

Новый класс диоксидных нанотруб MO_2 ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) из “квадратных” решеток атомов – их структура и энергетические характеристики

Л. А. Чернозатонский

Институт биохимической физики РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 октября 2004 г.

Описываются новые диоксидные нанотрубы, свернутые из “квадратной” решетки атомов, отличной от обычной гексагональной, изоэлектронной графиту. Зависимость энергии деформации от нанотрубно-го диаметра D отклоняется от закона $1/D^2$, а оптимальной формой при одинаковом диаметре обладают “зигзагные” тубелены. Двуслойные нанотрубы, состоящие из “посаженного” MO_2 -слоя на углеродную нанотрубу (УНТ), обладают существенно меньшей энергией деформации, что указывает на возможность использования УНТ в качестве шаблона для синтеза указанных MO_2 -нанотруб.

PACS: 61.46.+w, 68.65.-k

Открытие в 1992 г. дихалькогенидных $(\text{Mo}, \text{W})\text{S}_2$ нанотруб, атомы в которых располагаются на трех цилиндрических поверхностях, привело к активизации исследований по нанотрубам неуглеродного состава [1]. Недавно группа французских исследователей расшифровала сложный оксид-фуллереноид из встроенных друг в друга сферообразных многогранников Al-O-SrBi-O-Bi-O [2], а Бромлеем и др. [3, 4] были рассмотрены гипотетические полые кластеры $(\text{SiO}_2)_N$ ($N = 6-12, 24$). Структуры из подобного сложного состава представляют собой новое направление для исследования уникальных физико-химических свойств не только сфероидальных, но и трубообразных нанокластеров.

В данном сообщении мы обращаем внимание на возможность существования нового класса энергетически устойчивых “трехцилиндрических” нанотруб из оксидов – MO_2 (M – атомы $\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$), диэлектрические, механические и пьезоэлектрические свойства которых могут быть использованы в качестве предохранительных диэлектрических оболочек нанопроводов, а также элементов нанопотоники.

Известно, что основным элементом всех MO_2 -структур (кристаллических, аморфных, политипных) является MO_4 -тетраэдр с M -атомом в центре и атомами кислорода в вершинах. Подобные диоксиды являются диэлектриками и полупроводниками и могут существовать в природе (например, минерал касситерит SnO_2). В отличие от ранее изученных диоксидных структур рассмотрим трехатомный слой, в котором тетраэдры располагаются так, чтобы атомы кислорода и кремния оказались только на трех плоскостях этого слоя – рис.1. Проведенный расчет

показал стабильность таких MO_2 -слоев. Основные особенности структуры MO_2 -нанотруб проиллюстри-

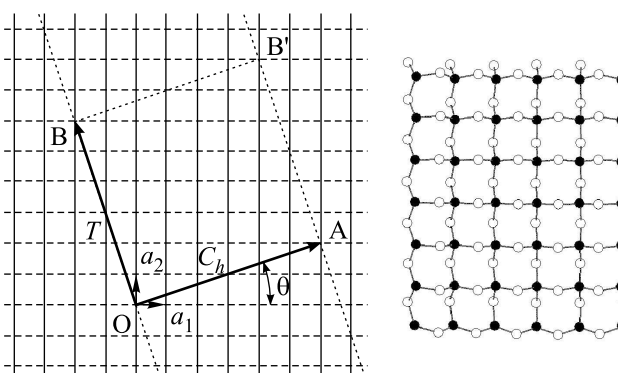


Рис.1. Схема несвернутой прямоугольной решетки нанотруб MO_2 ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$). Нанотрубу можно образовать, соединяя точки O и A , а также B и B' . Векторы \mathbf{OA} и \mathbf{OB} определяют хиральный вектор \mathbf{C}_h и вектор трансляции \mathbf{T} нанотрубы, соответственно. Прямоугольник $OAB'B$ определяет элементарную ячейку с числом атомов N для данной нанотрубы. Рисунок соответствует $\mathbf{C}_h = (6, 2)$, $\mathbf{T} = (-2, 6)$, $N = 120$. Слева показан фрагмент смоделированного слоя SiO_2 (5×6 ячеек), в котором расположенные вдоль \mathbf{a}_1 атомы кислорода $O(\circ)$ выходят из слоя атомов Si “на нас”, а расположенные вдоль \mathbf{a}_2 атомы $O(\bullet)$ – “от нас”

руем расчетами нанотруб, свернутых из слоев диоксидов кварца и олова (расчеты нанотруб из диоксидов Ge или Pb иллюстрируют аналогичные особенности).

