

Размерно, морфологически и термически-индуцированные фазовые превращения в бор-азотных нановолокнах

В. В. Ивановская^{+*†}, А. Зобелли^{*}, Г. Зайферт[†], А. Л. Ивановский⁺¹⁾

⁺ Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

^{*} Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, CNRS, UMR 8502, F-91405 Orsay Cedex, France

[†] Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden, Germany

Поступила в редакцию 20 марта 2007 г.

После переработки 2 мая 2007 г.

На основе метода теории функционала плотности – сильной связи (DFTB) исследованы структурные, термические и электронно-энергетические свойства нановолокон (НВ) кубического нитрида бора (BN). Обнаружен эффект полной или частичной перестройки кубической структуры НВ в гексагональную в зависимости от размера, морфологии и термической обработки исходного волокна. В отличие от известных однородных углеродных алмазоподобных нановолокон, устойчивые нановолокна BN – двухфазные системы, “оболочка” которых имеет гексагональную, а “сердцевина” – кубическую структуры. Обсуждаются изменения электронных свойств BN нановолокон, индуцированные их структурными превращениями. Показано, что бор-азотные НВ могут проявлять как полупроводниковые, так и металлоподобные свойства.

PACS: 61.46.Hk, 65.80.+n, 73.22.-f

Среди многообразия современных наноматериалов большой научный и технологический интерес вызывают так называемые протяженные (квазидвумерные – 1D) наносистемы, длина которых на порядки превосходит размеры их сечений. Среди таких 1D наноматериалов выделяются две основные группы, физические свойства которых существенно различаются. К первой относятся хорошо известные полые 1D структуры – нанотрубки (НТ), вторую группу составляют так называемые нановолокна (nanowires – НВ): монолитные 1D наноматериалы с упорядоченным (кристаллическим) или разупорядоченным (аморфным) типами атомных структур.

Как правило, каждый из упомянутых классов 1D наноматериалов получают на основе определенной группы кристаллических веществ. Так, если “прекурсорами” нанотрубок чаще всего выступают вещества или соединения со слоистой структурой и резко анизотропными типами меж- и внутрислоевых взаимодействий (графит, гексагональный нитрид бора, слоистые халькогениды, оксиды металлов и т.д. [1, 2]), то нановолокна успешно получены на основе гораздо более широкого набора конденсированных фаз с разнообразными типами кристаллических структур [3–6].

Аллотропия (полиморфизм), присущий ряду веществ (соединений), которые имеют как анизотропные (слоистые), так и изотропные кристаллические модификации, определяет их потенциальную способность формировать оба типа 1D структур – нанотрубки и нановолокна [3–7], а также возможность фазовых переходов в наноразмерных формах этих веществ. Например, для семейства 1D нано-аллотропов углерода – графитоподобных (sp^2) нанотрубок и алмазоподобных (sp^3) нановолокон установлена [7, 8] возможность их взаимных превращений ($sp^2 \leftrightarrow sp^3$) и предложен [9] способ получения sp^3 нановолокон из многослойных sp^2 углеродных нанотрубок. Более того, существует вероятность [10, 11] формирования “смешанных” ($sp^2 + sp^3$) 1D нано-аллотропов углерода – за счет “графитизации” поверхности алмазоподобных волокон.

Наряду с углеродом, нитрид бора (BN) является важнейшим материалом, для которого получен широкий спектр разнообразныхnanoструктур – фуллеренов, онионов, нанотрубок, нановолокон и т.д. [2, 12]. В кристаллическом состоянии BN существует в двух основных модификациях – гексагональной (графитоподобной – sp^2) – г-BN и кубической (алмазоподобной – sp^3) – к-BN. Фазовый переход г-BN \leftrightarrow к-BN происходит при $T \sim 3000$ К и $P \geq 8$ ГПа, при этом диэлектрическая щель E_g материала растет от $5.4 \div 5.8$ эВ (г-BN) до $6.1 \div 6.4$ эВ (к-BN) [13, 14]. На-

¹⁾ e-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

нотрубки на основе г-BN к настоящему времени хорошо изучены. Они являются широкозонными полупроводниками ($E_g \sim 4.5 \div 5.5$ эВ [2, 12]), причем величина E_g мало зависит от атомной структуры стенок (хиральности) и размеров BN-НТ, что является привлекательным фактором для их использования в различных наноэлектронных устройствах, таких как молекулярные транзисторы, оболочки "нанокабелей" и т.д. [15, 16].

