

## Структурные и электронные свойства окисленного графена

Цзя Ань Янь, Леде Сиань и М. Ю. Чоу

Школа физики Технологического института Джорджии, Атланта, Джорджия  
30332-0430, США

(Получено 26 марта 2009 г.; опубликовано 21 августа 2009 г.)

Мы систематически исследовали влияние окисления на структурные и электронные свойства графен основан на первичных принципах расчетов. Определены энергетически благоприятные атомные конфигурации и строительные блоки, которые содержат эпоксидные и гидроксильные группы в непосредственной близости друг от друга. Различное расположение этих блоков дает запрещенную зону приближения локальной плотности в диапазоне нескольких эВ. Эти результаты предполагают возможность создания и настройки запрещенной зоны в графене путем изменения уровня окисления и относительного количества эпоксидных и гидроксильных функциональных групп на поверхности.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.086802

Номера PACS: 73.22.-f, 73.61.Wp, 81.07.-b

Перспективы наноэлектроники на основе графена [1,2] есть стимулировал обширную исследовательскую деятельность в последние годы. Первозданный графен с двумя линейными полосами, пересекающимися в точке Дирака, является материалом с нулевым зазором. Поэтому много усилий было направлено на создание энергетического разрыва в материалах на основе графена для применения в устройствах [3-9]. В частности, энергетический разрыв может быть достигнут либо с помощью нанопаттернирования [4,6], либо химической функционализации [7-9]. В последнее имеет большее преимущество из-за простоты расширения масштабов производства. Недавний эксперимент увенчался успехом успешно создан переход металл-полупроводник-металл используя эпитаксиальный графен и единый функционализированный графеновый лист (FGS) [7]. Аналогично комбинации Si и SiO<sub>2</sub> в текущем поколении микроэлектроники FGS обладает потенциалом бесшовной интеграции с графеном при изготовлении будущих разработок в области наноэлектроники пороки. Одним из способов получения FGSS является отслаивание от оксида графита (GO), который может иметь различный состав соединения с различными уровнями окисления в зависимости от синтеза процессы и условия синтеза. В настоящее время GO представляет собой интерес для ученых, поскольку химическое восстановление оного был продемонстрирован как многообещающее решение. Основанный на нем способ массового производства графена [10-15].

Электронные свойства окисленных слоев зависят от детальной химической структуры, которая остается нереализованной решением для GO более века с использованием различных структурных структурных моделей, предложенных в литературе [16-20]. Повышенная проводимость наблюдалась при восстановлении окисленного графенового листа, полученного из GO [8], но атомное происхождение этого поведения до сих пор неизвестно. Недавнее твердотельное измерение <sup>13</sup>C-ЯМР с высоким разрешением [21] подтвердило существование C-OH (гидроксил), C-O-C (эпоксид) и s<sup>p</sup><sup>2</sup> C-звеньев в этих слоях. Дальнейшие данные указывают на то, что большая часть атомов s<sup>p</sup><sup>2</sup> C связана непосредственно к атомам C в гидроксильной и эпоксидной группах, и что большая часть атомов C в гидроксильных и эпоксидных звеньях связана друг с другом. Для того, чтобы полностью установить атомные конфигурации и связанные с ними электронные свойства этого важного материала, мы сообщаем результаты первичных расчетов, которые дают четкое представление о

энергетически благоприятные строительные блоки и стабильные фазы. Интересно, что обнаружены различные значения энергетического разрыва для структур с разными концентрациями O, что позволяет предположить что зазор легко настраивается путем изменения количества гидроксила и эпоксида на графеновом листе.

