

Р.М. БАЛАБАЙ

Криворізький педагогічний інститут ДВНЗ
“Криворізький національний університет”, кафедра фізики
(Просп. Гагаріна, 54, Кривий Ріг 50086; e-mail: oks_pol@cabletv.dp.ua)

ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ГРАФЕНОВИХ НАНОСТРІЧОК

УДК 621.315.592

Методами функціонала електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів отримані розподіли густини валентних електронів та електронні енергетичні спектри для графенових нанострічок, декорованих воднем, фтором або киснем. Продемонстровано відкриття забороненої зони для графенових нанострічок шириною в $9,23 \text{ \AA}$ із зигзагоподібним краєм, за її відсутності у необмеженій графеновій площині. Заборонена зона зі збільшенням ширини графенових нанострічок зменшується. Для графенових нанострічок, декорованих по краях воднем, заборонена зона зникає. Продемонстровано, що взаємодія атомів водню з атомами вуглецю площини графенових нанострічок, що координовані відповідно до sp^2 -гібридизації, приводить до локальних змін гібридизації до типу sp^3 .

Ключові слова: графенові нанострічки, метод функціонала електронної густини, метод псевдопотенціалу.

1. Постановка задачі та об'єкти дослідження

Вплив країв на електронну структуру графенових нанострічок (ГНС) достатньо значний, а значить хімія ГНС суттєво відрізняється від масивного графену. Починаючи з перших робіт Лоує зі співавторами [1], що на основі розрахунків за методом функціонала електронної густини передбачили напівметалічний феромагнітний стан зигзагоподібних графенових країв, ця проблема привертає серйозну увагу. У більшій кількості це розрахункові роботи, наприклад [2–6], що направлені на визначення керуючих впливів на електронну структуру ГНС, котрі змінюють їх провідність, магнітні, теплопровідні та транспортні властивості.

Графенові нанострічки являють собою подовжені стрічки графену з кінцевою шириною, котрі можуть бути отримані розрізанням площини графену уздовж певних напрямків або літографічними методами [7–9]. Завдяки сітковій структурі графенів, можливі два прототипи їх країв, а саме сідлоподібний край (рис. 1, б) та зигзагоподібний (рис. 1, в) з різницею в 30° між напрямками цих

орієнтацій. Крім названих вище двох “ідеальних” форм країв, у ГНС може реалізовуватися більш складна крайова геометрія із сідлоподібних та зигзагоподібних фрагментів.

На рис. 2 наведена атомна будова ГНС із сідлоподібними та зигзагоподібними краями з відповідними одиничними комірками. Додержуючись попередніх домовленостей [10], ГНС із сідлоподібними (або зигзагоподібними) краями з обох сторін класифікують числом N димерних (або зигзагоподібних) ліній уздовж ширини стрічки, як показано на рис. 2.

У 2010 році Кару зі співробітниками [11] вдалося синтезувати сідлоподібну ГНС із бездефектними краями та певної ширини у сім ліній і це стало значною подією в області створення речовин із передбаченими властивостями. Хоча подібний синтез для інших ГНС виявився не таким успішним. Типове літографічне виготовлення ГНС включає обробку кисневою плазмою, що робить дуже ймовірним пасивацію країв ГНС не тільки воднем. У цьому випадку дуже важливо знати як крайова та поверхнева функціоналізація впливають на фізичні властивості ГНС. З іншого боку, функціоналізація може бути проведена навмисно для того, щоб змінити властивості ГНС для можливих практичних застосувань.

© Р.М. БАЛАБАЙ, 2013

Взагалі, вплив на електронні властивості ГНС їх реальних країв, їх ширини та стану поверхні ще не достатньо зрозумілий і ці дуже важливі проблеми потребують подальших досліджень.

2. Методи та об'єкти обчислень

У даній роботі електронні властивості функціоналізованих ГНС досліджувалися в розрахунках із перших принципів: методами функціонала електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів. Результати були одержані за допомогою авторського програмного коду [12, 13], що реалізує алгоритм квантової динаміки, якщо одночасно оптимізуються змінні електронної та ядерних підсистем багатоатомної структури, або алгоритм самоузгодженого розв'язку рівнянь Кона–Шема, якщо визначаються тільки електронні змінні при фіксованих атомних остовах.

Основні стани електронно-ядерних систем виявлялися шляхом самоузгодженого розв'язку рівнянь Кона–Шема, бо визначалися тільки електронні змінні при фіксованих атомних остовах. Додержуючись Кона і Шема, електронна густина записувалася у термінах зайнятих ортонормованих одночастинкових хвильових функцій:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1)$$

Точка на поверхні потенціальної енергії в наближенні Борна–Опшенгеймера визначалася мінімумом по відношенню до хвильових функцій енергетичного функціонала:

$$E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_j\}, \{\alpha_\nu\}] = \sum_i \int_{\Omega} d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \times \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \psi_i(\mathbf{r}) + U[\{n(\mathbf{r})\}, \{\mathbf{R}_j\}, \{\alpha_\nu\}], \quad (2)$$

де $\{\mathbf{R}_j\}$ – координати атомних остовів, $\{\alpha_\nu\}$ – всі можливі зовнішні впливи на систему.

