

Влияние собственных дефектов на электронное строение BN-нанотрубок

А. Ю. Головачева¹⁾, П. Н. Дьячков

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 9 ноября 2005 г.

Изучено влияние собственных дефектов на электронное строение бор-азотных нанотрубок (5,5) и (9,0) методом линеаризованных присоединенных цилиндрических волн. Рассмотрены нанотрубки с протяженными дефектами замещения атома бора на атом азота N_B , и наоборот, азота на бор B_N с концентрациями примеси от 1,5 до 5%. Показано, что присутствие таких дефектов оказывает существенное влияние на зонную структуру BN-нанотрубок. В области запрещенной зоны образуется полоса дефектов $D^\pi(B, N)$, что приводит к резкому уменьшению ширины запрещенной зоны. Присутствие дефектов сказывается и на валентной зоне: изменяются ширины s -, sp - и p_π -зон, частично заполняется щель между s - и sp -зонами. Отмеченные эффекты могут быть зафиксированы экспериментально, например, методами оптической и фотоэлектронной спектроскопии.

PACS: 67.57.Lm, 76.60.-k

Обнаружение углеродных нанотрубок Ииджимой в 1991 г. [1] вызвало большое число экспериментальных исследований свойств этих структур и конструирование на нанотрубках разнообразных молекулярных электронных устройств: нанотранзисторов [2], нанодиодов [3], наносветодиодов [4], электромеханических нанопреобразователей [5], а также дисплеев [6], сенсоров [7] и т. д. Успехи углеродного наноматериаловедения вызвали интерес к неуглеродным аналогам нанотрубок. Еще в 1994 г. с помощью квантовохимических расчетов методом сильной связи было предсказано существование, устойчивость и основные электронные свойства тубуленов на основе гексагонального нитрида бора [8]. Годом позже бор-азотные нанотрубки были синтезированы в лабораторных условиях [9]. Позднее теоретически зонная структура идеальных бор-азотных нанотрубок неоднократно изучалась методами сильной связи и с помощью теории псевдопотенциала [10–12]. В полном согласии с квантовохимическим прогнозом нанотрубки на основе гексагонального нитрида бора достаточно большого диаметра оказались широкозонными полупроводниками, ширина запрещенной зоны в которых составляет 4,5–5,5 эВ и почти не зависит от их диаметра и хиральности. В этом состоит существенное отличие бор-азотных нанотрубок от углеродных; последние, как хорошо известно, бывают как металлическими, так и полупроводниковыми в зависимости от их строения. Слабая зависимость ширины запрещенной зоны от строения бор-азотных нанотрубок

и большие величины оптической щели делают применение бор-азотных нанотрубок в наноэлектронных устройствах в некоторых случаях более предпочтительным по сравнению с углеродными. Например, благодаря большой ширине запрещенной зоны молекулярные транзисторы на бор-азотных нанотрубках смогут работать при более высоких температурах. Кроме того, бор-азотные нанотрубки можно использовать в качестве внешней изолирующей оболочки в нанокабелях с проводящей металлической сердцевинной [13]. Бор-азотные нанотрубки устойчивы к действию окислителей [14] даже при высоких температурах, что также расширяет потенциальную область их применения. Однако все это справедливо для идеальных нанотрубок – наличие дефектов упаковки может существенно изменить их физические свойства, ограничивая, а в некоторых случаях расширяя возможности их применения. Собственные примеси замещения, отвечающие присутствию атома бора в позиции азота B_N или, наоборот, азота в позиции бора N_B являются простейшими и наиболее важными дефектами, которые легко образуются в процессе синтеза нанотрубок [15].

Цель данной работы – изучить влияние таких дефектов на электронное строение бор-азотных (BN) нанотрубок. Рассмотрение влияния дефектов упаковки на электронную структуру BN-нанотрубок проведено на примере нанотрубок (5,5) и (9,0). При этом изучены нанотрубки с протяженными дефектами замещения атома бора на атом азота, и наоборот, содержащие один дефект в расчете на одну, две и три элементарные ячейки, что отвечает концентра-

¹⁾e-mail: golovacheva@nm.ru

ции примеси от 5 до 1.5%. Показано, что присутствие таких дефектов оказывает существенное влияние на зонную структуру BN-нанотрубок.

