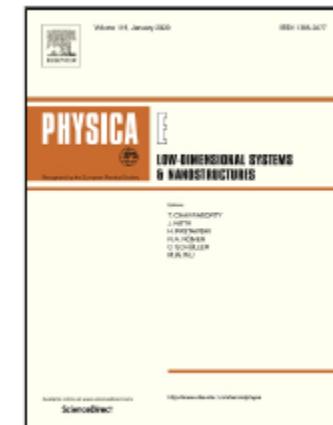


Предварительная проверка журнала

Влияние атомов кислорода на графен: адсорбция и легирование

Синхуа Чжу, Кун Лю, Жибинь Лу, Юаньпу Сюй, Шуньшунь Ци, Гуанань Чжан



PII: S1386-9477 (19) 31378-5

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113827>

Ссылка: PHYSE 113827

Должна появиться в поле:

Физика Е: Низкоразмерные системы и наноструктуры

Дата получения: 11 Сентября 2019 г.

Дата принятия: 17 Ноября 2019 г.

Пожалуйста, цитируйте эту статью как: Синхуа Чжу, Кун Лю, Жибинь Лу, Юаньпу Сюй, Шуньшунь Ци, Гуанань Чжан, Влияние атомов кислорода на графен: адсорбция и легирование, Физика Е: Низкоразмерность [Системы и наноструктуры \(2019\)](https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113827), <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113827>

Это PDF-файл статьи, который после принятия претерпел улучшения, такие как добавлена титульная страница и метаданные, а также форматирование для удобства чтения, но это еще не окончательное версия записи. Перед выпуском эта версия будет подвергнута дополнительному копированию, верстке и рецензированию опубликовано в окончательном виде, но мы предоставляем эту версию, чтобы статья была видна на ранней стадии. Пожалуйста, обратите внимание, что в процессе подготовки могут быть обнаружены ошибки, которые могут повлиять на содержание и все юридические оговорки, относящиеся к журналу, относятся.

© 2019 Опубликовано Elsevier.

Влияние атомов кислорода на графен: адсорбция и легирование

Синхуа Чжуга, †, Кун Люа, †, Жибинь Луа, *, Юаньпу Сюа, Шуншунь Ця, Гуанань Чжанга

государственная ключевая лаборатория твердых смазок, Ланьчжоуский институт химической физики,

Китайская академия наук, Ланьчжоу 730000, Китай

+ Эти авторы внесли равный вклад в эту работу.

* Автор-корреспондент. E-mail: zblu@licp.ac.cn (З. Лу.)

Аннотация

Графен - превосходный материал, который может быть использован в аэрокосмической области. Однако это было сообщалось, что когда графен работает в среде, богатой кислородом, его поверхность неизбежно поглощает атомы кислорода. А атомы кислорода легируются, когда графен имеет дефекты. В этом исследовании мы исследуйте влияние адсорбции и легирования атомами кислорода на свойства графена, используя расчеты из первых принципов. Мы обнаружили, что адсорбция одного атома кислорода может изменяться только положение точки Дирака. Однако адсорбция нескольких атомов кислорода может привести к образованию зон щели. Между тем, когда в графене есть дефекты, атомы кислорода могут восстанавливать его решетку. Но атомы кислорода также локализуют некоторые электроны, придавая графену большую ширину запрещенной зоны, чем у чистого дефектного графена. Это исследование полезно для оценки свойств графена в среде, богатой кислородом. В то же время оно имеет определенное значение для применения графена в технике с запрещенной зоной.

Ключевые слова: Графен; Атомы кислорода; Зонная структура; Адсорбция; Легирование

1. Введение

Графен был популярен с тех пор, как его успешно изготовили в лаборатории [1-15].

Это удивительный двумерный материал, который обладает множеством замечательных свойств, таких как прочность механическая прочность [16, 17], хорошая теплопроводность [18], большая площадь поверхности [3, 19], хорошая электрическая проводимость [3, 5] и т.д. Эти превосходные свойства позволяют графену демонстрировать большие перспективы во многих приложениях, таких как высокочувствительные датчики [11, 12, 20], хранение и преобразование энергии [4, 7, 12], биология и биотехнологии [11, 12, 20], интеллектуальные материалы [13] и т.д.

Однако на эти свойства, особенно электронные свойства [21], влияет работа Окружающая среда. Потому что графен - это форма углерода, которая имеет простой слой атомов, расположенных в виде ячеистой решетки [18]. Эта своеобразная структура позволяет графену обладать многими интересными свойствами,

такие как квантовый спиновый эффект Холла [22, 23], усиление кулоновского взаимодействия [24, 25] и слабое локальное торможение [26] и др.

Таким образом, многие теоретические исследования с использованием первичных методов начали прояснять взаимодействие между легированным или нелегированным графеном и газами, такими как

вода, O_2 , N_2 , NH_3 , CO , NO_2 , HET , атомы

водорода [27-34]. Это позволяет нам понять микроскопические механизмы, которые происходят на поверхности и

на границе раздела. Сообщалось, что для нелегированного графена разное положение воды приведет к тому, что

разные атомы воды вступят в реакцию с поверхностью. Это сделает HOMO и уровни энергии LUMO воды

отличаются от относительного положения точки Дирака, что приводит к разной степени переноса заряда

и, следовательно, разной энергии адсорбции [31]. И сообщалось что графен обладает высокой гидрофобностью, и

адсорбция воды на его поверхности мало влияет на его электронную структуру [29]. Перенос заряда

происходит, когда графен адсорбирует газ. В этом процессе вода является акцептором. Другими словами, заряд

передается воде. Но NH_3 , CO , NO_2 и NO являются донорами, то есть заряд переносится

на графен. Среди них для NH_3 перенос заряда незначителен, при адсорбировании NO_2 образует

сильный допинг, NO не образует сильного допинга, а только немного перевод заряда

в NO [31]. Для графена, легированного различными элементами, тип кислорода адсорбция также различна. В-

и N-легированные вещества физически адсорбируются на графене, что означает, что легированный графен не окисляется. В

то время как легированные Al , Si , P , Cr , Mn химически адсорбируются на графене. Химическая адсорбция кислорода

может изменять электронную структуру и локальный спин поляризация легированного графена, в частности, химическая

адсорбция кислорода O_2 на графене, легированном Cr , является антиферромагнитный [27].

Однако в настоящее время исследования адсорбции графена на поверхности в основном сосредоточены на

различных молекулах. Сообщалось, что когда атомарный кислород находится на поверхности графена, он

адсорбируется непосредственно над точкой перехода графена с энергией связи около 2,43 эВ [35]. Другими

словами, поверхность графена неизбежно будет поглощать атомы кислорода, когда она работает в среде,

содержащей атомарный кислород. И на низкой околоземной орбите есть атомарный кислород [36]. Это

означает, что, графен неизбежно будет взаимодействовать с атомарным кислородом, когда речь заходит о космических

приложениях, особенно на низкой околоземной орбите. А атомы кислорода гораздо более окислительны, чем

молекулы кислорода, которые могут отрицательно влиять на самолет и его внутренние компоненты. Кроме

того, атомарный кислород в месте дефекта расположение графена образует легирование атомами кислорода, когда

сам графен имеет дефекты. Следовательно, необходимо изучить влияние атомов кислорода на свойства графена.

В этом исследовании создано несколько групп сравнения для изучения адсорбции и легирования атомы кислорода на графене. Раздел 3.1 посвящен изучению адсорбции атомов кислорода, а раздел 3.2 - легированию атомами кислорода. В разделе 3.1 мы изучали влияние различного количества кислорода адсорбция атомов на характеристики графена. Кроме того, при изучении адсорбции при множественном количестве атомов кислорода мы также рассмотрели влияние положения адсорбции атома кислорода на характеристики графена. В разделе 3.2 мы также рассмотрели влияние количества атомов кислорода о свойствах графена. Между тем, мы также создали соответствующие группы дефектных графен для сравнения.

