

**Исследование мультиграфеновых структур
на основе квантово-химической модели**

А.М. Бокова, А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая

Воронежский государственный университет

**Investigation of Few-Layer Graphene Structures
Based on Quantum-Chemical Model**

A.M. Bokova, A.V. Tuchin, L.A. Bityutskaya

Voronezh State University

Методом теории функционала плотности исследована электронная структура мультиграфена. Определена зависимость усредненного межплоскостного расстояния от числа слоев ($n = 2, \dots, 6$). Проведен анализ перераспределения заряда и электронной плотности двух- и трехслойного мультиграфенов под действием одноосного сжатия при давлении до 50 ГПа.

Ключевые слова: мультиграфен; межплоскостное расстояние; давление; электронная плотность.

The electronic structure of the few-layer graphene has been studied using the density functional theory (DFT). The dependency of the average interlayer distance on the number of layers ($n = 2 \div 6$) has been determined. The analysis of the charge redistribution and the electron density of the bi- and three-layer graphene under the uniaxial compression up to 50 GPa has been performed.

Keywords: few-layer graphene, interlayer distance, pressure, electron density.

Мультиграфен (МГ) – двумерная аллотропная модификация углерода, образованная несколькими слоями графена [1–3]. МГ сочетает в себе достоинства графена (малое электросопротивление, высокая теплопроводность, прозрачность) и превосходит его в стабильности и жесткости [4, 5]. В углах гексагональной зоны Бриллюэна валентная зона и зона проводимости касаются либо располагаются близко, поэтому МГ являются полуметаллами или узкозонными полупроводниками [5–7]. Внешним воздействием, в частности электрическим полем, можно управлять перекрытием зон [8]. В некоторых работах экспериментально показана модуляция запрещенной зоны в интервале

$E_g = 0\text{--}250$ мэВ в МГ с приложением электрического поля, направленного перпендикулярно слоям [9]. Изготовлены транзисторы на МГ [6].

Активно разрабатываются методы получения МГ большой площади [4, 9]. Нарушение граничных условий является причиной увеличения межплоскостного расстояния в МГ по сравнению с графитом, что имеет важное прикладное значение [10–12]. В работе [11] без химической модификации МГ получена его суспензия в воде и органических растворителях (осадок не выпадал через 6 месяцев), что существенно упрощает осаждение на подложки в отличие от нерастворимого графена. В работе [13] удалось увеличить емкость литий-ионных аккумуляторов на 50% заменой графита МГ. Активно исследуются барические зависимости электросопротивления МГ [14]. Определение зависимости межслоевого расстояния от давления является важной задачей при разработке нанoeлектромеханических устройств, аккумуляторов высокой емкости, водородных ячеек и т.д.

Цель настоящей работы – исследование зависимости межплоскостных расстояний и эффективного заряда в МГ от числа слоев и внешнего давления.

Методика расчета. Эффективным способом исследования углеродных наноматериалов является квантово-химическое моделирование. Исследование электронной структуры МГ проводилось методом DFT (density functional theory) в приближении локальной спиновой плотности LSDA (local spin density approximation) с базисным набором 3-21G [15]. Расчеты проводились в Суперкомпьютерном центре Воронежского государственного университета с использованием программного комплекса Gaussian09. Начальные геометрии МГ представляли собой слои графена с упаковкой *ABAB* (α -графит) и межплоскостным расстоянием $r_{sh} = c/2 = 3,35$ Å (c – параметр решетки графита). После проведения оптимизации геометрии МГ определялись межплоскостные расстояния.

Воздействие одноосного сжатия на структуру двух- и трехслойного МГ определялось по следующей схеме. В оптимизированной структуре уменьшалось расстояние между граничными слоями. Сила взаимодействия между слоями $F = -dE_{tot}/dr_{sh}$, где E_{tot} – полная энергия элементарной ячейки МГ. Давление P , необходимое для смещения слоев, определялось как $P = F/S$, где S – удвоенная площадь элементарной ячейки графена. Верхний предел абсолютного давления выбран на основе экспериментальных работ по исследованию барических зависимостей электросопротивления углеродных наноматериалов и составляет 50 ГПа [16].