Классификация нанотруб. Описание их структуры произведем в рамках модели свертки полосы плоской решетки атомов аналогично нанотрубам, получаемым из слоя с гексагональной решеткой [1, 5–7].

Таким образом однослойную (n, m) нанотрубу определим как свернутый по цилиндру слой прямоугольной сетки атомов SiO_2 – рис.1. На основной его плоскости располагаются атомы Si, а кислородные атомы, выходящие из нее “на нас” – $O(\circ)$ и за плоскость “от нас” – $O(\bullet)$, располагаются по линиям, параллельно единичным векторам \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 , соответственно. В такой идеальной модели диаметр трубы жестко связан с параметром решетки (a – расстояние между ближайшими Si-атомами) и числами (n, m) (хиральным вектором \mathbf{C}_h) подобно модели для углеродных нанотруб [8]:

$$D_t = L/\pi, \quad L = |\mathbf{C}_h| = a\sqrt{n^2 + m^2}, \quad (1a)$$

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \quad (n, m - \text{целые числа}); \quad (1b)$$

$$\cos \theta = \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_2 / |\mathbf{C}_h| |\mathbf{a}_2| = m / (\sqrt{n^2 + m^2}); \quad (1c)$$

$$\mathbf{T} = -m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 \equiv (-m, n). \quad (1d)$$

Хиральный угол θ определяет спиральную симметрию нанотрубы. Вектор трансляции \mathbf{T} , определяемый как единичный вектор рассматриваемой нанотрубы, параллелен ее оси и нормален к вектору \mathbf{C}_h в несвернутой прямоугольной решетке на рис.1.

Подобно дихалькагенидным трубам [4], нанотрубы MO_2 образуются из трех цилиндров: атомы кислорода $O(\circ)$ – лежат на внешнем цилиндре, а атомы $O(\bullet)$ – на внутреннем цилиндре по отношению к среднему цилиндру с атомами кремния (рис. 2). Из-за разной кривизны различных по диаметру и структуре нанотруб расстояния между этими цилиндрами несколько изменяются, а диаметры среднего цилиндра несколько отличаются от диаметра (1a) идеальной модели. Нанотрубы MO_2 можно разделить по основным различиям в симметрии на нехиральные $(n, 0)$, $(0, n)$ -трубы, и хиральные (n, m) – табл.1. Для них существует отличие от ранее исследуемых нанотруб из гексагональных слоев [5–8]: $(n, 0)$ не совпадают с $(0, n)$ -трубами, как и (n, m) -трубы не совпадают с (m, n) -трубами, а также они отличаются тем, что здесь (n, n) -трубы являются хиральными. Для рассматриваемых материалов SiO_2 , SnO_2 существенна деформация слоя (сравни с диборидными нанотрубками [7]), что приводит к отличной от $1/D^2$ зависимости энергии деформации от диаметра нанотрубы – табл.2.

Отметим, что возможно также существование “смешанных” нанотруб, получаемых из слоев со сменным расположением по рядам $O(\circ)$ - и $O(\bullet)$ -атомов или даже при неупорядоченном расположении тетраэдров MO_4 в слое. Они могут образовывать нехираль-

