

PACS numbers: 61.46.Km, 71.15.Ap, 71.15.Mb, 71.20.Dg, 73.21.Hb, 81.05.Zx

Структурные и электронные свойства нанопроводов лития

В. Г. Бутько, А. А. Гусев, Т. Н. Шевцова, Ю. Г. Пашкевич

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

Методами теории функционала плотности выполнены расчёты электронной структуры нанопроводов лития с поперечными размерами до $15,6 \text{ \AA}$. Расчёты выполнены с учётом не только поперечной, но и продольной оптимизации структурных параметров нанопроводов. Показано, что для нанопроводов Li_{29} и Li_{37} плотность электронных состояний в целом сравнима с таковой для кристаллов.

Методами теорії функціонале густини виконано розрахунки електронної структури нанодротів літію з поперечними розмірами до $15,6 \text{ \AA}$. Розрахунки виконано з урахуванням не тільки поперечної, але й поздовжньої оптимізації структурних параметрів нанодротів. Показано, що для нанодротів Li_{29} та Li_{37} густина електронних станів у цілому є порівнянною з такою для кристалів.

Calculations of electronic structure of lithium nanowires with transverse sizes up to 15.6 \AA are performed by methods of the density functional theory. Calculations are carried out, taking into account the transverse and longitudinal optimizations of structural parameters of nanowires. As shown, the electron density of states for Li_{29} and Li_{37} nanowires, in general, is comparable with the same for crystals.

Ключевые слова: нанопровода лития, электронная структура, зонная структура, плотность электронных состояний, функционал плотности.

(Получено 19 ноября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время нанопровода привлекают повышенное внимание, поскольку их необычные свойства предполагают широкое

применение данных объектов во многих областях современных нанотехнологий [1]. Нанопровода металлов интенсивно исследовались как экспериментально [2–3], так и теоретически [4–5]. В большинстве теоретических работ вначале строились модели нанопроводов и их окружения, а затем выполнялись первопринципные расчеты, обычно, методами теории функционала плотности. Чаще всего рассматривались нанопровода металлов, находящиеся внутри углеродных или иных нанотрубок. Конечно же, основное современное направление исследований — нанопровода переходных металлов [6–8], но и щелочные металлы представляют, безусловно, немалый интерес. Так, например, заполнение калием углеродной нанотрубки увеличивает проводимость в ней в 20–30 раз [9], т.е. на основе подобных систем могут быть построены миниатюрные соединительные элементы нанoeлектроники. Из-за того, что постоянные решетки вдоль оси трансляции различны для углеродной нанотрубки и нанопроводов металлов, выполнить полностью корректный неэмпирический расчет свойств углеродной нанотрубки, заполненной нанопроводом, затруднительно. Поэтому есть смысл вначале выполнить тщательные расчеты свойств свободно стоящих нанопроводов.

Целью настоящей работы является систематическое изучение структурных и электронных свойств нанопроводов лития различных поперечных размеров (от минимального, соответствующего одноатомной цепочке, до $15,6 \text{ \AA}$). Выбор именно лития обусловлен несколькими соображениями. Литий является элементом, который удалось инкапсулировать в углеродную нанотрубку минимального размера — диаметром всего 4 \AA [10]. Кроме того, первопринципные полноэлектронные расчеты свойств нанопроводов Li из-за малого количества электронов значительно менее трудоемки, чем подобные исследования других металлов. Еще один аспект делает данный выбор достаточно актуальным. Значительный прогресс в производительности ион-литиевых аккумуляторов получен в последнее время в связи с применением современных нанотехнологий [11–13]. Катод аккумулятора представляет собой массив нанопроводов кремния, в которые инкапсулируются ионы лития. Следующим шагом в этом направлении может быть катод из массива нанотрубок с инкапсулированными в них нанопроводами лития.

2. МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Одномерные кристаллические наноструктуры построены на основе ОЦК-структуры Li. Ось трансляции соответствует направлению $(0, 0, 1)$. Структуры нанопроводов различных поперечных размеров приведены на рис. 1. Номера атомов на рис. 1 соответствуют номерам оболочек. Все атомы Li, принадлежащие одной оболочке, нахо-

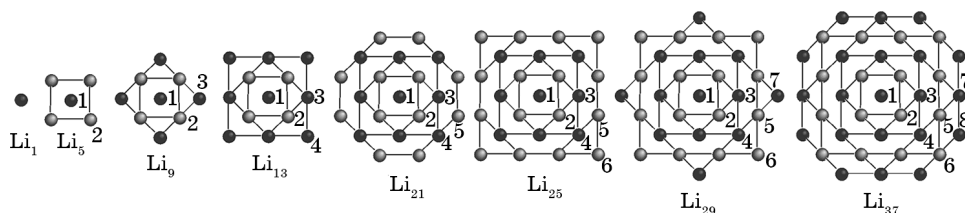


Рис. 1. Структура нанопроводов различных поперечных размеров. Атомы Li первого слоя темные, второго — светлые; 1–8 — номера оболочек.

дятся на одинаковом расстоянии от оси нанопровода. Структуру из n атомов лития в ячейке будем обозначать как Li_n .

Электронное строение одномерных наноструктур рассчитывали в рамках теории функционала плотности неэмпирическим методом LAPW (линеаризованных присоединенных плоских волн) — пакет WIEN2k [14]. Для обменно-корреляционного потенциала использовали обобщённое градиентное приближение (GGA — generalized gradient approximation) в виде, предложенном Perdew, Burke, Ernzerhof [15]. Число разбиений при интегрировании по неприводимой части зоны Бриллюэна в расчетах выбирали равным 36, использованный максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствовал энергии 16 Ry. В результате проведения самосогласованных расчетов находили оптимизированные позиции всех атомов и полную энергию системы, а затем рассчитывали зонную структуру соединения, плотность электронных состояний и т.д. При этом уровень Ферми всегда принимали за точку отсчета. При оптимизации выполняли требование, чтобы силы, действующие на атомы, были меньше, чем $0,1$ эВ/Å. Поскольку атомы Li соседних нанопроводов находятся на расстоянии не менее 10 Å, их взаимодействием можно пренебречь.

3. СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА

ОЦК-структура определяется тем, что каждый атом имеет 8 ближайших и 6 вторых соседей. Именно средним числом первых и вторых соседей можно охарактеризовать степень близости одномерной структуры к объемной. В таблице 1 приведены данные для рассматриваемых одномерных нанокристаллов. Количество соседей — и первых, и вторых — растет по мере увеличения поперечника нанопровода, но их значения для предельного из рассматриваемых случаев (37 атомов в элементарной ячейке) еще существенно отличаются от кристаллических (табл. 1, последняя строка). Уменьшение числа первых соседей при переходе от 9 к 13 и от 25 к 29 атомам элементарной ячейки объясняется тем, что при этом добавляются

только внешние атомы Li. Заметим, что количественные характеристики нанопровода Li_{37} вполне сопоставимы с кристаллическими.

В таблице 2 приведены результаты оптимизации одномерных литиевых кристаллических нанопроводов. В последней строчке приведены данные для ОЦК-Li. При расчете свойств кристалла, для того чтобы сравнение результатов было корректным, выбирались такие же параметры (количество точек в обратном пространстве, число плоских волн и т.д.), как и для расчета свойств нанопроводов.

ТАБЛИЦА 1. Количественные характеристики структур элементарных ячеек одномерных нанопроводов Li_n .

Структура	Количество атомов		Количество соседей	
	внутренних	внешних	первых	вторых
Li_1	–	1	2	2
Li_5	1	4	3,2	3,6
Li_9	5	4	5,33	3,77
Li_{13}	5	8	4,92	4,46
Li_{21}	9	12	6,10	4,67
Li_{25}	13	12	5,76	4,88
Li_{29}	13	16	6,07	4,76
Li_{37}	21	16	6,49	5,03
ОЦК-кристалл	1	0	8	6

ТАБЛИЦА 2. Оптимизированные структурные параметры (в Å) нанопроводов Li, где C — постоянная решетки вдоль оси трансляции, R_n — расстояние от оси трансляции до атома оболочки n , L_n — среднее расстояние между соседями: $n = 1$ — первыми, $n = 2$ — вторыми.