Наше теоретическое исследование сосредоточено на следующих двух ключевых вопросах: (i) как эти функциональные группы располагаются сами по себе на графене, и (ii) как эти расположения влияют на электронные свойства графенового листа. Расчеты проводились с использованием приближения локальной плотности (LDA) в рамках теории функционала плотности с плоскостью набора волновых базисов, реализованный в Вене ab initio пакет моделирования (VASP) [22]. Vanderbilt ultrasoft используются псевдопотенциалы [23]. Все расчеты выполнены с энергией отсечки плоской волны 500 эВ. Результаты показанные на рис. 1 получены с использованием 5 × 5 графенового элемента ячейки с 5 × 5 × 1 выборка точке k. В 5 × 5 элементарной ячейке содержится 50 атомов C, что обеспечивает разделение 12,3 Å для исследуемых комбинаций атомов. Вертикальная размер суперячейки составляет 12 Å, поэтому взаимодействие между слоями Å ожидается минимальным. Размер бокового блока ячейки индивидуально оптимизируется для различных покрытий. Оптимизация положений атомов продолжается до тех пор, пока изменение энергии не станет меньше 1 × 10<sup>-6</sup> эВ на ячейку и сила воздействия на каждый атом составляет менее 0,02 эВ / Å.

Единственная функциональная группа эпоксида или гидроксила на графен может вызывать значительные локальные искажения. С образованием новой связи между C и O характер связи свойства соединяющих атомов C изменяются по сравнению с планарными s<sup>p</sup><sup>2</sup>. Для искаженный s<sup>p</sup><sup>3</sup> гибридизация. Структура, полученная в наших расчетах, хорошо согласуется со структурой, приведенной в предыдущие теоретические исследования [24,25]. Особый интерес представляет распределение этих функциональных групп на графене. Недавние измерения под атомно-силовым микроскопом показали то, что листы окисленного графена, по-видимому, имеют толщину значение, равное целому числу, кратному h = 6,7 Å [26], указывает на учитывая, что эпоксид и гидроксил, скорее всего, присутствуют с обеих сторон графенового листа. Следовательно, во всех наших расчетах учитывались возможные двусторонние конфигурации.

