30. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. Vol. 13. 1976. P. 5188–5192.

31. Henkelman G., Jonsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points // J. Chem. Phys. Vol. 113. 2000. P. 9978–9985.

32. Vineyard G. V. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes // J. Phys. Chem. Solids. Vol. 3. 1957. P. 121–127.

33. Fedorov A. S., Sorokin P. B., Kuzubov A. A. Ab initio study of hydrogen chemical adsorption on platinum surface/carbon nanotube join system // Phys. Stat. Sol. B. Vol. 245. 2008. P. 1546–1551.

34. Pell E. M. Diffusion of Li in Si at High T and the Isotope Effect // Phys. Rev. Vol. 119. № 3. 1960. P. 1014–1021.

35. Pell E. M. Diffusion Rate of Li in Si at Low Temperature // Phys. Rev. Vol. 119. № 4. 1960. P. 1222–1225.

Z. I. Popov, A. S. Fedorov, A. A. Kuzubov, T. A. Kojevnikova

INFLUENCE OF IMPURITIES ON RATE OF DIFFUSION OF LITHIUM IN CRYSTAL SILICON

Influence of impurity atoms (Al, B, C, Ge, P) on rate of diffusion of lithium in crystal silicon is investigated by DFT calculations. For that potential barrier values for lithium atom passage between potential minimum nearby impurity atom have been calculated. It is shown the presence of Al or Ge atoms near lithium atom decreases the potential barrier value at 0,02-0,07 eV, but the presence of C or B atoms increases the barrier value at 0,14-0,17 eV. And the presence of P atoms does not influence on the potential barrier value. The calculated lithium diffusion rates show that injection of Al or Ge atoms into silicon increase the lithium diffusion rate at ~ 4 times at 300 K.

Keywords: lithium-ion accumulators, silicon, ab initio calculations, diffusion.

© Попов З. И., Федоров А. С., Кузубов А. А., Кожевникова Т. А., 2011

УДК 538.915

М. В. Сержантова, А. А. Кузубов, А. С. Федоров, Ф. Н. Томилин, П. О. Краснов

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕФОРМАЦИИ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ МОНОСЛОЯ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА

Работа посвящена исследованию влияния деформации на электронную структуру и свойства монослоя гексагонального нитрида бора, а также изучению поведения адатомов бора и азота на поверхности монослоя.

Ключевые слова: монослой гексагонального нитрида бора (h-BN), теория функционала плотности (DFT), электронная структура, вакансии, адатомы.

Существуют различные модификации нитрида бора: ромбоэдрический нитрид бора (g-BN), вюрцитный нитрид бора (ω -BN), гексагональный нитрид бора (h-BN), кубический нитрид бора (c-BN), турбостратный нитрид бора (t-BN). Кроме того, нитрид бора может существовать в виде нанотрубок и фуллеренов.

Гексагональный нитрид бора (h-BN) является наиболее стабильной формой нитрида бора и представляет собой слоистую структуру, подобную графиту [1; 2]. В спрессованном состоянии h-BN обладает полупроводниковыми свойствами, а присутствие примесей в соединении может вызывать люминесценцию. В связи с этим гексагональный нитрид бора интересен областью применения как в цветной металлургии, благодаря своей химической инертности и антиадгезионным свойствам по отношению к металлам и сплавам, так и в полупроводниковой промышленности, благодаря широкой запрещенной зоне.

Подобно углероду, соединение h-BN существует в виде отдельных плоскостей и получило название «белый графен». Авторами статьи [3] с помощью химического осаждения из газовой фазы были синтезированы пленки h-BN (от 2 до 5 атомных слоев), и смоделировано поведение плоского модуля упругости E^{2D} монослоя h-BN с концентрацией вакансий 1–10 %. Li Song и установлено [3], что значение E^{2D} уменьшается линейно с увеличением концентрации вакансий со значения 292,1 Н/м (для бездефектного монослоя h-BN) до 115,4 Н/м (10 % вакансий). Однако в настоящее время невозможно провести оценку реальной концентрации вакансий из-за того, что отсутствует информация об их стабильности. Кроме того, монослой h-BN при выращивании располагается на подложке из другого материала, что может приводить к деформации решетки монослоя. Также на концентрацию вакансий существенно влияет возможность их рекомбинации с адатомами бора или азота, находящимися в газовой фазе. В этом случае важным фактором будет являться скорость перемещения адатомов по поверхности монослоя.

Поскольку присутствие вакансии указывает и 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.