Все расчеты проведены с помощью метода линейаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) [16–19], который представляет собой распространение на цилиндрические системы хорошо известного в теории зонной структуры объемных кристаллов метода линейаризованных присоединенных плоских волн [20–23]. В методе ЛПЦВ для электронного потенциала нанотрубки принимается так называемое цилиндрическое *muffin-tin* (MT) приближение, а именно, электронный потенциал считается сферически симметричным в области атомов и постоянным в межатомном пространстве вплоть до двух непроницаемых цилиндрических барьеров – внутреннего и внешнего, окружающих атомы нанотрубки. Электронный спектр системы определяется свободным движением электронов в межатомном пространстве между цилиндрическими барьерами и рассеянием электронов на атомных центрах. В межатомном пространстве решением уравнения Шрёдингера является цилиндрическая волна, соответствующая свободному движению электрона в цилиндрическом слое с непроницаемыми барьерами. В области атомных сфер (MT-сфер) волновая функция находится как решение уравнения Шрёдингера для движения электрона в поле сферически симметричного атомного потенциала. Законы дисперсии электронов находятся с помощью вариационного принципа и условий непрерывности и гладкости волновых функций всюду внутри цилиндрического слоя.

В MT-приближении результаты расчетов зависят от одного параметра – толщины цилиндрического слоя δ , значение которого выбирается с учетом опытных данных. В данном случае значение $\delta = 2.4 \text{ \AA}$ найдено из условия, чтобы ширина запрещенной зоны E_g идеальных BN-нанотрубок достаточно большого радиуса приближалась к расчетному значению $E_g = 4.5 \text{ эВ}$ [14] для слоя гексагонального нитрида бора.

Заметим, что метод ЛПЦВ ранее с успехом применялся для исследования зонной структуры углеродных и бор-азотных нанотрубок, как чистых, так и интеркалированных металлами, а также углеродных нанотрубок в кристаллической матрице и с дефектами замещения в углеродной решетке [24–27].

Обсудим сначала зонные структуры (рис.1) идеальных нанотрубок типа “кресло” (5, 5) и типа “зигзаг” (9, 0), имеющих практически одинаковые диаметры $d = 6.6$ и 6.8 \AA . В обеих нанотрубках в области дна валентной зоны расположена полоса гиб-

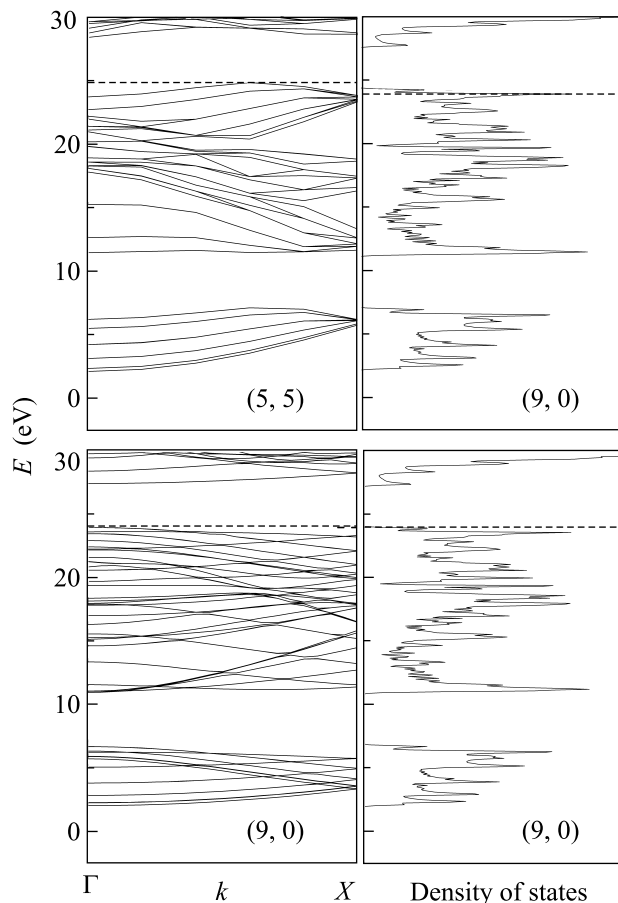


Рис.1. Зонные структуры BN-нанотрубок (5, 5) и (9, 0). Здесь и далее за начало отсчета энергии принят потенциал межсферной области, единый для всех нанотрубок, а пунктирная линия – положение верхнего заполненного уровня

