

ОБЪЕДИНЕНИЕ ДЕФЕКТОВ ТИПА ВАКАНСИЯ В ГРАФЕНОВОЙ ПЛОСКОСТИ В КЛАСТЕРЫ И ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИОННЫХ КЛАСТЕРОВ НА МОРФОЛОГИЮ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРЫ

Работа посвящена изучению влияния на морфологию и на электронные свойства графеновой плоскости дефектов типа вакансии в виде вакансионного кластера, в зависимости от величины кластера. Найдены оптимальные конфигурации расположения атомов углерода для графеновой плоскости с вакансионных кластеров. Для них рассчитана зонная электронная структура. Расчеты произведены методом «ab initio». Произведен анализ зависимости морфологии структуры и некоторых параметров электронной структуры от величины вакансионного кластера. Полученные результаты применимы для анализа зонной структуры одностенных углеродных трубок, содержащих дефекты типа вакансии.

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

Введение. Углеродные нанотрубки могут обладать металлическим или полупроводниковым типом проводимости в зависимости от индекса хиральности. Помимо интересных электронных характеристик они обладают превосходными механическими и тепловыми свойствами. Эти физико-химические свойства делают углеродные нанотрубки перспективными для использования в качестве компонентов микро- и наностроительств, наполнителей композиционных конструкционных материалов, газораспределительных слоев в топливных элементах, компонентов смазочных материалов, фильтров, углеродных элементов литиевых батарей, клеевых композитов, электродов электрохимического катализа и носителей катализаторов, источников холодной эмиссии электронов, антистатических, экранирующих и поглощающих СВЧ- и радиоизлучение оболочек и покрытий, модифицирующих добавок в строительные материалы и т.д. [1]. Из-за развитой поверхности такие материалы 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 [2–4]. Однако трудно синтезировать углеродные нанотрубки с поверхностными характеристиками, необходимыми для каждого конкретного применения (например, обладающие высоким сродством к полимерным матрицам в нанокompозитах или хорошей биосовместимостью в сенсорных датчиках). Поэтому модификация боковых и концевых участков УНТ часто является необходимой манипуляцией при создании материалов с улучшенными поверхностными

и объемными свойствами [1]. Электронная структура монослойных углеродных нанотрубок в первом приближении эквивалентна электронной структуре графеновой наноленты бесконечной длины и шириной, равной длине окружности соответствующей нанотрубки. Следовательно, в первом приближении электронные свойства УНТ можно описать на основе электронных свойств графеновой плоскости [5]. Введение в графеновую плоскость дефектов типа вакансии, меняет морфологию и электронные свойства структуры [6–8]. Графеновая плоскость является двухдолинным полуметаллом, в долине зона проводимости и валентная зона соприкасаются в одной единственной точке, образуя так называемый конус Дирака [9]. Вследствие чего, минимальная концентрация дефектов может драматически влиять на электронную проводимость. Статья посвящена изучению влияния дефектов типа вакансии на морфологию и на зонную электронную структуру графеновой плоскости.

Расчеты. Оптимизация геометрических данных структуры с целью минимизации плотности энергии и расчет зонной структуры проводились методом плоских волн в рамках обобщенного градиентного приближения теории функционала плотности (ТФП), который является одним из наиболее часто используемых методов для расчетов «ab initio». В качестве функционала электронной плотности использовался функционал Perdew, Burke, Ernzerhof, адаптированный для твердых тел (PBE for solids) [10, 11]. Двухмерная структура моделировалась из трехмерной путем увеличения периода решетки в направлении, перпендикулярном плоскости структуры до 20 Å.

