

Углеродные системы из полимеризованных нанотруб: кристаллическая и электронная структуры

Л. А. Чернозатонский^{+,*}, М. Менон[□], Т. Ю. Астахова⁺, Г. А. Виноградов⁺

⁺ Институт биохимической физики РАН, 119991 Москва, Россия

^{*} Центр физических исследований им. П. Н. Лебедева, 119991 Москва, Россия

[□] University of Kentucky, Lexington, Kentucky 40506-0045, USA

Поступила в редакцию 5 октября 2001 г.

Представлены результаты расчета методами молекулярной динамики фазовой (P, T) диаграммы ковалентного соединения пересекающихся углеродных одностенных нанотруб (ОСНТ), структуры и электронного спектра новых углеродных кристаллов из полимеризованных нанотруб. Показано, что трансформация нанотруб при ковалентной связи между собою в плотноупакованной проводящей структуре приводит к радикальному изменению ее электронных свойств – П-ОСНТ кристалл становится полупроводником, а при полной трансформации sp^2 -гибридизированных атомов углерода в sp^3 -гибридизированные – диэлектриком.

PACS: 61.46.+w, 61.48.+c, 73.22.-f

Открытие крупномасштабного синтеза углеродных одностенных нанотруб [1, 2], а также создание кристаллов из одинаковых углеродных одностенных нанотруб (ОСНТ) [3] вызывают у исследователей интерес к моделированию [4, 5] и синтезу полимерных структур из ОСНТ [6], аналогично полимерным структурам на основе фуллеренов C_{60} в условиях высоких давлений и температур [7–10]. В последней работе [6] был получен новый сверхтвердый материал полимеризованных нанотруб (П-ОСНТ) при воздействии высокого давления с приложением сдвиговой деформации в алмазной камере к “мату” из пучков углеродных труб с нанометровым диаметром (материал Rice University, Houston, TX, USA [1]). В данной работе проводится моделирование новых структур из таких углеродных ОСНТ, ковалентно соединенных между собой, и их электронных свойств.

Присоединение пересекающихся ОСНТ. Известно, что переходы молекулярного кристалла C_{60} в слоистые полимеризованные фазы с “2+2” циклоприсоединениями C_{60} молекул происходят при температурах $T \approx 700–1000$ К и давлениях $P \geq 4$ ГПа [8]. Можно было бы ожидать, что в районе этих же (T, P) величин будут происходить фазовые переходы с образованием “2+2” циклов и в ОСНТ молекулярном кристалле (см. ниже структуры **1** и **3**). Поэтому вначале мы провели исследование процесса подобного сцепления нанотруб методом молекулярной динамики, используя нелокальный потенциал Бреннера [11], хорошо зарекомендовавший себя в описании

углеродных кластеров. Силы рассчитывались аналитически как производные по радиус-вектору от этого потенциала, а температура вычисляемой структуры задавалась через среднюю скорость ее частиц. Интегрирование по времени проводилось методом Верле – Бирмана. Был проведен расчет реакции присоединения пересекающихся под прямым углом (5, 5) и (9, 0) труб диаметром 0.7 нм в температурном интервале 2100–1100 К при различном давлении (1–15 ГПа), приложенного в области их пересечения площадью $\approx 10^{-15}$ см². Процесс рассматривался в режиме постоянно приложенных сил к концам нанотрубных отрезков длиной ≈ 50 Å, содержащих 806 углеродных атомов – вставка на рис.1. Времена исследования развития процесса ограничивались ~ 1000 шагами по 0.0003 пс. На графике рис.1 показана кривая раздела “фаз” – значения температуры, при которой в течение выбранного пикосекундного интервала происходила термализация и присоединение труб двумя-четырьмя sp^3 -связями в месте пересечения (вставка А на рис.1). Видно резкое снижение температуры слипания при росте давления до 1 ГПа и квазилинейное ее поведение выше 4 ГПа. Аппроксимация до комнатных температур $T \approx 300$ К дает значение давления $P \approx 35$ ГПа, которое по порядку величины совпадает с экспериментальным – 24 ГПа [6]. Качественно эта кривая имеет сходство с (P, T)-диаграммой перехода молекулярного фуллерита C_{60} в полимерные фазы [9].