2. Вычислительные методы

Это исследование основано на методе псевдопотенциала плоской волны функционала плотности (DFT) с использованием Пакета CASTEP [37]. Функция, называемая функцией Пердью-Берка-Эрнзехофа (PBE) общего градиента Аппроксимация (GGA) используется для описания обменно-корреляционного члена [38-40]. Мы используем Ultrasoft псевдопотенциал для замены реального потенциала электронов [37]. Метод Гrimma используется для коррекции результаты приведены в разделе 3.1 [41, 42]. Энергия отсечки для расширения плоской волны была установлена на уровне 500 эВ. Порог сходимости SCF был установлен на 1×10^{-6} еВ эВ /атом. В этом расчете было добавлено вакуумное пространство 12 Å для устранения периодического эффекта. В группе сравнения мы установили $4 \times 4 \times 1$ легированную, адсорбированную и бездефектную суперячейку. Эта суперячейка содержит 32 атома углерода. Остальные группы были адсорбированы, легированы или образовали дефекты на основе пустой контрольной группы. При расчете этих суперячеек, мы использовали $6 \times 6 \times 1$ к-точка сетки в области Бриллюэна. И форма, размер и атомной положение суперячейки было оптимизировано таким образом, чтобы сила, действующая на каждый ион, составляла менее 0,01 эВ/Å и энергия сходилась к 5×10^{-6} эВ / атом.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Адсорбция атома кислорода

3.1.1 Один атом кислорода

Рисунок 1(b) представляет собой оптимизированную модель с адсорбированным атомом кислорода, а рисунок 1(d) - полосовую структуру рисунка 1(b). Модель и зонная структура контрольной группы показаны на рис. 1(a) и (c) соответственно. А популяционный анализ адсорбции одного атома кислорода показан в таблице 1.

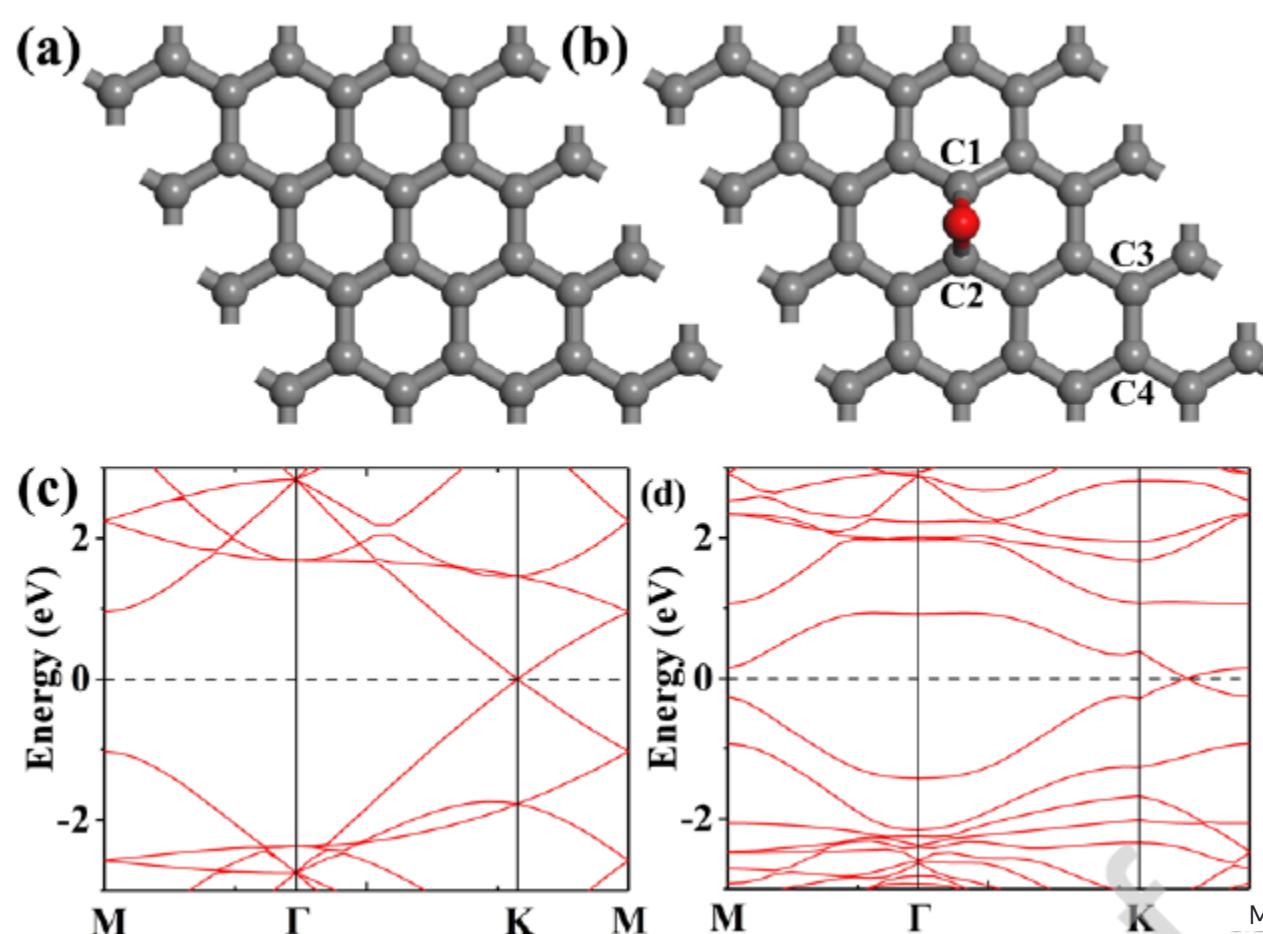


Рисунок 1. Модели и зонные структуры адсорбированного вещества и одного атома кислорода. (а) и (б) представляют собой модели адсорбированного и единичного атома кислорода соответственно, (с) - зонная структура (а), и (д) - зонная структура (б).

Таблица 1. Длина связи и число перекрывающихся связей в модели адсорбции с одним атомом кислорода.

Тип	C1-C2	C3-C4
Длина соединения (\AA)	1.510 1.466	1.421
Совокупность перекрытий	0.53 0.33	1.09

После оптимизации атомы кислорода адсорбируются непосредственно над мостиковым участком графен, образующий треугольник с двумя атомами углерода внизу, как показано на рисунке 1(б). Это явление было доказано предыдущим исследованием [35]. Два атома углерода непосредственно под кислородом место адсорбции атомов выступает за пределы атомной поверхности графена, что приводит к определенной степени искажения решетки . Как видно из рисунка 1(б), свойства атомов углерода С1 и С2 в графене абсолютно одинаковы. После адсорбции атомов кислорода и оптимизации структуры длины связей и числа перекрывающихся С1-О и С2-О остаются прежними, поэтому две химические связи также являются точно такой же. Следовательно, в таблице 1 приведена только одна связь С-О.

Прочность связи С3-С4, находящаяся немного дальше от места адсорбции, относительно высока, что очень близка к прочности связи С-С в неадсорбированном графене (длина связи: 1,420 \AA , перекрытие плотность: 1,08), что видно из таблицы 1. Для атомов углерода в месте адсорбции происходит адсорбция кислорода атомы не только ослабляют связь С-С непосредственно под ней, но и немного удлиняют длину связи и уменьшают количество перекрывающихся элементов. Хотя количество перекрывающихся элементов адсорбированного кислорода

атома и атома углерода ниже немного меньше, атом кислорода все еще химически адсорбирован из перспектива длины связи и перекрывающейся популяции. Это связано с тем, что разница в электроотрицательности между кислородом и углеродом относительно больше [43, 44]. А кислород больше окисляется быстрее, чем углерод, что приводит к смещению электронного облака в сторону кислорода. Кислород имеет тенденцию делиться два электрона с углеродом образуют связь, потому что у него шесть валентных электронов, когда углерод вступает в реакцию с кислородом. Но в графене три из четырех валентных электронов атома углерода используются для образования ковалентных связей с окружающими атомами углерода. Это позволяет каждому атому углерода обеспечивать только один валентный электрон для образования ковалентной связи с кислородом. Следовательно, кислород будет прилипать к точке перехода. Это позволяет обоим атомам углерода обеспечивать валентный электрон для образования ковалентной связи с кислородом, который стабилизирует структуру. Кроме того, два атома углерода, участвующие в реакции адсорбции будут продвигаться близко к атомам кислорода под действием кулоновской силы, таким образом выступая атомарная поверхность графена. Адсорбция кислорода также уменьшает перекрытие электронного облака между C1 и C2, поэтому длина связи C1-C2 немного больше, как показано в таблице 1.

Ширина запрещенной зоны графена не изменилась независимо от того, адсорбировался атомарный кислород или нет. Но положение конуса Дирака изменилось после адсорбции атомов кислорода, переместившись с K на между K и M. Первая область Бриллюэна представляет собой призму с правильным шестиугольником вверху и внизу, и сечение каждого правильного шестиугольника в призме полностью эквивалентно, потому что вакуум при расчете слой добавляется вертикально. То есть в правильном шестиугольном поперечном сечении будет шесть точек Дирака при адсорбции атомов кислорода. И после адсорбции кислорода вся Структура полосы Бриллюэна претерпит приблизительное вращательное движение, образуя шесть полос Дирака точки перемещаются вдоль границы правильного шестиугольника на определенное расстояние. После перемещения графен по-прежнему остается полупроводником с нулевой запрещенной зоной.

