



ИННОВАЦИИ В МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

DOI: <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2021.1.3>

УДК 544.72

ББК 24.58

МИГРАЦИЯ ПРОТОНА ПО ПОВЕРХНОСТИ БОРНЫХ СЛОЕВ

Евгения Викторовна Борознина

Кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
sefm@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Константин Олегович Смирнов

Старший преподаватель кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
sefm@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Владимир Витальевич Акатьев

Старший преподаватель кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
sefm@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Марина Сергеевна Кудинова

Студент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
sefm@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. В работе мы изучили миграцию протонов по поверхности борных листов двух типов и нашли наиболее энергетически благоприятный путь движения протонов.

Определены электронно-энергетические характеристики процесса миграции одиночного протона по поверхности борных слоев двух типов и установлено, что во всех рассмотренных случаях протон способен перемещаться вдоль поверхности практически безбарьерно.

Ключевые слова: борофен, протонная проводимость, двумерные материалы, квантово-механические расчеты, физико-химические свойства.

Двумерные материалы вызывают большой интерес ученых благодаря их уникальным характеристикам, особенно электрофизическим свойствам. Наиболее известным материалом данного класса является графен [2], за исследования которого в 2010 г. была присуждена Нобелевская премия выходцу из России Андрею Гейму и его коллеге Константину Новоселову.

Борофен проявляет металлические свойства, в то же время бор, как объемный материал, является полупроводником. Благодаря тому, что борофен обладает металлическими свойствами и существует в виде пленок толщиной в один атом, он может найти широкое применение в электронике и фотовольтаике.

По словам ученых, борофен сильно отличается от других двумерных материалов, исследованных ранее. Он не встречается в природе, и задача его синтеза весьма сложна. До этого ученым удавалось получить бор в наномасштабе только в виде крошечных частиц.

Одна из ключевых особенностей борофена – сильная анизотропия – зависимость механических и электрических свойств от направления. Это явление не характерно для двумерных материалов и никогда ранее не наблюдалось в двумерных металлах. Кроме того, борофен имеет наибольший предел прочности из всех известных двумерных материалов.

Совсем недавно, в 2015 г. ученым удалось синтезировать борофен, благодаря компьютерному моделированию группы ученых из Университета Стоуни-Брук при участии российского кристаллографа Артема Оганова, работающего также в МФТИ [6].

Поэтому исследование физико-химических свойств данного нового материала в настоящее время весьма актуально.

Построение и расчет борных наноструктур

При исследовании зарядового состояния атома водорода, адсорбирующегося на поверх-

ности борного слоя, был установлен факт переноса электронной плотности от атома Н на атом борного слоя, что привело к появлению протона H^+ на поверхности В-слоя [1]. Поэтому можно предположить, что борные слои могут обладать протонной проводимостью.

Для исследования возможности существования протонной проводимости на поверхности борных двумерных структур, нами были рассмотрены борные слои двух типов: борный слой типа А и Б (см. рис. 1).

По типу проводимости рассматриваемые слои – металлы. Энергия связи В-В, смоделированных нами кластеров, была рассчитана по известной формуле:

$$E_{B-B} = \frac{E_{BS} - E_B * N}{N}, \quad (1)$$

где E_{B-B} – энергия связи, E_{BS} – энергия кластера борного слоя, E_B – энергия атома бора, N – количество атомов в кластере. Значения энергий связи для борных слоев представлены в таблице 1.

Таблица 1

Значения энергии связи борных слоев

Энергия связи	Слой типа А	Слой типа Б
E_{B-B} (эВ)	-6,38	-5,21

Основные расчеты проводились методом DFT [3; 4; 5; 7] с использованием потенциала PBE. Количество атомов бора в первом слое составляло 97, а во втором – 36. Известно, что существует два варианта (механизма) миграции одиночного протона H^+ вдоль поверхности борных слоев между двумя стационарными состояниями адсорбированной частицы:

1) так называемый «прыжковый» механизм, когда протон H^+ движется от одного атома бора поверхности до другого над двумя следующими друг за другом гексагонами (рис. 2, путь I);

2) «эстафетный» механизм, когда протон H^+ перемещается от одного атома бора до другого вдоль соединяющей их связи (рис. 2, путь II).