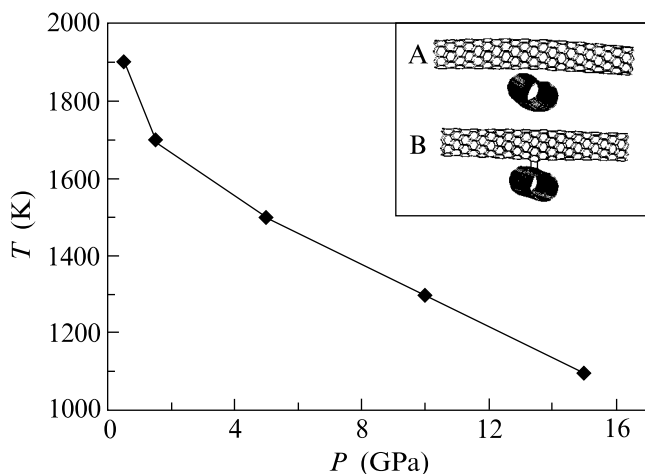


Рис.1. Фазовая T–P-диаграмма перехода в полимеризованное состояние пересекающихся под прямым углом (5, 5) и (9, 0) нанотрубок. На вставке показана схема структуры нанотрубок до (А) и после (В) 2+2-циклоприсоединения

Кристаллы из П-ОСНТ. Известны 6 циклоприсоединений одного полиэдрического углеродного кластера к другому: “2+2”, “2+4” и “4+4” [7–9], “3+3” и обобщенный четырехчленный цикл Osawa [10], присоединение шести атомов гексагона к гексагону соседа [15]. Причем среди них “2+2”-циклоприсоединение дает наиболее энергетически устойчивые структуры, возникающие на начальном этапе полимеризации – димеризации кластеров. Мы выбрали в первую очередь примеры с полимеризацией нанотрубок в молекулярных проводящих кристаллах, то есть нанотрубок “кресельного” типа (n, n) и “зигзаг” типа ($n, 0$) с $n = 3q$ [2], близких по диаметру к 1 нм, чтобы показать наиболее существенную перестройку электронных свойств при образовании полимерных фаз таких кристаллов. Выбор кристаллов из (6, 6) ОСНТ диктовался тем, что электронная структура молекулярной фазы ОСНТ кристалла была вычислена только для (6, 6) нанотрубок – он оказался полуметаллом как и графит [12]. Этому кристаллу соответствует по гексагональной симметрии и трубному диаметру структура из нанотрубок типа “зигзаг” (12, 0) [2]. Используемые нами теоретические методы исследования таких П-ОСНТ кристаллов – метод молекулярной механики ММ+ [4] (для предварительного расчета структур) и схема молекулярной динамики с обобщенной сильной связью ОССМД [13] (для окончательного расчета структур и их электронных спектров) ранее применялись для вычислений равновесных геометрий и электронных спектров фуллеренов и нанотрубок, которые хоро-

шо согласовывались с экспериментальными данными и расчетами другими методами [4, 14]. ОССМД метод позволяет учитывать неортогональность орбиталей во взаимодействиях атомов в ковалентных системах и получать их полную релаксацию без симметричных ограничений. Этот быстрый эффективный метод для расчета многоатомных структур основан на использовании в схеме молекулярной динамики аналитического вида сил – производных от недиагонального гамильтониана в приближении сильной связи [13, 14].

