

Бифуллерены и бинанотрубы из диборидов

Л. А. Чернозатонский¹⁾

Институт биохимической физики РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 16 августа 2001 г.

Рассмотрены на примере диборидов магния и циркония структуры и энергетические характеристики нового класса нанотруб и фуллеренов из двояных слоев треугольной сетки атомов металла М и графитообразной сетки атомов бора. Показано, что из-за “коркообразной” формы свободного фрагмента MB_2 бислоя в отличие от известных углеродных однослойных нанотруб для битубелена из диборида зависимость энергии деформации от его диаметра D отклоняется от закона $1/D^2$, а оптимальной формой при одинаковом диаметре обладают битубелены, ось которых параллельна М-М связям. Такие битубелены должны быть металлическими в силу особенности зонной структуры бислоевого диборида.

PACS: 71.20.Cf

Два типа материалов в физике и химии твердого тела последнего десятилетия – высокотемпературные сверхпроводники и фуллеренные структуры – привлекают внимание своими удивительными эффектами и широким спектром возможных приложений. Открытия углеродных, BN и дихалькагенидных (Mo , W) S_2 нанотруб [1] и сверхпроводимости в MgB_2 при 39 К [2] привели к взрыву активности исследователей в этих областях. Как в первом, так и во втором случаях мы имеем дело со слоистыми структурами. В данном сообщении мы обращаем внимание на возможность существования нового класса бинарных нанотруб из диборидов – MB_2 (М – атом металла) битубеленов, которые, являясь металлами, могли бы обладать сверхпроводящими свойствами даже при достаточно высоких температурах.

Последние исследования структуры диборидов различных элементов показали (см., например, [3, 4]), что сверхпроводимость в MgB_2 обусловлена его близостью к границе решеточной нестабильности структуры, состоящей из двумерных слоев атомов бора, интеркалированных атомами металла. Среди подобных диборидов сверхпроводимость при $T_c = 5.5$ К была недавно обнаружена в ZrB_2 [5]. Поэтому этот материал мы выбрали в качестве второго примера битубелена, а в качестве первого – MgB_2 .

Битубелены. Ранее расчеты методами Хартри-Фока и функционала локальной электронной плотности [6] показали, что возможны стабильные тубулярные образования бора с треугольной структурой атомных связей, когда один атом В соединяется с шестью соседями. В рассматриваемых диборидных нанотрубках при расчете их оптимальной геометрии

было также предположено связывание каждого атома бора с шестью соседними, но так, чтобы их структура соответствовала двуслойной структуре объемного диборида MB_2 – графитообразному В-слою и слою из атомов металла треугольной структуры, когда атом М находится в центре борного гексагона [6]. Так же, как и углеродные нанотрубы [1], битубелены могут быть описаны в терминах двух числовых индексов развернутой двумерной гексагональной решетки: $\mathbf{V} = na_1 + ma_2$, где длина вектора \mathbf{V} равна периметру внешнего цилиндрического слоя из атомов бора. Их также можно разделить на три класса: $n = m$ – “кресельные”, $n \neq 0$, $m = 0$ – “зигзагные” и $n \neq m$ – хиральные.

В битубелене, как и в объемном материале MB_2 , стабилизация электродефицитного борного слоя происходит за счет прихода электронов от атомов металла М. Таким образом, между атомами М и В осуществляется промежуточная связь – частично ионная, как в гексагональном нитриде бора [7]. Степень ионной связи по Полингу, определяемая по формуле $f = 1 - \exp[-(x_a - x_b)^2/4]$, для MgB_2 оказывается равной 0.15, то есть меньшей, чем для BN (0.22), а для ZrB_2 – такой же (электроотрицательность $x_{Mg} = 1.2$, $x_B = 2$, $x_{Zr} = 1$) [8]. Эффекты атомной релаксации приводят к гофрированию BN цилиндрической поверхности, и такая нанотруба может рассматриваться как “двуслойная”, состоящая из равноименных заряженных коаксиальных цилиндров [9], что приводит к энергетически более выгодной конфигурации BN-нанотруб [10]. Однако в них “междолиндрическое” малое ($< 0.3 \text{ \AA}$) расстояние уменьшается с ростом диаметра BN трубы, тогда как в MB_2 битубеленах это расстояние приближается к значению объемного межслоевого параметра. Для MB_2 битубе-