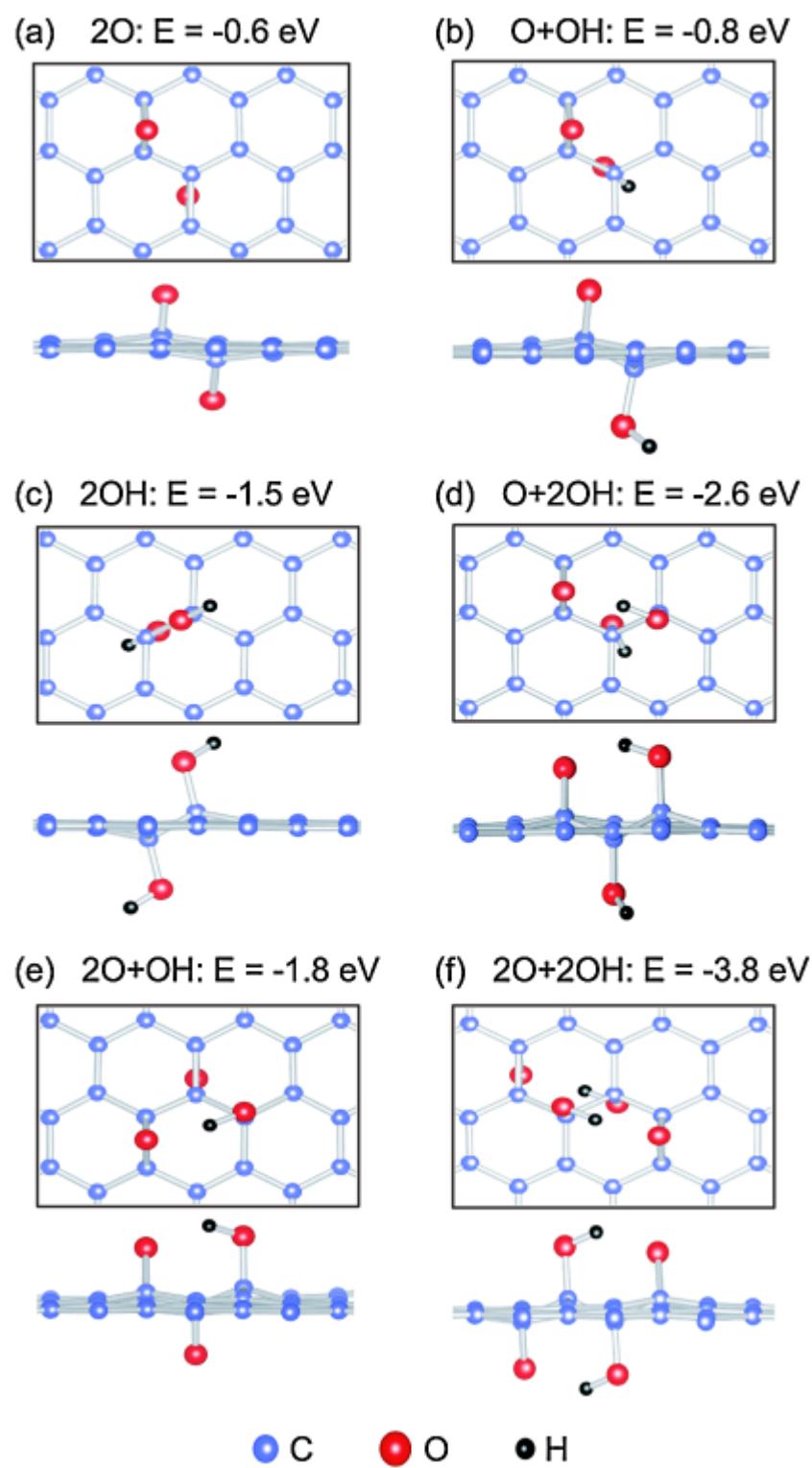


РИС. 1 (цветной онлайн). Атомные конфигурации и энергии различных благоприятных комбинаций эпоксидных и гидроксильных групп на поверхности графена. Показанная энергия рассчитана с использованием  $5 \times 5$  элементарной ячейки и относится к сумме энергий хорошо разделенных отдельных единиц на поверхности. Атомы С и О составляют представлены большими сферами, а Н - маленькими сферами.

Чтобы выяснить, предпочитают ли эти функциональные группы агрегироваться или нет, мы рассчитали изменение энергии связан с группировкой этих эпоксидных и гидроксильных звеньев различными способами, и результаты, рассчитанные с использованием  $5 \times 5$  элементарной ячейки, показаны на рис. 1. Энергии указаны в сумме энергий отдельных разделенных единиц на поверхности и наиболее благоприятные, полностью расслабленные расположения атомов показаны на рис. 1 для каждой комбинации. Как можно видеть из рисунка, энергии значительно снижаются когда эти эпоксидные и гидроксильные звенья группируются вместе- gether. Одной из причин является отмена вертикальности структурные искажения, когда эти блоки могут быть расположены на обеих сторонах листа. Обнаруживается значительный выигрыш в энергии если OH-звенья образуют 1,2-гидроксильные пары [рис. 1(c)] на противоположных сторонах листа, и комбинация +O 2OH и 2O+2OH также особенно благоприятна [фиг. 1(d) и 1(f)]. На рис. 1(d)-1(f), Н указывает в сторону соседнего- с той же стороны, образуя конфигурацию, характеризующуюся водородной связью. Результаты на рис. 1 завершают работу

что эти адсорбированные звенья предпочитают агрегироваться на поверхности гра- фен. Это полностью согласуется с экспериментом. мысленные результаты, полученные на основе данных ЯМР [19-21].

Затем мы исследуем упорядоченные фазы, содержащие эпоксид и гидроксильные группы, включающие энергетически благоприятные строительные блоки на рис. 1. Основываясь на энергетических результатах, мы рассматриваем только схемы, в которых OH-группа присутствует в 1,2-гидроксильных парах. Каждая периодическая фаза может быть задана по относительному количеству 'free',  $sp^2$   $Csp^2$  С атомов (обозначаемых  $C^*$ , соответствующих атомам С, не связанным с О), эпоксида  $C_2O$  и 1,2-гидроксильной пары  $C_2(\text{OH})_2$  с включенными соединяющими образующими атомы С.]. Репрезентативный стехиометрический эквивалентно  $C_{1+x+y} O_x (\text{OH})_{2y}$  с помощью  $0 \leq x \leq 1$   $0 \leq y \leq 1$  и  $0 \leq x+y \leq 1$  Рассчитанных нами упорядоченных фаз являются обозначен на тройной диаграмме, показанной на рис. 2(a), где пунктирными линиями обозначены фазы с одинаковым соотношением эпоксидная и гидроксильная пары. Для каждой фазы, которую мы исследовали, структура была оптимизирована путем изучения различных различных локальных соотношений эпоксидной смолы и гидроксильные группы. Параметры решетки и координаты атомов динаты полностью расслаблены. Энергия образования определяется обычным способом для тройной системы:

$$\Delta E[x,y] = E[C_{1+x+y} O_x (\text{OH})_{2y}] - (1-x-y)E[C^*] - xE C_2 O - yE C_2 (\text{OH})_2 \quad (1)$$

где  $E[Z]$  представляет энергию периодической фазы Z. Эти энергии образования показаны на рис. 2(b) для

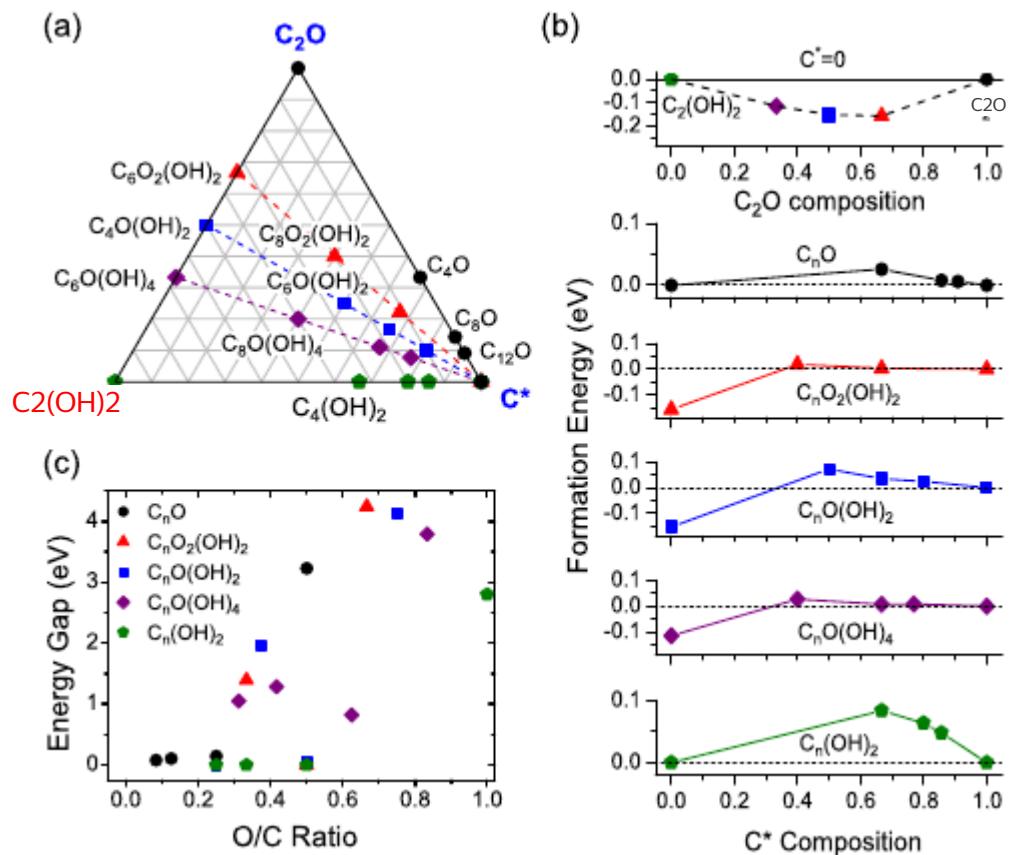


Рис. 2 (цветной онлайн). (a) Тройная диаграмма показывающая фазы на поверхности графена с различным содержанием  $sp^2$  упорядоченность углерод ( $C^*$ ), эпоксидная и 1,2-гидроксильной пары Фазы, исследованные в этом исследовании, отмечены смолы  $C_2O$   $C_2(\text{OH})_2$ . На диаграмме пунктирными линиями обозначены фазы с одинаковым содержанием относительного количества эпоксидных и гидроксильных пар. (b) Образование энергия, как определено в тройная диаграмма в (a). (c) Энергетический разрыв как функция от общего значения

"бинарные" фазы и для фаз вдоль каждой пунктирной линии на Рис. 2 (а).

