

ВЛИЯНИЕ ВАНДЕРВААЛЬСОВА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ СПАРЕННЫХ ГРАФЕНОВЫХ ПЛОСКОСТЕЙ

Работа посвящена изучению влияния вандерваальсова взаимодействия на электронные свойства спаренных графеновых плоскостей. Произведены расчеты «ab initio» ширины запрещенной зоны в зависимости от вандерваальсова взаимодействия, которое варьировалось путем сдвига одной плоскости относительно другой. Исследованы условия формирования запрещенной зоны в зонной структуре спаренных графеновых плоскостей при вандерваальсовом взаимодействии. Полученные результаты применимы для анализа зонной структуры многостенных углеродных трубок, содержащих дефекты.

Ключевые слова: наносенсорика, углеродные нанотрубки, двухслойный графен, зонная структура, точечные дефекты, «ab initio».

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8) и при частичной поддержке гранта российского фонда фундаментальных исследований РФФИ № 16-08-00763 А.

Введение. Нанотрубки из-за развитой поверхности потенциально обладают предельно высокой сенсорной чувствительностью. При адсорбции на поверхности нанотрубки молекул в газовой среде или в растворе меняются как электросопротивление нанотрубки, так и характеристики приборов на их основе [1–3]. Электронная структура монослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в первом приближении эквивалентна электронной структуре графенового слоя бесконечной длины и шириной, равной длине окружности соответствующей нанотрубки. Следовательно, в первом приближении электронные свойства УНТ можно описать на основе электронных свойств графена [4]. Графен является двухдолинным полуметаллом, в долине зона проводимости и валентная зона соприкасаются в одной-единственной точке, образуя так называемый конус Дирака [5]. Вследствие чего минимальное взаимодействие с внешним полем может драматически влиять на электронную проводимость. Так, графит, в котором графеновые плоскости взаимодействуют через слабое вандерваальсово взаимодействие, является проводником. Для двухслойных УНТ электронная структура будет формироваться из электронных систем двух слоев, взаимодействующих посредством сил Ван-дер-Ваальса. Если одну графеновую плоскость сдвинуть относительно другой, в электронной системе двухслойного графена будет меняться только вандерваальсово взаимодействие. Следовательно, зависимость свойств электронной системы двухслойного графена от сдвига слоев

относительно друг друга является прямым следствием вариации вандерваальсова взаимодействия. В последнее время большое внимание уделяется изучению двухслойного графена и структур на его основе. В частности, структура с рядами наноразмерных дырок в графеновых плоскостях перспективна для сенсорики и фильтрации больших молекул, а также для нанoeлектронных устройств [6–8]. Статья посвящена изучению влияния вандерваальсового взаимодействия на зонную структуру двухслойного графена.

Расчеты. Оптимизация геометрических данных структуры с целью минимизации плотности энергии и расчет зонной структуры проводились методом плоских волн в рамках обобщенного градиентного приближения (generalized gradient approximation, GGA) теории функционала плотности (density functional theory, DFT), который является одним из наиболее часто используемых для расчетов методов «ab initio». В качестве функционала электронной плотности использовался функционал Perdew, Burke, Ernzerhof, адаптированный для твердых тел (PBE for solids) [9, 10]. Двухмерность структуры моделировалась увеличением периода решетки в направлении перпендикулярном плоскости структуры до 20 Å.

Результаты и обсуждение. Двухслойный графен — двухмерная аллотропная модификация углерода, образованная двумя близко расположенными слоями графена. Так как они расположены на расстоянии меньше 0,4 нм друг от друга, электроны

из одного слоя графена могут туннелировать в другой, что приводит к появлению нового закона дисперсии для носителей тока.

Как уже отмечалось, в двухслойном графене взаимодействие между электронными системами слоёв осуществляется посредством вандерваальсова взаимодействия.

Таким образом, проведя исследование зависимости электронного спектра от сдвига одного слоя относительно другого (рис. 1), мы получим данные о влиянии вандерваальсова взаимодействия на электронный спектр.

