

УДК 538.9

## ГРАФЕНОВЫЕ НАНОЛЕНТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ БОРА, КАК ОСНОВА ДЛЯ ДВУМЕРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2022 г. И. В. Запороцкова<sup>1</sup>, С. В. Борознин<sup>1</sup>, \*, М. Б. Белоненко<sup>1</sup>,  
Е. С. Дрючков<sup>1</sup>, Ю. В. Бутенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
“Волгоградский государственный университет”, Волгоград, Россия

\*E-mail: boroznin@volsu.ru

Поступила в редакцию 29.07.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принята к публикации 22.08.2022 г.

Изучена зонная структура графеновых нанолент, легированных борными примесями, и проанализирована возможность их использования для формирования двумерных фотонных кристаллов. Установлено, что изменение ширины запрещенной зоны графеновых нанолент в широких пределах обуславливает изменение проводимости и, следовательно, показателя преломления.

DOI: 10.31857/S0367676522120316

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие многих отраслей современной физики, включая оптику, невозможно без использования новых материалов. Среди них наибольшее внимание привлекают фотонные кристаллы, чьи уникальные свойства обеспечили им широкие сферы применения в оптических исследованиях и практических приложениях [1, 2]. Одним из преимуществ данных объектов является наличие фотонных запрещенных зон (по аналогии с запрещенными зонами в твердых телах), возникающих благодаря периодическим (квазипериодическим) изменяющемуся показателю преломления. Таким образом, при попадании частоты фотона в значения границ запрещенной зоны частица не сможет пройти сквозь кристалл [3, 4]. Еще одной существенной характеристикой фотонных кристаллов является наличие зависимости между углом падения излучения и временем задержки светового сигнала при прохождении через кристалл. При этом становится возможным менять время задержки светового сигнала при прохождении через кристалл. Поэтому изучение электронно-энергетических характеристик наноматериалов, выступающих в качестве фотонных кристаллов, крайне важно и актуально.

Помимо изучения свойств фотонных кристаллов весьма остро стоит вопрос и о материалах для их изготовления. Желательно изготавливать фотонные кристаллы на основе одной матрицы, дублируя разные области тем или иным способом.

Мы предлагаем в качестве матрицы использовать графеновые наноленты, содержащие примесные атомы бора. Хорошо известно, что донорно-акцепторные реакции приводят к существенному сдвигу энергии Ферми даже при ничтожно малых концентрациях замещающих гетероатомов. Если электронные свойства нанолент сильно зависят от замещения гетероатомами, то контролируемый синтез материала *p*- или *n*-типа должен быть осуществим с помощью аналогичных методов [5–7].

Одним из вариантов управления физико-химическими свойствами нанолент является легирование графена бором [8]. Это обусловлено несколькими предпосылками. Во-первых, из-за незначительной разницы в размерах атомов введение примесей не вызывает существенных изменений в топологии наноленты. Во-вторых, различие в электроотрицательности является предпосылкой формирования новых свойств нанолент, полезных при их использовании в качестве фотонных кристаллов. В-третьих, способ легирования углеродных наноструктур бором был неоднократно описан в практических работах, что позволяет говорить о практической реализуемости синтеза и промышленного использования данного материала [8, 9].

### ТЕОРИЯ МЕТОДА

Отметим, что наиболее простой способ изменения показателя преломления для данной зада-

чи связан с изменением ширины запрещенной зоны. Так

$$n^2 = \text{Re}\epsilon + k^2, \quad (1)$$

где  $n$  – показатель преломления,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $k$  – мнимая часть комплексного показателя преломления, ответственная за поглощение. В свою очередь поглощение  $\alpha$  определяется проводимостью образца  $\sigma$  согласно общепринятой формуле:

$$\alpha = \sigma / cn\epsilon_0, \quad (2)$$

где  $c$  – скорость света,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума. Связь проводимости с шириной запрещенной зоны хорошо известна:

$$\sigma \sim \exp(-E_g / 2k_b T), \quad (3)$$

где  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $k_b$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура [10]. Все вышеописанное обуславливает возможность управления показателем преломления при модифицировании нанолент.

Для создания фотонных кристаллов на основе подобных наноматериалов необходимо на фундаментальном уровне понимать механизмы влияния концентрации примесных атомов на ширину запрещенной щели. Для достижения поставленной задачи в данной статье описывается модельный эксперимент по созданию углеродных нанолент, содержащих примесные замещающие атомы бора, используемые в различных концентрациях и в различных вариантах расположения, для анализа зависимости ширины запрещенной щели нанолент от наличия и количества атомов В. Расчеты были выполнены с применением метода DFT [11, 12].