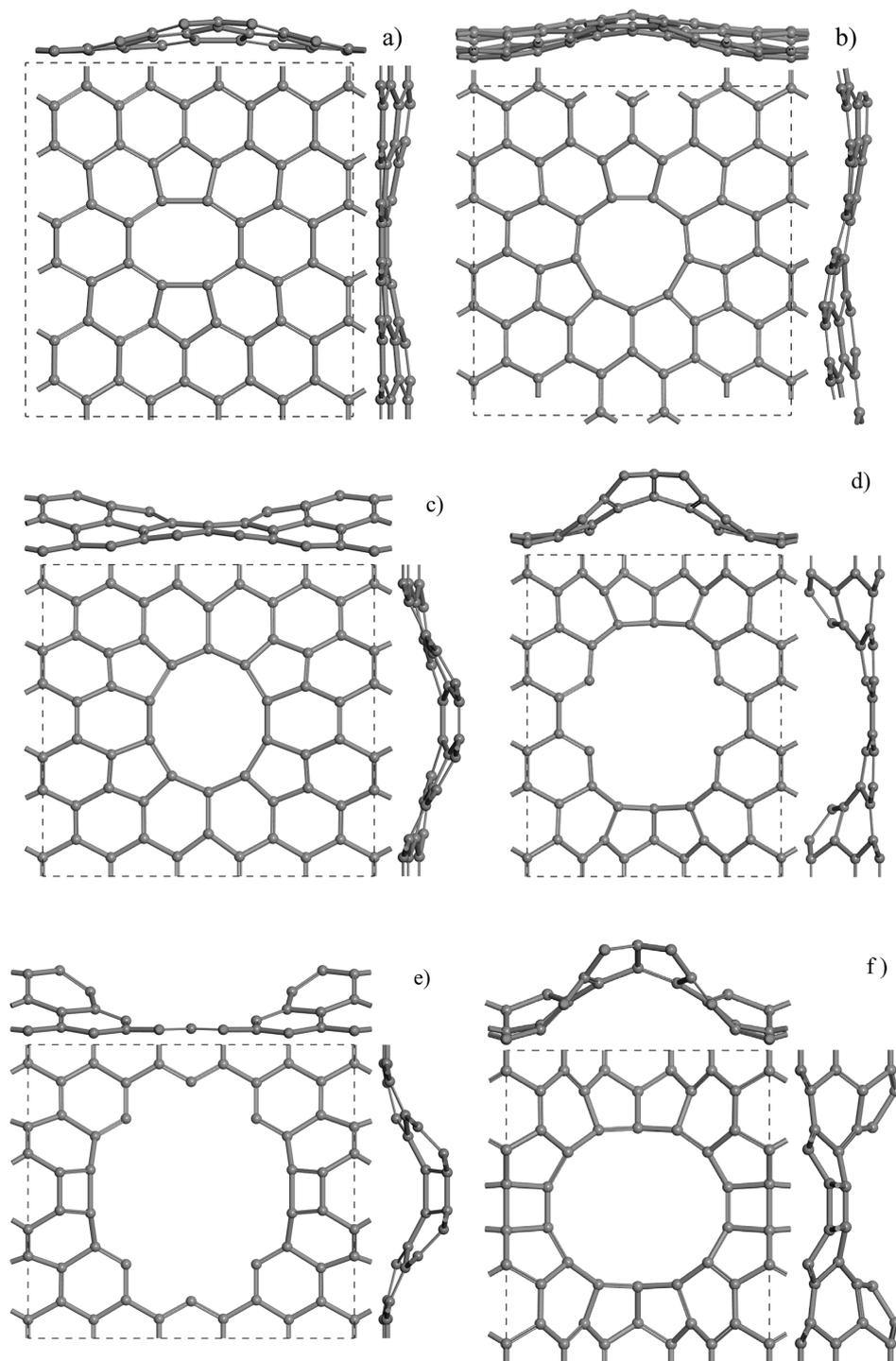


Рис. 1. Графеновая плоскость с дефектами типа вакансии в виде кластеров: а) двухвакансионный, б) четырехвакансионный, в) шестивакансионный, д) 14-вакансионный, е) 16-вакансионный, ф) 18-вакансионный кластеры. Показаны три проекции

Результаты и обсуждения. Графеновая плоскость с дефектом типа вакансии, состоящим из одиночной вакансии, имеет атом с двумя связями. Остальные атомы имеют три связи. Так как понижается среднее число связей на один атом в такой структуре, то понижается и удельная энергия связи графеновой плоскости с дефектом типа вакансии относительно идеальной графеновой плоскости. Поэтому энергетически более выгодная конфигурация, когда одиночные вакансии сливаются в вакансионный кластер. На рис. 1 показаны фрагменты графеновой плоскости с дефектом в виде

вакансионных кластеров. Изображенные на рис. 1 структуры были получены следующим образом: из фрагмента графеновой плоскости, состоящей из 60 атомов, удалялись несколько ближайших друг к другу атомов углерода (2, 4, 6, 14, 16 и 18). Этот фрагмент становился элементарной ячейкой периодической двумерной бесконечной плоскости. После чего проводилась оптимизация положения всех атомов углерода с целью нахождения минимальной энергии. Оптимизация проводилась путем численных расчетов на основе ТФП. На рисунке показаны три проекции для каждой структуры. Из рис. 1