Результаты и обсуждение. Результаты расчетов усредненного межплоскостного расстояния $\overline{r_{sh}}$ в МГ с числом слоев n представлены на рис.1. Зависимость $\overline{r_{sh}}(n)$ хорошо описывается уравнением

$$\overline{r_{sh}} = \frac{c}{2} + k\left(\frac{2}{n^2} + \frac{1}{n}\right) + a, \quad (1)$$

где $k = 0,16$ Å; $a = 0,1$ Å.

Максимальная абсолютная погрешность между численными расчетами и по формуле (1) составляет 0,01 Å при $n = 3$.

В интервале $n = 2, \dots, 6$ межплоскостное расстояние уменьшается с 3,61 до 3,49 Å, что на 7,8 и 4,2% больше, чем в графите. В работе [13] экспериментально методом просвечивающей микроскопии определено усредненное межплоскостное расстояние $\overline{r_{sh}} = 3,650$ Å в МГ, полученном механическим отщеплением от графитовой подложки. В работе [12]

усредненное межплоскостное расстояние восьмислойного МГ $\overline{r_{sh}} = 3,39 \pm 0,02 \text{ \AA}$, что на 1,9–3,1% меньше рассчитанного по формуле (1) значения $\overline{r_{sh}} = 3,475 \text{ \AA}$ ($n = 8$) (см. рис.1). Отметим, что в работе [12] исследован образец, полученный методом термической графитизации SiC. Влияние подложки может вызвать уменьшение межплоскостного расстояния относительно моделируемого свободного МГ.

Зависимости межплоскостных расстояний от давления представлены на рис.2,а. В интервале давлений $P = 0\text{--}50 \text{ ГПа}$ r_{sh} двух- и трехслойного МГ уменьшается на 47% (с 3,61 до 1,90 \AA) и на 36% (с 3,56 до 2,28 \AA) соответственно. Принято считать, что взаимодействие между слоями является ван-дер-ваальсовым. Следовательно, сила и давление пропорциональны r_{sh}^{-7} . При $P < 20 \text{ ГПа}$ зависимость $P(r_{sh}^{-7})$ двухслойного графена близка к линейной (см. вставку на рис.2,а). При $P > 20 \text{ ГПа}$ зависимость становится более крутой, что указывает на дополнительное межплоскостное притяжение. Для трехслойного МГ отклонение от ван-дер-ваальсового взаимодействия происходит при $P > 30 \text{ ГПа}$.

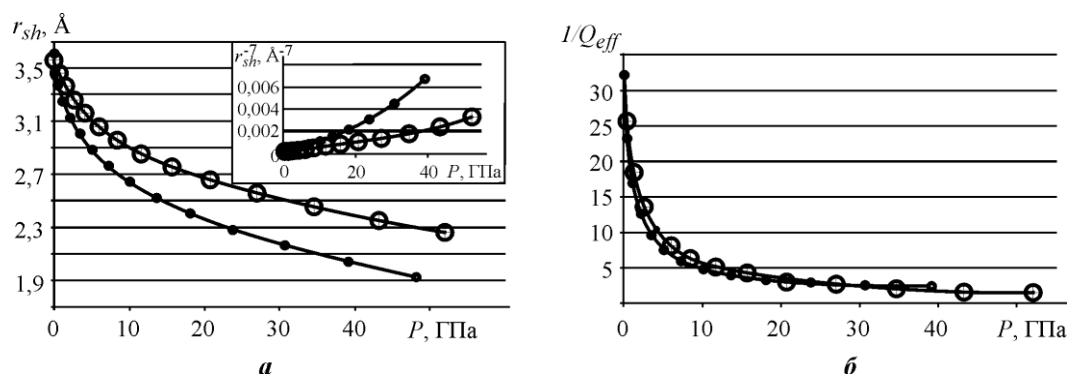


Рис.2. Барические зависимости межплоскостного расстояния (а) и обратного модуля эффективного заряда (б) для двух- (○) и трехслойного (●) МГ (на вставке представлена зависимость $P(r_{sh}^{-7})$)