### ОПИСАНИЕ МОДЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования проводимости согласно приведенным выше формулам был выполнен модельный эксперимент. Ширину кластера наноленты для более удобного сопоставления с результатами модельных экспериментов с нанотрубками мы обозначали как “хиральность”.

Поскольку использование графеновых нанолент, содержащих примесные атомы бора, связано с изучением периодически распределенных в них примесей в рамках модельного эксперимента, нами были выбраны определенные концентрации борных примесей по аналогии с бороуглеродными нанотрубками: 50, 25 и 15% [5, 13, 14]. Взаимное расположение атомов бора и углерода в наноленте представлено на рис. 1, где изображены кластеры исследуемых наноструктур с различным расположением атомов В и С.

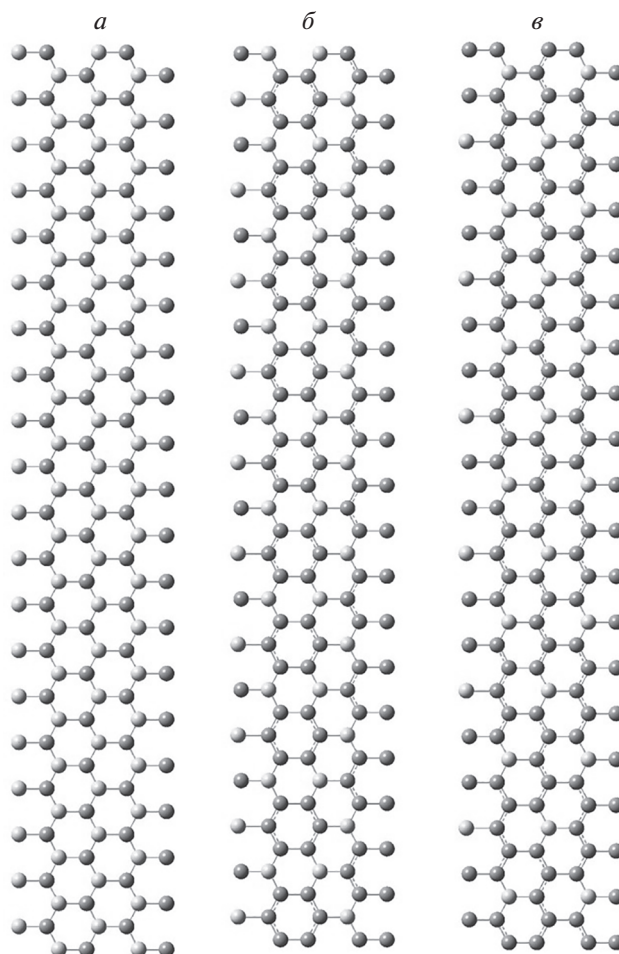


Рис. 1. Кластеры графеновых нанолент с различной концентрацией атомов бора: 50 (а), 25 (б) и 15% (в).

Для выполнения модельного эксперимента и установления основных свойств, характеристик и выяснения электронного строения нанолент был построен кластер графенового нанослоя с замещенными атомами бора, состоящий из четырех элементарных ячеек, как это показано на рис. 1. Теория функционала плотности была выбрана в качестве основного расчетного метода. Погрешность данного метода при выбранном базисном наборе (6-31G с функционалом B3LYP) дает отклонение до 1 ккал/моль, что следует из результатов проверки на 300 соединениях путем сравнения с экспериментальными данными [15, 16]. Во всех графеновых нанолентах, независимо от их диаметров, длина связи между атомами В и С выбиралась равной 1.4 Å. В результате теоретических исследований был определен основной параметр, влияющий на проводящие и оптические свойства наноструктур, а именно ширина запрещенной зоны. Значения ее в зависимости от диаметра приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Значения ширины запрещенной зоны для углеродных нанослоев с различным содержанием атомов бора. Для сравнения приведены значения для чистого нанослоя графена, обладающего нулевой шириной запрещенной зоны

$(n, 0)$	$\Delta E_g, \text{эВ}$				
	C	BC <sub>5</sub>	BC <sub>3</sub> тип А	BC <sub>3</sub> тип Б	BC
(4, 0)	0	0.02	0.17	0.27	0.32
(6, 0)	0	0.02	0.10	0.14	0.34
(8, 0)	0	0.01	0	0.11	0.35
(10, 0)	0	0.01	0.41	0.17	0.33
(12, 0)	0	0.01	0.12	0.29	0.31

