Fe₂@(n,n) представлена на рис. 2. Существенное расширение энергетического интервала *d*-состояний Fe в структуре Fe₂@(4,4) (рис. 2, кривые 2a, 2b) по сравнению с интервалом состояний Fe в свободной цепочке атомов Fe «зигзаг» (рис. 2, кривая 1) свидетельствует о сильной *sd*- и, в особенности, *pd*-гибридизации электронов НТ и нанопровода. Обращают на себя внимание и различия в плотности *d*-состояний Fe₁ и Fe₂ структуры Fe₂@(4,4). Для остальных рассматриваемых структур плотности *d*-состояний Fe₁ и Fe₂ одинаковы. В соединении Fe₂@(5,5) (рис. 2, кривая 3) гибридизация *s*-, *p*-электронов атомов углерода с *d*-электронами железа менее выражена, чем в Fe₂@(4,4). Для остальных структур гибридизация электронов атомов C и Fe практически отсутствует. Но даже в НТ с наибольшим радиусом – Fe₂@(9,9), плотности *d*-состояний Fe инкапсулированной НТ и свободного нанопровода не идентичны. Это связано в первую очередь с различной симметрией этих структур.

Таблица 4

Структурные, электронные и магнитные характеристики хиральной НТ Fe₁₀@(8,2)₂

Структура	<i>N</i>	<i>R</i>	<i>m</i> _{min}	<i>m</i> _{max}	<i>m</i> _{mid}	<i>E</i> _b
Fe ₁₀ @(8,2) ₂	112	3.65	2.76	2.88	2.82	-0,031
Fe ₂	2	–	2.88	2.88	2.88	–

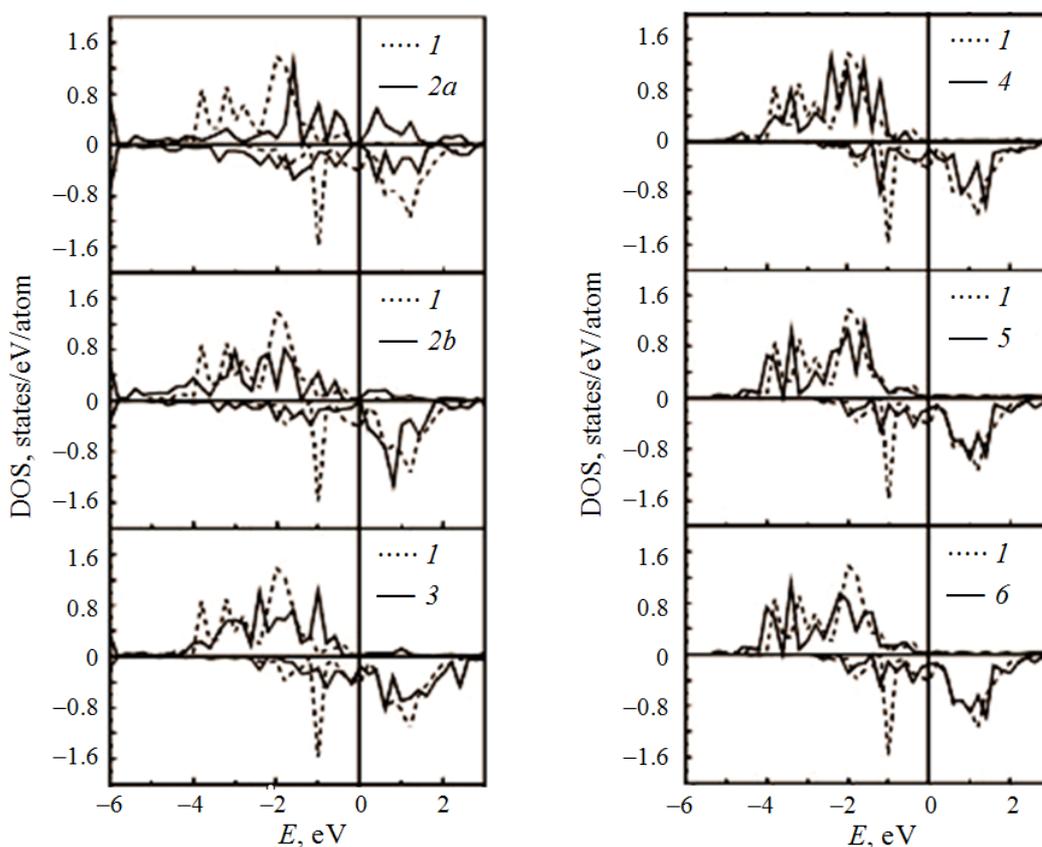


Рис. 2. Полная плотность d -состояний атома Fe в различных структурах: 1 – Fe₂; 2a – Fe₁ в Fe₂@(4,4); 2b – Fe₂ в Fe₂@(4,4); 3 – атомов Fe в Fe₂@(5,5); 4 – Fe₂@(6,6); 5 – Fe₂@(8,8); 6 – Fe₂@(9,9)

Более сложной задачей оказались неэмпирические расчеты электронной структуры хиральной НТ, инкапсулированной цепочкой атомов Fe₂ «зигзаг» (табл. 4). Это связано и с большим количеством атомов в элементарной ячейке, и с винтообразностью атомной структуры НТ.