В результате сближения слоев орбитали деформируются, вероятность нахождения электронов на внешних границах слоев возрастает. Эволюция перераспределения электронной плотности высшей занятой кристаллической орбитали (ВЗКО) и низшей свободной кристаллической орбитали (НСКО) двух- и трехслойного МГ представлена на рис.3. НСКО является разрыхляющей орбиталью, распределение электронной плотности слабо зависит от P . При давлении до $\sim 10 \text{ ГПа}$ ВЗКО является слабо связывающей в межплоскостном направлении. Электронная плотность локализована в межатомном и межплоскостном пространстве. При $P \sim 10 \text{ ГПа}$ начинают формироваться межплоскостные π -связи. Дополнительное связывание приводит, во-первых, к отклонению от ван-дер-ваальсового взаимодействия (рис.2,а), во-вторых, к образованию каналов электронного переноса в направлении перпендикулярно слоям, уменьшая анизотропию электропроводности МГ. Давление формирования каналов проводимости растет с числом слоев.

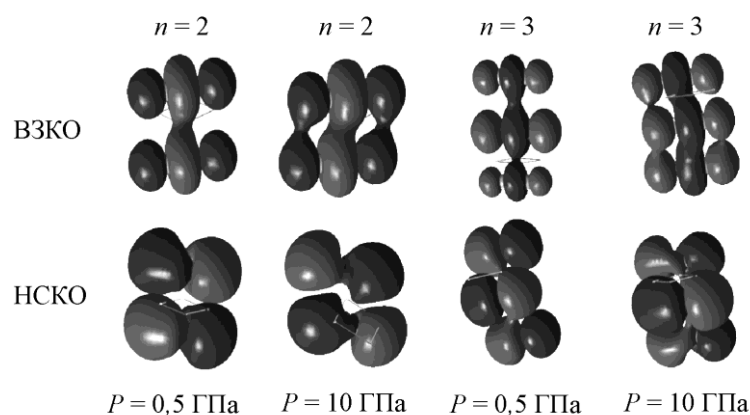


Рис.3. Перераспределение электронной плотности в МГ с числом слоев 2 и 3 при давлении 0,5 и 10 ГПа

Количественной мерой перераспределения электронной плотности является эффективный заряд Q_{eff} на атомах углерода. Барическая зависимость эффективного заряда для двух- и трехслойного МГ линейная. Результаты, представленные на рис.2,б в координатах $1/Q_{eff}(P)$, коррелируют с экспериментальными исследованиями электросопротивления мультиграфеновых структур от давления [14].

В результате проведенной работы получены следующие результаты: усредненное межплоскостное расстояние в МГ зависит от числа слоев n : $\overline{r_{sh}} \sim (2+n)/n^2$ и превышает соответствующее значение в графите; при давлениях выше 20 ГПа межплоскостное взаимодействие отклоняется от ван-дер-ваальсового; при давлении ~ 10 ГПа начинают формироваться межплоскостные каналы проводимости; давление формирования каналов растет с числом слоев в МГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №14-02-31315 мол_а).

