

УДК 541.16

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, УПРУГИХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ  
НОВЫХ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ УГЛЕРОДНЫХ И BN НАНОТРУБОК**

© 2008 А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский\*

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург**Статья поступила 24 апреля 2008 г.*

Предлагаются модели новых кубических кристаллов из углеродных и бор-азотных (BN) нанотрубок. В рамках теории функционала электронной плотности исследованы их структурные, упругие и электронные свойства. Обнаружено, что эти изотропные нанотрубчатые кристаллы имеют экстремально высокие упругие модули  $B$  ( $\sim 490$ — $650$  ГПа) и малую сжимаемость  $\beta$  ( $\sim 0,0020$ — $0,0015$  1/ГПа) и сохраняют тип проводимости, присущий их "строительным блокам" — изолированным углеродным и BN нанотрубкам.

**Ключевые слова:** кристаллы из углеродных и BN нанотрубок, структурные, упругие, электронные свойства, моделирование.

**ВВЕДЕНИЕ**

После открытия углеродных наноструктур — фуллеренов  $C_n$  [1] и нанотрубок (С-НТ) [2] — начаты интенсивные работы по изучению их ассоциатов в форме различных полимерных (квазиодномерных, 1D), пленочных (слоистых, 2D) или кристаллических (трехмерных, 3D) систем. Один из наиболее важных вопросов при этом связан с модификацией электронных и механических свойств этих наноструктурированных материалов в сравнении с их "строительными блоками" — изолированными фуллеренами или трубками. В частности, предполагали [3], что кристаллы из фуллеренов  $C_{60}$  могут быть более твердыми, чем алмаз, поскольку согласно теоретическим оценкам модуль упругости фуллерена  $C_{60}$  ( $B \sim 843$  ГПа) почти вдвое больше, чем для алмаза:  $B \sim 438$ — $467$  ГПа [4]. В свою очередь, углеродные нанотрубки являются резко анизотропными системами с экстремально большими модулями Юнга ( $Y \sim 800$ — $1200$  ГПа), тогда как их модули сдвига очень малы:  $G \sim 20$ — $40$  ГПа [5].

Недавно выполнена серия экспериментальных и теоретических работ, направленных на поиск так называемых сверхтвердых (т.е. с твердостью выше, чем у алмаза) углеродных наноматериалов на основе фуллеренов  $C_n$  (см. обзоры [5—9]).

Одновременно изучен ряд 1D—3D систем на основе С-НТ — таких, как "связки" (*bundles*, *ropes*), пленки из трубок (так называемая "нанобумага" — *buckypaper*) и тубулярные кристаллы, и исследованы их электронные и механические характеристики [5, 10—17]. Подчеркнем:

1) все эти 1D—3D тубулярные материалы относятся к так называемым нековалентным (молекулярным) системам, где взаимодействия между С-НТ осуществляются за счет слабых связей типа Ван-дер-Ваальса;

2) эти материалы, как и индивидуальные нанотрубки, являются существенно анизотропными; и

3) ассоциация трубок в различные 1D—3D системы приводит к резким изменениям их электронных свойств [16].

---

\* E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

Получены компактные образцы "сверхтвердых" тубулярных материалов (с  $B = 460$ — $550$  ГПа), где достигалась  $sp^3$ -полимеризация отдельных трубок за счет обработки давлением  $P \sim 25$  ГПа [18]. Однако эти образцы сохраняют значительную анизотропию своих характеристик.

Недавно начаты работы по теоретическому поиску новых **изотропных** углеродных материалов, представляющих собой так называемые 2D и 3D ковалентные решетки (*covalent networks*) из нанотрубок [19, 20]. Эти решетки (2D — квадратные, гексагональные; 3D — кубические, алмазоподобные и др.) конструируются с использованием так называемых T-, X-, Y-подобных структур сопряжения (*connectors*) нанотрубок, образованных различными циклами  $C_n$  ( $n = 5$ — $8$ ). Однако эти гипотетические конструкции демонстрируют малую прочность: их модули упругости за счет неустойчивости упомянутых коннекторов "узлов" решеток не превосходят  $\sim 100$  ГПа [19, 20]. Кроме того, синтез подобных сложных упорядоченных структур представляется весьма проблематичным. Отметим, что предложены также подобные решетки из BN нанотрубок [21], хотя какие-либо сведения об их электронных и упругих свойствах, насколько нам известно, отсутствуют.

