

ОСЦИЛЛЯЦИИ МЕЖСЛОЕВЫХ РАССТОЯНИЙ В МУЛЬТИГРАФЕНЕ

© 2014 А. В. Тучин, А. М. Бокова, Л. А. Битюцкая, Е. Н. Бормонтов

Воронежский государственный университет,
 Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
 e-mail: a.tuchin@bk.ru

Поступила в редакцию 13.02.2014 г.

Аннотация. При исследовании электронной структуры мультиграфена методом теории функционала плотности определены зависимости межслоевого расстояния и энергии связи от числа слоев ($n=2\div 6$). Показано, что увеличение числа слоев в мультиграфене сопровождается его стабилизацией и уменьшением усредненного межслоевого расстояния. Обнаружена осцилляция межслоевых расстояний в соседних слоях мультиграфена с $n>3$.

Ключевые слова: мультиграфен; межслоевое расстояние; энергия связи; теория функционала плотности; осцилляции.

ВВЕДЕНИЕ

Графен является перспективным материалом электроники будущего. Двумерный углеродный кристалл обладает высокой подвижностью носителей заряда и теплопроводностью. Однако графен имеет нулевую запрещенную зону, что существенно ограничивает области его применения в электронике [1—2]. Сложной практической задачей является получение однослойного графена. Реальные образцы часто представляют собой более стабильные многослойные графеновые структуры, получившие название мультиграфен [3—4]. Изменение числа слоев приводит к качественным изменениям свойств мультиграфена [5—7]. В 2006 *McCann E.* теоретически показал возникновение запрещенной зоны в двухслойном графене во внешнем электрическом поле, направленном перпендикулярно слоям [8]. Возможность управления зонной структурой электрическим полем экспериментально подтверждена для двух- и трехслойного графена [9—11].

В последние годы развиты методы получения, подходящие для массового производства мультиграфена [5—7]. Большинство экспериментальных исследований направлено на изучение электрического сопротивления и теплопроводности мультиграфена [2, 12—13]. Структурным факторам, таким как межслоевое расстояние и длина связи, уделяется недостаточно внимания. Однако экспериментально для мультиграфена, полученного термической графитизацией подложки SiC и механическим

расщеплением высокоориентированного пиролитического графита, обнаружено увеличение по отношению к графиту усредненного межслоевого расстояния [14—15]. Таким образом, актуальной становится задача исследования структурных изменений и стабильности мультиграфена. Целью работы является установление закономерностей изменения межслоевого расстояния в мультиграфенах с числом слоев от 2 до 6.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Методом теории функционала плотности DFT (density functional theory) [16, 17] в приближении локальной спиновой плотности LSDA (local spin density approximation) в базе 3—21*G проводилось исследование электронной структуры мультиграфена с числом слоев до 6 включительно. Данный метод нашел широкое применение при исследовании электронной структуры углеродных наноматериалов [18—20]. Конфигурация графеновых слоев соответствует структуре α -графита (упаковка АВАВА). Начальное межслоевое расстояние в мультиграфене $r_{sh} = c/2 = 3.35 \text{ \AA}$ (c — параметр решетки графита). Пример структуры мультиграфена с числом слоев $n=4$ представлен на рис. 1. Число межслоевых расстояний в мультиграфене $n-1$. После проведения процесса оптимизации рассчитывались межслоевые расстояния r_{sh} , приведенные энергии связи E_b (формула 1) и межслоевые приведенные энергии связи E_{bsh} (формула 2) в зависимости от числа слоев.

