

Новый класс неуглеродных нанотрубок на основе элементов Al и P: структура и электронные свойства

С. В. Лисенков¹⁾, Г. А. Виноградов, Н. Г. Лебедев*

Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 119991 Москва, Россия

* Волгоградский государственный университет, физический факультет, 400062 Волгоград, Россия

Поступила в редакцию 26 января 2005 г.

Рассмотрен новый класс неуглеродных нанотрубок на основе элементов групп III–V: алюминия (Al) и фосфора (P). Расчет равновесной геометрии, энергетических характеристик и электронной структуры AlP нанотрубок с использованием теории функционала плотности показал, что они являются энергетически устойчивыми структурами. Обнаружено, что при сворачивании двумерной AlP гексагональной структуры в трубку требуется довольно низкая (примерно 0.01–0.07 эВ) энергия деформации. Установлено, что AlP нанотрубки являются широкозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны, лежащей в пределах 2.05–3.73 эВ с прямым (для типа “зигзаг”) и с непрямым (для типа “кресло”) переходами между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости. Ширина запрещенной зоны этих нанотрубок увеличивается с ростом диаметра трубки, стремясь в пределе к значению запрещенной зоны для двумерного AlP гексагонального слоя.

PACS: 61.48.+w, 73.20.At, 73.22.–f

Синтез в 1991 г. углеродных нанотрубок (УНТ) [1] вызвал взрыв активности как экспериментаторов, так и теоретиков. Было установлено [2, 3], что эти структуры обладают комплексом свойств, полезных с точки зрения их возможных практических приложений. Впоследствии оказалось, что углерод не является единственным элементом, способным образовывать нанотрубные структуры. В 1992 г. были синтезированы первые неуглеродные нанотрубки (НТ) на основе слоистых дисульфидов молибдена и вольфрама [4]. Это открытие стимулировало множество теоретических исследований и экспериментов (см. например, обзоры [5–7]) по поиску и синтезу новых возможных неуглеродных нанотрубных структур, которые бы имели геометрическое строение, схожее с углеродными НТ.

Из всего многообразия неуглеродных материалов полупроводники на основе элементов групп III–V привлекают наибольшее внимание, благодаря их потенциалу в практических приложениях. Первым типом неуглеродных нанотрубок, схожих по геометрическому строению с углеродными НТ и предсказанных теоретически [8, 9], явились бор-азотные (BN) нанотрубки. Однако их синтез был осуществлен только в 1995 г. методом дугового разряда [10]. Недавно было теоретически предсказано [11–16] и синтезировано [17–20] множество неуглеродных нанотрубок, включая и НТ на основе элементов групп III–V. Как правило, для описания неуглеродных нанотрубок, состоящих из шестиугольников, используется классификация, предложенная ранее [21] для углеродных НТ.

Хорошо известно, что углерод в структуре алмаза и кристалл BN в структуре цинковой обманки являются диэлектриками с практически одинаковым значением энергетической щели ($E_g \sim 5.5$ эВ). Однако электронные свойства их квази-одномерных модификаций – нанотрубок, представляющих собой графеновую плоскость, свернутую в цилиндр, существенно отличаются. Так, углеродные нанотрубки могут быть как проводящими, так и полупроводящими в зависимости от их спиральности [21, 22], а BN нанотрубки являются диэлектриками с энергетической щелью порядка 5.5 эВ, значение которой практически не зависит от спиральности BN-НТ [8]. Было установлено, что электронная структура других классов неуглеродных нанотрубок на основе элементов групп III–V – GaN и AlN [11, 12] также отличается от электронной структуры углеродных НТ.

В настоящей работе с использованием теории функционала плотности проведено моделирование геометрической структуры и расчет электронных свойств нового класса неуглеродных нанотрубок на основе элементов групп III–V алюминия (Al) и фосфора (P). Известно, что кристалл AlP в структуре цинковой обманки является полупроводником с энер-

гетическими характеристиками, схожими с углеродными НТ. В настоящей работе с использованием теории функционала плотности проведено моделирование геометрической структуры и расчет электронных свойств нового класса неуглеродных нанотрубок на основе элементов групп III–V алюминия (Al) и фосфора (P). Известно, что кристалл AlP в структуре цинковой обманки является полупроводником с энер-

¹⁾e-mail: lisenkov@sky.chph.ras.ru

гетической щелью 2.45 эВ и непрямым переходом между валентной зоной и зоной проводимости. Поэтому весьма интересно определить энергетическую устойчивость AlP нанотрубок, а на основании расчетов электронного строения сделать предположения о их возможном применении в нанотехнологии.