В настоящей работе мы предлагаем атомные модели новых изотропных нековалентных кристаллов углеродных и BN трубок различных диаметров и хиральности и в рамках теории функционала плотности исследуем их структурные, электронные и упругие характеристики. Согласно этим оценкам, предложенные кристаллы углеродных и BN нанотрубок имеют экстремальные модули упругости и минимальную сжимаемость в сравнении с другими известными **изотропными** углеродными и BN наноматериалами, а также сохраняют тип проводимости, присущий их "строительным блокам", — изолированным углеродным и BN нанотрубкам.

#### МОДЕЛИ И МЕТОД РАСЧЕТА

Предлагаемая модель строения упорядоченных нековалентных кубических нанотубулярных кристаллов (КНК) представлена на рис. 1 и может быть описана как три параллельные системы трубок, расположенные ортогонально друг другу по осям  $x$ ,  $y$  и  $z$ , которые взаимодействуют между собой в областях пересечений за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Для численного моделирования предлагаемых КНК мы выбрали две основные атомные конфигурации нехиральных однослойных нанотрубок: *armchair* (4,4) и *zigzag* (12,0). Элементарные ячейки соответствующих кубических кристаллов из C-НТ включают три фрагмента бесконечно-протяженных трубок, расположенных на расстоянии  $\sim 0,3$  нм друг от друга (так называемая щель Ван-дер-Ваальса) и содержат по 336 и 864 углеродных атомов соответственно (рис. 2). Элементарные ячейки аналогичных кристаллов *armchair* (4,4) и *zigzag* (12,0) BN трубок содержат по  $\{162 \text{ B} + 162 \text{ N}\}$  и  $\{432 \text{ B} + 432 \text{ N}\}$  атомов соответственно (см. рис. 2).

Выбор данных моделей позволяет сравнить структурные, упругие и электронные свойства предложенных кристаллов в зависимости от: 1) химического состава трубок (C-НТ и B-НТ); 2) радиусов трубок и 3) атомных конфигураций трубок (*armchair* и *zigzag*). Кроме того, используя металлоподобные *armchair* (4,4) и *zigzag* (12,0) C-НТ и полупроводниковые *armchair* (4,4) и *zigzag* (12,0) BN трубки, мы имеем возможность проследить за формированием электронных спектров (металлоподобного или полупроводникового) для КНК и сравнить их с типом проводимости составляющих их изолированных трубок.

Расчеты выполнены методом функционала электронной плотности — сильной связи (DFTB) с полной структурной оптимизацией [22]. Используются поправки для корректного учета слабых взаимодействий Ван-дер-Ваальса согласно [23]. Метод тестирован при исследованиях широкого ряда углеродных и BN наноструктур [9, 24—26]; полученные результаты оказались в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными и расчетами в рамках иных вычислительных схем.

В результате наших расчетов для моделируемых КНК определены их оптимизированные параметры решеток ( $a$ ), плотность ( $\rho$ ), модуль объемного сжатия ( $B$ ), сжимаемость ( $\beta$ ), энергия формирования ( $E_{\text{form}}$ ), а также полная и парциальная плотность электронных состояний (ПС).

