
ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК: 539.2:530.145

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ BC_3 НАНОТРУБ

Запороцкова Ирина Владимировна, доктор физико-математических наук
Первалова Евгения Викторовна, старший преподаватель
Борознин Сергей Владимирович, ассистент
Поликарпов Дмитрий Игоревич, аспирант

Волгоградский государственный университет
400062, Россия, г. Волгоград, проспект Университетский, 100
E-mail: sefm@volsu.ru, extrajenya@bk.ru, sboroznin@mail.ru

Исследование процесса ионной проводимости и структур, в которых он может быть реализован, крайне необходимо для совершенствования современных элементов питания. Переход к новому типу материалов позволит избавиться от большинства существенных недостатков, таких как малое время жизни, недостаточная энергоемкость и возможность утечки раствора электролита из аккумулятора.

В данной статье представлены результаты исследования процессов ионной проводимости бороуглеродных $(6,0)$ нанотруб типа BC_n , где $n=3$. Рассматривались два типа взаимного расположения атомов бора и углерода в нанотрубке. Все расчеты проводились с использованием метода MNDO и модели молекулярного кластера. Для исследования процесса ионной проводимости на поверхности тубулена моделировалось образование дефекта в виде вакансии (V -дефект). Определены основные электронно-энергетические характеристики процесса образования вакансии. Установлено, что наиболее вероятен способ образования дефекта на поверхности нанотрубок типа A , поэтому дальнейшие исследования были проведены именно на данном типе BC_3 нанотрубуленов. Смоделирован процесс миграции V -дефекта по поверхности тубулена и определены наиболее вероятные пути миграции. Определена зависимость коэффициента проводимости от температуры.

Ключевые слова: бороуглеродная нанотрубка, вакансия, проводимость, коэффициент проводимости, энергия активации, дефект, полумпирические методы исследования.

STUDY OF IONIC CONDUCTION OF BC_3 NANOTUBES

Zaporotskova Irina V., D.Sc. (Physics and Mathematics)
Boroznin Sergey V., Senior Lecturer
Perevalova Evgeniya V., Assistant
Polikarpov Dmitri I., post-graduate student

Volgograd State University
100 Universitetsky av., Volgograd, 400062, Russia
E-mail: sefm@volsu.ru, sboroznin@mail.ru, extrajenya@bk.ru

The study of ionic conduction and structures in which it can be realized is very important for the development of modern batteries. Using of new materials will enable to get rid of such deficiencies as little time of life, small energy and possibility of electrolytic solution leak from battery.

In this paper we present the results of study of ionic conduction process of boron and carbon (6,0) nanotubes of type BC_n , $n=3$. Two types of relative position of boron and carbon atoms in nanotube are considered. The research was performed using the MNDO method within the framework of molecular cluster model. For the study of ionic conduction process the vacancy formation has been modeled. Energetic and electronic characteristics of these processes are defined. It has been proved that the method of defect formation on the surface of A nanotubes is the most probable. So our further researches have been carried out only for BC_3 nanotubes. The vacancy migration process has been modeled. The dependence of conduction coefficient on temperature is determined.

Keywords: *Boron-carbon nanotubes, Vacancy, Conduction, Coefficient of conduction, Activation energy, Defect, Semiempirical methods of research.*

Исследование процесса ионной проводимости и структур, в которых он может быть реализован, крайне необходимо для совершенствования современных элементов питания. Структуры с ионной проводимостью могут выступать в них в качестве электролитов и электродов одновременно, что позволит совершить качественный рывок в данной области. В настоящее время в батареях и аккумуляторах используются жидкие проводники. Переход к новому типу материалов позволит избавиться от большинства существенных недостатков, таких как малое время жизни, недостаточная энергоёмкость и возможность утечки раствора электролита из аккумулятора [3].

Одной из главных трудностей при реализации данного 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.