Наоборот, сведения о физических свойствах альтернативной группы 1D-nanoструктур – монолитных BN нановолокон – крайне ограничены. Дело в том, что известные к сегодняшнему дню BN волокна (со структурами г-BN (в виде "жгута" вложенных друг в друга конусов, свернутых из графитоподобных сегментов г-BN) [17–19], турбостратного т-BN [20] и к-BN [21]) получают, как правило, в смеси с другими BN nanoструктурами (нанотрубками, нанопластинками, нанокристаллитами, фуллеренами и т.д.), и выделение волокон "в чистом виде" для последующих исследований представляет собой весьма сложную задачу [22]. Остаются открытыми вопросы о возможности фазовых превращений (г-BN \leftrightarrow к-BN) и их влиянии на физические свойства BN волокон.

В настоящем сообщении изложены результаты первых исследований структурных, термических и электронных свойств нановолокон нитрида бора со структурой к-BN. Обсуждены фазовая стабильность и фазовые превращения в 1D nanoструктурах к-BN в зависимости от 1) размера, 2) морфологии и 3) термических условий.

Поскольку атомная структура и морфология 1D нановолокон зависит от условий их роста [12], мы рассмотрели атомные модели к-BN волокон, имитирующие их образование при различных направлениях такого роста: [001], [111] и [110]. При этом исходные монолитные гомогенные BN волокна представляли собой бесконечно-протяженные призматические кристаллиты, "вырезанные" из кристалла к-BN перпендикулярно плоскостям (001), (111) и (110) – далее НВ типов I, II и III, соответственно, рис.1.

Для анализа зависимости стабильности и свойств НВ от их морфологии и размера (в качестве размерного параметра волокон использованы площади их поперечного сечения S) варьировали типы их поперечного сечения (рис.1) и площадь S в интервале $20 < S < 500 \text{ \AA}^2$. Кроме того, проводилось сравнение структурных свойств НВ с различными типами граней: неполярными (включающими равное число атомов B и N) и полярными, содержащими атомы бора или азота.

Используя указанные "идеальные" атомные модели к-BN волокон как стартовые, мы провели их полную структурную оптимизацию (по отношению к атомным позициям в рамках градиентной схемы – по условию достижения минимума полной энергии системы) и затем выполнили расчеты их электронного строения – зонным методом функционала электронной плотности – сильной связи (DFTB), формализм которого изложен в [23]. Его применимость для описания различных BN материалов, а также сравнение получаемых в рамках DFTB метода результатов с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными подробно обсуждается в работах [24–27].

Анализ термических деформаций к-BN НВ (при постоянном объеме и заданной температуре, так называемый NVT ансамбль) проводили методом молекулярной динамики (МД) в варианте приближения DFTB, пакет deMon [28]. Постоянная температура системы задана термостатом Беренсена [29] с константой связи 0.1. Для каждого НВ получены МД траектории в 10 пс при трех различных температурах: $T = 300, 1000$ и 1500 К.

На рис.1 представлены примеры атомных структур к-BN нановолокон до и после их структурной оптимизации. Видно, что в зависимости от размеров (S) и типа (I–III) выделяются группы волокон, для которых их "фазовая стабильность" и вид структурных превращений оказываются принципиально различными.

Для волокон типов I и II малых размеров ($S < 100 \text{ \AA}^2$) кубическая структура нестабильна: наблюдается переход этих НВ в гексагональную структуру. Наиболее интересны эффекты релаксационных перестроек к-BN волокон II типа с $S > 100 \text{ \AA}^2$, для которых происходит формирование "двуухфазных" структур: внешние слои принимают гексагональное строение, но внутри НВ сохраняется "стержень" кубической структуры. Следовательно, можно говорить о формировании "гибридных" ($sp^2 + sp^3$) BN нановолокон, сочетающих структурные типы г- (sp^2) и к- (sp^3) BN. Образование двухфазных систем наблюдается также в случае волокон I типа – происходит их частичное расслаивание с сохранением кубической структуры стержня.