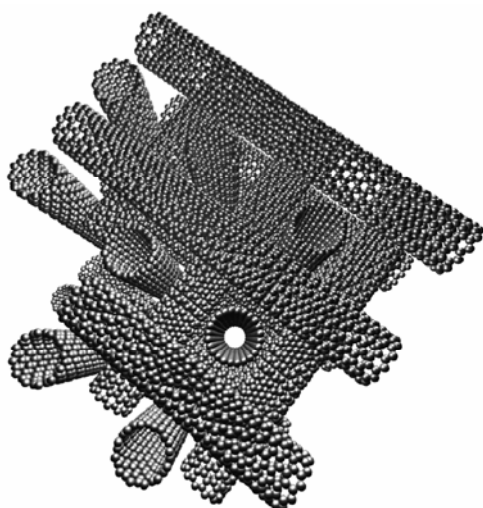


Рис. 1 (слева). Фрагмент кристаллической структуры кубического кристалла из нанотрубок

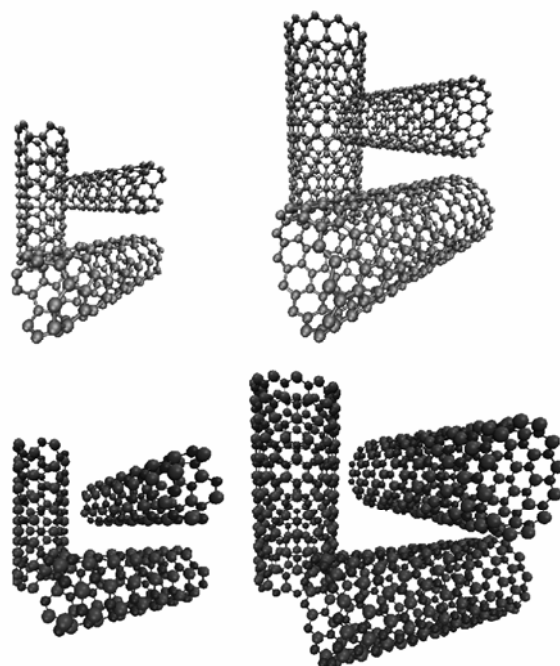


Рис. 2 (справа). Элементарные ячейки кубических кристаллов из углеродных (вверху) и BN (внизу) нанотрубок с конфигурациями *armchair* (4,4) (слева) и *zigzag* (12,0) (справа)

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе для КНК с оптимизированными параметрами решетки (табл. 1) проведен анализ стабильности предлагаемых систем. Для этого рассчитана энергия формирования моделируемых КНК ( $E_{\text{form}}$ ) по отношению к соответствующим изолированным нанотрубкам как:  $E_{\text{form}} = 1/3 \{E_{\text{tot}}(\text{КНК}) - 3E_{\text{tot}}(\text{НТ})\}$ , где  $E_{\text{tot}}$  — полная энергия КНК и изолированной трубки с оптимизированными структурами. В таком подходе отрицательные значения  $E_{\text{form}}$  свидетельствуют о выгодности формирования из данных трубок предлагаемого кристалла, и наоборот.

Результаты (см. табл. 1) показали, что для всех моделируемых КНК  $E_{\text{form}} < 0$ , т.е. их формирование энергетически выгодно.

Расчеты показывают, что наиболее интересными свойствами предлагаемых изотропных КНК являются их упругие характеристики. Рассчитанные модули сжатия ( $B$ ) КНК углеродных

Т а б л и ц а 1

Энергия формирования ( $E_{\text{form}}$ , эВ), параметр решетки ( $a$ , Å), плотность ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>), радиус нанотрубок ( $R$ , Å) и ширина запрещенной щели ( $E_g$ , эВ) для кубических нанотубулярных кристаллов углеродных и BN нанотрубок согласно DFTB расчетам

Система	$-E_{\text{form}}$	$a$	$\rho$	$R$	$E_g^{\text{HT}} / E_g^{\text{КНК}}$ **
(4,4)C-КНК	0,108	17,22	1,31	2,79	Металлоподобный
(12,0)C-КНК	0,135	25,61	1,03	4,77	»
(4,4)BN-КНК	0,152	17,66	1,26	2,78 (B)*, 2,88 (N)	4,37 / 4,36
(12,0)BN-КНК	0,150	25,09	1,00	4,83 (B), 4,88 (N)	4,07 / 4,07

\* Для BN нанотрубок приведены радиусы их азотного и борного "цилиндров", см. текст.

