

О взаимодействии бороуглеродных нанотрубок с металлами

С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, Н.П. Поликарпова, П.А. Запороцков

Волгоградский государственный университет
400062, Российская Федерация, г. Волгоград
Университетский пр., 100

В последнее время уделяется много внимания поиску новых материалов для нанотехнологий. В числе прочих активно исследуются нанотрубки, созданные из углерода, но с атомами замещения. Так, было установлено, что стабильные нанотрубчатые структуры получаются при замещении атомов углерода атомами бора в соотношении 1:3. Однако до настоящего времени особенности механизмов взаимодействия данных нанотрубчатых структур с различными веществами не были изучены в полном объеме. А это – основополагающее звено в цепи определения области применения нанотрубок. Поскольку применение наноструктур в наноэлектронике предусматривает взаимодействие с металлами, именно этот механизм и выглядит наиболее актуальным и важным для изучения.

В статье рассматривается влияние поверхностной металлизации бороуглеродных нанотрубок различных типов, различающихся способом упорядочения атомов углерода и бора поверхности нанотрубок, а также их внутреннего заполнения атомами щелочных металлов, на изменение типа проводимости трубок. Выявлены особенности механизмов проникновения атомов металлов в полость нанотрубки, и установлена энергия интеркалирования полученного композита. Изучено влияние металлической сверхрешетки на электронное строение бороуглеродных нанотрубок.

Ключевые слова: нанотехнологии, бороуглеродные нанотрубки, электронное строение, металлизация, сверхрешетка, щелочные металлы, интеркалирование, поверхностное модифицирование, композитные материалы.

Введение

Открытие углеродных нанотрубок (УНТ) в 1991 году поставило перед исследователями ряд новых задач, в частности, исследования их электронно-энергетической структуры, физико-химических свойств, а также поиска возможных вариантов их модификаций. Было обнаружено, что УНТ обладают высокой поверхностной активностью, что позволило получить различные нанокompозиты на их основе, нашедшие широкое применение в наноэлектронике [1–3].

Наряду с чистыми углеродными нанотрубками исследователи обращают пристальное внимание на другие виды нанотрубчатых структур. Среди них наиболее привлекательными выглядят нанотрубки на основе карбида бора, так как проведенные ранее исследования показали, что по некоторым показателям они не уступают углеродным наноструктурам [4–10].

Вопросы исследования металлизации нанотрубчатых структур уже давно вызывают интерес ученых [11; 12]. Ранее были сделаны первые шаги в изучении механизмов взаимодействия бороуглеродных нанотрубок (БУНТ) типа BC_3 с атомами металла [12–17]. В этой работе представлены результаты исследования процессов внутреннего заполнения полости BC_3 -нанотрубок

атомами металлов, а также поверхностной регулярной металлизации бороуглеродных нанотрубок.

1. Исследование электронного строения бороуглеродных нанотрубок, интеркалированных атомами металлов

Исследовано электронное строение бороуглеродных нанотрубок, интеркалированных атомами калия и натрия. В качестве объекта исследования выбраны бороуглеродные нанотрубки (8,0) А и Б типов, различающихся способом упорядочения атомов С и В поверхности нанотрубок [18]. Для моделирования геометрической структуры полубесконечных нанотрубок использовалась модель молекулярного кластера (МК) в рамках полупериодического расчетного метода MNDO, а также более точного метода DFT [19–22]. Один торец кластера замыкался псевдоатомами водорода, а другой, со стороны которого происходило внедрение атомов, оставался свободным. Расширенная элементарная ячейка (РЭЯ) бороуглеродных нанотрубок (8,0) типов А и Б, интеркалированных атомом калия или натрия, представлена на рис. 1. Процесс моделировался пошаговым приближением металлического атома к геометрическому центру кластера с шагом

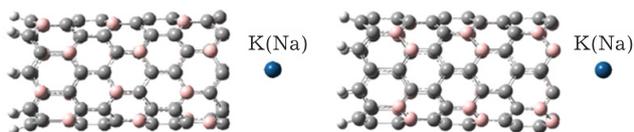


Рис. 1. РЭЯ бороуглеродных нанотрубок (8,0), интеркалированных атомом К или Na: а) нанотрубка типа А; б) нанотрубка типа Б

0,1 Å. В процессе расчетов для нанотрубок использовалось приближение жесткой решетки, а интеркалированные атомы были свободны на каждом шаге.