Но там, где не получается приспособить творения природы, человек создает собственные «чудеса». То есть для создания класса твердотельных структур с ионной проводимостью требовался новый материал, электронные свойства которого можно было изменять, используя тот или иной механизм его модификации. В работе [1] проводится детальное исследование механизма ионной проводимости в углеродных нанотрубках. Однако углерод не единственный элемент, из которого возможно формирование нанотубулярных форм вещества. 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. В работе [4] описывается процесс получения нанотруб из карбида бора и делается вывод, что соотношение атомов бора и углерода в них 1:3. Поэтому интересной и актуальной задачей является исследование бороуглеродных нанотруб типа BC_n , где $n=3$.

Ранее [2] было проведено исследование структуры и электронно-энергетического строения монослоев квазипланарного гексагонального карбида бора типов А и В (рис. 1) и бороуглеродных BC_3 нанотруб различного диаметра (3–10 Å), полученных из соответствующих слоев путем скручивания. Расчеты проводились с использованием полумпирического метода MNDO (в рамках модели ИВ-КЦК) и неэмпирического метода DFT. В результате проведенных исследований было установлено, что данные структуры стабильны и длина связи между атомами в них равна 1,4 Å.

Вид зависимости энергии деформации от диаметра тубулена свидетельствует о том, что механизм образования нанотруб из плоскости путем скручивания для карбида бора BC_3 обоих ти-

пов весьма вероятен, т.к. значения энергии деформации с увеличением диаметра понижаются. Для нанотрубок типа А наиболее вероятными являются (n,0)-тубулены (6,0); (8,0); (10,0).

При этом слои квазипланарного карбида бора обоих типов и BC_3 нанотрубы типа В являются узкощелевыми полупроводниками, а для нанотубуленов типа А наблюдается несколько иная ситуация: ширина запрещенной зоны уменьшается по мере увеличения диаметра D . Так при $D=3,03 \text{ \AA}$ ширина запрещенной зоны $\Delta E_g=2,54 \text{ эВ}$, а при $D=9,57 \text{ \AA}$ величина $\Delta E_g=0,12 \text{ эВ}$. То есть BC_3 нанотрубы типа А с диаметром свыше 10 \AA также являются узкощелевыми полупроводниками.

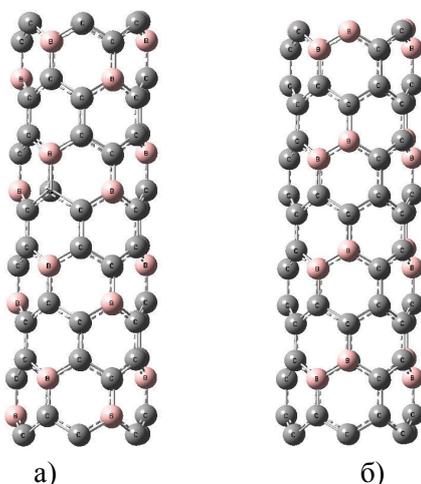


Рис. 1. Расширенная элементарная ячейка BC_3 нанотрубок (6,0): а) тип А взаимной ориентации атомов С и В; б) тип В взаимной ориентации атомов С и В

В данной статье представлены результаты исследования процесса ионной проводимости в двух типах BC_3 нанотрубок (6,0) методом MNDO с использованием модели молекулярного кластера.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА BC_3 НАНОТРУБ С ВАКАНСИЯМИ

Нами было проведено исследование электронной структуры (6,0) BC_3 нанотрубок типов А и В (рис. 1), содержащих вакансию (V дефект), с использованием метода MNDO в рамках модели молекулярного кластера. 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 вакансий на поверхности слоя, но и сам процесс ее образования. Для моделирования этого процесса поверхностный атом углерода или бора отдалялся от поверхности нанотрубки с шагом $0,1 \text{ \AA}$ 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 его ближайшего окружения показал, что атомы поверхности не смещаются из своих постоянных положений в направлении локализации вакансии.

