

Влияние изоэлектронных примесей на электронное строение BN-нанотрубок

А. С. Романов, Д. В. Макаев¹⁾, П. Н. Дьячков

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

Поступила в редакцию 20 ноября 2007 г.

На примере бор-азотной нанотрубки (5, 5) типа кресло с помощью метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн изучено влияние изоэлектронных примесей замещения на электронное строение BN-нанотрубок. Рассмотрение проведено с использованием приближения функционала локальной плотности и приближения маффин-тин для электронного потенциала. В этом методе электронный спектр системы определяется свободным движением электронов в межатомном пространстве между цилиндрическими барьерами и рассеянием электронов на атомных центрах. Установлено, что замещение одного атома N на P приводит к расщеплению всех дважды вырожденных зон в среднем на 0.2 эВ, уменьшению ширины запрещенной зоны от 3.5 до 2.8 эВ, отщеплению $s(P)$ полосы от высокоэнергетической области $s(B, N)$ зоны, а также образованию примесных $\pi(P)$ и $\pi^*(P)$ зон, которые в легированной системе образуют потолок валентной зоны и дно зоны проводимости. Влияние атома As на электронную структуру нанотрубки BN (5, 5) качественно такое же, как в случае фосфора, но ширина запрещенной зоны здесь еще меньше, на 0.5 эВ, а под влиянием атома Sb оптическая щель в нанотрубке закрывается. Замещение одного атома B на Al приводит к сильному возмущению зонной структуры, и ширина запрещенной зоны здесь всего 1.6 эВ, что контрастирует с довольно слабым возмущением зонной структуры BN-нанотрубки влиянием индия. В последнем случае ширина запрещенной зоны составляет 2.9 эВ. Отмеченные эффекты могут быть зафиксированы методами оптической и фотоэлектронной спектроскопии, а также с помощью измерений электрических свойств нанотрубок. Они могут использоваться при создании электронных устройств на бор-азотных нанотрубках.

PACS: 73.22.-f

Обнаружение углеродных нанотрубок Ииджимой в 1991 г. вызвало большое число экспериментальных исследований свойств этих структур и конструирование на нанотрубках разнообразных молекулярных электронных устройств: нанотранзисторов, нанодиодов, наносветодиодов, электромеханических нанопреобразователей, а также дисплеев, сенсоров и т.д. [1–3]. Успехи углеродного наноматериаловедения вызвали интерес к неуглеродным нанотрубкам. 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 [4]. Годом позже бор-азотные нанотрубки были синтезированы в лабораторных условиях [5]. Позднее теоретически зонная структура идеальных бор-азотных нанотрубок неоднократно изучалась методами сильной связи и с помощью теории псевдопотенциала в базе плоских волн [6–8]. В полном согласии с квантовохимическим прогнозом нанотрубки на основе гексагонального нитрида бора достаточно большого диаметра оказались широкозонными мате-

риалами, ширина запрещенной зоны 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; последнее, 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 нанoeлектронных 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 нанокабелей с проводящей металлической сердцевинной [9]. Бор-азотные нанотрубки устойчивы к действию окислителей даже при высоких температурах, что также расширяет потенциальную область их применения.