¹⁾e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

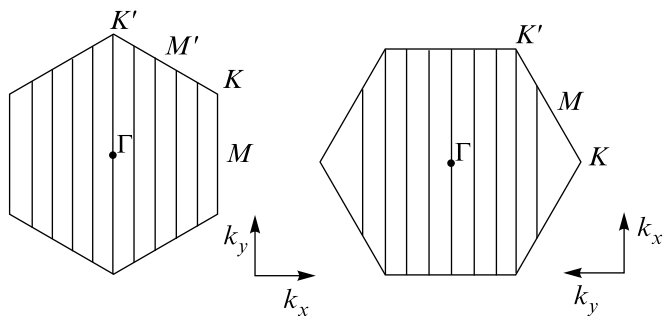


Рис.1. Битубелены MB_2 (вверху): “кресельного” типа (5, 5) – слева, “зигзаг” типа (6, 0) – справа. Внизу показаны разрешенные для этих тубеленов значения волнового вектора в зоне Бриллюэна гексагонального слоя MB_2 , рассеченной на n областей. Они включают: для (n, n) битубелена – направление (Г-К), а для $(n, 0)$ битубелена – направление (Г-М), вдоль которых уровень Ферми всегда пересекает σ и π ветви состояний бора (см. рис.2 и рисунки в [4]). Темные атомы – М, светлые – В

ленов также проявляется эффект энергетически выгодной их конфигурации. Это происходит потому, что гексагональный фрагмент MB_2 бислоя, в отличие от графитового слоя, имеет оптимальную форму “корки”, а не плоскости. Причем “корка” закручива-

ется преимущественно вокруг одной оси, параллельной М-М связям, как в (5,5) битубелене на рис.1, то есть принимает почти цилиндрическую форму. Поэтому более стабильны битубелены с подобной закруткой бислоя с внешней борной трубой “кресельного” типа (n, n) . Эти битубелены, тип которых назовем “кресельным”, имеют минимальную энергию деформации E_{strain} при определенном диаметре D_0 внешней трубы (в MgB_2 случае $D_0 \approx 19 \text{ \AA}$ для (11, 11) битубелена – см. таблицу), что их отличает от углеродных одностенных нанотруб (ОСНТ), для которых $E_{\text{strain}}(D) \sim 1/D^2$ [1]. Из таблицы также видно, что с ростом диаметра увеличивается расстояние между цилиндрами (n, n) битубелена, которое в пределе ($n \gg 1$) должно стремиться к известному для MgB_2 кристалла значению $c = 3.5 \text{ \AA}$. Так как фрагмент бислоя диборида циркония имеет оптимальный радиус закрутки, больший ($r \approx 22 \text{ \AA}$, см. таблицу), чем аналогичный по структуре бислою MgB_2 , то в этом случае минимальную энергию деформации будет иметь скорее всего (27, 0) битубелен с диаметром $D_0 \approx 45 \text{ \AA}$, а зависимость $E_{\text{strain}}(D)$ при $D < D_0$ будет ближе к зависимости $1/D^2$. Расчет оптимальной геометрии был проведен на фрагментах битубеленов одинаковой длины (11 элементарных ячеек для (n, n) битубеленов, и 13 – для $(n, 0)$ битубеленов) методом молекулярной механики MM^+ , применявшимся ранее, например, для вычисления полимерных фаз из углеродных ОСНТ [11]. Рассчитанный этим же методом фрагмент кристалла MgB_2 из 4 слоев дал близкие к эксперименту значения параметров элементарной ячейки: $a = 3.1 \text{ \AA}$, $c = 3.5 \text{ \AA}$ [2–4, 7]. Параметры битубеленов в таблице определены из геометрии центральной ячейки рассчитываемого фрагмента. Отметим, что расчет E_{strain} для углеродных нанотруб и фуллеренов тем же методом дает значения, близкие к рассчитанным методом псевдопотенциалов (для ОСНТ [12] и фуллеренов [13]).