В результате расчетов были построены энергетические кривые, описывающие процесс интеркалирования (рис. 2). Как видно из графиков, поведение атомов металлов при внедрении в полость бороуглеродной нанотрубки различно. В случае BC_3 -нанотрубки типа А энергетический барьер, который необходимо преодолеть атому, равен 2 эВ для атома калия и натрия, тогда как для трубки типа Б барьер составляет 5 эВ для атома калия и 10 эВ для атома натрия. Преодоление таких больших энергетических барьеров требует больших энергетических затрат, поэтому такой процесс маловероятен.

После преодоления потенциального барьера атом металла попадает в область энергетического минимума, отвечающего устойчивому состоянию атома в полости трубки. Соответствующую этому состоянию энергию можно назвать энергией интеркалирования $E_{\text{инт}}$. Энергия интеркалирования нанотрубок вычислялась как

разность между полной энергией трубки с внедренным атомом и суммой энергии «чистой» нанотрубки и энергии отдельной металлической частицы. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

2. Исследование поверхностного модифицирования бороуглеродных нанотрубок атомами металлов

В работе [13] была исследована адсорбция одиночных атомов щелочных металлов на поверхность бороуглеродных нанотрубок и сделан вывод о возможности создания металлофазного композита на их основе. В данной работе рассмотрен возможный вариант поверхностного модифицирования BC_3 -нанотрубки (8,0) типа А путем регулярной адсорбции атомов металлов (Li, K, Na) на внешней поверхности тубулена. Подобную металлическую структуру принято называть металлической сверхрешеткой [23]. Пример РЭЯ трубки (8,0), модифицированной атомами Na, приведен на рис. 3. Металлы располагались над атомами бора, так как именно этот вариант их локализации над поверхностью боросодержащего нанотубулена оказался энергетически выгодным и наиболее вероятным [13].

Анализ расчета электронного строения модифицированных нанотрубок установил, что уровни молекулярных орбиталей группируются в зоны. Происходит существенное уменьшение

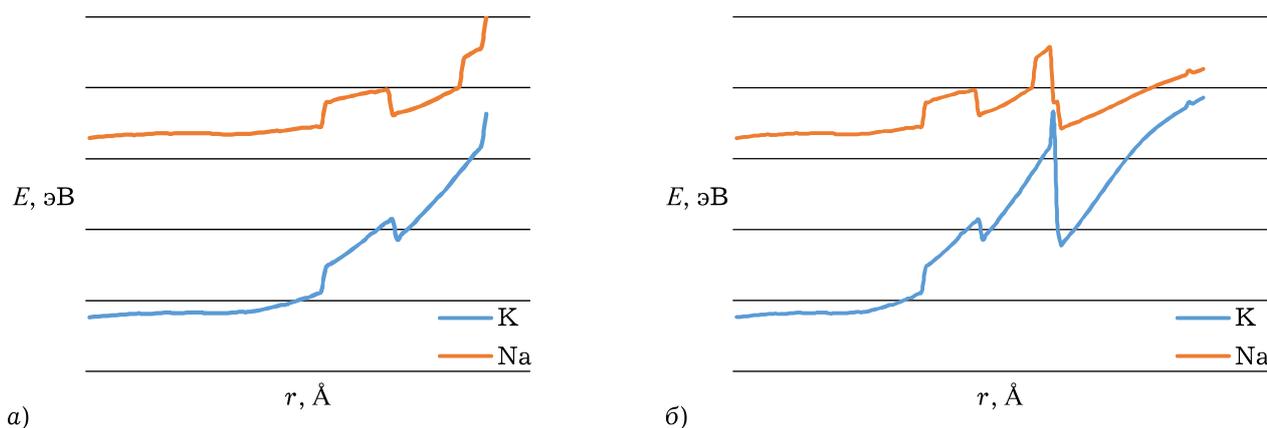


Рис. 2. Энергетические кривые процесса внедрения атомов калия и натрия в бороуглеродную нанотрубку (8,0) типа А (а) и типа Б (б)

Таблица 1

Энергетические характеристики интеркалированных атомом калия и натрия бороуглеродных тубуленов типа (8,0), где $E_{\text{инт}}$ – энергия интеркалирования