Для полностью окисленных фаз, в которых все атомы С связаны с О либо эпоксидной, либо 1,2-гидроксильной парой, обнаружены низкоэнергетические бинарные фазы со смешанными эпоксидными и гидроксильными составами найдены композиции дроксила [верхняя панель рис. 2(б)]. Эти полностью окисленные фазы имеют расширение решетки порядка 2-3% и энергетический зазор LDA 2,8-4,2 эВ. При отрицательной энергии образования эти промежуточные фазы устойчивы к разделению на чистую эпоксидную и чистую гидроксильную фазы. Эти стабильные фазы включают  $C_6O_2(OH)_2$ ,  $C_4O(OH)_2$  и  $C_6O(OH)_4$  с эпоксидом соотношение гидроксила к эпоксиду составляет 1:1, 1:2 и 1:4 соответственно. В качестве примера, структура  $C_6O_2(OH)_2$  показана на рис. 3(а), на котором можно легко выделить следующие ключевые особенности: 1,2-гидроксильные пары соединены с образованием цепочки подобная структура с обеих сторон листа таким образом что взаимодействие, связанное с водородными связями, может быть максимизировано, и атомы О притягиваются к оставшимся Атомам С в тех же гексагональных кольцах с образованием эпоксидов в непосредственная близость. Две другие полностью окисленные фазы,  $C_4O(OH)_2$  и  $C_6O(OH)_4$  следуют той же схеме для их атомного расположения. Эти особенности оказываются весьма энергетически выгодными при построении фаз с промежуточными составами, как будет обсуждаться ниже. фаза, состоящая только из эпоксидов,  $C_2O$ , показана на рис. 3(б), в которой атомы О следуют расположению на рис. 1(а) и остаются рядами на противоположных сторонах листа [27]. Изгиб компенсируется симметрично. Для более низкой концентрации фазы, содержащие только эпоксид, размыкание трехчленного эпоксидного кольца путем разрыва связи С-С для высвобождения деформации в виде предложенный ранее [24] оказывается энергетически благоприятным, вместе с образованием рядов О.

Помимо полностью окисленных "двойных элементов", показанных на верхняя панель рис. 2(б), мы не можем найти другие упорядоченные фазы с отрицательной энергией образования. Следовательно,  $T = 0$  конфигурация окисленного графена с наименьшей энергией слой фенола, вероятно, представляет собой комбинацию полностью окисленных участков и чистой фазы графена. Эта конфигурация не наблюдалась экспериментально при конечной температуре. Возможные причины включают следующее: энтропийный член может быть важным при конечной температуре окисление процесс является крайне неравновесным, и ковалентный образование связей в эпоксидных и гидроксильных звеньях в значительной степени снижает их подвижность на поверхности. Следовательно, домены различных в образце все еще могут быть обнаружены промежуточные фазы в экспериментальных условиях. Относительное количество эпоксидных и гидроксильных звеньев на графеновом листе зависит от зависит от процесса подготовки образца и может варьироваться в широких пределах диапазон. Здесь мы сосредоточимся на фазах вдоль каждой пунктирной линии в Рис. 2(а), на котором относительное количество эпоксидных и гидроксильных звеньев на поверхности является постоянным. После изучения различных атомных конфигураций, периодическая фаза с наименьшей энергией структура этих промежуточных фаз, обнаруженная в наших расчетах, содержит полосы эпоксидной и гидроксильной комбинации соединения с чистыми графеновыми лентами между ними. Пример, структура  $C_{24}O_2(OH)_8$  показана на рис. 3(с), который