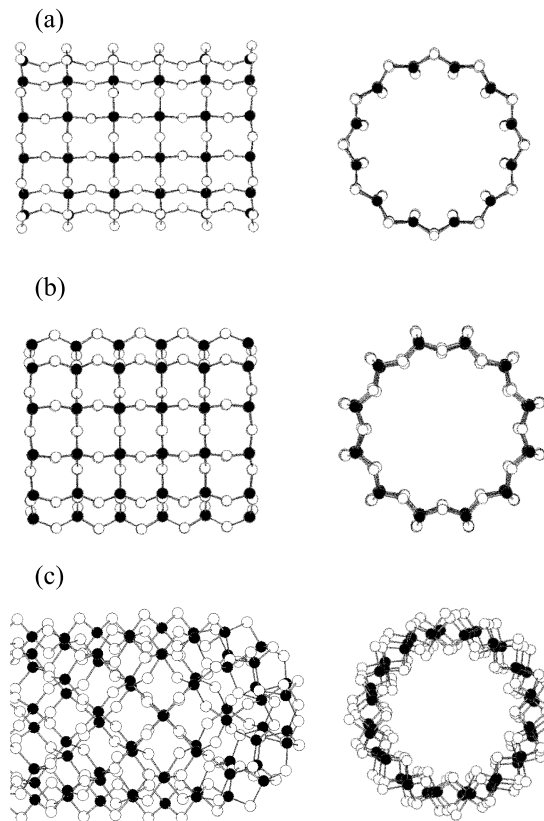


Рис.2. Модели SiO_2 -нанотруб $(12, 0)$ – (a) и $(0, 12)$ – (b) (фрагменты рассчитаны РМЗ-методом), $(8, 8)$ -трубы с “шапкой” – половиной $(SiO_2)_{72}$ фуллерена – (c) (фрагмент рассчитан ММ+-методом)

ные нанотрубы, имеющие в сечении не круг, а многоугольную (треугольную, квадратную – рис.3 и т.п.) форму, но при этом они должны содержать череду-

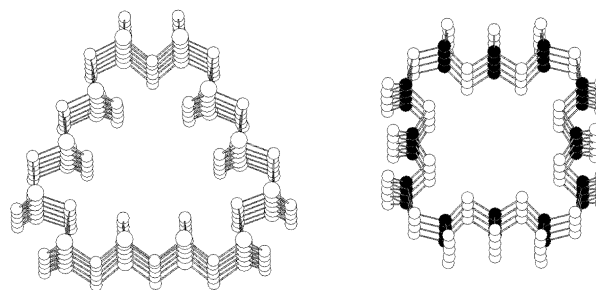


Рис.3. Модели “треугольной” $SnO_2 (2, 0; 2, 0 \times 3)$ нанотрубы – слева, и “квадратной” $SiO_2 (2, 0; 1, 0 \times 4)$ трубы – справа

ющиеся соответственно симметрии $D_{Nh} (N = 2, 3, 4$ и т.д.) полосы атомов со сменой расположения ря-

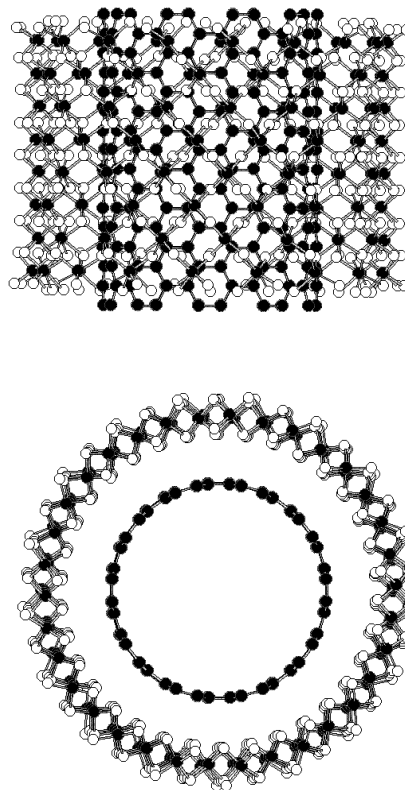
Типы МО₂ нанотруб

Тип	θ	C_h	Примечание
Линия (o-Line)	0°	($n, 0$)	O(o)-Si связи по образующим
Линия (•-Line)	90°	($0, n$)	O(•)-Si связи по образующим
Хиральные Зуб (Cog)	45°	(n, n)	Специального положения
Хиральные	0° < θ < 45° 45° < θ < 90°	($n, m < n$) ($n, m > n$)	Общего положения
Смешанные (треугольные, квадратные и др.)	0°, 90°; 0° < θ < 90°	($n, 0$), ($0, n$); (n, m)	Смещение линий O(o)-Si и O(i)-Si связей

дов. Такие трубы более подробно будут рассмотрены в последующей работе.