¹⁾e-mail dima@lester.ru

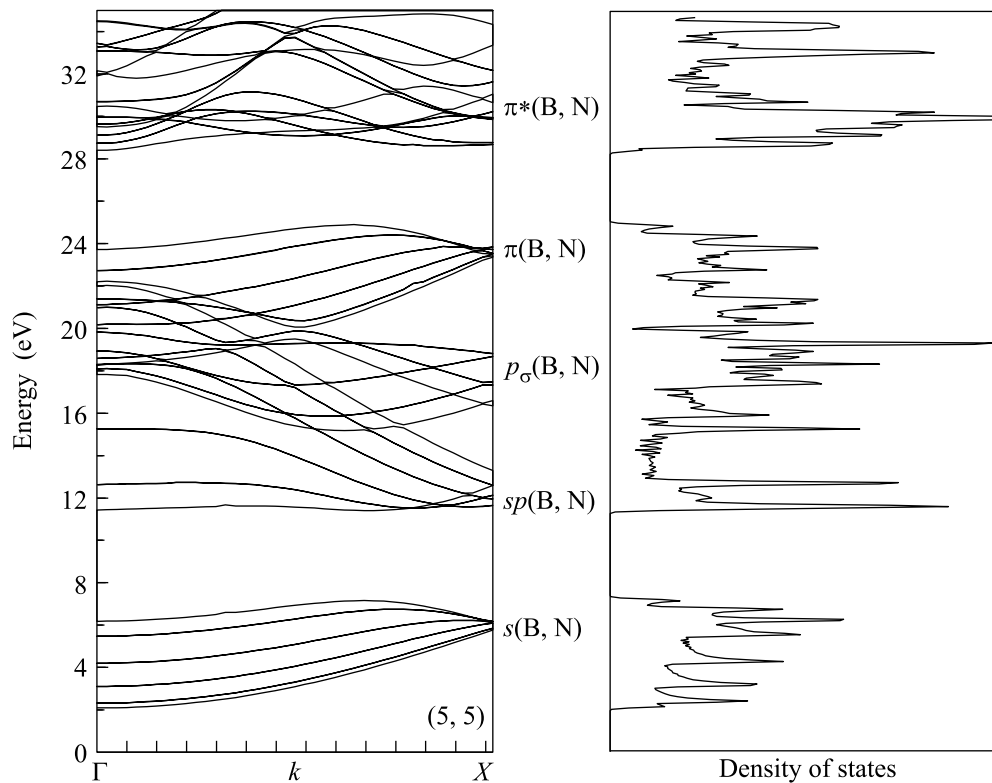


Рис.1. Зонная структура (слева) и плотность состояний (справа) бор-азотной нанотрубки (5, 5) типа “кресло”

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 BN или, наоборот, азота в позиции бора NB, являются простейшими и наиболее важными дефектами, которые легко образуются в процессе синтеза нанотрубок. Показано, что присутствие таких дефектов оказывает существенное влияние на зонную структуру BN-нанотрубок [10]. В области запрещенной зоны образуется полоса дефектов $D(B, N)$, приводящая к резкому уменьшению ширины запрещенной зоны.

Конечно, собственными дефектами не ограничиваются возможности модификации строения и физических свойств бор-азотных нанотрубок. В них можно целенаправленно вводить примеси, изменяя химический состав и, как следствие, электронные свойства нанотрубок. Цель данной работы – изучить влияние примесных атомов III и V периодов на электронное строение бор-азотных нанотрубок. Рассмотрение проведено на примере нанотрубок типа кресло (5, 5) с протяженными дефектами замещения атома азота на атомы фосфора, мышьяка, сурьмы и замещения

атома бора на атомы алюминия, галлия, индия. При этом изученные нанотрубки содержат один примесный атом в расчете на одну элементарную ячейку, что отвечает концентрации примеси 5%. Показано, что введение таких примесей оказывает существенное влияние на зонную структуру BN-нанотрубок и может использоваться для настройки их свойств.

Все расчеты проведены с помощью метода линейаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ), который представляет собой распространение на цилиндрические системы хорошо известного в теории зонной структуры объемных кристаллов метода линейаризованных присоединенных плоских волн [11–13]. В методе ЛПЦВ для электронного потенциала нанотрубки принимается так называемое цилиндрическое *muffin-tin* (МТ) 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