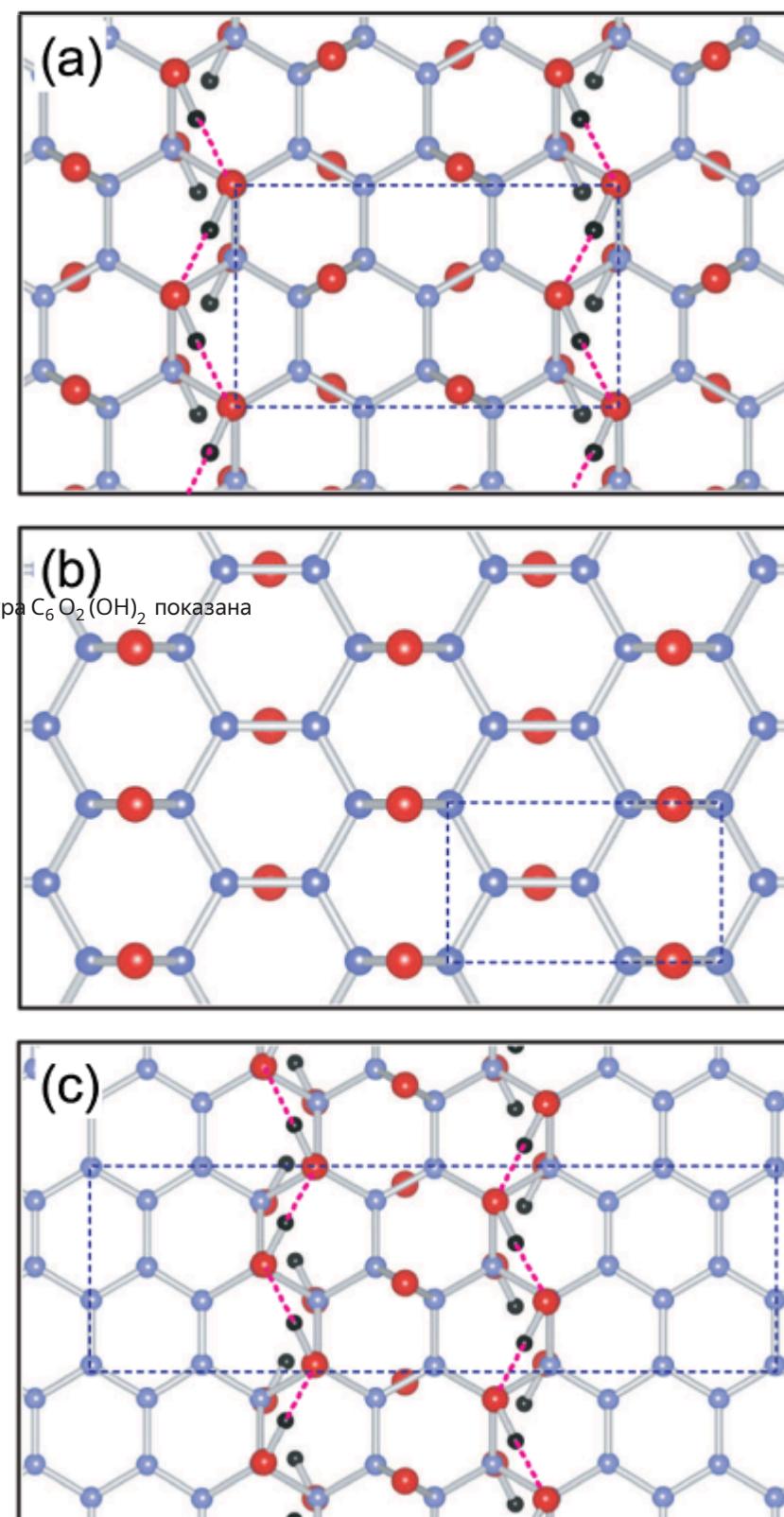


РИС. 3 (цветной онлайн). Атомные структуры для выбранных фаз.

