

УДК 538.915

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИНИРОВАННЫХ ПО КРАЯМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОЛОС

А. В. Осадчий<sup>1,2</sup>, Е. Д. Образцова<sup>1,2</sup>, В. В. Савин<sup>3</sup>, Ю. П. Свирко<sup>4</sup>

*В данной работе представлены результаты моделирования из первых принципов терминированных по краям углеродных нанополос (УН). Расчеты были выполнены с использованием теории функционала электронной плотности с разложением электронных волновых функций на плоские волны в программном пакете Quantum Espresso [1]. Проводились исследования влияния различного вида терминирования края на зонную структуру нанополос графена. Полученные данные показали, что терминирование водородом и фтором оказывает очень слабое влияние на структуру. Терминирование серой или бромом приводит к изменению проводимости с полупроводниковой на металлическую. Причиной изменения вида проводимости является появление электронной дисперсионной кривой, пересекающей запрещенную зону нанополосы. В то же время, дисперсионные зависимости полос с расположенными на краях чередующимися атомами хлора и водорода такое изменение не демонстрируют, и данной кривой не наблюдается. Анализируются причины наблюдаемых эффектов.*

**Ключевые слова:** углерод, нанополосы, зонная структура, моделирование.

*Введение.* В последнее время углеродные нанополосы снова стали привлекать внимание исследователей. Нанополосы представляют собой полосу шириной до 20 нм, вырезанную из графенового листа. Основной причиной интереса является синтез угле-

<sup>1</sup> ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: aosadchy@kapella.gpi.ru.

<sup>2</sup> НИЯУ МИФИ, 115409 Россия, Москва, Каширское шоссе, 31.

<sup>3</sup> Балтийский федеральный университет им. Э. Канта, 236041 Россия, Калининград, ул. Невского, 14; e-mail: vvsavin@kantiana.ru.

<sup>4</sup> Университет Восточной Финляндии, 80101 Финляндия, Йюэнсуу, ул. Юлиопистокату, 2.

родных нанополос, помещенных в одностенные углеродные нанотрубки [2, 3]. Углеродные нанотрубки являются материалом с уникальными электронными и оптическими свойствами, но в то же время могут служить в качестве контейнеров для создания новых (часто не существующих в свободном состоянии) материалов. Одним из наиболее интересных видов подобных материалов являются углеродные нанополосы. Диаметр одностенных углеродных нанотрубок варьируется в диапазоне от 0.4 до 3 нм [4]. Это приводит к возможности синтезировать нанополосы, помещенные в одностенные углеродные нанотрубки различной ширины [2, 3]. Опубликованные теоретические результаты [5] показывают, что зонная структура нанополос, помещенных в нанотрубки, практически не зависит от структуры изолированных нанополос. В то же время необходимо отметить, что, в отличие от углеродных нанотрубок, нанополосы имеют на краю свободные связи, которые в большинстве опубликованных теоретических работ терминируются атомами водорода. Однако, в условиях реального синтеза образцов, данные связи могут быть терминированными различными атомами и функциональными группами, что может значительно влиять на свойства исследуемого материала. В данной работе исследуются закономерности изменения зонной структуры нанополос графена, терминированных различными атомами и функциональными группами, и анализируются причины наблюдаемых эффектов.

*Методы.* Компьютерное моделирование нанополос графена, пассивированных различными атомами и функциональными группами, проводилось с использованием метода функционала электронной плотности. Электронные волновые функции разлагались в базисе плоских волн. Для минимизации размерности базиса использовался метод псевдопотенциала. Проведенные исследования показали, что наилучшие результаты по зонной структуре, равновесным параметрам ячейки и расстояниям между атомами достигаются с использованием ультрамягкого псевдопотенциала. Энергия обрезки базиса была равна 80 Ry. Для определения равновесной кристаллической геометрии использовался алгоритм BFGS. Оптимизация геометрии производилась в два шага. В первом проводилась оптимизация положений ионов до предела, когда межатомные силы не становились менее  $10^{-4}$  Ry/a.u. Второй этап – оптимизация параметров ячейки до достижения давления менее 0.5 Кбар.

В качестве программного обеспечения, реализующего описанные методы, использовался пакет Quantum Espresso, разработанный в научном центре Демокритос (Италия) [1].