	Тип А		Тип Б	
	К	Na	К	Na
$E_{\text{инт}}$, эВ	-15,36	-6,79	-16,07	-7,76

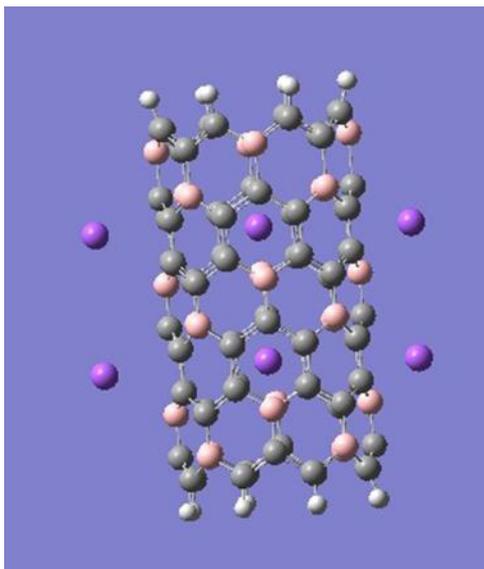


Рис. 3. РЭЯ нанотрубки (8,0), модифицированная атомами Na

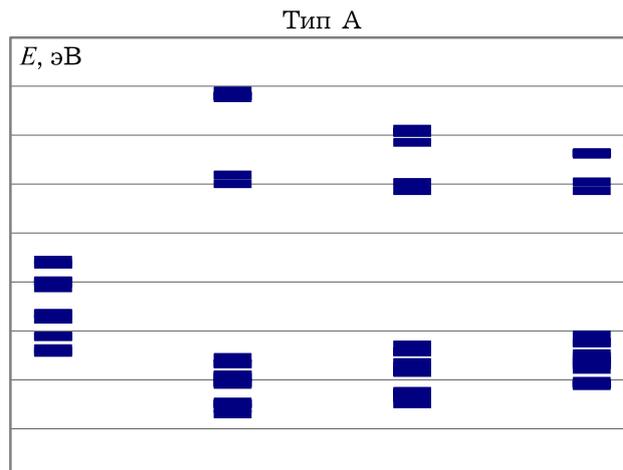


Рис. 4. Одноэлектронные спектры BC_3 - нанотрубки (8,0) типа А: 1 – чистая БУНТ; 2 – нанотрубка со сверхрешеткой, выполненной атомами лития; 3 – нанотрубка со сверхрешеткой, выполненной атомами натрия; 4 – нанотрубка со сверхрешеткой, выполненной атомами калия

Таблица 2

Значения ширины запрещенной зоны BC_3 - нанотрубки (8,0) типа А, в том числе регулярно модифицированной атомами К, Li и Na

Тип нанотрубулена	ΔE_g , эВ
БУНТ (8,0)	1,07
БУНТ (8,0) + Li	0
БУНТ (8,0) + K	0,14
БУНТ (8,0) + Na	0,16

ширины запрещенной зоны с 1 эВ для чистой нанотрубки до 0–0,15 эВ для полученного модифицированного нанокompозита (таблица 2). Это обусловлено появлением дополнительных уровней в зоне проводимости, вклад в которые дают атомные орбитали металлов. Одноэлектронные спектры полученных нанотрубулярных систем представлены на рис. 4. Таким образом, введение сверхрешетки позволит создавать наноприборы, основанные на технологии *p-n*-переходов, выполненных бороуглеродными нанотрубками и модифицированными атомами металла композитами на их основе.

Распределение зарядов на атомах сверхрешеток свидетельствует о наличии переноса электронной плотности от атомов металла на поверхность BC_3 -нанотрубки, что увеличивает число основных носителей заряда в тубуленах, а следовательно, приводит к появлению полуметаллических свойств у полупроводниковых трубок (8,0). В нашем случае при выбранном расположении атомов щелочных металлов (рис. 3) постоянная сверхрешетки оказывается порядка 4 Å. Расстояние между металлами и поверхностью нанотрубок составляет в большинстве слу-

чаев 2 Å. Все это свидетельствует о наличии двух типов проводящих каналов в бороуглеродных тубуленах, модифицированных щелочными металлами: это металлическая сверхрешетка и сама нанотрубка. Но атомы щелочных металлов имеют на валентной электронной оболочке по одному электрону, который, согласно расчетам, переносится на тубулен. Поэтому, на наш взгляд, проводимость данных композитных структур осуществляется с большей вероятностью по второму каналу – BC_3 -трубке.

