

Структура и свойства нанотрубок BeO

© П.Б. Сорокин, А.С. Фёдоров, Л.А. Чернозатонский*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

* Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: alex99@akadem.ru

(Поступила в Редакцию 10 февраля 2005 г.
В окончательной редакции 12 мая 2005 г.)

Предложена структура и описываются свойства новой неуглеродной нанотрубки BeO, состоящей из свернутой графитоподобной плоскости. С помощью *ab initio* DFT расчетов проведены вычисления энергии связи, электронной зонной структуры и плотности состояний, рассчитана зависимость энергии деформации нанотрубки от ее диаметра D и вычислен модуль Юнга Y для данных нанотрубок различных диаметров и хиральности. Из сравнения рассчитанных энергий связи нанотрубок и кристаллического BeO со структурой вюрцита делается вывод о том, что нанотрубки BeO могут образовываться в процессе плазменно-химического или CVD синтеза. Установлено, что данные трубки являются полярными диэлектриками (щель ~ 5 eV), жесткость которых сравнима с жесткостью аналогичных углеродных нанотрубок (модуль Юнга $Y_{\text{BeO}} \sim 0.7Y_C$). Показано, что при диаметрах $D > 1$ nm „кресельные“ нанотрубки (n, n) более выгодны по энергии по сравнению с трубками $(n, 0)$ типа „зигзаг“.

Работа выполнена в рамках проекта ГНТП „Низкоразмерные квантовые структуры“.

PACS: 61.46.Fg, 62.25.+g, 73.22.-f

С момента открытия Ииджимой в 1991 г. однослойных углеродных нанотрубок и до настоящего времени нанотрубки (НТ) продолжают привлекать к себе внимание благодаря своим уникальным электронным и физическим свойствам [1]. Впоследствии был синтезирован целый ряд неуглеродных НТ из различных атомов: (Mo,W)S₂, BN и др. [2]. Теоретические предсказания существования НТ новых составов, например диборидных (Mg, Be, Zr)B₂ [2], B₂O [3] и др., открывают новые возможности для их применений в электронных, оптических и электромеханических приборах.

В настоящей работе исследуется возможность существования новых неуглеродных НТ из оксида бериллия — BeO. Типичной формой существования соединения Be⁺²O⁻² является структура типа вюрцита (B4), принадлежащая классу *bmm*. В данной структуре атомы Be и O соединяются между собой с помощью *sp*³-гибридизированных связей аналогично структуре алмаза, но с различными атомами. В 1990 г. в теоретической работе [4] была показана возможность существования фазы BeO, где атомы Be и O соединяются между собой уже с помощью *sp*²-гибридизированных связей аналогично структуре графита. Поэтому по аналогии с аллотропными формами углерода и BeO, а также из факта существования углеродных НТ, рассматривается нанотубулярная форма BeO, которую можно представить в виде свернутой полосы решетки чередующихся атомов Be и O, изоэлектронной графиту [2]. Их, как и углеродные НТ, удобно описывать в терминах двух числовых индексов (n, m) развернутой двумерной гексагональной решетки: $\mathbf{C}_n = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, где длина хирального вектора \mathbf{C}_n равна периметру цилиндрического слоя из

атомов. НТ BeO также можно разделить на три класса: $n = m$ — „кресельные“, $n \neq 0, m = 0$ — „зигзажные“ и $n \neq m$ — хиральные.

В настоящей работе проведены расчеты электронной структуры и физических свойств нанотрубок BeO различных диаметров и хиральностей. Все расчеты проводились с использованием программы VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package) [5–7]. Указанная программа для *ab initio* расчетов использует метод псевдопотенциала, разложение по базису плоских волн в рамках формализма функционала локальной плотности [8,9].

Как известно, в данном методе волновая функция электрона представляется в виде суммы ряда плоских волн [9]

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}_C} C_{k+\mathbf{G}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}), \quad (1)$$

где сумма по векторам обратной решетки обрывается на максимальном векторе обратной решетки \mathbf{G}_C , характеризующем энергию обрезания $E_{\text{cutoff}} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_C|^2$. Использование в расчете псевдопотенциала Вандербилта [10] позволило значительно уменьшить (до 287 eV) величину E_{cutoff} без существенной потери в точности вычисления волновых функций и зонной структуры. Электрон-электронное обменное и корреляционное взаимодействие описывалось методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом Ceperley–Alder [11], хорошо зарекомендовавшим себя в подобных расчетах.

