

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ ТИПА ВАКАНСИЯ С КИСЛОРОДОМ И АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ГРАФЕНОВОЙ ПЛОСКОСТИ

Работа посвящена изучению влияния на электронные свойства графеновой плоскости дефектов типа вакансии с присоединенным атомом кислорода адсорбированным кислородом, в зависимости от концентрации дефектов. Произведены численные расчеты методом «ab initio» для графеновой плоскости с дефектами зонной электронной структуры. Произведен анализ зависимости основных параметров зонной электронной структуры: ширины запрещенной зоны и подвижности свободных носителей зарядов в зависимости от концентрации и типа дефекта. Исследованы условия формирования запрещенной зоны в зонной структуре. Полученные результаты применимы для анализа зонной структуры одностенных углеродных трубок, содержащих дефекты.

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 наноустройств, 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 (МУНТ) 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 графен дефектов типа вакансии приводит к появлению свободных электронных связей, которые при первой возможности образуют связь с широким рядом химических элементов. Одним из элементов является кислород. В последнее время широко изучаются оксиды графена [6–8]. Графен 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 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) [10, 11]. Двухмерность структуры моделировалась увеличением периода решетки в направлении перпендикулярном плоскости структуры до 20 Å.

Результаты и обсуждения. В зонной электронной структуре идеального графена нет запре-

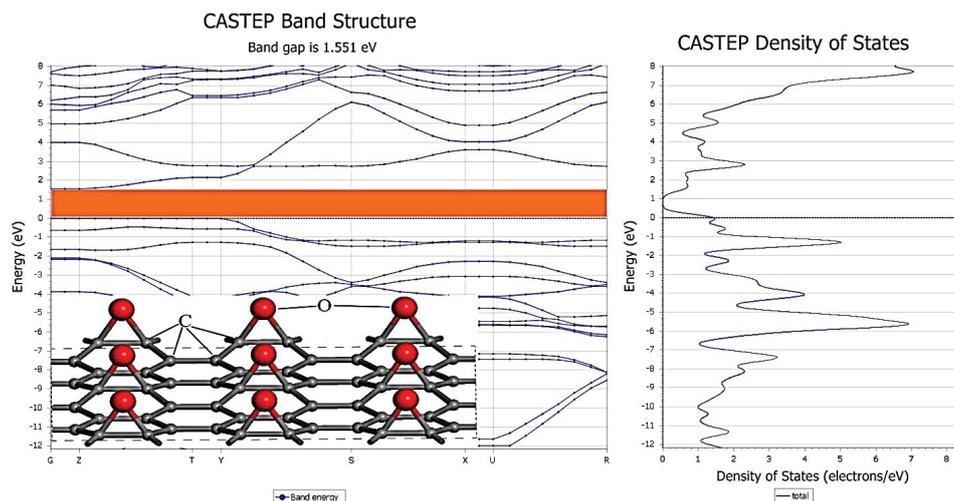


Рис. 1. Фрагмент графеновой плоскости с кислородом на поверхности (слева, внизу) концентрация 1 атом кислорода на 8 атомов углерода и зонная структура вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна (запрещенная зона выделена серым цветом) и плотность электронных состояний этой структуры

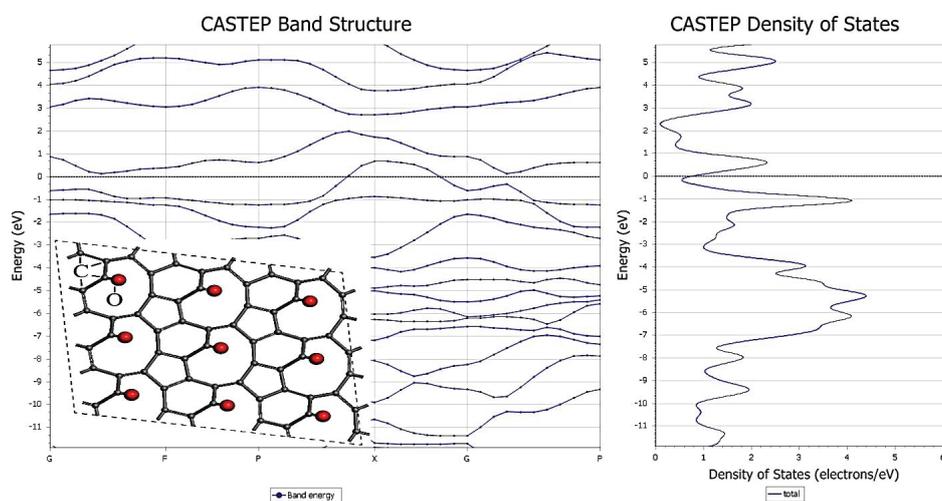


Рис. 2. Фрагмент графеновой плоскости с дефектом типа вакансии и кислородом (слева, внизу), зонная структура вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна и плотность электронных состояний этой структуры

щенной зоны. Параметры электронных свойств модернизированного, путем введения дефектов, графена при понижении концентрации дефектов, вследствие непрерывности физических свойств, должны асимптотически стремиться к параметрам электронных свойств идеального графена. Следовательно, при низкой концентрации дефектов ширина запрещенной зоны электронной структуры модернизированной графеновой плоскости будет неотличима от нулевой для любых видов дефектов. Поэтому для исследования влияния дефектов типа адсорбированный кислород и вакансии с атомом кислорода рассмотрим высокую концентрацию — 1 дефект на 8 атомов углерода графеновой плоскости и среднюю концентрацию 1 дефект на 60 атомов углерода графеновой плоскости.