Тонкие пленки h-BN, наряду с графеном, рассматриваются как новые материалы с потенциальным использованием в сенсорной и электронной промышленности [4–6]. Электрические, тепловые, химические и механические свойства таких соединений сильно зависят от их атомной структуры. Таким образом, исследование стабильности в атомных масштабах, а также динамики вакансий и адатомов в подобных системах имеет решающее значение для прогнозирования их свойств и определения области применения. Поэтому наряду с экспериментальными методами изучения целесообразно использование расчетных методов (дающих хорошее совпадение с экспериментальными значениями) [7].

В настоящей работе проведено теоретическое исследование одновременного влияния вакансий и деформации на свойства h-BN. Для этого производился расчет энергии вакансий монослоя h-BN без деформации и в присутствии одноосной деформации (2 и 4 %), а также исследовались параметры миграции адатомов бора и азота по его поверхности. Изучалось влияние вакансий на электронное строение и магнитные свойства монослоя h-BN.

Объекты и методы исследования. Расчеты проводились в рамках формализма функционала плотности (DFT) [8] с градиентными поправками (PBE) с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [9-11]. В ходе вычислений применялся псевдопотенциал Вандербильта (Vanderbilt ultrasoft pseudopotential) [12]. Для исследования влияния вакансий на электронное строение и магнитные свойства, а также воздействие напряжений в системе на структуру с вакансией был смоделирован монослой h-BN в виде суперячейки, содержащей $5 \times 3 \times 1$ прямоугольных ячеек (60 атомов; 12,3 × 11,2 Å). Для расчета энергии вакансий монослоя h-BN без деформации и в присутствии одноосной деформации (2 и 4 %), а также параметров миграции адатомов бора и азота по его поверхности был смоделирован монослой h-BN в виде суперячейки, содержащей 5 × 5 × 1 прямоугольных ячеек (100 атомов; 11,2 × 18,1 Å) (рис. 1). Подобные параметры были выбраны, чтобы исключить взаимодействие исследуемых дефектов, расположенных в различных суперячейках. Программа, в которой выполнялись расчеты, работает с использованием периодических условий, вследствие этого, для моделирования монослоя по нормали к его плоскости был задан вакуумный промежуток (15 Å). Значение вакуумного промежутка подбиралось исходя из предположения, что на данном расстоянии слои h-BN, находящиеся в соседних суперячейках, не будут оказывать влияния друг на друга. Обратное пространство в первой зоне Брюллюэна [13] автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста-Пака [14], количество k-точек вдоль каждого из направлений составляло $2 \times 2 \times 1$. При расчетах плотности состояния количество k-точек составляло $6 \times 6 \times 1$. Все расчеты в работе проводились с максимальным значением энергии плоских волн 348,1 eV. При оптимизации геометрии минимальное значение сил в работе составляло 0,01 eV / atom.



Рис. 1. Прямоугольная элементарная ячейка монослоя h-BN

Для изучения особенностей электронного строения монослоя h-BN были проведены расчеты зонной структуры и плотности состояния. Для нахождения неоднородности распределения спиновой плотности рассчитывались плотности состояний для подсистемы электронов с различным направлением спинового момента (спиновые плотности состояний). При этом были построены подобные 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).

Результаты и обсуждение. Расчет электронной структуры монослоя h-BN с вакансиями. В ходе анализа литературных данных было установлено, что ширина запрещенной зоны h-BN варьируется в пределах от 3 до 7,5 эВ [15; 16], однако экспериментального объяснения данному факту не найдено. Авторы статьи [17] после теоретического исследования с использованием теории функционала плотности (DFT) с приближением локальной плотности (LDA), плоских волн (PW) и псевдопотенциала (PP), пяти различных упаковок h-BN предположили, что расхождения в значении ширины щели экспериментальных структур объясняется тем, что h-BN является смесью различных упаковок, причем каждая с уникальной зонной структурой. При этом ширина запрещенной зоны варьируется от 3,2 до 4,03 эВ. Авторы статьи [3] провели измерения спектров поглощения пленками h-BN при комнатной температуре, исходя из полученных данных была рассчитана ширина запрещенной зоны, которая составила 5,56 эВ при длине волны $\lambda = 223$ нм для структур h-BN, содержащих от 2 до 5 слоев. Исследование электронной структуры монослоя h-BN, проведенное с использованием пакета программ SIESTA, теории функционала плотности (DFT) с обобщенным градиентным приближением (GGA) [18] показало, что ширина запрещенной зоны составляет 4,75 эВ.