Рассчитаны структуры кресельных — (4, 4), (6, 6), (10, 10), (15, 15) — и зигзажных — (8, 0), (10, 0),

Сравнение энергий различных модификаций соединения BeO

Структура соединения BeO	Молекула	Структура вюрцита	Графитоподобная плоскость	НТ (6, 6)	НТ (10, 0)
Энергия, eV/molecule	-7.466	-14.3692	-14.1909	-14.1298	-14.0412

(12, 0), (15, 0) — НТ. Также с помощью предложенного нами в [12] метода гофрированной поверхности были рассчитаны структуры НТ BeO (50, 0) и (30, 0) с большими диаметрами. Была построена зависимость энергии деформации поверхности от диаметра НТ (рис. 1).

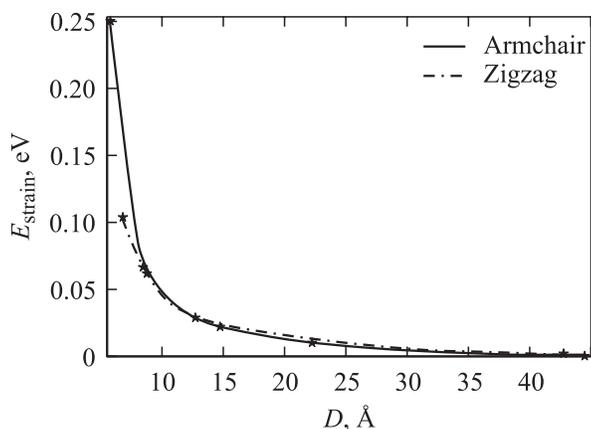


Рис. 1. Зависимость энергии деформации E_{strain} от диаметра для НТ трубок BeO.

В таблице приведены рассчитанные энергии связи для различных структур, в которых может существовать оксид бериллия. Как видно из таблицы, энергия, приходящаяся на одну молекулу в структуре НТ, гораздо меньше (\sim на 6.66 eV) энергии одиночной молекулы BeO, что говорит об энергетической стабильности НТ BeO и возможности ее образования из одиночных молекул в процессе плазменно-химического синтеза или синтеза CVD, как и в случае вюрцита и планарной графитоподобной структуры BeO [4]. При этом энергия связи НТ остается близкой к энергии твердотельной графитоподобной фазы BeO (разница энергий $\Delta E_{\text{hex-NТ}} \cong 0.06$ eV) в полной аналогии с углеродными структурами. Результаты расчетов показывают, что равновесные расстояния между атомами ближайших соседей во всех НТ весьма близки к величине ~ 1.54 Å и близки к таким же в структуре гексагональной поверхности BeO.

Рассчитывалась также электронная структура для всех исследованных НТ. Так, из плотности электронных состояний, приведенной на рис. 2, видно, что все исследованные НТ, как кресельные, так и зигзажные, являются диэлектриками с шириной диэлектрической щели ~ 5.0 eV. При этом, согласно рис. 3, где представлены зонные структуры для НТ, диэлектрическая щель является непрямой для кресельной (6, 6), а для зигзажной НТ (10, 0) — прямой при волновом векторе $k = 0$.

Поверхность постоянной электронной плотности (для значения плотности $\rho = 475$ e/Å³) приведена на рис. 4 для НТ (6, 6). Данное значение плотности было выбрано, исходя из того, чтобы было хорошо видно различие в распределении электронной плотности вокруг обоих сортов атомов. Видно, что связь между Be–O — донорно-акцепторного типа и в основном электронная плотность смещена к атомам O. При этом очевидно, что асимметричность распределения электронной плотности относительно оси НТ должна приводить к ненулевому дипольному моменту элементарной ячейки. А это в свою очередь должно приводить к диэлектрической полярности данной структуры и к наличию у нее пьезоэлектрических свойств аналогично наличию таких свойств у НТ состава BN [13,14].

