Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 6, с. 368 – 371 © 2011 г. 25 марта

Теоретическое исследование вакансий и адатомов в белом графене

А. А. Кузубов[+*∇], *М. В. Сержантова*[+□1)], *А. С. Федоров*[∇], *Ф. Н. Томилин*[∇], *Т. А. Кожевникова*[+*∇]

[+] *Сибирский федеральный университет, 660028 Красноярск, Россия*

[*] *Сибирский государственный технологический университет, 660049 Красноярск, Россия*

[∇] *Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия*

[□] *Сибирский Государственный аэрокосмический университет, 660014 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 25 января 2011 г.
После переработки 11 февраля 2011 г.

Проведено исследование стабильности вакансий атомов бора, азота и бивакансий в монослое h-BN при деформации на 2% и 4% вдоль одной из осей. Установлено, что наиболее стабильными являются вакансии атомов азота, при этом их концентрация незначительна и не оказывает влияния на свойства "белого графена". На число вакансий оказывает влияние подвижность адатомов азота и бора на поверхности слоя, поэтому проведена оценка вероятности рекомбинации с вакансиями. Выявлено, что величина энергетического барьера при миграции адатома бора составляет ~ 0.23 эВ, азота ~ 1.23 эВ. Такая малая величина барьера для адатома бора указывает на то, что данный тип адатомов будет достаточно быстро перемещаться по поверхности и рекомбинировать с вакансиями, в отличие от адатомов азота. Таким образом, выращивание монослоя h-BN методами, в которых существует возможность появления адатомов на поверхности, будет приводить к получению структуры, в которой возможно существование только вакансий атомов азота.

1. Введение. Гексагональный нитрид бора (h-BN) представляет собой слоистую структуру, подобную графиту, и является его изоэлектрическим аналогом [1, 2]. Атомы чередуются в шестиугольниках гексагональной решетки, при этом атом бора связан с тремя атомами азота (и наоборот), располагающимися рядом с ним в одной плоскости. Каждые из соседних атомов азота и бора в этом случае связаны друг с другом ковалентной связью с частичным смещением электронной плотности на атом азота [3]. Межплоскостная связь в кристалле является достаточно слабой, хотя в отличие от графита к ван-дер-ваальсовому притяжению между слоями добавляется взаимодействие между разноименно заряженными атомами азота и бора в соседних плоскостях [4]. Однако этот вклад незначителен, и параметры решетки h-BN близки к графиту [5].

Одно из возможных применений данного материала связано с его высокой прочностью. Так, в статье [6] представлены значения величины модуля объемной деформации для гексагонального BN, которые больше на 1–2 порядка в сравнении с другими материалами подобного типа (III-V).

Особенности синтеза образцов кристалла h-BN [7] приводят к затруднениям при экспериментальных измерениях его упругих свойств, таких как порошковые [8] и косвенные методы (бриллюэновское рассеяние света [9], комбинационное рассеяние [10]), применяемые для тонких пленок [11]. Поэтому наряду с экспериментальными способами определения модуля упругости целесообразно использование расчетных методов, дающих хорошее совпадение с экспериментальными значениями [8, 12 – 14].

Подобно углероду, соединение h-BN способно существовать в виде отдельных плоскостей, так называемый "белый графен" [15 – 21]. При синтезе подобных монослоев в структуре возможно образование вакансий, которые в случае больших концентраций способны существенно менять свойства материала [12, 22]. В статье [12] с помощью химического осаждения из газовой фазы были синтезированы пленки h-BN (от двух до пяти атомных слоев) и смоделировано поведение плоского модуля упругости E^{2D} монослоя h-BN с концентрацией вакансий 1–10%. Авторами было установлено, 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). В настоящее время, невозможно провести оценку реальной концентрации вакансий из-за того, что отсутствует подробная информация об их стабильности. В литературе встречается достаточно много работ, в которых были рассчитаны вакансии в BN-нанотрубах [23 – 27]. Однако, как показывает опыт углеродных струк-