(а) Полностью окисленная фаза  $C_6O_2(OH)_2$ . (б) Полностью окисленный плоскость. (с)  $C_{24}O_2(OH)_8$  структура фаза  $C_2O$ , состоящая только из эпоксидов, с рядами кислорода по обе стороны от углерода. Атомы С и О представлены большими разделенными символом  $s^{p2}$  сферами, а Н - маленькими сферами и пунктирными прямоугольниками указите соответствующие элементарные ячейки. Водородные связи в Гидроксильные цепи над плоскостью обозначены пунктирными линиями.

содержит отдельные области  $s^{p2}$  и  $s^{p3}$  углерод. Полосы  $s^{p3}$  состоят из двойных гидроксильных цепей и соседних эпоксидов. Энергии образования периодических фаз с различными промежуточными составами, сконструированными таким образом показаны на рис. 2(б). Полосы взаимодействуют слабо разделены углеродными лентами, что объясняет, почему энергии образования этих фаз падают по прямой линии в Рис. 2(б), когда содержание  $C^*$  превышает примерно 0,4. (Фазы с разным содержанием  $C^*$  имеют разные полосы разделения.) Поскольку энергии пласта падают по прямой линии, ожидается, что многие из этих фаз будут существовать на поверхности. Это энергетически выгодно для этих полос для коалесценции, поскольку полностью окисленная фаза имеет более низкую энергию образования. Однако этот процесс может быть не завершен завершен в процессе окисления.

Текущие результаты указывают на то, что конфигурации в исследовано в предыдущих расчетах функционала плотности [25] для окисленные графеновые листы, содержащие как эпоксидную, так и гидроксильную группы, могут быть энергетически неблагоприятными для заданного состава. В наших расчетах мы находим, что образование гидроксильных цепей в результате взаимодействия водород- связь между соседними 1,2-гидроксильнымиарами значительно снижает энергию и то, что эпоксиды группируются рядом с этими гидроксильными цепями. Эпоксид и гидроксил ожидается, что элементы, нанесенные случайному образом на поверхности, будут располагаться локально в соответствии с этим предпочтительным рисунком, образуя участки  $s^{p^2}$  углерод, окруженный полностью окисленными эпоксид + гидроксильными областями или наоборот. Возможное существование чистых графеновых лент было про- поставленный ранее [28], чтобы объяснить сдвиг Пики комбинационного рассеяния в GO и FGSS. Текущее исследование обеспечивает сильную поддержку этой картины, основанную на обширных первичных расчетах принципов.

Конечная область  $s^{p^2}$  углерод играет важную роль в электронной структуре. Не зная точных атомных расстояний при различных составах, мы используем результаты упорядоченные структуры, исследованные выше, дают оценку времени для этого эффекта. Рассчитанные энергетические зазоры LDA как- связанные с упорядоченными фазами, рассмотренными на рис. 2 (а) как функция общего соотношения O/C, показаны на рис. 2(в). Обозначения точек данных такие же, как и в других частях на рис. 2. Энергетический зазор LDA размером от 0 до Для рассматриваемого нами диапазона концентраций O можно найти значение 4 эВ . Диапазон зазоров включает оба полупроводниковых и изолирующих фаз, а размер зазора определяется шириной графеновых лент в упорядоченных фазах, которые мы изучали . (Хорошо известно, что расчет LDA недооценивает энергетический разрыв, и ожидается, что реальное значение разрыва будет больше.) Несколько исчезающих значений запрещенной зоны связаны с кресельными лентами с  $3n + 2$  рядами атомов (п является целым числом) или зигзагообразные ленты с четным числом атомарные ряды. Их можно рассматривать как особые случаи. Общие результаты по запрещенной зоне предполагают многообещающий и практический способ настройки энергетической щели в FGSS путем изменения степени окисления, что возможно экспериментально, и, возможно, расположение окисленных областей.

