

Электронное строение композитных сегментированных нанотрубок SiC/BN

А. С. Романов¹⁾, А. А. Лисенко, П. М. Силенко, П. Н. Дьячков

Московский энергетический институт, 111250 Москва, Россия

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, 03142 Киев, Украина

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

Поступила в редакцию 16 февраля 2009 г.

После переработки 27 апреля 2009 г.

С помощью метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн рассчитана электронная структура сегментированных нанотрубок, составленных из чередующихся слоев нанотрубок BN и SiC (5,5) и (9,0) конфигурации кресло и зигзаг и различающихся ориентацией химических связей в сегментах, а также природой связей (Si-N и B-C или Si-B и N-C) на границах участков BN и SiC. Расчеты проведены с использованием функционала локальной плотности и маффинтин приближения для электронного потенциала. Установлено, что в зависимости от связей на границах сегментов нанотрубки BN/SiC (5,5) являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны E_g от 1 до 3 эВ, а нанотрубки BN/SiC (9,0) обладают металлическим, полуметаллическим или полупроводниковым ($E_g \sim 1$ эВ) типом зонной структуры.

PACS: 71.20.-b

Обнаружение углеродных нанотрубок (НТ) вызвало огромное число исследований их характеристик и создание на НТ электронных устройств: нанотранзисторов, нанодиодов, наносветодиодов, электромеханических нанопреобразователей, а также дисплеев, сенсоров и т.д. [1–3]. Успехи углеродного материаловедения вызвали интерес к неуглеродным НТ. С помощью квантовомеханических расчетов методами сильной связи, псевдопотенциала и ЛПЦВ были предсказаны стабильность и основные электронные свойства НТ на основе гексагонального нитрида бора (BN) [4–7]. Такие НТ оказались материалами, ширина запрещенной зоны E_g которых составляет 4.5–5.5 эВ и почти не зависит от диаметра и хиральности НТ. В этом существенное отличие бор-азотных НТ от углеродных; последние бывают металлическими или полупроводниковыми в зависимости от их строения. Причина столь резкого различия электронных состояний в области уровня Ферми у бор-азотных и углеродных НТ – в наличии антисимметричной компоненты электронного потенциала у частично ионной химической связи BN [4]. Слабая зависимость ширины запрещенной зоны от строения бор-азотных НТ и большие величины оптической щели делают применение бор-азотных НТ в некоторых случаях более предпочтительным по сравнению с углеродными. Бла-

годаря большой ширине запрещенной зоны, НТ BN можно использовать в качестве изолирующей оболочки нанокабелей с проводящей сердцевиной [8], а молекулярные транзисторы на таких НТ будут работать при более высоких температурах. Наличие дефектов упаковки или изоэлектронных примесей может существенно изменить физические свойства НТ BN, ограничивая, а в некоторых случаях расширяя, возможности их применения [9–11].

В последние годы значительные усилия исследователей направлены на получение НТ из карбида кремния (SiC). И хотя имеются противоречивые сведения о возможности их получения, в ряде работ [12–14] сообщается о получении НТ SiC реакцией углеродных НТ с кремнием, который получали разложением SiO, а также осаждением SiC на наноструктуры из ZnO с последующим их вытравливанием [15], что стимулировало интерес к теоретическим исследованиям таких НТ [16–20]. Интерес к НТ SiC связан также с тем, что объемный SiC находит широкое применение для светодиодов, а также в силовой и СВЧ-электронике, а НТ из SiC могут использоваться для миниатюризации электронных приборов. Расчеты показывают, что, в зависимости от диаметра и хиральности, НТ SiC могут быть полупроводниками с прямой или непрямой щелью до ~ 1 эВ или металлами; значительно меньшие величины щелей у НТ SiC по сравнению с BN или даже отсутствие щелей обу-

¹⁾e-mail: mad-scientist@inbox.ru

словлены более ковалентным характером связей Si-C по сравнению с B-N.

НТ BN и SiC являются материалами с полярной химической связью, потому они могут обладать пьезоэлектрическими свойствами и нелинейным оптическим откликом [21]. Еще одна возможность – построение композитных НТ из сегментов карбида кремния и нитрида бора. Цель данной работы – рассчитать строение, стабильность и электронную структуру композитных НТ, составленных из сегментов BN и SiC. Такие НТ представляют собой пример одномерной сверхрешетки, а планарные сверхрешетки из чередующихся слоев *n*- и *p*-типа используются в полупроводниковой промышленности для создания фотонных и электронных элементов. Уже получены гетеропереходы из углеродных НТ и кремниевых нанопроводов, а также одномерные сверхрешетки в виде модулированных нанопроводов *n*-Si/*p*-Si, GaP/GaAs, которые оцениваются как перспективные материалы для создания эмиттеров, логических элементов, лазеров и одномерных электронных волноводов [22, 23]. Сверхрешетки из сегментов BN и SiC интересны еще и тем, что служат моделью наноконтактов между НТ.