Помимо этого существуют разногласия в том, какой тип щели соответствует h-BN: прямая [4] или непрямая щель [16; 19]. Ранее было предложено, что h-BN является непрямым полупроводником, в то время как более поздние исследования показали, что h-BN имеет прямую запрещенную зону. Кепji Watanabe и др. [4] провели экспериментальное исследование чистого кристалла h-BN и измерили спектры люминесценции (cathodoluminescence) и спектры поглощения (fundamental absorption). Было установлено, что кристалл h-BN является прямым полупроводником с шириной запрещенной зоны 5,971 эВ.

Solozhenko V. L. и др. [16] провели исследования порошка h-BN с использованием лазерно-индуцированной флуоресценции (laser-induced fluorescence measurements). Анализ полученных спектров поглощения для гексагонального нитрида бора показал, что данное соединение является непрямозонным полупроводником с запрещенной зоной 4,02 эВ. Помимо этого, авторами статьи [19] было проведено теоретическое исследование h-BN с помощью FLAPW (fullpotential self-consistent linearized augmented-plane-wave (FLAPW)) метода. Анализ полученных зонных структур показал, что h-BN является непрямозонным диэлектриком с шириной запрещенной зоны от 3,2 до 4,03 эВ. Подобное расхождение в данных скорее всего связано с отсутствием пленок h-BN высокого качества [20]. N. Ооі и др. [15] провели теоретическое исследование, основанное на теории функционала плотности (DFT) с различными приближениями (LDA, GGA) пяти возможных конфигураций слоев h-BN, и было установлено, что ширина запрещенной зоны варьируется от 3 до 3,5 эВ, в зависимости – от способа расположения слоев h-BN относительно друг друга (рис. 2).

В ходе проведенного нами исследования была рассчитана зонная структура монослоя h-BN без дефектов и деформации (рис. 2, *a*). Расчет производился с использованием программного пакета VASP, в рамках теории функционала плотности (DFT) с применением обобщенного градиентного приближение (GGA), функционала Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) и модифицированного обменного функционала Perdew-Wang 1991 (PW91). Было получено, что монослой h-BN является диэлектриком с непрямой запрещенной зоной, ширина которой составляет 4,56 эВ. Форма кривой распределения плотности электронных состояний, изображенная на рис. 2, б, для монослоя h-BN без дефектов и деформации подтверждает, что в области запрещенной зоны не наблюдается внедренных состояний.

Еще одним фактором, влияющим на разброс ширины запрещенной зоны, может быть наличие дефектов, которые в определенном количестве всегда присутствуют в кристалле. Наличие в структуре дефектов приводит к изменению стабильности структуры. Авторами статьи [3] экспериментально были получены пленки h-BN, содержащие от 2 до 5 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 деформаций на свойства монослоя h-BN в данный момент не исследовано.

С помощью вышеперечисленных методов была проведена качественная оценка ширины запрещенной зоны в структурах монослоя h-BN, h-BN с вакансией бора, вакансией азота и бивакансией (рис. 3). Вакансии в атомной структуре h-BN приводят к изменению электронной структуры соединения. В интервале от -3 до 1 эВ в случае дефекта бора появляется внутреннее состояние (внедренный уровень) в области запрещенной зоны, 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 вакансий обоих видов (бор, азот) наблюдается два внедренных частично заполненных уровня.



Рис. 2. Зонная структура монослоя h-BN без дефектов и деформации (*a*) и полная плотность состояний вблизи уровня Ферми для монослоя h-BN без дефектов и деформации (б)

Для монослоя h-BN уровень Ферми равен 2,42 эВ, ширина запрещенной зоны – 4,56 эВ. При этом данное соединение является непрямозонным диэлектриком. Для монослоя h-BN с вакансией атома бора уровень Ферми равен 3,26 эВ, расстояние до внедренного уровня – 0,11 эВ. Для плоскости h-BN с дефектом азота уровень Ферми составил 0,44 эВ, расстояние до внедренного уровня – 2,68 эВ. Для плоскости h-BN с вакансиями бора и азота уровень Ферми – 3,16 эВ, расстояние до первого внедренного уровня – 0,55 эВ, до второго – 3,66 эВ.