Менее стабильны битубелены с внешней борной $(n, 0)$ трубой типа “зигзаг” (см. таблицу и рис.1). Эти битубелены “зигзаг” также имеют минимальную энергию деформации при определенном диаметре D_0 внешней трубы (например, для MgB_2 диаметр $D_0 \approx 20 \text{ \AA}$ у (20, 0) битубелена) что, по-видимому, тоже связано с “корковой” особенностью формы MB_2 бислоя. Таким образом, как и для VN нанотруб [10], в процессе синтеза MB_2 битубеленов следует ожидать преимущественного роста битубеленов “кресельного” типа.

Известно, что взаимодействие между атомами металла (М) и бора (В) относительно слабое [3, 7],

Характеристики битубеленов и бифуллеренов

MgB ₂						
	<i>n</i>	<i>E</i> _{strain} (eV)	<i>DM</i> (Å)	<i>DB</i> (Å)	<i>DB-DM</i> (Å)	
битубелен (<i>n, n</i>)	6	0.293	8.72	11.54	2.82	
	7	0.216	10.18	13.09	2.91	
	8	0.170	11.68	14.66	2.98	
	9	0.146	13.19	16.18	2.99	
	10	0.134	14.73	17.73	3.00	
	11	0.132	16.28	19.29	3.01	
	12	0.134	17.81	20.83	3.02	
	13	0.138	19.36	22.39	3.03	
	14	0.145	20.92	23.95	3.03	
	15	0.151	22.48	25.52	3.04	
	фрагмент слоя		0.127	17.80	21.00	3.20
битубелен (<i>n, 0</i>)	14	0.214	11.88	14.85	2.97	
	18	0.159	15.40	18.41	3.01	
	20	0.155	17.21	20.23	3.02	
	22	0.159	18.94	21.97	3.03	
	24	0.162	20.73	23.76	3.03	
ZrB ₂						
	<i>n</i>	<i>E</i> _{strain} (eV)	<i>DM</i> (Å)	<i>DB</i> (Å)	<i>DB-DM</i> (Å)	
битубелен (<i>n, n</i>)	7	0.341	10.27	12.98	2.71	
	8	0.260	12.37	15.3	2.93	
	9	0.206	14.04	16.99	2.95	
	10	0.165	15.62	18.62	3.00	
	11	0.135	17.19	20.21	3.02	
	12	0.113	18.77	21.81	3.04	
	13	0.095	20.37	23.43	3.06	
	14	0.084	21.96	25.04	3.08	
	15	0.075	23.59	26.70	3.11	
	фрагмент слоя		0.049	41.76	45.04	3.28
	Бифуллерены					
	<i>E</i> _{strain} (eV)	<i>DM</i> (Å)	<i>DB</i> (Å)	<i>DB-DM</i> (Å)		
Mg ₃₂ B ₆₂	1.456	7.5	10.3	2.8		
(MgB ₂) ₃₀ *	1.456					
(MgB ₂) ₃₀ **	1.410					
Mg ₉₂ B ₁₈₀	0.758	13.4	16.4	3		
(MgB ₂) ₉₀ *	0.743					
(MgB ₂) ₉₀ **	0.661					
Mg ₁₈₂ B ₃₆₀	0.545	18.5	21.4	3.1		
(MgB ₂) ₁₈₀ *	0.541					
(MgB ₂) ₁₈₀ **	0.491					
Mg ₂₉₀ B ₅₇₆	0.418	24.2	27.4	3.2		
(MgB ₂) ₂₈₈ *	0.415					
(MgB ₂) ₂₈₈ **	0.375					