Для оценки структуры и стабильности комбинированных НТ мы провели кластерные расчеты НТ (4,4) BN-SiC-BN и SiC-BN-SiC по программе Gaussian-98 с использованием базиса STO-3G-B3LYP с оптимизацией геометрии [24]. Расчеты показали, что комбинированные трубки имеют волнистый (гофрированный) вид с выпуклостями на кольцах SiC и вогнутостями на кольцах BN (рис.1). Энергии сцепления E_c НТ, которые определяли как разности полных энергий НТ и суммарных энергий свободных ячеек BN и SiC, указывают на стабильность комбинированных НТ. Значения E_c для девятиатомных кластеров BN, BN-SiC-BN, SiC-BN-SiC и SiC, отнесенные к одной паре атомов, равны 9.53, 8.95, 8.60 и 8.16 эВ. Наибольшую энергию E_c имеет НТ BN, наименьшую – НТ SiC, а комбинированным НТ отвечают промежуточные значения E_c , то есть бор-азотная НТ наиболее стабильна, карбидокремниевая наименее стабильна, а введение боронитридных колец в НТ SiC повышает величину E_c и, таким образом, стабилизирует НТ.

Обратимся теперь к электронной структуре композитных НТ BN/SiC, которые могут обладать различной структурой в зависимости от диаметра, хиральности, длины участков SiC и BN, а также химических связей на границах сегментов. Расчеты хиральных НТ затруднены большими числами атомов в ячейках, поэтому здесь мы рассчитали нехи-

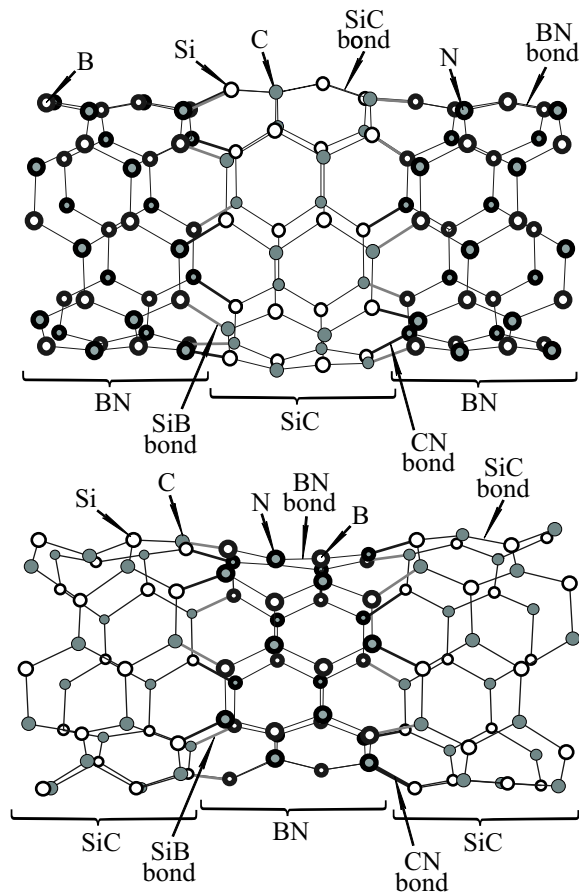


Рис.1. Расчетный вид комбинированных трубок SiC/BN

ральные НТ двух типов: (5,5) кресло и (9,0) зигзаг. Различаются НТ числами слоев BN и SiC, типом (Si-N и B-C или Si-B и N-C) химических связей на границах сегментов и их ориентацией относительно оси НТ (рис.2 и 3). Расчеты проведены с помощью метода ЛПЦВ [25–28], который представляет собой распространение на цилиндрические системы метода линейных присоединенных плоских волн. В методе ЛПЦВ для электронного потенциала НТ принимается маффинтин приближение: потенциал считается сферически симметричным в области атомов и постоянным в межатомном пространстве вплоть до двух непроницаемых цилиндрических барьеров – внутреннего и внешнего, окружающих атомы НТ. Электронный спектр системы определяется свободным движением электронов в межатомном пространстве и рассеянием электронов на атомных центрах, а в композитных НТ – еще и рассеянием электронов на границе между сегментами.

