

# Электронные, структурные и термические свойства “нанокабеля” из углеродной и BN нанотрубок

А. Н. Еняшин<sup>+</sup>\*, Г. Зейферт<sup>+</sup>, А. Л. Ивановский<sup>\*1)</sup>

<sup>+</sup>*Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden, Germany*

<sup>\*</sup>*Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620219 Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 12 октября 2004 г.

Методом функционала зарядовой плотности – сильной связи исследованы зонная структура и термическое поведение C/BN нанокабеля, состоящего из коаксиальных углеродной и нанотрубки нитрида бора: (5,5)C@(17,0)BN-НТ. Система устойчива до  $T \sim 3500\text{--}3700\text{ K}$ ; с повышением температуры деформации BN трубки наступают раньше, чем углеродной. Прифермиевские состояния нанокабеля образованы перекрывающимися  $\pi\text{--}\pi^*$  зонами углеродной трубки, внешняя BN-НТ (“оболочка” кабеля) является изолятором с запрещенной щелью  $\sim 4\text{ эВ}$ . Во всем температурном интервале электронные свойства нанокабеля (металлический тип проводимости C трубки и изоляторный – BN трубки) сохраняются.

PACS: 61.46.+w, 73.22.+i, 85.35.Kt

Идея создания нанокабеля (НК, проводника нанометрового масштаба, покрытого изолирующей оболочкой) как функционального элемента различных электронных наноприборов возникла вскоре после синтеза углеродных нанотрубок (С-НТ) [1] и изучения их свойств, см. [2, 3]. В качестве первого прототипа НК предложены многослойные углеродные НТ (МНТ), где внутренние трубки должны обладать металлическим, внешние – полупроводниковым типами проводимости. Несмотря на кажущуюся простоту, создать подобные “кабели”, то есть синтезировать достаточно протяженные углеродные МНТ с контролируемой проводимостью коаксиальных углеродных цилиндров, пока не удалось.

Определенные успехи в дизайне “чисто углеродных” НК достигнуты недавно (2004 г., [4]): авторы получили “бикабель” (две параллельных углеродных НТ, заключенных в общую оболочку) как продукт коалесценции двух двухслойных С-НТ. Однако проблема регулирования проводящих свойств каждой из входящих в такую систему С-НТ также остается открытой.

Прогресс в синтезе большой группы новых НТ на основе ряда неорганических материалов (обзоры [5, 6]) существенно расширил возможности выбора нанотрубок как элементов НК. Оказалось, что наиболее привлекательной изолирующей оболочкой кабеля могут служить нанотрубки нитрида бора (BN-НТ). Их уникальной особенностью являются стабильные диэлектрические свойства: запрещенная щель (ЗЩ)

BN-НТ вне зависимости от их диаметра и хиральности остается достаточно (в интервале  $4 \div 5\text{ эВ}$ ) постоянной [5, 6]. Таким образом, основной проблемой изготовления кабеля с оболочкой из BN-НТ становится способ заполнения этих трубок металлической “нанопроволокой”.

Первые предложения по формированию искомого “нанопроволоки” сводились к интеркаляции BN-НТ атомами металлов (например, К, Al [7]). Несмотря на обнадеживающие прогнозы, попытки синтеза таких гетеросистем до сих пор реального успеха не имеют [8]. Альтернативное решение – синтез нанокабеля *in situ* по методу замещения, когда в качестве исходной используют углеродную МНТ, а бор-нитридная “оболочка” образуется при замещении во внешней С-НТ атомов углерода на атомы бора и азота. Этим способом удалось получить [9] образцы смешанных борокарбонитридных (В-С-Н) трубок с послойным градиентом концентрации C/BN, что обеспечило полупроводниковый тип внутренних В-С-Н трубок и изоляторный – внешних BN-НТ.

