

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВАКАНСИЙ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ МОНОСЛОЯ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА

М. В. Сержантова^{a,b}, А. А. Кузубов^{a,c,d**}, А. С. Федоров^d,
П. О. Краснов^{c,d}, Ф. Н. Томилин^d*

^a *Сибирский федеральный университет
660028, Красноярск, Россия*

^b *Сибирский государственный аэрокосмический университет
660014, Красноярск, Россия*

^c *Сибирский государственный технологический университет
660049, Красноярск, Россия*

^d *Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 12 октября 2010 г.

Исследовано влияние вакансий бора, азота и бивакансий на электронную структуру монослоя гексагонального нитрида бора h -BN. При наличии вакансий в структуре появляются внедренные состояния в запрещенной зоне. Положение внедренного состояния относительно верхнего заполненного и нижнего вакантного изменяется в зависимости от деформации. Расчеты показывают, что в зависимости от вида дефекта и величины приложенной деформации внедренное состояние может оказаться как локализованным, так и нелокализованным на атомах, окружающих дефект. В случае, когда состояние локализовано в системе, наблюдается неоднородность распределения спиновой плотности, что приводит к появлению в системе магнитного момента.

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интерес проявляется к исследованиям гексагонального нитрида бора h -BN, который привлекает внимание областью применения в цветной металлургии и полупроводниковой промышленности. Химическая инертность и антиадгезионные свойства по отношению к металлам и сплавам — основные преимущества h -BN.

Основным сходством h -BN с графитом является геометрия, которая представляет собой графитоподобные сетки с чередованием атомов бора и азота по оси z [1]. Параметры ячейки обоих соединений схожи, но расстояние между сетками в структуре h -BN меньше, чем в структуре графита; этот факт объясняет превосходство его смазочных свойств [2, 3].

В спрессованном состоянии h -BN обладает полупроводниковыми свойствами, а присутствие примесей в соединении может вызывать люминесценцию [4]. Подобно углероду, структура h -BN может образовывать монослои, которые являются аналогами графена. Подобные структуры были получены экспериментально [5, 6]. В ряде работ проводился расчет их электронной структуры [7, 8].

Из литературных данных известно, что ширина запрещенной зоны h -BN варьируется в пределах от 3 до 7.5 эВ [4, 9, 10], однако экспериментального объяснения данному факту не найдено. Можно предположить, что разброс значений ширины щели запрещенной зоны объясняется наличием дефектов, которые в определенном количестве всегда присутствуют в кристалле. Наличие в структуре дефектов приводит к изменению стабильности структуры. Авторами статьи [6] экспериментально были получены

*E-mail: sunrise.86@mail.ru

**E-mail: alex_xx@rambler.ru

пленки h -BN, содержащие от двух до пяти слоев, и установлена зависимость жесткостных свойств соединения от концентрации вакансий. Поскольку присутствие вакансий указывает на существование в системе оборванных связей, это может приводить не только к изменению прочности материала, но и к появлению в нем магнитного момента и изменению его электронного строения. Получаемые в эксперименте подобные структуры располагаются на подложке. Взаимодействие материала с подложкой приводит к возникновению в нем напряжений, под действием которых происходит последующее изменение свойств. Одновременное влияние вакансий и деформации на свойства h -BN на данный момент не исследовано. В настоящей работе изучается влияние вакансий на электронное строение и магнитные свойства монослоя h -BN, а также воздействие напряжений в системе на структуру с вакансией.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Расчеты проводились в рамках формализма функционала плотности (density functional theory, DFT) [11] с градиентными поправками (the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) functional) с использованием пакета VASP (Vienna ab-initio simulation package) [12–14]. В ходе вычислений применялся ультрамягкий псевдопотенциал Вандербиля (Vanderbilt ultrasoft pseudopotential) [15].

Монослой h -BN был смоделирован в виде суперячейки, содержащей $5 \times 3 \times 1$ прямоугольных ячеек. Данная суперячейка представлена на рис. 1 (вдоль направления a суперячейка составляла пять векторов трансляции прямоугольной ячейки, а вдоль b — три). Таким образом, размер суперячейки в плоскости составил $12.3 \times 11.2 \text{ \AA}$. Подобные параметры были выбраны, чтобы исключить взаимодействие моделируемых дефектов, расположенных в различных суперячейках. Поскольку программа, в которой выполнялись расчеты, предполагает использование периодических условий, для отделения монослоя вдоль направления c вводился вакуумный интервал (15 \AA). Значение вакуумного промежутка подбиралось из предположения, что на данном расстоянии слой h -BN, находящиеся в соседних суперячейках, не будут оказывать влияния друг на друга. Обратное пространство в первой зоне Бриллюэна в ходе оптимизации геометрии автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста–Пака [16], количество k -точек вдоль каждого из направлений со-