ридисованных $s(B)$ и $s(N)$ состояний. Ее ширина около 5 эВ . Она отделена щелью величиной около 5 эВ от sp_σ -полосы, в которой вклад s -состояний убывает с ростом энергии. Выше расположена полоса преимущественно p_σ -состояний, высокоэнергетическая часть которой пересекается с низкоэнергетическими состояниями π -зоны.

В нанотрубках типа кресло потолок валентной зоны, расположен вблизи точки $k = (2/3)(\pi/c)$, что согласуется с результатами методов сильной связи [8, 12] и псевдопотенциала [13, 14]. Минимумы зоны проводимости $E_c(\Gamma)$ и $E_c(X)$ расположены в точках Γ и X зоны Бриллюэна, а их энергии практически совпадают. Во всех нанотрубках типа зигзаг дно зоны проводимости и потолок валентной зоны находятся в точке Γ , так что минимальная щель в этих нанотрубках прямая, что также находится в согласии с имеющимися теоретическими данными [8, 12–14].

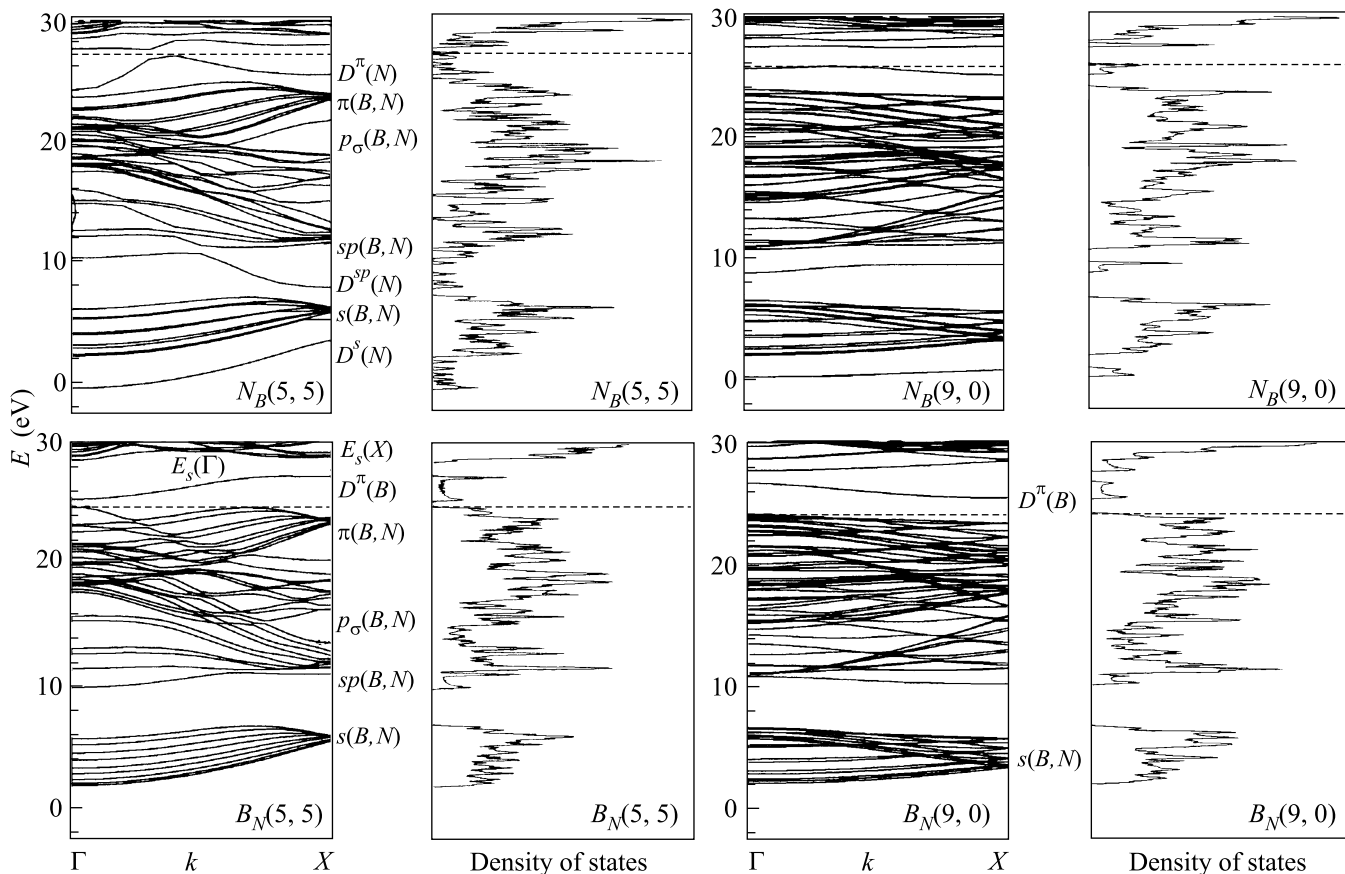


Рис.2. Зонные структуры нанотрубок (5, 5) и (9, 0) с дефектами с одной примесью замещения в расчете на элементарную ячейку

На рис.1, 2, 3 изображены зонные структуры и плотности состояний нанотрубок (5, 5) и (9, 0) с собственными примесями замещения B_N и N_B . Можно видеть, что для B_N -нанотрубок обоих типов частичное замещение азота на бор (B_N) или бора на азот (N_B) оказывает существенное влияние на зонную структуру и плотности состояний. Основной чертой зонной структуры нанотрубок с такими дефектами является появление новой зоны – зоны дефектов $D^\pi(B, N)$ – в области запрещенной зоны идеальной нанотрубки.