(6, 6) П-ОСНТ. Рассмотрим структуру А, образование которой происходит при полимеризации (6, 6) труб аналогично известному процессу “2+2”-циклоприсоединения в кристаллах из двумерно полимеризованных C_{60} [8]. Из 24 атомов элементарной ячейки такого кристалла 12 (6×2) атомов находятся в тетраэдрическом окружении. Как видно на вставке рис.2, каждая труба соединяется “алмазными лестницами” с шестью соседками. Образуется гексагональный кристалл симметрии C_{6v} с базисом: $a = 9.918 \text{ \AA}$, $c = 2.593 \text{ \AA}$ и двумя неэквивалентными атомами C(1): 0.378, 0.088, 0.0; C(2): 0.297, 0.158, 0.5. Длины связей (в \AA) между атомами равны $d_{11'} = 1.526$, $d_{12} = 1.500$, $d_{22'} = 1.358$ – на трубе и $d_{11''} = 1.520$ – между атомами соседних труб. Плотность рассматриваемого П-ОСНТ кристалла в 1.22 раза больше плотности молекулярного кристалла из тех же труб $\rho_0 = 1.79 \text{ г/см}^3$ (в расчете ρ_0 принята оценка межтрубного расстояния 0.32 нм по рентгеноструктурным данным [1]). Вычисленная когезионная энергия $E = -6.85 \text{ эВ/атом}$ близка к значению 7.37 эВ/атом для графита, вычисленному в рамках того же метода [13]. Из рассчитанной зонной структуры видно (рис.2), что такой (6, 6) П-ОСНТ кристалл имеет щель $\Delta = 1.3 \text{ эВ}$ и должен обладать свойствами прямозонного полупроводника. Валентная зона узка (3.0 эВ) и отделена от нижележащей промежуток в 2.3 эВ, что говорит о диэлектрическом влиянии алмазоподобных прослоек в такой своеобразной углеродной сверхрешетке. Таким образом процесс полимеризации (6, 6) нанотрубок, при котором половина атомов оказывается sp^3 -гибридизованными, приводит к переходу углеродного ОСНТ материала из металлического состояния в полупроводниковое.

Далее мы рассмотрели структуру В, которая образовывается при полимеризации (6, 6) труб путем присоединения гексагона к гексагону [15], то есть образования вдоль оси нанотрубки шести рядов гексагональных призм из sp^3 -атомов – рис.3. Параметры элементарной гексагональной ячейки рассмотренного П-ОСНТ кристалла равны:

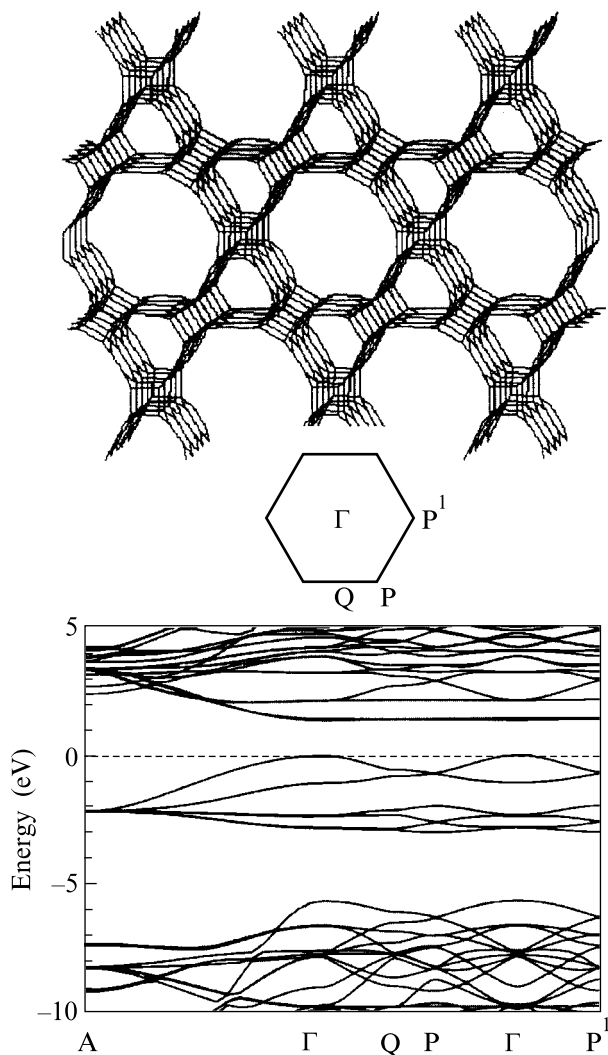


Рис.2. Перспективная схема кристалла **A** из (6,6) углеродных нанотруб, соединенными четырехчленными “2+2” циклами (верх), и его зонная структура (низ; точка **A** соответствует половине базисного вектора обратной ячейки вдоль оси x – оси нанотрубы). В середине приведена схема гексагональной зоны Бриллюэна в плоскости (k_y, k_z) . Щель в точке Γ равна 1.3 эВ

