

05

Первопринципные расчеты предела прочности на сдвиг слоев углеродных нанотрубок

© *E. Bichoutskaia, O.B. Ершова, Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов*

Department of Chemistry, University of Nottingham,
Nottingham, NG7 2RD, UK
Московский физико-технический институт, Долгопрудный,
Московская обл., Россия
Институт спектроскопии РАН, Троицк, Московская обл., Россия
E-mail: am-porov@isan.troitsk.ru

Поступило в Редакцию 10 марта 2009 г.

С помощью метода функционала плотности рассчитана зависимость энергии взаимодействия слоев двухслойных углеродных нанотрубок от относительного положения слоев. Полученная зависимость использована для расчета сил, необходимых для телескопического выдвигания слоев и пределов прочности на сдвиг для относительного скольжения слоев вдоль оси нанотрубки и вращения слоев. Обсуждается возможность экспериментальной проверки полученных результатов.

PACS: 61.48.De, 62.25.g

Возможность относительного движения слоев [1] в многослойных углеродных нанотрубках делает перспективным использование таких слоев в качестве подвижных элементов наноэлектромеханических систем (НЭМС). Недавно экспериментально реализованы наномоторы, в которых в качестве вала и втулки использованы слои многослойной углеродной нанотрубки [2], а также ячейка памяти, основанная на относительном движении слоев вдоль оси нанотрубки [3]. Был предложен ряд НЭМС, основанных на относительном движении слоев углеродных нанотрубок: гигагерцевый осциллятор, броуновский наномотор, а также пара болт-гайка. Предложены также НЭМС, такие как переменный нанорезистор, нанодатчик натяжения и электромеханический нанотермометр, принципы работы которых основаны на зависимости проводимости и энергии взаимодействия слоев нанотрубок от относительного

положения слоев. Принципиальные схемы и принципы работы этих НЭМС рассмотрены в обзоре [4]. Таким образом, исследование относительного движения и слоев углеродных нанотрубок имеет большое значение для разработки и создания НЭМС.

Тем не менее в настоящее время отсутствуют детальные экспериментальные исследования не только взаимодействия между слоями углеродной нанотрубки, но даже взаимодействия между слоями графита. Например, как экспериментальные измерения, так и теоретические расчеты дают значения энергии взаимодействия слоев графита, которые отличаются на два порядка величины (см. [5] и ссылки в этой работе). Всего несколько экспериментов посвящены измерению пределов прочности для сдвига слоев вдоль оси нанотрубки. При этом удалось оценить только верхнюю границу этого предела, которая составляет 0.04 МПа [1].

Что касается теоретических исследований, барьеры для относительного движения слоев рассчитаны для большого числа двухслойных углеродных нанотрубок (ДУНТ) с использованием полуэмпирических потенциалов [6–8], а для нескольких ДУНТ также и с помощью первопринципных методов расчетов [9–13]. Барьеры для относительного движения слоев (5,5)@(10,10) ДУНТ определены с помощью всех использованных для таких расчетов методов и представлены в табл. 1. Единственные экспериментальные данные, которые могут быть использованы в настоящее время для проверки адекватности первопринципных расчетов или подгонки параметров полуэмпирических расчетов взаимодействия слоев ДУНТ — это параметры структуры, энергетические и упругие свойства графита. Некоторые из полуэмпирических [6,8] и первопринципных [12,13] методов расчетов, использованных для определения барьеров для относительного движения слоев (5,5)@(10,10) ДУНТ, дают значения указанных свойств графита в хорошем соответствии с экспериментом. Тем не менее данные из литературы для этих барьеров (см. табл. 1) показывают, что результаты расчетов различными методами отличаются на порядки величины. Таким образом, для дальнейшего развития теоретических методов исследования взаимодействия слоев углеродных нанотрубок необходимо экспериментально определить барьеры для относительного движения слоев. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений этих барьеров может быть использовано в качестве критерия адекватности расчетов. В настоящей работе результаты первопринципных расчетов барьеров использованы

Таблица 1. Барьеры ΔU_z и ΔU_ϕ для относительных скольжения слоев вдоль оси и вращения слоев вокруг оси (5,5)@(10,10) ДУНТ соответственно на один атом внешнего слоя. γ_b — отношение барьеров для относительного вращения и скольжения слоев

Ссылка	ΔU_z , meV на атом	ΔU_ϕ , meV на атом	γ_b
[6] ^a	0.008	0.025	3.13
[8] ^b	0.00745	0.0144	2.90
[7] ^c	7.5	8.7	1.16
[11] ^d	0.128	0.438	3.47
[10] ^d	—	1.2	—
[9] ^e	0.35	0.78	2.26
[12] ^f	0.125	0.259	2.08
[13] ^g	0.138	0.407	2.85

Примечание: ^a — потенциал Ленарда–Джонса, оптимизированная структура слоев; ^b — потенциал Ленарда–Джонса, неоптимизированная структура слоев; ^c — потенциал Кресси–Колмогорова, оптимизированная структура слоев; ^d — метод сильной связи; ^e — метод функционала плотности, приближение локальной плотности, базисный набор — плоские волны; ^f — метод функционала плотности, приближение локальной плотности, *rdpp* — базисный набор; ^g — метод функционала плотности, приближение локальной плотности, *dddd* — базисный набор.