В качестве примера на рисунке 2 представлены два механизма миграции протона для гексагонального борного слоя.

В нашем случае рассматривались структуры не чисто гексагональные, а смешанные, то есть в основе своей они имеют треугольную решетку, но с так называемыми гексагональными вкраплениями, иными словами представляют собой смесь треугольников и шестиугольников. Поэтому перемещаться протон может с использованием двух механизмов миграции одновременно. Вдоль треугольного пространства с использованием эстафетного механизма, а вдоль борного гексагона – возможны оба механизма.

Миграция протона вдоль борного слоя А типа

При моделировании процесса миграции протона по поверхности, расстояния между протоном H^+ и поверхностью борного слоя в начальном и конечном состояниях (над опорными атомами бора поверхности борного слоя) были выбраны равными 1.1 \AA . Это соответствует оптимальному для данного расчетного метода расстоянию адсорбции атомарного водорода на поверхности борного слоя для случая адсорбции над атомом бора. В качестве координаты реакции R выбиралось расстояние между протоном и точкой, соответствующей

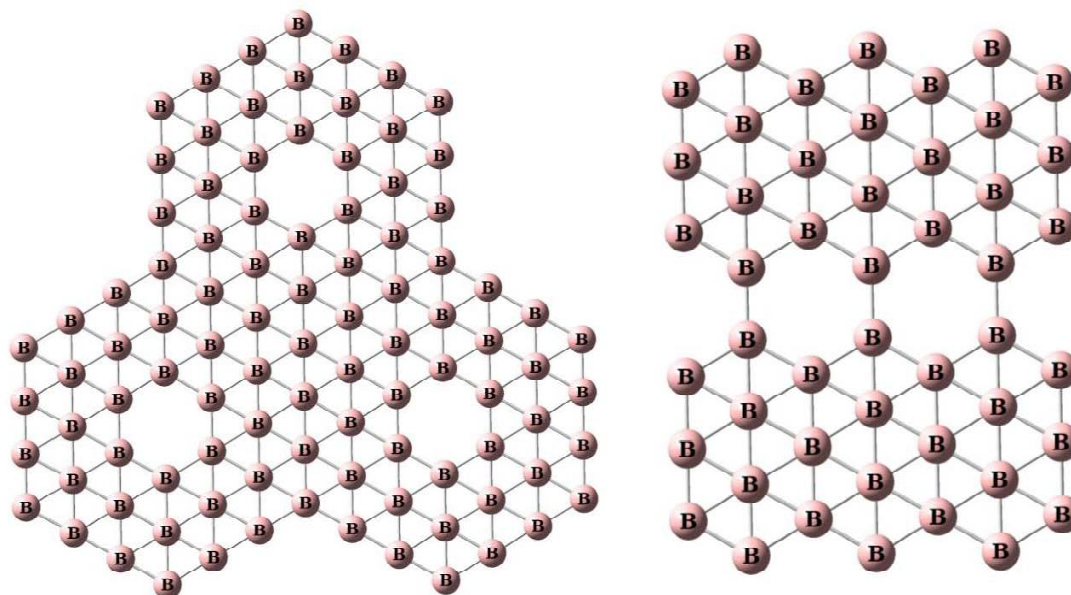


Рис. 1. Фрагмент расширенной элементарной ячейки борного слоя типа А (слева) и Б (справа)

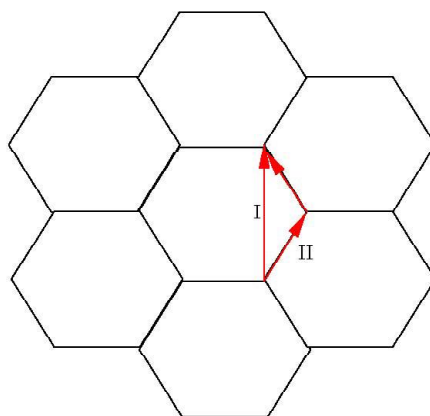


Рис. 2. Пути миграции протона по поверхности гексагонального борного слоя:

I – прыжковый механизм; II – эстафетный механизм

конечному стационарному состоянию частицы на поверхности борного слоя.