Кроме электронной структуры исследуются и упругие свойства некоторых НТ BeO. Путем расчета энергии

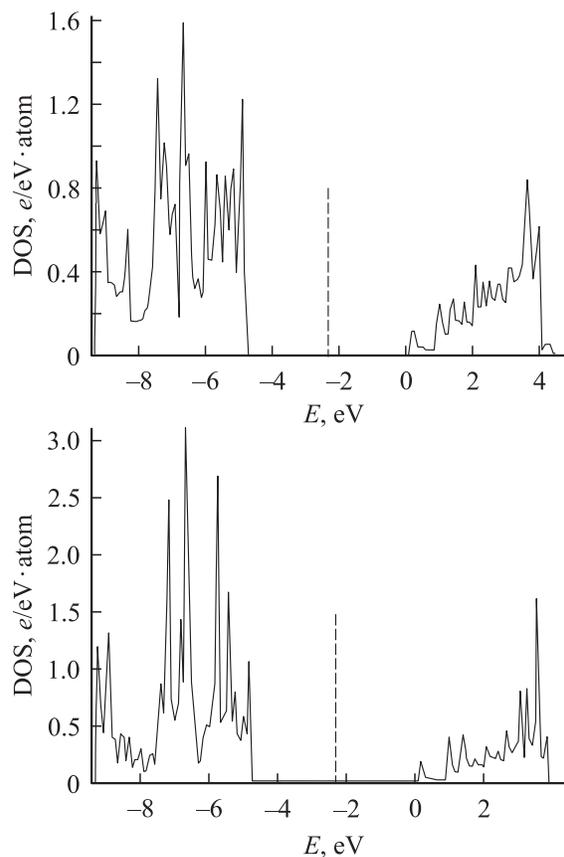


Рис. 2. Плотности электронных состояний для НТ BeO (6, 6) (a) и (10, 0) (b). Вертикальной линией обозначена энергия Ферми.

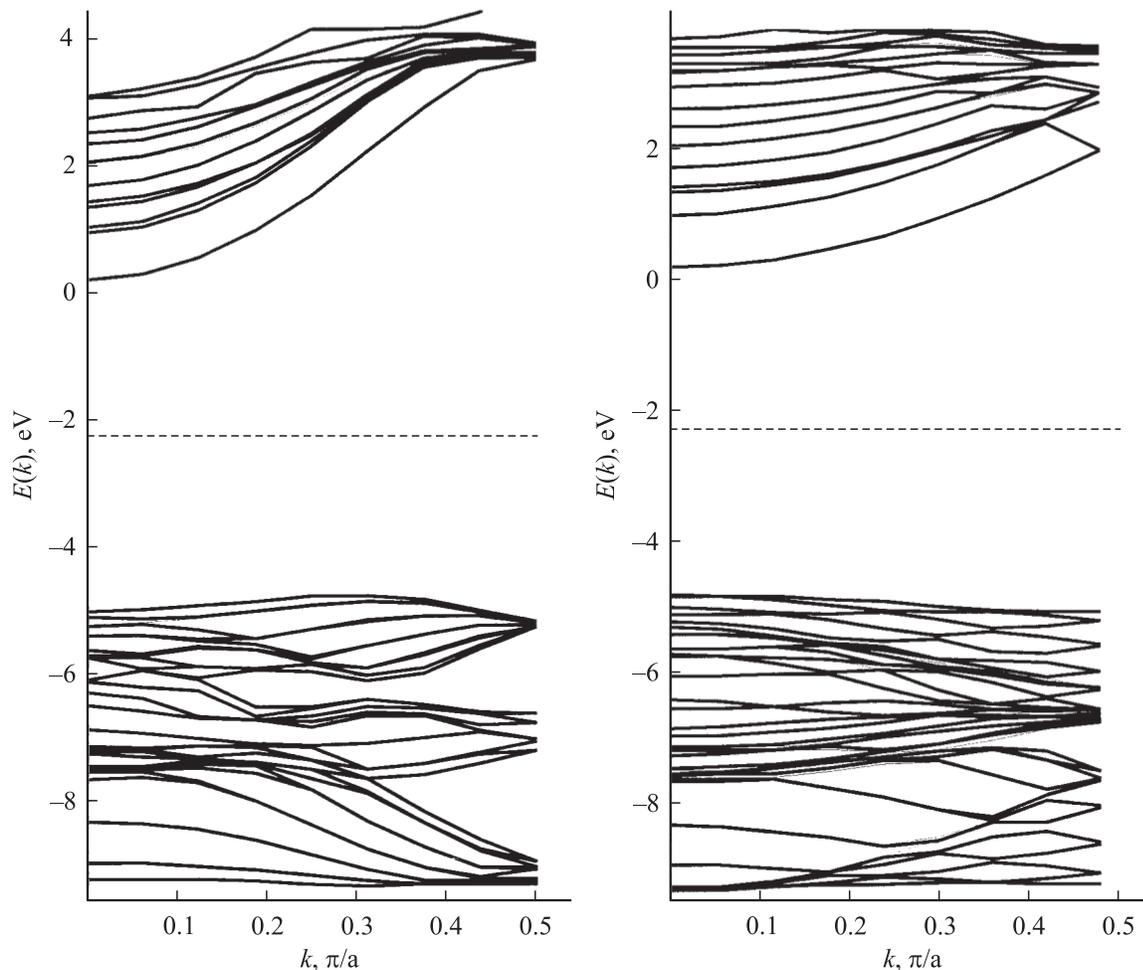


Рис. 3. Зонная структура для НТ BeO (6, 6) и (10, 0). Горизонтальной линией обозначена энергия Ферми.



