

# Структурные, упругие и электронные свойства новых сверхтвердых изотропных кубических кристаллов из углеродных нанотрубок

А. Н. Еняшин, А. Л. Ивановский<sup>1)</sup>

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 29 января 2008 г.

После переработки 19 февраля 2008 г.

Предложены модели новых изотропных кубических кристаллов из однослойных углеродных нанотрубок. Методом функционала электронной плотности – сильной связи (DFTB) проведены расчеты их структурных, упругих, электронных свойств и энергий образования. Обнаружено, что предложенные кристаллы обладают экстремальными модулями всестороннего сжатия (550–650 ГПа) и минимальной сжимаемостью (0.0018–0.0015 1/ГПа), сохраняя при этом тип проводимости исходных нанотрубок, что делает их интересными объектами для разработки новых сверхтвердых материалов с регулируемыми электрофизическими свойствами.

PACS: 61.46.Fg, 71.20.Tx

Открытие углеродных нанотрубок (УНТ) привело к развитию нового направления в физике низкоразмерных структур, ориентированного на изучение явлений, возникающих при ассоциации УНТ в различные квазиодномерные (1D), пленочные (двумерные 2D) или кристаллические (трехмерные – 3D) системы. Наиболее известными из них являются так называемые “пучки” (“*bundles*” или “*ropes*”) параллельно-ориентированных УНТ, где число единичных УНТ может достигать десятков и сотен [1–3]. Такие “пучки” проявляют очень интересные существенно анизотропные транспортные, термические, механические и электромагнитные свойства.

Имеющиеся экспериментальные и теоретические данные [2, 3] позволяют причислить эти системы к наиболее анизотропным материалам, известным в настоящее время. Так, модуль Юнга “пучков” УНТ ( $K_z \sim 1$  ТПа) более чем на порядок превышает их поперечный модуль упругости  $K_{xy} \sim 40$  ГПа [4]. Известны [5] также более сложные тубулярные 1D ассоциаты – так называемые “пучки из пучков”, которые возникают при “самоассоциации” отдельных пучков УНТ.

Другими интересными типами ассоциатов УНТ являются их пленочные (2D) или кристаллические (3D) формы. Среди них наибольшее внимание привлекли 2D материалы, известные как “нанобумага” (*buckrapaper*), которые представляют собой пленки плотно переплетенных УНТ [6,7]. Пред-

ложены модели кристаллических 3D форм УНТ в виде так называемых нанотубулярных кристаллов, составленных из регулярного множества одинаковых параллельно-ориентированных УНТ, образующих, например, гексагональные или тетрагональные “элементарные ячейки” [3, 8, 9], или 3D кристаллы из регулярных упаковок наложенных друг на друга плоскостей параллельно-ориентированных УНТ [10–12].

Важно отметить, что все эти 1D–3D тубулярные ассоциаты (i) относятся к так называемым нековалентным (молекулярным) системам, где отдельные УНТ взаимодействуют друг с другом за счет слабых связей типа Ван-дер-Ваальса, и (ii) эти ассоциаты, как и составляющие их единичные УНТ, являются существенно *анизотропными* системами.

В последнее время активно дискутируется возможность создания новых *изотропных* углеродных материалов из трубок, сохраняющих уникальные электронные и механические свойства своих “строительных блоков” – УНТ.

Первой моделью таких изотропных 3D систем явились предложенные в [13] алмазоподобные и кубические “супер-решетки” из отрезков УНТ, концы которых “сшивались” за счет своеобразных “коннекторов”, образованных различными полигонами  $C_n$  ( $n = 5 - 8$ ). Расчеты [13] показывают, что механические и электронные свойства таких кристаллов определены прежде всего их архитектурой и резко отличаются от свойств УНТ, входящих в состав этих “супер-решеток”. Например, объемные модули упру-

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

гости ( $B$ ) для кубического и алмазоподобного кристаллов оказались весьма невелики: 63 и 80 ГПа, соответственно. Это связано со значительной напряженностью связей в области элементов сопряжения отрезков УНТ, что резко снижает “жесткость” общей конструкции – по сравнению с отдельными УНТ. Кроме того, хотя единичные сростки УНТ (так называемые треножки – *tripods*), как прототипы предложенных “коннекторов”, синтезированы (см. [13]), реальная возможность получения сложных регулярных структур с их участием вызывает сомнения. Подчеркнем, что эти “супер-решетки”, в отличие от упоминавшихся ранее 1D–3D тубулярных ассоциатов, являются ковалентно-связанными системами.