Примечание. E_{strain} – энергия деформации на один атом, DM – диаметр внутренней оболочки из атомов металла, DB – диаметр внешней оболочки из атомов бора. Для фрагмента слоя ($M_{112}B_{215}$) приводятся наименьшие значения E_{strain} с дефицитом атомов бора, так как значения E_{strain} для стехиометрического состава MB_2 оказываются в несколько раз выше. * – бифуллерен с вакансиями в двух M гексагонах, ** – бифуллерен с вакансиями в двух M пентагонах, для них не приводятся значения DM и DB из-за их несферичности.

поэтому структуру MV_2 слоя можно рассматривать как две связанные подрешетки. Это проявляется и в зонной структуре электронного спектра диборидов: например, в MgB_2 и CaB_2 вблизи уровня Ферми, проходящего в $(\Gamma-M)$ и $(\Gamma-K)$ направлениях спектра, расположены ветви σ и π состояний бора [3,4] аналогично подобным ветвям в гипотетическом графитообразном слое бора [4], см. рис.2. Поэтому рассматриваемые нами диборидные нанотрубы – битубелены должны быть металлическими. Это следует из того факта, что при образовании нанотрубы из гексагонального слоя наложение периодических граничных условий на электронные волновые функции приводит к известному рассечению двумерной зоны Бриллюэна на линии разрешенных значений волнового вектора $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ для спектра нанотрубы [1], причем по крайней мере в одном сечении (по $(\Gamma-K)$ направлению для (n, n) битубелена и по $(\Gamma-M)$ линии для $(n, 0)$ битубелена, сравни схему рассеченных зон Бриллюэна на рис.1 и зонную структуру MV_2 на рис.2) – уровень Ферми пересекает соответствующие σ и π состояния бора в энергетическом спектре битубелена MV_2 .

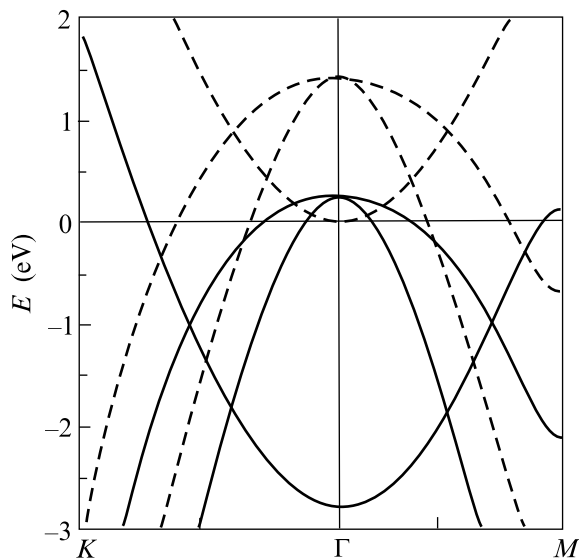


Рис.2. Энергетические зоны MgB_2 кристалла (жирные линии) [3, 4] и гексагонального B_2 слоя (штриховые линии) [4]. Уровень Ферми ($E = 0.00$ эВ) всегда пересекает показанные σ и π состояния бора. Видно, что интеркалирование металлом слоя бора приводит к подъему уровня Ферми без существенного изменения формы зон вблизи уровня Ферми

Так же как и в ОСНТ [1], битубелен может “закрываться” непрерывной MV_2 сеткой в виде половинки коаксиального полиэдра, см. рис.3. Необ-