В результате неэмпирического расчета было получено энергетически выгодное связанное состояние с довольно большими магнитными моментами атомов Fe. Заметим, что подобные исследования инкапсулирования хиральной НТ цепочкой атомов Fe крайне редки [26].

На рис. 3 приведена зависимость энергии связи E_b от радиуса R для всех типов инкапсулированных НТ.

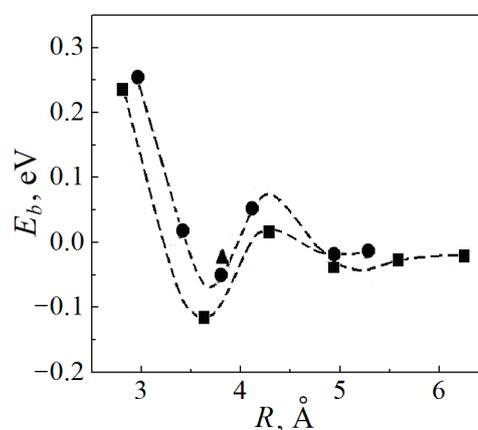


Рис. 3. Зависимость энергии связи E_b от радиуса R для всех инкапсулированных НТ: ■ – Fe₂@(n,n), ● – Fe₁₀@(n,0)₃, ▲ – Fe₁₀@(8,2)₂

При всем различии результатов можно отметить некоторые общие тенденции. При $R < 3.1 \text{ \AA}$ энергия связи положительна. НТ очень узкие, и имеет место сильная sd - и pd -гибридизация электронов НТ и нанопровода Fe. Если величина R находится в диапазоне $3.1\text{--}3.8 \text{ \AA}$, состояние инкапсулированной НТ связанное, sp -гибридизация электронов атомов C с d -электронами атомов Fe менее выражена. Следующий диапазон $R = 3.8\text{--}4.6 \text{ \AA}$ характеризуется положительной энергией связи между НТ и цепочкой атомов Fe, гибридизация электронов атомов C с электронами атомов Fe практически отсутствует. Наконец, когда $R > 4.6 \text{ \AA}$, небольшая (несколько сотых электрон-вольт) энергия связи постепенно уменьшается и стремится к нулю, поскольку взаимодействие между НТ и цепочкой атомов Fe в таком случае становится незначительным.

Заключение

Методами функционала плотности были проведены неэмпирические расчеты зонной структуры углеродных НТ различных типов, инкапсулированных цепочкой атомов Fe «зигзаг». Изучен ряд НТ типов «зигзаг» $\text{Fe}_{10}@(\text{n},0)_3$ и «кресло» $\text{Fe}_2@(\text{n},\text{n})$, а также хиральная НТ $\text{Fe}_{10}@(\text{8},2)_2$. Выяснилось, что для большинства исследуемых НТ инкапсулирование цепочкой атомов Fe энергетически выгодно. Если радиус инкапсулированных нанотрубок $R = 3.1\text{--}3.8 \text{ \AA}$, их состояние связанное. Это определяется sp -гибридизацией электронов атомов C с d -электронами атомов Fe.

Расчеты показали, что оптимизация структуры вдоль оси НТ может существенно изменять энергию связи НТ с цепочкой атомов Fe. Так, для структуры $\text{Fe}_2@(\text{5},\text{5})$ энергия связи изменяется в 2 раза – от -0.062 до -0.124 eV .

При больших радиусах ($R > 4.6 \text{ \AA}$) энергия связи инкапсулированной НТ и цепочки атомов Fe стремится к нулю, а магнитные моменты атомов Fe стремятся к значениям аналогичных величин в свободной цепочке атомов Fe «зигзаг».

1. K. Svensson, H. Olin, E. Olsson, Phys. Rev. Lett. **93**, 145901 (2004).
2. N.Y. Jin-Phillipp, M. Pühle, Phys. Rev. **B70**, 245421 (2004).
3. П.Н. Дьячков, Электронные свойства и применение нанотрубок, Бином. Лаборатория знаний, Москва (2011).
4. J.H. Warner, M.H. Rimmeli, A. Bachmatiak, B. Büchner, Phys. Rev. **B81**, 155419 (2010).
5. C. Guerret-Piécourt, Y. Le Bouar, A. Loiseau, H. Pascard, Nature **372**, 761 (1994).
6. G.E. Grechnev, V.A. Desnenko, A.V. Fedorchenko, A.S. Panfilov, L.Yu. Matrui, Yu.I. Prylutskyy, M.I. Grybova, U. Ritter, P. Scharff, Yu.A. Kolesnichenko, ФНТ **36**, 1347 (2010).
7. S. Karmakar, S.M. Sharma, P.V. Teredesai, A.K. Sood, Phys. Rev. **B69**, 165414 (2010).
8. M.N. Ou, T.J. Yang, Y.Y. Chen, Chin. J. Phys. **47**, 848 (2009).
9. Т.А. Лень, Л.Ю. Мацуй, И.В. Овсиенко, Ю.И. Прилуцкий, В.В. Андриевский, И.Б. Беркутов, Г.Е. Гречнев, Ю.А. Колесниченко, ФНТ **37**, 1027 (2011).
10. A. Briones-Leon, P. Ayala, X. Liu, K. Yanagi, E. Weschke, M. Eisterer, H. Jiang, H. Kataura, T. Pichler, H. Shiozava, Phys. Rev. **B87**, 195435 (2013).
11. B. Hope, A. Horsfield, Phys. Rev. **B77**, 094442 (2008).

