

На правах рукописи

Перевалова Евгения Викторовна

**НАНОТУБУЛЯРНЫЕ ФОРМЫ БОРА:
ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ
И ПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ**

05.27.01 – твердотельная электроника,
радиоэлектронные компоненты,
микро- и нано- электроника, приборы на квантовых эффектах

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Саратов – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Волгоградский государственный университет»

Научный руководитель – доктор физико-математических наук,
профессор
Запороцкова Ирина Владимировна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор, заслуженный деятель науки
Российской Федерации
Чернозатонский Леонид Александрович,
ведущий научный сотрудник
Института биохимической физики
имени Н.А. Эмануэля РАН

доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Сучков Сергей Германович, профессор
кафедры физики твердого тела
Саратовского государственного университета
имени Н.Г. Чернышевского

Ведущая организация Астраханский государственный университет

Защита диссертации состоится 29 мая 2012 г. в 12 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.243.01 в Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. В.А. Артисевич Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского

Автореферат разослан 31 января 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета


Аникин Валерий Михайлович

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

После открытия и синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) были начаты интенсивные работы по поиску и получению их аналогов для иных веществ и неорганических соединений. Текущий этап исследований нанотубулярных форм определяется работами по поиску методов их получения, совершенствованию отдельных схем синтеза, усилиями по дальнейшему расширению числа веществ в нанотубулярной форме, изучению их свойств, а также попытками технологического применения этих наноматериалов.

В 2004 году ученым удалось синтезировать чистые однослойные борные нанотрубки [1], которые могут быть рассмотрены как новый класс топологической структуры бора, обладающий уникальными физико-химическими и проводящими свойствами, открывающими широчайшие перспективы его использования в нано- и микроэлектронике. Ожидается, что борные нанотубулярные системы станут функциональными блоками и элементами (транзисторами, диодами и т.п.) для следующего поколения нанoeлектронных устройств. Однако до настоящего времени не существует однозначного мнения о точной структуре нанотубулярного бора, практически ничего не известно о его электронно-энергетическом строении, физических и химических свойствах. Поэтому исследования новой нанотубулярной конфигурации бора в настоящее время являются чрезвычайно **актуальными** ввиду ожидаемых перспектив применения.

Основным **объектом** исследования диссертационной работы являются однослойные борные нанотрубки (БНТ) гексагонального типа и некоторые композиты на их основе, полученные путем структурного или поверхностного модифицирования. В настоящее время экспериментальные исследования борных нанотруб весьма затруднительны, так как пока нет качественного нанотубулярного борного материала ввиду сложности его синтеза. Поэтому теоретические прогностические исследования БНТ, позволяющие изучить особенности их электронного строения и энергетические характеристики, физические и физико-химические свойства, предсказать области их применения чрезвычайно важны, **актуальны** и своевременны.

Следует отметить, что автор диссертационной работы был одним из первых, кто приступил к изучению и моделированию нанотрубного бора, опубликовав в 2002 году результаты своих исследований. Это подчеркивает пионерский характер представляемой работы.

Целью диссертационной работы является установление основных закономерностей пространственной конфигурации, электронной структуры, энергетических характеристик борных нанотруб и некоторых композитов на их основе в рамках моделей молекулярного кластера (МК), ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера (ИВ-КЦК) с использованием полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы MNDO (МПДП – модифицированное пренебрежение двухатомным перекрыванием), а также предсказание на основе выполненных теоретических исследований новых, полезных с точки зрения практических приложений физико-химических

свойств изучаемых нанообъектов.

Задачи, решаемые в рамках поставленной цели:

- 1) Исследовать возможность образования БНТ скручиванием гексагонального квазипланарного бора и определить наиболее вероятную геометрическую конфигурацию однослойного борного тубулена;
- 2) Исследовать механизм образования вакансионного дефекта поверхности БНТ, а также дефекта замещения атомов поверхности БНТ атомами и ионами, близкими к бору по радиусу и числу валентных электронов, и изучить их влияние на проводящие характеристики изучаемого объекта;
- 3) Исследовать одиночную адсорбцию атома водорода на внешней поверхности БНТ как способ создания свободного носителя заряда на поверхности борного тубулена.
- 4) Исследовать возможность протонной проводимости борных нанотрубок путем изучения двух механизмов миграции протона («прыжкового» и «эстафетного») вдоль поверхности тубулена.
- 5) Исследовать возможность поверхностного модифицирования БНТ атомами газовой фазы (кислорода, фтора, хлора) и изучить влияние адатомов на тип проводимости полученного композита на основе борного тубулена;
- 6) Изучить влияние атомов щелочных металлов (литий, калий, натрий), насыщающих поверхность БНТ, на электронное строение и проводящие свойства тубуленов и исследовать влияние металлической сверхрешетки, выполненной выбранными атомами, на проводимость поверхностно-модифицированного борного тубулена.

Научная новизна. В настоящей работе в рамках моделей МК и ИВ-КЦК на основе расчетной схемы MNDO изучено электронно-энергетическое строение борных нанотрубок (типов «arm-chair» и «zig-zag»), полученных путем скручивания гексагонального борного слоя, и некоторых композитных систем на их основе. **Впервые** получены следующие результаты:

- 1) Доказана возможность образования нанотубулярной конфигурации бора путем скручивания квазипланарного гексагонального бора; установлено, что наиболее вероятной и стабильной конфигурацией гексагональных БНТ малого диаметра (до 2 нм) является «arm-chair» конфигурация (n, n); изучение электронно-энергетического строения БНТ (n, n)-типа позволило отнести борные нанотрубки малого диаметра к классу узкощелевых полупроводников;
- 2) Изучены механизмы образования вакансии на поверхности борных нанотрубок и определены основные энергетические характеристики этого процесса; исследована борная нанотрубка с дефектом замещения, в качестве которого выбирался атом углерода или положительно и отрицательно заряженные ионы углерода; установлено, что одиночный дефект не влияет на ширину запрещенной зоны борного тубулена;
- 3) Изучен механизм адсорбции атома водорода на внешней поверхности БНТ, и обнаружен факт переноса электронной плотности с атома Н на поверхность трубки, приводящий, фактически, к появлению внешнего носителя положительного заряда на поверхности тубулена – протона H^+ .