$a = 9.883$, $c = 2.634 \text{ \AA}$ (неэквивалентные атомы C(1): 0.377, 0.089, 0; C(2) 0.330, 0.182, 0.5). На трубе длины связи между атомами (в \AA) равны $d_{11'} = 1.522$, $d_{12} = 1.539$, $d_{22'} = 1.476$, а между трубами – $d_{11''} = 1.557$, $d_{22''} = 1.561$. Зонная структура такого кристалла (рис.3) имеет щель $\Delta = 5.8 \text{ эВ}$, близкую по величине к запрещенной зоне алмаза. Его когезионная энергия $E = -6.11 \text{ эВ/атом}$ говорит о меньшей устойчивости по сравнению со структурой **A**, что аналогично соотношению между структурами алмаза и графита. Однако плотность

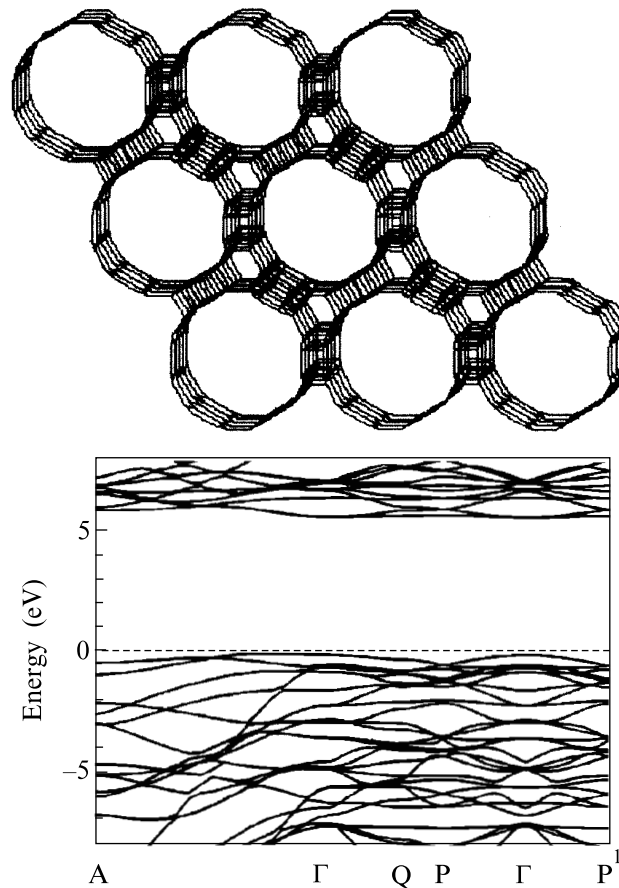


Рис.3. Перспективная схема (верх) и зонная структура (низ) кристалла **B** из (6,6) углеродных нанотруб с гексагон-гексагон присоединениями. Щель в точке Γ равна 5.8 эВ

2.16 г/см^3 структуры **B** оказалась всего в 1.21 раза больше плотности молекулярного кристалла, что чуть меньше плотности структуры **A**. Этот факт может быть объяснен особенностью каркаса структуры **A**, где происходит изгиб графитовой полосы нанотрубы в процессе “2+2”-циклоприсоединений с изменением ее кривизны [4]. Поэтому структуру **A** можно скорее всего определить как гексагональную “псевдографитовую” из полимеризованных (3,3) нанотруб (см. ее каркасную схему на вставке рис.2). Таким образом, структура **B** оказывается самой легкой из алмазоподобных структур, имеющих обычно плотность 3 г/см^3 [9].