для оценок пределов прочности на сдвиг слоев ДУНТ. Обсуждается возможность экспериментального измерения рассчитанных величин.

Согласно первопринципным расчетам для (5,5)@(10,10) ДУНТ [13], а также полуэмпирическим расчетам [8] зависимость энергии взаимодействия U соизмеримых нехиральных слоев ДУНТ $((n_1, n_1)@(n_2, n_2)$ и $(n_1, 0)@(n_2, 0)$) от их относительного положения может быть интерполирована с помощью первых двух гармоник разложения в ряд Фурье:

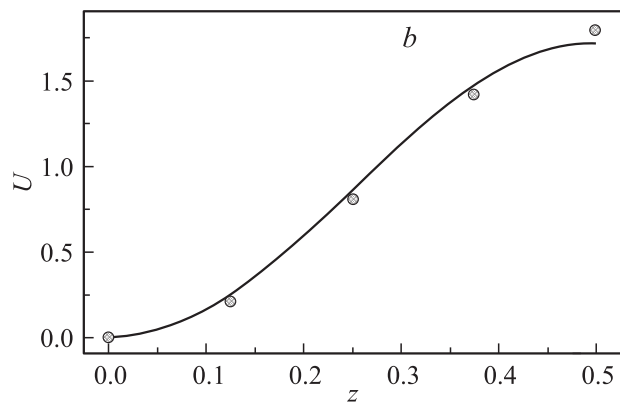
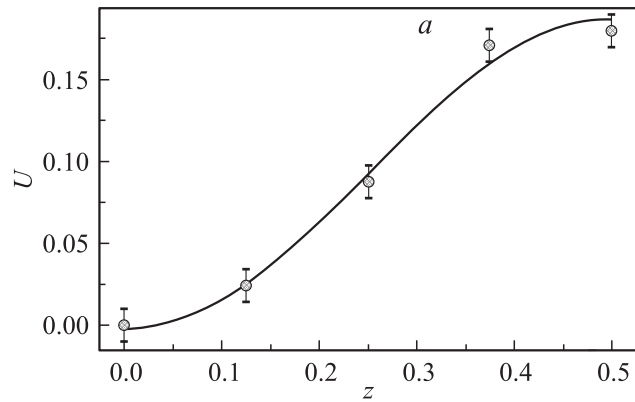
$$U(\phi, z) = U_0 - \frac{\Delta U_\phi}{2} \cos\left(\frac{2\pi}{\delta_\phi} \phi\right) - \frac{\Delta U_z}{2} \cos\left(\frac{2\pi}{\delta_z} z\right), \quad (1)$$

где ϕ — угол относительного вращения слоев вокруг оси ДУНТ, z — относительное смещение слоев вдоль этой оси, U_0 — средняя энергия взаимодействия слоев, ΔU_ϕ и ΔU_z — потенциальные барьеры для относительного вращения и скольжения слоев. Для ДУНТ с соизмеримыми слоями U_0 , ΔU_ϕ и ΔU_z пропорциональны длине перекрытия

слоев. В настоящей работе U_0 , ΔU_z и ΔU_ϕ рассчитаны для бесконечных ДУНТ и нормированы на 1 атом внешнего слоя. Периоды вращения и скольжения между эквивалентными положениями определяются как $\delta_\phi = \pi N/n_1 n_2$ и $\delta_z = l_c/2$, где N — наибольший общий делитель n_1 и n_2 , l_c — длина элементарной ячейки ДУНТ. Для ДУНТ со слоями с общими элементами вращательной симметрии ($N = n_1$) потенциальный барьер для относительного вращения ΔU_ϕ может иметь значительную величину. Это показано в табл. 1 на примере (5,5)@(10,10) ДУНТ с общими элементами вращательной симметрии ($N = 5$). Для ДУНТ без общих элементов вращательной симметрии слоев ($N = 1$) зависимость энергии взаимодействия слоев от угла ϕ очень слаба и вторым членом в разложении (1) можно пренебречь (см. обзор [4]).

