УДК 538.9

# УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, ДОПИРОВАННЫЕ БОРОМ, КАК ОСНОВА ДЛЯ ДВУМЕРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

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

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

> \*E-mail: irinazaporotskova@gmail.com Поступила в редакцию 24.12.2021 г. После доработки 15.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

На основе расчетов зонной структуры углеродных нанотрубок, допированных бором, предложено их использование для формирования двумерных фотонных кристаллов. Возможность изменять ширину запрещенной зоны в широких пределах приводит к изменению проводимости, а следовательно и показателя преломления.

DOI: 10.31857/S036767652206031X

#### введение

Фотонные кристаллы благодаря своим свойствам находят все большее применение в современной оптике [1, 2]. Прежде всего это связано с тем, что благодаря периодическому (квазипериодическому) изменению показателя преломления в них возникают так называемые фотонные запрещенные зоны (по аналогии с запрещенными зонами в твердых телах). Если частота фотона будет лежать внутри границ фотонной запрещенной зоны, то фотон просто не пройдет через кристалл [3, 4]. Другое важное свойство фотонных кристаллов состоит в том, что время задержки светового сигнала при прохождении кристалла можно менять путем изменения угла падения света на него. Все это делает фотонные кристаллы весьма перспективными для практических применений.

Помимо изучения свойств фотонных кристаллов весьма остро стоит вопрос и о материалах для их изготовления. Желательно изготавливать фотонные кристаллы на основе одной матрицы, допируя разные области тем или иным способом. Мы предлагаем в качестве матрицы использовать углеродные нанотрубки (УНТ) [5, 6], допированные атомами бора. Хорошо известно, что донорно-акцепторные реакции приводят к существенному сдвигу энергии Ферми даже при ничтожно малых концентрациях замещающих гетероатомов. Если электронные свойства УНТ сильно зависят от замещения гетероатомами, то контролируемый синтез материала *p*- или *n*-типа должен быть осуществим с помощью аналогичных методов.

Одним из наиболее вероятных путей допирования УНТ является замещение части атомов углерода нанотрубок их ближайшими соседями в таблице Менделеева — атомами бора. Для этого имеется ряд предпосылок:

1) бор является ближайшим соседом углерода в периодической таблице, поэтому при замене атомов С на атомы бора в гексагональной сетке УНТ общее количество электронов в системе остается практически неизменным;

2) атомы бора имеют близкие к атому углерода значения атомных радиусов.

Благодаря небольшой разности в свойствах материалов можно реализовать в углеродной нанотрубке с примесными замещающими атомами бора проводимость различных типов (*p* или *n*) по аналогии с другими полупроводящими материалами, что делает данный вид наноструктур эффективными для использования в наноэлектронных приборах. Такие структуры можно назвать бороуглеродными нанотрубками. К настоящему времени подобные тубулярные системы синтезированы и экспериментально исследованы [7–13].

Отметим, что наиболее простой способ изменения показателя преломления связан с изменением ширины запрещенной зоны:

$$n^2 = \operatorname{Re}\varepsilon + k^2, \qquad (1)$$

где n — показатель преломления,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость, k — мнимая часть комплекс-



**Рис. 1.** Кластеры бороуглеродных нанотрубок с различной концентрацией атомов бора: ВС нанотрубка (6, 0) (*a*); взаимное положение атомов бора и углерода в ВС<sub>3</sub> нанотрубках типов А ( $\delta$ ) и Б (*в*); вариант атомного упорядочения В и С атомов в кластере ВС<sub>5</sub> нанотрубки (*г*).

ного показателя преломления, ответственная за поглощение. В свою очередь поглощение определяется проводимостью образца σ. Формула связи общепринята:

$$\alpha = \sigma/cn\varepsilon_0, \qquad (2)$$

где c — скорость света,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума. Связь проводимости с шириной запрещенной зоны хорошо известна:

$$\sigma \sim \exp(-\Delta E_g/2k_{\rm B}T),\tag{3}$$

где  $\Delta E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $k_{\rm b}$  — постоянная Больцмана, T — температура [14]. Указанные закономерности описывают возможность управления показателем преломления при допировании углеродных нанотрубок атомами бора, приводящем к изменению величины  $\Delta E_g$ .

В связи с вышеизложенным необходимо понимать механизмы влияния концентрации примесных атомов на ширину запрещенной щели для возможного применения подобных наноматериалов при создании фотонных кристаллов. Для достижения поставленной задачи предложен модельный эксперимент по созданию углеродных нанотрубок, содержащих примесные замещающие атомы бора, взятые в различных концентрациях и в различных вариантах их расположения, для создания единой системы зависимости ширины запрещенной щели нанотрубок от наличия и количества атомов В. Расчеты структур бороуглеродных нанотрубок и их электронно-энергетического строения были выполнены с применением современного квантово-химического метода DFT [15, 16].