\*\* Приведены величины щели для изолированных BN трубок ( $E_g^{\text{HT}}$ ) и соответствующих кристаллов ( $E_g^{\text{КНК}}$ ).

Т а б л и ц а 2

Модуль объемного сжатия ( $B$ , ГПа) и сжимаемость ( $\beta$ , 1/ГПа) кубических кристаллов из углеродных нанотрубок в сравнении с алмазом и некоторыми углеродными наноматериалами

Система	$B$	$\beta$
<b>Алмаз [ 4 ]</b>	<b>438—467</b>	<b>0,00228—0,00214</b>
Гипотетические углеродные 3D фазы:		
гексагональная [ 8 ]	372	0,00269
тетрагональная [ 8 ]	362	0,00276
Агрегированные алмазоподобные нановолокна [ 28 ]	491	0,00204
Анизотропный 3D $C_{60}$ полимер [ 29 ]	288	0,00347
Гипотетические 3D $C_{60}$ кристаллы [ 30 ]	298—300	0,00336—0,00333
Спрессованные углеродные трубки [ 18 ]	462—546	0,00216—0,00183
Образцы спрессованных фуллеренов $C_{60}$ [ 31 ]	530	0,00187
ОЦК-фуллерит $C_{20}$ [ 24 ]	202	0,00495
<b>(4,4)С-КНК</b>	<b>630</b>	<b>0,00159</b>
<b>(12,0)С-КНК</b>	<b>550</b>	<b>0,00182</b>

Т а б л и ц а 3

Модуль объемного сжатия ( $B$ , ГПа) и сжимаемость ( $\beta$ , 1/ГПа) кубических кристаллов из BN нанотрубок в сравнении с кубическим кристаллом BN и некоторыми BN наноматериалами

Система	$B$	$\beta$
<b>Кубический BN [ 4 ]</b>	<b>369—392</b>	<b>0,00271—0,00255</b>
$z$ - $BC_2N$ (тетрагональный) [ 32 ]	402	0,00248
Алмазоподобный кристалл из фуллеренов $B_{12}N_{12}$ [ 33 ]	658	0,00152
Кубический кристалл из фуллеренов $B_{12}N_{12}$ [ 33 ]	367	0,00272
<b>(4,4)BN-КНК</b>	<b>490</b>	<b>0,00204</b>
<b>(12,0)BN-КНК</b>	<b>510</b>	<b>0,00196</b>

и BN нанотрубок (С-КНК и BN-КНК) приведены в табл. 2 и 3 в сравнении с величинами  $B$  для некоторых других углеродных и BN материалов. В частности, для С-КНК модули сжатия ( $B = 550 — 650$  ГПа) оказались выше, чем для кристаллического алмаза (438—467 ГПа [ 4 ]), как и для большинства других синтезированных или теоретически предложенных углеродных наноматериалов (см. табл. 2). Сравнимые с С-КНК значения  $B$  были получены для образцов из подвергнутых барической обработке углеродных нанотрубок (462—546 ГПа [ 18 ]) или фуллеритов  $C_{60,70}$  — от 530 [ 31 ] до 1 ГПа [ 34 ]. Однако, в отличие от предлагаемых нами изотропных кубических кристаллов с  $sp^2$ -типом связей углерод—углерод, для этих анизотропных материалов реализуется "смешанный"  $sp^2$ — $sp^3$ -тип связей С—С. С другой стороны, предложенные КНК с плотностью  $\rho \sim 1,0—1,3$  г/см<sup>3</sup> обнаруживают максимальные модули  $B$  (и минимальную сжимаемость) среди других известных углеродных материалов со сравнимыми значениями плотности: например, для гипералмаза и гиперлонсдейлита  $C_{28}$  (с  $\rho \sim 1,1$  г/см<sup>3</sup>) модули сжимаемости много меньше:  $B = 45,5 — 45,9$  ГПа, для так называемого суперграфита  $C_{36}$  (с  $\rho \sim 1,4$  г/см<sup>3</sup>)  $B = 64$  ГПа и т.д. [ 24 ].