Структура	C	L_1	L_2	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8
Li_1	2,99	2,99								
Li_5	3,32	2,76	3,12	2,20						
Li_9	3,25	2,92	3,39	2,32	3,49					
Li_{13}	3,21	2,89	3,31	2,26	3,50	4,62				
Li_{21}	3,23	2,95	3,31	2,35	3,43	4,72	5,51			
Li_{25}	3,23	2,92	3,36	2,30	3,41	4,56	5,52	6,90		
Li_{29}	3,25	2,96	3,41	2,30	3,62	4,60	5,63	7,03	6,96	6,96
Li_{37}	3,25	2,97	3,44	2,39	3,50	4,73	5,49	7,10	7,05	7,79
ОЦК	3,43	2,97	3,43	2,43	3,43	4,85	5,42	7,28	6,86	7,69

Столбец 3 — это средняя длина связей между ближайшими атомами (они из разных слоев элементарной ячейки), 4 — это средняя длина связей между вторыми соседями. Почти все расстояния отличаются от аналогичных в кристалле, но с ростом поперечных размеров нанопровода различия между ними уменьшаются, и для структуры Li_{37} они становятся практически равными кристаллическим. Постоянная решетки C увеличивается с ростом поперечника нанотрубки, но тоже еще далека от кристаллической. Нанопровода со структурами Li_5 , Li_{13} и Li_{25} в поперечном сечении как бы поджаты (соответственно столбцы 5, 7 и 9), а для остальных нанопроводов наблюдается противоположная тенденция. Дело в том, что структуры Li_5 , Li_{13} и Li_{25} можно представить как состоящие из одной, четырех и девяти ОЦК-ячеек Li . Заметим, что энергетически выгодно оказалось вначале заполнить атомам Li более дальнюю оболочку номер 6, и только затем ближнюю оболочку номер 7. Это связано с тем, что после заполнения оболочки 6 получается структура из целого числа (9) ОЦК-ячеек.

4. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА

Важной характеристикой электронной структуры нанопровода, определяющей является ли система связанной, является энергия связи E_b (табл. 3). Для линейной цепочки (Li_1) она очень мала по сравнению с энергией связи кристалла, для остальных нанопроводов энергия связи все еще меньше, но сравнима с кристаллической. Как известно, проводимость системы пропорциональна плотности электронных состояний на уровне Ферми (DOS_0). Значения DOS_0 для различных нанопроводов также приведены в табл. 3. Видно, что DOS_0 для нанопроводов может быть как больше, так и меньше

ТАБЛИЦА 3. Электронные характеристики нанопроводов Li .

Структура	E_b	DOS_0
Li_1	0,557	0,694
Li_5	1,150	0,341
Li_9	1,280	0,347
Li_{13}	1,336	0,704
Li_{21}	1,409	0,624
Li_{25}	1,415	0,368
Li_{29}	1,417	0,474
Li_{37}	1,461	0,389
ОЦК	1,609	0,547

кристаллической.

Плотность электронных состояний для всех структур Li_n и ОЦК-лития приведена на рис. 2. Если для наноструктур Li_1 и Li_5 плотность электронных состояний явно не имеет характерных особенностей таковой для кристалла, то для остальных нанопроводов, особенно для Li_{29} , плотность состояний вполне сопоставима с кристаллической. На рисунке 3 приведены зонные структуры некоторых нанопроводов и кристалла лития. Количество зон пропорционально