Рис. 3. Плотности состояний для монослоя h-BN без деформации (стрелками указаны внедренные состояния): 1 – монослой h-BN; 2 – монослой h-BN с вакансией бора; 3 – монослой h-BN с вакансией азота; 4 – монослой h-BN с бивакансией

Известно, что вакансии приводят к изменению электронной плотности соединений и, как следствие, к изменению свойств, например, появлению в системе магнитного момента. Экспериментальные работы показывают, что спонтанной намагниченности в монослоях h-BN не существует. Тем не менее, S. Azevedo и др. [18] изучали в результате теоретических исследований, что в монослоях h-BN наблюдается спонтанная намагниченность в присутствии примеси замещения или при введении вакансий в структуру. Расчет спин-поляризованных состояний (DOS) показал, что для монослоев, содержащих вакансию бора или азота, или при замещении вакансии бора или азота атомом углерода наблюдается намагниченность. В ходе проведенного исследования было установлено, что на появление магнитного момента в системе оказывает влияние не только наличие вакансий в структуре, но и деформация.

В случае вакансии бора магнитный момент в системе появляется при сжатии и растяжении на 2 и 4 %, а также без деформации (рис. 4). На рис. 4, а приведена зонная структура, соответствующая монослою h-BN с вакансией бора без деформации. Уровень Ферми пересекает верхнюю заполненную зону, что делает данное соединение проводником. В области запрещенной зоны наблюдаются два вакантных внедренных состояния. Это является следствием того, что электроны, находящиеся на оборванных связях делокализуются по поверхности монослоя. На рис. 4, б изображены полные и парциальные спиновые плотности состояний для данного случая. Пики, расположенные в области 1,3-1,8 эВ присутствуют в полных и парциальных спиновых плотностях состояний для электронов, что указывает на наличие в системе спиновой плотности и как следствие магнитного момента.

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. 5). Зонная структура для монослоя h-BN с вакансией азота без деформации изображена на рис. 5, *а*. Соединение является полупроводником. В области запрещенной зоны наблюдается два внедренных состояния, образованных электронами, которые локализованы на вакантных орбиталями атомов бора, окружающих дефект. Полные и парциальные плотности для данного случая приведены на рис. 5, *б*.

Для структуры h-BN с бивакансией магнитный момент появляется только в случае растяжения на 4 % (рис. 6). Зонная структура для монослоя h-BN с бивакансией приведена на рис. 6, *а*. Уровень Ферми смещен к валентной зоне. Соединение является полупроводником. В области запрещенной зоны наблюдается два внедренных состояния, обусловленных свободными орбиталями атомов, окружающих дефект. При этом в плотностях состояния наблюдаются парциальные вклады от ближайших атомов, которые окружают дефект (рис. 6, δ).



Рис. 4. Зонная структура (a) и полная и парциальная плотности состояний (δ) для монослоя h-BN с вакансией бора без деформации. На этом рисунке и далее 0 эВ соответствует уровню Ферми для полных и парциальных плотностей состояния: 1, 4 – полная спиновая плотность состояний со спином вверх и вниз, соответственно; 2, 3 – парциальная спиновая плотность состояний атомов азота, окружающих дефект со спином вверх и вниз, соответственно



Рис. 5. Зонная структура (*a*) и полная и парциальная плотности состояний (б) для монослоя h-BN с вакансией азота без деформации:

1, 4 – полная спиновая плотность состояния со спином вверх и вниз, соответственно; 2, 3 – парциальная спиновая плотность состояния атомов бора, окружающих дефект со спином вверх и вниз, соответственно



Рис. 6. Зонная структура (*a*) и полная и парциальная плотности состояний (*б*) для монослоя h-BN с бивакансией без деформации:

1, 4 – полная спиновая плотность состояния со спином вверх и вниз, соответственно; 2, 3 – парциальная спиновая плотность состояния атомов, окружающих бидефект со спином вверх и вниз, соответственно

Анализ распределения спиновой плотности показал, что магнитный момент в системе появляется в случае вакансии бора или азота и не зависит от прилагаемой деформации. В случае монослоя h-BN с бивакансией магнитный момент появляется лишь при растяжении на 4 %.

Моделирование поведения адатомов на поверхности монослоя h-BN. В ранее опубликованной работе [21] была проведена оценка концентрации вакансий в монослое h-BN и установлено, что наиболее стабильными являются вакансии азота. Более того, на число вакансий будет влиять подвижность адатомов азота и бора на поверхности слоя и, как следствие, возможность их рекомбинации с вакансиями. Для оценки вероятности данных процессов в работе проводилось моделирование движения адатомов с целью расчета кинетических параметров перескока по поверхности монослоя h-BN.