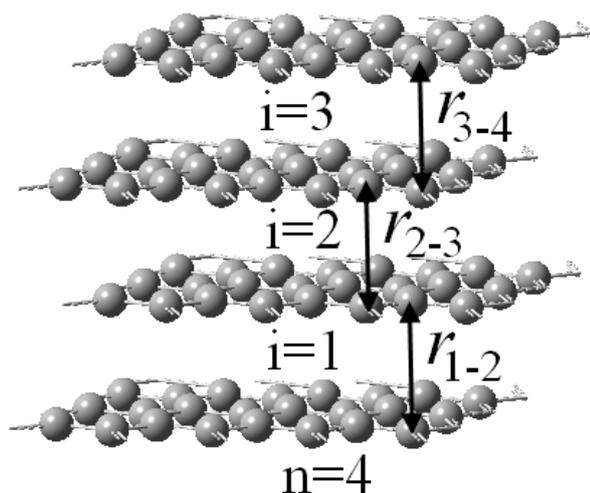


Рис. 1. Структура мультиграфена с числом слоев $n=4$. i — номер межслоевого расстояния

$$E_b = \frac{N \cdot E_{tot}(C) - E_{tot}(nsh)}{N} \quad (1)$$

$$E_{bsh} = \frac{n \cdot E_{tot}(lsh) - E_{tot}(nsh)}{n} \quad (2)$$

N — число атомов в элементарной ячейке мультиграфена;

n — число слоев в мультиграфене;

$E_{tot}(C)$ — полная энергия уединенного атома углерода;

$E_{tot}(nsh)$ — полная энергия элементарной ячейки мультиграфена с числом слоев n ;

$E_{tot}(lsh)$ — полная энергия элементарной ячейки графена.

Расчеты выполнялись в Суперкомпьютерном центре Воронежского государственного университета.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка стабильности мультиграфена проводилась в терминах энергии связи. На рис. 2а и 2б представлены зависимости приведенной энергии связи E_b и межслоевой энергии связи E_{bsh} для структур с числом слоев от 2 до 6.

Из рис. 2 видно, что энергия связи атомов углерода в мультиграфене сначала быстро увеличивается при $n=1-3$, затем ее рост замедляется. Последовательное приращение числа слоев увеличивает приведенную энергию связи E_b на 30, 10, 5, 3 и 1 мэВ/атом в ряду $n=2-6$ (рис. 2в). Межслоевая энергия значительно меньше приведенной энергии связи (рис. 2б), т. к. связи между графеновыми листками в мультиграфене и в графите являются слабыми Ван-дер-Ваальсовыми. Зависимость меж-

слоевой энергии связи $E_{bsh}(n)$ более плавная и достигает насыщения медленнее, чем энергия связи $E_b(n)$. Последовательное приращение n в ряду от 2 до 6 увеличивает E_{bsh} на 20, 10, 6 и 4 мэВ/слой в элементарной ячейке (рис. 2г).

Конечное, по отношению к графиту, число слоев в мультиграфене существенным образом влияет на его электронную структуру [14—15, 17]. На рис. 3а представлены рассчитанные зависимости усредненного межслоевого расстояния от числа слоев. Из полученных результатов следует, что с ростом числа слоев в мультиграфене усредненное межслоевое расстояние уменьшается.

Полученные результаты согласуются с экспериментальными исследованиями межслоевого расстояния в мультиграфенах, полученных различными методами. Увеличение, по отношению к графиту, усредненного межслоевого расстояния в мультиграфене, синтезированном методом термической графитизации SiC до $r_{sh}=3.39 \pm 0.02 \text{ \AA}$ (при $n=8$) экспериментально показано в работе *Агринской Н. В.* с соавторами [15]. *Yoo E. J. et al.* в работе [14] обнаружил, что в мультиграфене, полученном методом механического отщепления, $r_{sh}=3.650 \text{ \AA}$, что на 9% больше, чем в графите.

Усреднение не дает полной картины изменения структуры при переходе от графита к мультиграфену. Рассмотрим межслоевые расстояния (рис. 3б). Для двух- и трехслойного мультиграфена происходит последовательное уменьшение межслоевого расстояния r_{sh} , что согласуется с полученными результатами. Существенно новый эффект возникает при $n>3$, заключающийся в чередовании максимальных и минимальных межслоевых расстояний. Действительно, для четырехслойного графена расстояния между 1 и 2 (r_{1-2}), 3 и 4 (r_{3-4}) слоями равны, но меньше r_{2-3} . В пятислойной структуре r_{1-2} занимает промежуточное положение между максимальным r_{3-4} и минимальными r_{2-3} , r_{4-5} . При $n=6$ минимальными являются r_{1-2} , r_{3-4} , r_{5-6} , максимальными r_{2-3} , r_{4-5} . На основании полученных данных можно сделать вывод, что начиная с трехслойного мультиграфена, происходит попарное сближение слоев, между которыми расстояние минимально (r). Между двухслойными попарно объединенными слоями расстояние максимально (R). При нечетных n существует непарный слой, поэтому для пятислойного мультиграфена межслоевое расстояние r_{1-2} принимает промежуточное значение $r < r_{1-2} < R$ (рис. 3б).

