

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 4. С. 249–253.
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-4-249-253

УДК 620.22–022.532

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ БОРОУГЛЕРОДНЫХ НАНОСЛОЕВ ТИПА BC_3

© 2016 г. С. В. Борознин, И. В. Запороцкова

Волгоградский государственный университет,
Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Россия

Исследования ионной проводимости и структуры, в которых она может реализоваться, очень важны для развития современных элементов питания. Использование новых материалов позволит избавиться от таких недостатков, как малое время жизни, малая энергоёмкость и возможность утечек из батареи. Исследованы особенности ионной проводимости бороуглеродных нанослоев типа BC_3 , различающихся взаимным расположением входящих в их состав атомов бора и углерода. Для этой цели смоделированы три вида нанослоев с различными вариантами атомного упорядочения бора и углерода в них. Эти слои содержали вакансию (V -дефект). Миграцию вакансии, вызывающую перераспределение электронной плотности в слое, интерпретировали как движение ионов, или ионную проводимость. Исследованы механизмы миграции вакансии и определены основные электронно-энергетические характеристики этих процессов. Определен наиболее предпочтительный для реализации ионной проводимости вариант бороуглеродного нанослоя.

Ключевые слова: бороуглеродные нанотрубки, вакансии, транспортные свойства, ионная проводимость.

Введение

Жидкие проводники, используемые в батареях и аккумуляторах, обладают очевидными недостатками, а именно: коротким циклом жизни, низкой энергоёмкостью и склонностью к утечкам. Твердотельные структуры с ионной проводимостью могут существенно продлить жизненный цикл батарей, поскольку они могут одновременно выступать как в роли электролитов, так и в качестве электродов.

Для создания нового класса твердотельных структур с ионной проводимостью необходимы новые материалы с искомыми свойствами, которые могут быть получены путем модифицирования известных систем. Ранее было показано, что углеродные и бороуглеродные нанотрубки могут быть успешно использованы в качестве материалов с ионной проводимостью [1, 2]. Кроме того, боросодержащие наноструктуры с различными модификациями также демонстрируют уникальные свойства, в том числе полупроводниковые [3–8],

и могут быть использованы при проектировании и изготовлении электронных наноустройств.

Однако нанотубулярные формы не могут рассматриваться как единственный способ формирования наноструктурированных материалов, обладающих ионной проводимостью. В работах [9–14] описано формирование планарных наноструктур карбида бора. Авторы работ [9–14] пришли к выводу, что наиболее вероятное соотношение атомов бора и углерода в структурах типа BC_n составляет 1 : 3. Таким образом, получают систему типа BC_3 с гексагональным расположением атомов бора и углерода, на которых сосредоточены положительные и отрицательные заряды. Фактически в нанослое присутствуют ионы, которые могут обеспечить возникновение ионной проводимости. Ниже представлены результаты компьютерного моделирования ионной проводимости для трех вариантов BC_3 -нанослоев с различной взаимной ориентацией атомов углерода и бора в них с использованием метода MNDO [15] в

Запороцкова Ирина Владимировна¹ — доктор физ.-мат. наук, профессор, директор института приоритетных технологий, e-mail: irinazaporoskova@gmail.com; **Борознин Сергей Владимирович**¹ — кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения, e-mail: boroznin@volsu.ru.

рамках модели молекулярного и ионно–встроенного ковалентно–циклического кластера.

Транспортные свойства вакансий и ионная проводимость нанослоев различных вариантов упорядочения

В работах [1, 2, 9] рассмотрены механизмы возникновения ионной проводимости в нанотрубках при создании в них вакансионных дефектов, которые, перемещаясь по поверхности нанотруб, фактически приводят к перемещению ионов, или ионной проводимости. Мы предположили, что этот же механизм может обеспечивать возникновение ионной проводимости и в слоевой гексагональной наносистеме карбида бора типа BC_3 . На рис. 1 представлены варианты слоев, различающиеся взаимным расположением атомов бора и углерода, которые можно назвать слоями типа А, В и С [16]. Были исследованы механизмы миграции дефекта по поверхности BC_3 нанослоев и определены основные характеристики этого процесса.