Значения средней удельной энергии связи E^{cb} исследуемых структур в зависимости от числа вакансий, объединенных в кластер

Число вакансий	1	2	4	6	14	16	18
E^{cb} (eV)	9,319	9,326	9,268	9,180	8,881	8,731	8,870

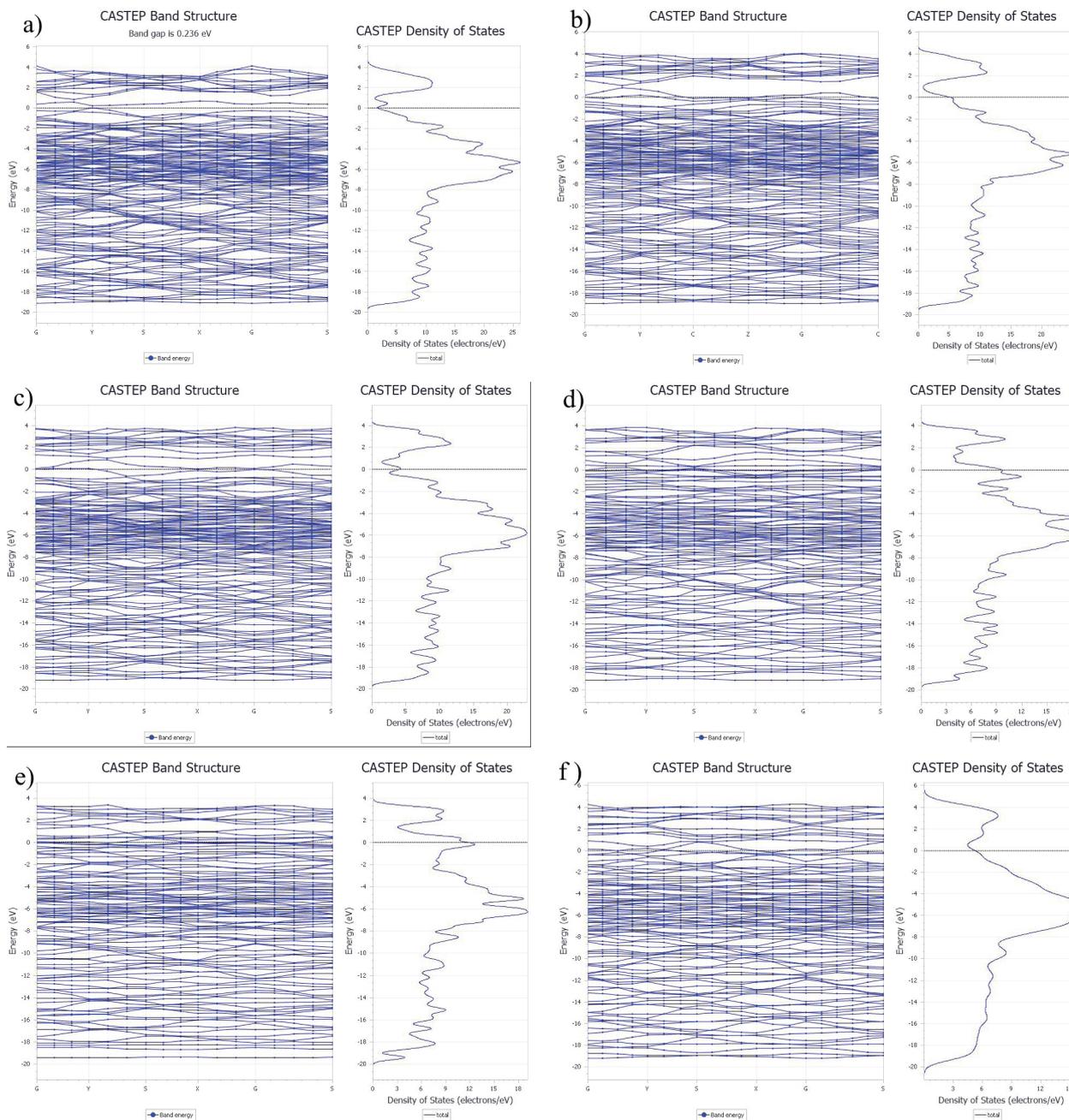


Рис. 2. Зонная электронная структура и плотность электронных состояний для графеновой плоскости с дефектами типа вакансии в виде кластеров: а) двухвакансионный, б) четырехвакансионный, в) шестивакансионный, д) 14-вакансионный, е) 16-вакансионный, ф) 18-вакансионный кластеры. Показаны три проекции