Уместно отметить, что сходные эффекты "графитизации" наблюдали как при реконструкции поверхностных слоев кубического нитрида бора [30], так и для тонких пленок к-BN [31]. В общем случае эффект перестройки внешних слоев BN волокон можно соотнести с меньшей энергетической стабильностью кубической фазы BN в сравнении с гексагональ-

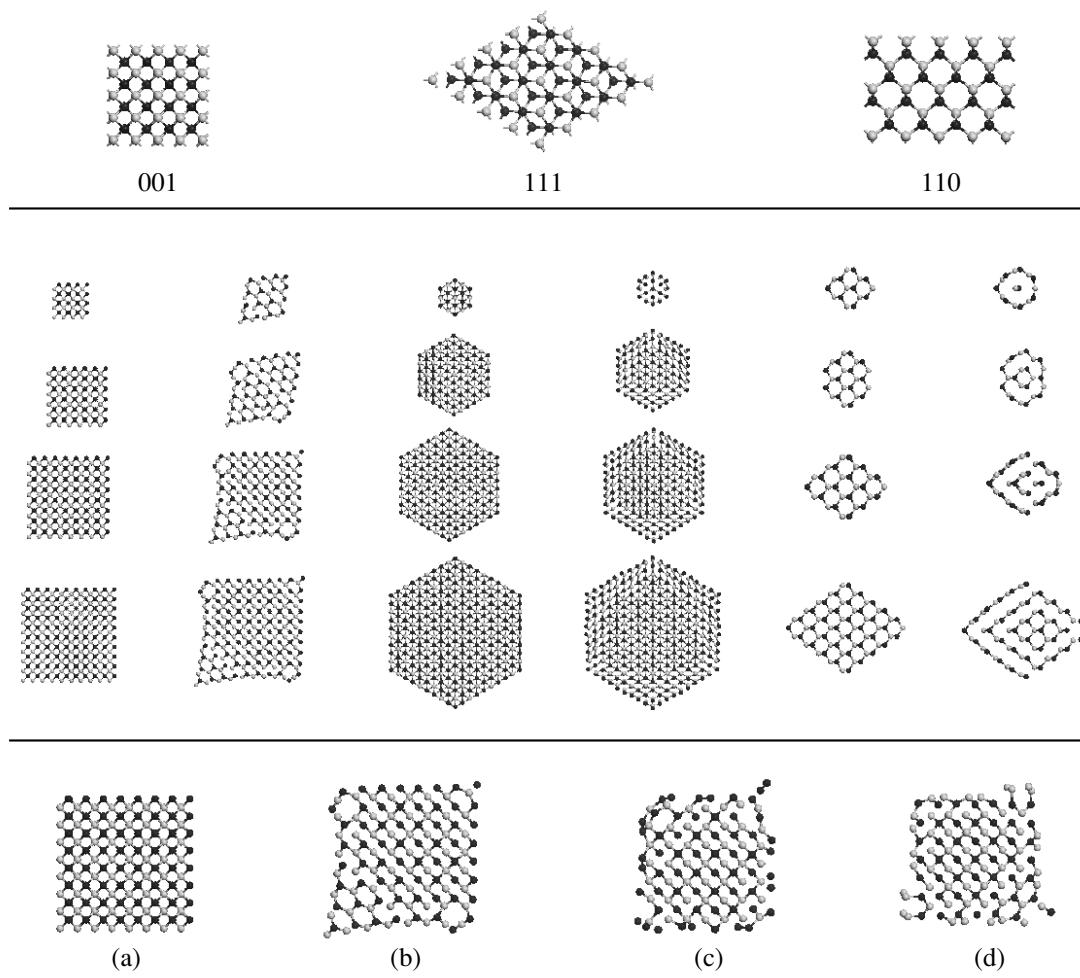


Рис.1. Вверху: исходные атомные структуры кристалла кубического BN, в направлении которых вырезали нановолокна: (001) – тип I, (111) – тип II и (110) – тип III. Середина: атомные структуры поперечных сечений исходных (слева) и оптимизированных (справа) бор-азотных нановолокон (слева направо: типы I, II, III). Внизу: атомные структуры поперечных сечений исходного (а) и оптимизированных BN нановолокон типа I с неполярными (б) и полярными гранями: содержащими преимущественно атомы N (с) или B (д)

ной: согласно оценкам [32], энергия атомного сцепления (когезии) для г-BN на ~ 0.06 эВ/атом выше, чем для к-BN. Экспериментальные свидетельства одновременного присутствия (sp^2) и (sp^3) состояний в BN нановолокнах приводят авторы [33].