В настоящей работе предложены новые изотропные 3D формы УНТ – кубические молекулярные кристаллы, образованные за счет упаковки отдельных углеродных нанотрубок в структуру, изображенную на рис.1, и в рамках зонного метода функцио-

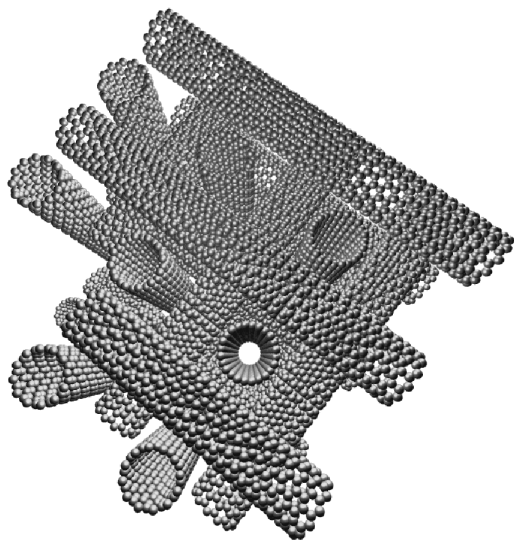


Рис.1. Атомная модель фрагмента кубического кристалла из углеродных нанотрубок

нала электронной плотности исследована их стабильность, а также проведен прогноз структурных, упругих и электронных свойств.

В качестве моделей предлагаемых нами 3D систем рассмотрены два кубических кристалла из однослойных нанотрубок (ККНТ), образованных на основе *armchair* (4, 4) и *zigzag* (12, 0) трубок. Элементарные ячейки этих молекулярных кристаллов, (4, 4) ККНТ и (12, 0) ККНТ, включают по три отрезка бесконечных трубок, расположенных на расстоянии  $\sim 0.3$  нм (так называемая щель Ван-дер-Ваальса), ориентированные по осям  $x$ ,  $y$  и  $z$  (рис.2), и содержат 336

и 864 атомов углерода, соответственно. Отметим,

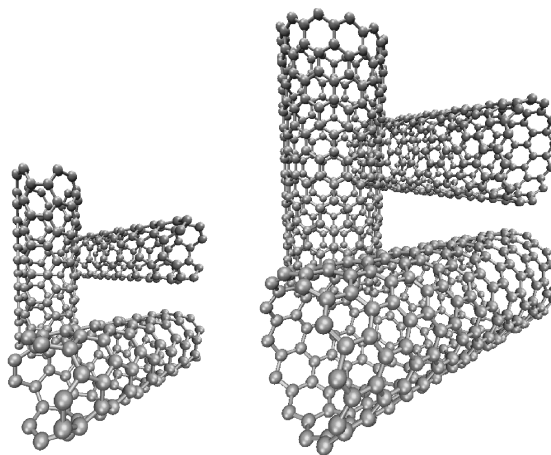


Рис.2. Элементарные ячейки кубических кристаллов на основе *armchair* (4, 4) и *zigzag* (12, 0) трубок

что моделируемые системы являются изотропными, а отдельные трубки в ККНТ взаимодействуют друг с другом, как и в подавляющем большинстве синтезированных тубулярных ассоциатов [1–3, 6, 7], исключительно за счет связей типа Ван-дер-Ваальса.

Моделирование структуры, стабильности и ряда физических свойств ККНТ проведено методом функционала электронной плотности – сильной связи (DFTB) в версии [14], хорошо апробированным при расчетах различных углеродных наноструктур, см. [10, 15, 16]. В результате для (4, 4) ККНТ и (12, 0) ККНТ рассчитаны оптимизированные параметры решетки ( $a$ ), плотность ( $\rho$ ), объемные модули упругости ( $B$ ), сжимаемость ( $\beta$ ), зонные структуры, полные и парциальные плотности электронных состояний (ПС).

