

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА В КАЧЕСТВЕ ДЕФЕКТОВ ПРИМЕСНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ БИНАРНОГО ГРАФЕНА

Работа посвящена изучению влияния кислорода в качестве дефекта примесного замещения в однослойном и двухслойном графеновых плоскостях на электронные свойства этих структур. Произведено исследование вандерваальсова взаимодействия на электронные свойства спаренных графеновых плоскостей типа замещения на примесный атом кислорода. Произведены расчеты «ab initio» электронной зонной структуры исследуемых объектов. Полученные результаты применимы для анализа зонной структуры многослойных углеродных трубок, содержащих дефекты.

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

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 ширины, равной длине окружности соответствующей нанотрубки. Следовательно, в первом приближении электронные свойства углеродных нанотрубок 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. 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 наноустройств, наполнителей композитных 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. В последнее время широко изучаются материалы, полученные путем окисления графена, двухслойного графена и углеродных нанотрубок [6–8]. Большое внимание уделяется изучению двухслойного графена и структур на его основе. В частности, структура с рядами наноразмерных дырок в графеновых плоскостях перспективны для сенсорики и фильтрации больших молекул, а также для наноэлектронных устройств [9–11]. Статья посвящена изучению влияния дефекта в виде замещенного атома углерода атомом кислорода в графеновой плоскости, в двухслойной графеновой плоскости на электронные свойства этих модернизированных графеновых плоскостей. А также изучению влияния сил Ван-дер-Ваальса на электронную зонную структуру двухслойной графеновой плоскости с описанным дефектом.

Расчеты. Оптимизация геометрических данных структуры с целью минимизации плотности энергии и расчет зонной структуры проводились методом плоских волн в рамках обобщенного градиентного приближения (generalizedgradientapproximation, GGA) теории функционала плотности (densityfunctionaltheory, DFT), который является одним из наиболее часто используемых для расчетов методом «ab initio». В качестве функционала электронной плотности использовался функционал Perdew, Burke, Ernzerhof, адаптированный для твердых тел (PBE forsolids) [12, 13]. Двухмерность структуры моделировалась увеличением периода решетки в направлении перпендикулярном плоскости структуры до 20 Å. Для каждой оптимизированной

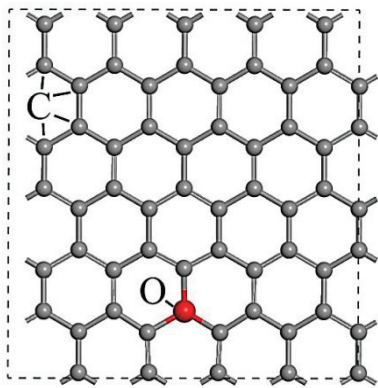


Рис. 1. Фрагмент модернизированной структуры графеновой плоскости, в которой каждый 60-й атом углерода заменен на кислород

структуры производился расчет зонной электронной структуры вдоль высокосимметричных направлений и плотности электронных состояний (ПЭС).

Результаты и обсуждения. Если заместить атомы углерода в графеновой плоскости атомами кислорода при низкой концентрации, то возмущение, вызванное этим замещением, слишком мало, чтобы произвести кардинальную перестройку структуры. И кислород вынужден образовать 3 химические связи. Кислород, как правило, в химических соединениях образует 2 ковалентные связи. Однако в некоторых соединениях, например, в монооксиде углерода, кислорода образуют тройную связь. На рис. 1 показан фрагмент графеновой плоскости, в которой каждый 60-й атом углерода замещен кислородом с образованием тройной связи. Расчеты по оптимизации структуры показали, что такая конфигурация является энергетически более выгодной, чем альтернативные варианты с дефектом типа вакансии, в которых атом кислорода образует две одинарные связи или одну двойную. На рис. 2

приведена зонная электронная структура вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна и плотность электронных состояний этой структуры.