Для моделирования процесса перемещения вакансии по поверхности бороуглеродного нанослоя выбрали три способа движения вакансии вдоль трех химических связей между соседними атомами:

- I — вакансия расположена на месте углерода и движется к соседнему атому углерода;
- II — вакансия расположена на месте углерода и движется к соседнему атому бора;
- III — вакансия расположена на месте бора и движется к соседнему атому углерода.

Перемещение вакансий по описанным выше путям моделировали, используя пошаговое приближение соседнего атома вдоль С–В– или В–В–связи к месту локализации вакансии. Перемещающийся атом имел две степени свободы, что позволяло ему двигаться по поверхности нанослоя и свободно отклоняться от нее. Геометрические параметры двух

других ближайших к вакансии атомов бора и углерода оптимизировали в процессе расчетов. Поэтому казалось, что вакансия перемещается в направлении, обратном направлению движения атома.

Используемый метод позволил построить энергетические кривые процессов перемещения вакансий (рис. 2) и определить энергии активации. Анализ полученных кривых (см. рис. 2) показал, что они качественно похожи: на всех имеется максимум (потенциальный барьер, отождествляемый с энергией активации), приходящийся на середину связи между местом локализации вакансии и соседним атомом. Расчеты показали, что есть только один энергетически выгодный и, как следствие, наиболее вероятный путь миграции вакансий для каждого типа нанослоев. Это второй путь для нанослоев типов А и В и третий — для нанослоя типа С. Высота энергетических барьеров составляет 1,5, 1,7 и 2,7 эВ соответственно (таблица). Относительно небольшие значения высоты потенциальных барьеров позволяют сделать вывод, что механизм ионной проводимости в BC_3 –нанослоях является вероятным с энергетической точки зрения. Причем с большей вероятностью этот процесс осуществляется в бороуглеродных нанослоях типа А.

Анализ геометрии показал, что в случае миграции вакансии по поверхности нанослоев типов А и В наблюдается формирование топологических

Энергии активации дефекта E_a и ширина запрещенной зоны ΔE_g в бороуглеродных нанослоях

[Defect activation energy E_a
and band gap ΔE_g in boron carbon nanolayers]

Тип слоя	E_a , эВ	ΔE_g , эВ	ΔE_g в нанослое с дефектом, эВ
А	1,5	0,15	0,03
В	1,7	0,66	0,6
С	2,7	0,65	0,04

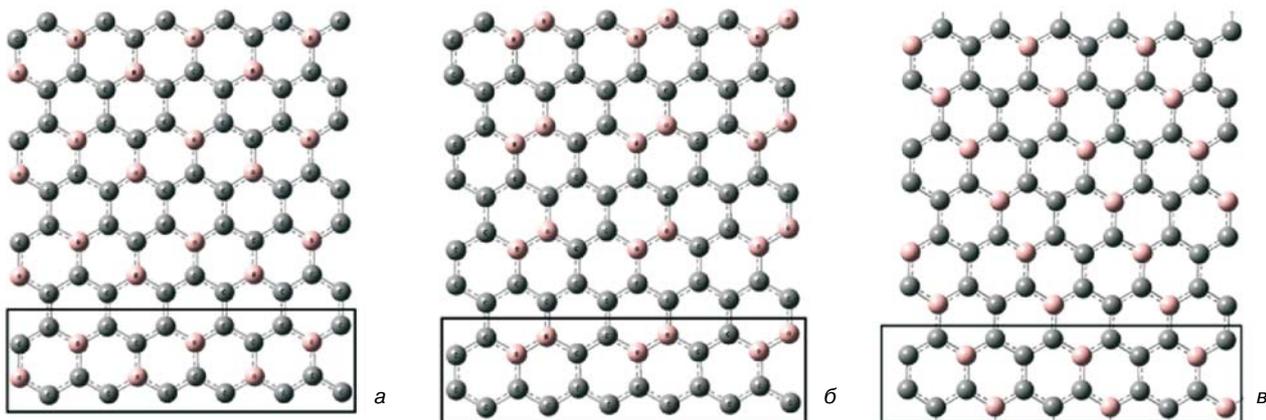


Рис. 1. Расширенная элементарная ячейка квазипланарного гексагонального карбида бора для взаимных вариантов ориентации атомов бора и углерода:

а — тип А; б — тип В; в — тип С.