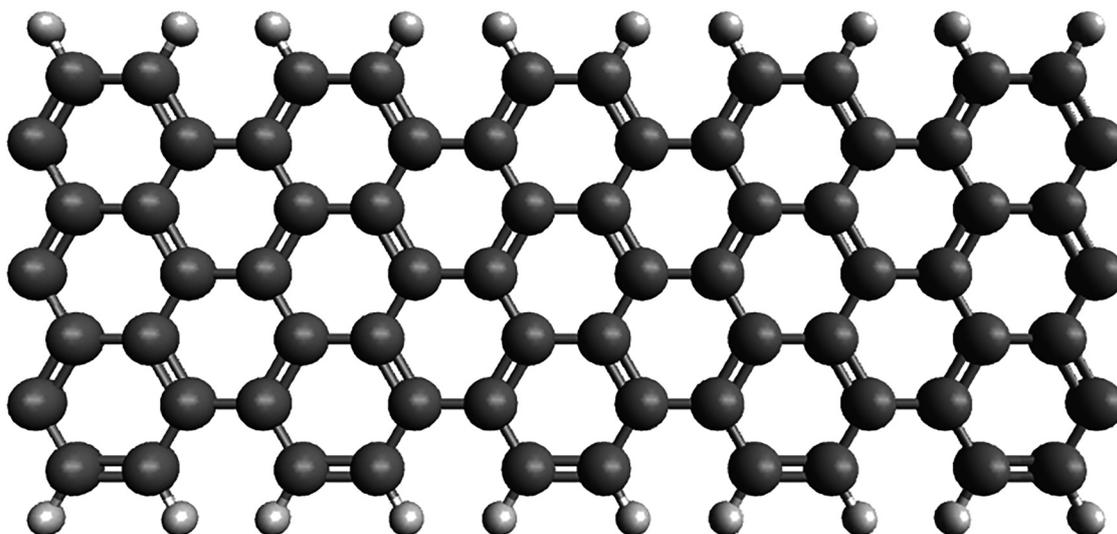


Рис. 1: Схематическое изображение терминированной водородом нанополосы типа 7-AGNR. Светлые шарики – атомы водорода.

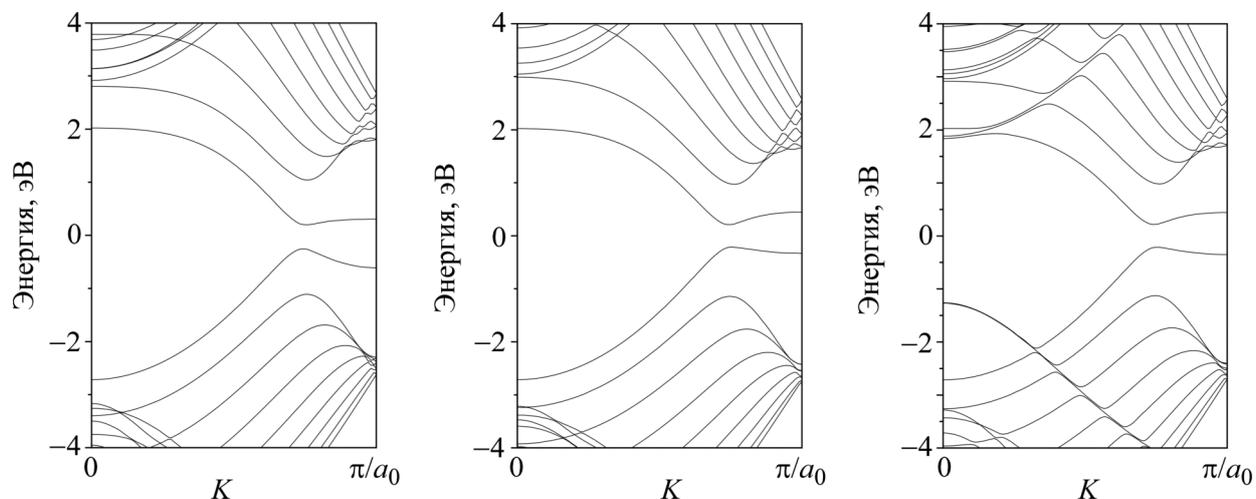


Рис. 2: Электронные дисперсионные зависимости терминированных водородом (слева), фтором (центр) и –ОН группой (справа) углеродной нанополосы типа 18-ZGNR.

*Результаты и обсуждения.* В работе было проведено моделирование зонной структуры нанополос графена с терминированными различными атомами и функциональными группами краями (рис. 1). Как было опубликовано ранее [6], моделирование с использованием модели сильной связи показывает, что нанополосы с краем типа зигзаг

(ZGNR) должны демонстрировать металлический тип проводимости, а нанополосы с краем типа кресло (AGNR) должны демонстрировать полупроводниковый тип проводимости. В то же время, в более поздних работах, с использованием метода, основанного на теории функционала электронной плотности [7, 8], показано, что у ZNGR, в результате необычного антиферромагнитного взаимодействия между магнитными моментами атомов углерода на противоположных краях нанополосы, открывается запрещенная зона.

Пример дисперсионных зависимостей для нанополосы типа зигзаг, терминированной водородом, приведен на рис. 2(a). Рис. 2(b) и 2(c) демонстрируют результаты, соответствующие моделированию нанополос, терминированных фтором и функциональной группой  $-OH$ . Можно заметить, что, как и показано в [7, 8], в нанополосах открывается запрещенная зона. В то же время видно, что принципиальной разницы в электронной структуре нанополос, терминированных данными атомами и функциональными группами, не наблюдается. Проведенные в рамках данной работы расчеты электронных дисперсионных зависимостей для нанополос типа кресло показали аналогичные результаты.