По результатам расчетов, в такой структуре, как видно из рис. 2, формируется запрещенная зона с шириной 0,25 эВ. Минимальное значение энергии зоны проводимости и максимальное значение энергии валентной зоны имеют в разных точках зоны Бриллюэна. Это характеризует структуру как непрямозонный полупроводник. Следует отметить, что путем изменения концентрации дефектов можно регулировать размеры зоны Бриллюэна, и, следовательно, должны быть такие значения концентраций, при которых минимум валентной зоны будет над максимумом зоны проводимости. Следовательно, модернизированная структура будет принимать свойства прямозонного или непрямозонного полупроводника в зависимости от концентрации дефектов. Зона проводимости имеет высокую степень пологости в точке максимального значения. Следовательно, обратная эффективная масса и подвижность свободных электронов в такой структуре имеют предельно малые значения. Для валентной зоны в точке минимума зависимость от волнового вектора выражена в значительно большей степени. Следовательно, обратная эффективная масса и подвижность дырок в такой структуре значительно больше подвижности свободных электронов, следовательно, проводимость таких материалов будет определять концентрация дырок и другие свойства дырок.

Двухслойный графен — двумерная 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 слоев осуществляется посредством вандерваальсова взаимо-

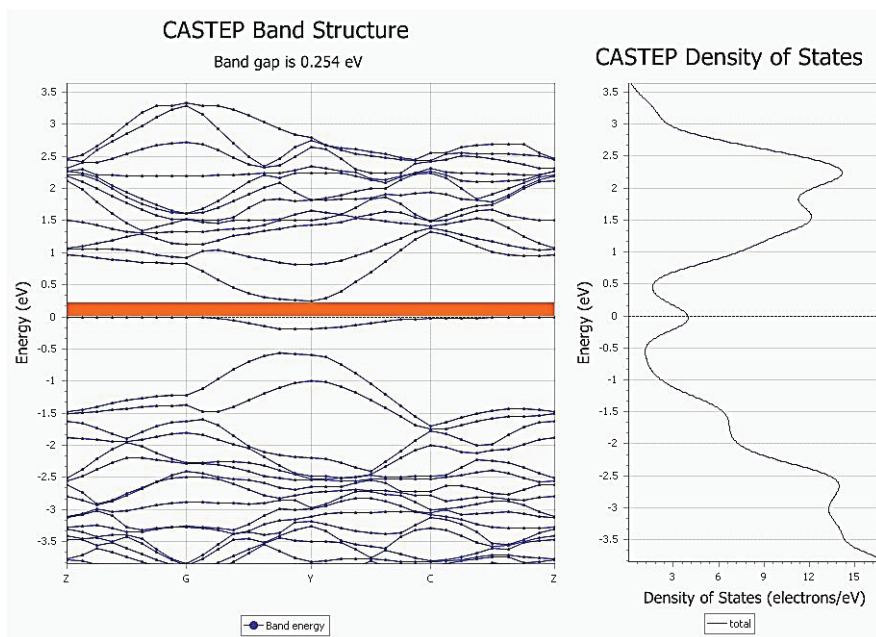


Рис. 2. Зонная структура вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна (запрещенная зона выделена серым цветом) и плотность электронных состояний этой структуры модернизированной структуры графеновой плоскости, в которой каждый 60-й атом углерода заменен на кислород (рис. 1)

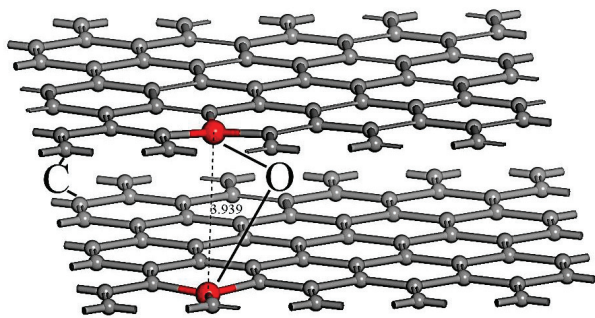


Рис. 3. Фрагмент модернизированной структуры двухслойного графена (А-В), в каждом слое один из 60 атомов углерода заменен на кислород. Атомы кислорода находятся друг над другом

действия. В работе [14] проведен анализ влияния вандерваальсова взаимодействия на электронную зонную структуру в двухслойном графене. Рассмотрим влияние вандерваальсова взаимодействия на электронную зонную структуру в двухслойном графене с дефектом, описанным выше (рис. 1).