3.1.2 Два атома кислорода.

Условий и типов многоатомной адсорбции кислорода в графене слишком много, чтобы их можно было рассчитать в каждом конкретном случае. Следовательно, в данном исследовании рассматривается адсорбция только многоатомного кислорода рассматривается адсорбция в пределах одного шестичленного кольца. Результаты оптимизации показывают, что два атомы кислорода не могут адсорбироваться одновременно над соседней связью C-C в единственном шестиэлементном кольце. Следовательно, для одиночного шестиэлементного кольца в этом исследовании необходимо учитывать только два условия: мета-адсорбция диоксида и парадиоксида. Модель и зонная структура показаны на рисунке 2.

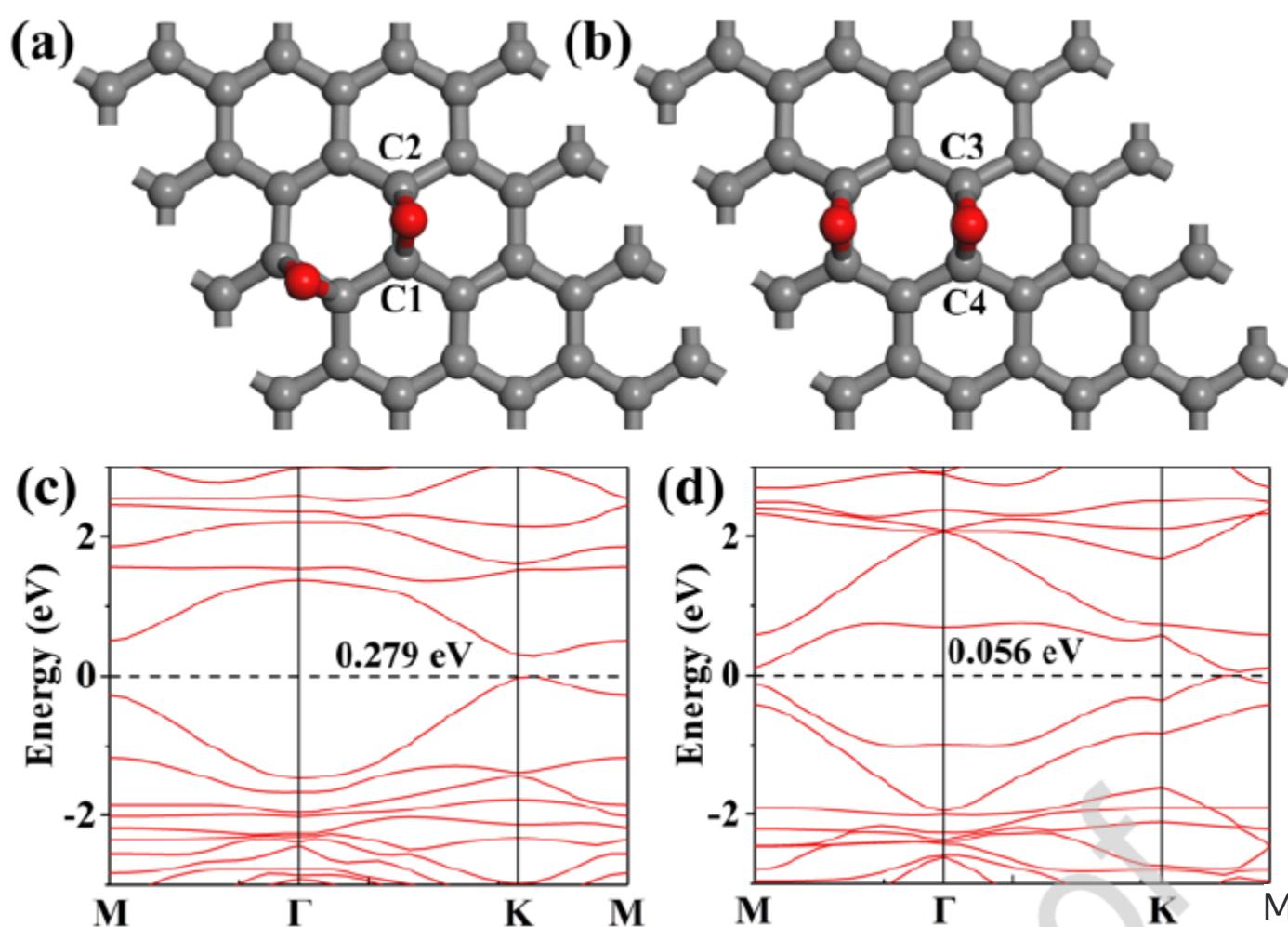


Рисунок 2. Модели и зонные структуры мета-диоксида и пара-диоксида. (а) и (б) - модели мета-диоксид и пара-диоксид соответственно, (с) - зонная структура (а), и (д) - зонная структура (б).

В модели адсорбции метаоксида два атома кислорода полностью эквивалентны, но два атома углерода ниже одного и того же атома кислорода не эквивалентны. Следовательно, два ковалентных связи C1 и C2 с кислородом следует обсуждать отдельно. Четыре атома углерода непосредственно все атомы кислорода ниже двух выступают из атомной поверхности графена из-за кулоновской силы это указывает на то, что адсорбция атомов кислорода приводит к локальномуискажению решетки. Для химические связи в положении адсорбции, длина связи и число перекрытий после структурной оптимизация показаны в таблице 2. Результаты показали, что существуют незначительные различия в связи длины и количество участков перекрытия между кислородом и связями C1 и C2, указывает на то, что сила двух ковалентных связей различна. Связь C-C непосредственно под атом кислорода ослабляется адсорбцией атома кислорода, а длина ослабленной связи и прочность связи близка к связи C-C ниже атома кислорода, когда адсорбирован атом кислорода.

Таблица 2. Длина и перекрывающаяся популяция соответствующих пронумерованных атомов в метаоксиде модель адсорбции.

Тип	C1-O	C2-O
Длина соединения (Å)	1.442	1.472
Совокупность перекрытий	0.38	0.32

В модели адсорбции пара-диоксида не только два атома кислорода полностью эквивалентны, но два атома углерода непосредственно под одним и тем же атомом кислорода также обладают одинаковыми свойствами. Следовательно, длина связи и число перекрытий двух связей C-O одинаковы, поэтому они выражены через C3-O в таблице 3.

Таблица 3. Длина химической связи и количество перекрывающихся популяций соответствующих пронумерованные атомы в модели адсорбции пара-диоксида.

Тип	C3-O	C3-C4
Длина соединения (Å)	1.44	1.601
Совокупность перекрытий	0.38	0.37

Две связи одного и того же атома кислорода более прочные. Однако связь C-C напрямую ниже адсорбированный атом кислорода был серьезно поврежден, и длина его связи стала длиннее. И количество перекрывающихся популяций также значительно уменьшилось. Это видно из численное значение таблицы 3 показывает, что прочность его ковалентной связи аналогична прочности связи C-O адсорбирован на одном атоме кислорода.

Зонные структуры адсорбции мета-диоксида и пара-диоксида показаны на рис. 2(с) и 2(д) соответственно. Из рисунка 1(д) видно, что адсорбция только одного атома кислорода не может привести к раскрытию запрещенной зоны. Однако обе структуры имеют запрещенные зоны. Атомы кислорода влияют на свойства двух атомов углерода ниже места адсорбции, как показано в таблице 3. Это различие делает атомы углерода ниже места адсорбции полярными. Причина этого явления в том, что между двумя атомами углерода существуют ковалентные связи, которые вступают в реакцию с разными атомами кислорода путем адсорбция. Другими словами, C1 адсорбируется на одном атоме кислорода, а один атом углерода, связанный с C1 адсорбируется на другом атоме кислорода. Эти две реакции адсорбции будут взаимодействовать друг с другом. Однако для C2 он связан с одним кислородом, а другие атомы углерода, которые связаны с C2, - нет реагирует с другим кислородом. Следовательно, это различие в химической среде приводит к различным свойствам C1 и C2. Эта полярность создает энергетическую щель 0,279 эВ, что исключает конус Дирака. И в зонной структуре адсорбции парадиоксида также имеется запрещенная зона, и значение запрещенной зоны составляет 0,056 эВ. Структура по-прежнему является структурой с прямой запрещенной зоной, но энергетическая щель не находится в трех точках высокой симметрии. Эта структура зон похожа на рисунок 1(д). Затем нам нужно проверить, существует ли запрещенная зона в тракте M-Г-K-M, поскольку значение запрещенной зоны очень мало и

не в точке высокой симметрии. Общая плотность состояния адсорбции параоксида показана на рисунке

3.