Для BN волокон указанные структурные перестройки будут зависеть также от: 1) типа граней НВ – неполярных или полярных и 2) числа нескомпенсированных (“оборванных”) связей для атомов, лежащих на гранях волокон. В качестве примера на рис.1 приведены начальные и оптимизированные структуры волокна типа I с неполярными и полярными типами граней. Видно, что в отличие от волокна с неполярными гранями, претерпевающего значительные перестройки атомной структуры с образованием “гибридной” двухфазной структуры, волокна

того же размера, ограниченные полярными гранями, в большей степени сохраняют исходную структуру и структурные перестройки затрагивают только несколько первых внешних слоев.

Для волокон типа III во всем интервале их размеров кубическая структура оказывается неустойчивой и переходит в гексагональную – с расслоением монолитного волокна на фрагменты г-BN. Отметим, что для волокон данного типа минимального размера ($S < 10-15 \text{ \AA}^2$) энергетическая стабилизация происходит за счет их превращений в полые (трубчатые) наноформы с гексагональной структурой.

При структурных превращениях ($sp^2 \leftrightarrow sp^3$) BN волокон заметно меняются межатомные расстояния $a_{\text{B-N}}$, что коррелирует с изменением координационных чисел (КЧ) атомов, равных 3 для sp^2 гексаго-

нальной и 4 для sp^3 кубической структур, см. таблицу. Так, для наиболее тонких волокон их средние

Площади поперечных сечений ($S, \text{Å}^2$) и средние межатомные расстояния ($a, \text{\AA}$) для некоторых оптимизированных структур нановолокон на основе к-BN. Расчеты методом DFTB

S	a	S	a	S	a
(100)-тип I*		(111)-тип II		(110)-тип III	
126.84	1.45 (2.61)**	26.28	1.51 (2.42)	20.19	1.48 (2.75)
173.27	1.57 (2.63)	57.44	1.52 (2.62)	36.83	1.53 (2.83)
213.44	1.54 (3.05)	100.78	1.54 (2.87)	46.97	1.52 (2.80)
342.97	1.55 (3.18)	155.88	1.55 (3.04)	129.29	1.54 (3.09)

*Тип нановолокна (I-III), см. рис. 1.

**В скобках – средние координационные числа атомов.

КЧ заметно меньше трех – за счет присутствия значительного числа “поверхностных” атомов с оборванными связями. Наоборот, для наиболее массивных волокон средние КЧ > 3, отражая присутствие (sp^3) атомов с КЧ = 4 в составе кубической “сердцевины” волокна. С ростом размеров и КЧ волокон средние расстояния $a_{\text{B-N}}$ также возрастают – от 1.43 до 1.55 Å в соответствии с известной тенденцией роста $a_{\text{B-N}}$ в бор-азотных системах с разной атомной координацией в ряду: молекула BN (КЧ = 1, $a_{\text{B-N}} = 1.28 \text{ \AA}$) → линейная цепь ... -B-N-B-N-: (КЧ = 2, $a_{\text{B-N}} = 1.30 \text{ \AA}$) → кристаллы: г-BN (КЧ = 3, $a_{\text{B-N}} = 1.45 \text{ \AA}$) → к-BN (КЧ = 4, $a_{\text{B-N}} = 1.57 \text{ \AA}$) [34].

На рис.2 приведены зависимости полных энергий (E_{tot} , в пересчете на атом) для оптимизированных

но растет с увеличением их размеров, когда энергия соответствующих НВ приближается к величине E_{tot} кристаллической к-BN фазы. При сравнимых размерах (S) энергетически наиболее устойчивы волокна типа III, наименее – волокна типа I.

Согласно результатам зонных расчетов, BN нановолокна типа II с кубической структурой “стержня” остаются полупроводниками. Однако наличие в составе каждого волокна B, N атомов с различной координацией приводит к тому, что их электронные спектры представляют собой сложную суперпозицию состояний, соответствующих вкладам отдельных неэквивалентных групп атомов. Валентная зона НВ (~ 9.0 эВ) оказывается несколько уже, чем для кристаллов г- (10.4 эВ) или к-BN (11.8 эВ) [35]. Запрещенная щель E_g также уменьшается (примерно вдвое) – до ~ 3.0 ÷ 3.4 эВ. Сходное уменьшение E_g отмечено для спектра поверхностных слоев кристалла к-BN [36]. Важно подчеркнуть, что верхние занятые и нижние свободные зоны образованы состояниями атомов внешнего слоя волокна, рис.3. Для менее устойчивых BN НВ, претерпевающих значительные структурные перестройки и имеющих большее число атомов с “оборванными” связями, получены как полупроводниковый (где E_g уменьшается вплоть до 1.8–0.9 эВ), так и металлоподобный (то есть с ненулевой плотностью состояний на уровне Ферми) типы зонных спектров, рис.3.