На рис. 2 схематически показан срез двухслойной нанотрубки. Так как длина внутренней окружности меньше длины внешней окружности, то и количество атомов на внутренней окружности будет меньше на n атомов углерода. Как видно из рис. 2, происходит сдвиг атомов внешнего слоя относительно внутреннего. Если в точке А атом внутреннего слоя находится на одной линии выходящей из центра окружности, то в точке В атом внутреннего слоя находится посередине между атомами внешнего слоя. На рис. 2 на внешнем слое на 3 атома больше, чем на внутреннем, поэтому окружность можно разделить на 3 симметричных дуги. В начале дуги атомы внешнего и внутреннего слоя находятся друг под другом, потом атомы сдвигаются и к в конце дуги снова находятся друг под другом. Оценим разницу количества атомов n для реальных УНТ. Разница радиусов внешней и внутренней трубки равна межслоевому расстоянию y (рис. 1). Которое должно быть близко к межслоевому расстоянию в графите $3,4 \text{ \AA}$ [11]. Чтобы оценить разницу количества атомов в слоях, надо разницу длин окружностей разделить на величину проекции межатомного расстояния на плоскость окружности a_p . Вариант, когда проекции атомов равномерно распределены по окружности (рис. 2), соответствует зигзагообразным УНТ. В этом случае связи находятся под углом 30 градусов к плоскости окружности, межатомное расстояние в графеновой плоскости равно $a_0 = 1,42 \text{ \AA}$, таким образом, $a_p = a_0 \cos 30^\circ = 1,23 \text{ \AA}$. Следовательно, разница количества атомов на внешней и внутренней окружностях для зигзагообразных трубок, независимо от радиуса УНТ, будет:

$$n = \frac{2\pi(R_2 - R_1)}{a_p} = \frac{2\pi y}{a_p} \approx 17.$$

Таким образом, окружность УНТ делится минимум на 17 сегментов, на которых последовательно происходит смещение атомов внутреннего слоя относительно верхнего слоя. Для двухслойной УНТ, с разными индексами хиральности для разных слоёв, картина сложнее, но из-за разницы радиусов УНТ относительное смещение атомов для разных слоёв присутствует во всех многослойных УНТ.

Дефекты всех типов (дислокация, дисклинация, вакансии, междуузельный атом, примесные атомы и др.) в каждом из слоёв приводят к нарушению трансляционной симметрии и, как следствие, сдвигу ансамбля атомов, что в первом приближении можно описать как сдвиг слоёв относительно друг друга.

Следовательно, несмотря на то что конфигурация двухслойного графена, в котором второй слой (В) повернут на 60 градусов относительно первого слоя (А), наиболее выгодна с энергетической точки зрения, в реальных структурах сдвиг существует как для двухслойного графена с дефектами, так и в многослойных УНТ.

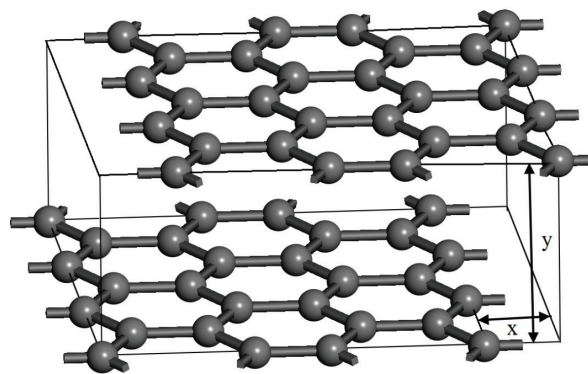


Рис. 1. Фрагмент решетки двухслойного графена со сдвигом одного слоя относительно другого на расстояние x , y — расстояние между слоями