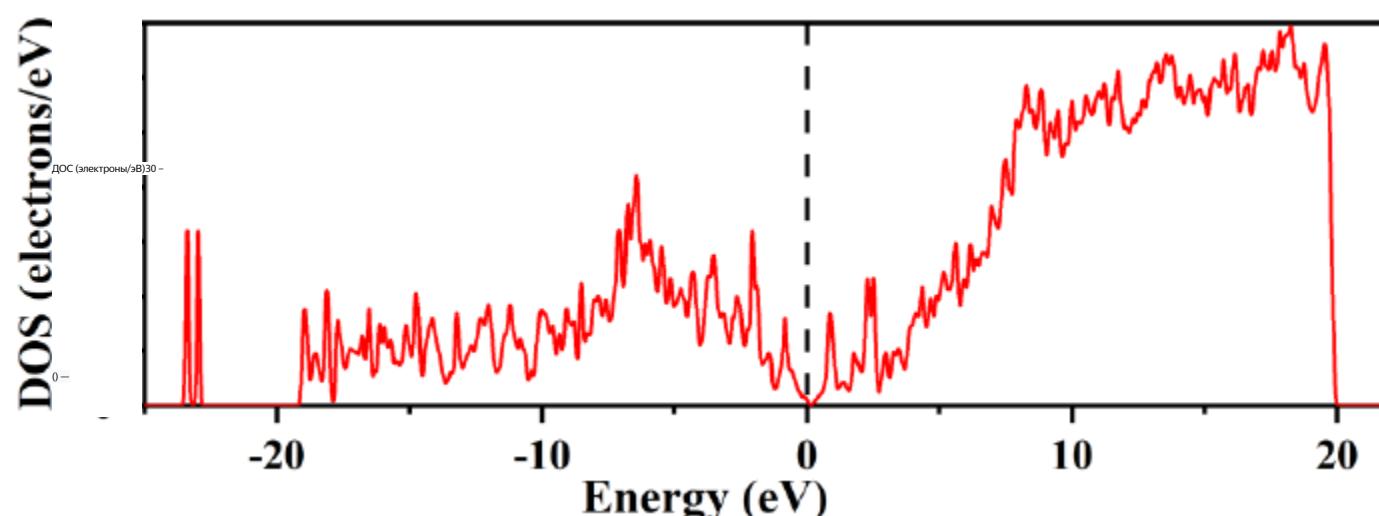


Рисунок 3. Общая плотность состояний параоксида.

На рисунке 3 плотность состояний равна 0 на уровне Ферми, что указывает на наличие полосы зазора на уровне Ферми. Другими словами, запрещенная зона, показанная на рисунке 2(d), представляет собой всю запрещенную зону в первой области Бриллюэна. Запрещенная зона возникает из-за разрушения связи C-C непосредственно под атомом кислорода, когда он поглощается парадиоксидом, что слегка нарушает целостность графена. Когда целостность и непрерывность графена нарушаются, ширина запрещенной зоны немного увеличивается открывается, и конус Дирака исчезает. Предварительно-

3.1.3 Три атома кислорода

Модель и зонная структура метатриоксида показаны на рисунке 4. А в таблице 4 показаны соответствующая длина связи и совокупность перекрытий.

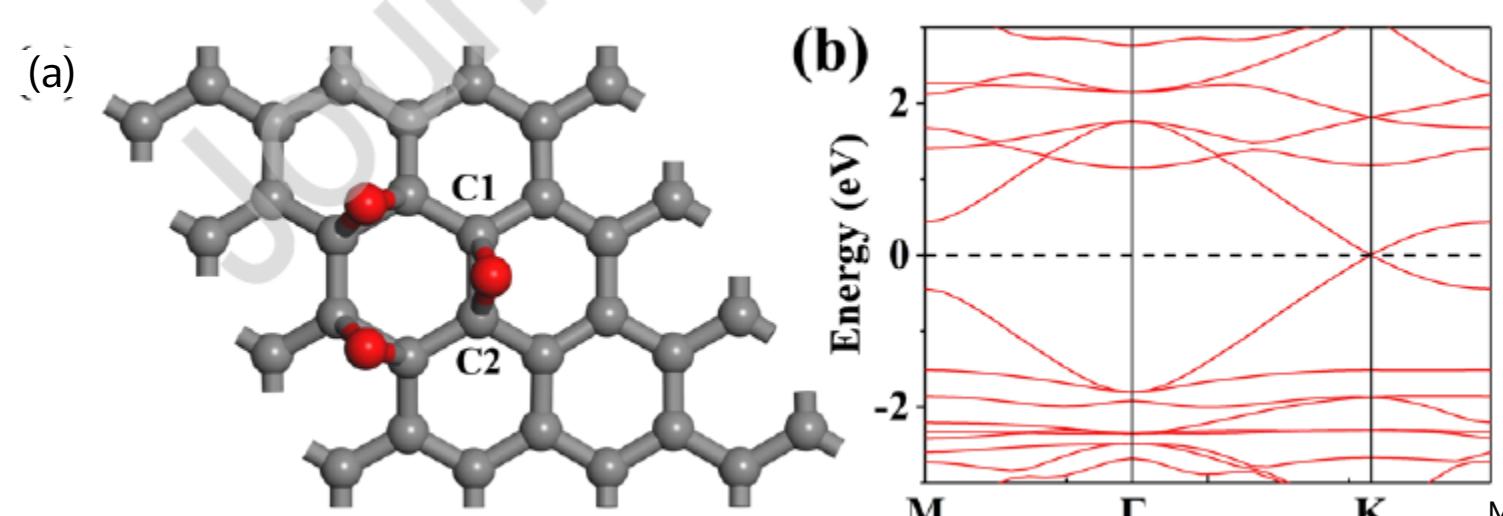


Рисунок 4. Модель и зонная структура метатриоксида. (а) - модель метатриоксида, и (б) - зонная структура (а).

Таблица 4. Длина связи и количество перекрывающихся популяций в модели адсорбции метатриоксида.

Тип	C1-0	C1-C2
Длина соединения (\AA)	1.446	1.510
Совокупность перекрытий	0.36	0.52

Результаты структурной оптимизации показали, что три атома кислорода полностью эквивалентны друг другу, как и два атома углерода под каждым кислородом. Другими словами, три атомы кислорода и шесть атомов углерода под ними образуют три конгруэнтных треугольника. Все область адсорбции атомов кислорода выступает за пределы атомной поверхности графена, что означает, что адсорбция кислорода приводит к некоторому искажению решетки. Поскольку шесть связей C-O и три Связи C-C, приведенные ниже, обладают точно такими же свойствами, только одна связь C-O и одна связь C-C являются выбран для представления всех связей в месте адсорбции, как показано в таблице 4.

Из рисунка 4 и таблицы 4 видно, что связи C-O и C-C аналогичны данным исследования 3.1.1. Другими словами, такая адсорбция эквивалентна адсорбции трех независимых атомов кислорода на графене. Это связано с тем, что каждый атом углерода связывается не только с одним атомом кислорода, но и с углеродом атом, который связывается с другими атомами кислорода. Каждый атом углерода и кислорода, участвующий в адсорбции находится в одной и той же химической среде. В этом режиме адсорбции графен не поляризуется и его целостность и непрерывность не нарушаются.

Результаты зонной структуры показали, что запрещенная зона графена не была открыта и Дирак конус остался после адсорбции, как показано на рисунке 4. Этот результат подтвердил предыдущий вывод что запрещенная зона не может быть открыта адсорбцией одного атома кислорода. Причиной открытия запрещенной зоны является полярность, генерируемая в графене, а также целостность и непрерывность решетки. Фрагменты графена были разрушены.

3.2 Легирование кислородом

3.2.1 Один атом кислорода

Существует два типа структур, легированных кислородом. Одна из них - модель с одноатомной вакансией, а другой имеет одноатомное легирование кислородом. Модели показаны на рисунке 5.

