

Неспиральные BN-нанотрубки типа “хаекелит”

С. В. Лисенков¹⁾, Г. А. Виноградов, Т. Ю. Астахова, 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 9 марта 2005 г.

Рассмотрен новый класс бор-азотных (BN) нанотрубок, состоящих из четырех-, пяти-, шести-, семи- и восьмиугольников, названных по аналогии с углеродными нанотрубками того же топологического строения “хаекелитными” (Haekelites). Геометрические, энергетические и электронные свойства детально изучены для двух вариантов взаимного регулярного расположения многоугольников. Установлено, что нанотрубки типа “хаекелит” являются диэлектриками с энергетической щелью E_g , лежащей в пределах 3.24–4.09 эВ, причем E_g уменьшается с увеличением диаметра нанотрубок, стремясь в пределе к значению E_g для соответствующего плоского “хаекелитного” слоя. Энергия основного состояния рассмотренных BN “хаекелитных” нанотрубок на 0.3 эВ/атом выше по сравнению с известными BN нанотрубками, состоящими из шестиугольников.

PACS: 61.46.+w, 73.20.At, 73.22.–f

В 1991 г. были обнаружены углеродные нанотрубки (НТ) [1]. Последовавшее затем интенсивное развитие их исследований показало, что эти системы обладают комплексом свойств, полезных с точки зрения их возможных практических приложений [2, 3]. Впоследствии оказалось, что углерод не является единственным элементом, способным образовывать нанотрубные структуры. Уже в 1992 г. были синтезированы первые неуглеродные нанотрубки на основе слоистых дисульфидов молибдена и вольфрама [4], а в 1995 г. методом дугового разряда были получены бор-азотные (BN) НТ [5]. Позднее был описан метод, позволяющий получать BN НТ из углеродных НТ реакцией замещения [6]. Дальнейшие исследования показали, что некоторые другие химические элементы при определенных условиях синтеза способны образовывать именно нанотрубные структуры [4]. Интересно заметить, что существование и устойчивость BN нанотрубок было теоретически предсказано раньше [7, 8], чем они были обнаружены экспериментально.

Для BN НТ, состоящих из шестиугольников (далее – $(\text{BN})_6$), методами сильной связи (ТВ) [7] и функционала плотности (DFT) [8] ранее было показано, что они являются диэлектриками со значением запрещенной зоны ($E_g \sim 5.5$ эВ), почти не зависящим от диаметра и спиральности, что резко отличает BN НТ от углеродных НТ; последние могут быть как полупроводниками, так и металлами в зависимости от спиральности и диаметра [2]. Механические свойства

ва BN НТ были изучены с использованием неортогонального метода ТВ [9, 10]. В работе [11] авторы показали, что $(\text{BN})_6$ НТ вида “зигзаг” являются энергетически более предпочтительными по сравнению с видом “кресло”. Позднее этот вывод был подтвержден экспериментально [12]. Отметим, что для углеродных НТ оба вида являются одинаково энергетически выгодными.

В 2000 г. было предсказано существование нового класса углеродных нанотрубных структур, состоящих либо из пяти- и семиугольников, либо из пяти-, шести- и семиугольников [13]. Естественно, что топологически такие НТ удовлетворяют теореме Эйлера, а именно, количества не шестиугольных элементов должны быть попарно равны при произвольном количестве шестиугольников. Так, если НТ состоит из пяти-, шести- и семиугольников, то количество пятиугольников n_5 равно количеству семиугольников n_7 . Такие нанотрубки, состоящие не из шестиугольных структурообразующих элементов, были названы “хаекелитными”. Авторы [13], основываясь на расчетах с использованием неортогонального метода ТВ, пришли к заключению, что углеродные “хаекелитные” структуры являются энергетически более выгодными по сравнению с фуллереном C_{60} и обладают металлическим типом проводимости. Различные возможные типы углеродных нанотрубок типа “хаекелит” рассмотрены в работе [14]. Недавно, используя метод DFT, были выполнены расчеты электронной структуры, колебательного спектра ряда углеродных нанотрубок этого типа [15]. Авторы сделали ряд предложений, позволяющих идентифициро-

¹⁾e-mail: lisenkov@sky.chph.ras.ru

вать углеродные наноструктуры типа “хаекелит” в эксперименте.