На рисунке 3 изображены два варианта рассматриваемых путей миграции протона по поверхности борного слоя типа А.

Ион H^+ двигался к конечной точке миграции путем пошагового приближения с изменением координаты реакции на величину $\Delta R = 0,1 \text{ \AA}$.

При исследовании эстафетного механизма перемещения одиночного протона от одного атома бора до другого, мы рассматривали две химически неэквивалентные связи

$B-B$, вдоль которых перемещался протон. В результате проведенных квантово-химических расчетов, нами были построены кривые потенциальных энергий процессов миграции протона (см. рис. 4, 5).

Энергетическая кривая перемещения протона по «прыжковому» механизму представлена на рисунке 6.

В итоге нами установлено, что во всех изученных случаях, протон, перемещаясь вдоль связей $B-B$ («эстафетный» механизм) и даже в случае «перепрыгивания» двух соседних связей («прыжковый» механизм), не испытывает

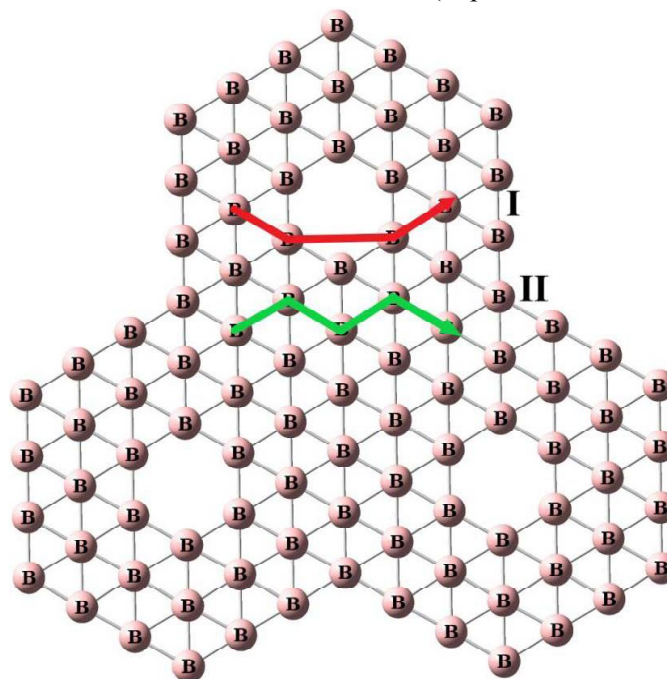


Рис. 3. Пути миграции протона по поверхности борного слоя типа А: путь I – с использованием прыжкового механизма; путь II – эстафетный механизм

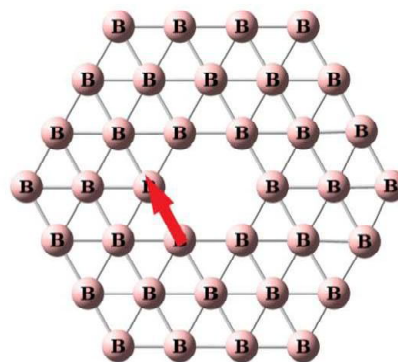
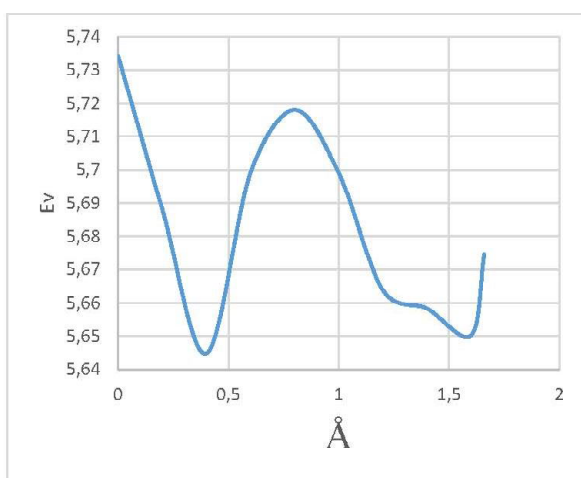


Рис. 4. Потенциальная энергия миграции протона по поверхности борного слоя типа А; путь II (протон двигался вдоль связи $B-B$ вблизи незаполненного гексагона)

никаких затруднений в виде энергетических барьеров. С учетом погрешности метода перемещение протона происходит безбарьерно.