Все расчеты были проведены на основе теории функционала плотности (DFT) [23], которая широко применяется для расчета электронной структуры, геометрических и энергетических свойств различных материалов, и была успешно использована для исследования свойств множества неуглеродных нанотрубчатых структур [8, 9, 11, 12, 14, 15]. Вычисления были выполнены с применением программы ABINIT [24], использующей базис плоских волн и псевдопотенциалы. Данная программа базируется на эффективном алгоритме быстрого преобразования Фурье (используемом для преобразования волновых функций между реальным и обратным пространствами) [25], зонном методе сопряженного градиента [26], алгоритме сопряженного градиента потенциала, позволяющих определить самосогласованный потенциал [27], полную энергию и оптимизировать геометрическую конфигурацию системы.

Расчеты проводились в приближении обобщенного градиента в параметризации, предложенной Пердью, Бурке и Эрнзерхофом [28]. Для описания электронов атомного остова были использованы нелокальные, сохраняющие норму псевдопотенциалы [29–31]. Необходимый базисный набор плоских волн задавался параметром сокращения кинетической энергии (так называемая энергия обрезания), равным 60 Ry. Тестовые расчеты показали, что использование большего значения энергии обрезания изменяет значение полной энергии менее чем на 1 мэВ.

Были выполнены тестовые расчеты равновесной геометрии, постоянной элементарной ячейки, фононных частот в точке $\mathbf{q}=\Gamma$ обратного пространства кристалла AlP в структуре цинковой обманки, которые позволили сделать вывод о применимости используемых псевдопотенциалов для дальнейших расчетов. Рассчитанная длина связи Al–P 2.34 Å и постоянная элементарной ячейки 5.50 Å находятся в превосходном согласии с экспериментальным значением 2.36 Å и 5.45 Å [32], соответственно. Также рассчитанная частота поперечной оптической моды в точке Γ составляет 13.25 ТГц, что также находится в хорошем согласии с экспериментальным значением 13.17 ТГц. Таким образом, данные псевдопотенциалы пригодны для расчетов новых AlP структур. Оптимизация атомных координат и параметров элементарной ячейки была проведена с использованием

метода BFGS [33] и продолжалась до тех пор, пока силы, действующие на атомы, и механические напряжения в ячейке становились менее чем $2.5 \cdot 10^{-3}$ эВ/Å и $3 \cdot 10^{-3}$ ГПа, соответственно. В процессе оптимизации геометрии нанотрубок было использовано 6 k -точек в зоне Бриллюэна. Для каждой рассчитанной структуры было установлено, что дальнейшее увеличение числа k -точек изменяет полную энергию менее чем на 1 мэВ. Для генерации k -точек был использован метод Монкхорста–Пака [34].

Мы начали исследование с определения равновесной геометрии AlP нанотрубок. Рассчитанная средняя длина связи Al–P в нанотрубках составляет 2.30 Å и является короче экспериментального значения длины связи 2.36 Å [32] в кристалле AlP в структуре цинковой обманки. Подобно другим типам нанотрубок, состоящим из элементов группы III–V [35], в AlP нанотрубках также наблюдается искажение тубулярной структуры, в которой атомы алюминия смещены внутрь нанотрубки по направлению к ее оси, а атомы фосфора смещены наружу. На рис.1 изображены оптимизированные структуры AlP нанотрубок типа “зигзаг” (6,0) (рис.1a) и (4,4) типа