Сходные результаты получены для изоструктурных кубических кристаллов на основе BN трубок (см. табл. 3). Эти системы также являются изотропными материалами с малой сжимаемостью и модулем  $B = 490—510$  ГПа, превосходящим модуль  $B$  для кристаллического кубического BN (369—392 ГПа [ 4 ]), и они в 2 раза легче, чем алмазоподобный кристалл  $B_{12}N_{12}$  ( $\rho \sim 2,82$  г/см<sup>3</sup>) [ 33 ].

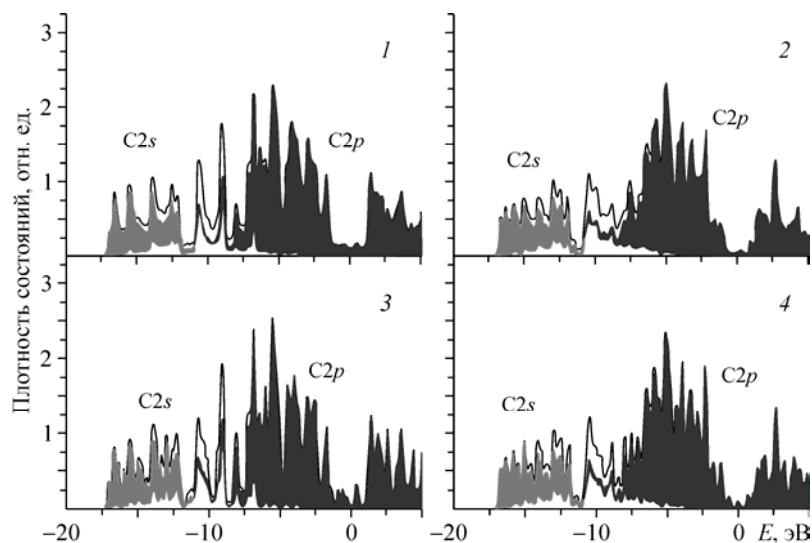


Рис. 3. Полные (сплошные линии) и парциальные  $C2s$  и  $C2p$  (выделены тоном) плотности состояний для изолированных 1 — *armchair* (4,4) и 2 — *zigzag* (12,0) углеродных нанотрубок и соответствующих кубических кристаллов 3 — (4,4)С-КНТК и 4 — (12,0)С-КНТК

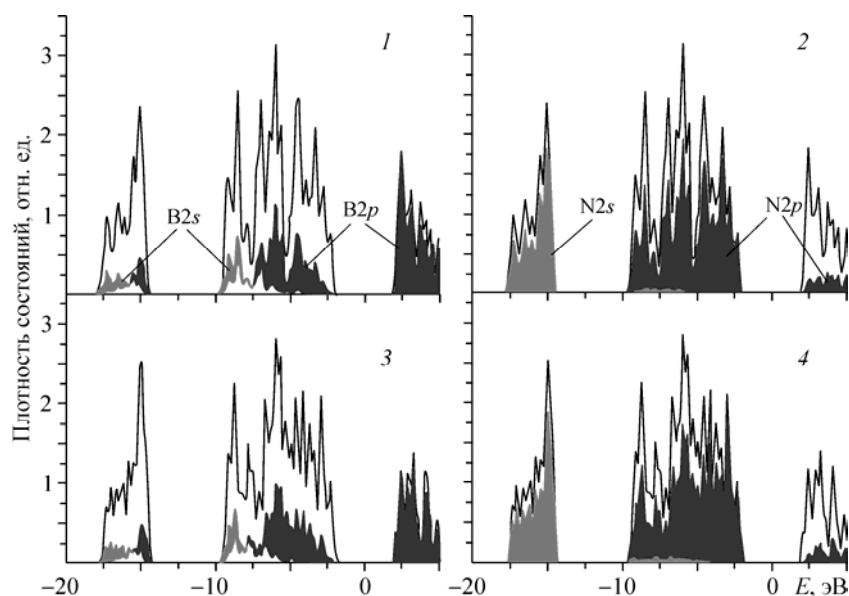


Рис. 4. Полные (сплошные линии) и парциальные 1, 3 —  $B2s$ ,  $B2p$  и 2, 4 —  $N2s$ ,  $N2p$  (выделены тоном) плотности состояний для кубических кристаллов: 1, 2 — (4,4)BN-КНТК и 3, 4 — (12,0)BN-КНТК