Были исследованы проводящие характеристики рассматриваемых структур. Получены одноэлектронные энергетические спектры борных слоев А типа содержащего на своей поверхности протон водорода и без него (см. рис. 7). На спектрах показаны положения потолка валентной зоны (2.0) и дна зоны проводимости (0.0).

Ширина запрещенной зоны борного слоя рассчитывалась по формуле 2:

$$\Delta E_g = E_C - E_V, \quad (2)$$

где E_C – энергия дна зоны проводимости, E_V – энергия потолка валентной зоны.

Значения ΔE_g представлены в таблице 2. Однако, данные расчетов позволяют лишь качественно оценить изменение значения ΔE_g в борном слое при модификации его одиночным протоном, так как борный слой был смоделирован по средствам молекулярного кластера, более ограниченного в размерах, чем реальные слои. Но тем не менее, можно увидеть, что присутствие протона ведет к уменьшению значения ΔE_g и поднятию потолка и дна зоны проводимости относительно чистого борного слоя.

Таблица 2

Значения ширины запрещенной зоны в борном слое типа А

Энергия связи	Чистый слой	Слой с протоном
ΔE_g (эВ)	0,1	0,14

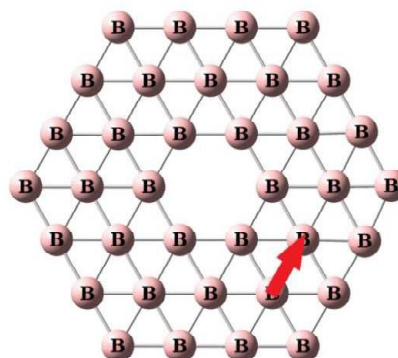
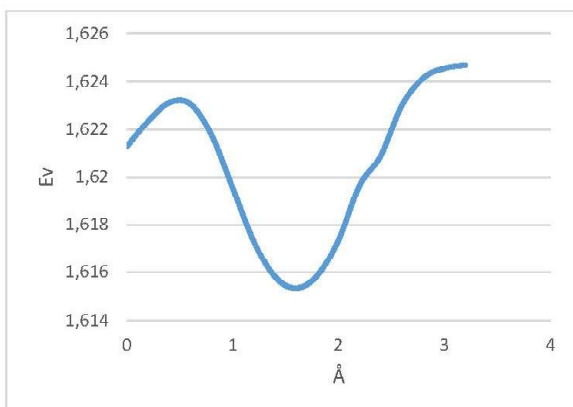


Рис. 5. Потенциальная энергия миграции протона по поверхности борного слоя типа А; путь II (протон двигался вдоль связи B–B)

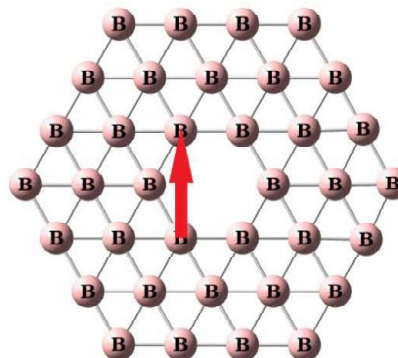
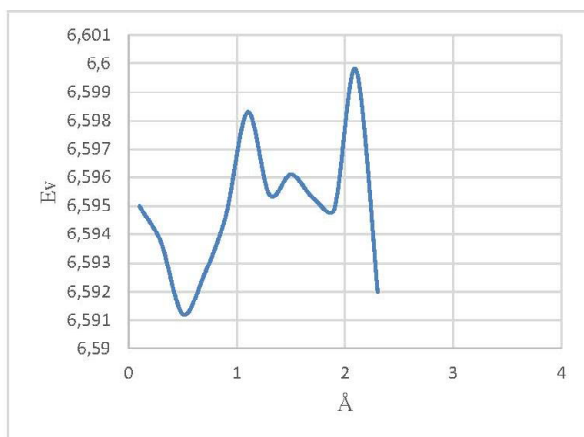


