

## Транспортные свойства вакансий в бороуглеродных $BC_3$ нанотрубках

И.В. Запороцкова, С.В. Борознин, Е.В. Борознина,  
Д.И. Поликарпов, А.А. Крутояров

Волгоградский государственный университет  
400062, Российская Федерация, г. Волгоград  
Университетский пр., 100

В статье представлены результаты компьютерного моделирования процессов ионной проводимости бороуглеродных нанотрубок  $(6,0) BC_n$  типа, где  $n = 3$ . Рассматриваются два вида относительного позиционирования бора и углерода. Расчеты выполнены с использованием метода MNDO и модели молекулярного кластера. Были исследованы феномены ионной проводимости на площади поверхности нанотрубок ( $V$ -дефектов) и процесс миграции вакансий; исследован процесс Рельефного образования дефектов вакансий. Найдены наиболее вероятные пути и определены основные электронно-энергетические характеристики процессов миграции дефекта. То есть в установленном процессе передачи дефект представляет собой скачки ионов углерода или бора между стабильными состояниями на поверхности нанотрубки.

*Ключевые слова:* бороуглеродные нанотрубки, вакансии,  $V$ -дефекты, транспортные свойства, ионная проводимость, энергия активации, миграции вакансий, полуэмпирические методы исследования.

### Введение

В настоящее время в батареях и аккумуляторах используются жидкие проводники, к недостаткам которых относятся малое время жизни, недостаточная энергоемкость и возможность утечки раствора электролита из аккумулятора [1]. Совершенствование элементов питания возможно при использовании структур с ионной проводимостью, которые могут выступать в них в качестве электролитов и электродов одновременно.

Тем не менее одной из главных трудностей при реализации ионного механизма проводимости является то, что размер иона зачастую сравним с расстояниями между узлами кристаллической решетки, поэтому транспорт заряженных ионов, аналогичный механизму электронной проводимости в металлах, в кристаллических структурах практически не встречается. В связи с этим для создания класса твердотельных структур с ионной проводимостью требуются новые материалы, свойства проводимости которых можно было бы изменять, используя тот или иной механизм его модификации. Исследования последних лет показали, что таким материалом, обладающим уникальными свойствами и проводящими характеристиками, зависящими

от способов и особенностей модифицирования, являются углеродные нанотрубки (УНТ).

В [2] представлены результаты исследования механизма ионной проводимости в однослойных УНТ, обладающих цилиндрической симметрией. Однако углерод – не единственный элемент, способный формировать нанотубулярные формы. В работах [3; 4] делается теоретическое предсказание и описывается процесс получения нанотруб из карбида бора. Авторы делают вывод, что поскольку соотношение атомов бора и углерода в них  $1:3$ , то это свидетельствует об образовании тубулярной формы бороуглеродных нанотрубок (БУНТ) вида  $BC_n$ , где  $n = 3$ . Поэтому целью нашей работы является исследование электронно-энергетического строения бороуглеродных нанотрубок  $BC_3$  и изучение ионной проводимости в них по аналогии с углеродными нанотрубками. В данной работе представлены результаты компьютерного моделирования процесса ионной проводимости в двух типах  $BC_3$  нанотрубок  $(6,0)$  методом MNDO [5] с использованием модели молекулярного кластера.

### 1. Электронная структура $BC_3$ нанотрубок с вакансиями

Ранее [6] были выполнены исследования геометрического и электронно-энергетического

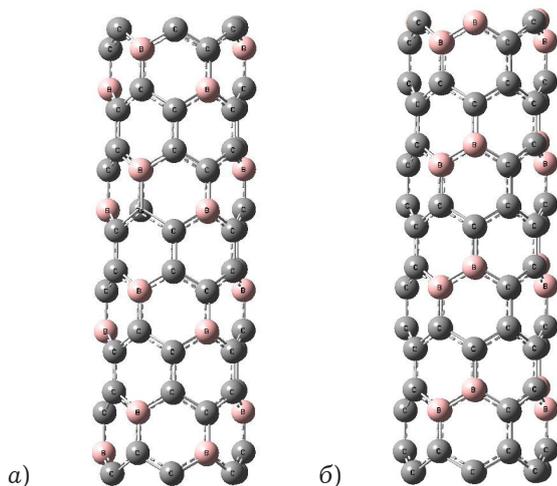


Рис. 1. Расширенная элементарная ячейка  $BC_3$  нанотрубок (6,0): а) тип А взаимной ориентации атомов С и В; б) тип В взаимной ориентации атомов С и В