видно, что дефекты в виде вакансионных кластеров приводят к корrugации графеновой плоскости. Корrugация имеет волнообразную форму. Чем больше вакансионный кластер, тем больше амплитуда корrugации. Из рисунка видно, что в результате оптимизации геометрии структуры атомы углерода графеновой плоскости стремятся занять положения,

при которых максимальное число атомов имеет три связи. Для 2-, 4-, 6-, и 18-вакансионных кластеров (рис. 1а–с, ф соответственно) все атомы углерода имеют три связи. Для 14- и 16-вакансионных кластеров (рис. 1д и 1е соответственно) невозможно перегруппировать атомы так, чтобы все атомы углерода имели три связи. Поэтому в этих структурах часть

атомов имеет две связи, что приводит к уменьшению удельной энергии связи. В дальнейшем атомы с двумя связями будем называть атомами с оборванной связью. Заметим, что все структуры имеют конфигурацию атомов углерода в виде пятиугольников, с увеличением вакансионного кластера появляются конфигурации атомов углерода в виде четырехугольников (рис. 1e, f). Максимальная удельная энергия связи для двумерной углеродной структуры у идеальной графеновой плоскости, которая состоит из правильных шестиугольников. Следовательно, наличие в оптимизированной структуре графеновой плоскости с вакансионным кластером неравносторонних шестиугольников, пятиугольников и четырехугольников свидетельствует об уменьшении удельной энергии связи структуры. Следовательно, при оптимизации геометрии структуры имеются два конкурирующих механизма: минимизация оборванных связей и минимизация деформации идеальной структуры графеновой плоскости. В табл. 1 приведены расчетные значения удельной энергии связи структур, изображенных на рис. 1, и, для сравнения, удельная энергия связи графеновой плоскости с одновакансионным дефектом с концентрацией один дефект на 60 атомов углерода. Удельная энергия связи рассчитывалась по формуле:

$$E^{cb} = \frac{(60 - n) \cdot E^c - E^{общ}}{60 - n} . \quad (1)$$

Здесь $E^{общ}$ — общая энергия элементарной ячейки соответствующей структуры, E^c — энергия атома углерода в вакууме, n — число вакансий, из которых состоит кластер, $(60 - n)$ — число атомов углерода в элементарной ячейке структуры.

Из табл. 1 видно, что удельная энергия связи у структуры с двухвакансионным кластером больше, чем удельная энергия связи у структуры с одновакансионным дефектом. Следовательно, графеновая плоскость с дефектом в виде одиночной вакансии метастабильна. При увеличении кластера до 16 вакансий происходит монотонное уменьшение удельной энергии связи. Однако у структуры с 18-вакансионным кластером удельная энергия связи больше, чем удельная энергия связи 16-вакансионного кластера. Этот рост удельной энергии связи связан с тем, как видно из рис. 1e и 1f, что у структуры с 16-вакансионным кластером шесть оборванных связей, а у структуры с 18-вакансионным кластером оборванных связей нет. Из вышеизложенного следует, что наиболее стабильная конфигурация графеновой плоскости с дефектом типа вакансия — это графеновая плоскость с двухвакансионным кластером. Однако при повышении концентрации вакансий будут энергетически выгодны структуры с кластером с большим числом вакансий. Этот эффект связан с тем, что объединение вакансий в кластер большего размера ведет к большому расстоянию между кластерами. Чем удаленнее от кластера находятся атомы углерода, тем менее деформирована структура графеновой плоскости, и, следовательно, возможен рост удельной энергии связи. Поэтому для каждой концентрации дефектов типа вакансия надо проводить расчет, чтобы определить наиболее стабильную конфигурацию структуры. Однако заранее можно утверждать, что структуры с одновакансионным дефектом и с 16-вакансионным кластером метастабильны.