Следует отметить, что увеличение числа слоев уменьшает r , нижним пределом которого является

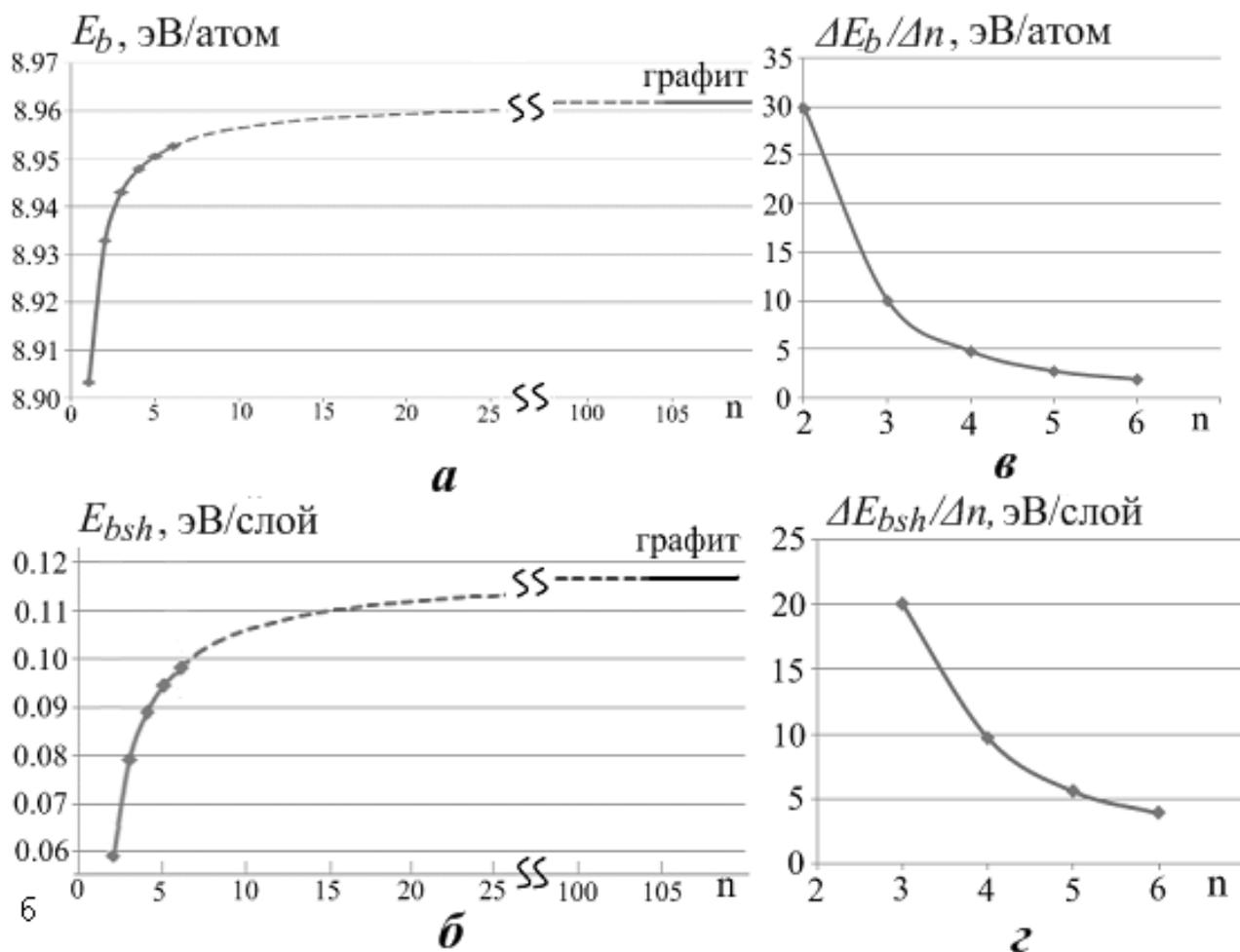


Рис. 2. Зависимости приведенной энергии связи E_b (а) и приведенной межслоевой энергии связи E_{bsh} (б) и их производные по числу слоев (в, з). Пунктирными линиями построена экстраполяция до соответствующих энергий связей в графите

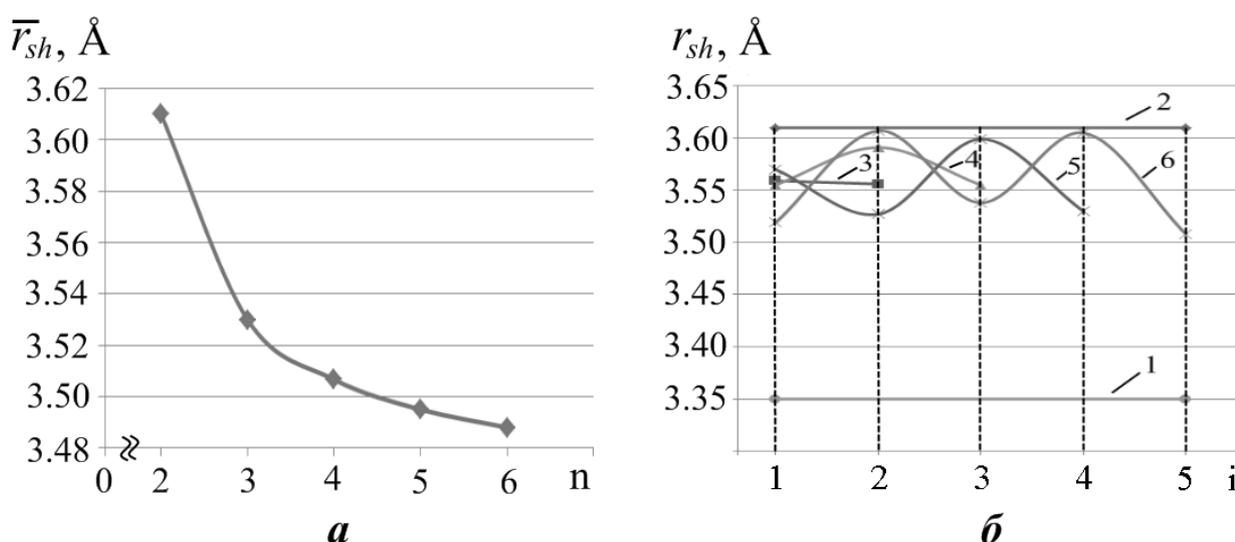


Рис. 3. Усредненное межслоевое расстояние в мультиграфене \bar{r}_{sh} (а), зависимость межслоевых расстояний r_{sh} от их номера i (б) (1-графит, 2, 3, 4, 5, 6- двух-, трех-, четырех-, пяти- и шестислойный мультиграфен)

межслоевое расстояние в графите. Верхний предел значений r ограничен соответствующим значением для двухслойного графена. Следствием осцилляций является уменьшение усредненного межслоевого расстояния, что находит подтверждение в экспериментальных работах [14, 15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, мультиграфены образуют семейство двумерных наноструктур, которые характеризуются нестабильностью межслоевых расстояний относительно межслоевого расстояния графита:

1. Усредненные межслоевые расстояния в мультиграфене обратно пропорциональны числу слоев, асимптотически убывая до межслоевого расстояния в графите при $n \sim 20$.

2. Межслоевые расстояния в мультиграфенах с $n=2, 3, 4, 5, 6$ осциллируют.