Прямоугольником выделена элементарная ячейка

Fig. 1. Expanded unit cell of quasiplanar hexagonal boron carbide for boron and carbon Mutual Orientations: (a) type A, (б) type B and (в) type C. The rectangle selections mark the unit cell

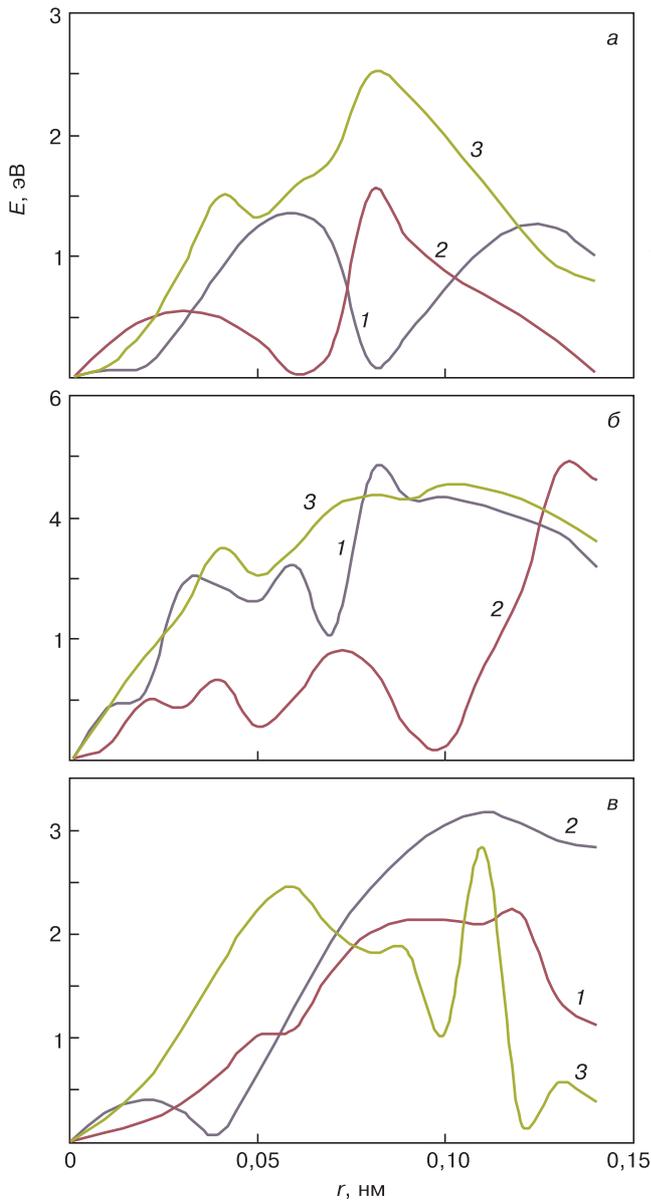


Рис. 2. Энергетические кривые процесса переноса вакансии в BC₃-нанослоях: а — тип А; б — тип В; в — тип С; 1 — вакансия расположена месте углерода и движется к соседнему атому углерода; 2 — вакансия расположена на месте углерода и движется к соседнему атому бора; 3 — вакансия расположена на месте бора и движется к соседнему атому углерода

Fig. 2. Energy curves of vacancy migration in BC₃ nanolayers: (a) type A, (б) type B and (в) type C

В результате анализа одноэлектронных спектров исследуемых объектов (рис. 3) установлено, что боросодержащие нанослои практически не меняют свою проводимость при введении вакансионного дефекта. Единственным исключением является вариант ориентации атомов в нанослое типа С. Здесь происходит уменьшение ширины запрещенной зоны более чем на 0,5 эВ. Это может быть объяснено тем, что при таком варианте атомного упорядочения оказалось энергетически более выгодно удаление атома бора, а не углерода, как в других рассмотренных вариантах.

