

Электронные свойства фрагментов (колец) нанотрубок нитрида бора: моделирование методом теории функционала плотности

© В.Г. Заводинский¹, О.А. Горкуша¹, Е.Ю. Орлов^{2,¶}, А.П. Кузьменко²

¹ Хабаровское отделение Института прикладной математики Российской академии наук, 680038 Хабаровск, Россия

² Кафедра нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики Юго-западного государственного университета, 305040 Курск, Россия

¶ E-mail: orlov.eugene@bk.ru

Поступила в Редакцию 20 мая 2024 г.

В окончательной редакции 30 января 2025 г.

Принята к публикации 3 апреля 2025 г.

Методом псевдопотенциалов в рамках теории функционала плотности исследованы энергетическая и электронная структуры фрагментов (наноконечностей) и нанотрубок нитрида бора. Моделирование выполнено с использованием пакета FHI96md, реализующего теорию функционала плотности и метод псевдопотенциалов с их варьированием. Энергетические зависимости энергии связи $E_b(D)$, приходящейся на один атом, для наноконечностей со структурой типа „armchair“ и „zigzag“ с диаметрами D от 0.285 до 1.382 нм существенно отличались. Изменения $E_b(D)$ для наноконечностей имели монотонно убывающий вид. Энергетическая щель для наноконечностей и нанотрубок с конфигурацией „zigzag“ принимала минимальное значение $E_g = 2.5$ эВ. Начальный участок зависимости $E_b(D)$ и $E_g(D)$ рос скачкообразно до $D = 0.414$ нм: для наноконечностей со структурой типа „zigzag“ на $\Delta E_g = 2$ эВ. На зависимости $E_g(D)$ в наноконечностях и нанотрубках со структурой „armchair“ отмечено насыщение $E_g = 4.6$ и 6.4 эВ соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о возможности создания квантовых точек на основе наноконечностей нитрида бора с рекомбинационным люминесцентным излучением в видимом диапазоне.

Ключевые слова: наноконечности нанотрубок нитрида бора, теория функционала плотности, энергетическая щель, энергия связи, видимое излучение.

DOI: 10.61011/FTP.2025.01.60493.6717

1. Введение

Все большую актуальность приобретают исследования двумерных материалов (2D) на основе элементов с III по IV групп, демонстрирующих целый ряд уникальных свойств и применений [1]. К настоящему времени они стремительно заняли топовые публикационные позиции. В этом ряду в число лидеров выдвинулся гексагональный нитрид бора BN [2]. В немалой степени интерес к нему сопряжен с развитым полиморфизмом [3] из-за особенностей структуры [4], когда связи между атомами B и N реализуются как sp^2 -, так и sp^3 -гибридизацией электронов. Для sp^2 в BN характерны ромбическое (r -BN) и вюрцитное (w -BN), тогда как для sp^3 -гексагональное (h -BN) и кубическое (c -BN) метастабильные и стабильные упорядочения соответственно. Послойная структура в h -BN и r -BN вызвана слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием, а в c -BN и w -BN доминирующим выступают ковалентные взаимодействия на расстояниях B и N — 0.146 нм, так и между атомами N и N — 0.25 нм [4]. Помимо отмеченных структур из белого графена BN после гидроксильной функционализации создаются нанополоски, нанотрубки, фуллерены и даже квантовые точки по аналогии с углеродными структурами, т.е. фактически 0D, 1D, 2D и 3D наноматериалы [5–9]. Такие материалы успешно

используются в качестве модельных двумерных наноструктур при расчетах с применением теории функционала плотности [8,10–12], а также предложенного в [13] безорбитального подхода. В практическом отношении интерес к исследуемому объекту обусловлен показанной стабильностью [14], вплоть до высоких температур, что в сочетании с двойными тубулярными боронитридными и углеродными структурами рассматриваются как перспективные материалы водородной энергетики [8]. Стабильность рассчитываемых нанокластеров нитрида бора в форме фрагментов нанотрубок (наноконечностей) из разных диаметров обусловлена тем, что характерные для них нескомпенсированные связи атомов либо бора, либо азота в реальных условиях оказываются замкнутыми с соседними подобными структурами. Именно это обстоятельство, включая естественную дефектность структур из нитрида бора, позволило объяснить факт адгезии наночастиц BN на поверхностях первичных нитей [11], называемых филаментами, с диаметрами в несколько десятков мкм, что было реализовано нами в Патенте РФ № 2822287 от 03.07.2024 и в заявке № 2024134073 на Патент РФ, в которой опытно подтверждено эффективное закрепление именно наночастиц, формируемых из гексагонального нитрида бора при ультразвуковой обработке. Таким образом, подтверждено создание тканевых синтетических материалов с уникальным сочетанием

практически значимых свойств, характерных для нитрида бора.