В нанотрубке (5, 5) с одним дефектом в расчете на одну элементарную ячейку зона дефектов $D^\pi(B, N)$ расположена в интервале 25.2-27.05 эВ при замещении азота на бор и в интервале 24.1–26.9 эВ при замещении бора на азот. При избытке бора зона дефектов $D^\pi(B)$ полностью не заполнена и образует дно зоны проводимости, а при избытке азота зона $D^\pi(N)$ полностью заполнена и образует потолок валентной зоны. В результате образования таких дефектов B_N -нанотрубка превращается из широкозонного в узкозонный полупроводник. В случае дефекта B_N ми-

нимум зоны проводимости располагается в точке Γ при 25.2 эВ, а валентная зона имеет два максимума с почти одинаковой энергией 24.59 и 24.53 эВ в точках Γ и вблизи $k = (2/3)(\pi/c)$, так что энергии прямого и непрямого переходов практически совпадают и равны 0.61 и 0.67 эВ, соответственно. При наличии дефекта N_B потолок валентной зоны расположен при $k < 0, 5\pi/c$, а дно зоны проводимости имеет два минимума – в точке Γ и вблизи $k = (1/3)(\pi/c)$, минимальная щель составляет 0.52 эВ.

В нанотрубке (9, 0) с одним дефектом в расчете на одну элементарную ячейку ширина зоны дефектов $D^\pi(B, N)$ вдвое меньше, чем в нанотрубке (5, 5). Это отражает примерно двукратное различие концентрации дефектов в нанотрубках (9, 0) с 36 атомами и (5, 5) с 20 атомами в элементарной ячейке. Минимум зоны дефектов $D^\pi(B)$ в системе B_N (9, 0) расположен на краю зоны Бриллюэна при 25.25 эВ и образует дно зоны проводимости, а ее максимум находится в центре зоны Бриллюэна и отвечает энергии 26.46 эВ. Минимальная оптическая щель отвечает непрямоу $E_v(\Gamma) - D^\pi(B)$ переходу из центра на край зоны Брил-