Принципиально иным способом решения проблемы может стать “выращивание” нанокабеля из так называемых “бункерных” фаз, представляющих собой ансамбль фуллеренов, инкапсулированных в “бункер” – нанотрубку. Как известно, при определенных условиях (например, при облучении потоком высокоэнергетических частиц) можно стимулировать полимеризацию фуллеренов (по схеме фуллерены  $\rightarrow$  вытянутые наноканулы  $\rightarrow$  нанотрубка) и получать тубулярные системы, где диаметр растущей из фуллереновых молекул “внутренней”

<sup>1)</sup>e-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

Размеры, состав ячеек, величины запрещенной щели (эВ) нанотрубок и нанокабеля, эффективные атомные заряды ( $Q, e$ ) в зависимости от температуры

| Система         | Ячейка (число атомов)              |                 | Запрещенная щель |
|-----------------|------------------------------------|-----------------|------------------|
| (5,5) С НТ      | 180 (С)                            |                 | металл           |
| (17,0) ВN НТ    | 340 (170 В+170 N)                  |                 | 4.05             |
| (5,5)С@(17,0)ВN | 520 (180 С + 170 В + 170 N)        |                 | металл           |
| Температура     | Атомные заряды для (5,5)С@(17,0)ВN |                 |                  |
|                 | $Q(C)$                             | $Q(B)$          | $Q(N)$           |
| 0 К             | 0                                  | +1.342          | -1.342           |
| 1000 К          | -0.006 ÷ +0.040                    | +1.303 ÷ +1.436 | -1.497 ÷ -1.245  |
| 3000 К          | -0.214 ÷ +0.124                    | +1.326 ÷ +1.705 | -1.922 ÷ -1.125  |

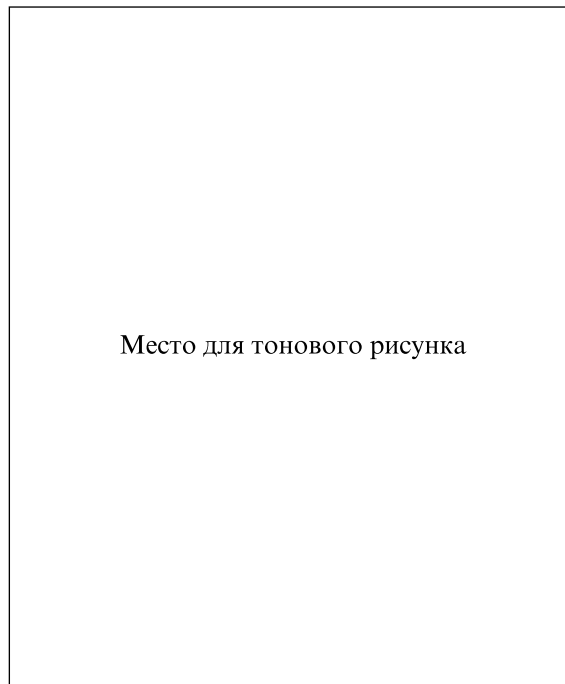
трубки строго контролируется размерами внешней ВN трубы.

Недавние эксперименты ([10]) показали возможность получить этим способом уникальные С/ВN гетеросистемы – углеродные нанотрубки внутри ВN-НТ. Данные результаты ставят ряд важных вопросов: (i) какова зонная структура подобных тубулярных С/ВN гетеросистем и соответствует ли она представлениям об электронных свойствах нанокабеля? (ii) Каковы структурные особенности С/ВN систем и их термическая устойчивость? (iii) Как изменятся электронные свойства С/ВN систем при термообработке?

В данной работе представлены первые результаты *ab initio* расчетов зонного спектра, структурных и термических свойств нанотубулярной гетероструктуры С/ВN, рассматриваемой в качестве прототипа нанокабеля.

Как известно [3], все *armchair* ( $n, n$ )С-НТ имеют металлическую проводимость. Поэтому стартовой моделью НК являлись коаксиальные трубки: *armchair* (5,5)С-НТ внутри “оболочки” – *zigzag* (17,0)-ВN трубки ((5,5)С@(17,0)ВN-НТ), рис.1. Исходные атомные модели С, ВN трубок и НК строили по стандартной методике “свертки” сеток графита или гексагонального нитрида бора в бесшовные цилиндры [3]. Их диаметры рассчитывали по известному выражению  $D = (a/\pi)\sqrt{(n^2 + nm + m^2)^{1/2}}$ , где  $n, m$  – хиральные индексы,  $a$  – длины связей С-С или В-N в плоских сетках. Диаметры выбранных С- и ВN-НТ равны 0.679 и 1.332 нм, соответственно, что обеспечивает расстояние между стенками коаксиальных трубок в НК 0.327 нм, близкое к щели Ван-дер-Ваальса в синтезируемых многослойных НТ [2, 3]. Атомные размеры ячеек трубок и НК приведены в таблице, их параметр трансляции составляет 2.175 нм.