На рис. 2 изображены зонные электронные структуры и плотности электронных состояний гра-

феновой плоскости с дефектами, изображенными на рис. 1. Как видно из рис. 2, запрещенная зона формируется только для дефекта в виде двухвакансионного кластера. Плотности электронных состояний для структур с двухвакансионным кластером и с четырехвакансионным кластером имеют схожий характер, за исключением области около поверхности Ферми. Для структуры с двухвакансионным кластером (рис. 2a) на поверхности Ферми минимум плотности электронных состояний. А для структуры с четырехвакансионным кластером (рис. 2b) локальный максимум плотности электронных состояний и составляет около 5 электрон/еВ. Приблизительно такая же плотность электронных состояний у структуры с шестивакансионным кластером (рис. 2c). Следовательно, у этих структур приблизительно одинаковая плотность свободных электронов. Плотность электронных состояний у структуры с 14-вакансионным кластером (рис. 2c) составляет около 9 электрон/еВ. Это значительно больше, чем у вышерассмотренных структур, и объясняется наличием четырех оборванных связей (рис. 1c). Плотность электронных состояний у структуры с 16-вакансионным кластером (рис. 2d) составляет около 12 электрон/еВ. Это увеличение плотности электронных состояний также вызвано увеличением оборванных связей (6 оборванных связей, рис. 1d). Плотность электронных состояний у структуры с 18-вакансионным кластером (рис. 2f) составляет около 6 электрон/еВ. В этой структуре нет оборванных связей (рис. 1f), и поэтому плотность электронных состояний меньше, чем у структур с 14- и 16-вакансионными кластерами, но, вследствие больших деформаций, плотность электронных состояний больше, чем у структур с 2-, 4- и 6-вакансионными кластерами.

Выводы. Дефекты в виде вакансионных кластеров приводят к корrugации графеновой плоскости. Корrugация имеет волнообразную форму. Чем больше вакансионный кластер, тем больше амплитуда корrugации. Дефекты типа вакансия в графеновой плоскости объединяются в кластеры без оборванных связей. При низкой концентрации вакансий наиболее стабильна графеновая плоскость с двухвакансионными кластерами. При повышении концентрации вакансий будет увеличиваться размер кластера. В электронной зонной структуре графеновой плоскости с двухвакансионным кластером формируется запрещенная зона.

Плотность электронных состояний на поверхности Ферми графеновой плоскости с дефектами типа вакансия растет с увеличением кластера. Дополнительно плотность электронных состояний растет на поверхности Ферми с появлением оборванных связей.

Благодарности

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).

Библиографический список

1. Дьячкова Т. П., Ткачев А. Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М.: Издат. дом Спектр, 2013. 152 с. ISBN 978-5-4442-0050-6.

2. Wei-De Z., Wen-Hui Z. Carbon Nanotubes as Active Components for Gas // *Journal of Sensors*. 2009. P. 1–16. 160698. DOI: 10.1155/2009/160698.
3. 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.
4. Bai J., Zhong X., Jiang S. [et al.]. Graphene nanomesh // *Nature Nanotech.* 2010. Vol. 5. P. 190–194. DOI: 10.1038/nnano.2010.8.
5. 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.
6. Скрипник Ю. В., Локтев В. М. Электронные свойства графена с точечными дефектами // *Фізика низьких температур*. 2018. Т. 44, № 11. С. 1417–1455.
7. Ананьева Ю. Е., Елисеева Н. С., Краснов П. О. [и др.]. Теоретическое исследование зависимости миграции одиночной вакансии в графене от деформации // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия*. 2010. Т. 3, № 3. С. 305–310.
8. Давыдов С. Ю. Вакансии в эпитаксиальном графене // *Физика и техника полупроводников*. 2015. Т. 49, № 8. С. 1095–1103.
9. Wallace P. R. The band theory of graphite // *Physical Review*. 1947. Vol. 71 (9). P. 622–624. DOI: 10.1103/PhysRev.71.622.
10. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
11. 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. 136406. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.136406.

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

AuthorID (РИНЦ): 32742

AuthorID (SCOPUS): 7005883151

Адрес для переписки: vikansach@gmail.com

Для цитирования

Сачков В. А. Объединение дефектов типа вакансии в графеновой плоскости в кластеры и влияние вакансионных кластеров на морфологию и электронные свойства структуры // *Омский научный вестник*. 2020. № 5 (173). С. 114–118. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-173-114-118.

Статья поступила в редакцию 08.09.2020 г.

© В. А. Сачков