Таким образом, с помощью первичных расчетов мы изучили структуру и энергетику окислительного функционала группы (эпоксид и гидроксил) на однослоином графене, и индуцированные изменения электронных свойств. Мы обнаружите, что для гидроксильной и эпоксидной групп энергетически выгодно агрегировать вместе и образовывать специфические типы полосок с  $s^{p^2}$  области углерода между ними. Ширина запрещенной зоны LDA составляет от нескольких десятых эВ до 4 эВ может быть получена путем изменения уровня окисления и расположение окисленной области, предполагающее большой потенциал для регулирования энергетического разрыва в графене посредством контролируемых процессов окисления.

Мы благодарим за плодотворные дискуссии с В. де Хир, К. Бергер, Х. Ву и М. Спринкл. Ж. А. Y. спасибо Д. Панди за отправку копии их доклада. Эта работа выполняется при поддержке Министерства энергетики (грант № DE-FG02-97ER45632). Л. Х. признает поддержку со стороны Технологический центр Джорджии MRSEC финансируется Национальным научным фондом (Грант № DMR-08-20382). Это исследование использовались вычислительные ресурсы Национальной энергетики Научно-исследовательский вычислительный центр, который поддерживается управлением науки Министерства энергетики США по контракту №. DE-AC02-05CH11231 и Ресурсы TeraGrid Национального научного фонда предоставлены Техасским центром передовых вычислений (TACC).

[1] В. А. де Хир и др., Твердотельное сообщество. 143, 92 (2007).

[2] А. К. Гейм и К. С. Новоселов, Матер. природы. 6, 183 (2007).

[3] Т. Охта и др., Science 313, 951 (2006).

[4] М. Я. Хан и др., Phys. Rev. Lett. 98, 206805 (2007).

[5] Г. Джованнетти и др., Phys. Rev. B 76, 073103 (2007).

[6] Х. Ли и др., Science 319, 1229 (2008).

[7] Х. Ву и др., Phys. Rev. Lett. 101, 026801 (2008).

[8] И. Юнг и др., Nano Lett. 8, 4283 (2008).

[9] Д. К. Элиас и др., Science 323, 610 (2009).

[10] Х.К. Шнипп и др., J. Phys. Chem. B 110, 8535 (2006).

[11] С. Станкович и др., Углерод 45, 1558 (2007).

[12] С. Гомес-Наварро и др., Nano Lett. 7, 3499 (2007).

[13] С. Гилье и др., Nano Lett. 7, 3394 (2007).

[14] Д. Ли и др., Nature Nanotech. 3, 101 (2008).

[15] Г. Эда и др., Nature Nanotech. 3, 270 (2008).

[16] Т. Накадзима и др., Углерод 26, 357 (1988).

[17] М. Мерму и др., Углерод 29, 469 (1991).

[18] Т. Накадзима и Ю. Мацуо, Углерод 32, 469 (1994).

[19] А. Лерф и др., J. Phys. Chem. B 102, 4477 (1998).

[20] Х. Хе и др., Chem. Phys. Lett. 287, 53 (1998).

[21] У. Кай и др., Science 321, 1815 (2008).

[22] Г. Кressе и Дж. Хаффнер, физика, откр. В 47, 558 (1993).

[23] Д. Вандербилт, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).

[24] Дж.-Л. Ли и др., Phys. Rev. Lett. 96, 176101 (2006).

[25] Д. В. Бухвалов и М. И. Кацнельсон, J. Am. Химия. Soc. 130, 10697 (2008).

[26] Д. Пандей и др., Surf. Sci. 602, 1607 (2008).

[27] Полностью окисленная фаза C<sub>2</sub>O на рис. 3(b) имеет прямоугольную элементарную ячейку, равную 2,55 Å × 4 . 40 Å. Недавнее UHV STM исследование [26] выявило локальную периодичность с элементарной ячейкой 2.73 Å × 4 . 06 Å в некоторой области оксида графена. Несмотря на расхождение в 8-9% по отдельным параметрам решетки , мы отмечаем, что площадь нашей расчетной ячейки находится в пределах 1,2% от экспериментального значения. Мы подозреваем, что другие причины, например, эффект подложки, могут влиять на измеренные параметры решетки.

[28] К. Н. Кудин и др., Nano Lett. 8, 36 (2008).