

Квантово-химические расчеты пьезоэлектрических характеристик боронитридных и углеродных нанотрубок

© Н.Г. Лебедев, Л.А. Чернозатонский*

Волгоградский государственный университет,
400062 Волгоград, Россия

* Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
117334 Москва, Россия

E-mail: nikolay.lebedev@volsu.ru
chernob@sky.chph.ras.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 2 февраля 2006 г.)

Представлены результаты расчета пьезоэлектрических характеристик боронитридных и углеродных нанотрубок. Исследование электронной структуры нанотрубок осуществлялось квантово-химическим полужэмпирическим методом MNDO в рамках модели молекулярного кластера. Рассчитаны пьезоэлектрические характеристики (e_{zzz} , e_{xzz} , e_{xxx}) боронитридных нанотрубок двух структурных модификаций (n, n) ($n = 5, 6, \dots, 9$) и $(n, 0)$ ($n = 6, 7, \dots, 12$). Величины пьезоэлектрических констант e_{zzz} тубулярного нитрида бора по порядку величины совпадают с аналогичными характеристиками, полученными с помощью неэмпирических методов расчета. Рассчитаны пьезоэлектрические характеристики e_{xzz} углеродной нанотрубки (6, 6), легированной точечными дефектами замещения.

Работа выполнена в рамках Российской научной программы „Низкоразмерные квантовые структуры“ и Российской научно-технической программы „Актуальные направления в физике конденсированных сред“ (направление „Фуллерены и атомные кластеры“), а также поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 04-03-96501, 05-02-17443).

PACS: 77.65.Bn, 71.20.Tx, 61.46.Fg, 61.48.+c

1. Введение

Методы квантовой химии применяются для изучения физических свойств сегнето- и пьезоэлектрических материалов с конца 70-х—начала 80-х годов [1,2]. Кристаллохимическим аспектом теории сегнетоэлектричества и теории структурных фазовых переходов являлось вычисление коэффициентов, фигурирующих в модельных гамильтонианах соответствующих теорий, или вычисление потенциалов межатомных взаимодействий. В последние годы заметно активизировалось использование методов квантовой химии для расчета электронно-энергетических характеристик пьезо- и сегнетоэлектрических материалов [3–6]. В настоящей работе представлены результаты квантово-химического полужэмпирического исследования пьезоэлектрических свойств тубулярных структур нитрида бора и углерода [7–9].

Пьезоэлектрический эффект образцов нанобумаги, образованной углеродными нанотрубками (НТ), переплетенными между собой, был обнаружен в 1999 г. R. Vaughan [10–13]. Макроскопические пластинки из однослойных углеродных НТ (так называемая bucky-бумага) в физиологических растворах (например, в соленой воде) при низком напряжении вели себя аналогично „живым“ мышцам. В эксперименте bucky-бумагу получали вакуумной фильтрацией суспензии из НТ через полимерный фильтр. После промывания и сушки на фильтре осаждалась пластинка толщиной в несколько десятков микрон, состоящая из множества НТ и

легко отделяющаяся от фильтра без нарушения целостности.

Bucky-бумага (согласно данным электронной микроскопии) состоит из переплетенных случайным образом структур и напоминает спагетти. Каждая „макаронина“ — это пучок (из нескольких сотен НТ) диаметром в десятки нанометров и длиной несколько микрон. Механические свойства bucky-бумаги определялись степенью „спутанности“ НТ и силами Ван-дер-Ваальса в точках и линиях контакта. Модуль упругости bucky-бумаги (1–2 GPa) оказался гораздо ниже, чем для отдельной НТ; проводимость равна $500\text{--}1000 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (при комнатной температуре).

Авторы [10–13] создали несколько прототипов приборов, в которых нанотрубные листки служили электродами в электрохимической ячейке. Напряжение, прикладываемое к электродам, вызывало инжекцию в НТ электронного заряда, который компенсировался ионами электролита. При этом на поверхности раздела фаз НТ/электролит возникал двойной электрический слой. Принцип действия привода на базе НТ основан на квантово-химических и электростатических эффектах двойного электрического слоя, приводящих к изменениям размеров в ковалентно-связанных направлениях. При низкой плотности инжектируемого заряда квантово-механические эффекты вызывают напряжения, приводящие к растяжению (при инжекции электронов) или сжатию (при инжекции дырок). При высокой плотности инжектируемого заряда в любом случае возникает растяжение.