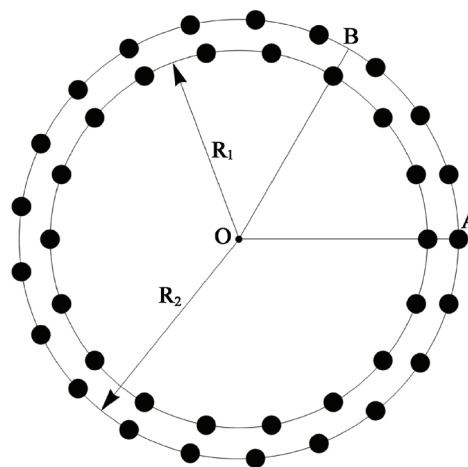


Рис. 2. Схематическое изображение сечения двухслойной нанотрубки. На окружностях изображены атомы углерода. В точке А атом углерода внутреннего слоя находится под атомом углерода внешнего слоя. В точке В атом углерода внутреннего слоя находится посередине между атомами углерода внешнего слоя. R_1 и R_2 — радиусы внутренней и внешней трубок соответственно

Для изучения влияния вандерваальсова взаимодействия на зонную структуру были проведены следующие расчеты: брались 2 графеновые плоскости А и В, как наиболее стабильное сочетание (плоскость В из плоскости А получается путем поворота на 60 градусов и встречается в графите). Далее плоскость сдвигалась на x процентов от длины вектора трансляции графена вдоль этого вектора. Производилась оптимизация геометрической структуры путем нахождения локального минимума энергии. После этого рассчитывались зонная структура и плотность состояний электронов. Сдвиг на 50% слоя В делает его аналогичным слою А. Слой после сдвига на $(100-x)$ вследствие симметрии эквивалентен сдвигу на x . Поэтому расчеты, сделанные для сдвига от 0 до 50% , охватывают всё множество возможных сдвигов. На рис. 3 показаны зонная структура и плотность состояний при сдвиге плоскости В на 0% . Это энергетически наиболее выгодная конфигурация для двухслойного графена. На вставке (рис. 3) показан увеличенный фрагмент зонной структуры в области точки К зоны Бриллюэна на поверхности Ферми. На вставке виден конус Дирака, характерный для зонной структуры графе-

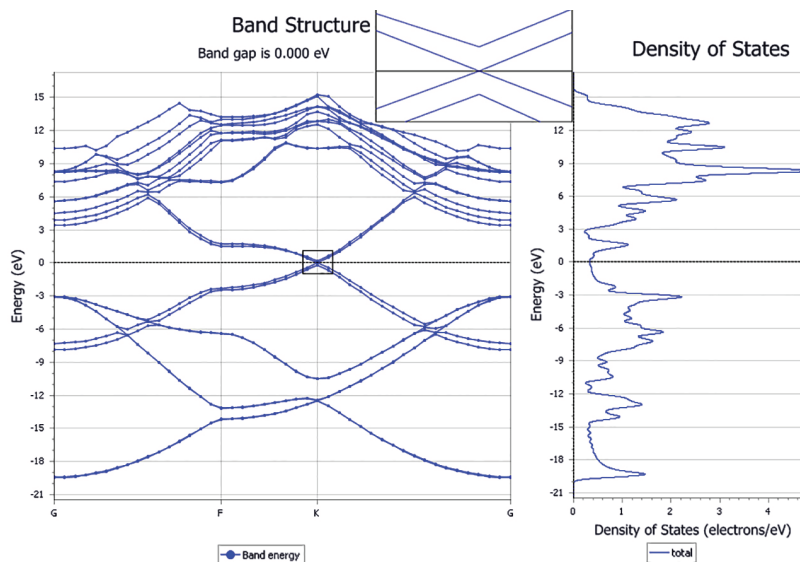


Рис. 3. Зонная структура вдоль направлений высокой симметрии и плотность электронных состояний двухслойного графена А–В, сдвиг 0 %. На вставке показана выделенная область в точке К зоны Бриллюэна на поверхности Ферми