- 4) Предложены и изучены особенности двух способов миграции протона по внешней поверхности борной нанотрубки, определен наиболее вероятный способ его переноса, рассчитана подвижность протона и доказана возможность реализации протонной проводимости в борных тубуленах.
- 5) Изучены механизмы поверхностного модифицирования некоторыми атомами газовой фазы (кислород, фтор, хлор) внешней поверхности однослойной борной нанотрубки, определены особенности зонного строения и проводящие характеристики полученных композитных систем.
- 6) Изучено множественное регулярное поверхностное насыщение БНТ атомами водорода и кислорода и установлено, что наличие данных атомов изменяет проводящие свойства чистого борного тубулена в сторону металлизации.
- 7) Изучено влияние атомов щелочных металлов (литий, калий, натрий) на электронное строение и проводящие свойства БНТ; установлено, что наличие данных атомов приводит к возникновению поверхностной проводимости за счет появления свободных носителей заряда на поверхности трубки; доказано, что модификация поверхности БНТ атомами щелочных металлов приводит к возникновению металлической сверхрешетки, выполненной выбранными атомами, и появлению перехода «узкозонный полупроводник - металл» в полученных металлофазных композитах борных нанотрубок.

Достоверность основных положений и выводов диссертации обеспечивается использованием корректной математической модели встроенного циклического кластера и полуэмпирической квантово-химической схемой MNDO, параметры которой получены из эксперимента, а также хорошим согласием отдельных результатов с результатами теоретических расчетов, выполненных другими авторами [2, 3].

Научно-практическое значение работы. Результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы для стимуляции экспериментальных исследований по сделанным теоретическим прогнозам, а установленные закономерности электронно-энергетического строения и некоторых физико-химических свойств, в том числе проводящих, прогнозируемых композитных систем на основе борных нанотрубок могут служить предпосылкой для направленного синтеза новых материалов и создания приборов твердотельной наноэлектроники.

На защиту выносятся следующие **основные положения**:

1. Наиболее вероятной и стабильной конфигурацией борных нанотрубок гексагонального типа малого диаметра (до 2 нм) являются «arm-chair» борные тубулены. По характеру проводимости данные нанотрубки являются узкозонными полупроводниками.
2. Введение одиночных дефектов – вакансии и дефектов замещения атомов бора атомами или ионами углерода (C^+ , C^- , C) – в структуру борных тубуленов не изменяет характер проводимости нанотрубок.
3. Адсорбция атома водорода на внешней поверхности БНТ высокоэффективна для всех возможных положений адсорбционного центра и обеспечивает создание положительного носителя заряда - протона H^+ .

4. Доказанная возможность осуществления процесса переноса протона по внешней поверхности борных нанотрубок позволяет отнести данные тубулены к классу новых протонпроводящих материалов.

5. Поверхностное модифицирование некоторыми выбранными атомами газовой фазы (Н, О, F, Cl) однослойной борной нанотрубки возможно, при этом гидрирование и окисление борной нанотрубки изменяет тип ее проводимости в сторону металлизации, а проводимость фторида и хлорида борного тубулена не изменяется по сравнению с чисто борной нанотрубкой.

6. Наличие одиночных атомов щелочных металлов (литий, калий, натрий) на внешней поверхности БНТ не меняет электронное строение и проводящие свойства тубулена, но приводит к возникновению поверхностной проводимости за счет появления свободных носителей заряда на поверхности трубки. Регулярная модификация поверхности БНТ атомами щелочных металлов приводит к возникновению металлической сверхрешетки, выполненной выбранными атомами, и появлению перехода «узкозонный полупроводник - металл» в полученных металлофазных композитах борных нанотруб.

Личный вклад автора. Основные положения диссертации опубликованы в соавторстве с научным руководителем профессором, доктором физико-математических наук Запороцковой И. В. Автор принимал активное участие в построении геометрических моделей борных нанотруб, проведении теоретических расчетов, проработке и анализе литературы по теме диссертации, написании статей.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на конференциях: Семинаре СО РАН – УрО РАН «Неорганические материалы и химическая термодинамика» (2002, Екатеринбург); Российско-Японском семинаре «Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и наноэлектроники» (2006, Астрахань); Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» (2006, Самара); Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике» (2002, 2007, 2008, 2009, С.-Петербург); Международной казахстанско-российско-японской научной конференции и российско-японском семинаре «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (2008, Усть-Каменогорск, 2009, Волгоград); Международном симпозиуме «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова, (2009, Ярополец); Международной конференции «Фуллерены и атомные кластеры» («Fullerenes and Atomic Clusters») (2009, С.-Петербург); Европейском симпозиуме по мартенситным превращениям (European Symposium on Martensitic Transformations) (2009, Прага, Чехия); Научной молодежной школе по твердотельной электронике «Физика и технология микро- и наносистем» (2009, С.-Петербург); Международной конференции по наноструктурам самосборки (International Conference on NANO-structures Self-Assembly NanoSEA) (2010, Марсель, Франция); Международной конференции

«Нанонаука и нанотехнологии» («Nanoscience & Nanotechnology») (2010, 2011, Фраскати, Италия), а также на конференциях и научных семинарах ВолГУ.

Материалы работы использовались при выполнении проектов: Федеральная целевая программа «Развитие образования на 2006-2010 годы» (2008); Государственный научный грант Волгоградской области «Комплексное исследование строения, физико-химических свойств и применения композитов на основе углеродных и неуглеродных наноструктур» (2008); Государственный контракт с Администрацией Волгоградской области, проект «Исследование и разработка новых перспективных материалов (в том числе и наноматериалов) и технологий получения конструкционных композитных материалов, биологических и лекарственных средств» (2008); Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, проект «Комплексное исследование строения, физико-химических свойств и применения композитов на основе углеродных и неуглеродных наноструктур» (2009 – 2011); Государственный контракт с Администрацией Волгоградской области, проект «Разработка промышленных технологий наноуровня на основе исследования основных свойств углеродосодержащих наноматериалов и изучения возможностей сканирующей микроскопии» (2009), Научный грант физико-технического института ВолГУ (2011).

Публикации.

По рассматриваемым в диссертации вопросам опубликовано 39 научных работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 3 статьи в зарубежных журналах.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 135 наименований и приложения, содержит 132 страницы основного текста, 12 страниц приложения, 44 рисунка и 12 таблиц.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность проведенных исследований, сформулирована их основная цель и решаемые задачи, научная новизна и практическая ценность работы, а также представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит обзор публикаций, посвященных исследованию борных кластеров, борных слоев и борных нанотрубок. Обсуждаются возможные структурные модификации элементарного бора, его различных кластерных форм. Приведены теоретические предсказания возможной электронной структуры борных нанотрубок различных конфигураций (триангулярные, гексагональные, нанотрубки на основе так называемого альфа-слоя, содержащего треугольники и шестиугольники). Описан реализованный метод синтеза борных нанотрубок. Выявлены основные проблемы, не получившие разрешения до настоящего времени, что определяет целесообразность дальнейшего изучения геометрической структуры, электронно-энергетического строения и свойств борных нанотрубок.