Путем квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности были построены одноэлектронные спектры (рис. 2). В твердом теле энергетические уровни группируются в валентную зону и зону проводимости. Приведенные в табл. 1 значения величины энергетической щели, которая вычислялась как разность между энергиями верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО), позволяют отнести графеновые наноленты с содержанием примесных атомов бора 50% к полупроводникам, поскольку значения  $\Delta E_g$  составляют приблизительно 0.3 эВ для всех рассматриваемых нанослоев. Полученные с помощью теории функционала плотности данные об энергетической структуре нанолент позволили установить, что валентная зона образова-

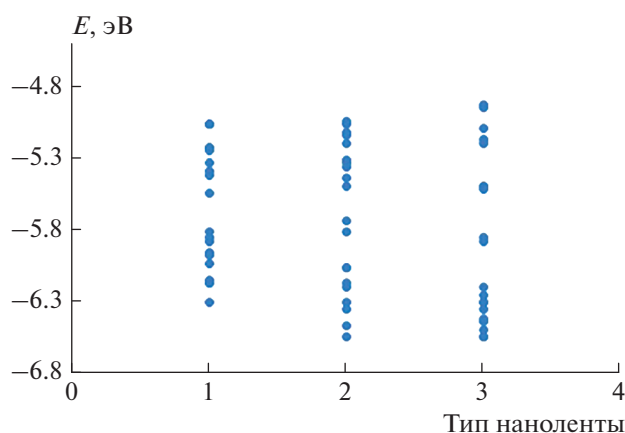
на  $s$ -орбиталями бора и углерода, а также  $p$ -орбиталями атомов В. Зону проводимости же формируют  $p$ -орбитали атомов бора и углерода. Анализ зарядового распределения, полученного в результате квантово-химических расчетов с применением теории функционала плотности, показал, что при легировании графеновых нанолент бором происходит смещение электронной плотности к атомам углерода (заряд на них  $Q_C = -0.7$ ), что приводит к появлению на боре положительного заряда  $Q_B = 0.8$ . Таким образом, можно сделать вывод о том, что допирование атомами бора приводит к возникновению зарядового распределения в графеновых нанолентах.

Далее было изучено изменение проводящих свойств боросодержащих нанолент при уменьшении содержания примесных атомов бора. Объектом исследования стали графеновые нанослои BC<sub>3</sub> с содержанием бора 25%. Из-за уменьшения концентрации атомов В были рассмотрены различные варианты их пространственной ориентации на поверхности наноленты — они обозначены как слой типа А и типа Б по аналогии с нанотрубками, содержащими то же количество примесных атомов бора [5, 17].

Полученные значения ширины энергетической щели  $\Delta E_g$  для двумерных BC<sub>3</sub> наноматериалов соответствуют узкощелевым полупроводникам. Анализ параметров валентной зоны и зоны проводимости показал следующее: в формировании валентной зоны участвуют  $s$ - и  $p$ -уровни орбиталей атомов С, а также  $p$ -орбиталей атомов В, зона проводимости состоит из  $s$ - и  $p$ -орбиталей атомов В и С. Как и в случае квазиодномерных нанотрубок [5] в двумерных наноструктурах присутствует перераспределение зарядовой плотности, а именно — смещение электронного облака от атомов бора с появлением у них положительного заряда  $Q_B = 0.13$  к атомам углерода с соответствующим появлением у них отрицательного заряда  $Q_C = -0.07$ .

Завершающим этапом исследования влияния примесных атомов бора на электронную структуру графеновых нанолент стало исследование случая с минимальной концентрацией атомов В, а именно варианта, когда происходит замещение лишь одного атома С в гексагоне. Такая нанолента может быть обозначена BC<sub>5</sub>. Вариант атомного упорядочения в BC<sub>5</sub> наноленте представлен на рис. 1в.

Исходя из рассчитанных значений ширины щели можно сделать вывод, что графеновые нанослои BC<sub>5</sub> по типу проводимости соответствуют узкощелевым полупроводникам, близким по свойствам к полуметаллам. Полученные в рамках проведенных модельных экспериментов значе-



**Рис. 2.** Примеры одноэлектронных энергетических спектров графеновых нанолент, модифицированных примесными атомами бора: 1 — для структуры BC; 2 — для структуры BC<sub>3</sub>; 3 — для структуры BC<sub>5</sub>.