Рис. 4. Поверхность постоянной электронной плотности для структуры НТ BeO (6, 6).

деформированных НТ были рассчитаны модули Юнга Y_s для НТ (6, 6) и (8, 0). При этом для вычисления модуля Юнга использовалась модифицированная в [15] формула $Y_s = \frac{1}{S_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon^2}$, где ε — относительная деформация НТ вдоль ее оси, $S_0 = 2\pi LR$ (здесь L — длина исследуемого фрагмента НТ, R — ее радиус), которая не содержит толщины стенки НТ (так как ее трудно определить однозначно).

Величина вычисленных модулей Юнга для данных НТ равна соответственно $Y_s(6, 6) = 0.283 \cdot 10^{12}$ Pa · nm, $Y_s(8, 0) = 0.319 \cdot 10^{12}$ Pa · nm, что составляет примерно 70% от величины соответствующих модулей для углеродных НТ [15] и говорит о достаточно большой прочности НТ BeO.

Проведено также вычисление энергии деформации E_{strain} , связанной с кривизной поверхности НТ. Она определялась обычным способом как разность энергии плоского графитоподобного листа и листа, свернутого в НТ. На рис. 1 показана зависимость E_{strain} от диаметра для НТ различной хиральности. Из рисунка видно, что полученная зависимость хорошо подчиняется известной

зависимости $E_{\text{strain}} \sim 1/D^2$ [2], где D — диаметр НТ. Также из таблицы и рис. 1 видно, что для НТ с диаметрами меньше 10 \AA энергетически более выгодными являются зигзажные, а свыше — кресельные НТ, что может явиться причиной их преимущественного роста в процессе плазменно-химического или CVD синтеза.

Таким образом, теоретически предсказаны структуры новых однослойных НТ состава ВеО. Показано, что данные НТ являются термодинамически устойчивыми с энергией связи, близкой к энергии связи обычно наблюдаемой кристаллической структуры вюрцита ВеО. При этом все данные НТ независимо от хиральности являются диэлектриками с шириной диэлектрической щели $\sim 5.0 \text{ eV}$. Вычисленные модули Юнга для различных НТ ВеО примерно составляют $\sim 70\%$ от соответствующих модулей для углеродных НТ. Установлено также, что энергия кривизны данных трубок примерно подчиняется обычной зависимости $E_{\text{strain}} \sim 1/D^2$ от диаметра нанотрубки.

Авторы выражают благодарность Институту Компьютерного Моделирования СО РАН за предоставление возможности использования кластерного компьютера, на котором и было произведено большинство квантово-химических расчетов.

Список литературы

- [1] J. Charlier, S. Iijima. In: Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications / Eds M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris. Topics in Appl. Phys. Vol. 80. Springer, Berlin (2001). P. 81.
- [2] R. Tenne, A.K. Zettl. In: Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications / Eds M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris. Topics in Appl. Phys. Vol. 80. Springer, Berlin (2001). P. 55.
- [3] P. Zhang, V.H. Crespi. Phys. Rev. Lett. **89**, 5 (2002).
- [4] A. Continenza, R.M. Wentzcovitch, A.J. Freeman. Phys. Rev. B **41**, 3540 (1990).
- [5] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
- [6] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **49**, 14 251 (1994).
- [7] G. Kresse, J. Furthmüller. Phys. Rev. B **54**, 11 169 (1996).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
- [9] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).
- [10] D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [11] D.M. Ceperley, B.J. Alder. Phys. Rev. Lett. **45**, 1196 (1980).
- [12] А.С. Фёдоров, П.Б. Сорокин. Вестн. КГУ, **1**, 55 (2004).
- [13] N.C. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherrey, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl. Science **269**, 966 (1995).
- [14] D. Golberg et al. MRS Bull. **29**, 38 (2004).
- [15] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier. Appl. Phys. A **68**, 24, 287 (1999).