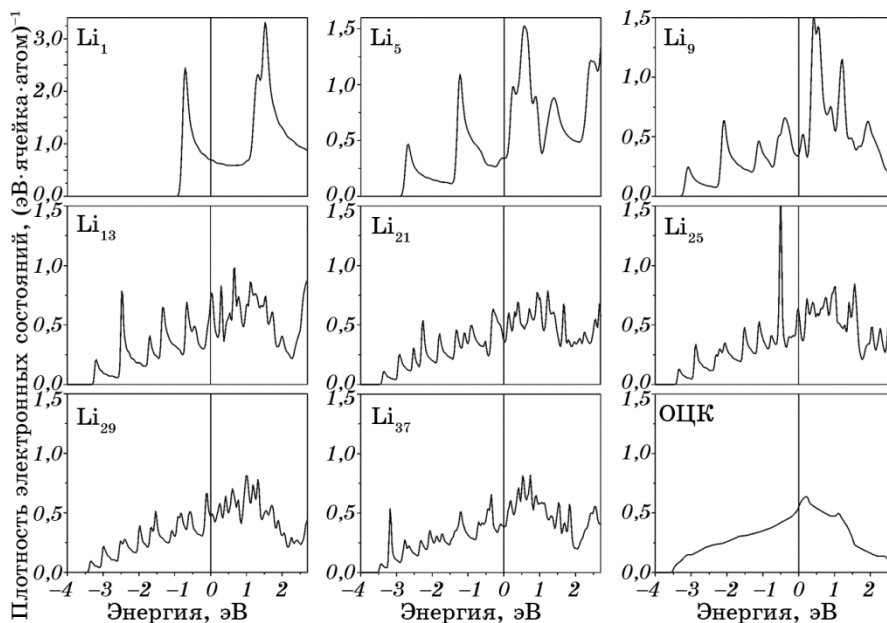


Рис. 2. Полная плотность электронных состояний рассматриваемых нанопроводов и ОЦК-Li.

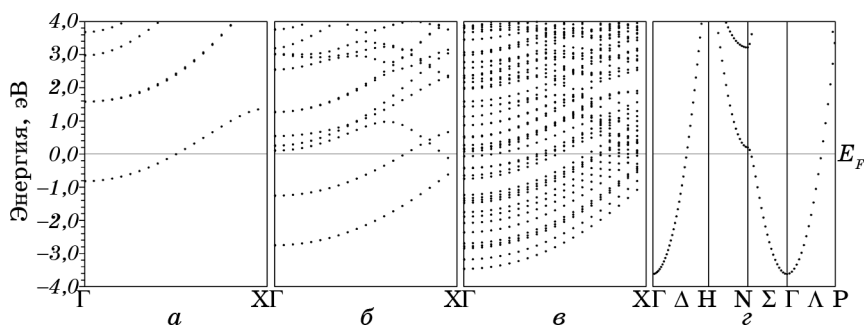


Рис. 3. Зонная структура некоторых нанопроводов Li и ОЦК-Li: Li_1 (а), Li_5 (б), Li_{37} (в), ОЦК-Li (г).

количеству атомов в элементарной ячейке. Этим и объясняется наличие многих пиков на графиках плотности состояний нанопроводов лития.

Распределение полной электронной плотности для структуры Li_{37} представлено на рис. 4. Распределение электронной плотности вокруг внешних атомов Li (оболочки 6, 7 и 8) существенно отличается от распределения плотности вокруг внутренних атомов, которые представляются почти эквивалентными. Рисунок 4 позволяет наглядно увидеть различия в поперечных слоях в положениях соответствующих один другому атомов нанопровода Li_{37} и ОЦК-лития. Можно сказать, что формируется сердцевина (оболочки 1–4), где положения атомов нанопровода и кристалла практически совпадают. С дальнейшим увеличением номера оболочки, отклоне-