(12,0) П-ОСНТ. Рассмотрим теперь структуру **C**, образование которой происходит при полимеризации путем “2+2”-циклоприсоединения полуметаллических (12,0) труб типа “зигзаг” в плотноупакованной молекулярной ОСНТ структуре с плотностью $\rho_0 = 1.67 \text{ г/см}^3$. Из 48 атомов элементарной ячейки такого кристалла 12 атомов sp^3 -гибридизированы –

рис.4. Для него значение $E = -7.19$ эВ/атом поч-

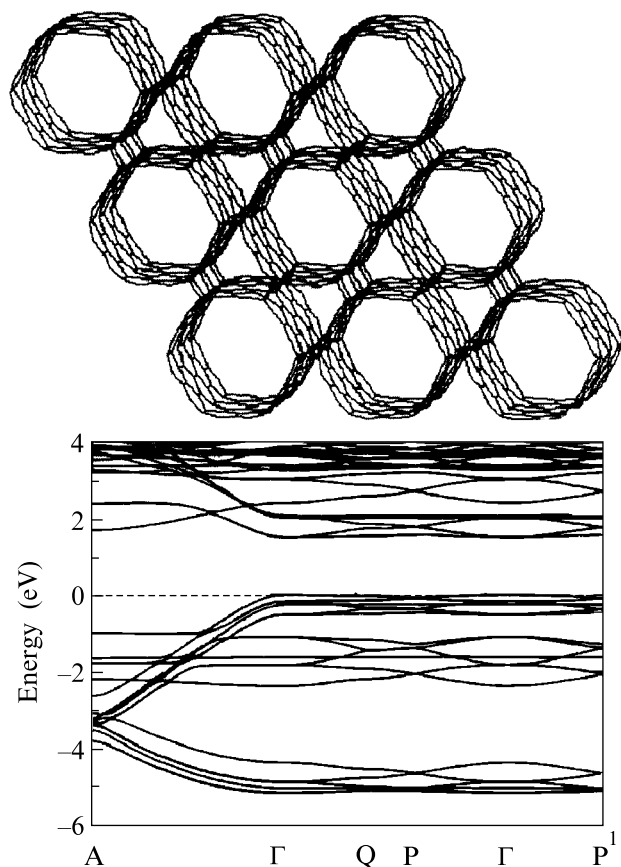


Рис.4. Перспективная схема кристалла С из (12, 0) углеродных нанотрубок, соединенными “2+2” циклами (верх), и его зонная структура (низ). Щель в точке Г равна 1.6 эВ

ти совпадает с когезионной энергией графита. Такой гексагональный кристалл симметрии D_{6h} с базисом $a = 11.53$, $c = 4.30$ Å имеет плотность 1.94 г/см³, в 1.16 раза большую плотности молекулярного кристалла. Три эквивалентных атома C1(0.434, 0, 0.177); C2(0.331, 0.121, 0.349); C3(0.226, 0.226, 0.169) связываются 5 связями: на трубе – $d_{11'} = 1.524$, $d_{12} = 1.487$, $d_{22'} = 1.401$, $d_{23} = 1.402$, $d_{33'} = 1.450$ (Å) и между нанотрубками – $d_{11''} = 1.522$ Å. В структуре С из-за полигонизации цилиндрической поверхности нанотрубки при ее разделении цепочками sp^3 -атомов на полосы происходит нарушение свободного прохождения электронов между полосами через подобные “диэлектрические прослойки”, что приводит к появлению щели $\Delta = 1.6$ эВ в ее электронном спектре, см. рис.4. Отметим, что подобный эффект происходит и при полигонизации ОСНТ под давлением до 3 ГПа [16] – так (12, 0)⁶ нанотрубка с гексагональным

сечением имеет в спектре запрещенную щель 0.5 эВ [17].