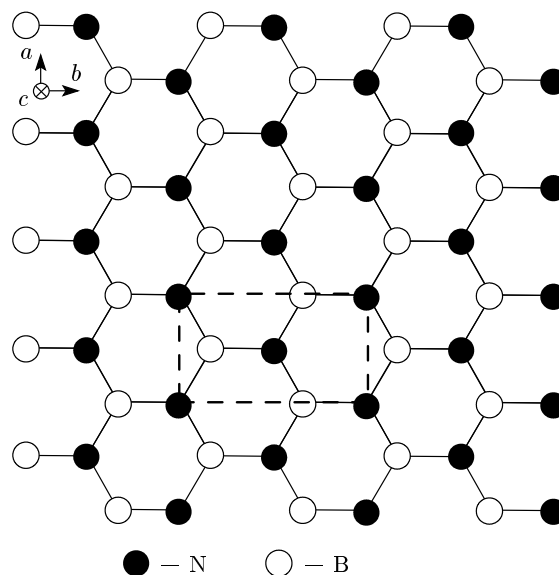


Рис. 1. Суперячейка монослоя h -BN; штриховой линией выделена прямоугольная ячейка

ставляло $2 \times 2 \times 1$. При расчетах плотности состояния количество k -точек составляло $6 \times 6 \times 1$.

Для изучения особенностей электронной структуры проводился расчет зонной картины и плотностей состояний. Для нахождения неоднородности распределения спиновой плотности рассчитывались плотности состояний для подсистемы электронов с различным направлением спинового момента (спиновые плотности состояний). При этом были построены спиновые плотности состояний, включающие вклады от всех атомов структуры (в дальнейшем — полные спиновые плотности состояний) и от отдельных атомов, представляющих наибольший интерес с точки зрения локализации на них неспаренных электронов (парциальная спиновая плотность состояний).

Дополнительно проводился анализ пространственного распределения электронной и спиновой плотностей с помощью программы Bader [17–19], которая обрабатывает данные, полученные с помощью пакета VASP.

Для изучения влияния деформаций рассчитывались структуры с увеличенным и уменьшенным вектором трансляции вдоль одной из осей на 2 и 4 %.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На начальном этапе была рассчитана электронная структура монослоя h -BN без дефектов и де-

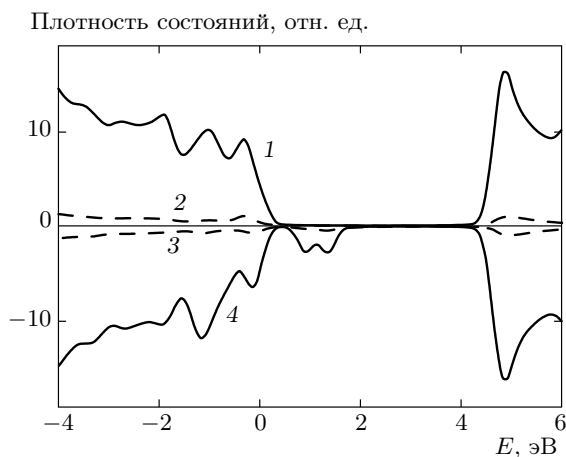


Рис. 2. Полная и парциальная плотности состояний для структуры *h*-BN с дефектом атома бора без деформации. Здесь и на других рисунках $E = 0$ эВ соответствует уровню Ферми: 1 и 4 — полная спиновая плотность состояний со спином соответственно вверх и вниз; 2 и 3 — парциальная спиновая плотность состояний атомов азота, окружающих дефект со спином соответственно вверх и вниз