Итак, расчеты показывают, что поверхностное модифицирование бороуглеродных нанотрубок атомами металлов приводит к внешней «металлизации» трубки и возникновению переходов «полупроводник – металл» в полупроводниковом тубулене.

Заключение

Исследован механизм внутреннего заполнения бороуглеродных нанотрубок типа (8,0) атомами щелочных металлов калия и натрия. Установлено, что проникновение атомов в полость нанотрубок наиболее вероятно для тубуленов типа А, поскольку высота потенциального барьера, ко-

торый надо преодолеть атому металла при внедрении, для него существенно ниже, чем для нанотрубок типа Б.

Исследован механизм регулярной поверхностной модификации поверхности BC_3 -нанотруб типа А атомами щелочных металлов лития, калия и натрия. Обнаружено существенное уменьшение ширины запрещенной зоны полученных нанокомпозитов по сравнению с немодифицированной бороуглеродной нанотрубкой, обусловленное появлением мини-зон, выполненных атомными орбиталями металлических атомов созданной сверхрешетки. Перераспределение электронной плотности в системе приводит к появлению двух типов проводящих каналов в тубуленах, модифицированных щелочными металлами.

Итак, путем интеркалирования и модифицирования поверхности бороуглеродных нанотрубок атомами щелочных металлов можно создавать чередующиеся металлические сверхрешетки, нанотрубные проводники в полупроводящей оболочке и другие композитные структуры на основе тубуленов, обладающие новыми проводящими, магнитными и электрическими свойствами.

Список литературы

1. Запороцкова И.В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и структуры на их основе: строение и электронные свойства. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. 490 с.
2. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003. 336 с.
3. Lebedev N.G., Zaporotzkova I.V., Chernozatonskii L.A. Fluorination of carbon nanotubes within molecular cluster method // *Int. Journ. Quant. Chem.* 2004. V. 100. № 4. P. 548–558
4. Ивановский А.Л. Неуглеродные нанотрубки: полуэмпирические исследования строения и некоторых физико-химических свойств // *Технология металлов.* 2009. Т. 50. С. 25–29.
5. Запороцкова И.В., Перевалова Е.В. Борные нанотрубки: полуэмпирические исследования строения и некоторых физико-химических свойств // *Технология металлов.* 2011. № 6. С. 17–21.
6. Rubio A. Electronic properties of tubule forms of hexagonal BC_3 // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50. P. 18360–18366.
7. Zaporotzkova I.V., Boroznin S.V., Zaporotzkov P.A. Ionic conductivity of BC_3 boron-carbon nanotubes // *Nanoscience & Nanotechnology. Book of abstract.* 2012. 108 p.
8. Stability and charge transfer of C_3B ordered structures / Q. Wang [et al.] // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54. № 4. P. 2271–2275.
9. Synthesis and Raman characterization of boron-doped single-walled carbon nanotubes / K. McGuire [et al.] // *Carbon.* 2005. Vol. 43. P. 219–227.
10. Formation and electronic properties of BC_3 single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes / A. Rubio [et al.] // *Phys. Rev. B.* 2004. Vol. 69. P. 245403.
11. Адсорбция легких атомов на поверхности борных нанотрубок / Е.В. Перевалова [и др.] // *Технология металлов.* 2011. № 10. С. 25–29.
12. Нанопровода на основе интеркалированных атомами легких металлов углеродных нанотрубок / С.В. Борознин [и др.] // *Физика волновых процессов и радиотехнические системы.* 2010. Т. 13. № 4. С. 87–95.
13. Boron-carbon nanotube modification using alkaline metal atoms / I.V. Zaporotzkova [et al.] // *Journal of nano- and electronic physics.* 2014. V. 6. № 3. P. 03006-1–2.
14. Boroznin S.V., Zaporotzkova I.V., Perevalova E.V. Influence of metal superlattice to boron nanotube // *Fundamental and Applied Nano Electro Magnetics (FANEM'12). Conference proceedings.* 2012. P. 43.
15. Запороцкова И.В., Лебедев Н.Г., Чернозатонский Л.А. Электронное строение углеродных нанотрубок, модифицированных атомами щелочных металлов // *Физика твердого тела.* 2004. Т. 46. № 6. С. 1137–1142.
16. Zaporotzkova I.V., Boroznin S.V., Perevalova E.V. Investigation of oxidation in boron-containing nanotubes // *Nanoscience and Nanotechnology Letters.* 2012. Vol. 4. P. 1–4.
17. Бороуглеродные нанотрубки, модифицированные атомами щелочных металлов / С.В. Борознин [и др.] // *Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: труды Международной научной конференции, 13–14 мая 2014. Ч. 1.* Курск: ЮЗГУ; НИТУ «МИСиС», 2014. С. 277–279.
18. Борознин С.В. Боросодержащие нанотубулярные структуры: особенности строения и свойств: автореф. ... канд. физ.-мат. наук. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2013. 16 с.
19. Литинский А.О., Лебедев Н.Г., Запороцкова И.В. Модель ионновстроенного ковалентно-циклического кластера в МНДО-расчетах межмолекулярных взаимодействий и гетерогенных систем // *Журнал физической химии.* 1995. Т. 69. № 1. С. 189.
20. Koch W.A., Koch W., Holthausen M. *Chemist's Guide to Density Functional Theory.* Weinheim: Wiley-VCH, 2002. P. 1928.
21. Dewar M.J.S., Thiel W. Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and Parameters // *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. Vol. 99. P. 4899–4906.