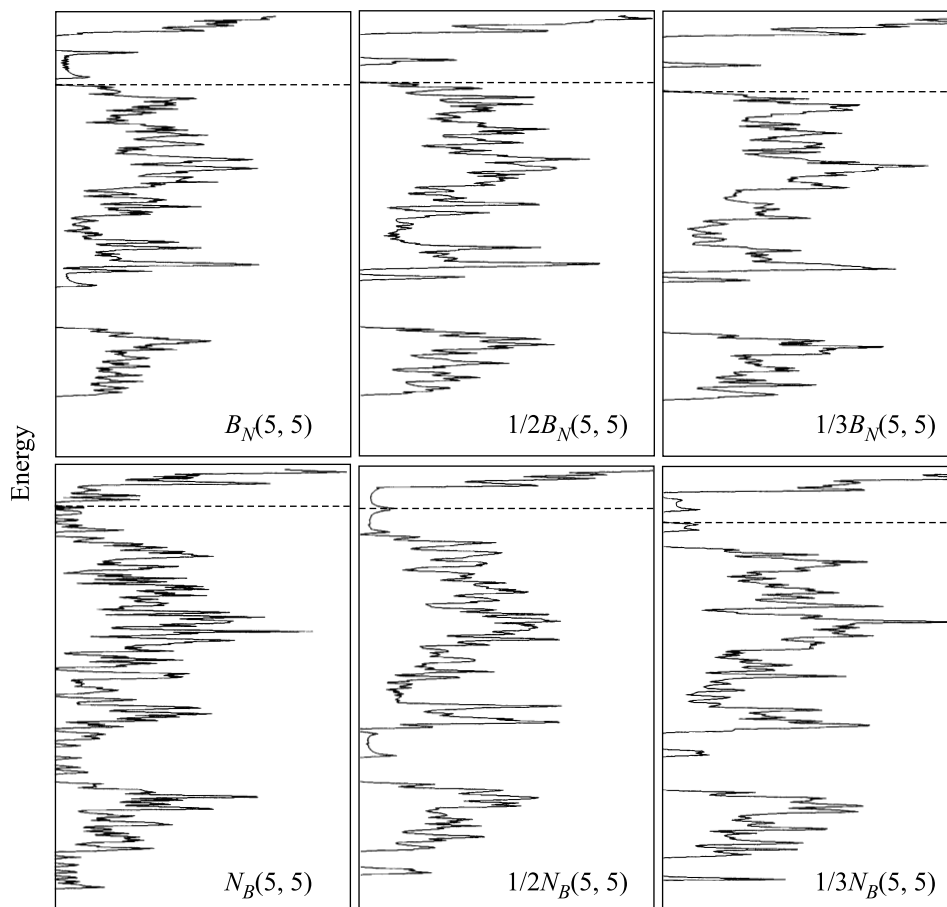


Рис.3. Зависимость плотности состояний нанотрубки (5, 5) от концентрации дефектов

люзна с энергией всего 1.36 эВ против щели 3.6 эВ в идеальной нанотрубке. Для системы $N_B(9, 0)$ заполненная зона дефектов $D^\pi(N)$ характеризуется пологим максимумом вблизи $k = (1/3)(\pi/c)$ при 25.8 эВ и минимумом при 25.1 эВ, а минимальная оптическая щель практически такая же – 1.56 эВ.

Можно заметить, что понижение симметрии нанотрубок вследствие появления дефектов приводит к расщеплению всех дважды вырожденных зон и уширению плотностей состояний. При избытке азота происходит более существенное изменение структуры валентной зоны нанотрубок. Во-первых, более чем на 2 эВ возрастает ширина валентных s -состояний из-за отщепления одной $D^s(N)$ -ветви и, во-вторых, заполняется щель между s - и sp -зонами вследствие отщепления $D^{sp}(N)$ -полосы. При избытке бора щель между s - и sp -зонами уменьшается всего на 2 эВ, а ширина s -полосы почти не меняется.