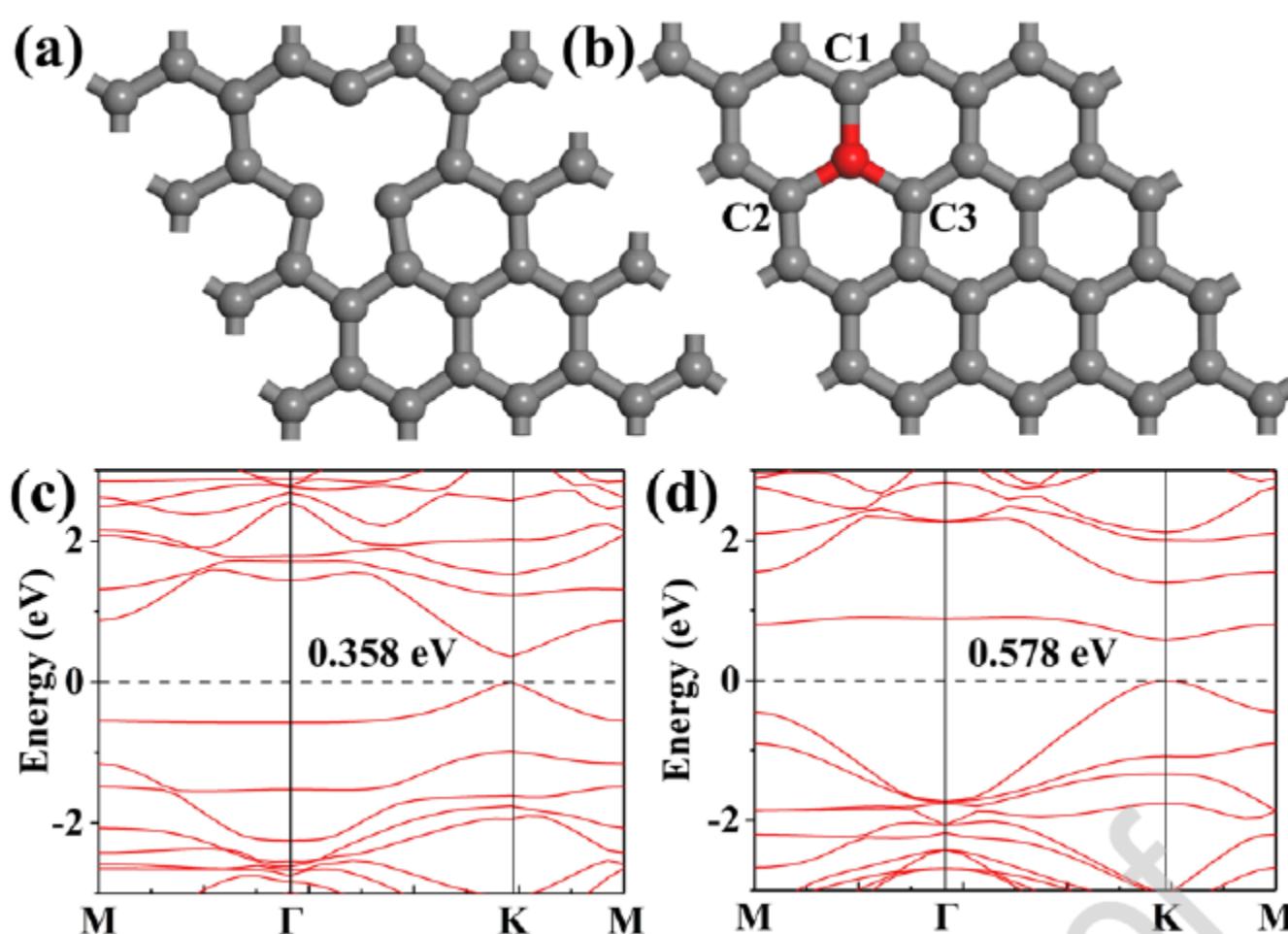


Рисунок 5. Модели и зонные структуры одноатомной вакансии и одного легированного атома кислорода. (а) и (б) - модели одноатомной вакансии и одного атома кислорода, легированного соответственно, (с) - зонная структура (а) и (д) - зонная структура (б).

Результаты структурной оптимизации показали, что графен на вакансии имел некоторую решетку искажение, когда в графене существовала вакансия с одним атомом. Атомы углерода в вакансии расположены близко друг к другу, в результате чего несколько шестичленных колец вокруг вакансии слегка деформируются. Однако, после поглощения атомов кислорода в вакансии искажение решетки в месте дефекта в основном исчезает, это указывает на то, что атомы кислорода могут восстанавливать структуру решетки в месте дефекта. Длины связей C1-O, C2-O и C3-O все одинаковы, с длинами связей 1,486 эВ. И перекрывающимися заполненность всех трех связей равна 0,49, что означает, что химические связи C1-O, C2-O и C3-O абсолютно одинаковы.

Целостность и непрерывность графена были разрушены из-за вакансии одного атома, поэтому Конус Дирака в точке К исчез, и появилась запрещенная зона 0,358 эВ, как показано на рисунке 5(с). По сравнению с графеном с дефектом в одном атоме, уровень энергии в нижней части зоны проводимости полоса имеет тенденцию быть плоской после легирования атомарным кислородом, что означает, что легирование атомарным кислородом локально увеличивает зазор в графене, соответствующий этой энергетической полосе. И переносчик становится трудным для перехода, что увеличивает энергетический зазор до 0,578 эВ.

3.2.2 Множественные атомы кислорода.

В этом исследовании рассматривалось легирование двух видов множественных атомов кислорода. Один из них - диоксид-легирован на основе двухатомной вакансии, а другой легирован триоксидом с четырехатомной вакансиеи.

Тем временем мы создали ту же модель атомных дефектов без легирования, что и в группе сравнения. Модели и зонные структуры, легированные диоксидом, показаны на рисунке 6.

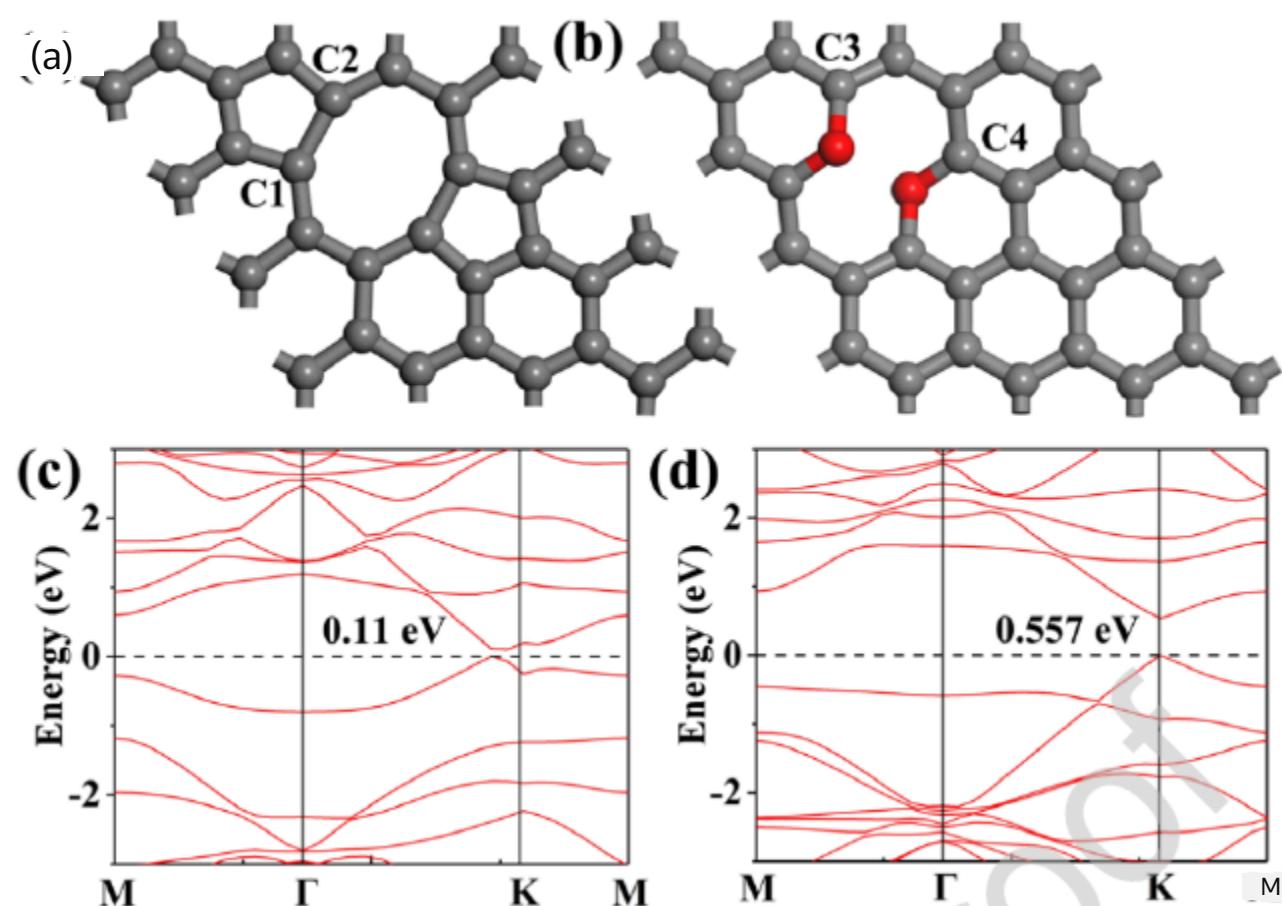


Рис. 6. Модели и зонные структуры двухатомных дефектов, легированных диоксидом углерода. (а) и (б) - модели с двухатомными дефектами и с примесью диоксида соответственно. (с) и (д) - зонные структуры двух моделей.