Во второй главе рассмотрены основные модели и расчетные полуэмпирические методы, использованные в настоящей работе для описания протяженных наносистем на основе бора. Обосновывается целесообразность выбора кластерного подхода для исследования БНТ. Особое внимание уделено описанию модели ИВ-КЦК в рамках полуэмпирической расчетной схемы MNDO [2] - основного метода расчета БНТ в данной диссертационной работе – позволяющего корректно учитывать кривизну поверхности и протяженность рассматриваемых систем.

Матричные элементы оператора Хартри-Фока-Рутана для модели ИВ-КЦК с учетом потенциала Маделунга в приближении MNDO будут иметь вид[2]:

$$F_{\mu\nu}^{AA} = \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{\mu',\nu'}^{(A)} P_{\mu'\nu'} \cdot \left[\langle \mu\nu | \mu' \nu' \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\mu' | \nu\nu' \rangle \right] + \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \left[\sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle \right] + \quad , \quad (1)$$

$$+ \delta_{\mu\nu} \left[V_A^{(\infty)} - V_A^{(I)} \right],$$

$$F_{\mu\lambda}^{AB} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^{(A)} \sum_{\sigma}^{(B)} P_{\nu\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle, \quad (2)$$

$$\beta_{\mu\lambda} = \frac{1}{2} \left(\beta_{\mu}^{(A)} + \beta_{\lambda}^{(B)} \right) \cdot S_{\mu\lambda}^{AB} \quad (3)$$

где μ, ν, μ', ν' – атомные орбитали s-, p- и d типа, локализованные на атоме А; σ, λ - атомные орбитали, локализованные на атоме В; $U_{\mu\mu}$ - кинетическая и потенциальная энергия электрона в атоме; $\delta_{\mu\nu}$ - символ Кронекера; P является матрицей плотностей (матрицы порядков связей); $\beta_{\mu\lambda}$ – двухцентровой одноэлектронный остоновый резонансный интеграл; $\beta_{\mu}^{(A)}$ и $\beta_{\lambda}^{(B)}$ - одноцентровые параметры; $\langle \mu\mu' | \nu\nu' \rangle$, $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ - одноцентровые и двухцентровые интегралы отталкивания электронов, соответственно; s_B – атомные орбитали s-типа атома В, $V_A^{(I)}$ - маделунговский потенциал в точке А, создаваемый только теми атомами, которые находятся в области I, $V_A^{(\infty)}$ – маделунговский потенциал, создаваемый остальной областью твердого тела.

Введение циклических граничных условий сводится к тому, что двухцентровые интегралы типа $S_{\mu\lambda}$ и $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ в формулах (1) - (3) (обозначим их как $g(A, B)$) вычисляются для каждой пары атомов А и В в пределах наперед заданного радиуса взаимодействия R_0 , то есть на расстоянии $R_{AB} \leq R_0$. Если для пары атомов $A \in \text{РЭЯ}$ и $B \in \text{РЭЯ}$ значение $R_{AB} > R_0$, а вектор трансляции РЭЯ переводит атом В $\in \text{РЭЯ}$ в атом $B' \notin \text{РЭЯ}$ такой, что $R_{AB'} \leq R_0$ то в качестве интеграла $g(A, B)$ рассчитывается $g(A, B')$.

В нашем случае размер РЭЯ (вдоль оси трубки $L(\text{РЭЯ}) = 8,4 \text{ \AA}$) позволяет выбирать R_0 до третьей сферы соседей включительно, и, следовательно, позволяет учесть кривизну поверхности нанотрубки довольно точно, в отличие от применявшихся ранее методов.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния структурных модификаций борных нанотрубок на электронное строение и проводящие характеристики. Расчеты выполнены в рамках моделей ИВ-КЦК и МК с помощью полуэмпирической схемы MNDO.

В разделе 3.1 представлены результаты расчетов электронной структуры, энергетических и геометрических характеристик гексагонального квазипланарного бора методом ИВ-КЦК (рис.1, а) и рассмотрена возможность формирования БНТ двух типов («arm-chair» (n, n) и «zig-zag» (n, 0), n = 4, 5, 6, 9, 11, 12) путем скручивания данной модификации бора (рис. 1 б, в). Анализ ширины запрещенной зоны ΔE_g для всех кластеров квазипланарного бора выявил их металлическую природу. Этот теоретический результат полностью согласуется с результатами экспериментальных исследований проводимости борных слоев, установивших их металлический характер [3], что свидетельствует о корректности использования модели ИВ-КЦК для расчетов борных гексагональных структур и доказывает достоверность получаемых при использовании данной модели и расчетного метода MNDO результатов. Вычислены энергии деформации $E_{\text{деф}}$ как разность энергий квазипланарной расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) из атомов бора и РЭЯ соответствующей нанотрубки, полученной в результате скручивания гексагонального бора. Установлено, что в пределах заданной точности энергия деформации уменьшается с увеличением диаметра БНТ типа (n, n), в отличие от энергии деформации БНТ типа (n, 0) (рис. 2). Эти результаты позволяют сделать вывод, что процесс образования «zig-zag»-нанотрубок из плоской гексагональной структуры бора энергетически менее выгоден и менее вероятен. Анализ электронного строения БНТ малого диаметра (до 2 нм) (n, n)-типа выявил, что все они являются узкозонными полупроводниками. Для полностью вырожденного собственного полупроводника при $T = 0$ К нами была выполнена оценка концентрации основных носителей однослойных борных нанотрубок выбранных типов. Использована известная формула [4]:

$$n = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m_n^*}{h^2} \right)^{3/2} (E_F - E_C)^{3/2}, \quad (1)$$

где m_n^* - эффективная масса электрона, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж · с - постоянная Планка, E_F - энергия уровня Ферми, E_C - энергия дна зоны проводимости. Как известно, эффективная масса определяется кривизной зависимости $E(k)$. В нашем расчетном методе энергетический спектр строится для точки $k = 0$, когда эффективная масса электрона фактически совпадает с массой свободного электрона. В результате для БНТ типа «arm-chair» нами получено значение концентрации основных носителей: $n \sim 10^{20}$ см⁻³. Следовательно, БНТ малого диаметра являются более эффективными в смысле проводимости системами, близкими к металлам, для которых концентрация носителей $n \sim 6 \cdot 10^{22}$ см⁻³.