[1)]e-mail: sunrise.86@mail.ru

тур, свойства нанотруб и аналогичных плоскостей могут существенно отличаться. Поэтому нецелесообразно использовать данные по стабильности дефектов в BN-нанотрубах для оценки концентрации вакансий в плоском монослое. Существуют также работы, в которых проводилось теоретическое исследование дефектов в монослое h-BN [28]. Авторы приводят значения энергии образования дефектов для атомов азота 8.91 эВ и бора 11.22 эВ. При этом поиск оптимальной геометрии проводился с помощью метода сильной связи (DFTB), а последующее более точное значение энергии было получено авторами с помощью расчета методом локальной плотности (DFT-LDA). Все расчеты в данной работе проводились только для Г-точки обратного пространства. Поскольку метод LDA для систем с сильными ковалентными связями может давать достаточно большую ошибку, а также вследствие того, что результаты периодических расчетов сильно зависят от количества точек обратного пространства, значения энергий образования вакансий, приведенные в работе, нуждаются в уточнении. Кроме того, монослой h-BN при выращивании располагается на подложке из другого материала, что должно приводить к деформации решетки монослоя. Вследствие этого возможно изменение термодинамической стабильности вакансий. Также на концентрацию вакансий существенно влияет возможность их рекомбинации с адатомами бора или азота. В этом случае важным фактором будет являться скорость перемещения адатомов по поверхности монослоя.

В нашей работе 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.

2. Объекты исследования и методика расчетов. Расчеты проводились в рамках формализма функционала плотности (DFT) [29] с градиентными поправками (PBE) с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [30 – 32]. В ходе вычислений применялся псевдопотенциал Вандербильта (Vanderbilt ultrasoft pseudopotential) [33]. Монослой h-BN был смоделирован в виде суперячейки, содержащей $5 \times 5 \times 1$ прямоугольных ячеек (100 атомов; 11.2×18.1 Å). Данная суперячейка представлена на 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).

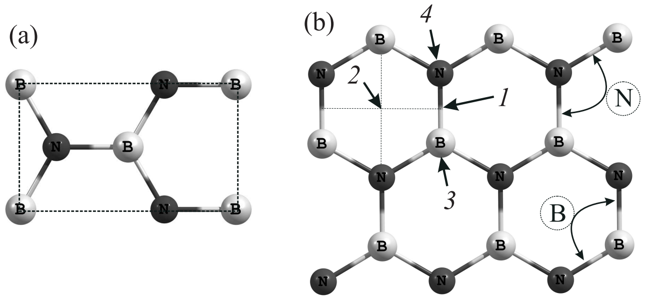

Рис.1. (a) Прямоугольная элементарная ячейка монослоя h-BN. (b) Места возможного расположения адатомов бора и азота, а также условные траектории перехода адатомов B и N по поверхности монослоя h-BN. *1* – адатом B (N) располагается по связи B-N; *2* – адатом B (N) располагается в центре шестиугольника BN; *3* – адатом N располагается над атомом бора монослоя h-BN; *4* – адатом B располагается над атомом азота монослоя h-BN

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 автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста–Пака [34], количество k-точек вдоль каждого из направлений составляло $2 \times 2 \times 1$. Все расчеты в работе проводились с максимальным значением энергии плоских волн 348.1 эВ. При оптимизации геометрии минимальное значение сил в работе составляло 0.01 эВ/атом.

3. Результаты и обсуждение. На начальном этапе был смоделирован монослой h-BN без вакансий и деформации. Далее изучалось влияние деформации на стабильность дефектов. Для этого рассматривались структуры монослоя h-BN с вакансией бора, с вакансией азота и с бивакансией бора и азота одновременно. Моделирование деформации осуществлялось с помощью уменьшения или увеличения вектора трансляции вдоль одной из осей на 2 и на 4%. Расчет энергии образования вакансии по бору производился по формуле

$$E_{\text{vac}}(B) = E(B_{49}N_{50}) - E(B_{50}N_{50}) + \mu(B), \qquad (1)$$

где $E_{\text{vac}}(B)$ – энергия образования вакансии по B (N), $E(B_{49}N_{50})$ – полная энергия монослоя h-BN с вакансией B (N), $E(B_{50}N_{50})$ – полная энергия монослоя h-BN, $\mu(B)$ – химический потенциал атома B в гексагональном нитриде бора. В свою очередь величина химического потенциала определялась как

$$\mu(B) = E(BN) - \frac{E(N_2)}{2}, \qquad (2)$$

где $E(BN)$ – энергия элементарной ячейки h-BN, а $E(N2)$ – энергия молекулярного азота. Подобная методика расчета одиночной вакансии в бинарном соединении была изложена в работе [35]. Расчет энергии вакансии по азоту производился по формуле, аналогичной (1), за исключением того, что использовалось рассчитанное значение химического потенциала азота в h-BN:

$$\mu(N) = E(BN) - \frac{E(B_{12})}{12}, \quad (3)$$

где $E(BN)$ – энергия элементарной ячейки h-BN, а $E(B_{12})$ – энергия элементарной ячейки для наиболее стабильной фазы бора.