строения монослоев квазипланарного гексагонального карбида бора, структурные состояния которого реализованы в двух модификациях типов А и В, и бороуглеродных  $BC_3$  нанотрубок малого диаметра (3–10 Å), полученных из соответствующих слоев путем их скручивания. Расширенные элементарные ячейки (РЭЯ) БУНТ (6,0) типов А и В представлены на рис. 1. Расчеты проводились с использованием полуэмпирического метода MNDO в рамках модели ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера ИВ-КЦК [7] и неэмпирического метода DFT [8]. В результате проведенных исследований было установлено, что данные структуры стабильны и длины связи между атомами в них составляют 1,4 Å. Были вычислены энергии деформации  $E_{def}$  как разность удельных энергий квазипланарного карбида бора и соответствующей нанотрубки. Вид зависимости энергии деформации от диаметра тубулена свидетельствует о том, что механизм образования нанотрубок из плоскости путем скручивания для карбида бора  $BC_3$  обоих типов весьма вероятен, так как значения энергии деформации с увеличением диаметра понижаются (рис. 2). Для нанотрубок типа А наиболее вероятными являются  $(n,0)$ -тубулены, где  $n = 6, 8$  и 10. Анализ ширины запрещенной зоны изученных нанотрубок позволил отнести их к классу узкощелевых полупроводников, причем характер проводимости БУНТ выбранных типов не зависит от их диаметра. Это постоянство проводящих свойств может быть весьма полезно при использовании бороуглеродных нанотрубок, в том числе в области наноэлектроники.

Нами было проведено исследование электронной структуры (6,0)  $BC_3$  нанотрубок типов

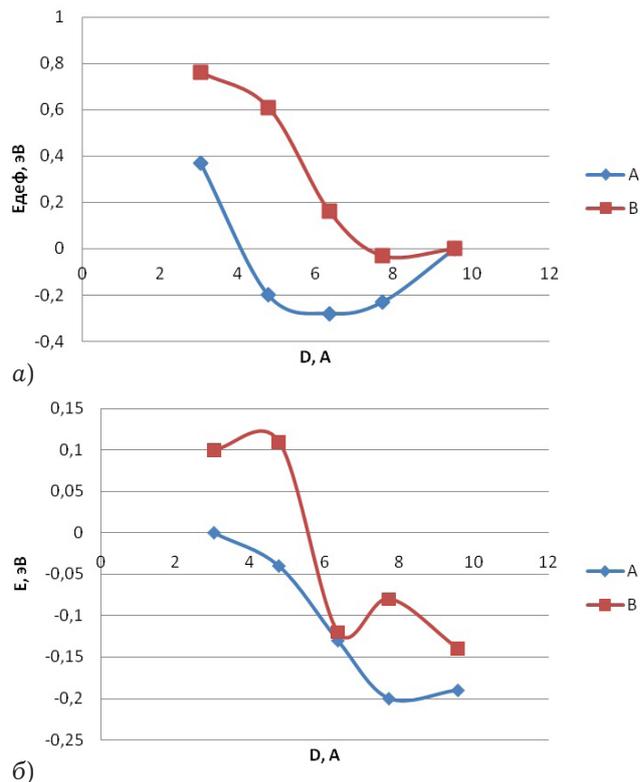


Рис. 2. Зависимость энергии деформации  $E_{def}$  от диаметра  $d$   $BC_3$ -тубуленов  $(n,0)$  типа А и В, рассчитанная методом: а) MNDO; б) DFT

А и В (рис. 1), содержащих вакансию (V-дефект), с использованием метода MNDO в рамках модели молекулярного кластера. Для расчетов были выбраны кластеры в форме РЭЯ, состоящей из четырех слоев. По окружности система геометрически замкнута. Расстояния между ближайшими атомами принимались равными 1,4 Å. Использование модели молекулярного кластера обусловлено локальностью рассматриваемого процесса. V-дефект располагался в середине кластера, чтобы исключить влияние граничных эффектов. Рассматривалось два типа дефекта: 1)  $V_B$  дефект, когда из структуры удаляется атом бора; 2)  $V_C$  дефект, когда из структуры удаляется атом углерода.