На первом этапе выполнена полная структурная оптимизация нанокабеля (при  $T = 0$  К) и изучена его



Место для тонового рисунка

Рис.1. Структура нанокабеля С(5,5)@ВN(17,0)-НТ (вид сбоку и сверху при  $T = 0$  К) и ее искажения при различных температурах

электронная структура. Далее мы провели моделирование термической деформации структуры кабеля в интервале  $T = 0 \div 4000$  К, и для полученных структурных форм кабеля при разных температурах выполнили зонные расчеты их электронных спектров.

Вычисления проведены самосогласованным методом функционала зарядовой плотности в неортогональной схеме сильной связи (SCC-DFTB) [11]. Использован атомный *sp*-базис, расчеты гамильтониана и матричных элементов перекрытия проведены в рамках DFT в приближении локальной электронной плотности (LDA). Исходная атомная геометрия трубок полностью оптимизировалась по отношению

к атомным позициям и длине ячейки в рамках градиентной схемы. Моделирование термического поведения нанокабеля выполнено методом молекулярной динамики в DFTB схеме (пакет deMon) [12].

В оптимизированной структуре “идеального” НК ( $T = 0$  К) диаметр С-НТ составляет 6.88 нм, длины С-С-связей равны 0.1416 и 0.1414 нм – поперек и вдоль оси трубки. Для бор-нитридной трубки происходит “вспучивание” ее стенки таким образом, что атомы бора и азота испытывают радиальные смещения (относительно их позиций в BN цилиндре) по направлениям к центру (В) и от центра (N) трубки. Эффект связан с электростатическим взаимодействием атомов; по нашим DFTB расчетам, зарядовая поляризация между атомами В↔N составляет 1.342 е. В результате диаметры разноименно заряженных цилиндров бора и азота в BN-НТ равны 1.362 и 1.370 нм. Отметим, что аналогичные релаксационные эффекты происходят для “чистых” нанотрубок нитрида бора [13, 14]. Наряду с радиальными деформациями, для BN трубки наблюдается анизотропия длин связей В-N: 0.1454 поперек и 0.1451 нм вдоль оси трубки.

Результаты МД моделирования термических деформаций нанокабеля иллюстрирует рис.1. Видно, что при обычных условиях ( $T = 300$  К) структура НК по сравнению с “идеальной” ( $T = 0$  К) практически не изменилась. Заметные деформации наступают в интервале 1000–2000 К и быстро прогрессируют вплоть до 3500 К. В интервале 3500–4000 К кабель разрушается. Важно подчеркнуть, что большей термической устойчивостью обладает “внутренняя” углеродная трубка, а первой происходит деструкция BN “оболочки” кабеля. Это объясняется рядом факторов. Во-первых, энергии межатомных взаимодействий для сильных ковалентных С-С-связей больше, чем В-N-связей, где присутствует заметная ионная составляющая, что определяет экстремальные термомеханические характеристики С-НТ [14]. Кроме того, для С-НТ с ростом температуры образуются регбридизационные и топологические дефекты (типа Стоуна–Уэлса, см. [3, 6]), при этом цилиндрическая морфология С-НТ сохраняется. Для BN трубок такие дефекты (когда часть гетерополярных В-N-связей преобразуется в гораздо менее выгодные гомополярные В-В-, N-N-связи) менее характерны [15].

Энергетические зоны изолированных *armchair* (5,5)-С-НТ и *zigzag* (17,0)-BN-НТ приводятся на рис.2. Электронные состояния С-НТ в окрестности уровня Ферми ( $E_F$ ) определяются пересечением  $\pi$ - и  $\pi^*$ -зон в направлении оси трубы ( $\Gamma \rightarrow X$ ), определяя металлоподобный тип спектра. Наоборот, *zigzag* (17,0)-BN трубка – изолятор с запрещенной

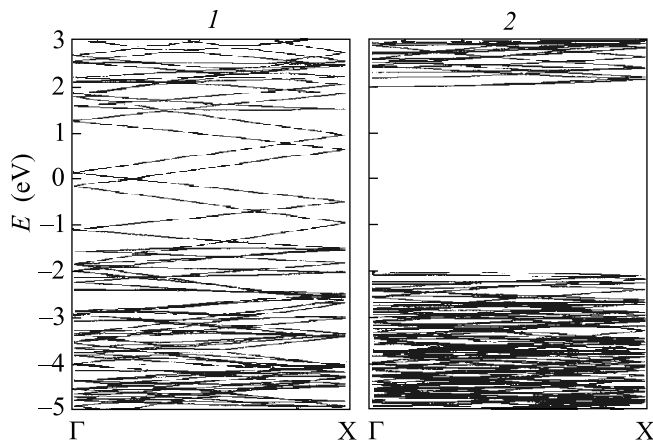


Рис.2. Энергетические зоны: 1 – (5,5) С НТ, 2 – (17,0)BN НТ. Горизонтальные линии при 0 эВ – уровень Ферми

щелью (ЗЩ) = 4.05 эВ (прямой переход в точке  $\Gamma$ ), причем верхними занятыми и нижними вакантными являются  $N2p(\pi)$  и  $B2p(\pi^*)$  зоны.