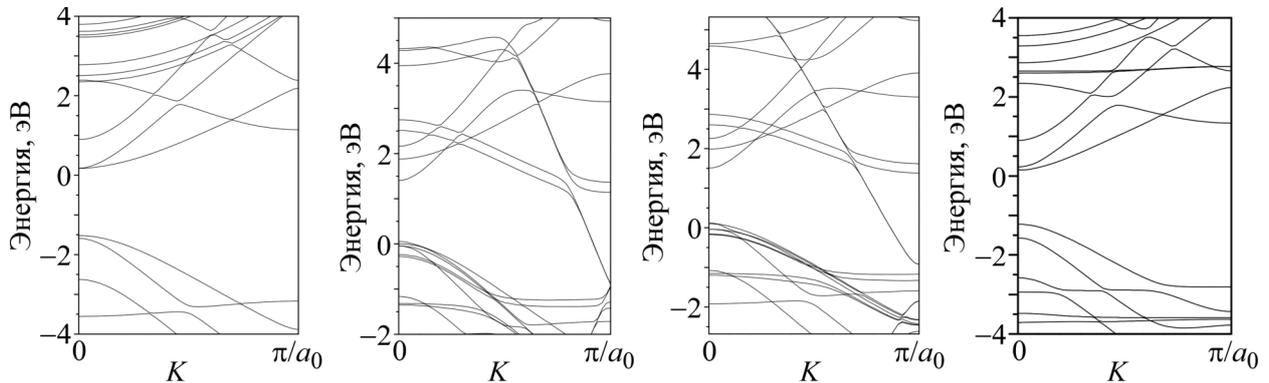


Рис. 3: Электронные дисперсионные зависимости нанополос типа 7-AGNR, терминированных водородом (a), бромом (b), хлором (c) и терминированных чередующимися атомами Cl-H (d).

Принципиально другая картина наблюдается для нанополос, терминированных хлором и бромом. Результаты моделирования для нанополосы типа кресло приведены на рис. 3. Можно заметить, что, в отличие от полос, терминированных водородом, они демонстрируют металлический тип проводимости. При рассмотрении данных зависимостей можно заметить, что в отличие от случая терминирования водородом наблюдается понижение уровня Ферми. Также на каждом рис. 3(b) и 3(c) наблюдается диспер-

сионная кривая, диагонально пересекающая исходную запрещенную зону. Эти кривые соответствуют цепочкам атомов, терминирующих нанополосы.

Интересный результат показывает моделирование электронных дисперсионных зависимостей нанополос, в которых терминирующие атомы Cl и H располагаются через один (рис. 3(d)). Сравнивая рис. 3(a), 3(c) и 3(d) можно заметить, что упомянутая выше дисперсионная зависимость, диагонально пересекающая исходную запрещенную зону, проявляется только в случае полного терминирования, а при чередующемся она не наблюдается. Полученные результаты хорошо согласуются с опубликованными ранее данными [2, 3, 9].

*Заключение.* Мы представили результаты расчетов из первых принципов зонной структуры графеновых нанополос, терминированных различными атомами. Компьютерное моделирование было проведено для различных геометрий нанополос, терминированных по краям водородом, фтором, гидроксильной группой, хлором и атомами брома. Анализируя результаты, можно отметить, что не существует никакого существенного влияния на электронную структуру нанополос, терминированных фтором, водородом и гидроксильной группой. В то же время нанополосы, терминированные хлором и бромом, продемонстрировали металлический тип проводимости. Этот эффект обусловлен электронной дисперсионной кривой, диагонально пересекающей запрещенную зону исходной нанополосы. Металлизация проводимости нанополос не проявлялась, если атомы на краях расположены через один с атомами водорода.

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 14-22-00243. Ю. П. Свирко благодарен финансовой поддержке Университета Восточной Финляндии.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, et al., J. Phys.: Condens. Matter **21**, 395502 (2009), <http://arxiv.org/abs/0906.2569>.
- [2] Alexander I, Chernov, Pavel V. Fedotov, Alexandr V. Talyzin, et al., ACS Nano **7**(7), 6346 (2013).
- [3] A. Chuvilin, E. Bichoutskaia, M. C. Gimenez-Lopez, et al., Nature Materials **10**, 687 (2011).
- [4] Mauricio Terrones, Annu. Rev. Mater. Res. 2003. 33:419–501 [doi: 10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255].

- [5] A. V. Osadchy, I. V. Vorobyev, D. V. Rybkovskiy, and E. D. Obraztsova, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* **8**, 91 (2013).
- [6] H. X. Wang, C. L. Yang, Y. Z. Zhu, and N. C. Yang, *Applied Mechanics and Materials* **341-342**, 199 (2013).
- [7] J. Jung, T. Pereg-Barnea, and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 227205 (2009).
- [8] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803 (2006).
- [9] Rui Li, Ting Hu, and Jinming Dong, *Physica E* **49**, 76 (2013).

Поступила в редакцию 29 сентября 2016 г.