Установленные значения энергии активации позволяют исследовать зависимость ионной проводимости от температуры по известной формуле [17, 18]

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

где k — постоянная Больцмана; T — температура. Следует отметить, что эта формула справедлива для низких температур: $kT \ll E_a$. Построенные температурные зависимости для трех различных вариантов перемещения вакансий в трех видах бороуглеродных нанослоев качественно подобны (рис. 4).

Заключение

Исследован механизм миграции вакансии в бороуглеродных BC₃-нанослоях типов А, В и С, различающихся взаимным расположением атомов бора и углерода, по трем различным путям, не являющимся

дефектов в форме пятиугольников. Пока один ион движется к месту локализации вакансии, другие два могут образовывать химические связи.

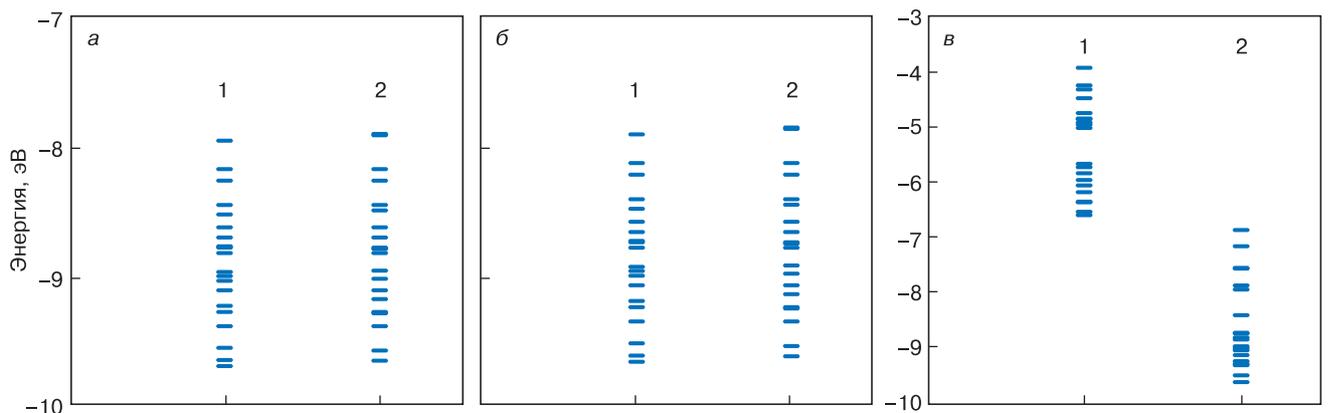


Рис. 3. Одноэлектронные спектры бороуглеродных нанослоев типа А (а), В (б) и С (в) соответственно: 1 — бездефектный нанослой; 2 — нанослой, содержащий вакансионный дефект

Fig. 3. Single-electron spectra of boron carbon nanolayer types (a) A, (б) B and (в) C, respectively: (1) Defect-free nanolayer and (2) vacancy defect containing nanolayer

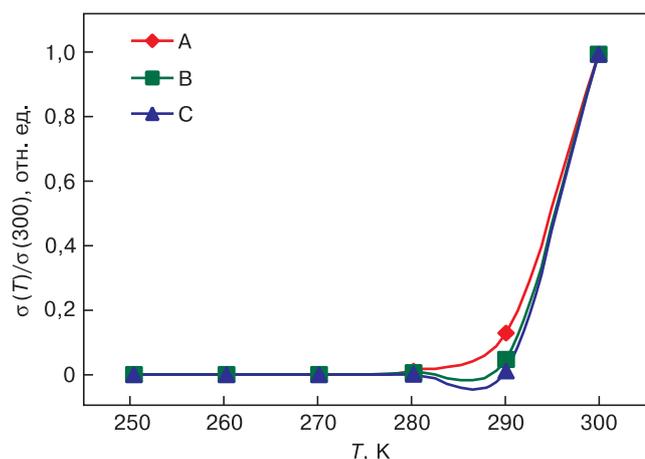


Рис. 4. Ионная проводимость квазипланарных BC_3 -слоев как функция температуры

Fig. 4. Ionic conductivity of quasiplanar BC_3 nanolayers as a function of temperature