Авторы сконструировали биморфный привод, состоящий из двух полосок биску-бумаги, наклеенных на две стороны адгезионной ленты, и работающий в водном растворе NaCl. При приложении внешнего напряжения одна сторона электрохимически заряжалась положительно и притягивала отрицательные ионы Cl^- , другая заряжалась отрицательно и притягивала положительные ионы Na^+ . Обе стороны испытывали растяжение, но отрицательно заряженная сторона более сильное, и вся структура изгибалась. Это похоже на движение человеческой руки, управляемой мышцами. Явление оказалось обратимым: при изменении знака напряжения происходит изгиб в другую сторону. Привод представлял собой прямоугольник $20 \times 4 \text{ мм}$, состоящий из двух нанотрубных полосок толщиной $\sim 50 \mu\text{м}$ каждая; толщина пленки между ними $60 \mu\text{м}$. Напряжение в несколько вольт приводило к видимому смещению конца привода на несколько миллиметров [10–13].

Максимальная деформация нанобумаги оказалась равной 0.2%. Эта, казалось бы, небольшая величина на самом деле много больше, чем в современных электромеханических преобразователях (например, пьезоэлектрических). При этом приложенное напряжение мало (всего несколько вольт). Более того, приводы на базе НТ хорошо работают в физиологических растворах (соленая вода), что недоступно в случае традиционных приводов на основе проводящих полимеров. Следует подчеркнуть, что биску-бумага „работает“ лучше, чем даже „живые“ мышцы: при изометрическом сжатии бумаги возникает напряжение 0.75 МПа, а предел для мышц — 0.3 МПа. В отличие от металлов углеродные НТ не разрушаются от усталости, могут работать при довольно высоких температурах, а используемые для их работы напряжение и сила тока невелики [10–13].

Подобные эксперименты породили идею теоретического исследования пьезоэлектрических свойств нанотубулярных материалов, например, на основе нитрида бора и углерода. Впервые в мире оценки пьезоэлектрических характеристик НТ квантово-химическими полуэмпирическими методами сделаны нами в 1999 г. [14,15], но до сих пор в широкой печати отсутствуют экспериментальные результаты в этой области. Стимулом для появления настоящей работы послужили публикуемые в последнее время результаты теоретических расчетов пьезоэлектрических характеристик нанотубулярных структур [16–19]. Появилась возможность сравнивать численные результаты, полученные различными методами.

2. Метод расчета пьезоэлектрических характеристик

В работе исследовались пьезоэлектрические свойства НТ (n, n) ($n = 5, 6, \dots, 9$) и $(n, 0)$ ($n = 6, 7, \dots, 12$) на основе нитрида бора. Расчеты электронно-энергетических характеристик НТ проводились с использованием модели молекулярного кластера [20] в рамках

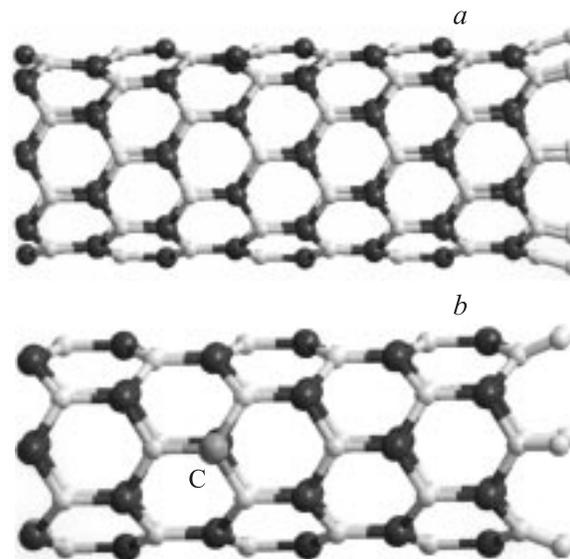


Рис. 1. Кластерные модели BN-НТ (8, 0) для расчета пьезоэлектрических характеристик (a) и BN-НТ (6, 0) с указанием положения атома замещения ($\text{N} \rightarrow \text{C}$) (b).

квантово-химической полуэмпирической расчетной схемы MNDO [21,22] (модифицированное пренебрежение двухатомным перекрыванием).

В качестве моделей тубулярного нитрида бора (BN-НТ) были выбраны молекулярные фрагменты, которые состояли из небольшого числа атомов. Каждый фрагмент НТ (n, n) или $(n, 0)$ содержал n гексагонов (шестиатомных колец) по периметру каждой трубки и несколько элементарных слоев (три или четыре в зависимости от диаметра трубки) вдоль оси (рис. 1, a). Расстояния между ближайшими атомами углерода (длины связей) принимались равными 1.44 Å (получены в результате предварительной оптимизации геометрии). Граничные связи выбранных фрагментов замыкались атомами водорода с одного конца трубки, другой конец НТ был свободен для того, чтобы снять вырождение дипольного момента выбранного кластера вдоль его оси симметрии.