Оценка стабильности ККНТ проведена на основе вычислений энергий их формирования (в пересчете на одну УНТ) как  $E_{\text{form}}(\text{ККНТ}) = 1/3\{E_{\text{tot}}(\text{ККНТ}) - 3E_{\text{tot}}(\text{УНТ})\}$ , где  $E_{\text{tot}}(\text{ККНТ})$  и  $E_{\text{tot}}(\text{УНТ})$  – полные энергии соответствующего кристалла и составляющих его изолированных нанотрубок, которые рассчитаны для оптимизированных геометрий этих систем.

Результаты расчетов представлены на рис.3 и в табл.1, 2. Получено, что энергия формирования  $E_{\text{form}}$  ККНТ отрицательна, что свидетельствует об энергетической выгодности компактирования нанотрубок в предлагаемую решетку, то есть о реальной возможности ее формирования из отдельных УНТ. Кроме того, с ростом радиуса  $R$  трубок  $E_{\text{form}}$  ККНТ возрастает с  $0.11$  эВ/Å для (4, 4) ККНТ, где  $R_{(4,4)}\text{УНТ} = 2.79$  Å, до  $0.14$  эВ/Å для (12, 0) ККНТ,

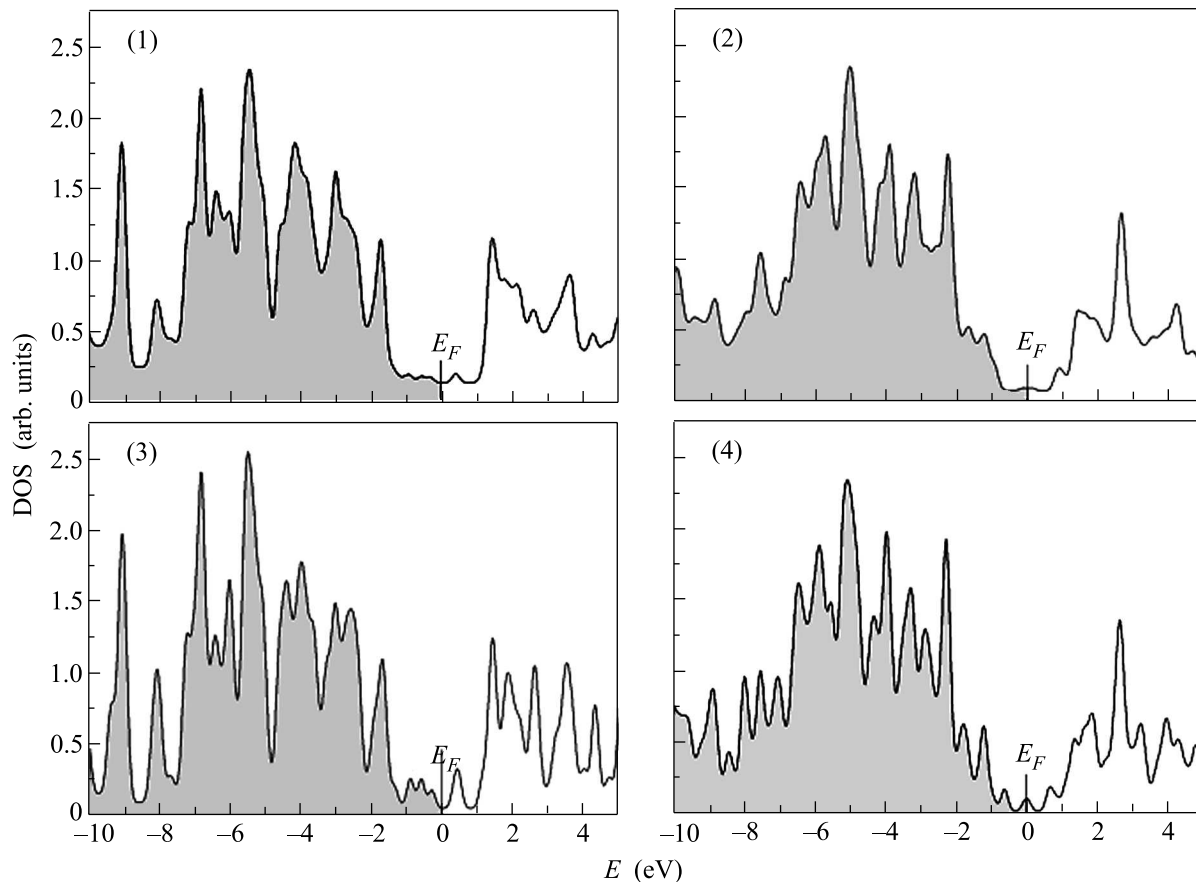


Рис.3. Полные плотности состояний изолированных (1) – *armchair* (4,4) и (2) – *zigzag* (12,0) трубок и кубических кристаллов на их основе – (3) и (4), соответственно