3. Мультиграфены занимают промежуточное состояние по стабильности между графеном и графитом.

4. Полученные результаты создают предпосылки для реализации практического применения интеркалированного мультиграфена (литий-ионных батарей, водородных ячеек), а также расширяют области применения в сенсорике.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-02-31315 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geim A. K., Novoselov K. S. // Nat. Mater. 2007. V. 6. P. 183—191.
2. Nika D. L., Askerov A. S. and Balandin A. A. // NanoLetters. 2012. V. 12. № 6. P. 3238—3244.

3. Лебедев А. А., Агринская Н. В., Лебедев С. П. и др. // ФТП. 2011. Т. 45. № 5. С. 634—638.

4. Лебедев А. А., Стрельчук А. М., Шамиур Д. В. и др. // ФТП. 2010. Т. 44. № 10. С. 1436—1438.

5. Wu Y., Wang B., Ma Y. et al. // Nano Res. 2010. V.3. № 9. P. 661—669.

6. Reina A., X. Jia, Ho J. et al. // NanoLett. 2009. V. 9. № 1. P.30—35.

7. Levendorf M. P., Ruiz-Vargas C. S., S. Garg and Park J. // Nano Letters. 2009. V. 9. № 12. P. 4479—4483.

8. McCann E. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 161403 (4).

9. Castro E. V., Novoselov K. S., Morozov S. V. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 216802 (4).

10. Zhang Y., Tang T., Girit C. et al. // Nature. 2009. V. 459. P. 820—823.

11. Craciun M. F., Russo S., Yamamoto M. et al // Nature nanotechnology. 2009. V. 4. P. 383—388.

12. Russo S., Craciun M. F., Khodkov T. et al. // Graphene — Synthesis, Characterization, Properties and Applications. 2011. P. 141—160.

13. Liu Y., Liu Z., Lew W. S. and Wang Q. J. // Nanoscale Research Letters. 2013. V. 8:335. P. 1—7.

14. Yoo E. J., Kim J., Zhou H. — Sh. et al. // Nano Lett. 2008. V. 8. № 8. P. 2277—2282.

15. Агринская Н. В., Березовец В. А., Козуб В. И. и др. // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 2. С. 267—272.

16. Hohenberg P. and Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. 864—871.

17. Kohn W. and Sham L. J. // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. 1133—1138.

18. Битюцкая Л. А., Бокова А. М., Тучин А. В. // «Кибернетика и высокие технологии 21 века» (С&Т*2013)» труды международной научно-технической конференции. 14—16 мая 2013, Воронеж. Т. 2. С. 680—685.

19. Тучин А. В., Битюцкая Л. А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. № 12. С. 168—172.

20. Тучин А. В., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н. // НМСТ. 2013. № 4. С. 19—21.

Тучин Андрей Витальевич — аспирант 3-го года обучения, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (908) 1485775, e-mail: a.tuchin@bk.ru

Бокова Анна Михайловна — магистр 1-го года обучения, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (908) 1417525, e-mail: an4ik-nanotex@mail.ru

Tuchin Andrey V. — postgraduate student of the Physics of Semiconductors and Microelectronics Chair, Voronezh State University; tel.: (908) 1485775, e-mail: a.tuchin@bk.ru

Bokova Anna M. — undergraduate student of the Physics of Semiconductors and Microelectronics Chair, Voronezh State University; tel.: (908) 1417525, e-mail: an4ik-nanotex@mail.ru

ОСЦИЛЛЯЦИИ МЕЖСЛОЕВЫХ РАССТОЯНИЙ В МУЛЬТИГРАФЕНЕ

Bityutskaya Larisa A. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Physics of Semiconductors and Microelectronics Chair, Voronezh State University; e-mail: me144@phys.vsu.ru

Бормонтов Евгений Николаевич — д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Битюцкая Лариса Александровна — к. х. н., доцент, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; e-mail: me144@phys.vsu.ru

Bormontov Evgeniy N. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Physics of Semiconductors and Microelectronics Chair, Voronezh State University; e-mail: me144@phys.vsu.ru