Рис. 6. Потенциальная энергия миграции протона по поверхности борного слоя типа А; путь I (протон двигался вдоль двух соседних связей B–B)

Миграция протона по поверхности борного слоя Б типа

По аналогии с борным слоем А типа, нами была изучена возможность осуществления протонной проводимости другой структурной модификации двумерного бора, слоя Б типа. На рисунке 8 изображены варианты траекторий протона, с использованием двух механизмов миграции.

Анализ изменения потенциальной энергии системы в результате миграции протона по поверхности (см. рис. 9, 10), говорит о том, что, как и в случае слоя типа А, протон способен безбарьерно двигаться вдоль слоя. Изменение потенциальной энергии системы слишком мало $\sim 0,1$ эВ.

Значения ΔE_g представлены в таблице 3. Чистый борный слой типа Б и слой, содержащий на своей поверхности одиночный протон,

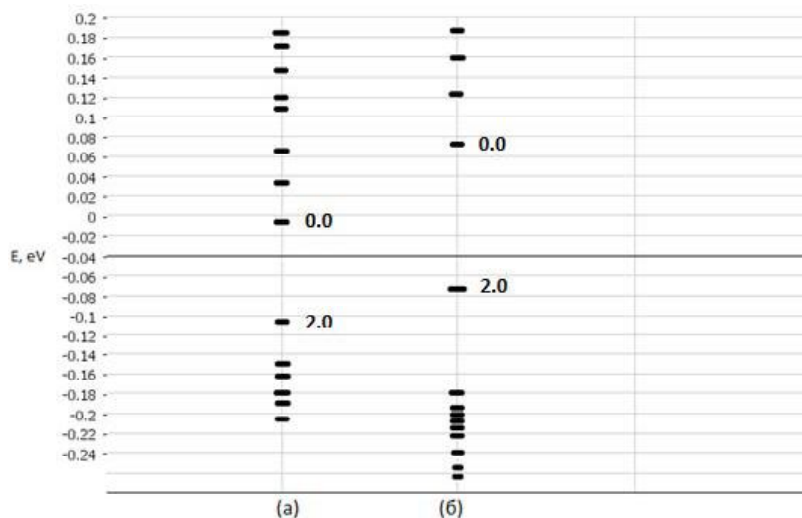


Рис. 7. Одноэлектронные энергетические спектры:
а) борный слой типа А; б) борный слой типа А, содержащий протон

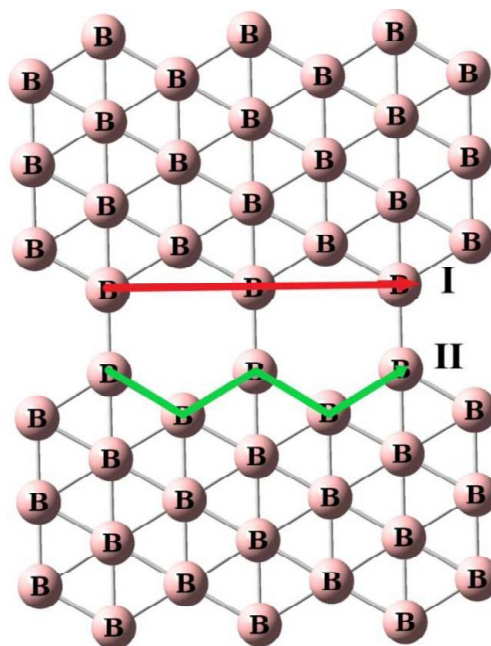


Рис. 8. Пути миграции протона по поверхности борного слоя типа Б:
путь I – прыжковый механизм; путь II – эстафетный механизм

по характеру проводимости являются металлами, $\Delta E_g = 0$. Присутствие протона не меняет положение нижней вакантной и верхней заполненной орбиталей (дно зоны проводимости и потолок валентной зоны).