Результаты расчетов полных плотностей электронных состояний и зонной структуры НТ (5,5) свидетельствуют о том, что при наличии связей B-C

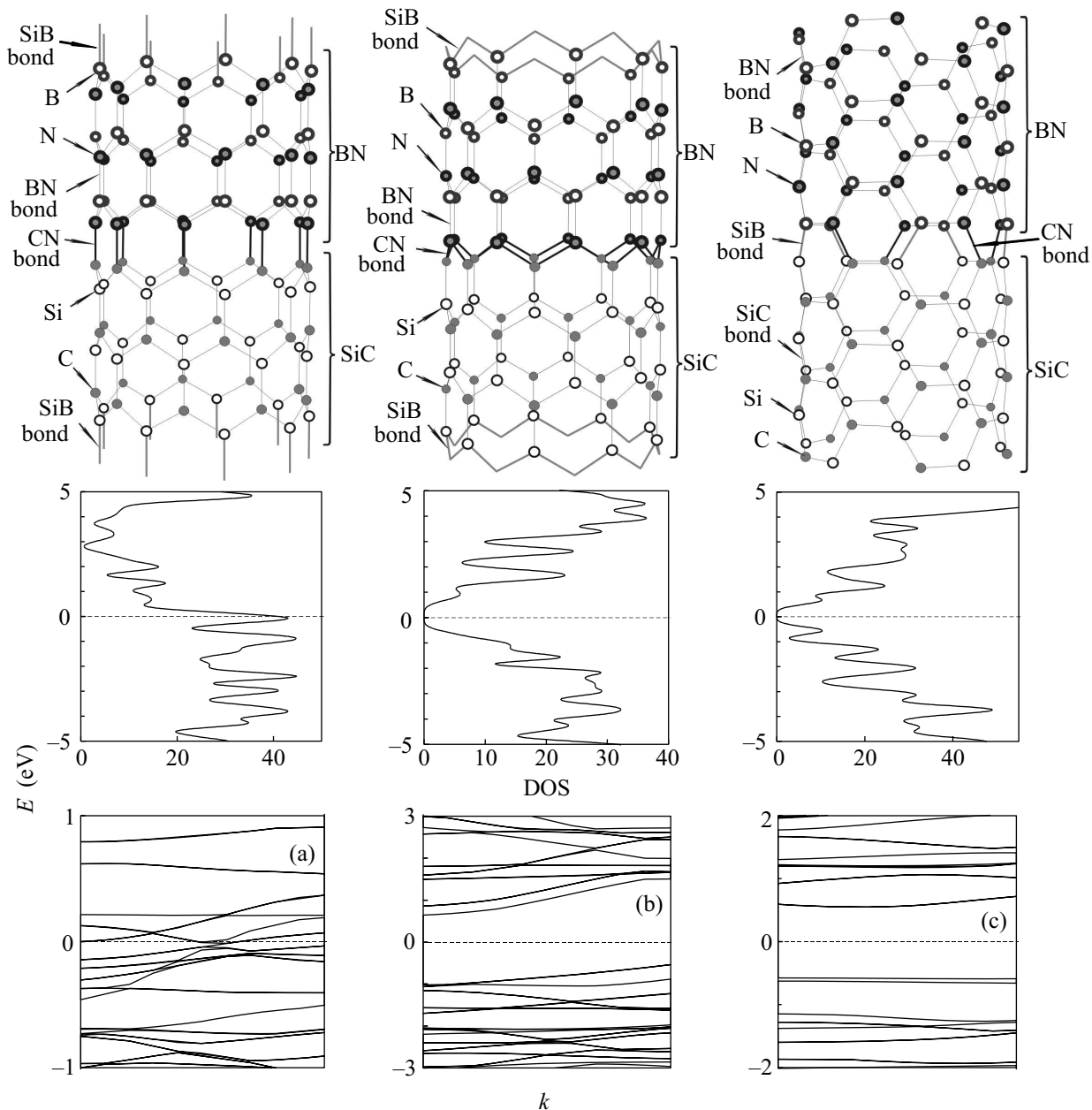


Рис.2. Строение элементарных ячеек, зонные структуры и плотности электронных состояний одной металлической (a) и двух полупроводниковых (b) и (c) НТ BN/SiC. (За начало отсчета энергии выбран уровень Ферми; плотности состояний построены с гауссовым уширением с полушириной 0.15 эВ)