На рис.3 приведены полные и парциальные плотности состояний (ПС) нанокабеля при  $T = 0, 1000$  и  $3000$  К. Видно, что зонный спектр “идеальной” гетеросистемы ((5,5)С@(17,0)BN-НТ) при  $T = 0$  близок суперпозиции спектров изолированных С и BN трубок: (i) ПС вблизи  $E_F$  ( $-2.5 \div +1.5$  эВ) образованы исключительно вкладом  $S2p$ -состояний; (ii) между занятыми и свободными зонами BN трубки существует ЗЩ  $\sim 4$  эВ; (iii) верхние занятые и нижние свободные зоны BN трубки составлены  $N2p$ - и  $B2p$ -орбиталями. Таким образом, взаимодействия состояний коаксиальных углеродной и BN трубок незначительны, и С/BN-гетероструктура отвечает электронным свойствам, требуемым для нанокабеля.

С ростом термических структурных деформаций зарядовые состояния атомов и зонный спектр нанокабеля претерпевают ряд изменений. Так, начинающиеся при  $T = 1000$  К отклонения положений атомов от их “идеальных” позиций в стенках кабеля приводят к анизотропии зарядовых состояний неэквивалентных В, С, N атомов, которая достигает при 3000 К заметных величин: до  $\sim 27$  для атомов бора и до  $\sim 42\%$  для атомов азота. Происходит также поляризация зарядовых состояний С-атомов, см. таблицу.

Из рис.3. видно, что “аморфизация” стенок кабеля способствует характерному сглаживанию профиля ПС, при этом энергетические положение основных энергетических зон и их последовательность в спектре НК не меняются. Сохраняется и общее строение прифермиевской зоны, определяемое исключительно  $S2p$ -состояниями углеродной трубки. Ее проводя-