Энергетические характеристики МО₂-нанотруб. Расчет оптимальной геометрии был проведен на фрагментах труб одинаковой длины (6 элементарных ячеек для нехиральных ($n, 0$)- и ($0, n$)-труб, и 6 ячеек фрагмента слоя, из которого строилась (n, n)-нанотруба; на концах фрагмента помещались атомы водорода с использованием методов молекулярной динамики ММ+ и полуэмпирического квантово-химического метода PM3, применяемых ранее, например, для вычисления структуры углеродных и диборидных фуллеренов [7, 8] и кластеров (SiO₂)_N ($N = 6-12$) [4]. Отметим, что расчет полной энергии (E) и E_{strain} для углеродных нанотруб и фуллеренов по той же программе дает близкие значения к расчетам с использованием псевдопотенциалов для одностенных нанотруб (ОСНТ) и фуллеренов [8]. Для фрагмента SiO₂-слоя из 7×7 ячеек расчет по PM3 дает объемную энергию E , равную -18.9 эВ/SiO₂, что весьма близко к экспериментально измеренному для α -кварца значению -19.2 эВ/SiO₂ [9], тогда как по методу плотности функционала теории (DFT) $E = -22.4$ эВ/SiO₂ [10].

Эффекты атомной релаксации приводят к гофрированию VN (или MgB₂) цилиндрической поверхности, что приводит, в свою очередь, к энергетически более выгодной их конфигурации [6, 7]. Для МО₂-нанотруб также проявляется эффект энергетически выгодной их конфигурации, поскольку фрагмент слоя МО₂ в отличие от графитового имеет оптимальную форму “седла”, а не плоскости. Поэтому более стабильными оказываются хиральные трубы “зигзажного” типа (n, n) – см. табл.2. Трубы ($n, 0$) имеют минимальную энергию деформации при определенном диаметре D_0 (в случае SiO₂ D_0 (Si-цилиндр)=10.88 Å для (10, 0)-трубы), что их и отличает от одностенных нанотруб с гексагональной решеткой, где $E_{\text{strain}}(D) \sim 1/D^2$ [5]. Тогда как для

Рис. 4. Модели двойной нанотрубы C(10, 10)@SiO₂(17, 17)

(n, n)-нанотруб ($D(8, 8) = 9.95$ Å – рис.2) энергия деформации $E_{\text{strain}}(D) \sim 1/D^2$. С ростом диаметра расстояние Si–Si и конфигурация тетраэдров SiO₄ в пределе большого диаметра стремятся к рассчитанному для SiO₂-слоя значению $a = \text{Si–Si} \approx 2.9$ Å (Si–O = 1.675 Å). Параметры труб выбираются из геометрии центральной ячейки рассчитываемого фрагмента: например, в случае SnO₂ для слоя параметры равны $a = \text{Sn–Sn} \approx 3.37$ Å; Sn–O ≈ 2.06 Å, а для (12, 0)-нанотрубы расстояния Sn–O, Sn–Sn и угол O–Sn–O равны по кругу – 2.068, 3.378; 93.9°; по образующей – 3.641, 2.063; 109.1°.

Таблица 2

Основные энергетические характеристики MO_2 -нанотруб

SiO ₂	MM+	N-атомов	MM+	PM3	PM3
	E Ккал		E/N Ккал	E Ккал	E/N Ккал
layer(7 × 7)	-90.44	208	-0.43481	28050	134.86
<i>n, m</i>					
0.12	1667.2	228	7.312	30830.8	135.22
7.0	84.126	252	0.632		
8.0	75.14	152	0.494		
9.0	68.389	171	0.400		
10.0	75.05	190	0.395	27673.6	145.65
11.0	87.55	209	0.419		
12.0	99.9	228	0.438	33042.8	144.92
13.0	112	247	0.453		
14.0	128.62	266	0.484		
15.0	146.96	285	0.516		
16.0	166.267	304	0.547		
17.0	186.51	323	0.577		
18.0	207.51	342	0.607		
19.0	261.676	361	0.725		
20.0	231.98	380	0.610		
22.0	177.7	418	0.425		
24.0	128.9	456	0.283		
2.0	106.12	475	0.223		
5.5	535.38	160	3.346	21940	137.125
6.6	410.85	192	2.140	26452	137.32
7.7	309.7	224	1.383		
8.8	231.446	256	0.904	38461.5	150.24
9.9	167.4	288	0.581		
10.10	120.39	320	0.376		
12.12	22.98	384	0.060		
C10.10@ (17,17)	-807.673	1004	-0.804		
C10.10@ (23,0)	-458.933	897	-0.512		
C10.10@ (24,0)	-444.356	916	-0.485		
SnO ₂					
layer(8 × 8)	-405.98	348	-1.167		
<i>n, m</i>					
2.0; 2.0 × 3	-72.29	228	-0.317		
0.25	-446.08	475	-0.939		
25.0	-64.64	475	-0.136		
18.18	-496.338	522	-0.951		

Энергии деформации – E_{strain} (получены ММ+-методом); полные энергии нанотруб E (получены РМ3-методом). Значение $E_{\text{strain}} = 0$ относится к энергии недеформированного плоского листа графита – графена.