**Таблица 2.** Значения проводимости графеновых нанолент с различным содержанием атомов бора

$(n, 0)$	$\Sigma$			
	$BC_5$	$BC_3$ тип А	$BC_3$ тип Б	BC
(4, 0)	0.67	0.027	0.003	0.001
(6, 0)	0.67	0.122	0.055	$7.46 \cdot 10^{-4}$
(8, 0)	0.82	—	0.1	$6.11 \cdot 10^{-4}$
(10, 0)	0.82	$1.66 \cdot 10^{-4}$	0.027	$9.11 \cdot 10^{-4}$
(12, 0)	0.82	0.082	0.002	0.001

ния ширины энергетической щели нанолент приведены в табл. 1.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование с помощью теории функционала плотности электронно-энергетического строения легированных бором графеновых нанолент позволило сделать выводы об их проводящих свойствах и оценить возможность их использования в качестве фотонных кристаллов. С ростом концентрации примесных атомов бора происходит увеличение запрещенной зоны в графеновом нанослое. Однако, несмотря на возможность контролируемого изменения данной величины, все изучаемые наноленты по типу проводимости относятся к узкощелевым полупроводникам. При этом изучаемые наноленты представляют периодические (квазипериодические) гетероструктуры, образуемые путем создания равномерного распределения электронной плотности в наноструктурах: концентрации положительного заряда на атомах бора и отрицательного — на углероде. При этом при достижении равновесной концентрации атомов бора и углерода происходит максимальное увеличение значений ширины энергетической щели, что указывает на прямой характер зависимости между концентрацией и  $\Delta E_g$ . В итоге установлено, что введение легирующих добавок в виде примесных атомов бора различной концентрации позволяет управлять проводимостью графеновых нанолент. Таким образом, становится возможным управление показателем преломления среды, состоящей из изучаемых нано-

структур. Выполненные исследования электронно-энергетических свойств графеновых нанолент, допированных бором, позволяет предположить возможность их использования в качестве двумерных фотонных кристаллов для построения устройств задержки и управления полем излучения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pilus G., Ivchenko E.* // Springer Series in Solid State Sciences. 1997. V. 110. P. 372.
2. *de Sterke C.M., Salinas D.G., Sipe J.E.* // Phys. Rev. E. 1996. V. 64. P. 1969.
3. *Mitin V.V., Kochelap V.A., Stroschio M.A.* Quantum heterostructures: microelectronics and optoelectronics. Cambridge: University Press, 1999. 642 p.
4. *Kivshar Y.S., Agrawal G.P.* // Optical solitons. From light guides to photonic crystals. M.: Fizmatlit, 2005. P. 648.
5. *Запорожкова И.В., Борознина Н.П., Борознин С.В. и др.* // Известия РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 6. С. 801. *Zaporotzkova I.V., Boroznina N.P., Boroznin S.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Physics. 2022. V. 86. No. 6. P. 673.
6. *Harris P.* Carbon nanotubes and related structures. New materials of the 21st century. M.: Technosphere, 2003. 336 p.
7. *Дьячков П.Н.* Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применения. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. 296 с.
8. *Sawant S.V., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K.* // Chem. Engin. J. 2022. V. 427. Art. No. 131616.
9. *Thirumal V., Pandurangan A., Jayavel R., Ilangovan R.* // Synth. Met. 2016. V. 220. P. 524.
10. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика твердых сред. М.: Физматлит, 1988. 621 с.
11. *Boroznin S.V., Zaporotzkova I.V., Boroznina N.P.* // J. Nano. Electron. Phys. 2017. V. 9. No. 2. P. 02034.
12. *Boroznina E.V., Zhiganova T.A., Boroznin S.V.* // J. Phys. Conf. Ser. 2015. V. 586. Art. No. 012010.
13. *Zaporotzkova I., Boroznin S., Boroznina N.* // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1967. Art. No. 012045.
14. *Boroznina N., Zaporotzkova I., Boroznin S., Dryuchkov E.* // Chemosensors. 2019. V. 7. No. 1. P. 11.
15. *Koch W., Holthausen M.* A chemist's guide to density functional theory. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 306 p.
16. *Кон В., Попл Дж.А.* // УФН. 2002. Т. 172. № 3. С. 335.
17. *Sawant S.V., Banerjee S., Patwardhan A.W. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. No. 33. P. 18193.

## Graphene nanofilms modified with impurity boron atoms as a basis for two-dimensional photonic crystals

I. V. Zaporotzkova<sup>a,\*</sup>, S. V. Boroznin<sup>a</sup>, M. B. Belonenko<sup>a</sup>, E. S. Dryuchkov<sup>a</sup>, Y. V. Butenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Volgograd State University, Volgograd, 400062 Russia

\*e-mail: boroznin@volsu.ru

The band structure of graphene nanoribbons doped with boron has been studied and the possibility of using them to form two-dimensional photonic crystals has been analyzed. It has been obtained that a change in the band gap of graphene nanoribbons in a wide range causes a change in conductivity and refractive index.