22. Properties of boron carbide nanotubes: density-functional-based tight-binding calculations / M.W. Radny [et al.] // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67. P. 125401.
23. Запороцкова И.В., Лебедев Н.Г., Чернозатонский Л.А. Электронное строение углеродных нанотрубок, модифицированных атомами щелочных металлов // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 6. С. 1137–1142.

About interaction boron-carbon nanotubes with metal atoms

S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, N.P. Polikarpova, P.A. Zaporotskov

We assumed that in our earlier papers that the interaction between some metal atoms and their intercalation inside the nanotube is possible. These facts suggest us that the boron-carbon nanotube may be the new material, which is as well as pure carbon nanotube become the basis of the nanoelectronic devices. For this reason the continuation of metal adsorption mechanism studying is important.

The way of intercalation (doping) of alkaline metal inside the BC_3 -nanotube and modeling of the regular external adsorption is suggested. Results of researches showed that doping of boron-carbon nanotubes is possible and the electron density is distributed near nanotube surface atoms. Regular external adsorption of the alkaline metal atoms causes decreasing of the energy gap compared with the pure boron-carbon nanotube. So, we can obtain that intercalation of metal atom inside the BC_3 -nanotube with metal super-lattice on its surface can be used as a condenser.

Thus, we proved that the boron-carbon nanotubes can form the stable adsorption complexes with alkaline metals, which are regularly adsorbed on their surface and inside the tube, that allow us to recommend BCNTs as new basis of nanoelectronic devices.

Keywords: alkaline metal, boron-carbon nanotubes, doping, band structure, energy gap, metal super-lattice, MNDO, nanoelectronics.

Неганов, В.А.

Теория и применение устройств СВЧ: учебн. пособие для вузов / В.А. Неганов, Г.П. Яровой; под ред. В.А. Неганова. – М.: Радио и связь, 2006. – 720 с.

ISBN 5-256-01812-4

В.А. Неганов, Г.П. Яровой

**ТЕОРИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ
УСТРОЙСТВ СВЧ**



УДК 621.396.67

ББК 32.840

Н 41

В учебном пособии рассматриваются методы проектирования и конструктивной реализации устройств СВЧ: линий передачи различных видов, резонаторов, согласующих и трансформирующих устройств, фильтров, фазовращателей, аттенуаторов, тройниковых соединений, направленных ответвителей, различных мостовых соединений, ферритовых устройств (вентилей, циркуляторов, фазовращателей) и СВЧ-устройств на полупроводниковых диодах (умножителей, смесителей, переключателей, выключателей). Приводятся примеры применения устройств СВЧ в радиосвязи, радиолокации, измерительной аппаратуре и т. д. В книгу вошел оригинальный материал, полученный авторами. Учебное пособие может использоваться как справочник по устройствам СВЧ.

Для специалистов в области теории и техники СВЧ, преподавателей вузов, докторантов, аспирантов, студентов старших курсов радиотехнического и радиофизического профиля.