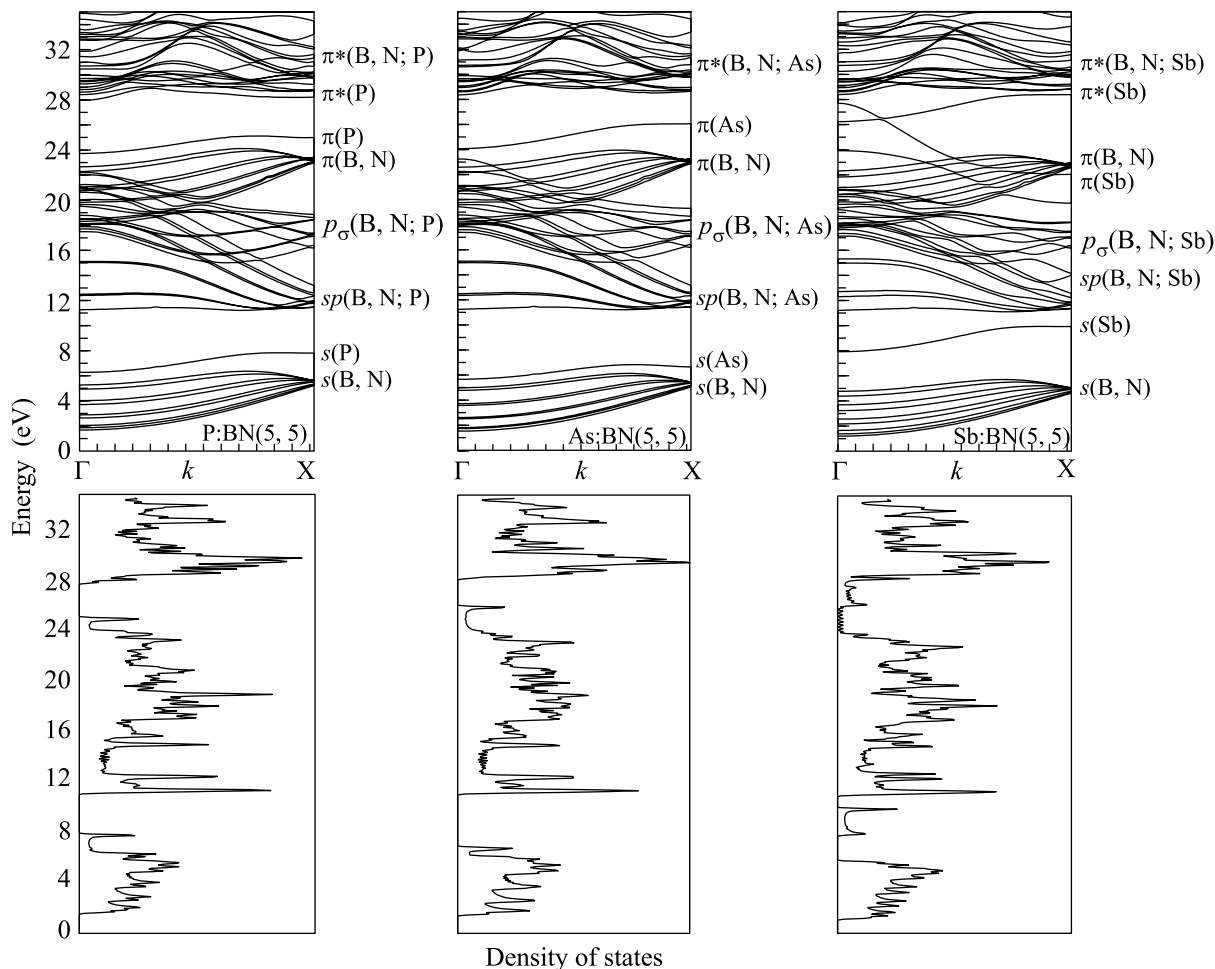


Рис.2. Зонная структура и плотность состояний нанотрубки (5, 5), легированной атомами P, As и Sb

пространстве решением уравнения Шредингера является цилиндрическая волна, соответствующая свободному движению электрона в цилиндрическом слое с непроницаемыми барьерами. В области атомных сфер (МТ-сфер) волновая функция находится как решение уравнения Шредингера 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 МТ-приближении результаты расчетов зависят от одного параметра – толщины цилиндрического слоя σ , значение которого выбирается с учетом опытных данных. В данном случае значение $\sigma = 2.4 \text{ \AA}$ найдено из условия, чтобы ширина запрещенной зоны E_g идеальных ВН-нанотрубок достаточно большого радиуса приближалась к расчетному значению $E_g = 4.5 \text{ эВ}$ для слоя гексагонального нитрида бора.

Заметим, что метод ЛПЦВ ранее с успехом применялся для исследования зонной структуры одностенных и двустенных 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 [14–17].