Исследование пьезоэлектрических свойств нанотубулярных структур осуществлялось путем моделирования деформации НТ вдоль оси z (ось трубки). Элементарной деформацией при растяжении цилиндрического образца является удлинение [23]. Известно, что в кристаллических веществах при растяжении или сжатии в определенных направлениях возникает электрическая поляризация \mathbf{P} или электрическое поле напряженности \mathbf{E} (прямой пьезоэффект). Те же кристаллы, как правило, обладают и обратным пьезоэлектрическим эффектом, который проявляется в появлении деформации U кристалла под действием электрического поля. Пьезоэффекты наблюдаются только в кристаллах, не имеющих центра симметрии [24,25]. Наличие других элементов симметрии (оси, плоскости симметрии) может запре-

шать появление поляризации в некоторых направлениях или при деформациях.

Пьезоэлектрическими свойствами могут обладать не только кристаллы, но и текстуры, т.е. образования, содержащие частицы различной природы, упорядоченные по законам симметрии [26]. В простом случае текстуры, называемые пьезоэлектрическими, состоят из ориентированных монокристаллов, образующих поликристалл. Текстуры могут иметь любую (в том числе некристаллическую) симметрию.

Связь между механическими и электрическими переменными, как правило, носит линейный характер. Количественной характеристикой пьезоэффекта является совокупность пьезоэлектрических констант — коэффициентов пропорциональности в соотношениях между электрическими (\mathbf{E} и \mathbf{P}) и механическими величинами (тензорами механических напряжений σ и относительных деформаций U) [24–27]:

$$P_i = e_{ijk} U_{jk} \quad (1)$$

или

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}, \quad (2)$$

где e_{ijk} — пьезоэлектрическая константа, d_{ijk} — пьезоэлектрический модуль. Данные пьезоэлектрические величины связаны друг с другом, так что при описании пьезоэлектрических свойств кристалла можно ограничиться только величинами одного типа. Здесь и далее подразумевается суммирование по повторяющимся индексам.

Тензоры механических напряжений и относительных деформаций определяются известными формулами [24]

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial F}{\partial U_{ij}}, \quad (3)$$

$$U_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad (4)$$

где u_i — компоненты вектора деформаций, x_i — координаты некоторой точки изучаемого тела, F — свободная энергия системы, которая в квантово-химических расчетах, проводимых при температуре $T = 0$ К, совпадает с полной энергией системы.

При растяжении цилиндрического образца происходит не только его удлинение (возникновение деформации U_{zz}) в направлении приложенной силы, но и уменьшение в диаметре — сжатие образца (появление U_{xx} , U_{yy}) — в поперечных направлениях (для НТ в силу их симметрии $U_{xx} = U_{yy}$). Поперечная деформация при упругом растяжении или сжатии характеризуется коэффициентом Пуассона σ , равным отношению изменения размеров в поперечном направлении к их изменению в продольном направлении [24]:

$$U_{xx} = -\sigma U_{zz}, \quad (5)$$

где коэффициент Пуассона выражается через модуль всестороннего сжатия K и модуль сдвига μ

$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{3K - 2\mu}{3K + \mu}. \quad (6)$$

Поскольку величины K и μ всегда положительны, коэффициент Пуассона может меняться для различных веществ только в пределах от -1 (при $K = 0$) до 0.5 (при $\mu = 0$). Фактически коэффициент Пуассона меняется только в пределах от 0 до 0.5 . Для большинства твердых тел значения σ лежат между 0.25 и 0.35 [24–26].

При одностороннем сжатии НТ, боковые стороны которой закреплены так, чтобы ее поперечные размеры не могли меняться, внешние силы, производящие сжатие, приложены к ее основаниям и действуют вдоль ее длины, т.е. вдоль оси z [24]:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{E\sigma}{(1+\sigma)(1-2\sigma)} U_{zz},$$