Нами исследованы и проанализированы электронные свойства наноконечей из фрагментов нанотрубок нитрида бора (далее BNNT) с изменяемыми в диапазоне от 0.285 до 1.382 нм диаметрами. Указанные размеры диаметров и высоты наноконечей по аспектному числу были отнесены к 2D-материалам [8,10].

2. Методика исследования

Расчеты выполнялись с использованием пакета FHI96md [15], реализующего теорию функционала плотности (ТФП) [16,17] и метод псевдопотенциалов. Псевдопотенциалы конструировались с помощью пакета FHI96pp [18]. Энергия обменно-корреляционного взаимодействия вычислялась в рамках приближения PBE-GGA [19]. Энергия обрезания набора плоских волн составляла 408 эВ. Размеры суперъчейки варьировались в зависимости от размеров моделируемой системы и для исключения ее взаимодействия с виртуальными двойниками снизу были ограничены расстоянием между соседними структурами ≥ 0.7 нм. Координаты атомов и плотности локальных состояний изучаемой структуры генерировались с помощью оригинальной программы. Плотности электронных состояний строились путем аппроксимации пиков электронных уровней распределения Гаусса. Абсолютная точность расчетов энергии связи E_b и ширины энергетической щели E_g в соответствии с [15] не превышала 0.1 эВ, что позволяло адекватно интерпретировать представленные результаты моделирования. Ограничения в точности расчетов вызваны особенностями самого метода ТФП, а также выбором псевдопотенциалов при аппроксимации по схеме PBE-GGA. При используемой производительности наилучшие результаты достигались путем сравнения получаемых результатов работы с вычислениями и экспериментальными данными других групп исследователей.

Расчеты для наноконечей типа „armchair“ или „zigzag“ с увеличенной до двух гексагонов высотой наноконечей (H) производились в программном пакете Abinit [20]. Нанокластер фрагмента нанотрубки в форме кольца (наноконечей BNNT) конструировался в молекулярном редакторе Avogadro. Наибольшая H в 2 гексагона была фиксированной. Число гексагонов варьировалось в зависимости от диаметра наноконечей (D). Вначале с учетом релаксации сил межмолекулярного взаимодействия выполнялся расчет равновесной структуры наноконечей для определения минимума ее энергии связи E_b . Параметрами при расчетах служили: энергия обрезания плоских волн — 408 эВ; псевдопотенциалы по схеме PBE-GGA [19]; суперъчейка, включающая от 24 до 84 атомов в зависимости от D моделируемого наноконечей, по аналогии с данными работы [21]. На втором этапе расчетов рассчитывалась ширина энергетической

щели E_g . Набор плоских волн ($8 \times 8 \times 8$ k -точек) генерировался по методу Монхорста–Пака.

Расчет E_b на один атом проводился по формуле

$$E_b = \frac{E_b(BN) - E_b(N) - E_b(B)}{n}, \quad (1)$$

где $E_b(BN)$, $E_b(N)$, $E_b(B)$ — энергии связи в структурах BNNT и BNNT, изолированных атомов азота и бора соответственно, n — число атомов в суперъчейке [12].

Для наноструктур характерно размытие волновых функций электрона и дырки — размерный эффект, что позволяло реализовывать оптическую рекомбинацию даже в случае непрямой энергетической щели. Для оценки длины волны $\lambda_{\max}$ люминесценции наноконечей использовалась формула

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{E_g}, \quad (2)$$

где E_g — рассчитанная ширина энергетической щели наноконечей BNNT.

3. Результаты и обсуждение

Выбор нанокластеров из фрагментов углеродных и боронитридных нанотрубок в форме наноконечей BNNT и CNTR продиктован в том числе их обнаружением и результатами уже выполненных исследований [4]. На рис. 1 и 2 представлены схематические иллюстрации таких наноконечей из BNNT и CNTR, а также приведены расчетные зависимости энергии связи E_b для них от диаметра D — $E_b(D)$. Расчеты выполнялись для наноконечей с высотами $H = 0.277$ нм (один гексагон) и $H = 0.64$ нм (два гексагона).