Результаты расчетов основных электронно-энергетических характеристик бороуглеродных нанотрубок представлены в табл. 1. Энергия формирования дефекта была рассчитана по формуле:

$$E_d = E_{BC_3} - (E_{\text{деф}} + E_x) \quad (1)$$

где E_{BC_3} – энергия идеального тубулена, $E_{\text{деф}}$ – энергия структуры с вакансией, E_x – энергия атома углерода или бора.

Анализ электронно-энергетического строения нанотрубуленов с вакансиями и бездефектных нанотрубок 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. V_B дефект в BC_3 нанотрубке типа В приводит к подъему зоны проводимости на 2 эВ. V_C дефект в данном типе нанотрубок вызывает более существенные изменения, а именно: потолок валентной зоны опускается на 2 эВ, а дно зоны проводимости поднимается на такую же величину, что приводит к увеличению запрещенной щели до 3,3 эВ.

Построенные одноэлектронные энергетические спектры (рис. 2, 3) наглядно продемонстрировали различие между двумя типами структуры нанотрубок с дефектами V_B и V_C , а также с бездефектной нанотрубкой.

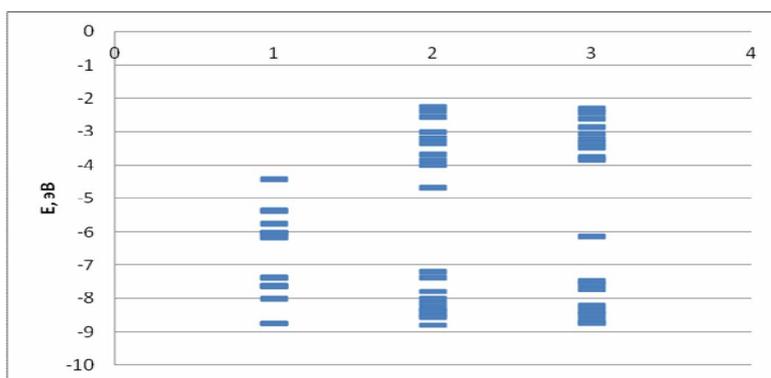


Рис. 2. Одноэлектронные энергетические спектры (6,0) BC_3 нанотрубки типа А: 1 – структура без дефекта; 2 – структура с V_C дефектом; 3 – структура с V_B дефектом



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

Таблица 1

Энергетические характеристики нанотруб с вакансиями

Тип трубки	Тип А с V_C дефектом	Тип А с V_B дефектом	Тип Б с V_C дефектом	Тип Б с V_B дефектом
$E_{ВЗМО}, \text{эВ}$	-7,21	-6,15	-8,03	-6,23
$E_{НВМО}, \text{эВ}$	-4,67	-3,84	-4,73	-4,52
$E_d, \text{эВ}$	-0,83	-55,15	5,97	10,72
$\Delta E_g, \text{эВ}$	2,54	2,31	3,3	1,71

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ВАКАНСИЙ

Исследованы энергетические характеристики процессов перемещения дефекта на поверхности бор-углеродных нанотрубок. Процесс перемещения моделировался пошаговым приближением соседнего атома углерода или бора к месту локализации вакансии вдоль виртуальной С-V или В-V связи. Рассмотрены два типа перемещения по двум химически неэквивалентным связям. Химические связи ближайших атомов углерода могут быть разделены на две группы (обозначим их «I» и «II»). «I» – одна связь лежит на изломе, а две другие («II») – симметрично по разные стороны от излома для «zig-zag» тубуленов.

Передача вакансии по описанным типам химических связей моделировалась пошаговым приближением соседнего атома к геометрическому месту вакансии. Таким образом, атом тубулена имел две степени свободы, позволяющие ему двигаться в пределах поверхности трубы 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 противоположном движению мигрирующего атома.