Таблица 3

Значения ширины запрещенной зоны в борном слое типа Б

Энергия связи	Чистый слой	Слой с протоном
ΔE_g (эВ)	0,01	0,06

На рисунке 11 представлены одноэлектронные энергетические спектры для борных слоев Б типа с протоном и без него.

Заключение

В данной работе в соответствии с поставленной целью была исследована возможность миграции протона по поверхности борных слоев двух типов. Получены следующие основные результаты и сделаны выводы:

1. Определены электронно-энергетические характеристики процесса миграции одиночного протона по поверхности борных слоев двух типов и установлено, что во всех рассмотренных случаях протон способен перемещаться вдоль поверхности практически безбарьерно.

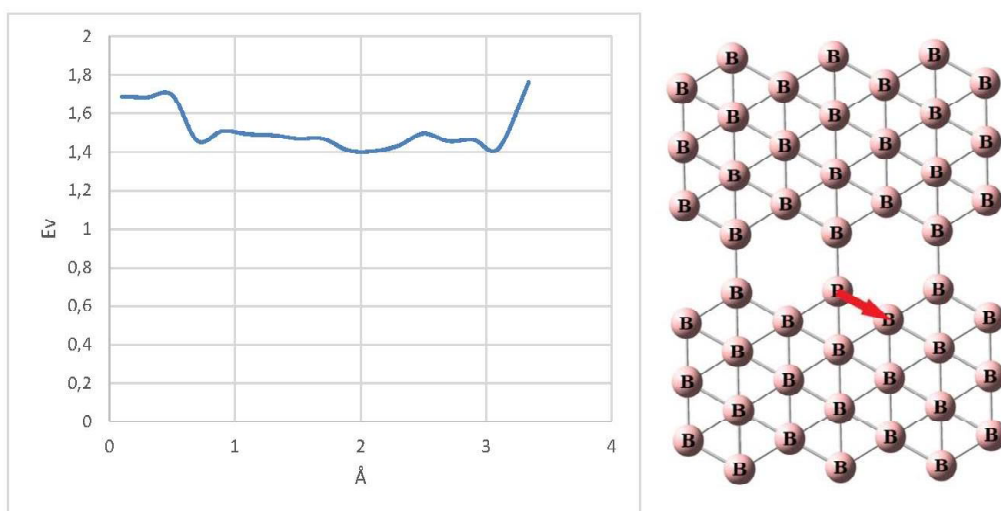


Рис. 9. Потенциальная энергия миграции протона по поверхности борного слоя типа Б; путь II (протон двигался вдоль связи B–B)

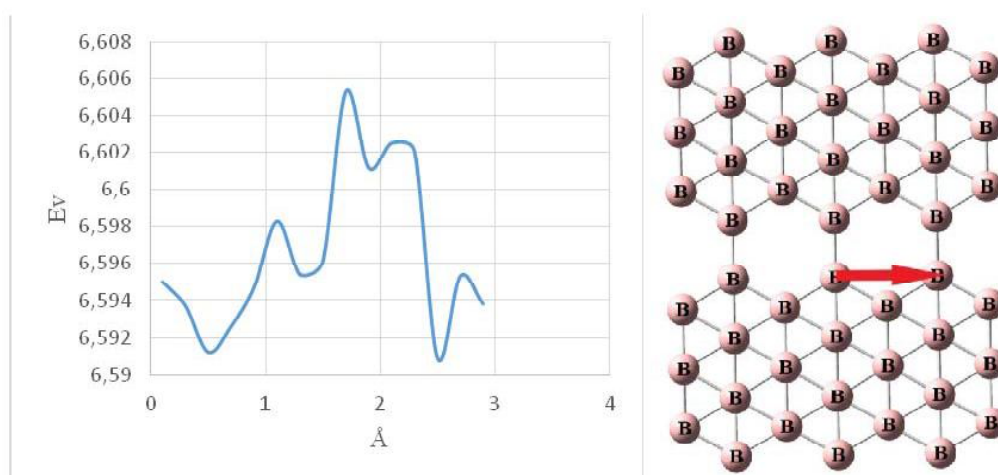


Рис. 10. Потенциальная энергия миграции протона по поверхности борного слоя типа Б; путь I (протон двигался вдоль двух соседних связей B–B)