$$\sigma_{zz} = \frac{E(1-\sigma)}{(1+\sigma)(1-2\sigma)} U_{zz}, \quad (7)$$

где E — модуль Юнга, который определяется из термодинамических соображений [24],

$$E = \frac{\partial^2 F}{\partial U_{zz}^2}. \quad (8)$$

В обратном пьезоэффекте количественной характеристикой является пьезомодуль d_{ijk} , который описывает деформации U , возникающие под действием электрического поля. Приравняв левые части уравнений (1) и (2), можно получить связь между коэффициентами e_{ijk} и d_{ijk} . Величину d_{zzz} в случае только деформации растяжения вдоль оси трубки можно рассчитать, зная коэффициент Пуассона σ , модуль Юнга E и пьезоэлектрическую константу e_{zzz} ,

$$d_{zzz} = e_{zzz} \frac{(1+\sigma)(1-2\sigma)}{E(1-\sigma)}. \quad (9)$$

Пьезоконстанту e_{zzz} можно найти из зависимости поляризации \mathbf{P} образца от его деформации U вдоль оси трубки.

Для расчета пьезоэлектрических характеристик было проведено моделирование растяжения НТ вдоль ее оси путем искусственного пошагового изменения длин и углов связей на определенную малую величину, зависящую от структурного типа и диаметра НТ. В результате была получена дискретная зависимость дипольного момента \mathbf{p} трубки от ее длины L . Как следует из анализа результатов квантово-химического расчета, при растяжении (сжатии) трубки вектор \mathbf{p} имеет направление вдоль оси НТ. Поэтому по расчетным значениям длины НТ при ее пошаговом удлинении был рассчитан тензор деформации U_{zz} , который представляет собой относительное удлинение $\Delta L/L_0$ НТ вдоль ее оси (L_0 — невозмущенная длина НТ).

Методом наименьших квадратов по расчетным точкам построена линейная функциональная зависимость дипольного момента от относительного удлинения НТ $p_z(U_{zz})$

$$p_z(U_{zz}) = a + bU_{zz}, \quad (10)$$

где a и b — коэффициенты, имеющие смысл величины дипольного момента в отсутствие деформации и тангенса угла наклона прямой к оси деформации. Как отмечалось выше, при растяжении (сжатии) трубки вектор \mathbf{p} имеет направление вдоль оси НТ, поэтому в формуле (10) использована именно z -компонента дипольного момента. Отнеся величину $p_z(U_{zz})$ к объему V нанотрубки, можно рассчитать функциональную зависимость поляризации $P_z(U_{zz})$ образца от деформации (качественно она будет иметь вид зависимости, показанной на рис. 2), а также пьезоэлектрическую константу e_{zzz} с помощью тангенса угла наклона прямой к оси U_{zz} как отношение

$$e_{zzz} = \frac{b}{V}. \quad (11)$$

В квантово-химических расчетах растяжения НТ образец имел степень свободы, позволяющую ему изменять диаметр трубки для достижения минимума энергии системы. Это позволило рассчитать коэффициент Пуассона по формуле (5) как отношение изменения длины и диаметра трубки.

Модуль Юнга E деформации растяжения углеродной НТ вычислялся путем построения кривой зависимости полной энергии системы от длины межатомной связи. Характерная зависимость потенциальной энергии от длины R связи В–N наглядно показана на рис. 3 на примере BN-НТ (7, 0). На графике в качестве точки отсчета (0 eV) взята полная энергия системы в минимуме кривой энергии, который соответствует равновесному

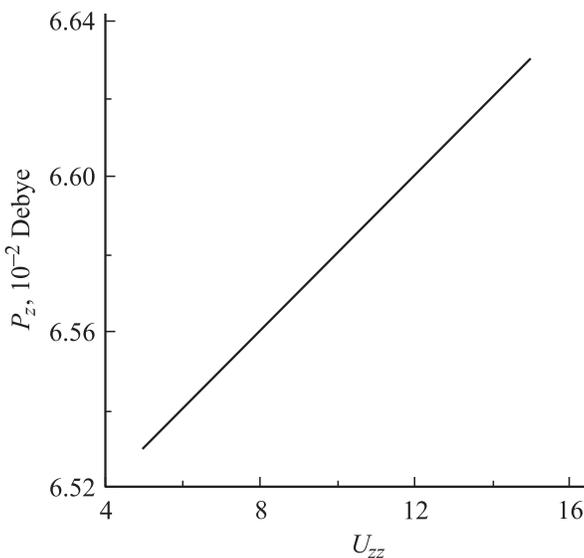


Рис. 2. Зависимость дипольного момента P_z BN-НТ (8, 8) от деформации U_{zz} .