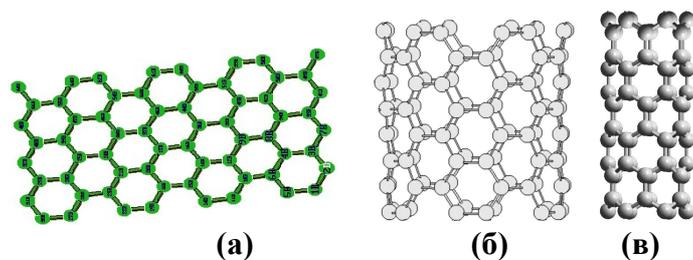
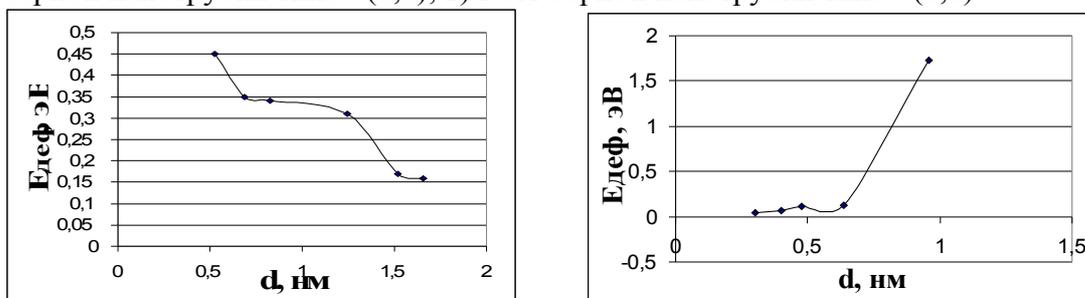


Рис.1 а) РЭЯ квазипланарного гексагонального бора, содержащая 4 элементарных слоя; б) РЭЯ борной нанотрубки типа - (6,6); в) РЭЯ борной нанотрубки типа - (6,0).



а)

б)

Рис.2 Зависимость энергии деформации $E_{\text{деф}}$ от диаметра тубулена d : а) (n,n)-тип, б) (n,0)-тип

В разделе 3.2 изучено электронное строение и энергетические характеристики борной трубки типа (6, 6), включающей дефекты замещения. В качестве дефекта выбирался либо нейтральный атом углерода (C), либо положительно (C⁺) и отрицательно (C⁻) заряженные ионы углерода. Расчёты проводились в рамках модели МК, выбор которой обусловлен локальностью процесса. В данном случае результаты расчёта будут давать качественно правильную картину явления. Анализ электронно-энергетической структуры показал, что атом или ион дефекта вносит дополнительные уровни в валентную зону. Меняется положение нижней вакантной и верхней заполненной орбиталей, но значение ΔE_g не изменяется по сравнению со значением ΔE_g бездефектной нанотрубки.

В разделе 3.3 исследован механизм образования вакансии на поверхности борной нанотрубки. Процесс моделировался пошаговым отдалением (с шагом 0,1 Å) атома бора от поверхности тубулена до момента его отрыва. По профилю потенциальной энергии процесса образования вакансии определена величина потенциального барьера, отождествляемого с энергией активации дефекта $E_{\text{акт}}=0,68$ эВ, что позволило оценить относительную долю вакансий при $T=1000$ К. Она оказалась равной 0,53. Анализ одноэлектронных спектров борных нанотрубок с вакансией не обнаружил изменения ширины запрещенной зоны последних, что свидетельствует о низкой чувствительности проводящих свойств борных тубуленов к одиночным точечным дефектам.

Доказано, что модифицирование структуры БНТ путем введения одиночных дефектов замещения или вакансионных дефектов, несмотря на некоторые изменения электронно-энергетического строения, в целом не влияют на характер проводимости БНТ, которые сохраняют полупроводящее состояние, что отличает их от УНТ, проводимость которых существенно зависит от наличия дефектов и прочих структурных модификаций. Это позволит при

конструировании приборов нанoeлектроники использовать БНТ малого диаметра произвольной «чистоты» поверхности без потери искоемых проводящих свойств последних.

В четвертой главе диссертации «Поверхностная модификация борных нанотрубок как способ создания элементов нанoeлектроники с регулируемой проводимостью» представлены результаты расчетов поверхностных, в том числе сорбционных свойств однослойных борных нанотрубуленов, выполненные в рамках моделей ИВ-КЦК и МК. Обсуждаются особенности механизмов внешней адсорбции различных атомов на поверхности БНТ малого диаметра и вызванные ими изменения проводящего состояния поверхностно-модифицированных трубуленов.

В разделе 4.1 изучено влияние атомов газовой фазы на электронное строение и проводящие свойства борных нанотрубок.

В пункте 4.1.1 представлены результаты исследования присоединения атома водорода к внешней поверхности борной нанотрубки как способ создания носителя заряда на её поверхности. Рассмотрены три варианта ориентации атома Н: 1) над атомом бора, 2) над центром связи В-В, 3) над центром борного гексагона. Рассчитанные величины энергий адсорбции (E_a) показали, что атом водорода активно адсорбируется на внешней поверхности борной нанотрубки для всех вариантов. Профили поверхности энергии взаимодействия борной нанотрубки и атома Н представлены на рис. 3.

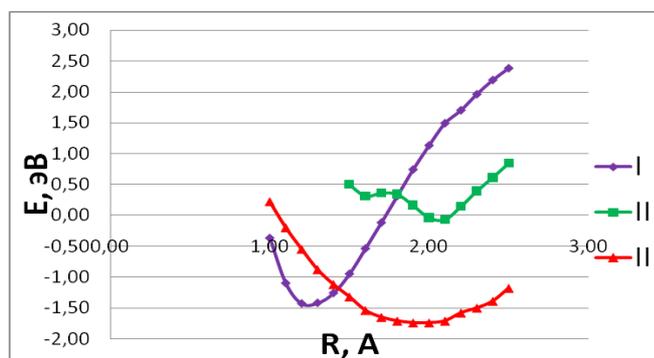


Рис. 3 Профили поверхности энергии взаимодействия атома Н с борной нанотрубкой (6, 6) для трех вариантов расположения его относительно борного тубулена: I – над атомом бора, II – над центром связи В-В, III – над центром борного гексагона.

Анализ электронно-энергетического состояния системы «БНТ-атом Н» обнаружил ее полупроводящий характер, независимо от места расположения атома Н. Выявлено, что при адсорбции атома Н во всех случаях имеет место перенос электронной плотности с адатома на поверхность трубки. Таким образом, присоединение атома водорода к поверхности борного тубулена приводит к созданию внешнего носителя положительного заряда – протона H^+ , что позволяет предположить возможность использования поверхностно-модифицированных атомом водорода борных нанотрубок в качестве элементов нанoeлектроники с поверхностной протонной проводимостью.