По аналогии с углеродными НТ представляет интерес рассмотреть BN НТ, которые состоят из многоугольников с числом граней, не равным шести. Однако в отличие от чисто углеродных НТ, где допустимо существование многоугольников с нечетным числом граней, для BN НТ такая возможность запрещена существованием в неальтернативных системах энергетически невыгодных В–В и N–N связей [16]. По этой причине допустимыми структурными элементами являются четырех-, шести- и восьмиугольники с соблюдением условий теоремы Эйлера: $n_4 = n_8$ при произвольном количестве шестиугольников.

В настоящей работе предложено с энергетической точки зрения обосновано существование нового класса BN НТ типа “хаекелит”, состоящих только из четырех- и восьмиугольников $(BN)_{48}$, или же дополнительно включающих шестиугольники $(BN)_{468}$. Также для сравнения с вышеперечисленными видами была рассмотрена BN НТ, состоящая только из пяти- и семиугольников, $(BN)_{57}$.

Все расчеты были проведены на основе теории DFT [17] в приближении обобщенного градиента в параметризации, предложенной Пердью, Бурке и Эрнзерхофом [18]. Для описания электронов атомного остова были использованы ультрамягкие псевдопотенциалы, разработанные Вандербильтом [19]. Необходимый базисный набор плоских волн задавался параметром сокращения кинетической энергии (так называемая энергия обрезания), равным $45 R_y$; энергия обрезания для зарядовой плотности была выбрана равной $360 R_y$. Проведенные тестовые расчеты показали, что использование больших значений энергий обрезания изменяет значение полной энергии менее чем на 1 мэВ. Оптимизация атомных координат и параметров элементарной ячейки была проведена с использованием метода BFGS [20] и продолжалась до тех пор, пока силы, действующие на атомы, не становились меньшими, чем $2.5 \cdot 10^{-3}$ эВ/Å, а механические напряжения в ячейке меньше, чем $3 \cdot 10^{-3}$ ГПа. В процессе оптимизации геометрии было использовано от 4 до 18 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 [21].

Классификация BN “хаекелитов”. Так как нанотрубку можно рассматривать как свернутую в цилиндр графитовую плоскость, то вначале были рассмотрены плоские прототипы BN структур типа “хаекелит”. Прежде всего необходимо определить рав-

новесную геометрическую структуру “хаекелитов”. Были рассмотрены два основных вида таких структур, один из которых (рис.1а) состоит из четырех-,

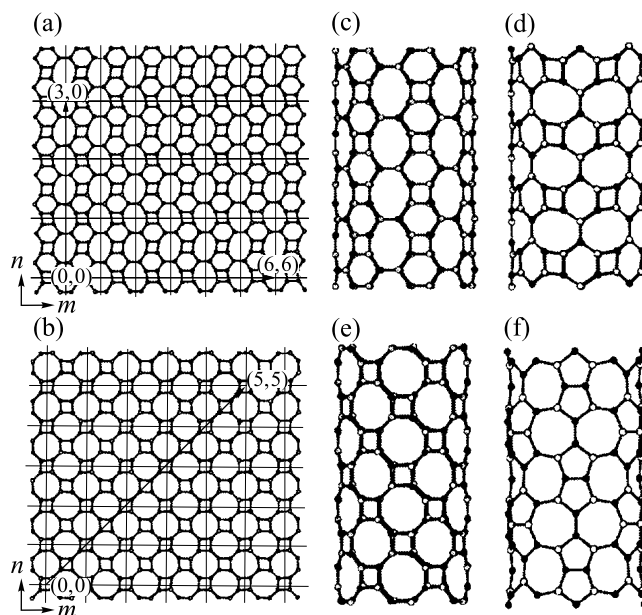


Рис.1. Фрагменты BN хаекелитных структур: плоскостей (а) класса $(BN)_{468}$, (б) класса $(BN)_{48}$; и нанотрубок (с) $(7,7)$ - $(BN)_{468}$, (д) $(4,0)$ - $(BN)_{468}$, (е) $(6,6)$ - $(BN)_{48}$, (ф) $(4,0)$ - $(BN)_{57}$. Светлым цветом обозначены атомы бора, черным – атомы азота