Из зависимостей плотности состояний от содержания дефектов (рис.3) хорошо видно, что пони-

жение концентрации дефектов в нанотрубках приводит к быстрому уменьшению ширины $D^\pi(B, N)$ -зон, расположенных в щели идеальных нанотрубок. Центр этих зон практически не смещается. При самых низких рассчитанных концентрациях $D^\pi(B, N)$ -зоны вырождаются практически в дискретные уровни, BN-нанотрубки с собственными дефектами оказываются полупроводниками с шириной запрещенной зоны от 1 до 2 эВ в зависимости от структуры нанотрубки и природы примесного атома.

Аналогичное сужение и уплощение зон при понижении концентрации дефектов наблюдается и для $D^s(N)$ - и $D^{sp}(N)$ -ветвей валентной зоны нанотрубок с избытком атомов азота.

Таким образом, основываясь на приведенных квантовомеханических расчетах, можно сделать вывод о том, что присутствие собственных примесей замещения оказывает существенное влияние на зонную структуру BN-нанотрубок, которое должно учитываться при конструировании наноэлектронных устройств на этих нанотрубках.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 04-03-32251).

1. S. Iijima, *Nature (London)* **354**, 56 (1991).
2. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, *Nature (London)* **393**, 49 (1998).
3. Z. Yao, H. W. Ch. Postma, L. Balents, and C. Dekker, *Nature (London)* **402**, 273 (1999).
4. J. A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris et al., *Science* **300**, 783 (2003).
5. T. W. Tombler, C. Zhou, L. Alexseyev et al., *Nature (London)* **405**, 769 (2000).
6. S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin et al., *Science* **283**, 512 (1999).
7. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou et al., *Science* **287**, 622 (2000).
8. A. Rubio, J. Corkill, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **49**, 5081 (1994).
9. N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey et al., *Science* **269**, 966 (1995).
10. А. В. Осадчий, Е. Д. Образцова, С. В. Терехов, В. Ю. Юров, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 479 (2003).
11. H. J. Xiang, J. Yang, J. G. Hou, and Q. Zhu, *Phys. Rev. B* **68**, 035427 (2003).
12. G. Y. Guo and J. C. Lin, *Phys. Rev. B* **71**, 165402 (2005).
13. А. Н. Еняшин, Г. Зайферт, А. Л. Ивановский, *Письма в ЖЭТФ* **80**, 709 (2004).
14. Y. Chen, J. Zou, S. J. Campbell, and G. Le Caer, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2430 (2004).
15. P. Piquini, R. J. Baierle, T. M. Schmidt, and A. Fazzio, *Nanotechnology* **16**, 827 (2005).
16. П. Н. Дьячков, О. М. Кепп, А. В. Николаев, *ДАН* **365**, 215 (1999).
17. П. Н. Дьячков, Д. В. Кирич, *ДАН* **369**, 639, (1999).
18. P. N. D'yachkov and O. M. Kepp, in *Science and Application of Nanotubes*, Eds. D. Tomanek and R. J. Enbody, Kluwer Academic/Plenum, NY, 2000, p. 77.
19. P. N. D'yachkov, *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, vol. 1, Ed. H. S. Nalwa, American Scientific Publisher, CA, 2003, p. 191.
20. D. D. Koelling and G. O. Arbman, *J. Phys. F: Metal Phys.* **5**, 2041 (1975).
21. O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
22. D. J. Singh, *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method*, Kluwer, Boston, 1994.
23. В. В. Немешкаленко, В. Н. Антонов, *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов*, Киев: Наук. думка, 1985.
24. P. N. D'yachkov, H. Hermann, and D. V. Kirin, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5228 (2002).
25. P. N. D'yachkov and H. Hermann, *J. Appl. Phys.* **95**, 399 (2004).
26. P. N. D'yachkov and D. V. Makaev, *Phys. Rev. B* **71**, 081101(R) (2005).
27. А. В. Никулкина, П. Н. Дьячков, *ЖНХ* **49**, 481 (2004).