12. В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю.Г. Паишкевич, ФНТ **38**, 1433 (2012).
13. M. Zeleny, M. Sob, J. Hafner, Phys. Rev. **B79**, 134421 (2009).
14. T. Shimada, Y. Ishii, T. Kitamura, Phys. Rev. **B84**, 174405 (2011).
15. S.J. Luo, G.Y. Guo, A. Laref, J. Phys. Chem. **113**, 14615 (2009).
16. J.C. Tung, G.Y. Guo, Comp. Phys. Commun. **182**, 84 (2011).
17. Y.J. Kang, J. Choi, C.Y. Moon, K.J. Chang, Phys. Rev. **B71**, 115441 (2005).
18. Y.J. Kang, K.J. Chang, Physica **B376–377**, 311 (2006).
19. E.M. Diniz, R.W. Nunes, H. Chacham, M.S.C. Mazzoni, Phys. Rev. **B81**, 153413 (2010).
20. M. Weissmann, G. Garsia, M. Kiwi, R. Ramirez, C.C. Eu, Phys. Rev. **B73**, 125435 (2006).
21. Y. Xie, J.M. Zhang, Y.P. Huo, Eur. Phys. J. **B81**, 459 (2011).
22. V.V. Ivanovskaya, C. Köhler, G. Seifert, Phys. Rev. **B75**, 075410 (2007).
23. S.F. Wang, Y. Zhang, L.Y. Chen, J.M. Zhang, K.W. Xu, Phys. Status Solidi **A208**, 97 (2011).
24. Y.R. Jang, J.I. Lee, Phys. Status Solidi **B244**, 4407 (2007).
25. Y. Sun, X. Yang, J. Ni, Phys. Rev. **B76**, 035407 (2007).
26. В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю.Г. Паишкевич, ФНТ **40**, 699 (2014).
27. J. Kazeroonkian, S. Piskunov, Y.F. Zhukovskii, P.N. D'yachkov, S. Bellucci, Chem. Phys. Lett. **577**, 92 (2013).
28. J.C. Tung, G.Y. Guo, Phys. Rev. **B76**, 094413 (2007).
29. G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. **B59**, 1758 (1999).
30. G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. **B48**, 13115 (1993).
31. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

V.G. Boutko, A.A. Gusev, T.A. Khachaturova

INCAPSULATION OF CARBON NANOTUBES BY THE «ZIGZAG» Fe ATOM CHAIN

In the framework of the density functional theory, *ab initio* calculations of the structural, electronic and magnetic properties of carbon nanotubes (NT) of various types encapsulated by a «zigzag» chain of Fe₂ atoms were carried out. We studied Fe₂ encapsulated achiral «zigzag» and «armchair» NTs as well as chiral NT with indices (8,2). It is shown that optimization of the structure along the NT axis can significantly increase the binding energy of the NT and the chain of Fe atoms. It follows from the calculations that Fe₂@(5,5) structure is the most stable of all the investigated encapsulated nanotubes. At large radii of the encapsulated NTs (> 4.60 Å), the binding energy of the NT and the chain of Fe atoms tends to zero, and the magnetic moments of the Fe atoms tend to the values of similar values in the free «zigzag» chain of Fe₂ atoms

Keywords: electronic structure, carbon NTs of «zigzag» and «armchair» types, chiral NT Fe₂@(8,2), encapsulation, «zigzag» Fe atom chain, binding energy, magnetic moment of the Fe atom

Fig. 1. Unit cells of NTs encapsulated by a chain of Fe atoms of «zigzag» Fe₁₀@(9,0)₃ type (a), «armchair» Fe₂@(5,5) (b) and chiral NT Fe₂@C(8,2) (c)

Fig. 2. Total density of *d*-states of the Fe atom in various structures: 1 – Fe₂; 2a – Fe₁ in Fe₂@(4,4); 2b – Fe₂ in Fe₂@(4,4); 3 – Fe atoms in Fe₂@(5,5); 4 – Fe₂@(6,6); 5 – Fe₂@(8,8); 6 – Fe₂@(9,9)

Fig. 3. Dependence of the binding energy *E_b* on the radius *R* for all encapsulated NTs: ■ – Fe₂@(n,n), ● – Fe₁₀@(n,0)₃, ▲ – Fe₁₀@(8,2)₂