Обсудим электронные свойства предлагаемых КНК. Их полные и парциальные плотности состояний (ПС) в сравнении с таковыми для изолированных *armchair* (4,4) и *zigzag* (12,0) углеродных трубок приведены на рис. 3. Как видно, в согласии с предшествующими результатами [10—16], обе С-НТ имеют металлоподобный вид электронного спектра с пологим "плато" ПС вблизи энергии  $E_F$ . При компактировании этих трубок в КНК межтубулярные взаимодействия несколько меняют общий профиль ПС (в частности, возникают локальные пики плотности состояний вблизи  $E_F$ , см. рис. 3), однако металлоподобный тип спектров для кристаллов сохраняется. Эта ситуация принципиально отличается от перестройки спектра для упомянутых ранее "связок" или кристаллов из параллельно ориентированных нанотрубок, где более значительные взаимодействия между трубками приводят к расщеплению прифермиевских зон отдельных

С-НТ и возникновению запрещенной щели, в результате чего эти системы становятся полупроводниками [ 16 ].

Как видно из рис. 4 и табл. 1, КНК на основе VN нанотрубок являются широкощелевыми полупроводниками, как и составляющие их отдельные бор-азотные трубки. Эта особенность индивидуальных НТ, т.е. сохранение типа проводимости для КНК относительно их "строительных блоков", может представлять определенный интерес для создания кристаллических тубулярных материалов с контролируемым типом проводимости.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом, в работе предложены атомные модели новых изотропных кристаллов из углеродных и VN нанотрубок, основными особенностями которых являются их экстремальные модули упругости  $B$  (и минимальная сжимаемость) среди всех известных *изотропных нековалентных* углеродных и VN нанокристаллических материалов, а также сохранение КНК типа проводимости (металлического или полупроводникового), присущего их "строительным блокам" — изолированным нанотрубкам.

