

ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ НИТРИДА БОРА И ОЦЕНКА ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ

Власенко А. А., Сорокин П. Б.

Сибирский федеральный университет

В настоящее время синтез наноструктурированных объектов является одним из важнейших направлений в науке и промышленности, что обусловлено их особыми, по сравнению с объемными материалами, свойствами. Структуры на основе нитрида бора играют важную роль в развитии нанотехнологий наравне с углеродными структурами. Некоторые соединения нитрида бора являются структурными аналогами углеродных материалов. Тем не менее, BN структуры имеют значительно более высокую химическую и термическую стабильность, что обусловлено большей химической инертностью нитрида бора, по сравнению с углеродом. BN структуры в отличие от углеродных структур, которые проявляют полуметаллические свойства являются широкозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 6 эВ [1], однако при этом обладают сходными механическими характеристиками, что позволяет их использовать в качестве элементов смазок, защитных покрытий и т.д.

В данной работе были исследованы особенности атомной структуры пленок BN нанометровой толщины. Было показано, что при достижении толщины пленки β -BN порогового значения в 12 нм происходит преобразование структуры в гексагональную фазу, вызванную удалением диполя с поверхности.

Теоретическое исследование проводилось с использованием функционала электронной плотности, в рамках локальной аппроксимации плотности (LDA), с периодическими граничными условиями, при использовании программы моделирования VASP.

В работе были изучены структуры β -BN (111)/(-1-1-1), w-BN ((0001)/(000-1)) и α -BN (0001). Пленки были смоделированы как бесконечное множество периодически повторяющихся структур разделенных расстоянием $\sim 10 \text{ \AA}$ в продольном направлении для обеспечения отсутствия взаимодействия между периодическими образами структуры. В качестве физической величины характеризующей стабильность структуры была использована энергия E_c необходимая для образования каждого последующего слоя в пленке (энергией образования слоя).

Было получено, что пленки BN обоих типов проявляют металлические свойства, в то время как исходные кристаллы являются полупроводниками. Этот эффект называется металлизацией поверхности описаной Вандер и др. [2], Карлссон [3] для ZnO (см. также [4]).

Было получено, что ключевой особенностью данных структур, является то, что гибридизация поверхностных атомов изменяется от sp^3 внутри пленки к sp^2 на её поверхности. Это уменьшает длину поверхностных связей, а также меняет угол между ними от 109° до среднего для всех исследованных соединений 118° . Также наблюдается разница в стабильности сверхтонких пленках разной толщины: пленки состоящие из небольшого числа слоев преобразуются в плоскую графитоподобную структуру α -BN (0001), таким образом удаляя дестабилизирующий диполь (рисунок 1).

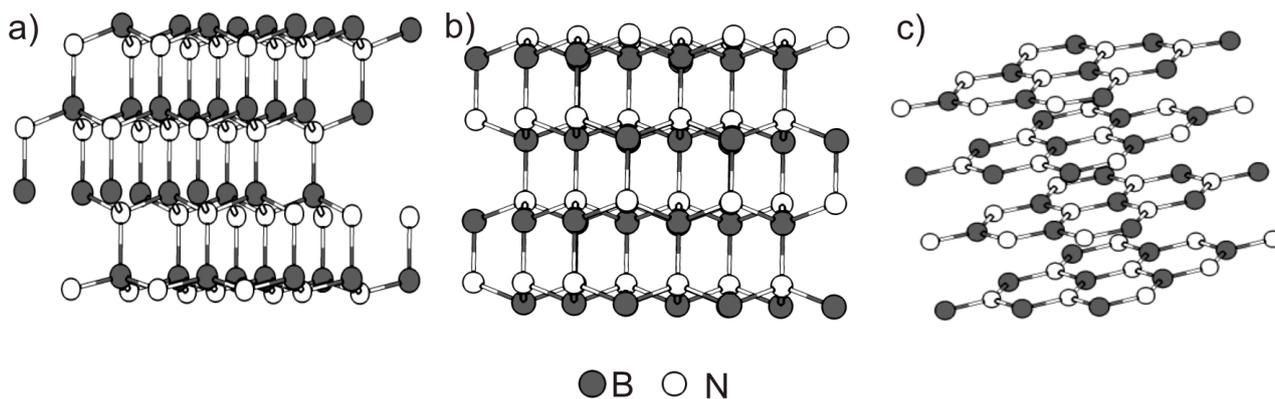


рис. 1. Исходная пленка нитрида бора имеющая структуру а) β -BN б) w-BN; в) оптимизированная трехслойная графитоподобная структура α -BN