эквивалентными в силу окружения места локализации дефекта. Анализ значений энергий активации установил, что перемещение вакансии по поверхности нанослоев типов А и В наиболее вероятно в случае, когда вакансия, расположенная на месте углерода, движется к соседнему атому бора (рассмотренный путь II), а для нанослоя типа С — в случае, когда вакансия, расположенная на месте атома бора, движется к соседнему атому углерода. Выяснено, что введение вакансии в структуру бороуглеродных нанослоев не изменяет ширину запрещенной зоны для наноструктуры типа В и приводит к ее уменьшению для типов А и С. Процесс переноса вакансионного дефекта фактически представляет собой прыжки ионов углерода или бора между стабильными состояниями на поверхности нанослоя. Рассчитанные энергии активации позволяют выявить температурную зависимость ионной проводимости бороуглеродных нанослоев.

Библиографический список

1. Kumar, P. P. Ionic conduction in the solid state / P. P. Kumar, S. Yashonath // *J. Chem. Sci.* – 2006. – V. 118, iss. 1. – P. 135–154. DOI: 10.1007/BF02708775
2. Запороцкова, И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства / И. В. Запороцкова. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. – 490 с.
3. Xue, Yafang. Excellent electrical conductivity of the exfoliated and fluorinated hexagonal boron nitride nanosheets / Yafang Xue, Qian Liu, Guanjie He, Kaibing Xu, Lin Jiang, Xianghua Hu, Junqing Hu // *Nanoscale Research Letters.* – 2013. – V. 8. – Art. no. 49(1–7). DOI: 10.1186/1556-276X-8-49
4. Islam, M. M. The ionic conductivity in lithium–boron oxide materials and its relation to structural, electronic and defect properties: insights from theory / M. M. Islam, T. Bredow, P. Heitjans // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2012. – V. 24, N 20. – P. 203201. DOI: 10.1088/0953-8984/24/20/203201
5. Roll, M. F. Ionic borohydride clusters for the next generation of boron thin-films: Nano-building blocks for electrochemical and refractory materials / M. F. Roll // *J. Mater. Res.* – 2016. – V. 31, iss. 18. – P. 2736–2748. DOI: 10.1557/jmr.2016.261
6. Maier, J. Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems / J. Maier // *Nature Materials.* – 2005. – V. 4. – P. 805–815. DOI: 10.1038/nmat1513
7. Cohen, M. L. The physics of boron nitride nanotubes / M. L. Cohen, A. Zettl // *Physics Today.* – 2010. – V. 63, iss. 11. – P. 34–38. DOI: 10.1063/1.3518210
8. Bezugly, V. Highly conductive boron nanotubes: Transport properties, work functions, and structural stabilities / V. Bezugly, J. Kunstmann, B. Grundkötter–Stock, T. Frauenheim, T. Niehaus, G. Cuniberti // *ACS Nano.* – 2011. – V. 5, iss. 6. – P. 4997–5005. DOI: 10.1021/nn201099a
9. Fuentes, G. G. Formation and electronic properties of BC_3 single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes / G. G. Fuentes, E. Borowiak–Palen, M. Knupfer, T. Pichler, J. Fink, L. Wirtz, A. Rubio // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69, iss. 24. – P. 245403. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.245403
10. Miyamoto, Y. Electronic properties of tubule forms of hexagonal BC_3 / Y. Miyamoto, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Cohen // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50, iss. 24. – P. 18360–18366. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.18360
11. Jana, D. Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes / D. Jana, C.–L. Sun, L.–C. Chen, K.–H. Chen // *Prog. Mater. Sci.* – 2013. – V. 58, iss. 5. – P. 565–635. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.01.003
12. Wang, R. Boron-doped carbon nanotubes serving as a novel chemical sensor for formaldehyde / R. Wang, D. Zhang, Y. Zhang, Ch. Liu // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, iss. 37. – P. 18267–18271. DOI: 10.1021/jp061766+
13. Li, Y.–T. Effect of B/N co-doping on the stability and electronic structure of single-walled carbon nanotubes by first-principles theory / Y.–T. Li, T.–Ch. Chen // *Nanotechnology.* – 2009. – V. 20, N 37. – P. 375705. DOI: 10.1088/0957-4484/20/37/375705
14. Zeng, Haibo. «White graphenes»: Boron nitride nanoribbons via boron nitride nanotube unwrapping / Haibo Zeng, Chunyi Zhi, Zhuhua Zhang, Xianlong Wei, Xuebin Wang, Wanlin Guo, Yoshio Bando, D. Golberg // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10, iss. 12. – P. 5049–5055. DOI: 10.1021/nl103251m
15. Dewar, M. J. S. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99, N 15. – P. 4899–4907. DOI: 10.1021/ja00457a004
16. Борознин, С. В. Электронное строение и характеристики некоторых видов борсодержащих нанотруб / С. В. Борознин, Е. В. Первалова, И. В. Запороцкова, Д. И. Поликарпов // *Вестник ВолГУ. Сер. 10. Инновационная деятельность.* – 2012. – Вып. 6. – С. 81–86.
17. Павлов, П. В. Физика твердого тела / П. В. Павлов, Хохлов А. Ф. – М.: Высшая школа, 2000. – 494 с.
18. Ивановский, А. Л. Квантовая химия в материаловедении: Нанотубулярные формы вещества / А. Л. Ивановский. – Екатеринбург: Ин-т химии твердого тела УрО РАН, 1999. – 176 с.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ № МК–8945.2016.8.