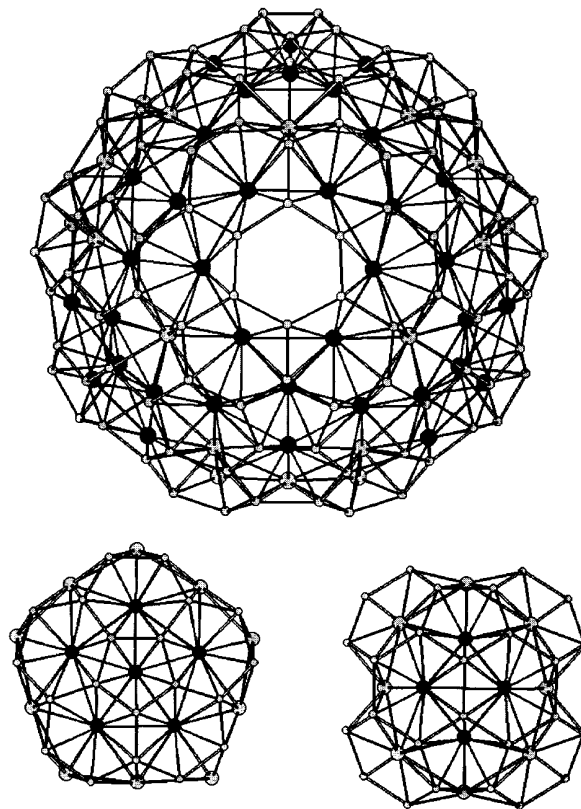


Рис.3. Верхушка $(9, 9)$ битубелена MgB_2 типа “зиг-заг” – половинка бифуллерена $(MgB_2)_{90}$ с шестью пентагональными дефектами. Пентагональный дефект (внизу слева) и дефект “четырёхугольник” (внизу справа). Атомы, образующие дефекты в Mg треугольной сетке, показаны черными кружками

ходимыми для такого закрытия битубелена дефекты в M и B оболочках могут быть следующие (рис.3): M -пентагон – B -пентагон, M -четырёхугольник – два разделенных одной связью B -пентагона. В половине стехиометрического MV_2 бифуллерена всегда должен присутствовать “стехиометрический” дефект – вакансия в M оболочке – гексагон или пентагон без центрального M атома (см. на верхушку $(9, 9)$ битубелена на рис.3).

Бифуллерены. Нами также проведено моделирование полиэдрических MV_2 структур. Для них характерно “двуслойное” строение из коаксиальных фуллеренов: “внешнего” – из атомов бора, и “внутреннего” – из атомов металла, см. рис.4. Интересно отметить, что число атомов геометрически заполненных оболочек N^G бифуллерена: $N^G(MV_2) = N_M^G + N_B = 3N_M^S + 2$, отличается на два атома металла от его стехиометрического состава $N(MV_2) = 3N_M^S$. Это происходит потому, что в геометрически заполненной треугольной сетке число атомов метал-

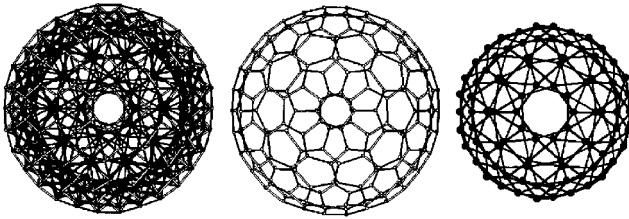


Рис.4. Бифуллерен $(\text{MgB}_2)_{90}$ симметрии S_{12} – слева, в центре “внешняя” оболочка – фуллерен V_{180} , справа “внутренняя” оболочка Mg_{90} – фуллерен Mg_{92} с двумя вакансиями атомов Mg в полной треугольной сетке