На рис. 1 показан фрагмент графеновой плоскости с адсорбированным кислородом с концентрацией 1 атом кислорода на 8 атомов углерода и соответствующая 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. 1, формируется запрещенная зона с шириной 1,5 эВ. Минимальное значение энергии зоны проводимости и максимальное значение энергии валентной зоны имеют в центре зоны Бриллюэна (точка G). Это характеризует структуру как прямозонный полупроводник. Зона проводимости и валентная зона имеют высокую степень пологости в точке G. Следовательно, обратная эффективная масса и подвижность свободных электронов дырок в такой структуре имеют малые значения. Модернизированная структура, путем внедрения дефекта типа вакансии на каждый 8-й атом углерода, с атомом кислорода на каждую вакансию, на рис. 2.

Формально структура, изображенная на рис. 2, получается из структуры, изображенной на рис. 1, путем удаления из графеновой плоскости каждого восьмого атома углерода, имеющего связь с атомом кислорода. Как видно из рис. 2, дефекты типа вакансии с кислородом на месте высвободившейся связи приводит к появлению металлических свойств. На рис. 2 зона проводимости дважды переходит в валентную зону. Плотность электронных состо-

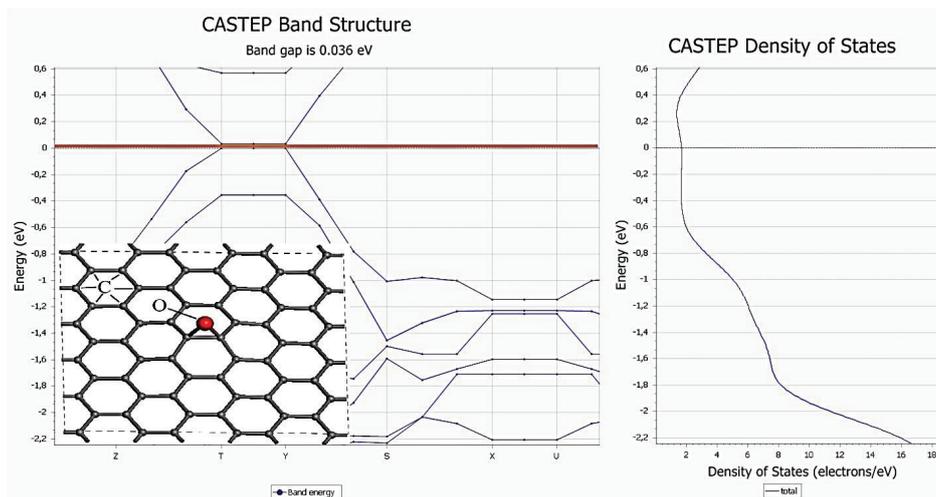


Рис. 3. Фрагмент графеновой плоскости с кислородом на поверхности (слева, внизу) концентрация 1 атом кислорода на 60 атомов углерода, зонная структура вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна (запрещенная зона выделена серым цветом) и плотность электронных состояний этой структуры

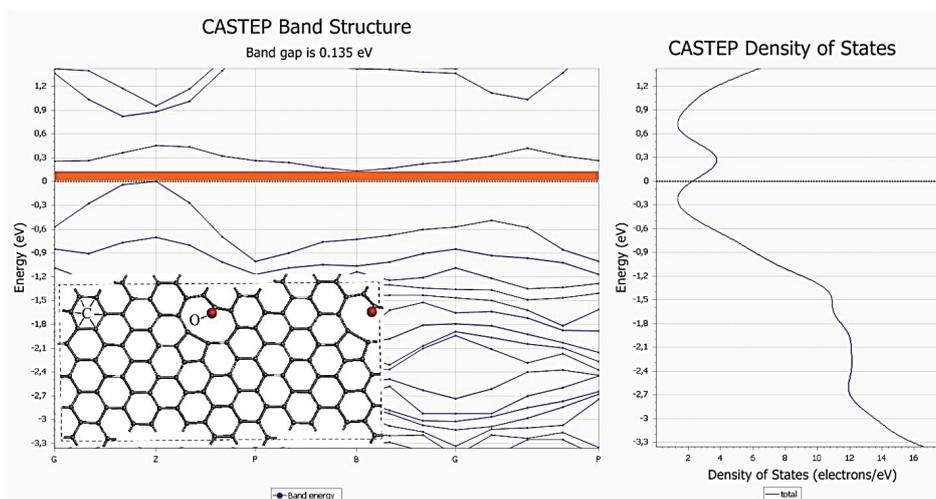


Рис. 4. Фрагмент графеновой плоскости с дефектом типа вакансии и кислородом (слева, внизу), зонная структура вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна (запрещенная зона выделена серым цветом) и плотность электронных состояний этой структуры