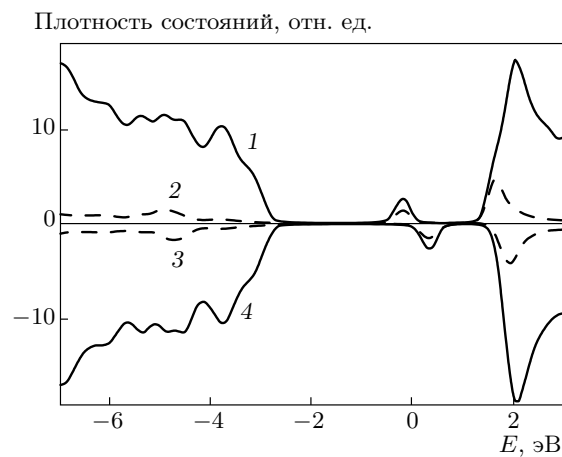


Рис. 4. То же, что на рис. 2, но для структуры *h*-BN с дефектом атома азота

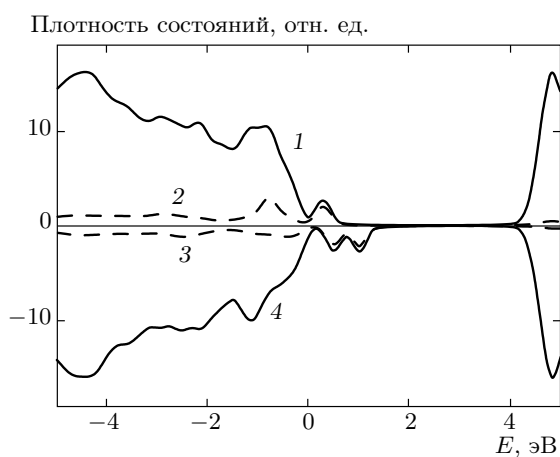


Рис. 3. То же, что на рис. 2, но при сжатии на 2%

формации. Результаты расчета показали, что монослой *h*-BN является диэлектриком с непрямой запрещенной зоной, ширина которой составляет 4.94 эВ, что соответствует данным, представленным в работах [5, 7, 8]. Авторы данных работ, в зависимости от метода расчета, получили величину запрещенной зоны в пределах от 4.8 до 5.5 эВ.

Далее в ходе исследования была изучена электронная структура монослоя *h*-BN с вакансией бора, с вакансией азота и с бивакансией атомов бора

и азота, которые располагаются в соседних положениях. Вакансии в атомной структуре *h*-BN приводят к изменению электронной структуры соединения. В случае дефекта бора в области запрещенной зоны возникает внутреннее состояние (внедренный уровень), частично заполненное электронами (т. е. электроны находятся на оборванных связях азота, окружающих дефект). В случае дефекта азота наблюдается состояние, образованное вакантными орбиталями атома бора. При наличии в пластине бивакансии наблюдается два частично заполненных внедренных уровня.

Исследование зависимостей плотностей состояния при одноосной деформации выявило, что внедренный уровень при сжатии перемещается к вакантному нижнему уровню или к заполненному верхнему уровню. В случае дефекта бора внедренный уровень при сжатии приближается к заполненному верхнему уровню, а при расширении — к вакантному нижнему уровню.

В случае дефекта азота внедренный уровень при сжатии приближается к вакантному нижнему уровню, а при расширении — к заполненному верхнему уровню.

При наличии бивакансии наблюдаются два внедренных состояния. При сжатии оба состояния стремятся к заполненному верхнему уровню. При растяжении состояние, обусловленное вакантными орбиталями атома бора (вакансия азота), незначительно смещается в сторону заполненного верхнего уровня, а состояние, обусловленное заселенными электронными уровнями, приближается к вакантному ниж-

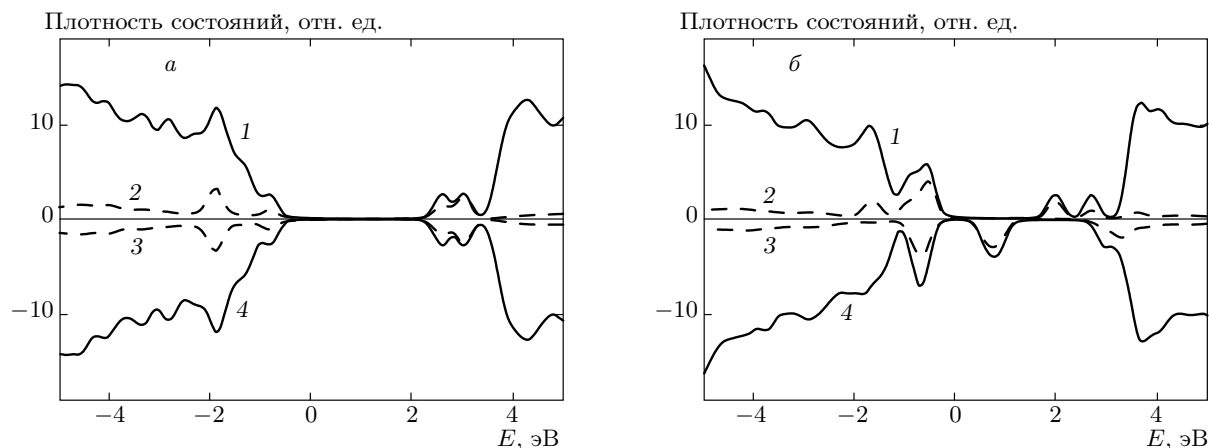


Рис. 5. Полная и парциальная плотности состояний для структуры h -BN с бидефектом при сжатии на 4% (а) и при растяжении на 4% (б): 1 и 4 — полная спиновая плотность состояний со спином соответственно вверх и вниз; 2 и 3 — парциальная спиновая плотность состояний атомов, окружающих бидефект, со спином соответственно вверх и вниз

нему уровню. Таким образом, разброс значений ширины щели запрещенной зоны, который присутствует в экспериментальных работах, объясняется как наличием дефектов, которые в определенном количестве существуют в материале, так и деформацией слоя.