На рис. 3 приведена структура двухслойного графена (А-В), в которой в каждом из слоев друг над другом атом углерода замещен атомом кислорода. Слой В получается из слоя А поворотом на 60 градусов вокруг атома кислорода. Следует отметить, что двухслойная структура имеет пониженную симметрию относительно однослойной структуры, так как для двухслойной структуры отсутствует элемент плоскостного отражения. Поэтому эти две структуры формально имеют разные зоны Бриллюэна, но качественно на сравнительном анализе это не отражается. После оптимизации этой структуры расстояние между атомами кислорода составило 3,939 Å, которое должно быть близко к межслоевому расстоянию в графите 3,4 Å [15]. Следовательно, внедрение атомов кислорода в двухслойный графен приводит к увеличению межплоскостного

расстояния. Этот эффект будет так же проявляться в многослойных углеродных нанотрубках. На рис. 4 приведена зонная структура вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна и плотность электронных состояний этой структуры.

Как видно из сравнения рис. 2 и 4, вандерваальсово взаимодействие оказывает слабое влияние на электронную зонную структуру. Двухслойная графеновая плоскость с дефектом замещения атомов углерода на атом кислорода, как и в однослойном случае, является непрямозонным полупроводником. Дырки имеют большую подвижность, чем свободные электроны. Следовательно, проводимость будет определять концентрация дырок. В первом приближении вандерваальсово взаимодействие проявляется в том, что все энергетические зоны электронной структуры двухслойного материала спарены. Каждой спаренной энергетической зоны электронной структуры двухслойного материала соответствует энергетическая зона электронной структуры однослойного материала. Но, вследствие раздвоения энергетических зон в электронной структуре двухслойного материала, происходит уменьшение ширины запрещенной зоны до 0,22eV. В плотности электронных состояний для спаренных слоев происходит уширение пиков и, как следствие, часть пиков поглощается.

Для того, чтобы оценить стабильность изучаемых структур, для этих структур был произведен расчет удельной энергии связи. Удельная энергия связи E^{cb} вычислялась по следующей формуле:

$$E^{cb} = \frac{\sum_{i=1}^n E_i^0 - E^{общ}}{n}. \quad (1)$$

Здесь $E^{общ}$ — общая энергия элементарной ячейки, состоящей из n атомов, $i=1, \dots, n$ — номер атома в ячейке, E_i^0 — энергия одиночного i -го атома, изолированного в вакууме. Чем выше удельная энергия связи, тем устойчивее структура и выше стабильность. Удельная энергия связи графеновой плоскости $E^{cb}(Gr) = 9,46$ eV. В табл. 1 приведены ре-

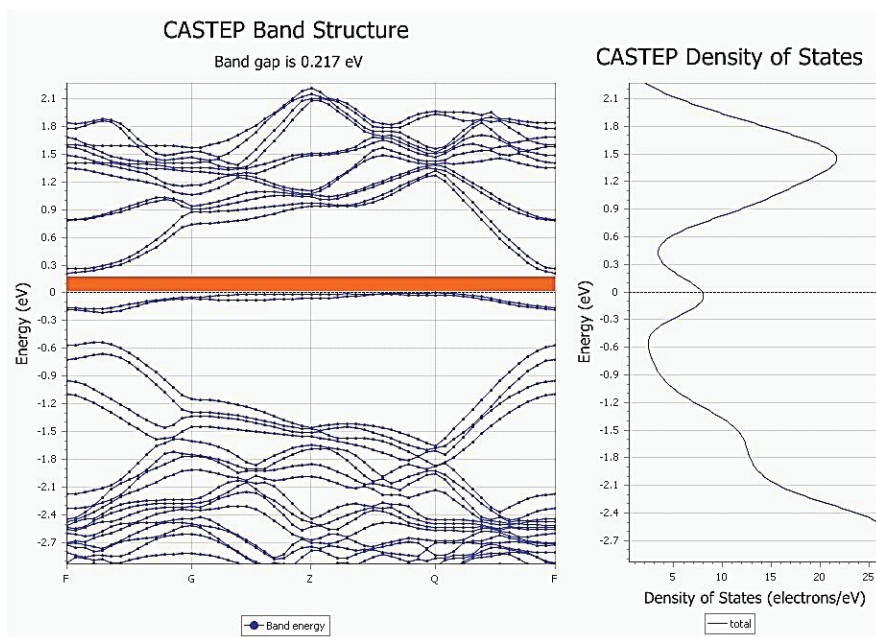


Рис. 4. Зонная структура вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна (запрещенная зона выделена серым цветом) и плотность электронных состояний модернизированной структуры двухслойного графена (А-В), в каждом слое один из 60 атомов углерода заменен на кислород (рис. 3)