шести- и восьмиугольников (далее – $(BN)_{468}$). Отметим, что существует множество вариантов структур, состоящих из четырех-, шести- и восьмиугольников. Из этого множества структур была рассмотрена только одна, показанная на рис.1а. Другой вид BN “хаекелитов” образуют структуры, состоящие только из четырех- и восьмиугольников (далее – $(BN)_{48}$), плоская модификация которых приведена на рис.1б. Для того чтобы образовать BN НТ классов $(BN)_{468}$ и $(BN)_{48}$, соединяются атомы ячейки $(0,0)$ с нужной ячейкой (n, m) (см. рис.1а,б) с помощью вектора $na + mb$ (где \mathbf{a} и \mathbf{b} – векторы элементарной ячейки, m и n – целые числа). Тогда из плоскости $(BN)_{468}$ можно получить как (n, n) (вид “кресло”, рис.1с), так и $(n, 0)$ (вид “зигзаг”, рис.1д) нанотрубки. Здесь используются термины “кресло” и “зигзаг”, введенные для обозначения различных типов углеродных и BN НТ, состоящих из шестиугольников, так как рассматриваемые BN нанотрубки типа “хаекелит” имеют сходство с перечисленными типами углеродных НТ. Отметим, что из плоскости $(BN)_{48}$ (рис.1б) можно образовать только (n, n) нанотрубки вида “кресло” (рис.1е). Следуя данной классификации, будем характеризовать плоскую BN структуру, составлен-

ную из шестиугольников, как $(\text{BN})_6$, а нанотрубки, образованные при сворачивании этой плоскости, как НТ типа “кресло” и “зигзаг” с индексами (n, m) как это было введено авторами [7]. Отметим, что наше исследование ограничено рассмотрением только неспираальных нанотрубок.

Энергетические характеристики BN “хаекелитов”. Далее были определены равновесная геометрия и когезионная энергия каждой плоской BN “хаекелитной” структуры. Для оптимизации геометрии были использованы суперячейки этих структур, содержащих 32 атома (в случае плоскостей классов $(\text{BN})_6$ и $(\text{BN})_{48}$) и 36 атомов (в случае плоскости класса $(\text{BN})_{468}$). При расчете равновесной геометрии было использовано 18 k -точек, эквивалентных сетке k -точек $6 \times 6 \times 1$, сгенерированных по методу Монкхорста–Пака [21]. Значения энергий (относительно энергии плоскости $(\text{BN})_6$) для всех плоских структур приведены в таблице. Из таблицы видно, что атомные плоскости классов $(\text{BN})_{468}$ и $(\text{BN})_{48}$ являются на 0.29 эВ/атом и 0.32 эВ/атом, соответственно, менее энергетически выгодными по сравнению с плоскостью $(\text{BN})_6$. Отметим, что, согласно расчетам [13, 15], углеродные “хаекелитные” атомные плоскости являются также энергетически невыгодными (на ~ 0.3 эВ/атом) по сравнению с углеродной графеновой плоскостью. Видно, что различия в удельных энергиях для “хаекелитных” плоскостей из углерода и BN практически одинаковы.

Далее для всех предложенных выше видов нанотрубок типа “хаекелит” была определена их равновесная геометрическая структура и рассчитана когезионная энергия. В таблице приведены основные параметры (средний диаметр, длина связи B–N, энергия каждой структуры, отсчитанная от энергии плоской структуры $(\text{BN})_6$), характеризующие нанотрубки типа “хаекелит”. Зная когезионные энергии плоских BN структур и BN НТ типа “хаекелит”, можно определить 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 нанотрубки и соответствующего плоского слоя, из которого НТ была образована. На рис.2 показана зависимость энергии деформации E_{str} для BN НТ классов $(\text{BN})_{48}$ и $(\text{BN})_{468}$ в зависимости от их среднего диаметра D . Видно, что как и для $(\text{BN})_6$ НТ [8], энергия E_{str} уменьшается при увеличении диаметра нанотрубок. После аппроксимации этих данных степенной функцией была обнаружена примерно обратная квадратичная зависимость от диаметра: для $(\text{BN})_{48}$ НТ $E_{str} \sim 4.27/D^2$