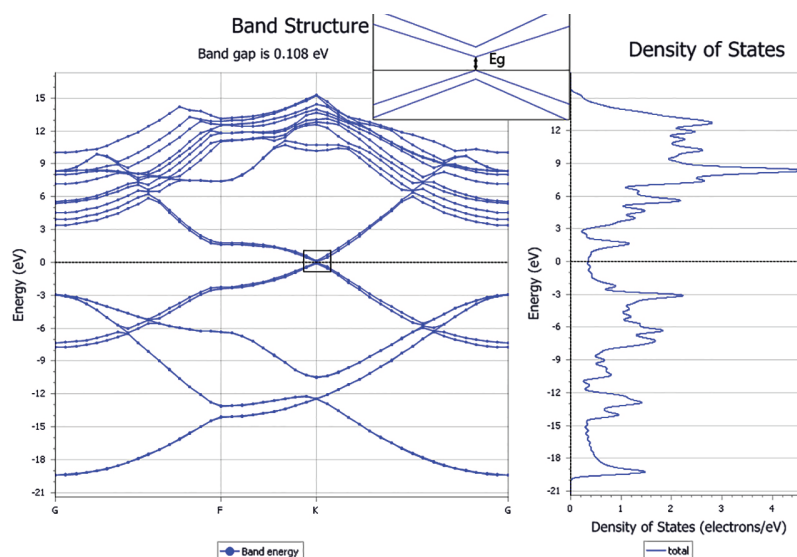


Рис. 4. Зонная структура вдоль направлений высокой симметрии и плотность электронных состояний двухслойного графена со сдвигом плоскости В на 0,4 вектора элементарной решетки графена. На вставке показана выделенная область в точке К зоны Бриллюэна на поверхности Ферми. На вставке показано возникновение запрещенной зоны с шириной E_g

на. Следовательно, двухслойный графен типа А–В остается полуметаллом и в данном случае. Ван-дер-Ваальсово взаимодействие практически не оказывало влияния на электронную проводимость.

На рис. 4 показаны зонная структура и плотность состояний при сдвиге плоскости В на 40 % длины вектора решетки графена. Сравним зонную структуру со сдвинутой плоскостью В на 40 % длины вектора решетки графена (рис. 4) с зонной структурой для конфигурации графеновых плоскостей А–В (рис. 3). Как и ожидалось влияние слабого ван-дер-Ваальсова взаимодействия на электронную структуру незначительно. Изменения плотности электронных состояний невелико и носит локальный характер. В целом зонные структуры похожи. Для зонной структуры со сдвигом (рис. 4) в точке К зоны Бриллюэна в области энергии около 10 eV наблюдается расщепление энергетических зон. Т.е.

после сдвига произошли изменения в точке К зоны Бриллюэна зонной структуры. Точка К представляет особый интерес, так именно в ней происходит смыкание валентной зоны и зоны проводимости. Рассмотрим области точки К зоны Бриллюэна на поверхности Ферми вставка (рис. 4). Как видно из рисунка, происходит расщепление энергетических зон, что приводит к формированию запрещенной зоны с шириной $E_g = 0,1$ eV. Это драматически меняет электронные свойства структуры. Так оказалось, что двухслойный графен со сдвигом слоев относительно друг друга является полупроводником.

В табл. 1 представлены результаты расчетов. Из табл. 1 видно, что сдвиг слоев приводит к формированию запрещенной зоны, ширина которой вначале монотонно и плавно растет до величины сдвига 40 %, а при дальнейшем сдвиге ширина запрещенной зоны относительно резко падает. На-

Рассчитанные ширина запрещенной зоны, межплоскостное расстояние и удельная энергия двухслойного графена в зависимости от величины сдвига слоя В

Сдвиг (%)	Ширина запрещенной зоны (eV)	Расстояние между плоскостями y (Å)	Удельная энергия (eV)
0	0	3,703	-617,7085
10	0,077	3,703	-617,7082
20	0,078	3,808	-617,7079
30	0,105	3,849	-617,7074
40	0,108	3,897	-617,7071
50	0,015	3,720	-617,7086

более энергетически выгодны конфигурации слоев А–В (0 %) и А–А (50 %), что соответствует минимальным значениям межплоскостного расстояния и ширины запрещенной зоны. Максимальная ширина запрещенной зоны формируется при сдвиге слоя В на 30–40 %. Этим значениям соответствует максимальная удельная энергия и максимальное межплоскостное расстояние.

Таким образом, как показали результаты расчетов, изменяя энергию вандерваальсова взаимодействия, посредством сдвига слоев двухслойного графена относительно друг друга, можно формировать запрещенную зону в зонной структуре двухслойного графена. Однако при этом следует учитывать, что энергетически более выгодны состояния без сдвига, и, следовательно, сдвиг надо обеспечивать дополнительными факторами, в частности, введением структурных дефектов.