и Si-N композитная НТ типа кресло представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны $E_g=3.1$ эВ (рис.3с). (Заметим, что по данным метода ЛПЦВ в идеальной НТ (5,5) BN $E_g=3.5$ эВ, а в идеальной НТ (5,5) SiC нет щели между валентной зоной и зоной проводимости). Качественно эти результаты не очень чувствительны к числу слоев в сегментах; полупроводниковыми с E_g от 2.8 до 3.2 эВ оказались также композитные НТ (5,5), содержащие 5, 4 и даже 2 слоя в чередующихся сегментах. Если сшивка

сегментов осуществляется с участием связей Si-B и N-C, $E_g=1.1$ эВ (рис.2с).

В НТ типа зигзаг (9,0) плотность состояний в области уровня Ферми более чувствительна к строению контакта между НТ BN и SiC. Здесь возможно образование НТ с металлическим, полуметаллическим и полупроводниковым типом зонной структуры. В случае параллельной оси НТ ориентации связей Si-B и C-N на границе между сегментами, запрещенная зона отсутствует, и сегментированная НТ облада-

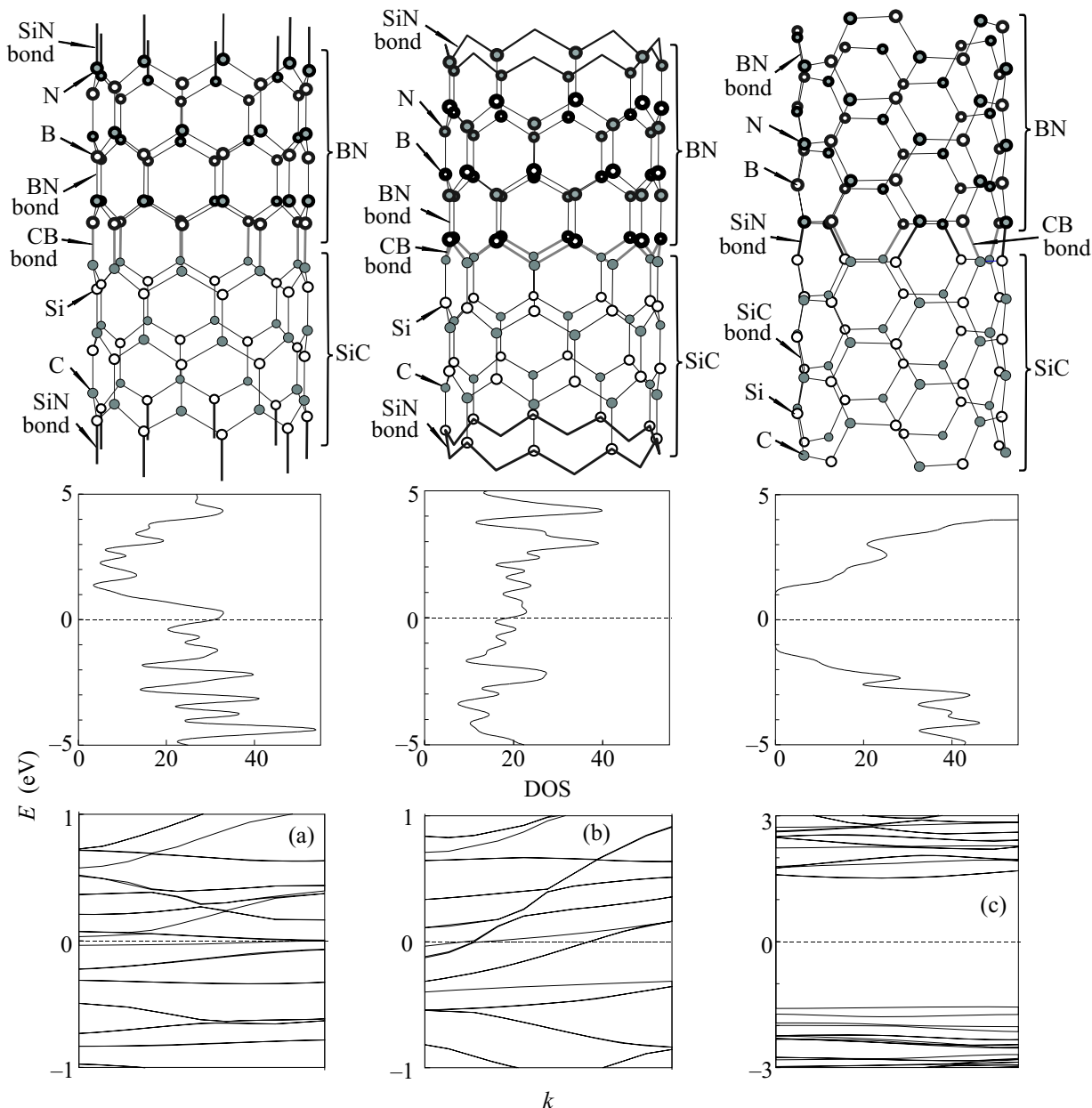


Рис.3. Строение элементарных ячеек, зонные структуры и плотности электронных состояний одной полуметаллической и металлической и полупроводниковой НТ BN/SiC типа зигзаг (а), (b) и кресло (с)

ет металлическим типом зонной структуры (рис.2а). Если же эти связи между сегментами заменить на Si-N и B-C, то получается полуметаллическая НТ с нулевой щелью на краю зоны Бриллюэна (рис.3а). При угловой ориентации пограничных связей между сегментами возможно образование полупроводниковой или металлической композитной НТ, если на границе соответственно связи C-N и Si-B (рис.2b) или связи C-B и Si-N (рис.3b).

Итак, НТ BN/SiC стабильны, они обладают полупроводниковым, полуметаллическим или металлическим характером зонной структуры в зависимости

от типа и ориентации связей на границах сегментов. Они могут использоваться для создания фотонных и электронных элементов на одномерных сверхрешетках.

Работа выполнена в рамках Международного российско-украинского проекта и поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (# 08-08-90411) и Президиума НАН Украины (# 0 26-08a).

1. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, УФН **165**, 977 (1995).

2. Ю. Е. Лозовик, А. М. Попов, УФН **177**, 786 (2007).
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. H. J. Xiang, J. Yang, J. G. Hou, and Q. Zhu, Phys. Rev. B **68**, 035427 (2003).
6. А. В. Осадчий, Е. Д. Образцова, С. В. Терехов, В. Ю. Юров, Письма в ЖЭТФ **77**, 479 (2003).
7. G. Y. Guo and J. C. Lin, Phys. Rev. B **71**, 165402 (2005).
8. N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherry et al., Science **269**, 966 (1995).
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. А. С. Романов, Д. В. Макаев, П. Н. Дьячков, Письма в ЖЭТФ **87**, 56 (2008).
12. L. Z. Pei, Y. H. Tang, Y. W. Chen et al., J. Appl. Phys. **99**, 114306 (2006).
13. L. Z. Pei, Y. H. Tang, X. Q. Zhao et al., J. Appl. Phys. **100**, 046105 (2006).
14. E. Borowiak-Palen, M. H. Ruemmeli, T. Gemming et al., J. Appl. Phys. **97**, 056102 (2005).
15. J. Zhou, J. Liu, R. Yang et al., Small **2**, No. 11, 1344 (2006).
16. I. J. Wu and G. Y. Guo, Phys. Rev. B **76**, 035343 (2007).
17. M. Menon, E. Richter, A. Mavrandonakis et al., Phys. Rev. B **69**, 115322 (2004).
18. M. Zhao, Y. Xia, F. Li et al., Phys. Rev. B **71**, 085312 (2005).
19. A. Mavrandonakis, G. E. Froudakis, M. Schnell et al., Nano Lett. **3**, 1481 (2003).
20. Y. Miyamoto and B. D. Yu, Appl. Phys. Lett. **80**, 586 (2002).
21. I. J. Wu and G. Y. Guo, Phys. Rev. B **78**, 035447 (2008).
22. R. Rurali, P. Godignon, J. Rebollo et al., Appl. Phys. Lett. **82**, 4298 (2003).
23. J. Hu, M. Ouyang, P. Yang et al., Nature **399**, 48 (1999).
24. M. J. Frisch et al., *Gaussian 94*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
25. П. Н. Дьячков, О. М. Кепп, А. В. Николаев, ДАН **365**, 215 (1999).
26. П. Н. Дьячков, Д. В. Кирин, ДАН **369**, 639 (1999).
27. P. N. D'yachkov and D. V. Makaev, Phys. Rev. B **76**, 195411 (2007).
28. P. N. D'yachkov and D. V. Makaev, Phys. Rev. B **74**, 155442 (2006).