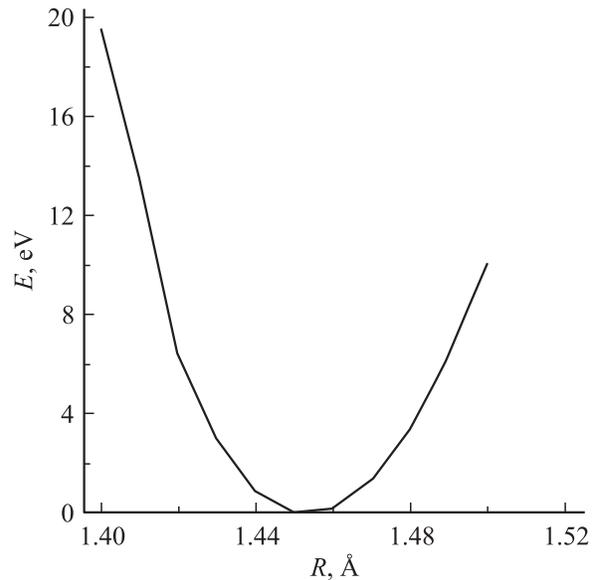


Рис. 3. Зависимость энергии BN-НТ (7, 0) от длины R межатомной связи В–N.

геометрическому состоянию боронитридной НТ. Затем в каждой точке R_i кривой вычислялся тензор деформации U_{zz} (относительное удлинение НТ) и проводился расчет второй производной по разностной схеме формулы (8)

$$E = \frac{F_{i+1} - 2F_i + F_{i-1}}{\Delta U_{zz}^2}, \quad (12)$$

где i — индекс, нумерующий расчетные точки на кривой энергии, ΔU_{zz} — шаг изменения относительного удлинения НТ. В качестве i -й выбиралась точка, соответствующая минимуму энергии (рис. 3).

3. Обсуждение результатов расчета

Результаты расчета пьезоэлектрических и упругих характеристик тубулярного нитрида бора описанным выше методом представлены в табл. 1. На рис. 2 приведена характерная зависимость поляризации трубки (8, 8) от деформации, по тангенсу угла наклона прямой которой определялась пьезоэлектрическая константа e_{zzz} .

Анализ результатов квантово-химических расчетов (табл. 1) показывает общую тенденцию увеличения пьезоэлектрических констант с увеличением диаметра BN-НТ (n, n), где $n = 5, \dots, 9$ (табл. 1). Что касается трубок типа „zigzag“ (табл. 1), то в них наблюдается противоположная картина. С увеличением диаметра трубки ($n, 0$) ($n = 6, \dots, 12$) происходит уменьшение величин пьезоэлектрических констант. Причем константы для BN-НТ ($n, 0$) оказались на порядок выше, чем для трубок (n, n). Последний факт можно объяснить структурными особенностями двух модификаций НТ, рассмотренных в настоящей работе. BN-НТ типа „zigzag“ характеризуются наличием связей В–N, направленных

Таблица 1. Пьезоэлектрические и упругие характеристики BN-НТ (n, n) и ($n, 0$)

| Нанотрубка | d , Å | E , GPa | σ | e_{zzz} , C/m ² | d_{zzz} , 10 ⁻⁹ C/Pa · m ² |
|------------|---------|-----------|----------|------------------------------|--|
| (5, 5) | 6.88 | 0.12 | 0.35 | 0.001 | 0.07 |
| (6, 6) | 8.25 | 0.15 | 0.34 | 0.004 | 0.16 |
| (7, 7) | 9.63 | 0.17 | 0.34 | 0.007 | 0.25 |
| (8, 8) | 11.0 | 0.20 | 0.34 | 0.010 | 0.33 |
| (9, 9) | 12.38 | 0.22 | 0.33 | 0.013 | 0.39 |
| (6, 0) | 4.68 | 0.71 | — | 0.90 | — |
| (7, 0) | 5.45 | 0.61 | — | 0.85 | — |
| (8, 0) | 6.23 | 0.54 | — | 0.82 | — |
| (9, 0) | 7.01 | 0.48 | — | 0.79 | — |
| (10, 0) | 7.79 | 0.44 | — | 0.62 | — |
| (11, 0) | 8.57 | 0.44 | — | 0.50 | — |
| (12, 0) | 9.35 | 1.63 | — | 0.45 | — |

вдоль оси трубки. Поэтому деформация растяжения трубки практически целиком определяется изменением длин продольных связей. В BN-НТ типа „arm-chair“ увеличение длины трубки связано с изменением как длин, так и углов связей, которые, видимо, играют доминирующую роль при малых деформациях растяжения и сглаживают эффекты поляризации системы в целом.