Последовательное приближение позволило построить профиль поверхности потенциальной энергии процесса переноса вакансии и рассчитать энергию активации (E_a) процесса. Анализ профилей (рис. 4, 5) показывает, что эти кривые качественно подобны: существуют два минимума энергии, приблизительно соответствующие стационарному положению вакансии на поверхности трубки, и между ними – энергетический барьер. Стационарное положение вакансий примерно одинаково для всех трубок. Анализ результатов (табл. 2) показал, что величины энергии E_a мало различаются для типа связи I. В случае миграции по связи II наблюдается различие в 2 эВ для разных видов нанотруб. Оказалось, что энергия активации бороуглеродных нанотруб на 1 эВ меньше, чем для чистых углеродных нанотруб для обоих путей миграции. Это означает, что реализация механизма ионной проводимости в BC_3 нанотрубках с энергетической точки зрения более выгодна, чем в углеродных.

Таблица 2

Энергии активации процесса переноса вакансии ($E_a, \text{эВ}$)

Тип трубки	Тип А с V дефектом	Тип Б с V дефектом
I	2.38	2.44
II	3.44	1.63

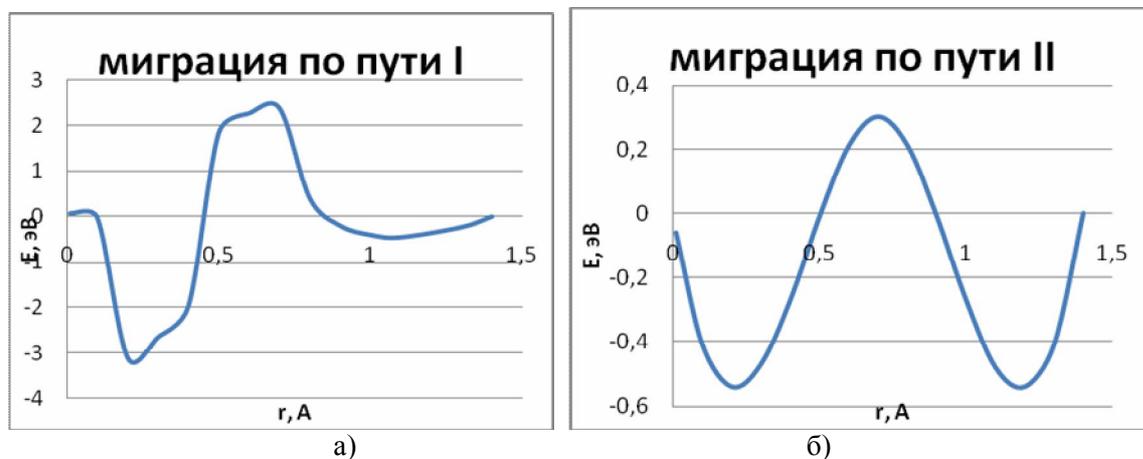


Рис. 4. Профили потенциальной энергии процессов переноса дефектов (вакансий) из одного узла кристаллической решетки в другой для VC_3 нанотрубок (6, 0) типа А: а) путь I переноса дефекта; б) путь II переноса дефекта