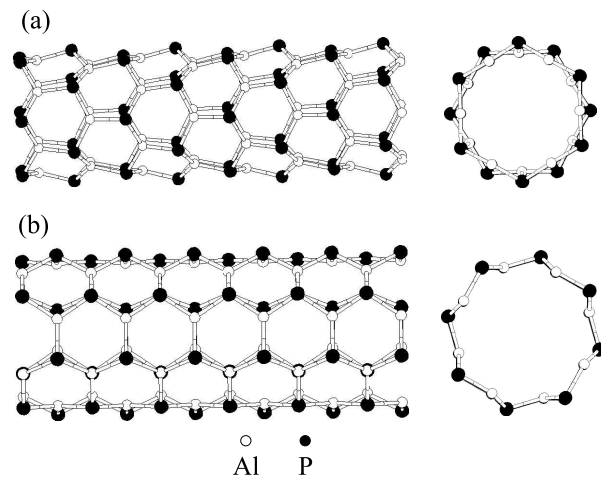


Рис.1. Примеры AlP нанотрубок: (a) – тип “зигзаг” (6,0); (b) – тип “кресло” (4,4). Светлым цветом обозначены атомы алюминия, черным – фосфора

“кресло” (рис.1b). Здесь обозначения типов нанотрубок (“кресло” (n, n) и $(n, 0)$ “зигзаг”) эквивалентно обозначениям для углеродных нанотрубок [21], а также применяемому ранее для описания неуглеродных нанотрубок [8]. Из рис.1 видно, что эти нанотрубки состоят из двух цилиндрических слоев, в которых внутренний цилиндр образуют атомы алюминия, а внешний цилиндр составляют атомы фосфора.

Поскольку нанотрубка представляет собой свернутый в цилиндр графеновый слой, то было проведе-

Основные параметры (внутренний D_{int} и внешний D_{ext} диаметры, длина связи Al-P, энергия деформации E_{str} , ширина запрещенной щели E_g и корректное значение запрещенной щели E_g^{cor}) AlP нанотрубок

Структура	D_{int} , Å	D_{ext} , Å	Длина связи Al-P, Å	E_{str} , эВ/AlP	E_g , эВ	E_g^{cor} , эВ
slab	–	–	2.30	0.00	2.82	3.73
(4,0)	4.64	5.94	2.31	0.065	1.14	2.05
(6,0)	7.06	8.21	2.30	0.017	1.77	2.68
(7,0)	8.94	9.98	2.30	0.018	1.98	2.89
(8,0)	9.56	10.62	2.30	0.023	2.02	2.93
(10,0)	12.08	13.00	2.29	0.034	2.11	3.02
(4,4)	8.08	9.24	2.30	0.013	2.48	3.39
(5,5)	10.53	11.54	2.29	0.024	2.56	3.47
(6,6)	12.11	13.52	2.29	0.044	2.63	3.54
(7,7)	14.88	15.66	2.29	0.043	2.68	3.59
(8,8)	16.94	17.43	2.29	0.059	2.70	3.61

но моделирование и расчет когезионной энергии графеноподобного слоя, состоящего из элементов Al и P. Для оптимизации геометрии этого слоя была использована суперячейка AlP атомной плоскости, содержащая 96 атомов. При расчете равновесной геометрии было использовано 18 k -точек, эквивалентных сетке k -точек $6 \times 6 \times 1$, сгенерированных по методу Монкхорста-Пака [34]. Для оценки устойчивости этого графеноподобного AlP слоя была рассчитана его когезионная энергия E_c . Мы сравнили эту энергию с рассчитанным значением E_c кристалла AlP. Значение когезионной энергии для кристалла AlP составляет -8.57 эВ/атом, что хорошо согласуется с экспериментальным значением -8.41 эВ/атом, а также с другими *ab initio* расчетами [36]. Рассчитанное значение E_c двумерной AlP графеноподобной структуры составило -7.63 эВ/атом, что на 0.94 эВ/атом выше по сравнению с E_c кристалла AlP. Эта разница в когезионных энергиях кристаллической и двумерной модификаций значительна и при сравнении с аналогичной разницей для структур GaN (0.36 эВ/атом) [11] и AlN (0.68 эВ/атом) [12]. Отсюда можно сделать вывод, что графеноподобная AlP структура является менее энергетически устойчивой по сравнению с кристаллом AlP. Рассчитанная длина связи Al-P в двумерной структуре составила 2.30 Å, что меньше, чем в кристалле AlP (2.34 Å), также полученная в наших расчетах.