2. Определен тип проводимости чистых борных слоев и слоев, модифицированных одиночным протоном. В борном слое А типа, протон способствует увеличению запрещенной зоны на 0,04 эВ, в слое Б типа запрещенная щель меняется на 0,05 эВ.

3. Доказано, что двумерные борные наноструктуры могут быть рассмотрены как новый класс топологической структуры бора, обладающий протонной проводимостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Запороцкова, И. В. Об адсорбции молекулярного кислорода на внешней поверхности борной и борнитридной нанотрубок / И. В. Запороцкова, Е. В. Перевалова, С. В. Борознин // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10, Инновационная деятельность. – 2011. – № 5. – С. 18–24.

2. Самардак, А. Графен: новые методы получения и последние достижения / А. Самардак. – Электрон. текстовые дан. – Режим доступа: https://elementy.ru/novosti_nauki/430857. – Загл. с экрана.

3. Чижов, Ю. И. Молекулярная фотоэлектронная спектроскопия и расчеты методом теории функционала плотности р-комплексов хрома и железа / Ю. И. Чижов. – СПб. : Санкт-Петербургский государственный университет, 2009. – 41 с.

4. Boroznina, E. V. The Adsorption of a Hydrogen Atom on the Two Types of Boron Sheets

Surface / E. V. Boroznina, N. N. Borkhoveva, S. V. Boroznin // Journal of Physics Conference Series. – 2014. – Vol. 586. – P. 012007.

5. Boustani, I. New Quasi-Planar Surfaces of Bare Boron / I. Boustani // Surface Science. – 1997. – Vol. 370, № 2–3. – P. 355–363.

6. Synthesis of Borophenes: Anisotropic, Two-Dimensional Boron Polymorphs / A. J. Mannix [et al.] // Science. – 2015. – Vol. 350. – P. 1513–1516.

7. Zhang, Z. Two-Dimensional Boron: Structures, Properties and Applications / Z. Zhang, E. S. Penev, B. I. Yakobson // Chemical Society Reviews. – 2017. – Vol. 46, № 22. – P. 6746–6763.

REFERENCES

1. Zaporockova I.V., Perevalova E.V., Boroznin S.V. Ob adsorbicii molekulyarnogo kisloroda na vneshnej poverhnosti bornoj i boronitridnoj nanotrubok [On the Adsorption of Molecular Oxygen on the Outer Surface of Boron and Boronitride Nanotubes]. *Science Journal of Volgograd State University. Technology and innovations*, 2011, no. 5, pp. 18-24.

2. Samaradak A. *Grafen: novye metody polucheniya i poslednie dostizheniya* [Graphene: New Methods of Production and Recent Achievements]. URL: https://elementy.ru/novosti_nauki/430857.

3. Chizhov Yu.I., *Molekulyarnaya fotoelektronnaya spektroskopiya i raschety metodom teorii funkcionala plotnosti p-kompleksov hroma i zheleza* [Molecular Photoelectron Spectroscopy and Calculations by the Density Functional Theory of