Нанотрубки на основе нитрида бора (BNNT) устроены так же, как углеродные нанотрубки (CNT). Однако в исследованном интервале диаметров наноконечей (от 0.285 до 1.382 нм) на зависимостях $E_b(D)$ были обнаружены существенные различия как в величинах E_b , так и в их характере (рис. 1 и 2). По экспериментальным данным [21,22] и на расчетной зависимости $E_b(D)$ для CNTR возникал четко выраженный минимум. Величина E_b , приходящаяся на атом, достигала минимума при диаметре трубки ~ 1 нм. В этом же интервале исследованных диаметров BNNT как „armchair“ (с индексами хиральности $m = n$), так и „zigzag“ — ($m = 0$) расчетная зависимость $E_b(D)$ лишь монотонно снижалась (рис. 2), что согласовывалось с результатами [10,23].

Рассчитана зависимость $E_g(D)$ для наноконечей BNNT (рис. 3, а) и нанотрубок BNNT (рис. 3, б). Проведенный анализ позволил выявить ряд отличительных особенностей в зависимостях $E_g(D)$ в исследованном интервале изменений D (от 0.285 до 1.382 нм), согласующихся с данными работы [23].

Энергетическая щель для BNNT и BNNT с конфигурацией „zigzag“ при $D = 0.414$ нм принимала одинаковое минимальное значение $E_g = 2.5$ эВ. Минимальный уровень E_g для структур типа „armchair“ в BNNT —

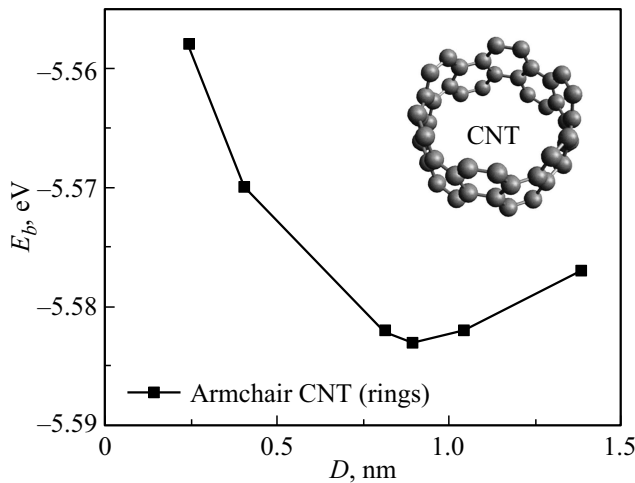


Рис. 1. Удельная энергия связи (на атом) для нанокольца CNTR.

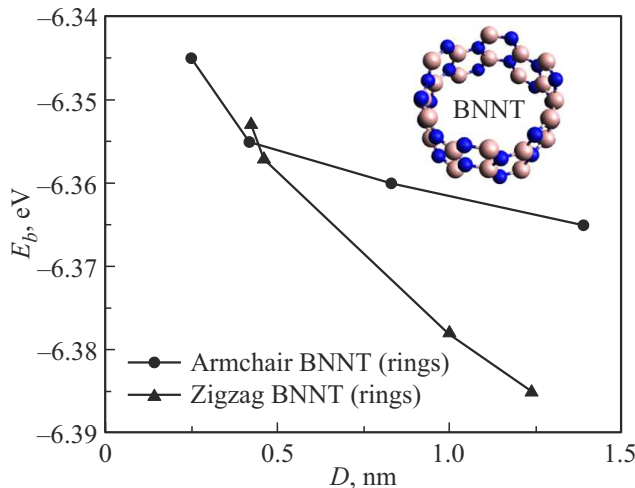


Рис. 2. Удельная энергия связи (на атом) для нанокольца BNNT.

3.6 эВ, а в BNNT — 4.4 эВ достигался при наименьшем исследованном диаметре $D = 0.285$ нм. С увеличением диаметров на зависимостях $E_g(D)$ в BNNT, так же как в работах [10,14], отмечен скачкообразный рост ΔE_g , величина которого для структуры типа „zigzag“ достигала $\Delta E_g = 2$ эВ, тогда как для „armchair“ $\Delta E_g = 1$ эВ. Для BNNT с этими же структурами этот скачок был одинаковым $\Delta E_g = 1.6$ эВ. При дальнейшем увеличении D величины E_g на зависимостях $E_g(D)$ в BNNT и BNNT для структур „armchair“ практически сохраняли постоянство, составляя 4.6 и 6.4 эВ соответственно. В этом же диапазоне изменений D в BNNT и BNNT со структурами типа „zigzag“ наблюдалось монотонное увеличение величины E_g до 4.8 эВ.