В случае дефекта бора внедренный уровень в системе без сжатия делокализован. На рис. 2 представлены полные и парциальные спиновые плотности состояний для данного случая. Пики, расположенные в области энергий $E = 1.3$ – 1.8 эВ, присутствуют только в полных спиновых плотностях состояний для электронов со спином вниз, что указывает на наличие в системе спиновой плотности и как следствие магнитного момента. Однако малые вклады в данные пики парциальных плотностей состояний атомов азота, окружающих вакансию, говорят о делокализации спиновой плотности, т. е. неспаренные электроны, которые существуют в системе, равномерно распределены по структуре. Аналогичная ситуация наблюдается в случае вакансии бора при растяжении на 4%.

При других видах деформации (при сжатии на 2% и 4% или растяжении на 2%) внедренный уровень локализуется на атомах азота, окружающих дефект. Данное утверждение иллюстрирует рис. 3, на котором видно, что пики внедренного состояния практически полностью образованы вкладами от атомов азота, расположенных возле вакансии. Таким образом, можно сделать вывод, что магнитный момент подобной системы, обусловленный неспарен-

ными электронами, будет локализован только в области дефекта.

Для системы h -BN с дефектом азота внедренное состояние локализовано на вакантных орбиталях атомов бора во всех случаях (в присутствии деформации и без деформации), рис. 4.

Для структуры h -BN с бидефектом внедренный уровень практически по всех случаях делокализован. При этом в плотностях состояний наблюдаются парциальные вклады от ближайших атомов, которые окружают дефект (рис. 5а). Однако при растяжении на 4% внедренное состояние локализуется на атомах, окружающих бидефект (рис. 5б).

Анализ распределения спиновой плотности показал, что в случае структуры без вакансий, а также в случае, когда внедренные состояния оказываются делокализованными, спиновая плотность равномерно распределена по всем атомам, входящим в суперячейку. Когда внедренное состояние локализовано в области дефекта, спиновая плотность распределена неоднородно и имеет максимум неоднородности распределения на атомах, окружающих дефект. Это, в свою очередь, приводит к появлению в данном случае в системе магнитного момента. Таким образом, магнитный момент в недеформированной структуре появляется при наличии дефекта по азоту; при этом он может появляться дополнительно при сжатии на 2 и 4% и при растяжении на 2% монослоя h -BN с дефектом бора и при растяжении на 4% монослоя с бидефектом.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование электронной структуры монослоя h -BN с вакансиями показало, что в области запрещенной зоны возникает набор внедренных состояний, положение которых относительно других уровней меняется в зависимости от деформации структуры. Величина и направление деформации (сжатие или растяжение) влияют на локализацию неспаренных электронов и как следствие на характеристики магнитного момента системы. Таким образом, в результате исследований выявлена способность монослоя h -BN при наличии вакансий приобретать магнитный момент, величина которого определяется деформацией пластинки.

Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН (Красноярск), Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (Москва), а также Комплексу высокопроизводительных вычислений ИКИТ СФУ (Красноярск) за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых и были проведены все расчеты.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Edgar, *Properties of Group III Nitrides*, INSPEC, London (1994).
2. Y. Kimura, T. Wakabayashi, K. Okada et al., *Wear* **232**, 199 (1999).
3. S. Watanabe, S. Miyake, and M. Murakawa, *Surf. Coat. Technol.* **49**, 406 (1991).
4. N. Ooi, V. Rajan, J. Gottlieb et al., *Mater. Sci. Eng.* **14**, 515 (2006).
5. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin et al., *PNAS* **102**, 10451 (2005).
6. Gao Xingfa, Zhen Zhou, Yuliang Zhao et al., *J. Phys. Chem. C* **112**, 12677 (2008).
7. Li Song, Lijie Ci, Hao Lu et al., *Nano Lett.* **10**, 3209 (2010).
8. A. J. Du Sean, C. Smith, and G. Q. Lu, *Chem. Phys. Lett.* **447**, 181 (2007).
9. K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda, *Nature Mater.* **3**, 404 (2004).
10. V. L. Solozhenko, A. G. Lazarenko, J. P. Petit et al., *J. Phys. Chem. Sol.* **62**, 1331 (2001).
11. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **140**, 1133 (1965).
12. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
13. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48**, 13115 (1993).
14. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev.* **49**, 14251 (1994).
15. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
16. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
17. W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 084204 (2009).
18. E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith et al., *J. Comp. Chem.* **28**, 899 (2007).
19. G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jansson, *Comput. Mater. Sci.* **36**, 254 (2006).