Интерес представляет не только наличие вакансии на поверхности слоя, но и сам процесс ее образования. Для моделирования этого процесса поверхностный атом углерода или бора отдалялся от поверхности нанотрубки с шагом 0,1 Å до момента его отрыва. Оптимизировались только геометрические параметры атомов, находящихся вблизи дефекта. Атомы ближайшего окружения вакансии обладали тремя степенями свободы, позволяющими им смещаться из положений равновесия в процессе моделирования. Геометрический анализ структуры дефекта и

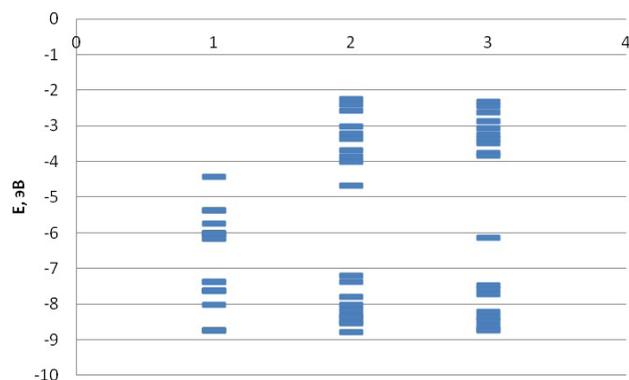


Рис. 3. Одноэлектронные энергетические спектры (6,0)  $BC_3$  нанотрубки типа А: 1 – структура без дефекта; 2 – структура с  $V_C$  дефектом; 3 – структура с  $V_B$  дефектом

его ближайшего окружения показал, что атомы поверхности не смещаются из своих постоянных положений в направлении локализации вакансии.

Результаты расчетов основных электронно-энергетических характеристик выбранных бороуглеродных нанотрубок представлены в таблице ниже. Энергия формирования дефекта была рассчитана по формуле

$$E_d = E_{BC_3} - (E_{def} + E_x), \quad (1)$$

где  $E_{BC_3}$  – энергия идеальной БУНТ;  $E_{def}$  – энергия структуры с вакансией;  $E_x$  – энергия атома углерода или бора соответственно. Было установлено, что в  $BC_3$  нанотрубках типа А образование V-дефектов путем отрыва атомов бора или углерода возможно, о чем свидетельствуют отрицательные значения величины энергии активации. Положительные энергии активации, полученные при проведении расчетов для нанотруб типа В, показывают, что процесс образования дефектов на поверхности данного вида нанотрубуленов маловероятен. Возможно, это обусловлено меньшей стабильностью  $BC_3$  нанотрубок типа В по сравнению с БУНТ типа А [8]. Поэтому далее будем рассматривать только бороуглеродные нанотрубки типа А.

Анализ электронно-энергетического строения тубуленов с вакансиями и бездефектных тубуленов позволил установить следующее. Введение  $V_B$  и  $V_C$  дефектов в нанотрубку типа А приводит к изменению положения верхней заполненной и нижней вакантной орбиталей. При этом в обоих случаях происходит значительное увеличение ширины запрещенной зоны по сравнению со значением  $\Delta E_g = 1,21$  эВ бездефектной бороуглеродной нанотрубки (6,0) (необходимо отметить, что завышенные значения ширины запрещенной щели обусловлены использованием модели

молекулярного кластера, которую удобно и целесообразно применять для исследования локальных процессов, к которым может быть отнесен процесс образования одиночного дефекта). Построенные одноэлектронные энергетические спектры (рис. 3) демонстрируют различия между нанотрубками с дефектами  $V_B$  и  $V_C$  и бездефектной нанотрубкой.

## 2. Транспортные свойства вакансий

Исследованы энергетические характеристики процессов перемещения (миграции) дефекта на поверхности бороуглеродных нанотрубок. Рассмотрены два типа перемещения по двум химически неэквивалентным связям. Их неэквивалентность обусловлена особенностями структуры трубки (речь идет об особенностях излома поверхности). Химические связи ближайших атомов могут быть разделены на две группы (обозначим их I и II): I – когда одна связь лежит на изломе граней нанотрубки, а две другие (II) – симметрично по разные стороны от излома. Передача вакансии по описанным типам химических связей моделировались пошаговым приближением соседнего атома углерода (или бора) к месту локализации вакансии вдоль виртуальной C-V или B-V-связи. Таким образом, атом поверхности нанотрубки имел две степени свободы, позволяющие ему двигаться в пределах поверхности и свободно отклоняться от нее. Геометрические параметры двух других ближайших к вакансии атомов С и В полностью оптимизировались в процессе вычислений. Поэтому казалось, что вакансия перемещается в направлении, обратном движению мигрирующего атома.