Для расчета энергии бивакансии использовалась следующая формула:

$$E_{\mathrm{doub\_vac}} = E(B_{49}N_{49}) - E(B_{50}N_{50}) + E(BN), \quad (4)$$

где $E_{\mathrm{doub\_vac}}$ – энергия образования бивакансии, $E(B_{49}N_{49})$ – полная энергия монослоя h-BN с бивакансией, $E(B_{50}N_{50})$ – полная энергия монослоя h-BN, $E(BN)$ – энергия элементарной ячейки h-BN. Полученные результаты представлены на рис.2.

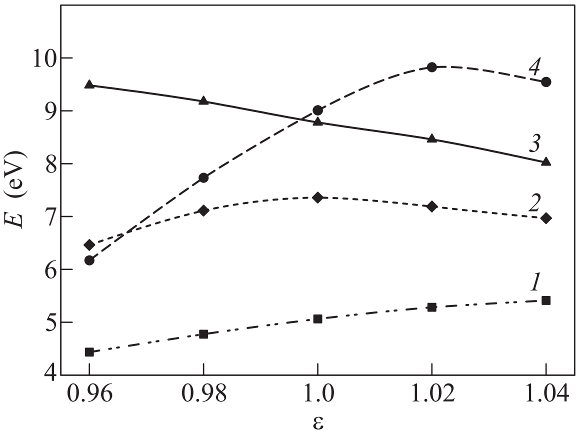

Рис.2. График зависимости энергии образования вакансии от величины относительной деформации для монослоя h-BN: *1* – с вакансией азота; *2* – с вакансией бора; *3* – с бивакансией при сжатии перпендикулярно направлению вакансии; *4* – с бивакансией при сжатии вдоль направления вакансии

Из полученных зависимостей можно сделать вывод о том, что наиболее стабильными являются вакансии азота. При этом можно оценить концентрацию вакансий:

$$n_{\mathrm{vac}} = \exp(-\frac{E_{\mathrm{vac}}}{kT}). \quad (5)$$

Так, концентрация вакансий азота, обладающих минимальной энергией образования, равна $2.00 \cdot 10^{-76}$ при стандартной температуре 298 K. Концентрация вакансий атомов бора и бивакансий будут существенно ниже, поскольку они обладают гораздо более высокой энергией образования. При температуре синтеза методом CVD, которая составляет ~ 900 K, концентрация вакансий атомов азота будет составлять $8.61 \cdot 10^{-26}$. Такая незначительная равновесная концентрация вакансий, даже при подобной температуре, практически не будет влиять на свойства "белого графена". Таким образом, расчеты, проведенные в работе [12], в которой авторы исходили из предположения о том, что подобная структура может содержать до 10% вакансий, могут описывать свойства данной структуры только в случае использования методов роста, в которых система не успевает перейти в термодинамически более выгодное состояние.

Таким образом, исходя из термодинамических предпосылок, можно сделать вывод о том, что количество вакансий в монослое h-BN будет достаточно малым, при этом наиболее стабильными будут вакансии атомов азота. Однако кроме вышеизложенного, 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.

Расчет параметров миграции адатомов бора и азота по поверхности монослоя h-BN проводился в два этапа. На первом этапе были найдены наиболее выгодные положения адатомов на поверхности. Для этого рассматривалось четыре различных места возможной локализации адатома B (N) (рис.1b). Полученные результаты приведены в таблице, где энергия наиболее выгодного положения принималась за начало отсчета, и энергия адсорбции в других положениях рассчитывалась относительного него.

Положение адатома (рисунок 1b)	Относительная энергия адсорбции атома бора ($E_{ads}(B)$), эВ	Относительная энергия адсорбции атома азота ($E_{ads}(N)$), эВ
1	0.00 [1]	0.00[1]
2	0.17 [2]	0.34
3	0.46	0.35
4	1.36	0.41

[1] В ходе оптимизации адатомы располагались не симметрично по связи B-N, а со смещением к атому азота в случае адатома бора, а в случае адатома азота к атому бора.

[2] Положение адатома бора в центре шестиугольника после оптимизации смещалось к атому азота, лежащему в плоскости h-BN.