Отметим, что наши результаты по порядку величины совпадают с данными, полученными относительно недавно при аналогичных неэмпирических расчетах пьезоэлектрических констант НТ на основе нитрида бора [16–18].

Что касается упругих характеристик, то для них также наблюдается анизотропия свойств в зависимости от типа НТ. Так, модуль Юнга BN-НТ ($n, 0$) монотонно убывает до диаметра 7.8 Å (трубка (10, 0)), а затем наблюдается „насыщение“. Величина модуля E сравнима со значениями, известными из литературы [7,9]. Тенденцию монотонного роста модуля упругости проявляют BN-НТ типа „arm-chair“, изученные в настоящей работе, которые в среднем имеют больший диаметр, чем трубки типа „zigzag“. Относительно коэффициента Пуассона σ можно сказать, что он остается примерно постоянным для BN-НТ типа „arm-chair“. Эти результаты хорошо согласуются с многочисленными литературными данными по расчету упругих констант [7,9].

Помимо идеальных (бездефектных) НТ проведен также расчет пьезоэлектрических характеристик НТ, содержащих дефекты замещения, которые располагались в центре кластера, чтобы уменьшить влияние граничных условий (рис. 1, *b*). На примере НТ (6, 6) и (6, 0) были моделированы деформации растяжения со следующими вариантами дефектов: замещение одного атома азота атомом углерода и замещение одного атома бора атомом углерода.

Введение в структуру НТ дефектов замещения приводит к возникновению поперечной поляризации НТ.

Расчет пьезоэлектрических характеристик поперечного („примесного“) пьезоэффекта осуществлялся тем же методом, что и для продольного пьезоэффекта, т.е. путем построения зависимости дипольного момента от деформации растяжения, построения зависимости энергии НТ от деформации и расчета всех величин по формулам (5), (8)–(10). Это позволило рассчитать „поперечную“ пьезоконстанту e_{xzz} . Графики для вектора дипольного момента \mathbf{p} и энергии являются аналогичными показанным на рис. 2 и 3. Результаты расчета пьезоэлектрических характеристик НТ с дефектами замещения приведены в табл. 2.

Видно, что точечные дефекты замещения оказывают существенное влияние на пьезоэлектрические характеристики НТ. Анализ результатов расчета пьезоэлектрических констант для BN-НТ (6, 6) с дефектами замещения (табл. 2) показывает, что при замещении атомов азота, бора атомами углерода величины e_{xzz} оказываются больше e_{zzz} . Сравнивая результаты расчетов двух вариантов замещения, нетрудно заметить, что дефекты в различной степени изменяют пьезоэлектрические константы. Так, при замещении В → С пьезоэлектрическая константа больше, чем при замещении N → С.

Что касается BN-НТ типа „zigzag“, то величина пьезоконстанты e_{xzz} на порядок ниже, чем величина e_{zzz} . Здесь наблюдается обратная ситуация. Возникновению поперечной поляризации НТ способствует в большей степени изменение в процессе деформации углов связей, которые, как отмечалось выше, сглаживают поляризацию системы.

В то же время, как видно из табл. 2, трубки типа „arm-chair“ проявляют большую поперечную поляризацию, чем BN-НТ типа „zigzag“, что также подтверждает предположение об определяющей роли геометрической структуры НТ в формировании поляризации изучаемого образца. Поперечные деформации структуры НТ типа „arm-chair“ (поперечное сжатие, скручивание) должны индуцировать большую поляризацию, чем у зигзагооб-

Таблица 2. Пьезоэлектрические и упругие характеристики BN-НТ (6, 6) (варианты 1 и 2) и (6, 0) (варианты 3 и 4) с дефектами замещения (варианты 1, 3 — замещение N → С; 2, 4 — В → С) и углеродных нанотрубок (6, 6) с дефектами замещения (вариант 1 — С → N; 2 — 2C → 2N; 3 — С → В; 4 — 2C → 2B; 5 — С → N и С → В)

| Параметр | Вариант | | | | |
|------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| BN-НТ | | | | | |
| E , GPa | 0.15 | 0.15 | 0.26 | 0.28 | — |
| σ | 0.35 | 0.35 | — | — | — |
| e_{xzz} , C/m ² | 0.008 | 0.014 | 0.007 | 0.009 | — |
| C-НТ | | | | | |
| E , GPa | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| e_{xzz} , C/m ² | 0.053 | 0.069 | 0.013 | 0.038 | 0.012 |

разных НТ, что подтверждается неэмпирическими расчетами [16].