ла равно числу атомов в соответствующем гексагон-пентагональном M фуллерене – N_M^f , плюс число дополнительных M атомов, достраивающих M сетку фуллерена до полностью треугольной ($N_M^g = N_M^f + n_h + n_p = 2 + 0.5N_B/2$, n_h и n_p – число гексагонов и пентагонов в нем), тогда как число атомов бора в обычной для фуллеренов сетке должно быть равным: $N_B = 6n_h + 5n_p = 2N_M^g$. Этот факт проявляется в том, что при стехиометрическом составе MB_2 бифуллерена, содержащего два вакансионных дефекта в треугольной сетке “геометрического” фуллерена, энергия деформации меньше, чем для “геометрического” состава бифуллерена (см. таблицу). Таким образом, возможно образование изомеров MB_2 бифуллерена с различным расположением пар вакансий в металлической оболочке. Тот же расчетный MM+ метод был применен для нахождения оптимальных форм и энергий деформации характерных бифуллеренов. В таблице приведены бифуллерены $(\text{MgB}_2)_{30,90,180,288}$, половинки которых являются крышками для “кресельных” (n, n) битубеленов с соответствующими номерами $n = 5, 9, 12, 15$.

Так же как и другие слоистые материалы [1], дибориды могут образовывать и многослойные полиэдрические структуры – многослойные битубелены и “луковицы”. Как следует из значений битубеленных и бифуллеренных диаметров в таблице, для MgB_2 это могут быть, например, $(7, 7)@(11, 11)@(15, 15)$ битубелен или $(\text{MgB}_2)_{180} @ (\text{MgB}_2)_{288}$ бифуллерен.

Битубелены MB_2 привлекательны для физико-химических исследований и практических приложений, во-первых, их возможной высокотемпературной сверхпроводимостью. Во-вторых, повышением эффективности полевой эмиссии с их вершущек [14]: для ZrB_2 работа выхода 3.6 эВ [7] ниже 4.5 эВ для

графита, поэтому следует ожидать более низких рабочих напряжений для ZrB_2 битубеленных эммиторов. Приложения бифуллеренов из диборидов могут быть широки. Например, эти материалы могут обладать необычными оптическими свойствами, и их можно будет также использовать в качестве фотонных кристаллов [15]. Получать предлагаемые диборидные полиэдрические структуры можно будет скорее всего способами, известными для получения нанотруб и фуллеренов [1, 2].

Работа выполнена в рамках проектов Российского фонда фундаментальных исследований и Государственной научно-технической программы “Атомные кластеры и фуллерены”. Автор благодарен за обсуждение результатов Е. Г. Гальперн, И. В. Станкевичу и М. Менону, а также А. Р. Сабирову – за помощь в оформлении.

1. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
2. K. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001).
3. Н. И. Медведева, Ю. Е. Медведева, А. Л. Ивановский и др., *Письма в ЖЭТФ* **73**, 378 (2001).
4. J. B. Neaton and A. Perali, *cond-mat/0104098* (2001).
5. V. A. Gasparov, N. S. Sidorov, I. I. Zver'kova, and M. P. Kulakov, *Pis'ma v ZhETF* **73**, 601 (2001) (*cond-mat/0104323*(2001)).
6. I. Boustani, *Int. J. Quantum. Chem.* **52**, 1081 (1994), *Phys. Rev.* **B55**, 101 (1997).
7. Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, *Бориды*, М.: Наука, 1975; *Boron and refractory borides*, Ed. V. I. Matkovich, Springer, Berlin, 1977.
8. J. C. Phillips, *Rev. Mod. Phys.* **42**, 317 (1970).
9. X. Blasé, A. Rubio, S. D. Louie, and M. L. Cohen, *Europhys. Lett.* **28**, 335 (1994).
10. M. Menon and D. Srivastava, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 407 (1999).
11. L. A. Chernozatonskii, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 257 (1998).
12. D. H. Robertson, D. W. Brenner, and J. W. Minimire, *Phys. Rev.* **B45**, 12592 (1992).
13. J. Tersoff, *Phys. Rev.* **B37**, 6991 (1988).
14. L. A. Chernozatonskii, Yu. V. Gulyaev, Z. Ya. Kosakovskaya et al., *Chem. Phys. Lett.* **233**, 63 (1995).
15. B. Temelkuran, E. Ozbay, M. Sigalas et al., *Appl. Phys.* **A66**, 363 (1998).