Наряду с электронными свойствами, к важнейшим характеристикам наноматериалов относится их термическая устойчивость. Результаты МД моделирования различных типов BN волокон свидетельствуют, что наименее стабильны волокна типа III: уже при $T = 0 \text{ K}$ утратившие свою монолитность, эти НВ ростом Т искажаются так, что превращаются в псевдо-тубулярные структуры, рис.4. Все волокна типа I, начиная с $T = 300 \text{ K}$, с ростом температуры испытывают прогрессирующие термические деформации, связанные сначала с переходом кубической структуры “сердечника” в гексагональную, затем – с их “поперечным” расслоением и, начиная с $T \sim 1000 \text{ K}$, наступает термическое разложение НВ с формированием слоев г-BN и (при повышение Т до 1500 K) отдельных BN группировок. Наиболее структурно-устойчивыми при термических воздействиях оказываются волокна типа II, сохраняющие кубическую структуру “сердечника” плоть до $T \sim 1000 \text{ K}$.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что бор-азотные нановолокна представляют собой уникальные гетерофазные 1D наноматериалы, для которых в зависимости от их размера и морфо-

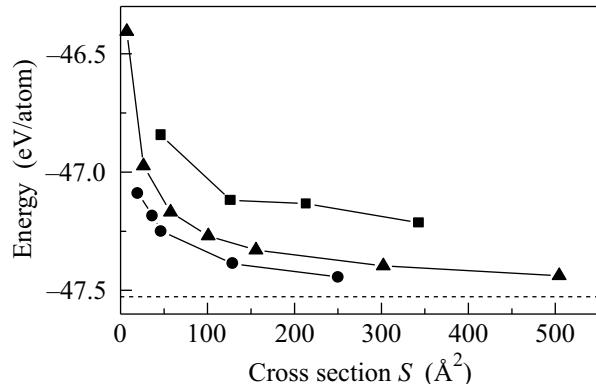


Рис.2. Зависимость полной энергии (E_{tot} , эВ/атом) BN нановолокон от площади их поперечного сечения $S (\text{\AA}^2)$. Типы нановолокон: ■ – (001); ▲ – (111) и ● – (110). Штриховая линия – полная энергия кристаллического к-BN. Расчеты методом DFTB

структур BN волокон от площади их поперечного сечения, откуда следует, что стабильность НВ замет-

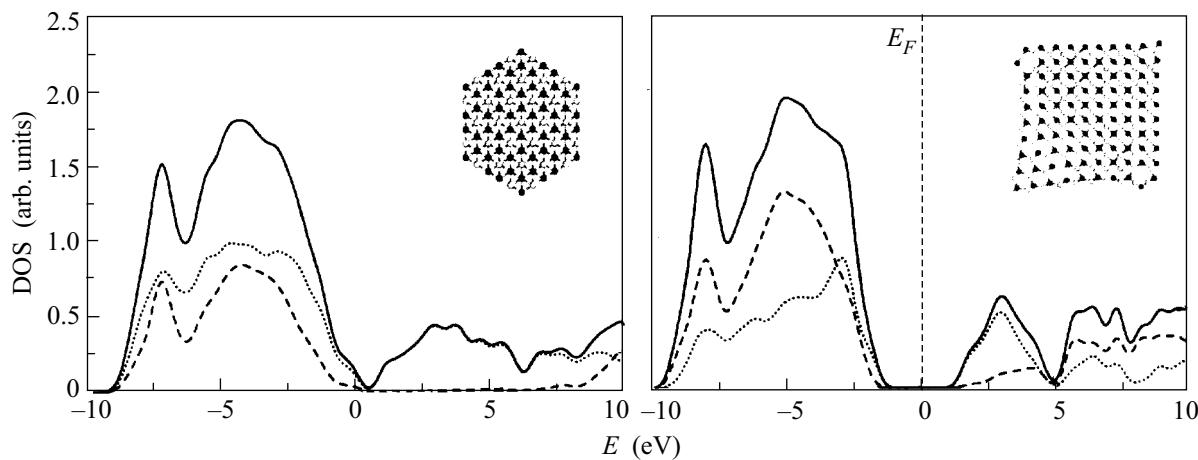


Рис.3. Полные плотности состояний (сплошные линии) BN нановолокон типа I (справа) и II (слева): выделены парциальные вклады поверхностных (пунктир) и внутренних (штриховые линии) атомов бора и азота. Вертикальная линия – уровень Ферми ($E_F = 0$ эВ). Расчеты методом DFTB