Заключение. Показано, что вандерваальсово взаимодействие может приводить к формированию запрещенной зоны в зонной структуре двухслойного графена. Вариацию вклада вандерваальсова взаимодействия можно производить, меняя взаимное расположение атомов одного слоя относительно атомов другого слоя. Такая ситуация, в частности, реализуется в двухслойных УНТ из-за того, что на окружности внутреннего слоя приблизительно на 17 атомов углерода меньше, чем на окружности внешнего слоя. Для идеальных графеновых плоскостей энергетически наиболее выгодны конфигурации, при которых в зонной структуре отсутствует запрещенная зона. Однако в реальной структуре МУНТ происходит сдвиг атомов внешней стенки трубки относительно атомов, расположенных на внутренних стенках трубки. Любые структурные дефекты в двухслойном графене будут также приводить к сдвигу слоев относительно друг друга и, следовательно, изменять зонную структуру вследствие вандерваальсова взаимодействия.

Библиографический список

1. Zhang Wei-De, Zhang Wen-Hui. Carbon Nanotubes as Active Components for Gas // *Journal of Sensors*. 2009. P. 1–16. DOI: 10.1155/2009/160698.
2. Лобов И. А., Давлеткильдеев Н. А., Соколов Д. В. Особенности формирования морфологии пленок полианилина и композита полианилин/углеродные нанотрубки, допированных додецилбензолсульфокислотой // *Омский научный вестник*. 2016. № 148 (4). С. 128–131.
3. Bai J., Zhong X., Jiang S. [et al.]. Graphene nanomesh // *Nature Nanotech*. 2010. Vol. 5. P. 190–194.

4. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Avouris Ph. Carbon nanotubes. Synthesis, structure, properties and applications. Vol. 80. *Topics of Applied Physics*. Springer, 2002. 425 p. ISBN 978-3-540-39947-6.

5. Wallace P. R. The band theory of graphite // *Physical Review*. 1947. Vol. 71 (9). P. 622–624. DOI: 10.1103/PhysRev.71.622.

6. Oswald W., Wu Z. Energy gaps in graphene nanomeshes // *Physical Review B*. 2012. Vol. 85. P. 115431-1–115431-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.115431.

7. Chernozatonskii L. A., Kvashnin D. G., Kvashnina O. P., Konstantinova N. A. Similarity in band gap behavior of modified graphene with different types of functionalization // *Journal of Physical Chemistry C*. 2014. Vol. 118, Issue 2. P. 1318–1321. DOI: 10.1021/jp410264b.

8. Черназатонский Л. А., Демин В. А., Артюх А. А. Наносетки из биграфена: строение, свойства и формирование // *Письма ЖЭТФ*. 2014. Т. 99, вып. 5. С. 353–359. DOI: 10.7868/S0370274X14050142.

9. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. 1996. Vol. 77. P. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

10. Perdew J. P., Ruzsinszky A., Csonka G. I. [et al.]. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces // *Physical Review Letters*. 2008. Vol. 100. P. 136406 (4).

11. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // *Успехи физических наук*. 2002. Т. 172, № 4. С. 401–438. DOI: 10.3367/UFNr.0172.200204b.0401.

БОЛОТОВ Валерий Викторович, доктор физико-математических наук, профессор (Россия), заведующий лабораторией физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 5542-5407

AuthorID (РИНЦ) 21134

AuthorID (SCOPUS): 7006396218

САЧКОВ Виктор Анатольевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН.

AuthorID (РИНЦ): 32742

Адрес для переписки: sachkov@obisp.oscsbras.ru

Для цитирования

Болотов В. В., Сачков В. А. Влияние вандерваальсова взаимодействия на электронную структуру спаренных графеновых плоскостей // *Омский научный вестник*. 2018. № 3 (159). С. 64–67. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-64-67.

Статья поступила в редакцию 30.03.2018 г.

© В. В. Болотов, В. А. Сачков