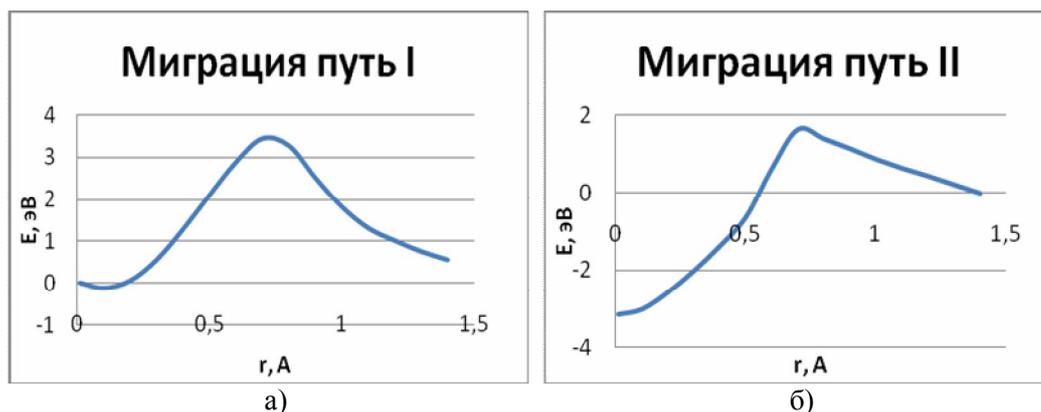


Рис. 5. Профили потенциальной энергии процессов переноса дефектов (вакансий) из одного узла кристаллической решетки в другой для VC_3 нанотрубок (6, 0) типа Б: а) путь I переноса дефекта; б) путь II переноса дефекта

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НАНОТРУБОК

Вакансии вызывают локальное перераспределение электронной плотности, т.е. атомы ближайшего окружения вакансии оказываются заряженными. Поэтому движение дефекта на самом деле представляет собой перемещение иона. Следовательно, вычисленные величины энергий активации позволяют исследовать температурную зависимость ионной прыжковой проводимости в приближении жесткой решетки по хорошо известной формуле:

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

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. 6 представлены зависимости проводимости $\sigma(T)/\sigma(300)$ как функции температуры. Анализ кривых показал, что для «zig-zag» нанотрубок наблюдается малое различие в поведении проводимости для двух различных вариантов переноса вакансии. Исключение составляет путь I для VC_3 -нанотруб типа А.

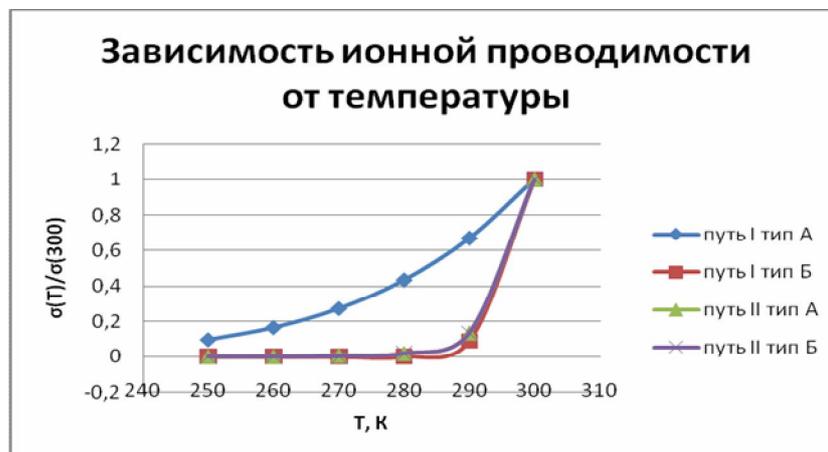


Рис. 6. Ионная проводимость (6, 0) нанотрубок как функция температуры

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован механизм образования вакансий в BC_3 нанотрубках типа (6,0) типов А и В. Выяснено, что введение V дефекта (вакансии) в структуру бороуглеродных нанотрубок типа BC_3 существенно изменяет величины $E_{ВЗМО}$ и $E_{НВМО}$. Следствием этого является увеличение ширины запрещенной зоны нанотрубок, модифицированных V дефектом. Полученные значения ширины запрещенной зоны показывают, что введение дефекта позволяет целенаправленно изменять физические свойства материалов.

Значения энергии активации дефектов показывают, что наиболее вероятно образование вакансий на поверхности BC_3 нанотрубок типа А.

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 бор – углеродных нанотрубок. Вид зависимости для бороуглеродной нанотрубки и чистого углеродного тубулена качественно подобен. Значения энергии активации BC_3 нанотрубок меньше, чем у чистых углеродных тубуленов. Это позволяет сделать вывод, что реализация механизма ионной проводимости в бороуглеродных нанотрубках более вероятна, чем в углеродных.