Пункт 4.1.2 посвящен изучению процесса миграции протона по поверхности БНТ. Для исследования возможности существования протонной

проводимости выбраны тубулены типа (6,6) и (8,8). Рассмотрены два механизма миграции одиночного протона H^+ вдоль поверхности нанотрубки между двумя стационарными состояниями адсорбированной частицы: 1) так называемый «прыжковый» механизм, когда протон H^+ движется от одного атома бора поверхности до другого над двумя следующими друг за другом гексагонами (путь I, рис. 4); 2) «эстафетный» механизм, когда протон H^+ перемещается от одного атома бора до другого вдоль соединяющей их связи (путь II, рис. 4). На рис. 5 представлены графики зависимости потенциальной энергии миграции протона по поверхности трубки типа (8, 8). Для трубки типа (6,6) кривые качественно подобны.

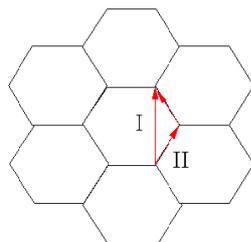


Рис. 4 Пути миграции протона по поверхности борных (n,n) нанотруб: I – прыжковый механизм, II – эстафетный механизм.

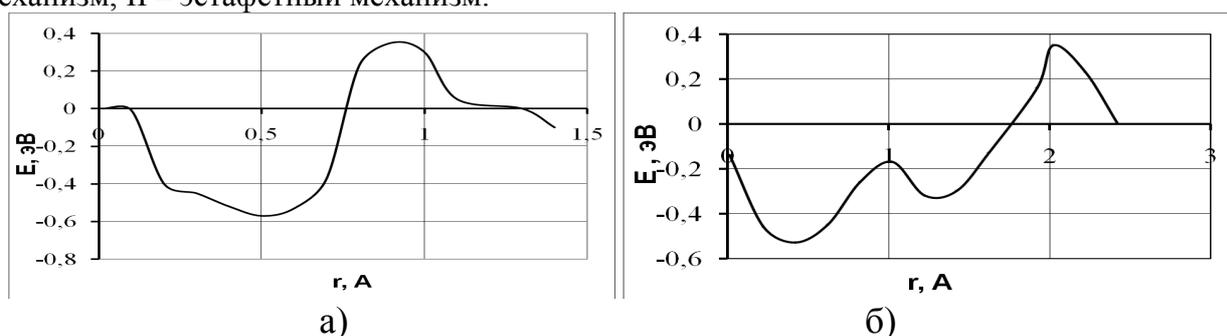


Рис. 5 Потенциальная энергия миграции протона по поверхности нанотрубки типа (8, 8): а) путь II; б) путь I.

Установлено, что во всех случаях на потенциальной кривой имеется максимум, который отождествляется с энергией активации ($E_{\text{акт}}$). Для трубки (6,6) величина потенциального барьера, который необходимо преодолеть протону H^+ при продольной поверхностной миграции по пути I, оказалась равной $E_{\text{акт}}(I) = 0,77 \text{ эВ}$, а для миграции по пути II $E_{\text{акт}}(II) = 0,22 \text{ эВ}$. Таким образом, можно утверждать, что процесс миграции H^+ по пути II более предпочтителен по сравнению с вариантом I ($\Delta E_{\text{акт}} = 0,55 \text{ эВ}$). В отличие от трубки (6,6) миграция протона вдоль трубки типа (8,8) равновероятна (с точки зрения преодоления энергетических барьеров) как для движения по пути I, так и для движения по пути II: $E_{\text{акт}}(I) = 0,35 \text{ эВ}$, $E_{\text{акт}}(II) = 0,34 \text{ эВ}$ (рис. 5). Наличие минимумов на пути миграции, располагающихся в области середины связи В – В для движения по «эстафетному» механизму и в области середины двух последовательно расположенных связей В – В при миграции протона по «прыжковому» механизму, может быть объяснено доказанной ранее возможностью адсорбции атома Н над серединой связи борного гексагона. Очевидно, это и вызывает энергетическое возмущение, выражающееся в возникновении стабильного промежуточного состояния при миграции протона.

Для определения подвижности протонов, была найдена скорость поверхностной миграции [4]:

$$v_s = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} n\alpha, \quad (4)$$

где n – концентрация протонов, m – масса протона, α – доля частиц, обладающих достаточной энергией для преодоления потенциального барьера классическим способом. α определялась по формуле:

$$\alpha = \exp\left(-\frac{E_{акт}}{kT}\right), \quad (5)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Для определенности считаем, что газ атомов водорода обладает температурой $T = 1000$ К.

В нашем случае скорость поверхностной миграции протонов, отнесенная к значению концентрации протонов n , может считаться дрейфовой и использоваться для оценки подвижности протонов, являющихся внешними носителями положительного заряда по формуле [4]:

$$\mu = \frac{v_{др}}{E}, \quad (6)$$

где E – напряженность электрического поля.

Расчеты показали, что подвижность протона на поверхности борных нанотрубок сравнима с подвижностью основных носителей типичных полупроводников (табл. 1). Для сравнения подвижность электронов в кремнии по различным данным составляет $(0,14...0,19)$ $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, а в арсениде галлия – $(0,93...1,1)$ $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Подвижность дырок в кремнии и арсениде галлия составляет $(0,04...0,05)$ $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и $0,045$ $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ соответственно.

Таблица 1. Значения подвижности протона для БНТ типа (n, n)

БНТ	(6, 6)		(8, 8)	
	I	II	I	II
пути миграции протона				
μ , $\text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,89	0,19	0,23

В пункте 4.1.3 исследована возможность присоединения некоторых атомов газовой фазы (фтора, хлора, кислорода) к внешней поверхности однослойной БНТ типа (6,6). Рассмотрены три варианта ориентации адсорбирующихся атомов на внешней поверхности нанотрубки: 1) над атомом бора, 2) над центром связи В-В, 3) над центром гексагона. Изучение механизмов взаимодействия и электронно-энергетических характеристик процессов адсорбции выбранных атомов установило: 1) атом О адсорбируется лишь в двух положениях – над атомом В и над центром связи В-В; анализ проводящего состояния оксидированной БНТ обнаружил изменение проводимости в сторону металлизации по сравнению с полупроводящим состоянием чистого борного тубулена; 2) атомы хлора и фтора способны адсорбироваться только над атомом бора поверхности нанотрубки; тип проводимости получившихся хлорида и фторида борного тубулена не

изменяется по сравнению с чистой борной нанотрубкой и сохраняет полупроводящий характер, однако образующиеся комплексы метастабильны.