На следующем этапе были определены энергии деформации E_{str} , необходимые для образования нанотрубных структур различного диаметра из соответствующего плоского прототипа. Эта энергия E_{str} может быть рассчитана как разность удельных энергий AlP плоского атомного слоя и нанотрубки. На рис.2 приведена зависимость энергии деформации E_{str} AlP нанотрубок от их среднего диаметра D . Из этого

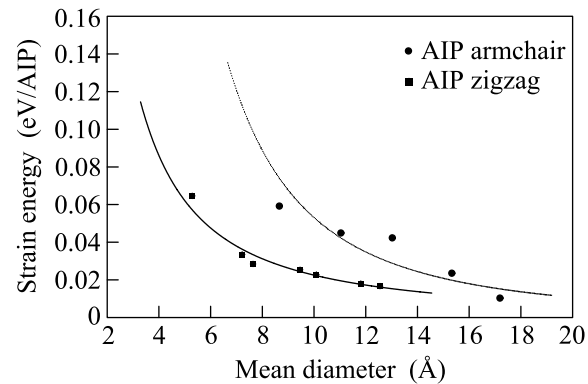


Рис.2. Зависимость удельной энергии деформации E_{str} AlP нанотрубок от их среднего диаметра D

графика видно, что энергия E_{str} уменьшается с увеличением диаметра нанотрубок. После аппроксимации этих данных степенной функцией была обнаружена следующая зависимость от диаметра: для нанотрубок типа “кресло” $E_{str} \sim 10.71/D^{2.31}$ (пунктирная линия на рис.2), а для нанотрубок типа “зигзаг” $E_{str} \sim 10.66/D^{1.46}$ (сплошная линия на рис.2). Видно, что эти зависимости отклоняются от характерного закона $1/D^2$, но численные коэффициенты практически одинаковы. Это свидетельствует о том, что модули изгиба двух типов AlP нанотрубок практически одинаковы.

В таблице приведены основные параметры (диаметр, длина связи Al-P, энергия деформации) для нескольких AlP нанотрубок. Как видно из результатов расчета, представленных в таблице при одинаковых диаметрах НТ, чуть более низкую энергию (примерно на 0.005 – 0.01 эВ/AlP) имеют нанотрубки типа “зигзаг”. Данный результат находится в хорошем согласии с выводами для BN и GaN нанотрубок [35, 11], для которых тип “зигзаг” является наиболее