Расчетные зависимости $E_b(D)$ и $E_g(D)$ для нанокольца BNNT с наибольшей высотой $H = 0.64$ нм (два гексагона) в диапазоне диаметров от 0.27 до 1 нм приведены

на рис. 4, а, б. Их сравнение с соответствующими зависимостями по $E_b(D)$ и $E_g(D)$ на рис. 3, а указывали на соответствие по отмеченным выше характерным особенностям и адекватно согласовывались с опытными данными [10,14]. Фактически зависимость $E_b(D)$ в такой системе монотонно понижалась с увеличением диаметра D . Оценка по уровню изменений величины E_b могла свидетельствовать о действии химической связи смешанного ковалентно-ионного типа. Согласно рис. 4, б, по зависимости $E_g(D)$ минимальная величина E_g составила 3.8 эВ. При этих же размерах D и H расчетная зависимость $E_g(D)$ для нанокольца BNNT типа „zigzag“ имела аналогичный вид и проходила ниже. Характерно, что расчетные изменения $\Delta E_g(D)$ нанокольца BNNT со структурами типа „zigzag“ и „armchair“ составили ~ 0.3 эВ в области наибольшего расчетного диаметра $D = 1$ нм, однако при диаметре $D = 0.4$ нм отмечен скачок $\Delta E_g(D) \sim 2$ эВ, совпавший с его величиной, представленной на рис. 3, а. Появление в расчетных зависимостях $E_b(D)$ и $E_g(D)$ общих для нанокольца BNNT со структурами типа „armchair“ и „zigzag“ характерных особенностей как в зависимости от диаметров D , так и от высоты H , согласующихся с результатами [10,14], дополнительно свидетельствует об адекватности выполненных расчетов.

Были проанализированы электронные свойства двойных систем BNNT со структурой типа „armchair“. Двойные нанокольца формировались путем взаимного вложения нанокольца с существенно отличающимися диаметрами. Изучены двойные системы с внутренним нанокольцом диаметром $D_{in} = 0.285$ и 0.414 нм. Диаметр внешнего нанокольца был одинаковым и составлял $D_{out} = 0.831$ нм. Исследования выполнялись путем построения плотности электронных состояний (DOS) и локальной плотности электронных состояний (LDOS) составляющих фрагментов по аналогии с работой [8]. Полученные величины E_g приведены в таблице. Представленные данные указывали на заметное уменьшение величины E_g в двойном нанокольце по сравнению с

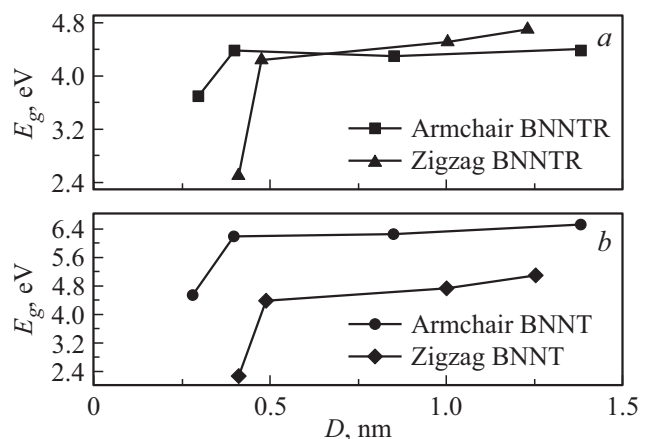


Рис. 3. Ширина энергетической щели для нанокольца BNNT (a); нанотрубок BNNT (b).

Ширина энергетической щели E_g нанокольца BNNT со структурой типа „armchair“: полная для двойной системы, внутреннего и внешнего нанокольца по данным DOS и LDOS

E_g , измеренная из DOS, эВ			E_g , измеренная из LDOS, эВ	
полная	для внутреннего кольца	для внешнего кольца	для внутреннего кольца	для внешнего кольца
2.7	3.2	4.7	2.7	2.7

отдельными составляющими фрагментами как D_{in} , так и D_{out} . Наблюдаемое сужение энергетической щели, по нашему мнению, может быть обусловлено взаимодействием между составляющими фрагментами, приводящим к появлению новых энергетических уровней в запрещенной зоне, а также изменением DOS в радиальном направлении. Совокупность этих перестроек электронной структуры, характерной фрагментам в составе двойной системы, сокращают E_g .