Отметим, что из-за наличия sp^3 ковалентных связей между трубами рассмотренные П-ОСНТ кристаллы должны обладать высокой твердостью, сравнимой с твердостью алмаза, аналогично структурам из 3D полимеризованных фуллеренов C_{60} [9, 10]. Этот факт подтверждается получением материала из полимеризованных ОСНТ, по твердости (62-85 ГПа) сравнимой с твердостью кубического нитрида бора [6]. Авторы этой работы считают, что при этом им удалось по зависимости сдвига комбинационного рассеяния света оценить его объемный модуль упругости: величина его 460–540 ГПа превышала значение 420 ГПа для монокристалла алмаза. Как известно, материал с высокой твердостью характеризуется высоким значением объемного модуля упругости B . Поэтому оценим его величину для поликристалла из рассмотренных П-ОСНТ структур, считая его квазиизотропным $B = \rho(v_t^2 - 4/3v_l^2)$. В структуре С с нанотрубными каналами, по размеру совпадающими с C_{60} фуллеренами, и с “алмазными” перегородками между ними (соотношение $sp^2/sp^3 = 3$), можно считать продольную скорость $v_l \approx 21$ см/с, близкой по значению к v_l для графитового листа (главный вклад – жесткие sp^2 -связи), а поперечную скорость $v_t \approx 12$ см/с близкой к значению v_t для алмаза (главный вклад – sp^3 -связи) аналогично [10]. Оценка дает значение модуля $B \approx 420$ ГПа, близкое к результатам [6]. Подробные расчеты фононных спектров рассмотренных структур будут приведены позднее.

Таким образом, в данной работе смоделирован процесс полимеризации одностенных углеродных труб нанометрового диаметра, рассчитаны геометрия расположения атомов в полимерных структурах из ОСНТ; в частности, рассмотрена новая тетраэдрическая (алмазоподобная) углеродная структура В с нанотрубными порами. Показано, что энергетический спектр электронной подсистемы кристалла из углеродных труб нанометрового диаметра при переходе их молекулярной фазы в полимеризованную претерпевает существенное изменение – металлическая проводимость должна смениться на полупроводниковую.

Авторы благодарны за обсуждение результатов работы участникам общезначимого семинара под руководством В.Л. Гинзбурга, в особенности Ю.Е. Лозовику и И.В. Станкевичу, а М. Попову – за представление препринта [6]. Работа выполнена в рамках проектов: Российского фонда фундаментальных исследований (# 99-02-17578), Российской программы “Фуллерены и атомные кластеры” (# 2-

3-99), NSF (# OSR 99-07463, MRSEC Program under Award # DMR-9809686) и INTAS 00-237.

1. A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai et al., *Appl. Phys.* **A67**, 29 (1997).
2. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, 1998.
3. R. R. Schlitter, J. W. Seo, J. K. Gimzewski et al., *Science* **292**, 1136 (2001).
4. L. A. Chernozatonskii, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 257 (1998).
5. L. A. Chernozatonskii, E. G. Gal'pern, N. R. Serebryanaya, and I. V. Stankevich, *Electronic properties on novel materials – science and technology of molecular nanostructures*, Ed. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, and S. Roth, *AIP Conf. Proceedings* **486**, N.Y. 1999, p. 284.
6. M. Popov, M. Kyotani, Y. Koga, and R. J. Nemanich, *Phys. Rev. B*, in press (2001).
7. A. M. Rao, P. Zhou, K.-W. Wang et al., *Science* **259**, 955 (1993).
8. M. Nunez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 278 (1995).
9. V. D. Blank, S. G. Buga, N. R. Serebryanaya et al., *Appl. Phys.* **A64**, 247 (1997).
10. L. Chernozatonskii, N. Serebryanaya, and B. Mavrin, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 257 (2000).
11. D. W. Brenner, *Phys. Rev.* **B42**, 9458 (1990).
12. J. C. Charlier, X. Gonze, and J. P. Michenaud, *Europhys. Lett.* **29**, 43 (1994).
13. M. Menon, K. R. Subbaswamy, and M. Sawtarie, *Phys. Rev.* **B48**, 8398 (1993).
14. M. Menon and D. Srivastava, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4453 (1997).
15. M. O'Keeffe, *Nature* **352**, 674 (1991).
16. J. Tang, L.-C. Qin, T. Sasaki et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1887 (2000).
17. J. C. Charlier, Ph. Lambin, and T. W. Ebessen, *Phys. Rev.* **B54**, R8377 (1996).