### ОПИСАНИЕ МОДЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Для модельного эксперимента были изучены бороуглеродные нанотрубки с различной концентрацией примесных атомов бора, а именно: нанотрубки вида BC, то есть с содержанием бора 50% (каждый второй атом углерода был заменен на атом B), бороуглеродные нанотрубки вида BC<sub>3</sub> с содержанием бора 25% и BC<sub>5</sub> нанотрубки, когда происходит замещение лишь одного атома C на атом B в гексагоне [17, 18]. На рис. 1 приведены изображения исследуемых нанотрубок для иллюстрации взаимного расположения атомов B и C.

При проведении исследования были выбраны нанотрубки типа zigzag (n, 0), в которых n = 4, 6, 8, 10, 12. Длина кластера нанотрубки составляла не менее 8 слоев гексагонов вдоль ее главной продольной оси, а по периметру нанотрубки число

Диаметр нанотрубки, Å	$\Delta E_g$ , эВ (С)	$\Delta E_g$ , $\Im \mathbf{B}$ (BC <sub>5</sub> )	$\Delta E_g$ , <b>3B</b> ( <b>B</b> C <sub>3</sub> )		$\Delta E_{\rm H}$ $\Rightarrow$ B (BC)
			Тип А	Тип Б	g, o _ ( _ c )
3.03	0.81	0.13	0.81	0.54	0.02
4.77	0.81	0.69	0.54	0.54	0.09
6.35	0.27	0.26	0.26	0.54	0.02
7.72	0.27	0.19	0.19	0.54	0.02
9.57	0.27	0.69	0.07	0.54	0.02

Таблица 1. Зависимость значений энергетической щели для боросодержащих нанотрубок и чистых углеродных нанотрубок от диаметра

шестиугольников в соответствии с принципом построения скрученных нанообъектов составляло *п*. Теория функционала плотности была выбрана в качестве основного расчетного метода. Погрешность данного метода при выбранном базисном наборе (6-31G с функционалом B3LYP), проверенная на 300 соединениях путем сравнения с экспериментальными данными, дает отклонение до 1 ккал/моль [15, 16]. Расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian. Во всех кластерах нанотрубок, независимо от их диаметров, длина связи между атомами В и С выбирали равной 1.4 Å. В результате теоретических исследований был определен основной параметр, влияющий на проводящие и оптические свойства нанотрубок, а именно ширина запрещенной щели  $\Delta E_{g}$  (ее значения в зависимости от диаметра трубок приведены в табл. 1).

Проведенный модельный эксперимент позволил также получить данные, с помощью которых были построены одноэлектронные спектры нанотрубок (рис. 2). Из анализа спектров установлено, что уровни атомных орбиталей группируются в зоны, которые в соответствии с принятым обозначением делят на 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 углеродные нанотрубки с содержанием примесных атомов бора 50% к узкощелевым полупроводникам независимо от значений диаметра нанотрубки. Исследования строения атомных орбиталей показало, что *s*-и *p*-орбитали С атома, а также s- орбитали атома В составляют валентную зону нанотрубки, а 2р-орбитали атомов В и С формируют зону проводимости. Введение примесных атомов в структуру нанотрубки приводит к неоднородному зарядовому распределению: происходит перераспределение электронной плотности и на атомах бора появляются положительные заряды  $Q_{\rm B} = 0.8$ , а на атомах углерода — отрицательные заряды  $Q_{\rm C} = -0.7$ .

Далее было изучено изменение проводящих свойств бороуглеродных нанотрубок при уменьшении содержания примесных атомов бора. Следующим объектом исследования стали бороуглеродные нанотрубки BC<sub>3</sub> с содержанием бора 25%. Уменьшение концентрации атомов В свидетельствует о различных вариантах их расположения на поверхности нанотрубки. Такие нанотрубки могут быть названы бороуглеродными BC<sub>3</sub> трубками типа A и типа Б (рис. 16, 16) [17, 18].

Для нанотрубок с упорядоченным расположением атомов углерода и бора, соответствующей структуре типа А, на основе вычислений значений ширины запрещенной щели  $\Delta E_g$  выявлены две важные особенности электронной структуры. Во-первых, по типу проводимости они являются полупроводниками, а во-вторых, для них, как и для чисто углеродных нанотрубок, существует зависимость между диаметром и шириной энергетической щели, а именно, при увеличении диаметра происходит уменьшение  $\Delta E_g$ . Анализ электронно-энергетической структуры нанотрубок типа Б показал, что они относятся к узкощелевым полупроводникам. При этом валентная зона складывается из s- и p- орбиталей атома С и s-орбиталей атома В. Зона проводимости формируется за счет вкладов 2*p*-орбиталей обоих видов атомов. Численные значения ширины запрещенной щели представлены в табл. 1. Как и в случае равновесной концентрации атомов В и С введение примесных атомов в структуру нанотрубки приводит к неоднородному зарядовому распределению. Следствием этого является появление на атомах бора положительного заряда  $Q_{\rm B} = 0.13$  и отрицательного заряда на атомах углерода  $Q_{\rm C} = -0.07$ .

Одноэлектронные спектры исследуемых видов углеродных нанотрубок с примесными атомами бора представлены на рис. 26 и 2*в*.