Для этого был смоделирован процесс перехода адатома между его наиболее выгодными положениями. В результате расчета были получены энергетические профили миграции адатомов по поверхности монослоя h-BN (рис. 7). Величина энергетического барьера миграции адатома бора составляет ~ 0,23 эВ (рис. 7, *a*), для адатома азота ~ 1,23 эВ (рис. 7, *б*). Такая малая величина барьера для адатома бора указывает на то, что данный тип адатомов будет достаточно быстро перемещаться по поверхности, в отличие от адатомов азота. Следовательно, выращивание монослоя h-BN методами, в которых существует возможность появления адатомов на поверхности (например, химическое осаждение из газовой фазы (CVD)), будет приводить к получению структуры, в которой возможно существование только вакансий азота.

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), влияет 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 монослоя.



Рис. 7. Энергетические барьеры перехода адатома бора (а) и адатома азота (б) по поверхности монослоя h-BN

Проведенные исследования показали, что с точки зрения термодинамики в монослое h-BN концентрация вакансий будет достаточно низкой, что не должно оказывать сушественного влияния на свойства материала. В случае их образования будут превалировать вакансии атомов азота, как обладающие минимальной энергией образования. Кроме этого, концентрация вакансий бора будет уменьшаться, вследствие их рекомбинации с адатомами бора, которые могут достаточно свободно перемещаться по поверхности монослоя.

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

Библиографические ссылки

1. Edgar J. H. Properties of group III nitrides. INSPEC. London, 1994.

2. Doni E., Pastory Parravicini G. IL NUOVO CIMENTO. LXIV. 1969. B. 1. 117.

3. Nano Lett / Li Song, Lijie Ci, Hao Lu et al. 2010. Vol. 10. 3209.

4. Watanabe K., Taniguchi T., Kanda H. Nature Mater. 2004. Vol. 3. 404-409.

5. IEEE Electron Device Letters / M. C. Lemme [et al.]. 2007. Vol. 28. 282.

6. Nat. Mater. / F. Schedin [et al.]. 2007. Vol. 6. 652.

7. Nag A., Raidongia K. K. P. S. S. Hembram. ACS Nano. 2010. Vol. 4. 1539.

8. Kohn W., Sham L. J. Phys. Rev. 1965. B 140. A1133.

9. Phys. Rev. / G. Kresse, J. Hafner et al. 1993. B 47. 558. 10. Phys. Rev. / G. Kresse, J. Hafner et al. 1993. B 48. 13115.

11. Phys. Rev. / G. Kresse, J. Hafner et al. 1994. B 49. 14251.

12. Vanderbilt. D. Phys. Rev. 1990. B bf 41. 7892.

13. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. M., 1978.

14. Monkhorst H. J., Pack J. D. Phys. Rev. 1976. B 13, 5188.

15. Mater. Sci. Eng. / N. Ooi, V. Rajan, J. Gottlieb et al. 2006.14.515.

16. J. Phys. Chem. Solids / V. L. Solozhenko, A. G. Lazarenko, J. P. Petitet et al. 2001. Vol. 62 (7). 1331-4.

17. Liu L., Feng Y. P., Shen Z. X. Phys. Rev. 2003. B 68. 104102-9.

18. Eur. Phys. J. / S. Azevedo, C. M. C. de Castilho. J. R. Kaschny et al. 2009. B 67. 507-512.

19. Phys. Rev. / A. Catellani, M. Posternak, A. Baldereschi et al. 1987. B 36 (11). 6105.

20. Nano Lett. / Y Shi., C. Hamsen, X. Jia et al. 2010. Vol. 10. P. 4134-4139.

21. Письма в ЖЭТФ / А. А. Кузубов [и др.]. 2011. № 93 (6). C. 368-371.

M. V. Serzhantova, A. A. Kuzubov, A. S. Fedorov, F. N. Tomilin, P. O. Krasnov

THEORETICAL STUDY OF THE INFLUENCE OF DEFORMATION ON THE ELECTRONIC STRUCTURE OF A HEXAGONAL BORON NITRIDE MONOLAYER

Work is devoted research of influence of deformation on electronic structure and properties of a monolayer hexagonal boron nitride, and also to behavior studying adatoms of boron and nitrogen on a monolayer surface.

Keywords: hexagonal boron nitride monolayer (h-BN), density functional theory (DFT), electronic structure, vacancies, adatoms.

© Сержантова М. В., Кузубов А. А., Федоров А. С., Томилин Ф. Н., Краснов П. О., 2011