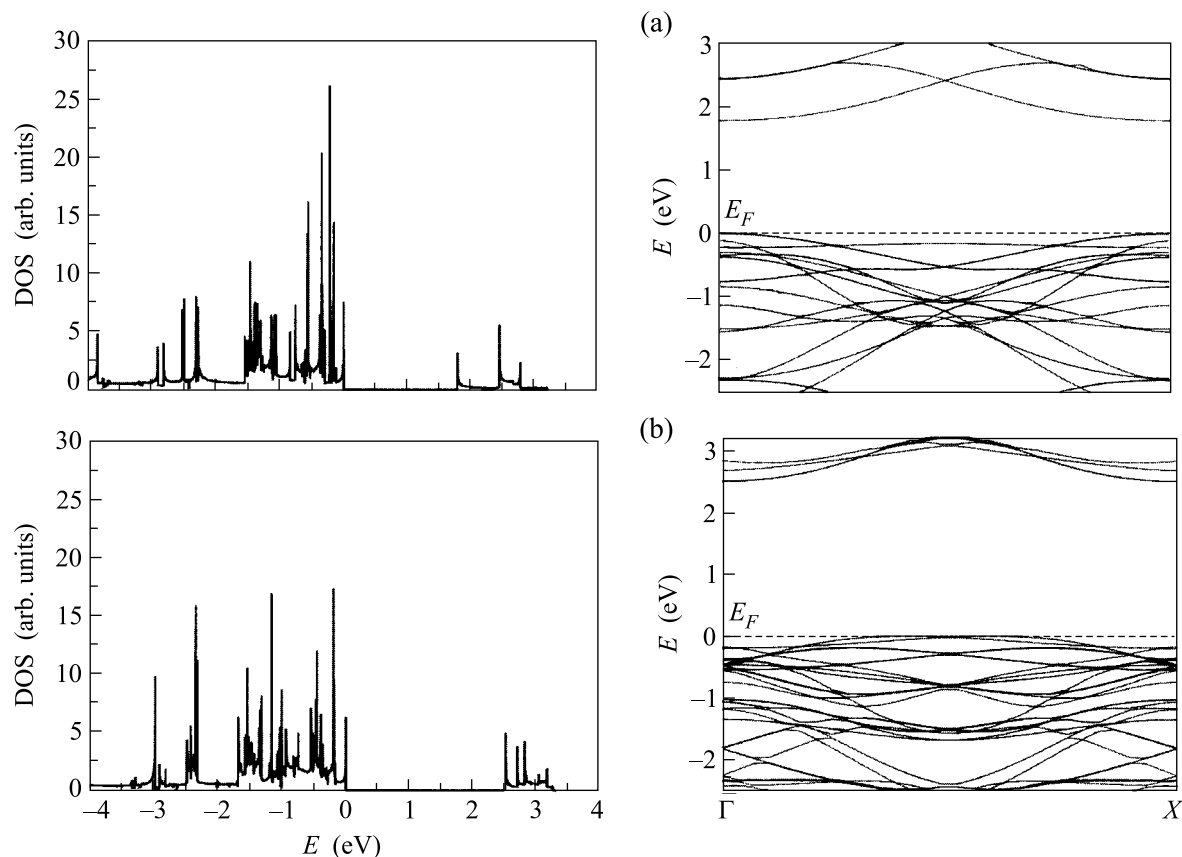


Рис.3. Плотности электронных состояний и электронные зонные структуры AlP нанотрубок (а) типа “зигзаг” (6,0); (b) типа “кресло” (4,4). Уровень Ферми E_F принят за нуль

энергетически выгодными. Таким образом, можно сделать вывод о том, что тип “зигзаг” нанотрубок, состоящих из элементов группы III–V, является энергетически предпочтительным. Однако для AlP нанотрубок эта разница в энергиях является практически незначительной (~ 0.01 эВ/AlP).

Интересным также представляется сравнение электронной структуры AlP нанотрубок (квази-одномерных объектов) с зонным строением кристалла AlP. Для этого была рассчитана электронная структура кристалла AlP в структуре цинковой обманки. Расчет показал, что данный кристалл является полупроводником с шириной запрещенной зоны, равной 1.54 эВ, и непрямым переходом между потолком валентной зоны (ПВЗ) и дном зоны проводимости (ДЗП). Это значение меньше экспериментального значения 2.45 эВ на 0.91 эВ. Это хорошо известная проблема метода DFT, который занижает значение энергетической щели E_g . Одним из возможных решений корректировки запрещенной щели является прибавление к рассчитанному значению E_g некоторой добавочной величины, которая получена путем расчета энергетической щели известных

полупроводников и сравнения этой E_g с экспериментальным значением [37]. Отметим, что значение E_g , полученное этим методом, является приближенным и близким к реальному значению. Использование данного метода позволяет существенно уменьшить расчетное время по сравнению с более точным и энергоемким квази-частичным GW приближением [38]. В данном случае эта добавочная величина составляет 0.91 эВ. На рис.3 приведены плотности электронных состояний и электронные зонные структуры нанотрубки (6,0) (рис.3а) и нанотрубки (4,4) (рис.3б). Из этих графиков видно, что данные структуры являются широкозонными полупроводниками с запрещенной зоной 1.77 эВ и 2.48 эВ (с учетом корректировки 2.61 эВ и 3.39 эВ), соответственно, и с прямым (для (6,0) AlP НТ) и непрямым (для (4,4) AlP НТ) переходами между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости. В таблице также приведены значения энергетических щелей для AlP нанотрубок в зависимости от их диаметра. Как видно из таблицы, ширина запрещенной зоны AlP нанотрубок ведет себя аналогично другим нанотрубулярным структурам, а именно, увеличивается

с ростом диаметра трубки, стремясь в пределе к значению запрещенной зоны плоского слоя. Детальный расчет электронной структуры AlP нанотрубок показал, что они являются широкозонными полупроводниками, при этом тип “зигзаг” характеризуется прямым переходом, а тип “кресло” – непрямым переходом между ПВЗ и ДЗП. Отметим, что этот результат аналогичен результатам для GaN [11] и AlN [12] нанотрубок.