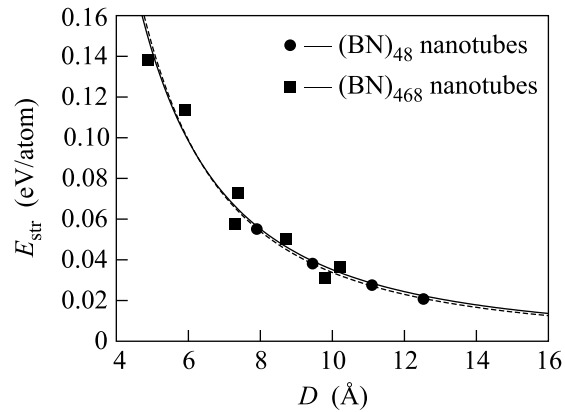


Рис.2. Зависимость удельной энергии деформации E_{str} BN нанотрубок типа “хаекелит” от их среднего диаметра D . Пунктирной и сплошной линией показаны аппроксимации данных степенной функцией

(пунктирная линия на рис.2), а в случае $(\text{BN})_{468}$ $E_{str} \sim 3.64/D^2$ (сплошная линия на рис. 2). Что касается нанотрубок $(\text{BN})_6$, то для них ранее получена [22] функциональная зависимость $E_{str} \sim 12.39/D^{2.09}$, но со значительно большим (примерно в 3–3.5 раза) численным коэффициентом. Это свидетельствует о меньшем значении модуля изгиба BN “хаекелитных” НТ по сравнению с $(\text{BN})_6$ НТ. Отметим, что для углеродных “хаекелитных” нанотрубок [13] E_{str} практически не отклоняется от закона $1/D^2$.

Из таблицы видно, что нанотрубки класса $(\text{BN})_{468}$ являются более энергетически выгодными (на ~ 0.03 эВ/атом) по сравнению с нанотрубками класса $(\text{BN})_{48}$. Этот результат, в общем, является ожидаемым, поскольку четырех- и восьмиугольники содержат напряженные химические связи, в целом повышающие удельную энергию всей системы. Также, согласно результатам расчетов, оказалось, что BN “хаекелитные” НТ энергетически менее выгодны таких же плоских структур. Однако проведенные *ab initio* расчеты показали, что рассмотренные “хаекелитные” нанотрубные структуры тем не менее являются устойчивыми и могут существовать в природе или могут быть получены искусственным путем.

Поскольку существуют два вида BN нанотрубок класса $(\text{BN})_{468}$ (“кресло” — (n, n) и “зигзаг” — $(n, 0)$), то весьма интересным является вывод о том, что при одинаковых диаметрах нанотрубки $(n, 0)$ - $(\text{BN})_{468}$ являются более (на ~ 0.01 эВ/атом) энергетически выгодными по сравнению с (n, n) - $(\text{BN})_{468}$ НТ. Данный результат также является ожидаемым, так как эти нанотрубки имеют сходство с $(\text{BN})_6$ НТ, вид “зигзаг” которых является наиболее энергетически вы-

Основные параметры (средний диаметр D , длина связи В-N в четырех-, пяти-, шести-, семи- и восьмиугольниках, энергия E относительно энергии плоскости $(\text{BN})_6$, ширина запрещенной зоны E_g) гексагональных и "хаекелитных" ВN структур классов $(\text{BN})_{48}$ и $(\text{BN})_{468}$