В пункте 4.1.4 изучено поверхностное насыщение БНТ атомами водорода. Для определения наиболее вероятной с энергетической точки зрения гидридной структуры были выполнены расчеты с использованием модели ИВ-КЦК двух вариантов присоединения атомов водорода к поверхности нанотрубки: 1) атомы Н расположены над атомами В трех соседних слоев гексагонов (по шесть атомов Н над каждым слоем) так, что кольца сверхрешетки, образованной адатомами, не смещены друг относительно друга; 2) четные кольца адатомов смещены относительно нечетных на длину связи В-В (рис. 6). Разность полных энергий этих вариантов $\Delta E = 4$ эВ, второй вариант гидридной борной нанотрубной структуры энергетически более выгоден. Анализ одноэлектронных спектров гидридов БНТ и чистой нанотрубки (рис. 7) позволяет сделать вывод, что наличие атомов водорода на поверхности изменяет проводящие характеристики БНТ: гидрогенизированная борная нанотрубка обладает металлической проводимостью - энергетическая щель гидридов обоих вариантов равна нулю.

Итак, создание газофазных водородных композитов на основе борных тубуленов возможно, причем полученные системы могут обеспечить протонную поверхностную проводимость борных нанотрубок.

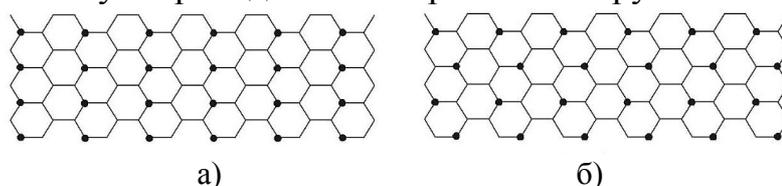


Рис. 6 Развернутые в плоскость РЭЯ борных тубуленов (6, б) с указанием положений атомов водорода на поверхности: а) 1 вариант; б) 2 вариант.

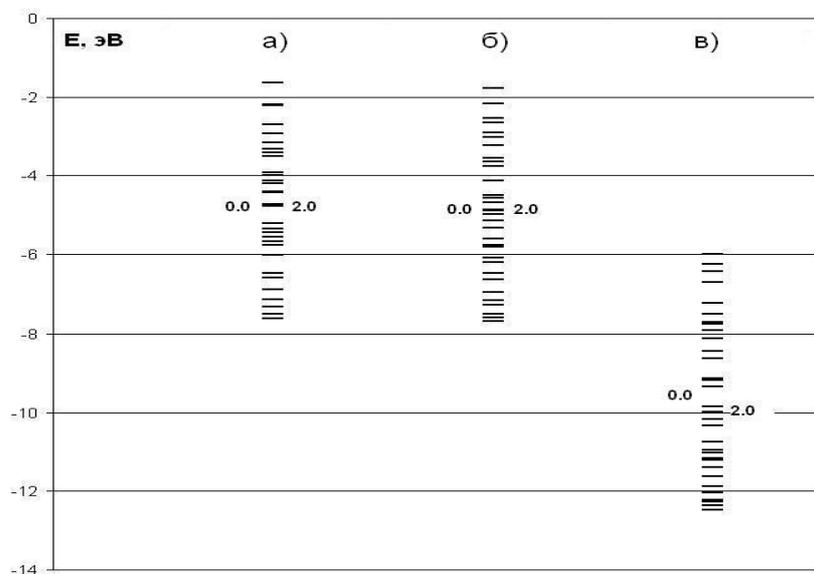


Рис. 7 Одноэлектронные энергетические спектры гидридов борных тубуленов (6, б) для двух вариантов присоединения водорода: а) вариант 1 несмещенного расположения атомов водорода относительно поверхности, б) вариант 2 смещенных друг относительно друга колец атомов водорода, в) чистая борная нанотрубка. Показаны дважды заполненные и вакантные уровни.

В пункте 4.1.5 исследовано регулярное оксидирование борного тубулена типа (6, 6). Варианты присоединения атомов О аналогичны описанным в пункте 4.1.4 и представленным на рис. 6. Результаты расчетов, выполненных методом ИВ-КЦК, показали, что вариант (б) оксидной борной нанотрубной структуры энергетически более выгоден. При этом ширина запрещенной щели для обоих вариантов $\Delta E_g = 0,09$ эВ. Следовательно, также наблюдается тенденция борного тубулена, обладающего изначально полупроводящим характером при $\Delta E_g = 0,31$ эВ, к металлической проводимости.

В разделе 4.2 изучено влияние щелочных металлов (лития, калия, натрия) на электронное строение и проводящие свойства борных нанотруб.

В пункте 4.2.1 исследована возможность присоединения одиночных атомов щелочных металлов (ЩМ) (Li, Na, K) к внешней поверхности борной нанотрубки типа (6,6) с целью выяснения возможности создания металлофазных композитов на ее основе. Рассмотрены два варианта ориентации атомов: 1) над атомом бора, 2) над центром борного гексагона. Профили поверхности потенциальной энергии процессов присоединения, смоделированных пошаговым приближением выбранных атомов металла к указанным центрам на поверхности БНТ – на рис. 8. Анализ энергетических кривых показал, что рассматриваемые атомы активно адсорбируются на поверхности борного тубулена, образуя стабильный комплекс, за исключением атома Li во втором варианте ориентации. Установлен факт переноса электронной плотности с атомов металлов на БНТ, что увеличивает число основных носителей заряда в тубулене.

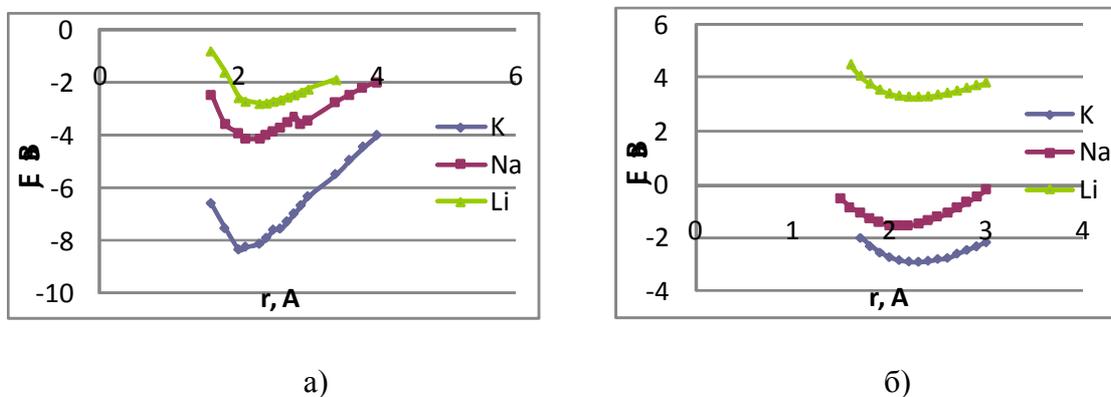


Рис. 8 Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия атомов Li, K, Na с поверхностью борной нанотрубки типа (6, 6): а) вариант I – над атомом бора, б) вариант II – над центром гексагона.