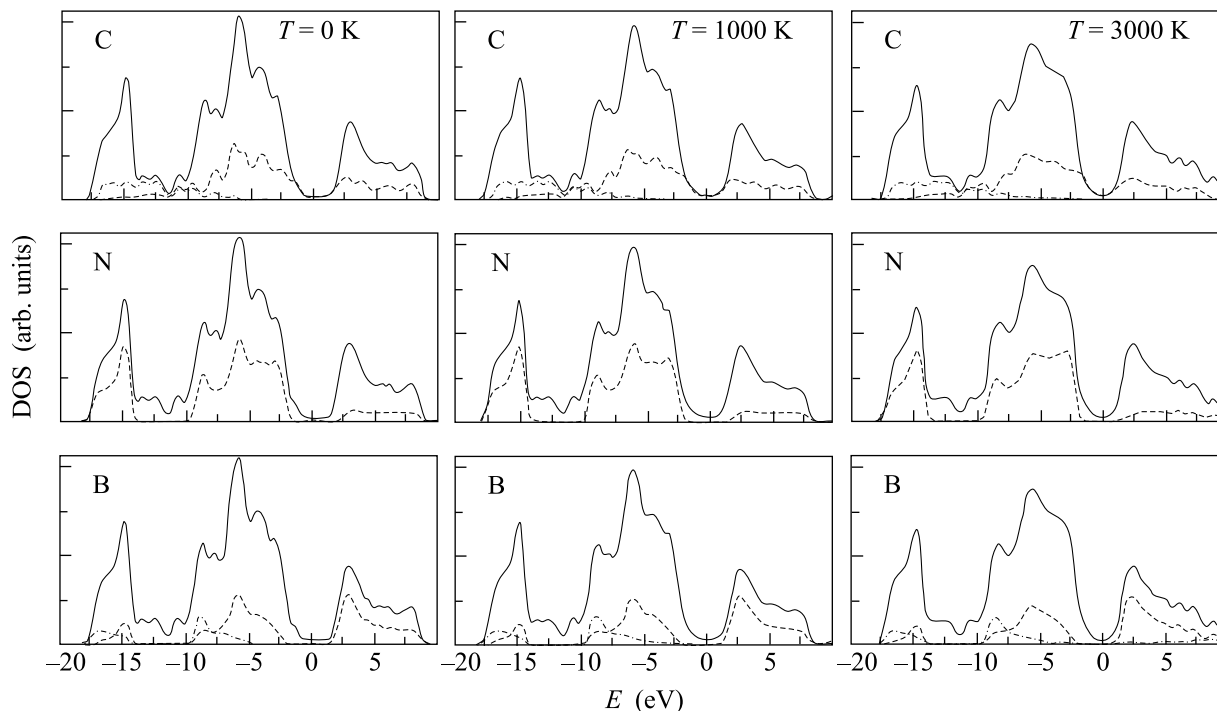


Рис.3. Зависимость электронных свойств нанокабеля C(5,5)@BN(17,0)-НТ от термических условий. Приведены полные (сплошные линии) и парциальные плотности состояний ( $2p$  – штриховая,  $2s$  – пунктирная линии для углерода, бора и азота) согласно зонным DFTB расчетам для структур нанокабеля при  $T = 0, 1000$  и  $3000$  К, рис.1

щие (металлоподобные) характеристики также не меняются; более того, образующиеся термические дефекты стенок (типа пентагон-гептагон) приводят к некоторому росту плотности прифермиевских состояний (рис.3), то есть увеличению “металличности” C-трубки. Важно также отметить, что при термических деформациях BN-трубки каких-либо новых зон в области запрещенной щели не возникает, и BN-НТ сохраняет диэлектрический тип. Основным термическим эффектом является “размытие” краев прифермиевских  $N2p$ - и  $B2p$ -зон BN трубки и уменьшение ЗЩ (до  $\sim 2.4$  эВ при  $T = 3000$  К).

Таким образом, неэмпирическим зонным методом DFTB исследованы электронные и структурные свойства C/BN нанокабеля – тубулярной гетеросистемы, состоящей из коаксиальных углеродной и BN нанотрубок, и определены их изменения в интервале температур  $0 \div 4000$  К. Найдено, что зонная структура нанокабеля образована состояниями, локализованными на атомах внешней (BN) и внутренней (углеродной) нанотрубок, гибридизация которых мала. Проводящие характеристики системы (металлическая – углеродной НТ и диэлектрическая – внешней BN трубки, выполняющей роль “оболочки кабеля”) сохраняются во всем температурном диапазоне устойчивости гетеросистемы (до  $T \sim 3500\text{--}3700$  К).

Основным эффектом роста температуры является изменение запрещенной щели BN-НТ – как результат модификации зонной структуры при термических деформациях атомной структуры стенок. Это позволяет предположить, что термообработка C/BN нанокабеля может стать перспективным способом регулирования его электрофизических характеристик.

Работа поддержана РФФИ, грант # 04-03-32111, и Программой поддержки ведущих научных школ Российской Федерации, грант # НШ 829.2003.3.

1. S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
2. K. Tanaka, T. Yamabe, and K. Fuku, *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*, Elsevier, Oxford, 1999.
3. P. J. F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century*, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
4. M. Endo, T. Hayashi, H. Muramatsu et al., *Nano Lett.* **4**, 1451 (2004).
5. R. Tenne, *Progr. Inorg. Chem.* **50**, 269 (2001).
6. А. Л. Ивановский, *Успехи химии* **71**, 203 (2002).
7. A. Rubio, Y. Miyamoto, X. Blasé et al., *Phys. Rev.* **B53**, 4023 (1996).

8. D. Golberg, F. F. Xu, and Y. Bando, *Appl. Phys.* **A76**, 479 (2003).
9. D. Golberg, P. S. Dorozhkin, Y. Bando et al., *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1275 (2003).
10. W. Mickelson, S. Aloni, W.-Q. Han et al., *Science* **300**, 467 (2003).
11. D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Kohler et al., *Phys. Rev.* **B51**, 12947 (1995).
12. A. M. Koster, G. Geudtner, A. Goursot et al., NRC: Canada, 2002.
13. E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4502 (1998).
14. B. Akdim, R. Pachter, X. Duan, and W. W. Adams, *Phys. Rev.* **B67**, 245404 (2003).
15. W. H. Moon and H. J. Hwang, *Nanotechnology* **15**, 431 (2004).