Структура	D , Å	Длина связи В-N, Å в N-угольнике					E , эВ/атом	E_g , эВ
		N=4	N=5	N=6	N=7	N=8		
slab- $(\text{BN})_6$	—			1.45			0.00	4.56
(8,0)- $(\text{BN})_6$	6.57			1.46			0.13	3.56
(10,0)- $(\text{BN})_6$	8.03			1.46			0.08	4.03
(4,4)- $(\text{BN})_6$	5.72			1.46			0.14	4.28
(5,5)- $(\text{BN})_6$	7.14			1.45			0.11	4.31
slab- $(\text{BN})_{468}$	—	1.48		1.45		1.47	0.29	3.24
(2,0)- $(\text{BN})_{468}$	4.88	1.48		1.46		1.47	0.43	3.32
(3,0)- $(\text{BN})_{468}$	7.30	1.48		1.46		1.47	0.35	3.30
(4,0)- $(\text{BN})_{468}$	9.79	1.48		1.46		1.47	0.32	3.28
(4,4)- $(\text{BN})_{468}$	5.92	1.48		1.46		1.47	0.40	3.59
(5,5)- $(\text{BN})_{468}$	7.38	1.48		1.46		1.47	0.36	3.48
(6,6)- $(\text{BN})_{468}$	8.68	1.48		1.46		1.47	0.34	3.41
(7,7)- $(\text{BN})_{468}$	10.21	1.48		1.46		1.47	0.32	3.35
slab- $(\text{BN})_{48}$	—	1.48				1.47	0.32	4.09
(5,5)- $(\text{BN})_{48}$	7.89	1.48				1.47	0.38	4.24
(6,6)- $(\text{BN})_{48}$	9.45	1.48				1.47	0.36	4.20
(7,7)- $(\text{BN})_{48}$	10.99	1.48				1.47	0.35	4.16
(8,8)- $(\text{BN})_{48}$	12.53	1.48				1.47	0.34	4.15
(4,0)- $(\text{BN})_{57}$	9.77		1.47		1.46		0.71	2.02

годным по сравнению с видом "кресло" [11]. Таким образом, можно ожидать получения в эксперименте именно нанотрубок вида "зигзаг" класса $(\text{BN})_{468}$.

Также было проведено сравнение энергетических характеристик ВN нанотрубок типа "хаекелит" и $(\text{BN})_6$ НТ. Когезионные энергии $(\text{BN})_6$ нанотрубок были рассчитаны, их значения приведены в таблице. Из таблицы видно, что $(\text{BN})_6$ НТ, так же как и плоскость этого типа, являются наиболее энергетически выгодными (на $\sim 0.2-0.3$ эВ/атом) по сравнению с любым классом нанотрубок типа "хаекелит". Отметим, что углеродные "хаекелитные" нанотрубки являются также энергетически невыгодными по отношению к углеродной графеновой плоскости (на $\sim 0.2-0.3$ эВ/атом) и к гексагональным углеродным нанотрубкам (на ~ 0.1 эВ/атом) [13, 14]. Отсюда видно, что разница в энергиях для углеродных и ВN "хаекелитных" нанотрубок примерно одинакова.

Была также рассмотрена ВN нанотрубка типа "хаекелит", состоящая только из пяти- и семиугольников — $(4,0)-(\text{BN})_{57}$, геометрическая структура которой приведена на рис.1f. Для обозначения этого класса была использована классификация, предложенная в работе [13]. Эта НТ содержит В-В и N-N связи, которые являются энергетически невыгодными [16]. Проведенные расчеты показали, что энергия

$(4,0)-(\text{BN})_{57}$ НТ выше (на ~ 0.4 эВ/атом) по сравнению с $(\text{BN})_{468}$ и $(\text{BN})_{48}$ нанотрубками и по сравнению с плоскостью $(\text{BN})_6$ (на ~ 0.7 эВ/атом).

Электронная структура ВN "хаекелитов". В заключение был проведен расчет электронной структуры ВN плоских структур и нанотрубок классов $(\text{BN})_{48}$ и $(\text{BN})_{468}$. На рис.3 приведены электронные зонные структуры НТ с диаметрами ~ 10 Å: $(7,7)-(\text{BN})_{468}$ (рис.3а), $(4,0)-(\text{BN})_{468}$ (рис.3б), $(6,6)-(\text{BN})_{48}$ (рис.3с) и $(4,0)-(\text{BN})_{57}$ (рис.3д), геометрические структуры которых изображены на рис.1с,d,e,f, соответственно. Из рис.3 видно, что перечисленные выше ВN "хаекелитные" нанотрубки, как и гексагональные $(\text{BN})_6$ НТ, являются диэлектриками с энергетической щелью E_g 3.35, 3.28, 4.20 и 2.02 эВ соответственно. Рассчитанные значения E_g для ВN НТ типа "хаекелит" с различными диаметрами также приведены в таблице. Видно, что нанотрубка $(4,0)-(\text{BN})_{57}$ характеризуется малой (2.02 эВ) энергетической щелью по сравнению с другими НТ типа "хаекелит", но энергия этой НТ является выше (на ~ 0.4 эВ/атом). Детальный анализ электронной структуры всех рассмотренных видов ВN НТ типа "хаекелит" показал, что при увеличении диаметра D нанотрубок, значение E_g уменьшается и стремится к значению E_g для соответствующего плоского слоя