Минимальную энергию деформации будут иметь нанотрубы, в которых четверка O-атомов, ближай-

ших к M-атому, будет вместе с ним принимать конфигурацию, наиболее близкую к тетраэдральной.

Так, наиболее устойчивыми оказываются “зигзажные”, а за ними – нанотрубы $(9, 0)$ – $(12, 0)$ с внутренним цилиндром из $O(\bullet)$ -атомов, лежащих на параллельных оси трубы линиях (см. табл.2). Таким образом, как и для VN нанотруб [6], в процессе синтеза MO_2 -нанотруб следует ожидать преимущественного роста тубеленов “зигзажного” типа.

Как получить такие нанотрубы? Наиболее простой метод – использовать известные нанотрубы, например углеродные, в качестве шаблонов, как это было сделано для образования нанотруб из нитрида бора [6]. Поэтому мы смоделировали “двойную” нанотрубу – рис.4, состоящую из однослойной УНТ, молекулярно связанной с “посаженной” на нее SiO_2 -нанотрубой, и обнаружили, что “двойная” обладает существенно меньшей энергией деформации, чем ОСНТ (табл.2), тем самым, получив косвенное указание на возможность такого синтеза. Для этой же цели могут быть применены Si-нанопроволоки [11] или материалы с нанопорами [12]. Отметим, что наличие кислорода на концах нанотрубы дает более энергетически стабильную конфигурацию фрагмента нанотрубы, чем водорода. Поэтому можно предположить, что присутствие кислорода во время синтеза рассматриваемых диоксидных нанотруб будет способствовать их росту.

Чем привлекательны рассмотренные MO_2 -нанотрубы для физико-химических исследований и практических приложений. Прежде всего их диэлектрическими свойствами. Из-за наличия поворотной оси симметрии ($n \neq 0, m \neq 0$) нанотрубы MO_2 должны обладать пьезоэлектрическими свойствами (как это имеет место, например, для кристаллов кварца). Эти материалы могут обладать необычными оптическими свойствами, и их можно будет использовать в качестве фотонных структур, они также могут служить в качестве пружин и механоэлектрических элементов в микромашинах, строительными

блоками для новых наноматериалов. Получать предлагаемые нанотрубные структуры можно будет известными для получения нанотруб способами [1, 5, 6], в частности, использовать в качестве шаблона углеродные нанотрубы.

Работа выполнена в рамках проектов ГНТП “Атомные кластеры и фуллерены” и “Низкоразмерные квантовые структуры”. Автор благодарен за обсуждение результатов Е. Г. Гальперн, И. В. Станкевичу и С. В. Лисенкову, последним особенно, – за указание на ранее неизвестные автору работы [1–3].

-
1. R. Tenne and A. K. Zettl, in *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, Eds. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, Topics in Applied Physics, **80**, Springer, Berlin, 2001, p. 55.
 2. M. Hervieu, B. Melline, R. Retoux et al., *Nature Mater.* **3**, 269 (2004).
 3. S. T. Bromley, *Nano Lett.* **4**, 1427 (2004).
 4. E. Flikkema, S. T. Bromley, *J. Phys. Chem.* **B108**, 9638 (2004).
 5. J. Charlier and S. Iijima, in *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, Eds. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and Ph. Avouris, Topics in Applied Physics, **80**, Springer, Berlin, 2001, p. 81.
 6. D. Golberg, Y. Bando, P. Dorozhkin, and Z.-C. Dong *MRS Bull.* **29**, 38 (2004).
 7. Л. А. Чернозатонский, Письма в ЖЭТФ **74**, 335 (2001).
 8. D. H. Robertson, D. W. Brenner, and J. W. Minimire, *Phys. Rev.* **B45**, 12592 (1992).
 9. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 64th ed; CRC: Boca Raton, FL, 1983.
 10. F. Liu et al., *Phys. Rev.* **B49**, 12528 (1994).
 11. A. J. Sturm et al., *Nature Mater.* **2**, 537 (2003).
 12. D. D. D. Ma et al., *Science* **299**, 1874 (2003).