Таблица 1

Энергии формирования ( $E_{\text{form}}$ , кДж/Å), постоянные решетки ( $a$ , Å) и плотность ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>) кубических кристаллов на основе *armchair* (4,4) и *zigzag* (12,0) УНТ по данным DFTB расчетов

Системы	$-E_{\text{form}}$	$a$	$\rho$	$R^*$
(4,4)ККНТ	0.108	17.22	1.31	2.79
(12,0)ККНТ	0.135	25.61	1.03	4.77

\*Радиусы соответствующих УНТ, в Å.

где  $R_{(12,0)\text{УНТ}} = 4.77 \text{ Å}$  за счет роста взаимодействия соседних трубок при увеличении общей площади поверхности их контакта. Отметим, что  $E_{\text{form}}$  гексагональных тубулярных кристаллов, составленных параллельно-ориентированными трубками сравнимых диаметров с максимально возможной поверхностью контакта [10], составляют около 0.35–0.40 эВ/Å.

Наиболее интересными представляются полученные оценки упругих и электронных свойств предложенных изотропных молекулярных ККНТ. Расчет объемного модуля упругости  $B$  проводился по стандартной схеме – с использованием значения второй производной полной энергии по деформации в точке равновесного объема системы. Согласно расчетам, для рассмотренных ККНТ объемный модуль упругости ККНТ составляет 550–650 ГПа и намного превосходит величины  $B$  всех известных изотропных кристаллов на основе углеродных наноструктур, среди которых максимальным модулем  $B = 201.9 \text{ ГПа}$  обладает ОЦК-фуллерит  $C_{20}$ , а величины  $B$  кристаллических форм других фуллеренов,  $C_n$ , много меньше [15–18]. Например, для вюртцитоподобных кристаллов со сравнимой с ККНТ плотностью  $\rho^{\text{ККНТ}} \sim 1.0\text{--}1.3 \text{ г/см}^3$  (так называемых гипералмаза и гиперлондейлита  $C_{28}$ ,  $\rho^{\text{ГА,ГЛ}} \sim 1.1 \text{ г/см}^3$ )  $B = 45.5\text{--}45.9 \text{ ГПа}$ , тогда как для их гораздо более плотной модификации ( $\rho^{\text{АИГА}} \sim 2.2 \text{ г/см}^3$ ) автоинтеркалированного гипералмаза –  $B = 122.83 \text{ ГПа}$  [18].

Таблица 2

Модули всестороннего сжатия ( $B$ , ГПа) и сжимаемость ( $\beta$ , 1/ГПа) некоторых синтезированных и предсказанных теоретически [19–29] сверхтвердых материалов в сравнении с предложенными молекулярными кристаллами из УНТ

Кристалл	Тип проводимости*	$B$	$\beta$
Алмаз	5.5 [19]	438–467 [19]	0.00228–0.00214 [19]
BN (куб.)	$\sim 8.0$ – $8.5$ [20]	369–392 [20]	0.00271–0.00255 [20]
$C_3N_4$	$\sim 4.0$ – $5.0$ [21]	357–556 [21]	0.00280–0.00180 [21]
$z$ - $BC_2N$ (тетрагон.)	$\sim 2.7$ [22]	402.7 [22]	0.00248 [22]
$CO_2$ -V (полимер)	?	365 [23]	0.00274 [23]
Os	металл	403–462 [24]	0.00248–0.00216 [24]
$OsB_2$ (орторомб.)	металл	365–395 [24]	0.00274–0.00253 [24]
$ReB_2$ (гексагон.)	металл	356 [25]; 350 [26]	0.00281 [25]; 0.00285 [25]
Агрегированные алмазные наностержни	?	491 [27]	0.00204 [27]
Спрессованные НТ	?	460–550 [28]	0.00218–0.00182 [28]
Спрессованный фуллерит $C_{60}$	?	530 [29]	0.00187 [29]
(4, 4) ККНТ	металл	630	0.00159
(12, 0) ККНТ	металл	550	0.00182

\*Для полупроводниковых материалов приведены значения запрещенной щели (в эВ).