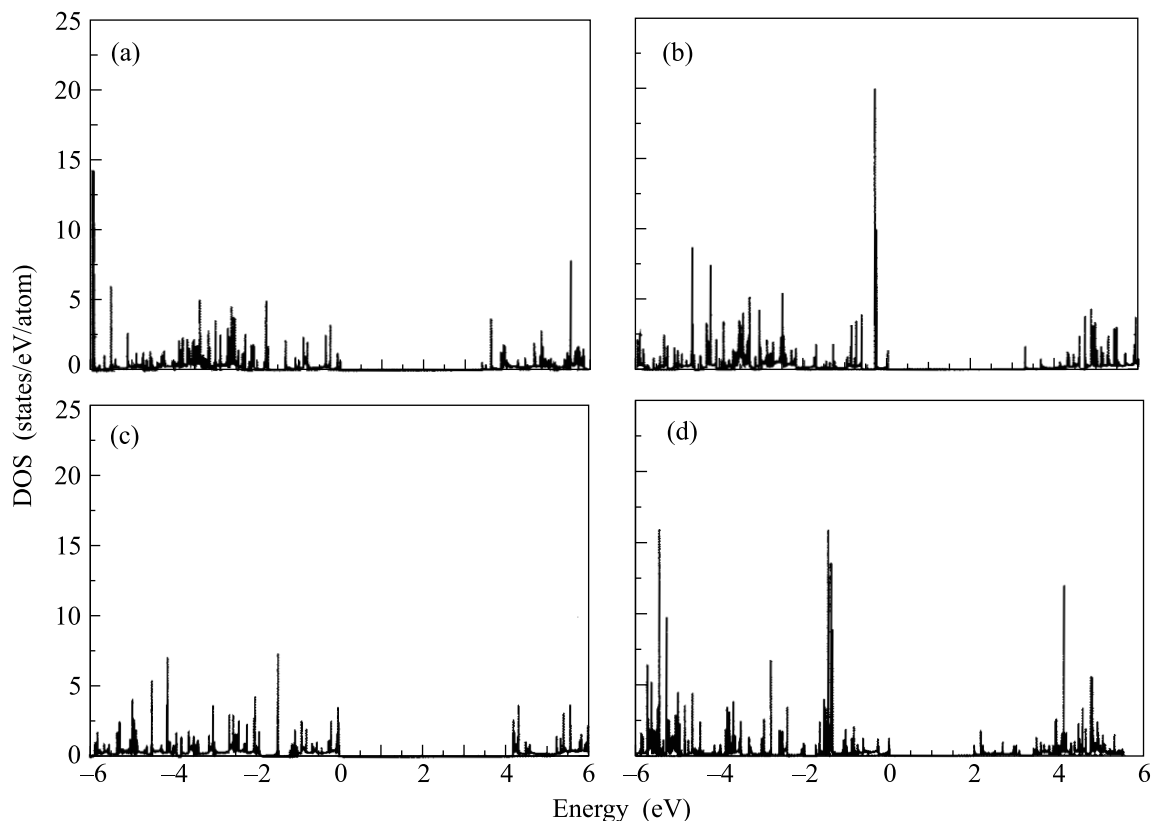


Рис.3. Плотности электронных состояний (DOS) BN нанотрубок типа “хаекелит”: (a) (7,7)-(BN)₄₆₈, (b) (4,0)-(BN)₄₆₈, (c) (6,6)-(BN)₄₈, (d) (6,0)-(BN)₅₇. Уровень Ферми E_F принят за нуль