Последовательное приближение позволило построить профили поверхности потенциальной энергии процесса переноса вакансии и рассчитать энергию активации ( $E_a$ ) процесса. Анализ профилей (рис. 4) показывает, что кривые качественно подобны: существуют два минимума энергии, соответствующие стационарному положению вакансии на поверхности трубки, и между ними – энергетический барьер, высота которого при миграции по пути I составляет 2,38 эВ, а по пути II – 3,44 эВ. Этот барьер отождествляется с энергией активации дефекта. Выполнено сравнение энергий активации для бороуглеродных и углеродных нанотрубок (6,0). Оказалось, что энергия активации дефекта для БУНТ вида  $BC_3$  на 1 эВ меньше, чем для УНТ [2] для обоих путей миграции. Это означа-

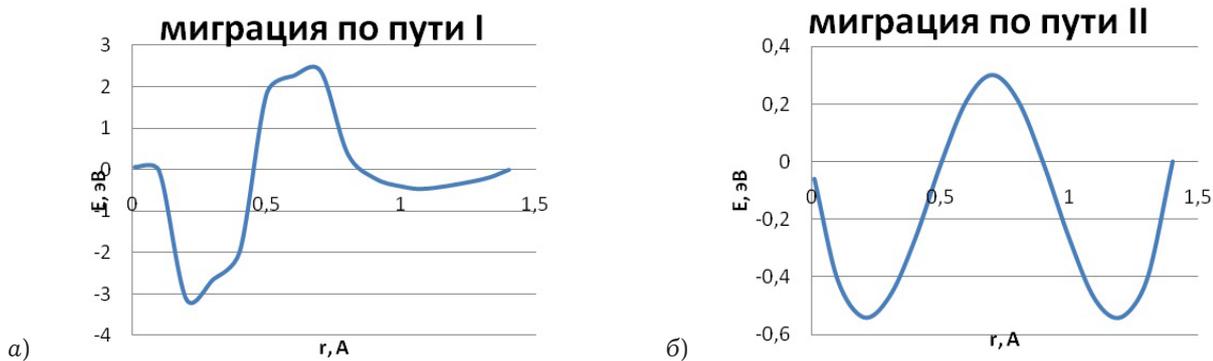


Рис. 4. Профили потенциальной энергии процессов переноса дефектов (вакансий) из одного узла кристаллической решетки в другой для  $VC_3$  нанотрубок (6,0) типа А: а) путь I переноса дефекта; б) путь II переноса дефекта

ет, что реализация механизма ионной проводимости в  $VC_3$  нанотрубках с энергетической точки зрения более выгодна по сравнению с углеродными нанотрубками, что также весьма полезно при дальнейшем использовании БУНТ в качестве элементов наноэлектроники с прогнозируемой проводимостью.

### 3. Ионная проводимость нанотрубок

Анализ электронного состояния тубулярных бороуглеродных систем с вакансиями обнаружил факт локального перераспределение электронной плотности, когда атомы ближайшего окружения вакансии оказываются заряженными. Поэтому движение дефекта фактически можно представить как перемещение иона. Следовательно, вычисленные величины энергий активации позволяют исследовать температурную зависимость ионной прыжковой проводимости в приближении жесткой решетки по хорошо известной формуле [9]

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

где  $k$  – константа Больцмана;  $T$  – температура.

Следует заметить, что эта формула применима для низких температур  $kT \ll E_a$ , когда можно пренебречь температурной зависимостью величины  $E_a$ .

На рис. 5 представлены зависимости относительной ионной проводимости  $\sigma(T)/\sigma(300)$  как функции температуры. Анализ кривых показал, что для (6,0) бороуглеродных нанотрубок типа А наблюдается достаточно существенное различие в поведении проводимости для двух различных вариантов переноса вакансии. Анализ геометрии процесса перемещения обнаружил, что для варианта миграции по пути I наблюдается образование топологического дефекта – пентагона. В то время пока один ион движется к поло-

### Зависимость ионной проводимости от температуры

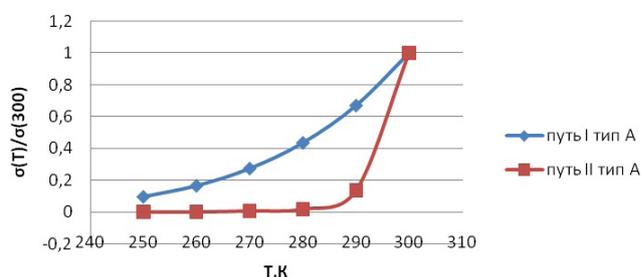


Рис. 5. Ионная проводимость (6,0)  $VC_3$  нанотрубок как функция температуры

жению вакансии, два других могут образовать химическую связь. Структурная перестройка поверхности ведет к изменению межатомных взаимодействий. Это отражается на энергиях активации и проводимости нанотрубки. Пентагоны деформируют поверхность, и трубка оказывается искаженной. Аналогичная ситуация наблюдалась и для углеродных нанотрубок [2], для которых подобная зависимость находилась в хорошем согласии с экспериментальными данными, показавшими, что деформация УНТ вызывает существенное (в 1,5 раза) изменение их проводимости [10]. В реальных кристаллах ионная проводимость реализуется благодаря прыжкам ионов вдоль всех типов межатомных связей, поэтому для расчета ионной проводимости необходимо осуществлять статистическое усреднение энергий активации.