Два атома углерода удаляются с образованием четырех оборванных связей в модели двухатомных дефектов. И четыре оборванные связи объединяются, образуя два пятичленных кольца из двух шестичленных, которые потеряли свои атомы углерода, как показано на рисунке 6(а). Два пятичленных кольца имеют абсолютно одинаковую длину связи и прочность связи. А длина связи C1-C2 равна 1,616 Å, и совокупность перекрытий равно 0,89. Другими словами, новые связи длиннее, чем связи C-C, обнаруженные в обычном графене (связь длина: 1,420 Å). Но они примерно такие же прочные, как обычные связи C-C (совокупность перекрытий: 1,08). Причина этого в том, что образование двух пятичленных колец вызывает большую решетку искажение вокруг графенового восьмичленного кольца, образованного посередине.

Два атома кислорода и четыре связанных с ними атома углерода находятся не в атомной плоскости графен, как показано на рисунке 6(б). Один из атомов кислорода торчит вверх на атомной плоскости, а другой торчит вниз на атомной плоскости, что означает, что они отталкиваются друг от друга. Каждый кислород связан с двумя атомами углерода, а два атома углерода на одном и том же кислороде имеют одинаковую длину и одинаковую прочность. Однако существует небольшая разница между двумя связями C-O, которая составляет 1,388 Å для C3-O и 1,377 Å для C4-O. И перекрывающаяся популяция этих двух связей составляет 0,65 и 0,66 соответственно. По длине и прочности связи видно, что два атома кислорода должны быть эквивалентно, но может быть небольшая разница из-за разницы в расстоянии от границы ячейки или ошибки вычисления. Если используется ячейка большего размера, разницу можно уменьшить или

исключена. Но разница несущественна, поэтому она мало влияет на расчеты. В этом исследовании суперячейка по-прежнему используется для расчета полосовой структуры.

По сравнению с одноатомным дефектом, двухатомный дефект имеет меньшую ширину запрещенной зоны, как показано на рисунке 6(с). Это связано с тем, что образование пятичленных колец в месте дефекта частично эквивалентно восстановлению графена. Кроме того, восьмичленное кольцо и два пятичленных кольца заменяют взвешенные связи атомов углерода в модели двухатомного дефекта. И в этой зонной структуре положение запрещенной зоны отклоняется от точки К, и значение запрещенной зоны низкое. И есть пустое пространство пространство ниже самой высокой валентной зоны шириной 0,381 эВ. Таким образом, мы вычислили плотность состояний. Плотность состояний используется для проверки того, берется ли значение запрещенной зоны в области Бриллюэна путь, используемый для вычисления полосы. И это также используется для наблюдения за тем, существует ли энергетический уровень занимающий пустую область внутри треугольника области Бриллюэна. Общая плотность состояния двухатомные дефекты показаны на рисунке 7.

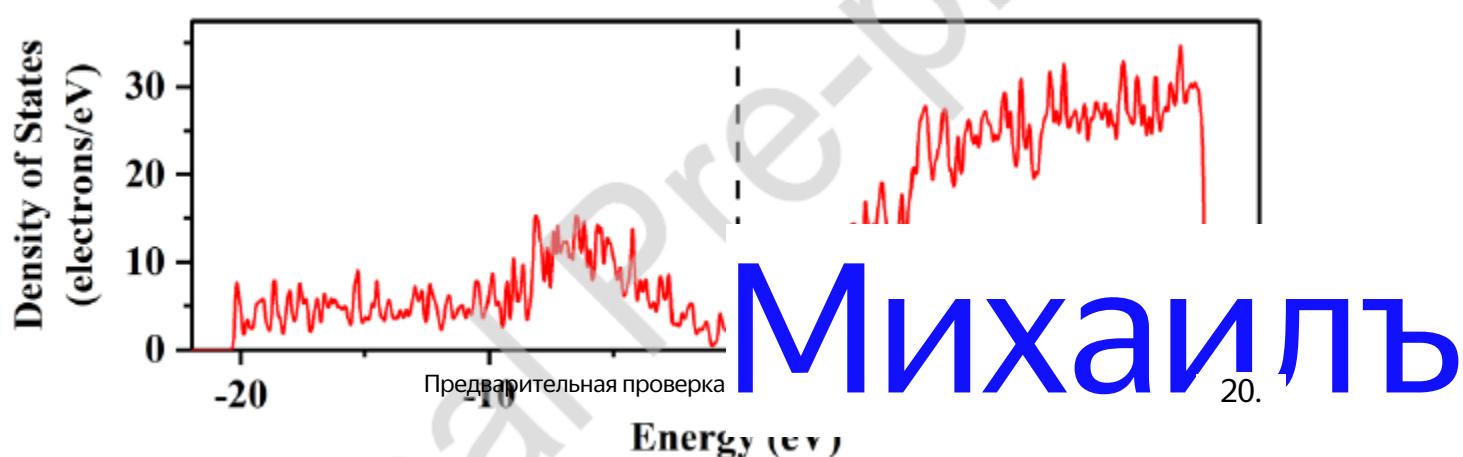


Рисунок 7. Общая плотность состояний двухатомных дефектов

На энергетическом уровне Ферми имеется небольшая запрещенная зона, поэтому запрещенная зона существует в области Бриллюэна область, используемая в этом исследовании, показана на рисунке 7. Кроме того, существует точка ниже уровня Ферми которая равна приблизительно 0, и эта точка представляет собой минимум около 0,5 электрона / эВ, близкий к -1 эВ. Следовательно, в пустом пространстве ниже самого высокого энергетического уровня в валентной зоне есть занятые состояния, но это занятое состояние находится внутри треугольной траектории Бриллюэна и не показано на рисунке 6(с). позиции этих оккупированных государств в регионе Бриллюэн здесь не обсуждаются, потому что они не имеют отношения к данному исследованию.

Как видно из рисунка 6(д), легирование атомами кислорода привело к исчезновению конуса Дирака и открытию запрещенной зоны 0,557 эВ. Однако положение запрещенной зоны не изменилось. Более того, кривизна полосы в запрещенной зоне по-прежнему велика. Другими словами, эффективная масса электронов вблизи энергетического уровня Ферми мала. Но появление запрещенной зоны делает его

электронам сложнее перейти из валентной зоны в зону проводимости. Ширина запрещенной зоны легированной диоксидом близка к ширине запрещенной зоны, легированной атомом кислорода, и немного меньше, чем у нее. Это указывает на то, является ли дефект легированием одним кислородом или диоксидом, практически не влияет на изменение степень запрещенной зоны.

Затем был рассчитан графен, легированный триоксидом, на основе четырехатомного дефекта. результаты показаны на рисунках 8(b) и 8(d). В качестве контрольной группы приведены результаты четырехатомного дефекта показаны на рисунках 8(a) и 8(c).