Study of vacancy migration as a function of boron substitution in carbon nanolayers

I. V. Zaporotskova¹, S. V. Boroznin¹¹Volgograd State University, 100 Universitetskii Prospekt, Volgograd 400062, Russia

Abstract. Studies of ionic conductivity and structures in which it can be achieved are of great importance for the development of modern batteries. The use of new materials will allow avoiding such typical disadvantages of batteries as short service life, low capacity and leaks. In this article we present the results of our study of the ionic conductivity in boron carbon nanolayers. We have simulated three types of boron carbon nanolayers containing different amounts of boron. The studies have been carried out using the MNDO method within the framework of the molecular cluster model and the DFT method with the B3LYP functional and the 6–31G basis. To study the ion conduction process we have simulated vacancy formation for each type of the nanolayers and studied the energy and electronic characteristics of these processes. We show that 25 % boron substitution is the most energetically favorable for vacancy formation. We have also simulated vacancy migration and determined the thermal conductivity as a function of temperature.

Keywords: boron–carbon nanotubes, vacancy, transport properties, ionic conductivity.

References

1. Kumar P. P., Yashonath S. Ionic conduction in the solid state. *J. Chem. Sci.*, 2006, vol. 118, no. 1, pp. 135–154. DOI: 10.1007/BF02708775
2. Zaporotskova I. V. *Uglerodnye i neuglerodnye nanomaterialy i kompozitnye struktury na ikh osnove: stroenie i elektronnye svoystva* [Carbon and uncarbon nanomaterials and composite structures on their base: structure and electronic properties]. Volgograd: VolGU, 2009. 490 p. (In Russ.)
3. Yafang Xue, Qian Liu, Guanjie He, Kaibing Xu, Lin Jiang, Xianghua Hu, Junqing Hu. Excellent electrical conductivity of the exfoliated and fluorinated hexagonal boron nitride nanosheets. *Nanoscale Research Letters*, 2013, vol. 8, p. 49(1–7). DOI: 10.1186/1556-276X-8-49
4. Islam M. M., Bredow T., Heitjans P. The ionic conductivity in lithium–boron oxide materials and its relation to structural, electronic and defect properties: insights from theory. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2012, vol. 24, no. 20, p. 203201. DOI: 10.1088/0953-8984/24/20/203201
5. Roll M. F. Ionic borohydride clusters for the next generation of boron thin–films: Nano–building blocks for electrochemical and refractory materials. *J. Mater. Res.*, 2016, vol. 31, no. 18, pp. 2736–2748. DOI: 10.1557/jmr.2016.261
6. Maier J. Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems. *Nature Materials*, 2005, vol. 4, pp. 805–815. DOI: 10.1038/nmat1513
7. Cohen M. L., Zettl A. The physics of boron nitride nanotubes. *Physics Today*, 2010, vol. 63, no. 11, pp. 34–38. DOI: 10.1063/1.3518210
