



УДК: 539.2:530.145  
ББК 30

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ БОРСОДЕРЖАЩИХ НАНОТРУБ

*С.В. Борознин, Е.В. Первалова, И.В. Запороцкова, Д.И. Поликарпов*

В данной статье представлены результаты расчетов структуры и электронно-энергетического строения однослойных бор-углеродных нанотрубок  $BC_n$ , где  $n = 3$ , типа «zig-zag». Они обладают цилиндрической симметрией, выполнены на основе модели ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера (ИВ-КЦК) с использованием полуэмпирической схемы MNDO и метода функционала плотности (DFT).

**Ключевые слова:** бор-углеродные нанотрубки, квазипланарный карбид бора, полуэмпирические методы исследования.

### Введение

История развития представлений о нанотрубчатых формах вещества началась в 1991 году [5]. После открытия аллотропной формы углерода (фуллеренов) было установлено существование родственных им протяженных структур, представляющих собой полые цилиндры, стенки которых образованы свернутыми графеновыми слоями. Такие структуры, получившие название углеродных нанотрубок, впервые наблюдались в осадке, возникающем при распылении графитового анода в электродуговом разряде.

Однако углеродные нанотрубки – не единственно возможная форма существования трубчатых наноструктур. В настоящее время ведутся исследования по формированию нанотрубчатых структур из широкого ряда веществ [2]. Остается открытым вопрос о существовании физических либо химических критериев, четко ограничивающих круг потенциальных объектов, которые при определенных условиях могут быть конвертированы в нанотрубчатое состояние. Практика показывает, что пока удалось получить нанотрубки (НТ) тех веществ и соединений, которые могут образовывать слоистые кристаллы и

сохраняют основные черты атомной слоевой упаковки в квазиодномерной структуре НТ.

Было предположено, что карбид бора может образовывать квазипланарную гексагональную форму, аналогичную структуре графита [3; 6]. И, соответственно, можно ожидать получение тубулярной структуры на его основе – так называемую бор-углеродную нанотрубку. Однако теоретические исследования структур боросодержащих тубуленов представлены в малом объеме, не определены сферы из возможного использования, не изучены основные свойства.

В данной статье представлены результаты исследования структуры и электронно-энергетического строения однослойных бор-углеродных нанотрубок  $BC_n$ , где  $n = 3$ , типа «zig-zag», обладающих цилиндрической симметрией, выполненных на основе модели ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера (ИВ-КЦК) с использованием полуэмпирической схемы MNDO [4] и более точного метода функционала плотности (DFT).

### Электронное строение и энергетические характеристики квазипланарного гексагонального $BC_3$ -слоя

Квазипланарный карбид бора представляет собой одномерную плоскую структуру, состоящую из набора гексагональных циклов, по-

добных углеродным. Химические связи определены сильными ковалентными взаимодействиями, обусловленными sp-гибридными орбиталями, аналогично графиту. Нами были рассмотрены два возможных варианта атомного упорядочения в монослоях  $BC_3$ , так называемые слои типов А и В. На рисунке 1 представлены расширенные элементарные ячейки (РЭЯ) квазипланарного гексагонального карбида бора двух типов (А и В) взаимной ориентации атомов углерода и бора с указанием элементарной ячейки. Для расчета электронной структуры, энергетических и геометрических характеристик гексагонального карбида бора выбирались кластеры, которые строились путем равномерного растяжения элементарной ячейки на векторы трансляции  $\mathbf{a}_i$  ( $i = 2, 3, 4$ ) вдоль оси ординат. Расчеты проводились методом MNDO в рамках модели ИВ-КЦК. Для сравнения были

проведены расчеты квазипланарных слоев карбида бора методом функционала плотности (DFT) с функционалом B3LYP [1]. Длины связи между соседними атомами, полученные путем оптимизации геометрии структур, оказались равными 1,4 Å.

Результаты расчетов основных энергетических характеристик представлены в таблице 1. Анализ ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$  для всех кластеров гексагонального квазипланарного карбида бора (типов А и В) выявил, что они относятся к узкощелевым полупроводникам. При этом вклад в зону проводимости дают s- и p-орбитали атомов углерода и бора, а в валентную зону – s- и p-орбитали атомов углерода и p-орбитали атомов бора.