(3.24 эВ для (BN)₄₆₈ и 4.09 эВ для (BN)₄₈). Отметим, что для (BN)₆ НТ значение энергетической щели E_g увеличивается при увеличении диаметра D и стремится в пределе к значению E_g для плоского слоя (BN)₆ [22]. График зависимости E_g от диаметра нанотрубок (BN)₄₆₈, (BN)₄₈ и (BN)₆ приведен на рис.4. Заметим, что такая зависимость E_g от диаметра D

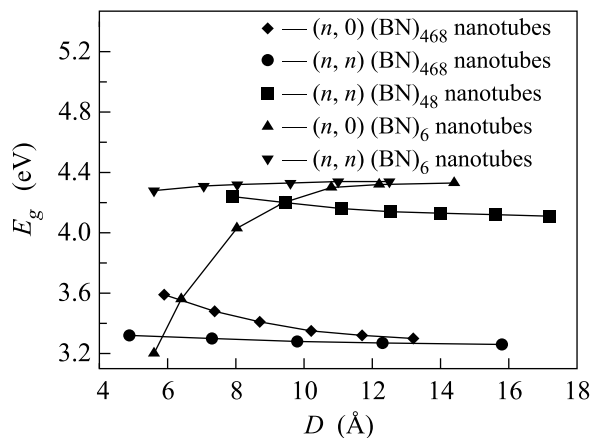


Рис.4. Зависимость энергетической щели E_g от среднего диаметра D BN хаекелитных и гексагональных нанотрубок

“хаекелитных” НТ схожа с соответствующей зависимостью для углеродных НТ. Для сравнения отметим, что, согласно расчетам [13, 15], углеродные нанотрубки типа “хаекелит” обладают металлической проводимостью независимо от спиральности и диаметра нанотрубок.

Таким образом, основываясь на проведенных *ab initio* расчетах, можно сделать вывод, что BN НТ типа “хаекелит” являются стабильными, но менее энергетически выгодными по сравнению с гексагональными BN НТ. Также можно предположить, что синтез BN “хаекелитных” НТ возможен, также вероятно образование этих структур при синтезе многослойных BN нанотрубок. Это предположение основано на выводах по идентификации углеродных наноструктур типа “хаекелит”, которые образуют внутреннюю полость многослойных нанотрубок [15]. Однако это предположение может подтвердить только эксперимент.

Авторы благодарны Э. И. Исаеву за помощь в компьютерных расчетах. Вычисления были проведены одним из авторов (С.В.Л) в Межведомственном суперкомпьютерном центре (МСЦ) России и в Вычислительном центре НИВЦ МГУ. Работа частично под-

держана 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 нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века*, пер. с англ. под ред. и с доп. Л.А. Чернозатонского, М.: Техносфера, 2003.
4. 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, Springer, Berlin, 2001, **80**, p. 55.
5. N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherry et al., *Science* **269**, 996 (1995).
6. D. Golberg, Y. Bando, W. Han et al., *Chem. Phys. Lett.* **308**, 337 (1999).
7. A. Rubio, J. L. Corkill, and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B49**, 5081 (1994).
8. X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Europhys. Lett.* **28**, 335 (1994).
9. E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4502 (1998).
10. D. Srivastava, M. Menon, and K. Cho, *Phys. Rev.* **B63**, 195413 (2001).
11. M. Menon and D. Srivastava, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 407 (1999).
12. D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois et al., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1979 (2000).
13. H. Terrones, M. Terrones, E. Hernandez et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1716 (2000).
14. Ph. Lambin and L. P. Biro, *New J. Phys.* **5**, 141 (2003).
15. X. Rocquefelte, G.-M. Rignanesse, V. Meunier et al., *NanoLett.* **4**, 805 (2004).
16. J. R. Browser, D. A. Jelski, and T. F. George, *Inorg. Chem.* **31**, 154 (1992).
17. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
18. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
19. D. Vanderbilt, *Phys. Rev.* **B41**, 7892 (1990).
20. H. B. Schlegel, *J. Comp. Chem.* **3**, 214 (1982).
21. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev.* **B13**, 5188 (1976).
22. H. J. Xiang, J. Yang, J. G. Hou, and Q. Zhu, *Phys. Rev.* **B68**, 035427 (2003).