Завершающим этапом исследования влияния примесных атомов бора на электронную структуру углеродных нанотрубок стало изучение случая, когда концентрация атомов В минимальна. При этом происходит замещение лишь одного атома С в гексагоне на атом бора. Такая нанотрубка может



**Рис. 2.** Одноэлектронные энергетические спектры бороуглеродной нанотрубки. По оси *X* отложен индекс хиральности *n* в соответствии с общепринятым обозначением для нанотрубок zigzag (n, 0); по оси *Y* – энергия в эВ: для структуры ВС (a); для структуры ВС<sub>3</sub> типа А (b) и типа Б (a); для структуры ВС<sub>5</sub> (c).

быть обозначена как  $BC_5$  нанотрубка. Вариант атомного упорядочения в  $BC_5$  нанотрубке представлен на рис. 1*г* для нанотрубки (6,0).

Анализ рассчитанных значений ширины запрещенной щели позволил сделать вывод, что  $BC_5$  нанотрубки по типу проводимости относятся к узкощелевым полупроводникам. Обнаружено, что при увеличении диаметра нанотрубок изменение значений ширины запрещенной зоны носит периодический характер. На рис. 2г представлены одноэлектронные энергетические спектры (6,0) нанотрубок вида  $BC_5$ .

Для удобства оценки изменений значений энергетической щели с увеличением диаметра для углеродных нанотрубок, допированных различным количеством атомов бора, полученные данные сведены в табл. 1.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате анализа углеродных нанотрубок, содержащих различные концентрации примесных атомов бора, установлено, что нанотрубки типа (n, n) являются диэлектриками, а боросодержащие нанотрубки типа (n, 0) – узкощелевыми полупроводниками. При этом при концентрации примесных атомов бора менее 25% происходит

увеличение ширины запрещенной щели. Это может быть объяснено наличием неоднородностей зарядового распределения на поверхности боросодержащей нанотрубки, так как на атомах бора сосредоточены положительные заряды, в то время как электронная плотность сконцентрирована у атомов углерода. При достижении равновесной концентрации атомов бора и углерода происходит схлопывание энергетической щели, которая становится практически нулевой. Таким образом, главным выводом анализа значений ширины запрещенной зоны углеродных нанотрубок с примесными атомами бора является теоретически доказанная возможность управления проводимостью нанотрубок путем введения различного количества (в процентном эквиваленте) атомов бора. В свою очередь это позволит управлять и показателем преломления среды, состоящей из таких УНТ, допированных бором. Все это дает возможность производства двумерных фотонных кристаллов на основе слоев УНТ с разным содержанием бора, что открывает перспективы использования таких структур в устройствах задержки и управления полем излучения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по гранам Президента РФ (проекты № СП-798.2019.1 и № МК-1758.2020.8).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Pilus G., Ivchenko E. //* Springer Ser. Solid State Sci. 1997. V. 110. P. 372.
- 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., Stroscio M.A.* Quantum heterostructures: microelectronics and optoelectronics. Cambridge: University Press, 1999. P. 642.
- Кившарь Ю.С., Агравал Г.П. Оптические солитоны. От волоконных световодов к фотонным кристаллам. М.: Физмалит, 2005. 648 с.
- 5. *Harris P.* Carbon nanotubes and related structures. New materials of the 21st century. M.: Technosphere, 2003. 336 p.
- 6. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применения. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2006. 296 с.
- Sawant S.V., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. // Chem. Engin. J. 2022. V. 427. P. 131616.
- Fujisawa K., Hayashi T., Endo M. et al. // Nanoscale. 2018. V. 10. No. 26. P. 12723.

- Sawant S.V., Banerjee S., Patwardhan A.W. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. No. 33. P. 18193.
- 10. *Zhou Q., Wu J., Pan Z. et al.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. No. 58. P. 33634.
- 11. Yeh M.-H., Leu Y.-A., Chiang W.-H. et al. // J. Power Sources. 2018. No. 375. P. 29.
- Muramatsu H., Kang C.-S., Fujisawa K. // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. No. 4. P. 3347.
- Chaudhuri P., Lima C.N., Frota H.O., Chaudhuri A.P. // Appl. Surf. Sci. 2019. No. 490. P. 242.
- 14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 1988. 621 с.
- 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.
- Zaporotskova I., Boroznin S., Boroznina N. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1967. No. 1. Art. No. 012045.
- Boroznina N., Zaporotskova I., Boroznin S., Dryuchkov E. // Chemosensors. 2019. V. 7. No. 1. P. 11.

## Carbon nanotubes doped with boron as a basis for two-dimensional photonic crystals

I. V. Zaporotskova<sup>*a*</sup>, \*, N. P. Boroznina<sup>*a*</sup>, S. V. Boroznina<sup>*a*</sup>, E. S. Drychkov<sup>*a*</sup>, Y. V. Butenko<sup>*a*</sup>, M. B. Belonenko<sup>*a*</sup>

> <sup>a</sup> Volgograd State University, Volgograd, 400062 Russia \*e-mail: irinazaporotskova@gmail.com

Based on the calculations of the zone structure of carbon nanotubes doped with boron, it is proposed to use them to form two-dimensional photonic crystals. In this type of nanotube, it is possible to vary the band gap width within wide limits, resulting in a change in conductivity, and hence refractive index