Более того, при компактировании УНТ в предложенные кубические структуры данные изотропные ККНТ будут обладать экстремальными упругими характеристиками (максимальным модулем объемного сжатия  $B$  и минимальной сжимаемостью  $\beta = 1/B$ ) в сравнении не только со всеми известными в настоящее время изотропными молекулярными кристаллами на основе углеродных наноструктур, но и будут сравнимы с характеристиками углеродных структур, содержащих ковалентные  $sp^3$  связи, а также рядом других известных кристаллических сверхтвердых фаз, см. табл.2.

Другая интересная особенность ККНТ выявлена при изучении их электронных свойств. Как известно, тип электронной проводимости металлоподобных УНТ при их ассоциации в “пучки” принципиально меняется, когда “пучки” становятся полупроводниками. Эффект обусловлен взаимодействиями УНТ-УНТ в “пучке”, что нарушает исходную симметрию изолированных УНТ и приводит к расщеплению прифермиевских  $\pi$ -зон с образованием между ними щели  $\sim 0.1$  эВ, см. [3]. Иная ситуация возникает в предлагаемых ККНТ. На рис.3 приведены ПС для (4, 4) ККНТ и (12, 0) ККНТ – в сравнении с ПС соответствующих изолированных металлоподобных *armchair* (4, 4) и *zigzag* (12, 0) трубок. Видно, что все ККНТ остаются металлоподобными, то есть сохраняют тип проводимости исходных трубок. Взаимодействия между УНТ в ККНТ модифицируют распределение

ПС вблизи уровня Ферми ( $E_F$ ) таким образом, что вместо квазиплоского прифермиевского “плато” ПС, характерного для спектра единичных металлоподобных УНТ [2, 3], в этой энергетической области возникают выделенные локальные пики занятых ( $\pi$ ) и свободных ( $\pi^*$ ) состояний, расположенные выше и ниже  $E_F$ : пики  $A$  и  $B$ , соответственно, см. рис.3. Их происхождение, как и в случае “пучков” УНТ, определено взаимодействиями нанотрубок при их объединении в ККНТ между собой. Однако в последнем случае величина этого взаимодействия (как это следует, например, из приведенных выше величин  $E_{form}$ ) для ККНТ оказывается меньше, чем для “пучков” параллельных УНТ. В результате полного расщепления  $\pi$ -зон (с образованием щели) не происходит, и ККНТ сохраняют металлоподобный тип спектра с ненулевой плотностью состояний на уровне Ферми ( $N(E_F)$ ), рис.3.

Итак, нами предложена новая изотропная кристаллическая форма углеродных нанотрубок. Данные кубические молекулярные кристаллы представляют собой систему УНТ, ориентированных по осям  $x$ ,  $y$  и  $z$  и взаимодействующих друг с другом исключительно за счет связей Ван-дер-Ваальса. Методом функционала электронной плотности – сильной связи (DFTB) определены равновесные параметры решетки, плотность, энергии формирования, упругие модули, сжимаемость и электронные спектры этих кристаллов. На основе расчетов энергий формирова-

ния сделан вывод об энергетической выгоде компактирования УНТ в предлагаемую решетку, то есть о возможности получения ККНТ из отдельных УНТ.

Представляется, что наибольший интерес предложенные системы могут вызвать в связи с их экстремальными механическими свойствами. При этом данные кристаллы сохраняют исходный тип проводимости изолированных УНТ. Поскольку УНТ в зависимости от атомной структуры стенок могут обладать металлическим или полупроводниковым типом проводимости [2, 3], то результаты настоящих расчетов указывают на возможность создавать на основе различных нанотрубок новые сверхтвердые материалы – изотропные молекулярные кристаллы с экстремальными значениями упругих модулей и минимальной сжимаемостью с варьируемыми электрофизическими характеристиками (в частности, разным типом проводимости).