В разделе 4.2.2 изучено влияние металлической «сверхрешетки», выполненной регулярно расположенными атомами ЩМ, на проводимость поверхностно модифицированного борного тубулена. Были исследованы два варианта расположения атомов ЩМ (рис. 9). Данные системы атомов ЩМ можно условно считать металлической сверхрешеткой прямоугольного (рис. 9 (I)) и ромбического (рис. 9 (II)) вида. При выбранных положениях атомов ЩМ расстояние между ними оказывается равным $4,32 \text{ \AA}$ и $4,99 \text{ \AA}$ для II и I варианта расположения, соответственно. Эти значения сравнимы с экспериментальными значениями постоянных кристаллических решеток ЩМ [5]. Таким образом,

система, образованная регулярно расположенными над поверхностью БНТ атомами металлов, может считаться «сверхрешеткой» того или иного типа.

Основные электронно-энергетические характеристики модифицированных БНТ представлены в табл. 2. Сравнение полных значений энергии, приходящихся на один гексагон для обоих вариантов модифицирования БНТ, доказало, что вариант модифицирования II атомами Li, K, Na энергетически более выгоден.

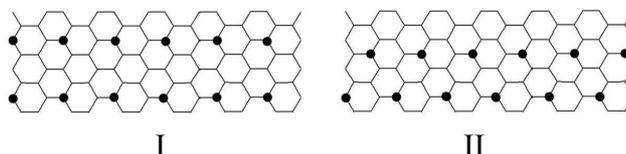


Рис. 9 Расширенная элементарная ячейка борной нанотрубки типа (6,6) с указанными положениями атомов (Li, K, Na), образующих над поверхностью трубки сверхрешетки: I -прямоугольного типа, II - ромбического типа.

Таблица 2. Основные электронно-энергетические характеристики модифицированных борных тубуленов типа (6,6): I, II - варианты модифицирования; Q - заряды на атомах щелочных металлов; $E_{1(II)}$ – энергия системы, приходящейся на один гексагон для вариантов I или II; $\Delta = E_{II} - E_I$ – разность энергий систем вариантов I и II; ΔE_g - ширина запрещенной зоны.

	вариант модифицирования	Q	$E_{полн}$, эВ	ΔE_g , эВ	Δ , эВ
чистая БНТ			-207,00	0,15	
БНТ+12Li	I	0,96	-212,68	0,16	1,37
	II	0,95	-211,31	0,39	
БНТ+12K	I	0,96	-207,88	0,35	1,44
	II	0,94	-206,44	0,14	
БНТ+12Na	I	0,92	-212,88	0,28	1,49
	II	0,97	-211,39	0,20	

Анализ ширины запрещенной зоны БНТ, модифицированных выбранными атомами, показал, что, несмотря на некоторые изменения величин ΔE_g , в целом поверхностно-насыщенные борные нанотрубки по-прежнему можно классифицировать как узкозонные полупроводники.

Анализ зарядового состояния для обоих вариантов расположения атомов металлов над поверхностью БНТ установил, что происходит перенос электронной плотности от атомов щелочных металлов на поверхностные атомы бора, что приводит к появлению дополнительных носителей поверхностного заряда.

В заключении сформулированы основные выводы и результаты диссертационной работы.

Основные результаты и выводы.

1. Определены электронно-энергетические и геометрические характеристики квазипланарного гексагонального бора и соответствующих нанотубулярных форм. Вычислены энергии деформации борных нанотрубок, полученных путем скручивания соответствующих квазипланарных форм, и установлено, что процесс образования БНТ типа «zig-zag» энергетически невыгоден. Доказана возможность преимущественного образования (n, n) борных нанотрубок при скручивании квазипланарного бора. Анализ электронного строения однослойных борных (n, n) нанотрубок малого диаметра (до 2 нм) выявил, что все они являются узкозонными полупроводниками. Найдено значение концентрации основных носителей заряда в БНТ типа (n, n) и установлено, что БНТ малого диаметра являются эффективными в смысле проводимости системами, близкими к металлам по числу носителей - электронов.

2. Исследованы дефекты замещения атомов поверхности борной нанотрубки атомами и ионами, близкими к бору по радиусу и числу валентных электронов. Установлено, что их наличие приводит к расширению валентной зоны, но не изменяет проводящих свойств таких структурно-модифицированных нанотрубок. Изучен механизм образования вакансионного дефекта поверхности борной нанотрубки типа $(6, 6)$. Определена энергия активации данного процесса и оценена относительная доля вакансий при температуре 1000 К. Доказано, что модифицирование структуры борного тубулена путем введения одиночных дефектов замещения или вакансионного дефекта не влияет на характер проводимости борных нанотрубок, которые сохраняют полупроводящее состояние, что отличает их от углеродных нанотрубок, проводимость которых существенно зависит от наличия дефектов. Это позволит при конструировании приборов наноэлектроники широко использовать борные нанотрубки произвольной «чистоты» поверхности без потери искомых проводящих свойств последних.

3. Исследован механизм адсорбции атома водорода на внешней поверхности борных нанотрубок $(6, 6)$ для трех вариантов расположения атома H: над атомом бора, над центром связи B-B и над центром борного гексагона. Выяснено, что во всех рассмотренных положениях атом H активно адсорбируется и образует с поверхностью БНТ стабильный комплекс. Определены геометрические параметры и энергетические характеристики процесса. Анализ электронно-энергетического строения установил, что проводимость БНТ, модифицированной одиночным атомом H, не изменилась, сохранив полупроводящий характер. При адсорбции атомов H во всех случаях имеет место перенос электронной плотности с атома H на поверхность тубулена, что фактически свидетельствует об образовании свободного носителя положительного заряда - протона H^+ .

4. Предложены и исследованы два механизма миграции протона H^+ по внешней поверхности однослойной борной нанотрубки типа (n, n) : «эстафетный» и «прыжковый». Построены энергетические кривые процессов

переноса H^+ , определены значения энергий активации, которые могут быть использованы при исследовании характера температурной зависимости относительной протонной проводимости борных нанотруб. Установлено, что более вероятным является «прыжковый» механизм переноса протона для трубки (6, 6) и равновероятны оба механизма для трубки (8, 8). Доказано, что меньший диаметр нанотрубки обеспечивает лучшую продольную протонную проводимость системы. Проведена оценка подвижности протонов БНТ и установлено, что она сравнима с подвижностью основных носителей типичных полупроводников. Таким образом, нанотрубки на основе бора могут быть отнесены к классу протонпроводящих материалов, что обеспечит новые интересные перспективы их использования в электронной технике.