Таким образом, основываясь на проведенных *ab initio* расчетах, можно сделать вывод о том, что AlP нанотрубки являются достаточно стабильными структурами и для их образования требуется довольно низкая энергия деформации E_{str} (порядка 0.1 эВ). Также можно видеть, что электронные свойства AlP НТ и углеродных НТ [22] существенно различаются. Например, значение энергетической щели E_g для углеродной нанотрубки (8,0) составляет примерно 0.8 эВ, тогда как для AlP НТ (8,0) E_g составляет 2.93 эВ. Также значение энергетической щели E_g в AlP нанотрубках примерно на 2.2 эВ меньше, чем E_g в VN нанотрубках. Другими словами, предложенные AlP нанотрубки являются новыми нанотубулярными материалами со свойствами, промежуточными между углеродными и VN нанотрубками. Геометрическая структура AlP нанотрубок позволяет рассматривать их как “гофрированные” или состоящие из двух подрешеток, составленных атомами алюминия и фосфора, соответственно. Деформация структуры таких трубок может привести к возникновению дополнительной поляризации всей структуры. Все эти факторы могут способствовать применению AlP нанотрубок в устройствах для нанoeлектроники.

Авторы благодарны Wu Rongqin за предоставленные псевдопотенциалы. Вычисления были проведены одним из авторов (С.В.Л) в Межведомственном суперкомпьютерном центре (МСЦ) России и в Вычислительном центре НИВЦ МГУ. Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты # 04-03-96501, # 05-03-328876) и Программой фундаментальных исследований РАН “Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и материалов”.

1. S. Iijima, *Nature (London)* **354**, 56 (1991).
2. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.
3. П. Харрис, *Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века*, перевод с

- английского под ред. и с доп. Л. А. Чернозатонского, М.: Техносфера, 2003.
4. R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, and G. Hodes, *Nature (London)* **360**, 444 (1992).
 5. V. V. Pokropivny, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **40**, 485 (2001).
 6. V. V. Pokropivny, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **40**, 582 (2001).
 7. А. Л. Ивановский, *Успехи химии* **71**, 203 (2002).
 8. A. Rubio, J. L. Corkill, and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B49**, 5081 (1994).
 9. X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Europhys. Lett.* **28**, 335 (1994).
 10. N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherry et al., *Science* **269**, 996 (1995).
 11. S. M. Lee, Y. H. Lee, Y. G. Hwang et al., *Phys. Rev.* **B60**, 7788 (1999).
 12. M. Zhao, Y. Xia, D. Zhang, and L. Mei, *Phys. Rev.* **B68**, 235415 (2003).
 13. M. Menon, E. Richter, A. Mavrandonakis et al., *Phys. Rev.* **B69**, 115322 (2004).
 14. Th. Kohler, Th. Frauenheim, Z. Hajnal, and G. Seifert, *Phys. Rev.* **B69**, 193403 (2004).
 15. R. T. Senger, S. Dag, and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 196807 (2004).
 16. Л. А. Чернозатонский, *Письма в ЖЭТФ* **80**, 732 (2004).
 17. D. Golberg, Y. Bando, W. Han et al., *Chem. Phys. Lett.* **308**, 337 (1999).
 18. D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois et al., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1979 (2000).
 19. J. Goldberger, R. He, Y. Zhang et al., *Nature (London)* **422**, 599 (2003).
 20. Y. Oshima, A. Onga, and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 205503 (2003).
 21. N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
 22. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev.* **B46**, 3, 1804 (1992).
 23. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
 24. X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas et al., *Comp. Mat. Science* **25**, 478 (2002).
 25. S. Goedecker, *SIAM J. Sci. Comput. (USA)* **18**, 1605 (1997).
 26. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan et al., *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
 27. X. Gonze, *Phys. Rev.* **B55**, 10337 (1997).
 28. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
 29. M. Fuchs and M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.* **119**, 67 (1999).
 30. N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev.* **B43**, 1993 (1991).

31. L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
32. S. S. Mitra and N. E. Massa, *Handbook on Semiconductors*, Ed. W. Paul, North-Holland, Amsterdam: North-Holland, 1982, **1**, P. 81.
33. H. B. Schlegel, *J. Comp. Chem.* **3**, 214 (1982).
34. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev.* **B13**, 5188 (1976).
35. M. Menon and D. Srivastava, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 407 (1999).
36. B. Paulus, P. Fulde, and H. Stoll, *Phys. Rev.* **B54**, 2556 (1996).
37. X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B51**, 6868 (1995).
38. W. G. Aulbur, L. Jonsson, and J. W. Wilkins, *Solid State Physics* 54, 1 (2000)