Анализ значений удельных энергий рассматриваемых структур обнаружил (см. табл. 1),

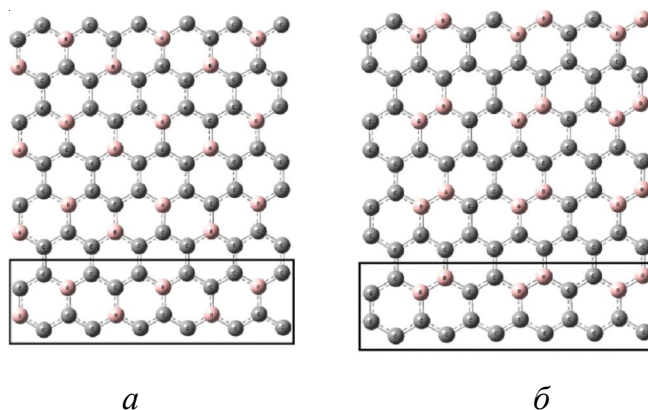


Рис. 1. Расширенная элементарная ячейка квазипланарного гексагонального карбида бора: а) тип А взаимной ориентации атомов С и В; б) тип В взаимной ориентации атомов С и В; прямоугольником выделена элементарная ячейка

Таблица 1

Основные характеристики квазипланарного гексагонального карбида бора  $BC_3$ , рассчитанные методом ИВ-КЦК

(n, 0)	$\Delta E_v$ , эВ	$\Delta E_g$ , эВ	Удельная энергия, эВ
Тип А			
(4,0)	32,14	0,17	-114,67
(6,0)	39,92	1,07	-114,39
(8,0)	35,87	0	-114,37
(10,0)	35,13	0,41	-114,48
(12,0)	35,55	0,12	-114,53
Тип В			
(4,0)	33,23	0,27	-114,76
(6,0)	41,62	0,14	-114,62
(8,0)	34,91	0,11	-114,66
(10,0)	36,20	0,17	-114,5
(12,0)	36,45	0,29	-114,52

что в пределах погрешности они равны. Это позволяет сделать вывод о том, что существование структуры гексагонального карбида бора обоих типов равновероятно. Величина заряда на атомах бора оказалась равна  $Q = 1,20$ . Атомы углерода оказались заряжены отрицательно, отрицательное значение заряда на них  $Q = -0,40$ .

### Электронное строение и энергетические характеристики $BC_3$ -нанотрубок

Были исследованы электронно-энергетических характеристик нанотрубок на основе гексагонального карбида бора. На рисунке 2 представлены кластеры нанотрубок (6,0) типов А и В.

Рассмотрены фрагменты однослойных трубок (n, 0) типа, где  $n = 4, 6, 8, 10, 12$ . В качестве геометрических моделей изучаемых тубуленов выбраны кластеры, содержащие n шестиатомных бор-углеродных циклов по периметру трубки и два и более элементарных слоев вдоль ее оси. На выбранные РЭЯ накладывались циклические граничные условия вдоль оси трубок. Расчеты выполнялись полуэмпирическим методом MNDO и методом DFT. Длины связи между соседними атомами бора и углерода полагались равными  $1,4 \text{ \AA}$  для всех рассмотренных фрагментов нанотрубок. Результаты расчетов основных характеристик  $BC_3$  (n, 0)-нанотрубок приведены в таблице 2.

Используя значения удельных энергий, взятых из таблиц 1 и 2, были вычислены энергии деформации  $E_{\text{деф}}$  как разность энергий квазипла-

нарной РЭЯ и РЭЯ соответствующей нанотрубки, полученной в результате скручивания гексагонального карбида бора (см. табл. 2). В случае нанотрубки типа В энергия деформации монотонно убывает с увеличением диаметра нанотрубки. График зависимости энергии деформации от диаметра нанотрубок представлен на рисунке 4. Для  $BC_3$ -нанотрубок типа А наблюдается несколько иная ситуация: наименьшей энергией деформации обладают трубки (6,0), (8,0), (10,0), а значения  $E_{\text{деф}}$  для трубок (4,0) и (12,0) выше (рис. 4). Из этого следует, что нанотрубки с диаметром от 4 до  $7 \text{ \AA}$  (см. табл. 2) являются наиболее вероятными для типа А нанотрубок малого диаметра.

Анализ ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$  для нанотрубок типа А показал, что данные структуры относятся по характеру проводимости к полупроводникам, при этом с увеличением диаметра НТ происходит уменьшение ширины запрещенной зоны. На рисунке 3 представлены одноэлектронные спектры бор-углеродных нанотрубок. Тубулены типа В оказались узкощелевыми полупроводниками для всех рассматриваемых нанотрубок. Установлено, что вклад в валентную зону в основном дают s-орбитали атомов бора и s- и p-орбитали атомов углерода. В зону проводимости вклад вносят 2p-атомные орбитали бора и углерода. Графики зависимости  $\Delta E_g$  от диаметра  $BC_3$ -нанотрубок представлены на рисунке 5. Величина заряда на атомах бора  $Q = 0,80$ . На атомах углерода появился отрицательный заряд  $Q = -0,20$ .