Для проверки адекватности разложения (1) с помощью первопринципных расчетов энергия взаимодействия слоев для (6,6)@(11,11) и (9,0)@(18,0) ДУНТ была рассчитана при фиксированном угле ϕ для пяти значений z , включая глобальные экстремумы и седловые точки. Использовался метод функционала плотности в приближении локальной плотности с использованием программы AIMPRO [14]. Такой подход дает значение энергии взаимодействия слоев в графите 35 meV на атом [15], которое совпадает с экспериментальным значением 35 ± 10 meV на атом [5]. Кроме того, он воспроизводит упругие и электронные свойства графита, чувствительные к взаимодействию между слоями. Зона Бриллюэна описана с помощью 18 и 15 k -точек в направлении главной оси нанотрубки для (6,6)@(11,11) и (9,0)@(18,0) ДУНТ соответственно. Подробности методики расчета представлены в работе [13]. Рассчитанные зависимости энергии взаимодействия слоев от их смещения вдоль оси ДУНТ, а также кривые интерполяции этих зависимостей косинусоидами представлены на рисунке и показывают адекватность разложения (1). Таким образом, мы используем разложение (1) для расчета характеристик ряда $(n_1, n_1)@(n_2, n_2)$ и $(n_1, 0)@(n_2, 0)$ ДУНТ. В результате указанной выше интерполяции мы получили величину барьеров для относительного скольжения слоев вдоль оси ДУНТ $\Delta U_z = 0.19 \pm 0.01$ и $\Delta U_z = 1.71 \pm 0.04$ meV на атом для (6,6)@(11,11) и (9,0)@(18,0) ДУНТ соответственно. Для остальных рассмотренных ДУНТ энергетические (U_0 , ΔU_z и ΔU_ϕ) и структурные данные, использованные в дальнейших расчетах, взяты из работы [13].

Силу взаимодействия слоев ДУНТ можно разделить на две составляющие: „капиллярную“ силу F_c , которая возникает при телескопическом



Зависимость энергии U взаимодействия слоев ДУНТ от относительного смещения z слоев вдоль оси ДУНТ. Энергия U отсчитывается от минимального значения. Относительное смещение z измеряется в единицах периода δ_z данной зависимости. Точками показаны результаты расчета, линией — интерполяция зависимости косинусоидой, a — (6,6)@(11,11) ДУНТ, b — (9,0)@(18,0) ДУНТ.

выдвижении внутреннего слоя и втягивает внутренний слой обратно во внешний, и статическую силу трения, связанную с рельефом потенциальной поверхности энергии взаимодействия слоев $U(\phi, z)$. Среднее

Таблица 2. Средняя капиллярная сила $\langle F_c \rangle$, пределы прочности на сдвиг M_z и M_ϕ для скольжения вдоль оси и вращения слоев ДУНТ соответственно

ДУНТ	$\langle F_c \rangle$, nN	M_z , МПа	M_ϕ , МПа
(4,4)@(10,10)	0.3484	4.0 ± 1.7	
(5,5)@(11,11)	0.3856	5.3 ± 1.5	
(6,6)@(12,12)	0.4305	6.5 ± 1.3	2.4 ± 1.3
(5,5)@(10,10)	0.6253	30.4 ± 1.6	102.2 ± 1.6
(6,6)@(11,11)	0.6954	38.4 ± 2.3	
(7,7)@(12,12)	0.7747	44.2 ± 1.2	
(9,0)@(18,0)	0.6952	215.1 ± 0.5	12.1 ± 1.5
(10,0)@(20,0)	0.5078	66.5 ± 0.4	11.7 ± 1.4

значение капиллярной силы определяется выражением

$$\langle F_c \rangle = \left\langle \frac{dU}{dL_{ov}} \right\rangle = \frac{U_0 4n_2}{l_c}, \quad (2)$$

где L_{ov} — длина перекрытия слоев, $4n_2$ — число атомов в элементарной ячейке внешнего слоя. Рассчитанные значения средней капиллярной силы приведены в табл. 2.

Максимальные значения статической силы трения F_z и F_ϕ при относительных скольжении и вращении слоев соответственно получаются из разложения (1) и определяются следующими выражениями [13]:

$$F_z = \frac{4n_2 \pi L_{ov} \Delta U_z}{\delta_z l_c}, \quad F_\phi = \frac{4n_2 \pi L_{ov} \Delta U_z}{\delta_\phi R_m l_c}, \quad (3)$$

где R_m — радиус подвижного слоя.