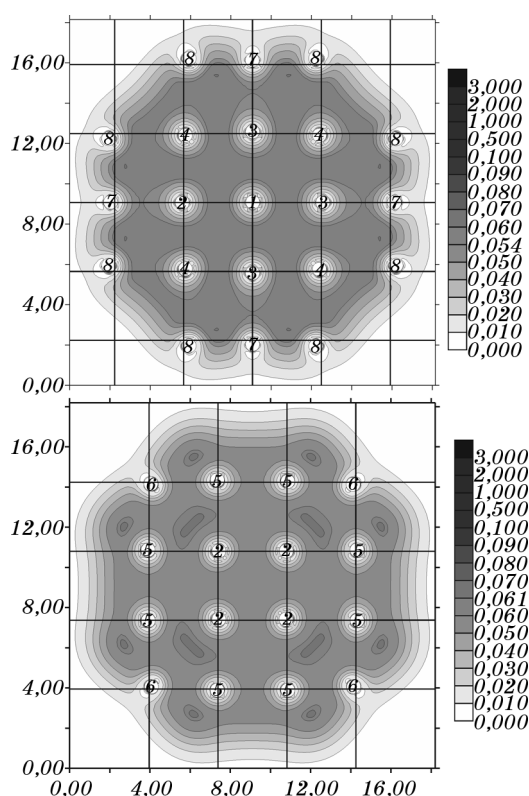


Рис. 4. Распределение полной электронной плотности (в единицах $e/\text{Å}^3$) в поперечных плоскостях нанопровода Li_{37} . Вверху — слой 1, внизу — слой 2. Внешний контур соответствует электронной плотности $0,01 e/\text{Å}^3$, в каждом следующем контуре плотность увеличивается в 2 раза. На рисунки наложена сетка, узлы которой соответствуют положениям атомов ОЦК-лития.

ния в положениях атомов растут и становятся максимальными для оболочки 8.

5. ВЫВОДЫ

1. Постоянная решетки C увеличивается с ростом поперечных размеров нанопровода, но еще далека от кристаллической.
2. Нанопровода Li_5 , Li_{13} и Li_{25} в поперечном сечении как бы поджаты. Это связано с тем, что эти структуры можно представить как состоящие из одной, четырех и девяти ОЦК-ячеек Li .
3. Плотность электронных состояний нанопроводов Li_{29} и Li_{37} , в целом, сравнима с плотностью электронных состояний ОЦК-лития.
4. Сравнение структур ОЦК- Li и нанопровода Li_{37} показывает, что в поперечных слоях отклонение положений атомов нанопровода от соответствующих им положений атомов кристалла растет с удалением от оси нанопровода.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *Nanowires* (Ed. P. Prete) (Vucovar: Intech: 2010).
2. H. Feng, Ya. Yang, Yu. You, G. Li, J. Guo, T. Yu, Z. Shen, T. Wu, and B. Xing, *Chem. Commun.*, Iss. 15: 1984 (2009).
3. J. C. González, V. Rodrigues, J. Bettini, L. G. C. Rego, A. R. Rocha, P. Z. Coura, S. O. Dantas, F. Sato, D. S. Galvão, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.*, **93**: 126103 (2004).
4. J. C. Theng, H. Q. Wang, A. T. S. Wee, and C. H. A. Huan, *Int. J. Nanosci.*, **1**, No. 2: 159 (2002).
5. V. G. Boutko, A. A. Gusev, T. N. Shevtsova, and Yu. G. Pashkevich, *Low Temp. Phys.*, **38**: 1129 (2012).
6. J. H. Warner, M. H. Rummeli, A. Bachmatiak, and B. Büchner, *Phys. Rev. B*, **81**: 155419 (2010).
7. S. Karmakar, S. M. Sharma, P. V. Teredesai, and A. K. Sood, *Phys. Rev. B*, **69**: 165414 (2010).
8. B. Hope and A. Horsfield, *Phys. Rev. B*, **77**: 094442 (2008).
9. A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, and R. E. Smalley, *Nature*, **388**: 257 (1997).
10. J. T. Ye, Z. M. Li, and Z. K. Tang, *Phys. Rev. B*, **67**: 113404 (2003).
11. C. K. Chan, R. A. Huggins, and Y. Cui, *Nature Nanotechnology*, **3**: 31 (2007).
12. Q. Zhang, W. Zhang, Y. Cui, and E. Wang, *Nano Lett.*, **10**: 3243 (2010).
13. X. H. Liu, J. P. Sullivan, and J. Y. Huang, *Appl. Phys. Lett.*, **98**: 183107 (2011).
14. P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin, and S. B. Trickey, *Comp. Phys. Commun.*, **59**: 399 (1990).
15. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, Iss. 18: 3865 (1996).