### Заключение

Исследован механизм образования вакансии в бороуглеродных  $VC_3$  нанотрубках (6,0) типов А и В, различающихся взаимным расположением атомов бора и углерода. Анализ значений энергий активации установил, что образование дефекта на поверхности БУНТ типа В энергетически невыгодно и, очевидно, может привести к

разрушению тубулярной структуры. Выяснено, что введение V-дефекта (вакансии) в структуру бороуглеродных нанотрубок приводит к увеличению ширины запрещенной зоны дефектных нанотрубок. То есть введение дефекта дает возможность целенаправленно изменять физические свойства материалов.

Процесс переноса дефекта реализуется вдоль различных связей и фактически представляет собой прыжки ионов углерода или бора между

стабильными состояниями на поверхности трубки. Рассчитанные энергии активации позволяют выявить температурную зависимость ионной проводимости бороуглеродных нанотрубок. Значения энергии активации  $BC_3$  нанотрубок меньше, чем для углеродных тубуленов. Это позволяет сделать вывод, что реализация ионной проводимости в бороуглеродных нанотрубках более вероятна, чем в углеродных тубуленах.

#### Таблица

Энергетические характеристики нанотрубок с вакансиями

Тип трубки	Тип А с $V_C$ -дефектом	Тип А с $V_B$ -дефектом	Тип В с $V_C$ -дефектом	Тип В с $V_B$ -дефектом	Бездефектная нанотрубка, тип А	Бездефектная нанотрубка, тип В
$E_{ВЗМО}$ , эВ	-7,21	-6,15	-8,03	-6,23	-7,37	-6,09
$E_{НВМО}$ , эВ	-4,67	-3,84	-4,73	-4,52	-6,16	-6,02
$E_d$ , эВ	-0,83	-3,43	5,97	10,72	-	-
$\Delta E_g$ , эВ	2,54	2,31	3,3	1,71	1,21	0,07

### Список литературы

1. Padma Kumar P., Yashonath S. Ionic conduction in the solid state // J. Chem. Sci. 2006. Vol. 118. № 1. P. 135–154.
2. Запороцкова И.В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства: монография. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. 490 с.
3. Formation and electronic properties of  $BC_3$  single wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes / G.G. Fuentes [et al.] // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. P. 245403.
4. Electronic properties of tubule forms of hexagonal  $BC_3$  / Y. Miyamoto [et al.] // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. P. 18360–18366.
5. Dewar M.J.S., Thiel W. A semiempirical model for the two-center repulsion integrals in the NDDO approximation // Theoret. Chem. Acta. 1977. V. 46. P. 89–104.
6. Электронное строение и характеристики некоторых видов борсодержащих нанотрубок / И.В. Запороцкова [и др.] // Вестник ВолГУ. Серия 10: Инновационная деятельность. 2012.
7. Литинский А.О., Лебедев Н.Г., Запороцкова И.В. Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера в MNDO-расчетах межмолекулярных взаимодействий в гетерогенных системах // Журнал физической химии. 1995. Т. 69. № 1. С. 189.
8. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. М.: Солон-Пресс, 2011. 224 с.
9. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. М.: Высшая школа, 2000. 494 с.
10. Ивановский А.Л. Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. Екатеринбург: УрОРАН, 1999. 176 с.

## Vacancy transport properties in boron-carbon $BC_3$ nanotubes

*I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, E.V. Boroznina, D.I. Polikarpov, A.A. Krutoyarov*

In this article results of computer modeling of processes of ionic conductivity of boron-carbon nanotubes (6,0) of  $BC_n$  type, where  $n = 3$ , are presented. Two types of a relative positioning of boron and carbon atoms are considered. The research was performed using the MNDO method within the framework of a molecular cluster model. For investigation of ionic conductivity process the vacancy formation has been modeled. Energetic and electronic characteristics of these processes have been carried out. The vacancy migration process has been modeled. The conductivity coefficient dependence of temperature has been found.

**Keywords:** boron-carbon nanotubes, vacancy, V-defect, transport properties, ionic conductivity, activation energy, vacancy migration, semi-empirical methods of investigation.