Одним из возможных способов создания предложенных кубических кристаллов может стать последовательная укладка слоев нанотрубок, ориентированных вдоль осей  $x$  и  $y$ , на упорядоченную систему вертикально ориентированных нанотрубок, выращенных на подложках. Способы синтеза таких регулярных ансамблей вертикально ориентированных трубок (так называемых *vertical-aligned arrays of CNTs*) в настоящее время разработаны [ 35, 36 ]. Мы полагаем, что подобная процедура может быть применима для получения большого семейства кубических тубулярных кристаллитов, среди которых могут быть также решетки иной симметрии (например, гексагональной), образованные на основе как однослойных, так и многослойных нанотрубок различных неорганических веществ.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты 07-03-00026 и 07-03-96061 (Урал).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature (London). – 1985. – **318**. – P. 162 – 163.
2. Iijima S. // Ibid. – 1991. – **354**. – P. 56 – 58.
3. Ruoff R.S., Ruoff A.I. // Ibid. – **350**. – P. 663 – 664.
4. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. D.R. Lide. – L.: CRC Press, 1995.
5. Popov V.N. // Mater. Sci. Engin. – 2004. – **R43**, N 3. – P. 61 – 102.
6. Popov M., Koga Y., Fujiwara S. et al. // New Diamond Frontier Carbon Technol. – 2002. – **12**, N 4. – P. 229 – 241.
7. Brazhkin V., Lyapin A. // Ibid. – 2004. – **14**, N 5. – P. 259 – 278.
8. Wang C.C., Guo Z.X., Fu S.K. et al. // Prog. Polymer Sci. – 2005. – **29**, N 11. – P. 1079 – 1141.
9. Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – **86**, N 8. – С. 609 – 615.
10. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes / Eds. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P. – San-Diego CA: Academic Press, 1996.
11. Harris P.J.F. Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century. – Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
12. Knupfer M. // Surf. Sci. Rep. – 2001. – **42**, N 1-2. – P. 1 – 74.
13. Kaiser A.B. // Rep. Prog. Phys. – 2001. – **64**, N 1. – P. 1 – 49.
14. To C.W.S. // Finite Elements Anal. Design. – 2006. – **42**, N 5. – P. 404 – 413.
15. Salvetat J.P., Bhattacharyya S., Pipes R.B. // J. Nanosci. Nanotech. – 2006. – **6**, N 7. – P. 1857 – 1882.
16. Charlier J.C., Blasé X., Roche S. // Rev. Mod. Phys. – 2007. – **79**, N 2. – P. 677 – 732.
17. Елецкий А.В. // Успехи физ. наук. – 2007. – **177**, № 3. – С. 233 – 274.
18. Popov M., Kyotani M., Nemanich R.J., Koga Y. // Phys. Rev. – 2002. – **B65**, N 3. – art. 033408 (1-4).
19. Coluci V.R., Dantas S.O., Jorio A., Galvao D.S. // Ibid. – 2007. – **B75**, N 7. – art. 075417 (1-7).
20. Romo-Herrera J.M., Terrones V., Terrones H. et al. // Nano Lett. – 2007. – **7**, N 3. – P. 570 – 576.
21. Terrones M., Romo-Herrera J.M., Cruz-Silva et al. // Mater. Today. – 2007. – **10**, N 5. – P. 30 – 38.
22. Seifert G., Porezag D., Frauenheim T. // J. Quant. Chem. – 1996. – **58**, N 2. – P. 185 – 192.

23. Zhechkov L., Heine T., Patchkovskii S. *et al.* // J. Chem. Theory Comp. – 2005. – **1**, N 5. – P. 841 – 847.
24. Seifert G., Enyashin A.N., Heine T. // Phys. Rev. – 2005. – **B72**, N 1. – art. 012102.
25. Enyashin A.N., Gemming S., Heine T. *et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2006. – **8**, N 28. – P. 3320 – 3325.
26. Enyashin A.N., Gemming S., Seifert G. // Nanotechnology. – 2007. – **18**, N 24. – art. 245702 (1-10).
27. Zheng F., Zhou G., Hao S., Duan W. // J. Chem. Phys. – 2005. – **123**. – P. 124716 – 124720.
28. Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Crichton W. *et al.* // Appl. Phys. Lett. – 2005. – **87**, N 8. – art. 083106.
29. Mezouar M., Marques L., Hodeau J.L. *et al.* // Phys. Rev. – 2003. – **B68**, N 19. – art. 193414 (1-4).
30. Burgos E., Halac E., Weht R. *et al.* // Phys. Rev. Lett. – 2000. – **85**, N 11. – P. 2328 – 2331.
31. Serebryanaya N.R., Blank V.D., Ivdenko V.A., Chernozatonskii L.A. // Sol. St. Comm. – 2001. – **118**, N 4. – P. 183 – 187.
32. Zhou X.F., Sun J., Fan Y.X. *et al.* // Phys. Rev. – 2007. – **B76**, N 10. – art. 100101(R).
33. Покропивный В.В., Бекенев В.Л. // Физика техника полупроводников. – 2006. – **40**, № 6. – С. 656 – 662.
34. Blank D.V., Levin V.M., Prokhorov V.M. *et al.* // J. Exp. Theor. Phys. – 1998. – **87**, N 4. – P. 741 – 746.
35. Cao A.Y., Ci L.J., Li D.J. *et al.* // Chem. Phys. Lett. – 2001. – **355**, N 3-4. – P. 150 – 154.
36. Choi W.B., Bae E., Kang D. *et al.* // Nanotechnology. – 2004. – **15**, N 10. – P. S512 – S516.