Поскольку описанные выше исследования показали возможность „примесного“ пьезоэффекта в НТ, интересно также изучить углеродные НТ с дефектами замещения, в качестве которых были выбраны атом бора и азота.

Анализ результатов расчета пьезоэлектрических характеристик для углеродной НТ (6,6) с дефектами замещения (табл. 2) показывает, что донорные (азот) либо акцепторные (бор) примеси создают возмущение электронной плотности в углеродных НТ и поляризуют систему. При замещении атомов углерода атомами азота, бора пьезоэлектрические константы оказываются различными, причем при замещении $C \rightarrow B$ поперечный пьезоэффект в углеродных НТ более существен, т.е. введение акцепторных (B) примесей увеличивает пьезоэлектрические константы углеродных НТ. Как следует из полученных данных, локальные релаксационные перестройки $C \rightarrow N$ невелики. При легировании НТ бором ближайшие к бору атомы C испытывают сдвиги вдоль линии связи, т.е. происходит смещение заряженных частиц, и, таким образом, возникает дипольный момент, который также позволил вычислить характеристики пьезоэффекта. Введение двух дефектов замещения $C \rightarrow N$ и $C \rightarrow B$ уменьшает пьезоконстанты, что может быть следствием компенсации дипольного момента, наводимого одним из дефектов, дипольным моментом, индуцированным другим дефектом в процессе деформации НТ. И наоборот, пьезоэлектрические характеристики увеличиваются при замещении $2C \rightarrow 2N$ или $2C \rightarrow 2B$ по сравнению с аналогичными дефектами, что является следствием сложения двух наведенных моментов, индуцированных указанными примесями.

Как следует из табл. 2, введение в трубку дефектов типа атомов замещения (как для C-, так и для BN-НТ) не приводит к существенным изменениям упругих характеристик НТ, т.е. малые концентрации примесей не влияют на упругость НТ.

Проведенные расчеты подтверждают, что при модифицировании структуры трубки также изменяются ее пьезоэлектрические характеристики. Это дает возможность расширить область применения таких веществ и лучше контролировать физические свойства НТ данного типа.

Исследования углеродных НТ на предмет выявления продольного пьезоэффекта не проводилось, поскольку, по нашему мнению, присутствие центра или других элементов симметрии (оси, плоскости симметрии) в НТ может запрещать появление поляризации в некоторых направлениях или при деформациях [23–27]. В этом случае в силу симметрии смещение частиц в НТ не приводит к появлению поляризованного состояния.

Наличием ненулевых поперечных пьезоконстант e_{xzz} можно объяснить полученный экспериментально R. Vaughan эффект [10–13]. Взаимодействие углеродных НТ между собой и с подложкой приводит к их

поперечной поляризации, вызванной какой-либо деформацией. Приложение внешнего электрического поля заставляет поляризованные углеродные атомы смещаться из положения равновесия в сторону поперечной поляризации, и происходит изгиб всей нанотубулярной бумаги.

4. Заключение

Сформулируем основные полученные результаты и выводы.

1) Разработан метод расчета пьезоэлектрических характеристик нанотубулярных структур. Метод компьютерного моделирования позволил выделить отклик системы на деформацию растяжения НТ и построить зависимости дипольного момента и полной энергии системы от продольной деформации НТ. По полученным функциям были рассчитаны основные пьезоэлектрические характеристики НТ (n, n) ($n = 5, 6, \dots, 9$) и $(n, 0)$ ($n = 6, 7, \dots, 12$) на основе нитрида бора.

2) Исследования BN-НТ (n, n) ($n = 5, \dots, 9$) показали, что с увеличением диаметра трубки происходит увеличение пьезоэлектрических констант, а в BN-НТ $(n, 0)$ ($n = 6, \dots, 12$), наоборот, наблюдается уменьшение характеристик пьезоэффекта. Величины для трубок типа „zigzag“ оказываются на порядок выше величин для трубок типа „arm-chair“. Это объясняется структурными особенностями таких систем, а именно ориентацией химических связей вдоль оси трубки. Пьезоэлектрические константы тубулярного нитрида бора сравнимы с величинами для других пьезоэлектрических материалов.

3) Квантово-химические расчеты показали, что введение дефектов замещения приводит к возникновению в НТ поперечного пьезоэффекта. Соответствующие характеристики для трубок типа „arm-chair“ больше, чем для НТ типа „zigzag“.