Практический интерес представляет анализ минимальных расчетных величин ширины запрещенной зоны для нанокольца BNNT со структурой типа „zigzag“ (рис. 3, а) — $E_g = 2.5$ эВ, типа „armchair“ (рис. 4, б) — $E_g = 3.8$ эВ и по данным таблицы для двойных систем — $E_g = 2.7$ эВ. Указанные величины E_g при оценках по формуле (1) за счет оптической рекомбинации на ловушечных уровнях могут приводить к возбуждениям в названных структурах люминесценции с излучением λ_{max} в интервале от 450 до 630 нм, т.е. в оптическом диапазоне, как это отмечалось в работе [9]. Фактически для нанокольца типа „zigzag“ с минимальным диаметром $D = 0.285$ нм и высотой $H = 0.277$ нм расчетная величина оптического отклика соответствует излучению $\lambda_{max} = 500$ нм, для нанокольца типа „armchair“ с размерами $D = 0.285$ нм и $H = 0.64$ нм — $\lambda_{max} = 630$ нм, у нанокольца, представляющего двойную систему на-

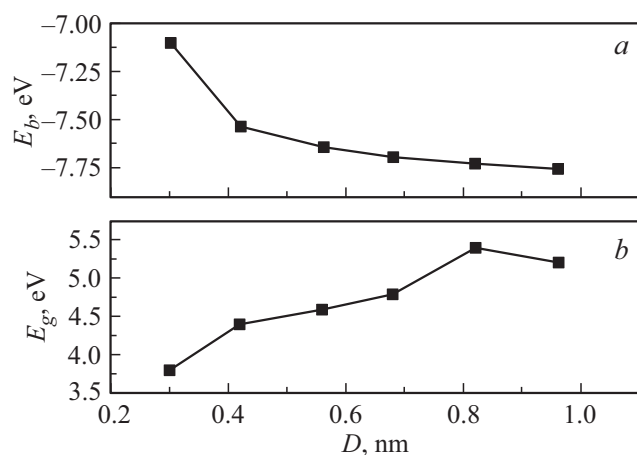


Рис. 4. Электронные свойства нанокольца BNNT со структурой типа „armchair“ высотой 0.64 нм (два гексагона): энергия связи на атом (а) и ширина энергетической щели (б).

нанокольца со структурой типа „armchair“, с диаметрами $D_{out} = 0.831$ нм и $D_{in} = 0.414$ нм — $\lambda_{max} = 450$ нм.

4. Заключение

Электронные и энергетические характеристики боронитридных нанокластеров в форме фрагментов нанотрубок (колец), по аспектному соотношению отнесенные к двумерным, существенно отличаются по сравнению с тубулярными BNNT от CNT. Нанокольца BNNT с разными типами хиральности „zigzag“ и „armchair“ обладают усиленной размерной зависимостью $E_b(D)$ и $E_g(D)$.

Установлено, что с уменьшением диаметра и приближением его к высоте нанокольца (два гексагона) энергия связи и ширина запрещенной щели уменьшаются по абсолютной величине.

Для модели нанокластера с вложенными друг в друга нанокольцами BNNT типа „armchair“ ширина энергетической щели оказалась наименьшей.