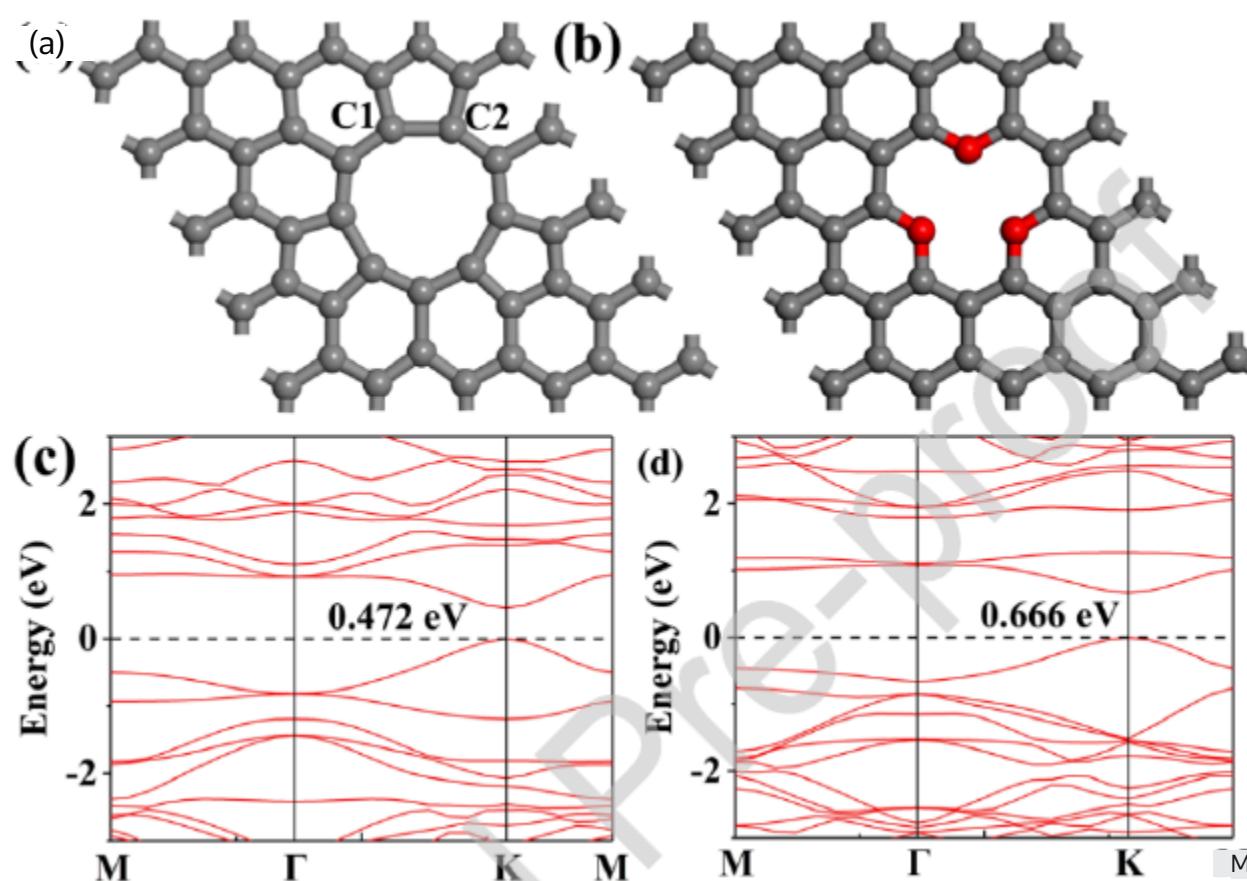


Рисунок 8. Модели и зонные структуры с тетратомными дефектами и легированные диоксидом. (а) и (б) - модели с тетратомными дефектами и легированные триоксидом соответственно. (с) и (д) - зонные структуры двух моделей соответственно

Аналогично рисунку 6, три шестичленных кольца из потерянных атомов углерода были восстановлены в пятичленные после структурной оптимизации. И вновь образованные химические связи другого два пятичленных кольца были идентичны C1-C2, как показано на рисунке 8(а). Длина ковалентной связи из C1 и C2 составляет 1,619 Å, а плотность перекрытия двух атомов равна 0,95, что означает, что атомы C1 и C2 образуют очень стабильную связь. Следовательно, четырехатомный дефект в графене в конечном итоге представляет собой девятивленное кольцо в центре с пятичленным кольцом вокруг каждого 120 градусов. И все остальные шестичленные кольца имеют явное искажение решетки.

Легирование кислородом не вызывает явного искажения решетки, и все три атома кислорода находятся в атомной плоскости графена. И три атома кислорода полностью эквивалентны. Связь длина C-O составляет 1,373 Å, а коэффициент перекрытия равен 0,68. Эти значения близки к значению с диоксидом легированный, потому что легированный диоксидом и триоксидом отличается от единственного атома кислорода

легирование. Для легированных диоксидом и триоксидом каждый атом кислорода связывается только с двумя атомами углерода, таким образом, перекрывающаяся популяция будет больше, а химическая связь - более стабильной.

Зонные структуры с четырехатомным дефектом и легированные триоксидом показаны на рисунках 8(с) и 8(д)

соответственно. Промежутки в двух моделях открыты, потому что была нарушена непрерывность графена.

Зонная структура двух моделей схожа, но все же есть некоторые различия. В положении

нижняя часть зоны проводимости, легированная триоксидом, относительно плоская, и есть некоторые

области, которые не заняты. В то время как состояния в зоне проводимости непрерывны в зонной структуре

четырехатомного дефекта. Дефект атома. Это связано с тем, что связь C1-C2 похожа на обычную связь C-C, но

связь C-O имеет большую полярность. Следовательно, локализация отверстия в нижней части зоны

проводимости, эффективная масса и уровень сглаживания легированного диоксидом увеличены по
Заключение

сравнению с четырехатомным дефектом. Кривизна нижней зоны проводимости и верхней валентной зоны

В этом исследовании первый принцип используется для изучения влияния атомов кислорода на свойства

уменьшается, и энергетическая щель выше, чем у четырехатомного дефекта. Предварительная подготовка

графена. Наши результаты показывают, что адсорбция единственного атома кислорода может изменить только

положение точки Дирака в первой области Бриллюэна. В то время как, когда несколько атомов кислорода

адсорбируются и взаимодействуют друг с другом одновременно, будет генерироваться полярность графена, и даже

непрерывность будет непосредственно нарушена, что приведет к образованию небольших запрещенных зон. С

другой стороны, целостность непрерывность графена может быть нарушена дефектами и легированием

кислородом, что может привести к открытию запрещенной зоны зазор. Адсорбция 1-3 атомов кислорода в одном

месте может привести к образованию запрещенной зоны около 0,6 эВ. В то же время значение открытой

запрещенной зоны выше, чем чистый дефект, потому что легирование кислородом атомы могут слегка

поляризовать графен. В этом исследовании, систематически изучалось влияние адсорбции атомарного кислорода и легирования

на свойства графена, что полезно для оценки свойств графена в среде, богатой атомарным кислородом. В

то же время, это имеет определенное значение для применения графена в технике с запрещенной зоной.

Благодарности

Авторы благодарны Национальному фонду естественных наук Китая (№ 51775535 и 11972344) за финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] К.С. Новоселов, А.К. Гейм, С.В. Морозов, Д. Цзян, М.И. Кацнельсон, И.В. Григорьева и др., пространственный газ безмассовых дираковских фермионов в графене, Природа 438 (7065) (2005) 197-200.
- [2] А.К. Феррари, Дж.К. Мейер, В. Скардачи, К. Казираги, М. Лаццери, Ф. Маури и др., Спектр комбинационного рассеяния Графен и графеновые слои, Physical Review Letters 97(18) (2006) 187401.
- [3] Ф. Щедин, А.К. Гейм, С.В. Морозов, Э.В. Хилл, П. Блейк, М.И. Кацнельсон и др., Обнаружение отдельные молекулы газа, адсорбированные на графене, Nature Materials 6 (2007) 652.
- [4] М.Д. Столлер, С. Парк, Ю. Чжу, Дж. Ан, Р.С. Руоф, Ультраконденсаторы на основе графена, Нанобуквы 8(10) (2008) 3498-3502.
- [5] А.Х. Кастро Нето, Ф. Гвинея, Н.М.Р. Перес, К.С. Новоселов, А.К. Гейм, Электронные свойства из графена, Обзоры современной физики 81(1) (2009) 109-162.
- [6] А.К. Гейм, К.С. Новоселов, Появление графена, нанонаука и технологии, опубликовано в соавторстве с Macmillan Publishers Ltd, Великобритания, 2009, стр. 11-19.
- [7] Ю. Чжу, С. Мурали, М.Д. Столлер, К.Дж. Ганеш, В. Кай, П.Дж. Феррейра и др., На основе углерода Суперконденсаторы, полученные активацией графена, Наука 332(6037) (2011) 1537.
- [8] К.С. Новоселов, В.И. Фалько, Л. Коломбо, П.Р. Геллерт, М.Г. Шваб, К. Ким, Дорожная карта для графен, Природа 490 (2012) 192.
- [9] А.К. Феррари, Д.М. Баско, рамановская спектроскопия как универсальный инструмент для изучения свойств графен, Природные нанотехнологии 8 (2013) 235.
- [10] Р.К. Джоши, П. Карбоне, Ф.К. Ван, В.Г. Кравец, Ю. Су, И.В. Григорьева и др., Точные и сверхбыстрые Молекулярное просеивание через мембранные из оксида графена, Наука 343(6172) (2014) 752.
- [11] Д. Родриго, О. Лимай, Д. Яннер, Д. Этезади, Ф.Дж. Гарсия де Абахо, В. Прунери и др., Средняя инфракрасная область плазмонное биосенсорирование с использованием графена, Наука 349 (6244) (2015) 165.
- [12] В. Георгакилас, Дж.Н. Тивари, К.К. Кемп, Дж.А. Перман, А.Б. Бурлинос, К.С. Ким и др., Нековалентный Функционализация графена и оксида графена для энергетических материалов, биосенсорных, каталитических и Биомедицинские применения, химические обзоры 116 (9) (2016) 5464-5519.
- [13] Х. Ю, Х. Ченг, М. Чжан, Ю. Чжао, Л. Цуй, Г. Ши, Интеллектуальные материалы на основе графена, Природа Обзоры материалов 2 (2017) 17046.
- [14] Ю. Цао, В. Фатеми, С. Фанг, К. Ватанабэ, Т. Танигути, Э. Касирас и др., Нетрадиционный

сверхпроводимость в сверхрешетках графена с магическим углом наклона, Природа 556 (2018) 43.