Обсудим сначала зонную структуру (рис.1) идеальной нанотрубки типа “кресло” (5, 5), имеющую диаметр $d = 6.6 \text{ \AA}$. В области дна валентной зоны расположена полоса гибридных $s(B)$ 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 и псевдопотенци-

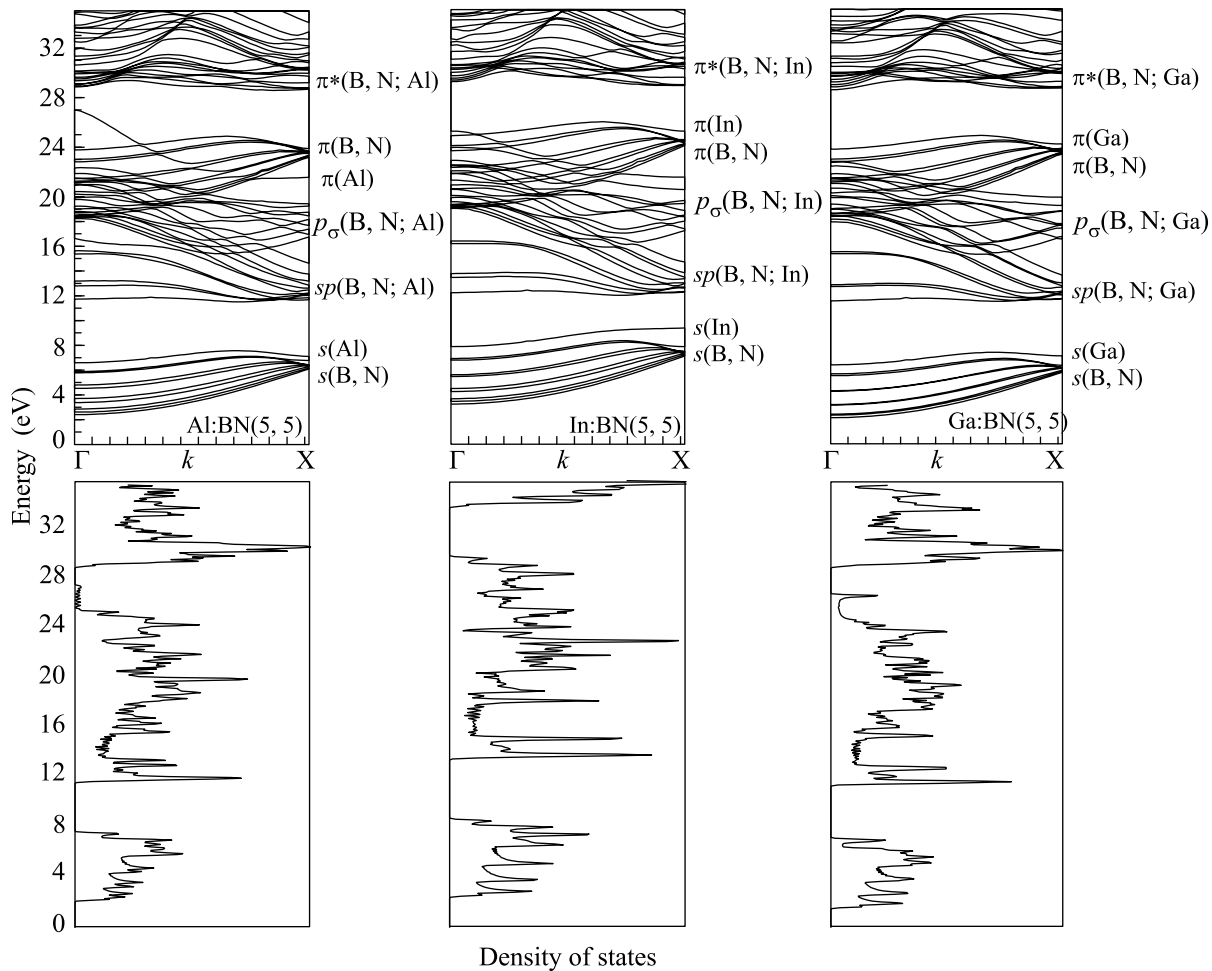


Рис.3. Зонная структура и плотность состояний нанотрубки (5, 5), легированной атомами Al, In и Ga

ала. Минимумы зоны проводимости $E_C(\Gamma)$ и $E_C(X)$ расположены в точках Γ и X зоны Бриллюэнна, а их энергии практически совпадают.