Полученные оценки длины волн люминесценции λ_{max} за счет оптической рекомбинации от нанокольца BNNT с разными типами хиральности „zigzag“ и „armchair“, а также для двойной системы вложенных нанокольца со структурой типа „armchair“ лежат в длинноволновом оптическом диапазоне.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.V. Shtansky, A.T. Matveev, E.S. Permyakova, D.V. Leybo, A.S. Konopatsky, P.B. Sorokin. *Nanomaterials*, **12**, 2810 (2022).
- [2] Y. Yang, Y. Peng, M.F. Saleem, Z. Chen, W. Sun. *Materials*, **15** (24), 4396 (2022).
- [3] M. Li, G. Huang, X. Chenb, J. Yin, P. Zhang, Y. Yao, J. Shen, Y. Wu, J. Huang. *Nano Today*, **44** (21), 101486 (2022).
- [4] D.-Q. Hoang, N.-H. Vu, T.-Q. Nguyen, T.-D. Hoang, X.-H. Cao, D.-Khang. *Pham. Phys. Scr.*, **98**, 042001 (2023).
- [5] V. Šteng, J. Henych, M. Kormunda. *Sci. Adv. Mater.*, **6**, 1 (2014).
- [6] J. Ren, L. Stagi, P. Innocenzi. *J. Mater. Sci.*, **56**, 4053 (2021).
- [7] Y. Liu, W. Gong, X. Liu, Y. Fan, A. He, H. Nie. *Polymers*, **16**, 1169 (2024).
- [8] M.A.S. Sakr, H. Abdelsalam, N.H. Teleb, O.H. Abd-Elkader, Q. Zhang. *Sci. Rept.*, **14**, 4970 (2024).
- [9] S. Angizi, S.A.A. Alem, M.H. Azar, F. Shayeghanfar, M.I. Manning, A. Hatamie, A. Pakdel, A. Simchi. *Progr. Mater. Sci.*, **124**, 100884 (2022).
- [10] İ. Muz, S. Alaci, M. Kurban. *Materials Today Commun.*, **27**, 102252 (2021).
- [11] А.П. Кузьменко, А.В. Кочура, В.В. Родионов, В.Г. Заводинский, Н.М. Игнатенко, З.Х. Аунг, А.И. Колпаков, Е.Ю. Орлов, Т.Л. Озерова, М.М. Тан, О.А. Горкуша. *Изв.*

- Юго-Западного гос. ун-та. Сер.: Техника и технологии, **13** (3), 161 (2023).
- [12] В.Г. Заводинский, А.П. Кузьменко. ФТП, **53** (10), 1419 (2019).
- [13] В.Г. Заводинский, О.А. Горкуша. ФТТ, **56**, 2253 (2014).
- [14] R. Jonuarti, M. Yusfi, T.D.K. Wungu, F. Haryanto. J. Phys.: Conf. Ser., **1428**, 012005 (2020).
- [15] M. Beckstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler. Computational Phys. Commun., **107**, 187 (1997).
- [16] H. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev., **136**, B864 (1964).
- [17] W. Kohn, J.L. Sham. Phys. Rev., **140**, A1133 (1965).
- [18] M. Fuchs, M. Scheffler. Computational Phys. Commun., **119**, 67 (1999).
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).
- [20] X. Gonze, B. Amadon, P.M. Anglade. Computer Phys. Commun., **180**, 2582 (2009).
- [21] V.G. Zavodinsky, O.A. Gorkusha. Computational Nanotechnol., **7** (3), 29 (2020).
- [22] V.G. Zavodinsky, O.A. Gorkusha, A.P. Kuz'menko. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, **8**, 635 (2017).
- [23] G.Y. Guo, J.C. Lin. Phys. Rev. B, **71**, 165402 (2005).

Редактор Г.А. Оганесян

Electronic properties of boron nitride nanotube fragments (nanorings): simulation by the DFT method

V.G. Zavodinsky¹, O.A. Gorkusha¹, E.Yu. Orlov²,
A.P. Kuzmenko²

¹ Khabarovsk Department of the Institute of Applied Mathematics, Russian Academy of Sciences, 680038 Khabarovsk, Russia

² Department of Nanotechnologies, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, 305040 Kursk, Russia

Abstract The energy and electronic structure of fragments (nanorings) and boron nitride nanotubes were studied using the pseudopotential method within the density functional theory. The simulation was performed using the FHI96md package implementing the density functional theory and the pseudopotential method with their variation. The energy dependences of the binding energy $E_b(D)$ per atom for nanorings with the armchair and zigzag structures with diameters D from 0.285 to 1.382 nm differed significantly. The changes in $E_b(D)$ for nanorings had a monotonically decreasing form. The energy gap for nanorings and nanotubes with the zigzag configuration took a minimum value of $E_g = 2.5$ eV. The initial section of the $E_b(D)$ and $E_g(D)$ dependences grew stepwise to $D = 0.414$ nm: for nanorings with a zigzag structure by $\Delta E_g = 2$ eV. The $E_g(D)$ dependence in nanorings and nanotubes with an armchair structure showed saturation at $E_g = 4.6$ and 6.4 eV, respectively. The obtained results indicate the possibility of creating nanoring-based quantum dots with recombination luminescent emission in the visible range.