Литература

1. Nizkotemperaturnie transportniye svoystva plenok multigrafena, sformirovannih sublimaciey na poverhnosti SiC / A.A. Lebedev, N.V. Agrinskaya, S.P. Lebedev et al. // Fizika i Tehnika Poluprovodnikov. – 2011. – Vol. 45, N.5. – P. 634–638.
2. Elektricheskiye harakteristiki plenok multigrafena na podlojkah visokoomnogo karbida kremniya / A.A. Lebedev, A. M.m Strel'chuk, D.V. Shamshur et al. // Fizika i Tehnika Poluprovodnikov. – 2010. – Vol.44, N.10. – P. 1436–1438.
3. Tuchin A.V., Bokova A.M., Bitytskaya L.A., Bormontov E.N. Oscillyacii mejsloevih rasstoyaniy v multigrafene // Kondensirovannye sredi i mejfaznie granici. – 2014. – Vol. 16, N.1. – P. 79–83.
4. Efficient and large-scale synthesis of few-layered graphene using an arc-discharge method and conductivity studies of the resulting films / Y. Wu, B. Wang, Y. Ma et al. // Nano Res. – 2010. – Vol. 3, N.9. – P. 661–669.
5. Liu Y., Liu Z., Lew W.S., Wang Q.J. Temperature dependence of the electrical transport properties in few-layer graphene interconnects // Nanoscale Research Letters. – 2013. – Vol. 8:335. – P. 1–7.
6. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene / Y. Zhang, T. Tang, C. Girit et al. // Nature. – 2009. – Vol. 459. – P. 820–823.
7. Trilayergraphene is a semimetal with a gate-tunable band overlap / M.F. Craciun, S. Russo, M. Yamamoto et al. // Nature nanotechnology. – 2009. – Vol. 4. – P. 383–388.
8. McCann E. Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene // Phys. Rev. – 2006. – Vol. 74. – P. 161403(4).

9. Electronic transport properties of few-layer graphene materials / *S. Russo, M.F. Craciun, T. Khodkov et al.* // Graphene – Synthesis, Characterization, Properties and Applications / Ed. by J.R. Gong. – 2011. – P. 141–160.
10. Imaging mechanical vibrations in suspended graphene sheets / *D. Garcia-Sanchez, A.M. Zande, A.S. Paulo et al.* // Nanolett. – 2008. – Vol. 8, N.5. – P. 1399–1403.
11. One-step exfoliation synthesis of easily soluble graphite and transparent conducting graphene sheets / *J.H. Lee, D.W. Shin, V.G. Makotchenko et al.* // Adv. Mat. – 2009. – Vol. 21, N43. – P. 4383–4387.
12. Структура и транспортные свойства наногликоидных пленок, полученных сублимацией на поверхности 6H-SiC / *N.V. Agrinskaya, V.A. Berezovets, V.I. Kozub et al.* // Физика и Техника Полупроводников. – 2013. – Vol. 47, N.2. – P. 267–272.
13. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries / *E.J. Yoo, J. Kim, H.-Sh. Zhou et al.* // Nano Lett. – 2008. – Vol. 8, N. 8. – P. 2277–2282.
14. *Petrosyan T. K., Babushkin A.N.* Барические зависимости электропроводности фуллерена C₆₀, графита и квазиграфена при комнатной температуре // Proc. of 15th Vserossiyskoy molodejnoj konferencii po fizike poluprovodnikov i nanostruktur, poluprovodnikovoy opto- i nanoelectronike (Saint-Petersburg, 25–29 nov. 2013). – 2013. – P. 90.
15. *Kohn W., Sham L.J.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys. Rev. – 1965. – Vol. 140. – P. 1133–1138.
16. *Tihomirova G.V., Babushkin A.N.* Сравнительное исследование проводимости графита и фуллерена при высоких давлениях // Физика Твердого Тела. – 2002. – Vol. 44, N. 4. – P. 618–620.

Статья поступила
10 апреля 2014 г.

Бокова Анна Михайловна – магистрант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета. *Область научных интересов:* квантово-химическое моделирование углеродных наноструктур, графен, наноэлектроника.

Тучин Андрей Витальевич – аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета. *Область научных интересов:* квантово-химическое моделирование наноструктур, углеродные наноматериалы, эффект Штарка, спинтроника.

Битюцкая Лариса Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета. *Область научных интересов:* наноматериалы, нелинейные динамические процессы и наноструктурирование при фазовых переходах.
E-mail: me144@phys.vsu.ru

**Внимание читателей журнала
«Известия высших учебных заведений. Электроника»**

Оформить годовую подписку на электронную
копию журнала можно на сайтах

- **Научной Электронной Библиотеки:** www.elibrary.ru
- **Национального цифрового ресурса «Руконт»:** www.rucont.ru