На наш взгляд, реализация таких кристаллов в экспериментальных условиях может быть гораздо более успешной, чем упомянутых выше гипотетических “решеток из трубок” [13]. Схему “сборки” таких кубических кристаллитов УНТ можно представить как последовательную “укладку” перпендикулярно ориентированных слоев УНТ на упорядоченную систему вертикально ориентированных нанотрубок тех же размеров, расположенных на заданном расстоянии друг от друга. Такие системы (так называемые *vertical-aligned arrays of CNTs*) успешно выращиваются, соответствующие методы сейчас известны и активно разрабатываются, см. [30].

Наконец, описанным приемом, вероятно, можно получить широкое семейство предложенных нами молекулярных кристаллов из нанотрубок, в числе которых могут быть: 1) кристаллы иной симметрии (например, гексагональной), либо 2) кристаллы из многослойных УНТ, кристаллы из “пучков” УНТ или из их ассоциатов – так называемых “пучков из пучков” УНТ, а также кристаллы из многих других неорганических нанотрубок различного химического состава, например, BN,  $B_xC_yN_z$  и т.д.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты # 07-03-00026 и # 07-03-96061 (Урал), а также Фонда поддержки молодых ученых Президента РФ, грант # МК-1938.2008.3.

1. M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi et al., *Nature* **433**, 476 (2005).
2. Carbon Nanotubes (Eds. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris) Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2001.

3. *Carbon Nanomaterials* (Ed. Y. Gogotsi) Taylor and Francis Group, Boca Raton, London – New York, 2006.
4. J.-C. Charlier, X. Blase, and S. Roche, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 677 (2007).
5. H. Liang, and M. Upmanyu, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 065502 (2005).
6. C. H. Sun, F. Li, C. Liu, and C. Q. Lu, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 203106 (2005).
7. M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi et al., *Nature* **433**, 476 (2005).
8. Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi et al., *Chem. Vapor Deposit.* **12**, 327 (2006).
9. J. Tersoff and R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 676 (1994).
10. A. N. Enyashin, S. Gemming, and G. Seifert, *Nanotechnology* **18**, 245702 (2007).
11. S. Dag, R. T. Senger, and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **70**, 205407 (2004).
12. V. R. Coluci, S. O. Dantas, A. Jorio, and D. S. Galvaeo, *Phys. Rev. B* **75**, 075417 (2007).
13. J. M. Romo-Herrera, V. Terrones, H. Terrones et al., *Nano Lett.* **7**, 570 (2007).
14. L. Zhechkov, T. Heine, S. Patchkovskii et al., *J. Chem. Theory Comput.* **1**, 841 (2005).
15. G. Seifert, A. N. Enyashin, and Th. Heine, *Phys. Rev. B* **72**, 012102 (2005).
16. A. N. Enyashin, S. Gemming, Th. Heine et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3320 (2006).
17. X. Lu and Z. Chen, *Chem. Rev.* **105**, 3643 (2005).
18. А. Н. Еняшин, А. Л. Ивановский, Письма в ЖЭТФ **86**, 609 (2007).
19. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75-th ed. (Ed. D.R. Lide) CRC Press, London, 1995.
20. J. C. Zheng, *Phys. Rev. B* **72**, 052105 (2005).
21. А. Л. Ивановский, Г. П. Швейкин, *Квантовая химия в материаловедении. Неметаллические тугоплавкие соединения и неметаллическая керамика*, Екатеринбург, Изд-во УрО РАН, 2000.
22. X. F. Zhou, J. Sun, Y. X. Fan et al., *Phys. Rev. B* **76**, 100101 (2007).
23. C. S. Yoo, H. Cynn, F. Gygi et al., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5527 (1999).
24. W. C. Robert, B. W. Michelle, J. G. John et al., *J. Am. Chem. Soc.* **264**, 7264 (2005).
25. Y. Liang and B. Zhang, *Phys. Rev. B* **76**, 132101 (2007).
26. W. Zhou, H. Wu, and T. Yildirim, *Phys. Rev. B* **76**, 184113 (2007).
27. N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, W. Crichton et al., *Appl. Phys. Lett.* **87**, 083106 (2005).
28. M. Popov, M. Kyotani, R. J. Nemanich, and Y. Koga, *Phys. Rev. B* **65**, 033408 (2002).
29. N. R. Serebryanaya, V. D. Blank, V. A. Ivdenko, and L. A. Chernozatonskii, *Solid State Commun.* **18**, 183 (2001).
30. W. B. Choi, E. Bae, D. Kang, *Nanotechnology* **15**, S512 (2004).