Замещение одного атома азота на фосфор приводит к существенным изменениям в зонной диаграмме и плотности состояний: запрещенная зона чистой нанотрубки составляет 3.5 эВ, а нанотрубки, легированной фосфором, 2.8 эВ (рис.2). Вследствие понижения симметрии нанотрубки происходит расщепление всех дважды вырожденных ветвей валентной зоны и зоны проводимости в среднем на 0.2 эВ. В высокоэнергетической области от $s(B, N)$ полосы валентной зоны отщепляется полоса $s(P)$ уровней. Она образует отдельный пик на плотности состояний, отстоящий от $s(B, N)$ полосы на 1.3 эВ. Изменяется вид верхней дисперсионной кривой валентной зоны, приводя к смещению в высокоэнергетическую область состояний, расположенных вблизи границы X зоны Бриллюэнна, и образованию $\pi(P)$ пика на плотности состояний, который в легированной системе образу-

ет потолок валентной зоны. В низкоэнергетической области зоны проводимости появляется полоса дефектов $\pi^*(P)$.

Влияние более тяжелого примесного атома As на электронную структуру нанотрубки BN(5, 5) качественно такое же, как в случае фосфора (рис.2). Основные отличия состоят в следующем: пик плотности $s(As)$ -состояний примеси расположен ближе к $s(B, N)$ зоне, ширина верхней заполненной π -зоны равна 2.0 эВ, что вдвое больше, чем в легированной фосфором нанотрубке. Ширина запрещенной зоны здесь еще меньше, чем в легированной фосфором нанотрубке, и равна 2.3 эВ.

Под влиянием атома Sb щель в нанотрубке закрывается (рис.2).

Замещение одного атома бора на атом алюминия приводит к сильному возмущению высокоэнергетических состояний валентной зоны и низкоэнергетических состояний зоны проводимости и отщеплению полосы $s(Al)$ уровней от $s(B, N)$ зоны (рис.3). Мак-

симум верхней дисперсионной кривой валентной зоны, образованной $\pi(\text{Al})$ полосой, расположен в точке Γ зоны Бриллюэнна. Ширина запрещенной зоны составляет всего 1.6 эВ.

Замещение одного атома бора на индий приводит к более слабому возмущению зонной структуры BN-нанотрубки по сравнению с алюминием (рис.3). Здесь максимум верхней дисперсионной кривой валентной зоны, образованной $\pi(\text{In})$ полосой, расположен вблизи точки $k = (2/3)(\Gamma/c)$ зоны Бриллюэнна, а ширина запрещенной зоны составляет 2.9 эВ.

Влияние примесного атома Ga качественно такое же, как и атома In (рис.3).

Отмеченные эффекты могут быть зафиксированы методами оптической и фотоэлектронной спектроскопии, а также с помощью измерений электрических свойств нанотрубок. Они могут использоваться при создании электронных устройств на бор-азотных нанотрубках.

-
1. S. Iijima, Nature (London) **354**, 56 (1991).
 2. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов. УФН **165**, 977 (1995).
 3. П. Н. Дьячков, *Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения*, М.: Изд-во Бином, 2006.
 4. A. Rubio, J. Corkill, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **49**, 5081 (1994).
 5. N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherry et al., Science **269**, 966 (1995).
 6. H. J. Xiang, J. Yang, J. G. Hou, and Q. Zhu, Phys. Rev. B **68**, 035427 (2003).
 7. А. В. Осадчий, Е. Д. Образцова, С. В. Терехов, В. Ю. Юров, Письма в ЖЭТФ **77**, 479 (2003).
 8. G. Y. Guo and J. C. Lin, Phys. Rev. B **71**, 165402 (2005).
 9. А. Н. Еняшин, Г. Зайферт, А. Л. Ивановский, Письма в ЖЭТФ **80**, 709 (2004).
 10. А. Ю. Головачева, П. Н. Дьячков, Письма в ЖЭТФ **82**, 834 (2005).
 11. П. Н. Дьячков, О. М. Кепп, А. В. Николаев, ДАН **365**, 215 (1999).
 12. П. Н. Дьячков, Д. В. Кирич, ДАН **369**, 639 (1999).
 13. P. N. D'yachkov and D. V. Makaev, Phys. Rev. B **76**, 195411 (2007).
 14. P. N. D'yachkov, H. Hermann, and D. V. Kirin, Appl. Phys. Lett. **81**, 27, 5228 (2002).
 15. P. N. D'yachkov and H. Hermann, J. Appl. Phys. **95**, 399 (2004).
 16. P. N. D'yachkov and D. V. Makaev. Phys. Rev. B **74**, 155442 (2006).
 17. Д. В. Макаев, П. Н. Дьячков, Письма в ЖЭТФ **84**, 397 (2006).