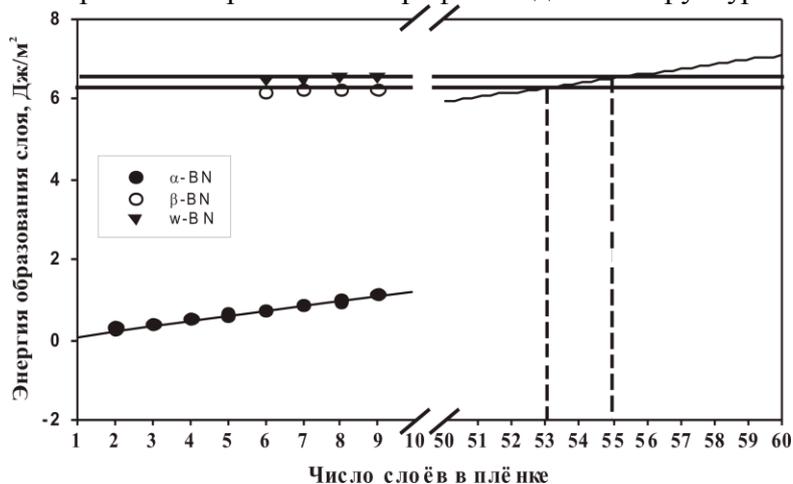


рис. 2. Зависимость энергии образования слоя от толщины пленок

Энергия образования слоя графитоподобной пленки повышается линейно с числом слоев и составляет меньшие значения энергии образования слоя полярных пленок, что говорит о том, что графитоподобная пленка формируется во время первых этапов роста структур. С увеличением толщины слоя, графитоподобная пленка становится неустойчивой относительно полярных β - и w-BN пленок.

Сравнивая стабильность графитоподобной пленки относительно w-BN (0001)/(000-1) и β -BN (111)/(-1-1-1) пленок, видно, что графитоподобная структура, сохраняется до наибольшего числа слоев в пленке BN (~55 и 53 слоев для w- и β -BN пленок, соответственно). Видно, что для толщины пленок меньше 12 нм, энергетически более выгодной является пленка со структурой α -BN. Отсутствие данных для β - и w-BN пленок с числом слоев меньше 6 связано с нестабильностью их структуры, которая в результате оптимизации преобразуется в α -BN, что объясняет малое распространение в природе материала с такой структурой.

Таким образом, можно ожидать, что плёнки BN со структурой вюрцита будут стабильны до толщины ~12 нм, ниже которой они будут расслаиваться и преобразовываться в графитоподобные 2D α -BN структуры. Данный эффект вызван изменением энергии системы за счет удаления дестабилизирующего диполя.

Список публикаций:

[1] Осадчий, А.В. Оптическая спектроскопия и особенности электронной структуры одностенных нанотрубок из углерода и нитрида бора: дис. канд. физ. мат. наук / А.В. Осадчий. – Москва, 2005. – 126 с.

- [2] Wander, A. *Stability of Polar Oxide Surfaces* / A. Wander, F. Schedin // *Phys. Rev. Lett.* 2001. – Vol. 86. - № 17.- P. 3811–3814.
- [3] Carlsson, J. M. *Electronic properties of a grain boundary in Sb-doped ZnO* / J M Carlsson // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001. – Vol. 13. - № 44. – P. 9937.
- [4] Claeysens, F. *Growth of ZnO thin films — experiment and theory* / F. Claeysens, C. L. Freeman // *J. Mater. Chem.* 2005. – Vol. 15. - № 1. – P. 139 - 148..