4) Наличием поперечного пьезоэлектрического эффекта может быть объяснена экспериментально наблюдаемая деформация углеродной нанобумаги при приложении внешнего электрического поля. Взаимодействие углеродных НТ между собой и с подложкой, а также наличие дефектов структуры НТ ведут к поляризации трубок за счет смещения атомов и перераспределения электрических зарядов на них. Внешнее электрическое поле еще сильнее поляризует пучок НТ, следствием чего является их деформация — сворачивание листа нанобумаги.

5) Рассчитанные полуэмпирическим методом величины пьезоэлектрических констант для набора НТ из нитрида бора по порядку величины совпадают с результатами аналогичных расчетов, проведенных неэмпирическими методами. Это свидетельствует об адекватности применения полуэмпирических методов расчета электронного строения для исследования пьезоэлектрических характеристик нанотубулярных структур.

6) Пьезоэлектрические константы тубулярного нитрида бора сравнимы с величинами для других пьезо-

электрических материалов. Например, константы e_{zzz} для кристаллов типа вюрцита AlN и ZnO равны 1,5 и 0,89 C/m² соответственно, для PbTiO₃ — 3,23 C/m², а для поливинилиденфторида — 0,12 C/m² [17,27].

Авторы выражают горячую благодарность А.О. Литинскому (Волгоградский государственный технический университет) и М.Б. Белоненко (Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет) за продуктивное обсуждение результатов данной работы и ценные советы.

Список литературы

- [1] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1983). 240 с.
- [2] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. Мир, М. (1983). Т. 1. 381 с.
- [3] Н.Г. Лебедев, М.Б. Белоненко. Вестн. ВолГУ 2, 79 (1997).
- [4] М.Б. Белоненко, Н.Г. Лебедев, В.В. Немеш. Хим. физика **17**, 131 (1998).
- [5] М.Б. Белоненко, Н.Г. Лебедев, В.В. Немеш. ЖСХ **41**, 468 (2000).
- [6] А.А. Левин, С.П. Долин, В.Л. Лебедев, Т.Ю. Михайлова. Хим. физика **19**, 78 (2000).
- [7] R. Saito, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Physical properties of carbon nanotubes. Imperial College Press (1999). 251 p.
- [8] А.Л. Ивановский, Г.П. Швейкин. Квантовая химия в материаловедении. Бор, его сплавы и соединения. УрОРАН, Екатеринбург (1997). 400 с.
- [9] П. Харрис. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. Техносфера, М. (2003). 336 с.
- [10] R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A.G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz. Science **284**, 1340 (1999).
- [11] B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Paillet, C. Journet, P. Bernier, Ph. Poulin. Science **290**, 1331 (2000).
- [12] R.H. Baughman. Science **290**, 1310 (2000).
- [13] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer. Science **297**, 787 (2002).
- [14] Т.П. Жирина, Н.Г. Лебедев. Всерос. молодеж. науч. конф. по физике полупроводников и полупроводниковой оптико- и наноэлектронике. Тез. докл. СПб (1999). С. 142.
- [15] N.G. Lebedev, I.V. Zaporotskova, L.A. Chernozatonskii. Abstracts of invited lectures and contributed papers „Fullerenes and Atomic Clusters“. St. Petersburg, Russia (2001). P. 324.
- [16] E.J. Mele, P. Kral. Phys. Rev. Lett. **88**, 056 803 (2002).
- [17] S.M. Nakhmanson, A. Calzolari, V. Meunier, J. Bernhole, M.B. Nardelli. Phys. Rev. B **67**, 235 406 (2003).
- [18] N. Sai, E.J. Mele. Phys. Rev. B. **68**, 241 405 (2003).
- [19] P.J. Michalski, N. Sai, E.J. Mele. Phys. Rev. Lett. **95**, 116 803 (2005).
- [20] Р.А. Эварестов. Квантово-химические методы в теории твердого тела. Изд-во ЛГУ, Л. (1982). 280 с.
- [21] M.J.S. Dewar, W. Thiel. J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977).
- [22] Н.Ф. Степанов. Квантовая механика и квантовая химия. Мир, М. (2001). 519 с.
- [23] П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов. Физика твердого тела. Высш. шк., М. (2000). 494 с.
- [24] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Т. VII. Теория упругости. Наука, М. (1987). 248 с.
- [25] М.П. Шаскольская. Кристаллография. Высш. шк., М. (1976). 391 с.
- [26] И.С. Желудев. Симметрия и ее приложения. Атомиздат, М. (1976). 288 с.
- [27] Л.П. Хорошун, Б.П. Маслов, П.В. Лещенко. Прогнозирование эффективных свойств пьезоактивных композитных материалов. Наук. думка, Киев (1989). 208 с.