[15] М. Янковиц, С. Чен, Х. Польшин, Ю. Чжан, К. Ватанабэ, Т. Танигуди и др., Настройка сверхпроводимость в скрученном двухслойном графене, Science 363 (6431) (2019) 1059.

[16] К. Ли, Х. Вэй, Дж.У. Кизар, Дж. Хон, Измерение упругих свойств и внутренней прочности монослоистого графена, Наука 321(5887) (2008) 385.

[17] Р.Дж. Янг, И.А. Кинлох, Л. Гонг, К.С. Новоселов, Механика графеновых нанокомпозитов: Обзор, Наука и технология композитов 72(12) (2012) 1459-1476.

[18] А.А. Баландин, С. Гош, В. Бао, И. Кализо, Д. Тевельдебран, Ф. Мяо и др., Superior Thermal Проводимость однослоистого графена, Нанолитры 8(3) (2008) 902-907.

[19] С. Парк, Р.С. Руоф, Химические методы получения графенов, Nature Nanotechnology 4 (2009) 217.

[20] Ю. Шао, Дж. Ван, Х. Ву, Дж. Лю, И.А. Аксай, Ю. Лин, электрохимические сенсоры на основе графена и Биосенсоры: Обзор, Электроанализ 22(10) (2010) 1027-1036.

[21] Б. Хуан, З. Ли, З. Лю, Г. Чжоу, С. Хао, Дж. Ву и др., Адсорбция молекул газа на графене Нановолокна и их применение для сенсора наноразмерных молекул, Журнал физической химии С 112(35) (2008) 13442-13446.

[22] Ю. Чжан, Ю.-В. Тан, Х.Л. Стормер, П. Ким, Экспериментальное наблюдение квантового эффекта Холла и фаза Берри в графене, Nature 438(7065) (2005) 201-204.

[23] Д.А. Абанин, П.А. Ли, Л.С. Левитов, Упорядочение SXYS, вызванное случайностью, в кванте графена Ферромагнетик Холла, Physical Review Letters 98(15) (2007) 156801.

[24] Д.В. Хвещенко, кулоновско-взаимодействующие дираковские фермионы в неупорядоченном графене, Физический обзор В 74(16) (2006) 161402.

[25] Ф. Мяо, С. Виджератне, Ю. Чжан, У.К. Коскун, В. Бао, К.Н. Лау, Фазово-когерентный перенос в Квантовый бильярд графена, Наука 317(5844) (2007) 1530.

[26] С.В. Морозов, К.С. Новоселов, М.И. Кацнельсон, Ф. Щедин, Л.А. Пономаренко, Д. Цзян и др.,

Сильное подавление слабой локализации в графене, Physical Review Letters 97(1) (2006) 016801.

[27] Дж. Дай, Дж. Юань, Адсорбция молекулярного кислорода на легированном графене: атомарные, электронные и магнитные свойства, Physical Review B 81(16) (2010) 165414.

[28] Т.О. Велинг, А.И. Лихтенштейн, М.И. Кацнельсон, Первичные исследования адсорбции воды на графен: роль подложки, Письма по прикладной физике 93 (20) (2008) 202110.

[29] О. Линартс, Б. Партоэнс, Ф.М. Питерс, Вода на графене: гидрофобность и дипольный момент используя теорию функционала плотности, *Physical Review B* 79(23) (2009) 235440.

[30] С. Казоло, О.М. Леввик, Р. Мартинаццо, Г.Ф. Тантардини, Понимание адсорбции водорода атомы на графене, *Журнал химической физики* 130(5) (2009) 054704.

[31] О. Линартс, Б. Партоэнс, Ф.М. Питерс, Адсорбция H₂O, NH₃, CO, NO₂ и NO на графене Исследование, основанное на первых принципах, *Physical Review B* 77(12) (2008) 125416.

[32] Р. Балог, Б. Йоргенсен, Л. Нильссон, М. Андерсен, Э. Риенкс, М. Бьянки и др., Открытие запрещенной зоны в графене, индуцированном узорчатой адсорбцией водорода, *Nature Materials* 9 (2010) 315.

[33] Б. Саньял, О. Эрикссон, У. Янссон, Х. Греннберг, Молекулярная адсорбция в графене с дивакансией дефекты, *Физический обзор* B 79 (11) (2009) 113409.

[34] Ю. Ли, С. Ли, Ю. Хван, Ю.-К. Чанг., Модулирование магнитных характеристик встроенного Pt графен путем адсорбции газа (N₂, O₂, NO₂, SO₂), *Прикладная наука о поверхности* 289 (2014) 445-449.

[35] М. Топсакал, Х. Шахин, С. Чиради, Графеновые покрытия: эффективная защита от окисления, *Физический обзор* B 85(15) (2012) 155445.

[36] М.Р. Редди, Влияние атомарного кислорода на низкой околоземной орбите на материалы космических аппаратов, *Журнал материалов Наука* 30 (2) (1995) 281-307.

[37] П. Джанноцци, С. Барони, Н. Бонини, М. Каландра, Р. Кар, К. Каваццони и др., QUANTUM ESPRESSO: проект модульного программного обеспечения с открытым исходным кодом для квантового моделирования материалов, *Журнал физика: Конденсированное состояние* 21 (39) (2009) 395502.

[38] Дж.П. Пердью, К. Берк, М. Эрнзерхоф, Обобщенная градиентная аппроксимация, упрощенная, физическая Обзорные письма 77 (18) (1996) 3865-3868.

[39] Д. Вандербильт, Мягкие самосогласованные псевдопотенциалы в обобщенном формализме собственных значений, *физический Обзор* B 41(11) (1990) 7892-7895.

[40] В. Кон, Л.Дж. Шэм, Самосогласованные уравнения, включая обменные и корреляционные эффекты, *Physical Review* 140 (4A) (1965) A1133-A1138.

[41] С. Гримм, полуэмпирический функционал плотности типа GGA, построенный с дальнодействующей дисперсией исправление, *Журнал вычислительной химии* 27(15) (2006) 1787-1799.

[42] Т. Бучко, Дж. Хафнер, С. Лебег, Дж.Г. Анхьян, Улучшенное описание структуры молекулярных и слоистые кристаллы: расчеты Ab Initio DFT с поправками ван-дер-Ваальса, *Журнал Физическая химия* A 114 (43) (2010) 11814-11824.

[43] Г. Саймонс, М.Э. Зандлер, Э.Р. Талати, Неэмпирическая шкала электроотрицательности, Журнал Американское химическое общество 98 (24) (1976) 7869-7870.

[44] Р.Т. Сандерсон, Электроотрицательность и энергия связи, Журнал Американского химического общества 105(8) (1983) 2259-2261.

пред

Заявление автора

Синхуа Чжу: концептуализация; Методология; Исследование; Написание - Оригинал
Черновик; Написание-рецензирование и редактирование

Кун Лю: Концептуализация; Методология; Написание-первоначальный черновик;

Жибин Лу: концептуализация; Методология; Написание-рецензирование и
редактирование; Финансирование приобретение

Юаньпу Сюй: расследование

Шуньшунь Ци: расследование

Гуанань Чжан: приобретение финансирования

Предварительная проверка журнала

Декларация интересов

Х Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Авторы заявляют о следующих финансовых интересах / личных отношениях, которые могут рассматриваться как потенциальные конкурирующие интересы:



Journal Pre-proof

1. Рассчитана адсорбция атомов кислорода на графене с различными типами дефектов.

2. Адсорбция отдельных атомов кислорода может изменить только положение точки Дирака.

3. Адсорбция нескольких атомов кислорода может привести к образованию запрещенной зоны.

4. Атомы кислорода могут локализовывать электроны, делая запрещенную зону графена еще больше.

Журн