На втором этапе изучалась возможность движения адатома (как азота, так и бора) по поверхности монослоя h-BN. Для этого был смоделирован процесс перехода адатома между его наиболее выгодными положениями (рис.1b). В результате расчета были получены значения энергетического барьера. Его величина при миграции адатома бора составляет ~ 0.23 эВ азота ~ 1.23 эВ. 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.

4. Заключение. Проведенные теоретические исследования показали, что, с точки зрения термодинамики, в "белом графене" концентрация вакансий будет достаточно низкой, что не должно оказывать существенного 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. Красноярска, Межведомственному Суперкомпьютерному центру РАН г. Москвы, а также Комплексу высокопроизводительных вычислений ИКИТ СФУ г. Красноярска за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых и были произведены все расчеты.

1. J. H. Edgar, *Properties of Group III Nitrides*, INSPEC, London, 1994.
2. E. Doni, G. Pastory Parravicini, IL Nuovo Cim. B **LXIV**, 117 (1969).
3. Y. Muramatsu, T. Kaneyoshi, E. M. Gullikson et al., Spectrochim. Acta A **59**, 1951 (2003).
4. S. Yamamura, M. Takata, and M. Sakata, J. Phys. Chem. Solids **58**, 177 (1997).
5. V. L. Solozhenko, G. Will, and F. Elf, Solid State Commun **96**, 1 (1995).
6. N. Ooi, V. Rajan, J. Gottlieb et al., Mater. Sci. Eng. **14**, 515 (2006).
7. M. Hubacek, M. Ueki, T. Sato, and V. Brozek, Thermochim. Acta **282/283**, 359 (1996).
8. V. L. Solozhenko and T. Peun, J. Phys. Chem. Solids, **58**, 1321 (1997).
9. T. Wittkowski, V. Wiehn, J. Jorzick et al., Thin Solid Films **368**, 216 (2000).
10. T. Kuzuba, Y. Sato, S. Yamaoka et al., Phys. Rev. B **18**, 4440 (1978).
11. T. Wittkowski, J. Jorzick, and K. Jung, Thin Solid Films **353**, 137 (1999).
12. Li Song, Lijie Ci, Hao Lu et al., Nano Lett. **10**, 3209 (2010).
13. Nag Angshuman, Kalyan Raidongia, and P. S. Kailash, ACS Nano **4**, 1539 (2010).
14. E. Hernandez and D. Sanchez-Portal, Proc. of SPIE **5118**, 366 (2003).
15. D. Pacile, J. Meyer, C. O. Girit et al., Appl. Phys. Lett. **92**, 133107 (2008).
16. C. G. Lee, Q. Li, W. Kalb et al., Science **328**, 76 (2010).
17. C.R. Dean, A.F. Young, I. Meric et al., Nature Nanotechnology **5**, 722 (2010).
18. A. Nag, K. Raidongia, and K. P. S. S. Hembram, ACS Nano **4**, 1539 (2010).
19. A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou et al., Phys. Rev. Lett. **75**, 3918 (1995).
20. M. Corso, W. Auwarter, M. Muntwiler et al., Science **303**, 217 (2004).
21. W. Auwarter, H.U. Suter, H. Sachdev et al., Chem. Mater. **16**, 343 (2004).
22. Nasim Alem, Rolf Erni, Christian Kisielowski et al., Phys. Rev. B **80**, 155425 (2009).
23. T.M. Schmidt, R.J. Baierle, P. Piquini et al., Phys. Rev. B **67**, 113407 (2003).
24. P. Piquini, R.J. Baierle,T.M. Schmidt et al., Nanotechnology **16**, 827 (2005).
25. H.F. Bettinger, T. Dumitrica, G.E. Scuseria et al., Phys. Rev. B **65**, 041406 (2002).
26. Y. Miyamoto, A. Rubio, S. Berber et al., Phys. Rev. B **69**, 121413 (2004).
27. T. Dumitrica, H.F. Bettinger, G.E. Scuseria et al., Phys. Rev. B **68**, 085412 (2003).
28. A. Zobelli, C. P. Ewels, A. Gloter et al., Nano Lett. **6**, 1955 (2006).
29. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
30. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
31. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **48**, 13115 (1993).
32. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).
33. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
34. H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B **B 13**, 5188 (1976).
35. Xiujie He, Tao He, Zhenhai Wang et al., Physica E **42**, 2451 (2010).