8. Bezugly V., Kunstmann J., Grundkötter–Stock B., Fraunheim T., Niehaus T., Cuniberti G. Highly conductive boron nanotubes: Transport properties, work functions, and structural stabilities. *ACS Nano*, 2011, vol. 5, iss. 6, pp. 4997–5005. DOI: 10.1021/nn201099a
9. Fuentes G. G., Borowiak–Palen E., Knupfer M., Pichler T., Fink J., Wirtz L., Rubio A. Formation and electronic properties of BC₃ single–wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 2004, vol. 69, no. 24, p. 245403. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.245403
10. Miyamoto Y., Rubio A., Louie S. G., Cohen M. L. Electronic properties of tubule forms of hexagonal BC₃. *Phys. Rev. B*, 1994, vol. 50, no. 24, pp. 18360–18366. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.18360
11. Jana D., Sun C.–L., Chen L.–C., Chen K.–H. Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes. *Progress in Materials Science*, 2013, vol. 58, no. 5, pp. 565–635. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.01.003
12. Wang R., Zhang D., Zhang Y., Liu Ch. Boron–doped carbon nanotubes serving as a novel chemical sensor for formaldehyde. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, no. 37, pp. 18267–18271. DOI: 10.1021/jp061766+
13. Yung–Ta Li, Tei–Chen Chen. Effect of B/N co–doping on the stability and electronic structure of single–walled carbon nanotubes by first–principles theory. *Nanotechnology*, 2009, vol. 20, no. 37, p. 375705. DOI: 10.1088/0957-4484/20/37/375705
14. Zeng H., Zhi C., Zhang Z., Wei X., Wang X., Guo W., Bando Y., Golberg D. «White graphenes»: Boron nitride nanoribbons via boron nitride nanotube unwrapping. *Nano Lett.*, 2010, vol. 10, no. 12, pp. 5049–5055. DOI: 10.1021/nl103251m
15. Dewar M. J. S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, vol. 99, no. 15, pp. 4899–4907. DOI: 10.1021/ja00457a004
16. Boroznin S. V., Perevalova E. V., Zaporotskova I. V., Polikarpov D. I. Electronic structure and characteristics of some types of boron containing nanotubes. *Vestnik VolGU. Seriya 10: Innovatsionnaya deyatel'nost' = Science Journal of Volgograd State University. Technology and innovations*, 2012, no. 6, pp. 81–86. (In Russ.)
17. Pavlov P. V., Hohlov A. F. *Fizika tverdogo tela* [Solid state physics]. Moscow: Vysshaya shkola, 2000. 494 p. (In Russ.)
18. Ivanovskii A. L. *Kvantovaya khimiya v materialovedenii: Nanotubulyarnye formy veshchestva* [Quantum chemistry in materials. Nanotubular forms of matter]. Ekaterinburg: Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 1999. 176 p. (In Russ.)

Information about authors:

Irina V. Zaporotskova¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Director of the Institute of Priority Technologies (irinazaporotskova@gmail.com); **Sergey V. Boroznin**¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor (boroznin@volsu.ru)

Acknowledgements. The work was performed within Grant of the President of the Russian Federation No. MK–8945.2016.8.