ний (рис. 2, справа) имеет локальный минимум на поверхности Ферми (область нулевых значений), что качественно указывает на относительно невысокие значения концентрации носителей зарядов. Из вышеизложенного следует, что для данной концентрации дефектов электронные свойства на поверхности Ферми определяет наличие вакансий. Наличие атомов адсорбированного кислорода кардинально меняет электронные свойства около поверхности Ферми графеновой плоскости без вакансий.

На рис. 3 показан фрагмент графеновой плоскости с кислородом на поверхности при концентрации 1 атом кислорода на 60 атомов углерода, зонная структура вдоль направлений высокой симметрии и плотность электронных состояний этой структуры. По результатам расчетов, в такой структуре, как видно из рис. 3, формируется запрещенная зона с шириной 0,036 эВ. Минимальное значение энергии зоны проводимости и максимальное значение энергии валентной зоны имеют в одной и той же точке зоны Бриллюэна (Z), что характеризует эту структуру как прямозонный узкозонный полу-

проводник. Понижение концентрации кислорода на поверхности приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Зависимость от волнового вектора энергии валентной зоны и зоны проводимости в точках экстремума вблизи поверхности Ферми выражена в значительно большей степени, чем для концентрации 1/8 (рис. 1). Следовательно, с понижением концентрации адсорбированного кислорода на графеновой плоскости уменьшается ширина запрещенной зоны, а подвижность свободных электронов и дырок увеличивается.

На рис. 4 показана модернизированная, путем внедрения дефекта типа вакансии на каждый 60-й атом углерода, с атомом кислорода на каждую вакансию, графеновая плоскость, зонная структура вдоль направлений высокой симметрии и плотность электронных состояний этой структуры.

По результатам расчетов, в такой структуре, как видно из рис. 4, формируется запрещенная зона с шириной 0,135 эВ. Как видно из рис. 4, минимум энергии валентной зоны и максимум энергии зоны проводимости находятся в разных точках зоны Бриллюэна, что характеризует структуру как не-

прямозонный полупроводник. Внедрение дефекта типа вакансии с кислородом при концентрации 1/60 приводит к формированию запрещенной зоны, со значительно большей шириной, чем в графеновой плоскости с адсорбированным кислородом при одинаковой концентрации дефектов. Из вышеизложенного можно сделать вывод, что наличие адсорбированного кислорода качественно на зону проводимости и валентную зону влияют одинаково. Графеновая плоскость с адсорбированным кислородом представляет прямозонный полупроводник с шириной, зависящей от концентрации адсорбированного кислорода. С понижением концентрации адсорбированного кислорода ширина запрещенной зоны асимптотически стремится к нулю. Наличие дефектов типа вакансии с атомом кислорода в графеновой плоскости принципиально по-разному влияют на зону проводимости и на валентную зону электронной структуры. Вследствие чего в зависимости от концентрации дефектов этого типа электронных свойства структуры могут иметь различный характер электронных свойств от непрямозонного полупроводника до проводника.

Выводы. Адсорбированный кислород на графеновой плоскости формирует запрещенную зону в электронной зонной структуре.

Графеновая плоскость с адсорбированным кислородом является прямозонным полупроводником.

С увеличением концентрации адсорбированного кислорода ширина запрещенной зоны растет, а подвижность свободных электронов и дырок уменьшается.

Наличие дефектов типа вакансии с атомом кислорода в графеновой плоскости принципиально по-разному влияют на зону проводимости и на валентную зону электронной структуры.

Графеновая плоскость с дефектами типа вакансии с атомом кислорода, в зависимости от концентрации дефектов, может быть непрямозонным полупроводником или проводником.

Заключение. В работе проведен анализ влияния дефектов двух типов на графен в зависимости от концентрации и типа дефекта. Показано, что уже при концентрации дефектов около 1% относительно числа атомов углерода графеновой плоскости электронная структура претерпевает качественные изменения. Адсорбированный кислород и дефекты типа вакансии с атомом кислорода принципиально по-разному влияют на электронные свойства графеновой плоскости. Показано, что путем введения дефектов, в зависимости от типа дефекта и концентрации, можно синтезировать прямозонный или непрямозонный полупроводник.

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. Zhang Wei-De, Zhang Wen-Hui. 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.]. Graphenenanomech // *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. 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.]. TiO₂-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. 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. Влияние дефектов типа вакансии с кислородом и адсорбированного кислорода на электронную структуру графеновой плоскости // *Омский научный вестник*. 2020. № 4 (172). С. 98 – 101. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-172-98-101.

Статья поступила в редакцию 15.06.2020 г.

© В. А. Сачков