Значения средней удельной энергии связи E^* и ширины запрещенной зоны E_g для однослойной и двухслойной графеновых плоскостей с примесным атомом замещения

Число слоев	1	2
Концентрация атомов кислорода (10^{14} см $^{-2}$)	8,2	8,2
Удельная энергия связи (еВ)	9,668	9,671
Ширина запрещенной зоны(еВ)	0,254	0,217

ультаты расчетов средней удельной энергии связи и ширины запрещенной зоны структур в зависимости от числа слоев. Как видно из табл. 1, замещение атома углерода атомом кислорода повышает удельную энергию связи. Следовательно, и однослойная, и двухслойная графеновые плоскости с дефектом замещения на примесный атом кислорода являются структурами более устойчивыми, чем идеальная графеновая плоскость. Удельная энергия связи в графеновой плоскости имеет очень высокое значение, примерно на 25 % больше в диоксиде углерода. В модифицированной графеновой плоскости путем замещения атома углерода атомом кислорода приводит к ещё большему увеличению удельной энергии связи. Это характеризует модифицированную графеновую плоскость как структуру с предельно высокой стабильностью. Это качество значительно расширяет область практического применения. Результаты, полученные для бинарной графеновой плоскости, применимы для многослойных углеродных нанотрубок с диаметром более 10 Е.

Заключение. Исследование влияния кислорода в качестве дефекта примесного замещения в однослойном и двухслойном графеновых плоскостях на электронные свойства этих структур, на основе расчетов «ab initio» показало:

— однослойная и двухслойная графеновые плоскости с дефектом замещения на примесный атом кислорода с концентрацией дефектов около 1 % относительно атомов углерода являются непрямозонными полупроводниками;

— дефекты замещения на примесный атом кислорода с низкой концентрацией дефектов в графеновой плоскости делают полученную модернизированную структуру более энергетически выгодной, чем идеальная графеновая плоскость;

— взаимодействие графеновых плоскостей приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и уширению пиков плотности электронных состояний;

— дефект примесного замещения в двухслойной графеновой плоскости приводит к увеличению межплоскостного взаимодействия.

Благодарности

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013 – 2020 гг. по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

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. DOI: 10.1038/nnano.2010.8.

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. Rabchinskii M. K., Shnitov V. V., Ryzhkov S. A. [et al.]. Graphene oxide conversion into controllably carboxylated graphene layers via photoreduction process in the inert atmosphere // Fullerenes nanotubes and carbon nanostructures. 2020. Vol. 28, no 3. P. 221 – 225. DOI: 10.1080/1536383x.2019.1686625.

7. Tolosana-Moranchel A., Faraldos M., Bahamonde A. [et al.]. TiO $_2$ -reduced graphene oxide nanocomposites: microsecond charge carrier kinetics // Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry. 2020. Vol. 386. 11 p. 112112. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2019.112112.

8. Бабаев А. А., Зобов М. Е., Корнилов Д. Ю. [и др.]. Температурная зависимость электрического сопротивления оксида графена // Теплофизика высоких температур. 2019. Т. 57, № 7. С. 221 – 225. DOI: 10.1134/S0040364419020017.

9. Oswald W., Wu Z. Energy gaps in graphenenanomeses // Physical ReviewB. 2012. Vol. 85. P. 115431-1 – 115431-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.115431.

10. Chernozatonskii L. A., Kvashnin D. G., Kvashnina O. P. [et al.]. 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.

11. 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.

12. 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.

13. 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.

14. 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.

15. 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), главный научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.
AuthorID (РИНЦ): 21134
SPIN-код: 5542-5407

ResearcherID: H-5863-2016

AuthorID (SCOPUS): 7006396218

Адрес для переписки: bolotov@obisp.oscsbras.ru

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

Болотов В. В., Сачков В. А. Влияние кислорода в качестве дефектов примесного замещения на электронную структуру бинарного графена // Омский научный вестник. 2020. № 4 (172). С. 42 – 46. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-172-42-46.

Статья поступила в редакцию 15.06.2020 г.

© В. В. Болотов, В. А. Сачков