5. Исследованы механизмы адсорбции атомов кислорода, хлора и фтора на внешней поверхности борных нанотруб для трех вариантов их расположения над поверхностью. Установлено, что атом О способен адсорбироваться лишь в двух положениях: над атомом В и над центром связи В-В. Атомы фтора и хлора способны адсорбироваться только в положении над атомом бора поверхности трубки, при этом тип проводимости получившихся фторида и хлорида борного тубулена не изменяется по сравнению с чистой борной нанотрубкой и сохраняет полупроводящий характер.

6. Изучен процесс регулярной адсорбции атомов водорода и кислорода на поверхности В-нанотруб и определена наиболее выгодная с энергетической точки зрения гидридная и оксидная структуры борного тубулена. Анализ проводящего состояния оксидированной и гидрогенизированной борной нанотрубки обнаружил изменение типа проводимости в сторону металлизации по сравнению с полупроводящим состоянием чистого борного тубулена.

7. Исследован механизм адсорбции атомов щелочных металлов (лития, калия, натрия) на внешней поверхности борной нанотрубки для двух вариантов их расположения: над атомом бора и над центром борного гексагона. Выяснено, что наиболее эффективно присоединение атомов металлов к атому бора поверхности трубки. Установлено, что поверхностное модифицирование БНТ атомами Li, K, Na не меняет проводящий характер БНТ, но приводит к возникновению поверхностной проводимости за счет появления свободных носителей заряда на поверхности трубки. Доказано, что модификация поверхности БНТ атомами щелочных металлов приводит к возникновению металлической сверхрешетки, выполненной выбранными атомами, и появлению перехода «узкозонный полупроводник - металл» в полученных таким образом металлофазных композитах борных нанотруб.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ciuparu, D. Synthesis of Pure Boron Single-Wall Nanotubes / D. Ciuparu [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – P. 3967—3969.
2. Литинский, А. О. Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера в MNDO-расчетах межмолекулярных взаимодействий в гетерогенных системах / А. О. Литинский, Н. Г. Лебедев, И. В. Запороцкова // Журнал физической химии. – 1995. – Т.69, №1 – С.189.

3. Kah, C. L. Stability and Electronic Properties of Atomistically-Engineered 2D Boron Sheets / C. L. Kah, R. Pandey // J. Phys. Chem. C. – 2007.– Vol. 111.- P. 2906 – 2912.
4. Китель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Китель // – М.: Наука. – 1978. – 79 С.
5. Пенкаля, Т. Очерки кристаллохимии / Т. Пенкаля // – Ленинград: Химия. – 1972. - 496 С.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Всего по теме диссертации опубликовано 39 научных работ, в их числе следующие:

1. Запороцкова, И.В. Нанотубулярные композиты и их полуэмпирические исследования / И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова, О.А. Давлетова, Е.В. Прокофьева // Материалы электронной техники. – 2006. – № 2. – С. 4 – 15.
2. Запороцкова, И.В. Борные нанотрубки: полуэмпирические исследования строения и некоторых физико-химических свойств / И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова // Технология металлов. – 2009. – № 9. С. 25 – 29.
3. Перевалова, Е.В. Адсорбция легких атомов на поверхности борных нанотруб / Е.В. Перевалова [и др.] // Технология металлов. – 2010. – № 10. С.25 – 29.
4. Перевалова, Е.В. Протонная проводимость нанотрубок на основе бора / Е.В. Перевалова, И.В. Запороцкова, Н.П. Запороцкова // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. - 2011. - Т. 14. № 1. С. 100-104.
5. Перевалова, Е.В. Процессы оксидирования борсодержащих нанотруб / Е.В. Перевалова [и др.] // Технология металлов. – 2011. – № 6. С.17 – 21.
6. Perevalova, E.V. Semi-Empirical investigation of Boron Nanotubes and Some Structure-Modification on Their Base / E.V. Perevalova, I.V. Zaporotskova, P.A. Zaporotskov // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2010. – Vol. 18. – P. 579 – 583.
7. Zaporotskova, I.V. Boron nanotubes and their properties: semi-empirical investigation / I.V. Zaporotskova, E.V. Perevalova, N.P. Zaporotskova // Esomat 2009. – 2009. – P. 02037.
8. Zaporotskova, I.V. Boron Nanotubes: Sorption Properties and Proton Conductivity / I.V. Zaporotskova, E.V. Perevalova, N.P. Zaporotskova // Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2011. – Vol. 3, № 6. – P. 1 - 6.
9. Перевалова, Е.В. Некоторые физико-химические свойства борных нанотруб и перспективы их применения / Е.В. Перевалова, И.В. Запороцкова // Вестник Волгоградского государственного университета. Секция 10: Инновационная деятельность. – 2009 - 2010. – №4. – С. 107 – 115.
10. Запороцкова, И.В. Об адсорбции молекулярного кислорода на внешней поверхности борной и боронитридной нанотруб / И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова, С.В. Борознин // Вестник Волгоградского государственного университета. Секция 10: Инновационная деятельность. – 2011. – №5. – С. 18-25.
11. Перевалова, Е.В. Строение и физико-химические свойства нанотрубок на основе бора / Е.В. Перевалова, И.В. Запороцкова // Вестник Волгоградского государственного университета. Секция 10: Инновационная деятельность. – 2011. – №5. – С. 159-166.
12. Zaporotskova, I.V. Semiempirical investigation of boron nanotubes and some structure-modification composites on its base / I.V. Zaporotskova, E.V. Perevalova, P.A. Zaporotskov // 9th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters». – St Petersburg, Russia. – 6-10 July 2009. – P. 107.
13. Zaporotskova, I.V, The adsorption properties of boron nanotubes / I.V. Zaporotskova, E.V. Perevalova, N.P. Zaporotskova // 9th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters». – St Petersburg, Russia. – 6-10 July 2009. – P. 106.
14. Zaporotskova, I.V. Boron nanotubes and its properties: semiempirical investigation / I.V. Zaporotskova, E.V. Perevalova, N.P. Zaporotskova // 3rd International Conference on NANO-structures Self-Assembly (NanoSEA 2010). Congress Center of Cassis, French Riviera, 28 June – 2 July 2010. Book of abstrct.-France, Marseille. – 2010. – P. 137 - 138.