Список литературы

1. Запороцкова И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства : монография / И. В. Запороцкова // Волгоград : ВолГУ, 2009. – 490 с.
2. Запороцкова И. В. Электронное строение и характеристики некоторых видов борсодержащих нанотрубок / И. В. Запороцкова, С. В. Борознин, Е. В. Первалова, Д. И. Поликарпов // Вестник ВолГУ. – 2012. – (Сер. 10: Инновационная деятельность).
3. Padma Kumar P. Ionic conduction in the solid state / P. Padma Kumar, S. Yashonath // J. Chem. Sci. – 2006. – Vol. 118, №. 1. – P. 135–154.
4. Rubio A. Formation and electronic properties of BC_3 single wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes / A. Rubio, G. G. Fuentes, E. Borowiak-Palen, M. Knupfer, T. Pichler, J. Fink, L. Wirtz, A. Rubio // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69. – P. 245403.

References

1. Zaporotskova I. V. [Carbon and non-carbon nanomaterials and composite structures on their base: morphology and electron properties]. Volgograd, 2009. – 490 p.
2. Zaporotskova I. V., Boroznin S. V., Perevalova E. V., Polikarpov D. I. [Electronic structure and characteristics of some types of boron-containing nanotubes]. *Vestnik VolGU* [Bulletin of VolSU], 2012, (Ser. 10: Innovatsionnaya deyatel'nost').
3. Padma Kumar P., Yashonath S. Ionic conduction in the solid state. *J. Chem. Sci.*, 2006, vol. 118, no. 1, pp. 135–154.
4. Rubio A., Fuentes G. G., Borowiak-Palen E., Knupfer M., Pichler T., Fink J., Wirtz L. Formation and electronic properties of BC₃ single wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 2004, vol. 69, pp. 245403.

УДК: 539.2.21, ББК: 30.6

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ТЯЖЕЛЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СПИРТОВ С ОДНОСЛОЙНЫМИ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

Запороцкова Ирина Владимировна, доктор физико-математических наук

Поликарпова Наталья Павловна, аспирант

Ермакова Татьяна Александровна, кандидат химических наук

Яцышен Валерий Васильевич, доктор технических наук

Волгоградский государственный университет

400062, Россия, г. Волгоград, проспект Университетский, 100

E-mail: irinaz@rbcmail.ru, n.z.1103@mail.ru, taermakova@volsu.ru, sefm@volsu.ru

Известно, что углеродные нанотрубки обладают уникальными сорбционными свойствами в отношении многих атомов и молекул, в т.ч. молекул органической природы. Реализация адсорбционного взаимодействия нанотрубок с подобными молекулами позволит использовать эти наносистемы в качестве эффективного фильтра (сорбента) для очистки водно-этанольных смесей от примесей нежелательных и токсичных продуктов, что крайне интересно для многих областей производства, таких как пищевая, химическая, оптическая, фармацевтическая и электронная промышленность, где необходимо использовать этиловый спирт высочайшей степени чистоты. С этой целью выполнено компьютерное моделирование процессов адсорбционного взаимодействия молекул органических спиртов (этанола, нормального пропанола, изопропанола) с однослойными углеродными нанотрубками типа «arm-chair». Исследования проведены в рамках модели молекулярного кластера с использованием полуэмпирического квантово-химического расчетного метода MNDO. Выявлены особенности пространственной конфигурации молекул спиртов. Доказана возможность адсорбции молекул пропанола (нормального и изомерного) на внешней поверхности нанотрубки малого диаметра. Определены основные геометрические и электронно-энергетические характеристики полученных адсорбционных комплексов. Выполненные исследования позволили сделать вывод о возможности использования углеродных нанотрубок для сверхтонкой очистки водно-этанольных смесей от нежелательных примесей тяжелых спиртов при сохранении содержания основного компонента смеси – этанола.