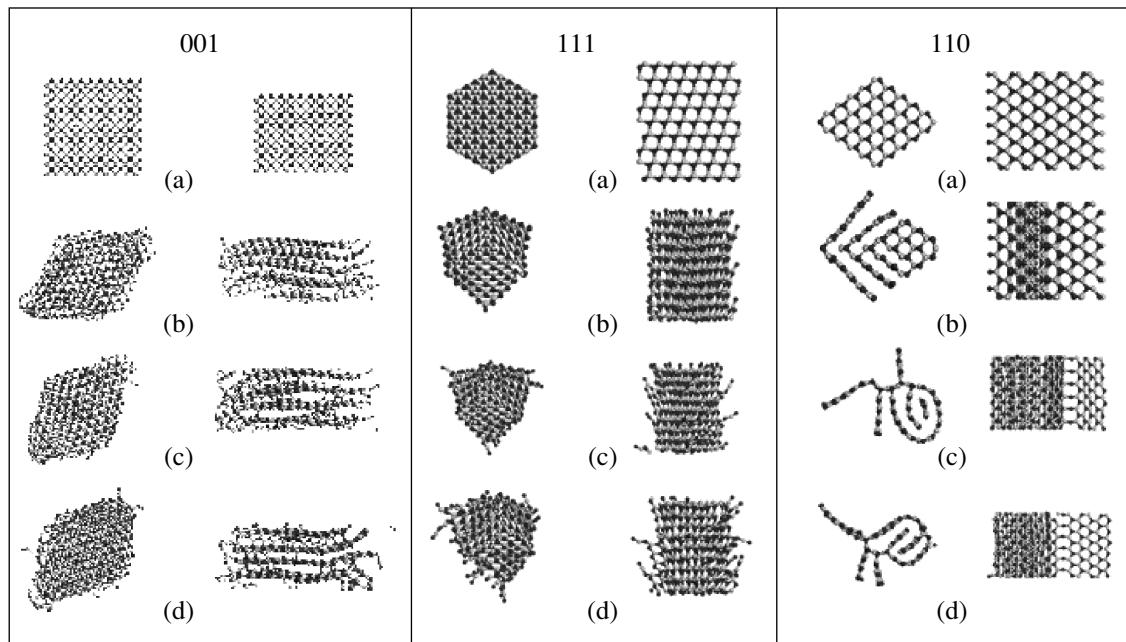


Рис.4. Термические искажения бор-азотных нановолокон (типы: I, II и III – см. рис. 1) при различных температурах. Приведены атомные структуры поперечных и продольных сечений волокон: (а) – исходные атомные модели, и при $T = 0$ К (б), 1000 К (с) и 1500 К (д)

логии могут осуществляться разнообразные фазовые превращения. Существует “критический” размер волокна, ниже которого кубические НВ не образуются. В отличие от известных однородных углеродных алмазоподобных нановолокон, устойчивые нановолокна BN – двухфазные системы, “оболочка” которых имеет гексагональную, а “сердцевина” – кубическую структуры и могут проявлять как полупроводниковые (с меньшей, в сравнении с кристаллом к-BN, величиной диэлектрической щели), так и ме-

таллоподобные свойства. В зависимости от исходной структуры для BN волокон могут происходить разнообразные типы их термических деформаций: от перестройки кубической структуры их “сердцевины” в гексагональную – до образования гексагональными слоями псевдо-трубчатых или слоистых структур.

В целом, результаты настоящего исследования показывают, что фазовый состав BN нановолокон зависит от их размеров, морфологии и температуры, то есть параметров, которые можно направленно ме-

нять. Это делает BN нановолокна чрезвычайно привлекательными системами для детального изучения физических явлений при фазовых переходах в нанометровом масштабе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 07-03-00026, № 07-03-96061) и гранта № МК-5971.2006.3.