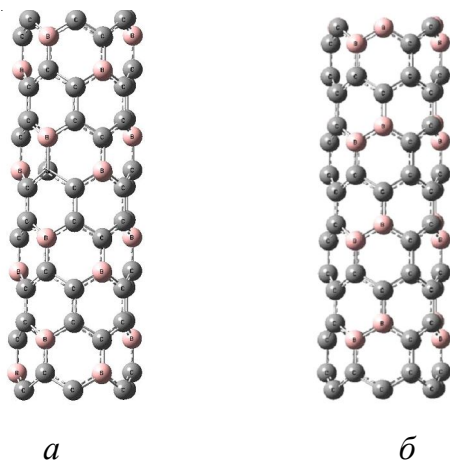
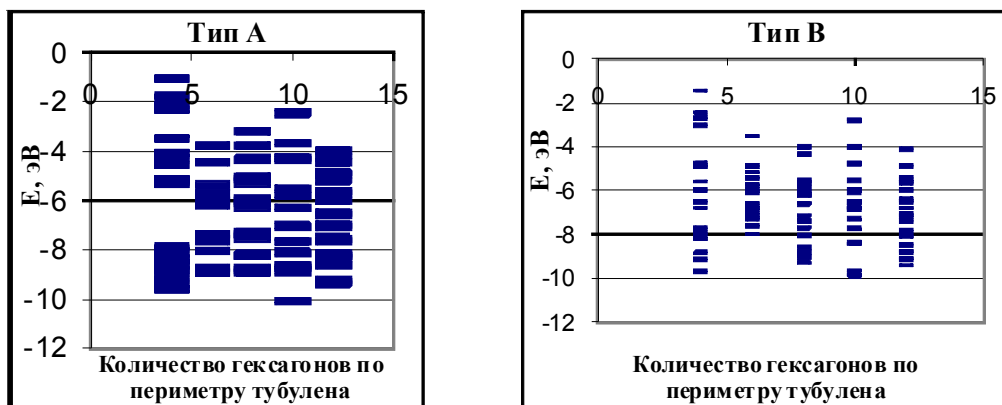


Рис. 2. Расширенная элементарная ячейка  $BC_3$ -нанотрубок (6,0): а) тип А взаимной ориентации атомов С и В; б) тип В взаимной ориентации атомов С и В



а

б

Рис. 3. Одноэлектронные энергетические спектры бор-углеродных нанотрубок (n, 0) для двух вариантов ориентации атомов бора и углерода:

а) А-тип; б) В-тип

Таблица 2

Основные характеристики  $BC_3$ -нанотрубок (n, 0). Расчеты величины  $\Delta E_g$  проводились с использованием метода MNDO (в рамках модели ИВ-КЦК)

(n, 0)	D, Å	$\Delta E_g$ , эВ	Удельная энергия, эВ
Тип А			
(4,0)	3,03	2,54	114,30
(6,0)	4,77	1,21	114,59
(8,0)	6,35	1,07	114,65
(10,0)	7,72	0,77	114,71
(12,0)	9,57	0,12	114,53
Тип В			
(4,0)	3,03	0,27	114
(6,0)	4,77	0,07	114,01
(8,0)	6,35	0,35	114,5
(10,0)	7,72	0,03	114,53
(12,0)	9,57	0,29	114,52

Таблица 3

Диаметры d и энергии деформации  $E_{\text{деф}}$  трубок (n, 0)

Тип трубки	Число гексагонов	d, Å	$E_{\text{деф}}$ , эВ	
			MNDO	DFT
Тип А	4	3,03	0,37	0
	6	4,77	-0,2	0,04
	8	6,35	-0,28	0,13
	10	7,72	-0,23	0,2
	12	9,57	0	0,19
Тип В	4	3,03	0,76	0,1
	6	4,77	0,61	0,11
	8	6,35	0,16	-0,12
	10	7,72	-0,03	-0,08
	12	9,57	0	-0,14

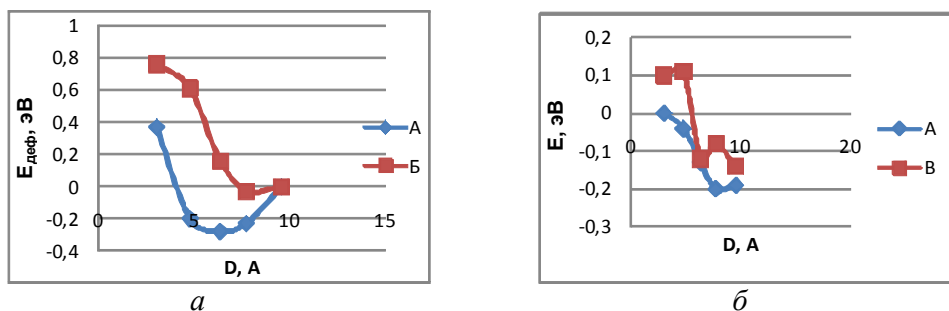


Рис. 4. Зависимость энергии деформации  $E_{\text{деф}}$  от диаметра  $d$   $\text{BC}_3$ -тубуленов  $(n, 0)$  типа А и В, рассчитанная методом:

а) MNDO; б) DFT

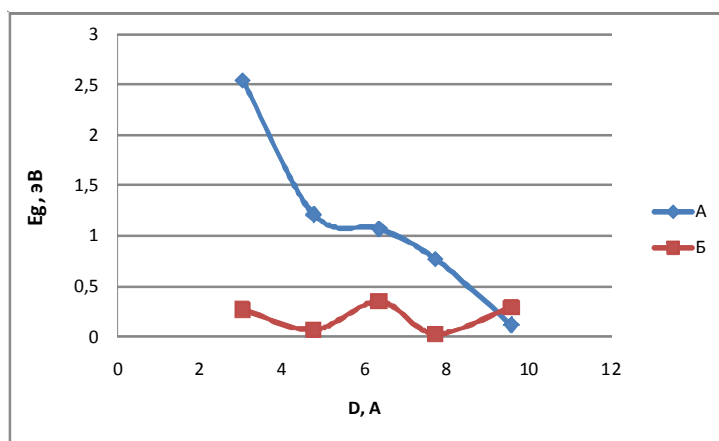


Рис. 5. Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  от диаметра  $D$   $\text{BC}_3$ -тубуленов типов А и В. Расчеты выполнены методом ИВ-КЦК

### Заключение

Проведено исследование двух типов гексагонального квазипланарного карбида бора  $\text{BC}_3$  с использованием полуэмпирического метода MNDO (в рамках модели ИВ-КЦК) и неэмпирического метода DFT. Установлено, что по типу проводимости данные соединения принадлежат к узкощелевым полупроводникам. Обнаружен факт перераспределения электронной плотности в системе, при этом на атомах углерода сосредоточен отрицательный заряд, а на атомах бора – положительный.

Вид зависимости энергии деформации от диаметра тубулена свидетельствует о том, что механизм образования нанотруб из плоскости путем скручивания для карбида бора  $\text{BC}_3$  обоих типов весьма вероятен, так как значения энергии деформации с увеличением диаметра понижаются. Для нанотрубок типа А

наиболее вероятными являются  $(n,0)$ -тубулены  $(6,0)$ ;  $(8,0)$ ;  $(10,0)$ .

Анализ электронно-энергетического строения бор-углеродных нанотруб типов А и В показал, что все они относятся к узкощелевым полупроводникам, при этом ширина запрещенной зоны для  $\text{BC}_3$ -нанотрубок типа А уменьшается при увеличении диаметра. Для типа В нанотруб малого диаметра (10 Å) характер проводимости не зависит от него.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутырская, Е. В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView / Е. В. Бутырская. – М. : СОЛОН-ИРЕСС, 2011. – 224 с.
2. Запороцкова, И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства

/ И. В. Запороцкова. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2009. – 490 с.

3. Ивановский, А. Л. Квантовая химия в материаловедении. Бор, его сплавы и соединения / А. Л. Ивановский, Г. П. Швейкин. – Екатеринбург : Екатеринбург, 1997. – 400 с.

4. Dewar, M. J. S. A semiempirical model for the two-center repulsion integrals in the NDDO

approximation / M. J. S. Dewar, W. Thiel // Theoret. Chem. Acta. – 1977. – Vol. 46. – P. 89–104.

5. Iijima, S. Helical microtubules of graphite carbon / S. Iijima // Nature. – 1991. – Vol. 354. – P. 56–58.

6. Rubio, A. Electronic properties of tubule forms of hexagonal  $BC_3$  / Y. Miyamoto, A. Rubio, S. G. Louie, and M. L. Cohen // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50. – P. 18360–18366.

## **ELECTRONIC STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF SOME TYPES OF BORON CONTAINING NANOTUBES**

*S.V. Boroznin, E.V. Perevalova, I.V. Zaporotskova, D.I. Polikarpov*

In this paper we present the results of theoretical research into the properties of boron-carbon nanotubes  $BC_n$ ,  $n = 3$  of hexagonal type within the framework of an ionic-built covalent-cyclic cluster model and an appropriately modified MNDO quantum chemical scheme and density-functional theory.

**Key words:** boron-carbon nanotubes, planar boron carbide, semi empirical methods of investigation.