Пределы прочности на сдвиг слоев для относительных скольжения вдоль оси и вращения слоев соответственно определяются как

$$M_z = \frac{F_z}{S}, \quad M_\phi = \frac{F_\phi}{S}, \quad (4)$$

где площадь S перекрытия слоев задается выражением

$$S = 2\pi L_{ov} \left(\frac{R_1 + R_2}{2} \right) = \pi L_{ov} (R_1 + R_2), \quad (5)$$

R_1 и R_2 — радиусы внутреннего и внешнего слоев соответственно. Рассчитанные значения пределов прочности на сдвиг приведены в табл. 2.

Обсудим возможность экспериментальной проверки полученных результатов. В настоящее время с помощью атомно-силовой микроскопии определена верхняя граница предела прочности на сдвиг для относительного скольжения слоев вдоль оси нанотрубки $M_z < 0.04$ МПа [1]. В большинстве случаев несоизмеримых или соизмеримых хиральных слоев барьеры для скольжения соседних слоев, а следовательно и соответствующий предел прочности на сдвиг, пренебрежимо малы (см., например, обзор [4]). Только для ДУНТ с соизмеримыми нехиральными слоями, рассмотренных в данной работе, барьер для относительного скольжения соседних слоев достигает существенной величины [4,7,8,13]. В эксперименте [1] измерение предела прочности на сдвиг проводилось только для одной пары соседних слоев многослойной нанотрубки, причем с меньшей по сравнению с другими парами соседних слоев величиной этого предела. При этом индексы хиральности слоев не определялись. Таким образом, мы полагаем, что экспериментальное значение верхней границы предела прочности на сдвиг для относительного скольжения слоев соответствует несоизмеримым или соизмеримым хиральным слоям. Пределы прочности на сдвиг, рассчитанные в данной работе, превосходят на несколько порядков верхнюю границу этой величины 0.04 МПа, измеренную с помощью атомно-силовой микроскопии для относительного скольжения соседних слоев с неопределенными индексами хиральности. Определение индексов хиральности обоих слоев ДУНТ может быть осуществлено с помощью электронной дифрактометрии [16]. Таким образом, капиллярные силы и пределы прочности на сдвиг, рассчитанные в данной работе, могут быть одновременно определены с помощью атомно-силовой микроскопии из зависимости силы взаимодействия слоев от длины телескопического выдвижения слоя для ДУНТ с заранее определенными индексами хиральности. Такие измерения необходимы как для прогресса в расчетах взаимодействия слоев нанотрубок, так и для разработки НЭМС, основанных на таком взаимодействии.

Работа поддержана грантами РФФИ 08-02-90049-Бел и 08-2-00685.

Список литературы

- [1] *Kis A., Jensen K., Aloni S., Mickelson W., Zettl A.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. N 2. P. 025501.
- [2] *Bourlon B., Glatti D.C., Forró L., Bachtold A.* // Nano Lett. 2004. V. 4. N 4. P. 709–712.
- [3] *Deshpande V.V., Chiu H.-Y., Postma H.W.Ch., Mikó C., Forró L., Bockrath M.* // Nano Lett. 2006. V. 6. N 6. P. 1092–1095.
- [4] *Лозовик Ю.Е., Попов А.М.* // УФН. 2007. V. 177. N 7. P. 786–799.
- [5] *Benedict L.X., Chopra N.G., Cohen M.L., Zettl A., Louie S.G., Crespi V.H.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 286. N 5–6. P. 490–496.
- [6] *Saito R., Matsuo R., Kimura T., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 348. N 3–4. P. 187–193.
- [7] *Vuković T., Damnjanović M., Milošević I.* // Physica E. 2003. V. 16. N 2. P. 259–268.
- [8] *Belikov A.V., Nikolaev A.G., Lozovik Yu.E., Popov A.M.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 385. N 1–2. P. 72–78.
- [9] *Charlier J.-C., Michenaud J.P.* // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. N 12. P. 1858–1861.
- [10] *Kwon Y.K., Tomanek D.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. N 24. P. 16001–16004.
- [11] *Palser A.H.R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. N 18. P. 4459–4464.
- [12] *Bichoutskaia E., Popov A.M., El-Barbary A., Heggie M.I., Lozovik Yu.E.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. N 11. P. 113403.
- [13] *Bichoutskaia E., Popov A.M., Heggie M.I., Lozovik Yu.E.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. N 4. P. 045435.
- [14] *Bridgdon P.R., Jones R.* // Phys. Stat. Sol. 2000. V. 217. N 1. P. 131–171.
- [15] *Telling R.H., Heggie M.I.* // Phil. Mag. Lett. 2003. V. 83. N 7. P. 411–421.
- [16] *Hirahara K., Kociak M., Bandow S., Nakahira T., Itoh K., Saito Y., Iijima S.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. N 19. P. 195420.