1. P. J. F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century*, Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
2. А. Л. Ивановский, Успехи химии **71**, 203 (2002).
3. C. N. R. Rao, A. Govindaraj, G. Gundiah, and S. R. C. Vivekchand, Chem. Engin. Sci. **59**, 4665 (2004).
4. M. Law, J. Goldberger, and P. Yang, Annu. Rev. Mater. Res. **34**, 83 (2004).
5. M. Hernandez-Velez, Thin Solid Films **495**, 51 (2006).
6. J. G. Lu, P. Chang, and Z. Fan, Mater. Sci. Engin. R **52**, 49 (2006).
7. P. J. F. Harris, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **30**, 235 (2005).
8. O. Shenderova, V. Zhirnov, and D. Brenner, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **27**, 227 (2002).
9. L. T. Sun, J. L. Gong, Z. Y. Zhu et al., Diamond Relat. Mater. **14**, 749 (2005).
10. A. S. Barnard, S. P. Russo, and I. K. Snook, NANO Lett. **3**, 1323 (2003).
11. В. В. Ивановская, А. Л. Ивановский, Неорганс. материалы **43**, 410 (2007).
12. R. Ma, D. Golberg, Y. Bando, and T. Sasaki, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **362**, 2161 (2004).
13. S. L. Rumyantsev, M. E. Levinstein, A. D. Jackson et al., in *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, Eds. M. E. Levinstein, S. L. Rumyantsev, and M. S. Shur, John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 2001, p. 67–92.
14. D. M. Hoffmann, G. L. Doll, and P. C. Eklund, Phys. Rev. B **30**, 6051 (1984).
15. Н. Еняшин, Г. Зайферт, А. Л. Ивановский, Письма в ЖЭТФ **80**, 709 (2004).
16. А. Ю. Головачев, П. Н. Дьячков, Письма в ЖЭТФ **83**, 834 (2005).
17. H. Zhang, J. D. FitzGerald, L. T. Chadderton et al., Phys. Rev. B **74**, 045407 (2006).
18. Y. J. Chen, B. Chi, D. C. Mahon, and Y. Chen, Nanotechnology **17**, 2942 (2006).
19. F. K. Huo, Z. Hu, F. Chen et al., Appl. Phys. Lett. **80**, 3611 (2002).
20. Y. J. Chen, H. Z. Zhang, and Y. Chen, Nanotechnology **17**, 786 (2006).
21. J. Zhan, X. Hao, S. Wen, and M. Jiang, Physica E **25**, 409 (2005).
22. C. N. R. Rao, F. L. Deepak, G. Gundiah, and A. Govindaraj, Prog. Solid State Chem. **31**, 5 (2003).
23. D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Kohler, and G. Seifert, Phys. Rev. B **51**, 12947 (1995).
24. J. Widany, T. Frauenheim, T. Kohler et al., Phys. Rev. B **53**, 4443 (1996).
25. P. W. Fowler, K. M. Rogers, G. Seifert et al., Chem. Phys. Lett. **299**, 359 (1999).
26. A. N. Enyashin, G. Seifert, and A. L. Ivanovskii, Inorgan. Mater. **41**, 595 (2005).
27. A. Zobelli, C. P. Ewels, A. Gloter et al., NANO Lett. **6**, 1955 (2006).
28. M. Koester, G. Geudtner, A. Goursot et al., NRC: Ottawa, deMon., 2004.
29. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren et al., J. Chem. Phys. **81**, 3684 (1984).
30. K. Kadas, G. Kern, and J. Hafner, Phys. Rev. B **58**, 15636 (1999).
31. P. Widmayer, H.-G. Boyen, P. Ziermann et al., Phys. Rev. B **59**, 5233 (1999).
32. R. M. Wentzcovitch, S. Fahy, M. L. Cohen, and S. G. Louis, Phys. Rev. B **38**, 6191 (1988).
33. T. Sekiguchi, Q. Liu, T. Tanaka et al., Eur. Phys. Appl. Phys. **27**, 107 (2004).
34. K. Albe, Phys. Rev. B **55**, 6203 (1997).
35. Y.-N. Xu and W. Y. Ching, Phys. Rev. B **44**, 7787 (1991).
36. J. Yamauchi, M. Tsukada, S. Watanabe, and O. Sugino, Phys. Rev. B **54**, 5586 (1996).