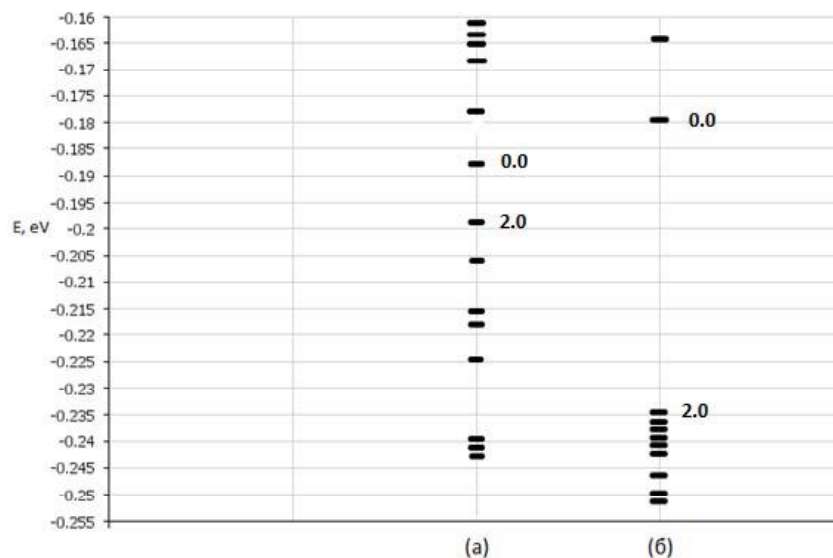


Рис. 11. Одноэлектронные энергетические спектры:
 а) борный слой типа Б; б) борный слой типа Б, содержащий протон

Chromium-Iron p-complexes]. Saint Petersburg, Sankt-Peterburgskij gosudarstvennyj universitet, 2009. 41 p.

4. Boroznina E.V., Borkhoveva N.N., Boroznin S.V. The Adsorption of a Hydrogen Atom on the Two Types of Boron Sheets Surface. *Journal of Physics Conference Series*, 2014, vol. 586, p. 012007.

5. Boustani I. New Quasi-Planar Surfaces of Bare Boron. *Surface Science*, 1997, vol. 370, no. 2–3, pp. 355-363.

6. Mannix A.J., Zhou X.-F., Kiraly B., Wood J.D., Alducin D., Myers B.D., Liu X., Fisher B.L., Santiago U., Guest J.R. Synthesis of Borophenes: Anisotropic, Two-Dimensional Boron Polymorphs. *Science*, 2015, vol. 350, pp. 1513-1516.

7. Zhang Z., Penev E.S., Yakobson B.I. Two-Dimensional Boron: Structures, Properties and Applications. *Chemical Society Reviews*, 2017, vol. 46, no. 22, pp. 6746-6763.

PROTON MIGRATION ON THE BORON SHEETS SURFACE

Evgeniya V. Boroznina

Associate Professor, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics),
Department of Forensic Science and Physical Materials Science,
Volgograd State University
sefm@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Konstantin O. Smirnov

Senior Lecturer, Department of Forensic Science and Physical Materials Science,
Volgograd State University
sefm@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Vladimir V. Akatiev

Senior Lecturer, Department of Forensic Science and Physical Materials Science,
Volgograd State University
sefm@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Marina S. Kudinova

Student, Department of Forensic Science and Physical Materials Science,
Volgograd State University
sefm@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Abstract. Borophene is a two-dimensional allotrope of boron and it is also known as boron sheet. First it has been predicted theoretically in the mid-1990s, experimentally borophene was confirmed in 2015 when the structure was successfully synthesized in 2015. One of the key features of borophene is its strong anisotropy – the dependence of mechanical and electrical properties on direction. This phenomenon is not typical for 2D materials and has never been observed in 2D metals before. Borophene has the highest tensile strength of all known two-dimensional materials. In early works, it was found that the adsorption of a hydrogen atom on the surface of borophene is possible and the analyses of electronic density showed that atom H became a proton. Therefore, in this work, the authors have studied the proton migration over the surface of boron sheets of two types and have found the most energetically favorable

path of proton motion. The electron-energy characteristics of the process of migration of a single proton along the surface of boron layers of two types are determined and it is established that in all the considered cases the proton is able to move along the surface almost barrier-free. The type of conductivity of pure boron layers and layers modified by a single proton is determined. In the A-type boron layer, the proton increases the band gap by 0.04 eV, and in the B-type layer, the band gap changes by 0.05 eV. It is proved that two-dimensional boron nanostructures can be considered as a new class of boron topological structure with proton conductivity.

Key words: borophene, proton conductivity, two-dimensional materials, quantum mechanical calculations, physical and chemical properties.