У загальноприйнятому формулюванні мінімізація енергетичного функціонала (2) по відношенню до одночастинкових орбіталей при накладених на них додаткових умовах ортонормування приводить до одночастинкових рівнянь Кона–Шема:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\partial U}{\partial n(\mathbf{r})} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (3)$$

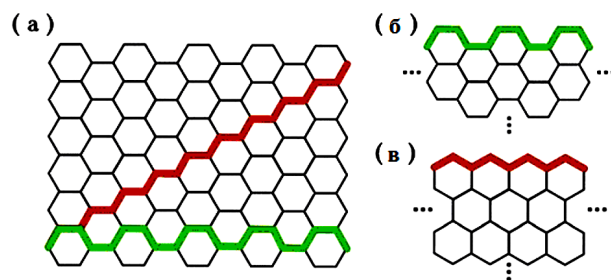


Рис. 1. Сіткова структура графену (а) з виділеними сідлоподібними та зигзагоподібними напрямками. Графенові нанострічки, вирізані з ідеальної площини графену уздовж двох високо симетричних напрямків, називаються сідлоподібними ГНС – сГНС (б) та зигзагоподібними ГНС – зГНС (в)

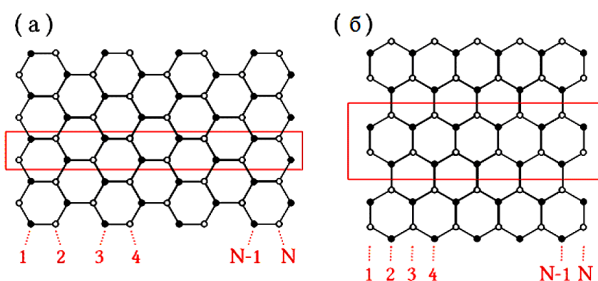


Рис. 2. Вуглецеві N -сГНС (а) та N -зГНС (б), що скомпоновані з N сідлоподібних або зигзагоподібних ліній відповідно. Білі та чорні кола ідентифікують атоми вуглецю, що відносяться до двох різних підґраток (А та В). Прямокутники обмежують одиничні комірки відповідної ГНС. Пронумеровані атоми відповідають номеру зигзагоподібних ланцюгів або димерних ліній уздовж ширини нанострічки

Розподіл електронів по енергетичних зонах для G -стану досліджених структур отримувався шляхом числового обчислення похідної $\lim_{\Delta E \rightarrow 0} \Delta N / \Delta E$, де ΔN – кількість дозволених станів, що припадають на проміжок енергії ΔE із отриманого під час діагоналізації матриці Кона–Шема одночастинкового енергетичного спектра, кількість значень в якому контролюється розміром розкладу хвильової функції. Відповідно до ідеології функціонала електронної густини виявлялися зайняті стани при $T = 0$ К (стани валентних зон та стани в забороненій зоні, що пов'язані з дефектами), що дозволяло визначити положення рівня Фермі, прив'язуючись до останнього зайнятого стану, кількість яких визначали половиною кількістю електронів (у зв'язку з неврахуванням спіну електрона).

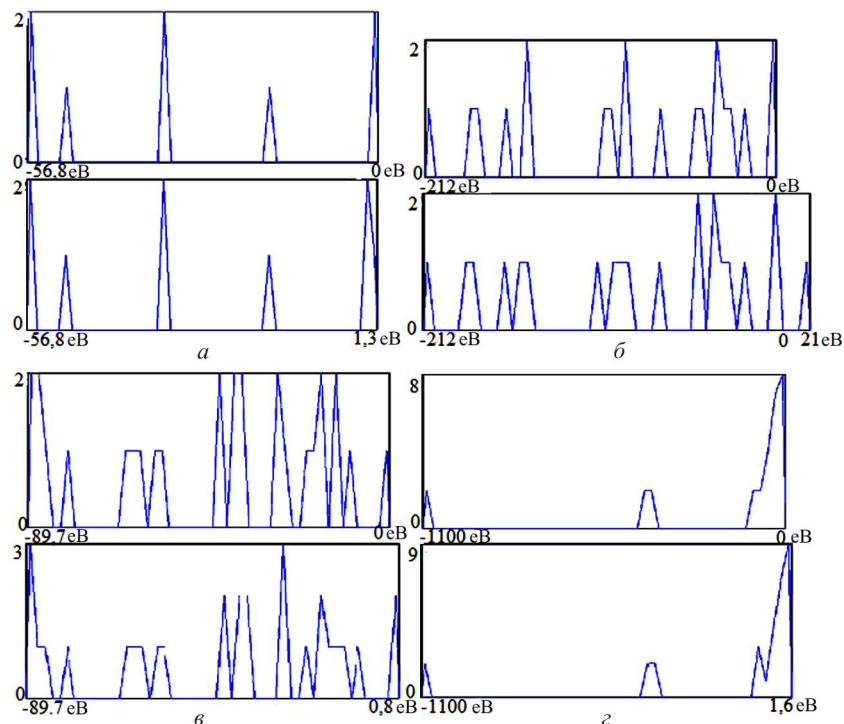


Рис. 3. Розподіли станів у Γ -точці зони Бріллюена суперґратки, що відтворювала графенову площину (а); ГНС шириною в 5 атомних ланцюгів з зигзагоподібним краєм (б); ГНС шириною в 7 атомних ланцюгів (в) та для тієї ж ГНС з атомами водню на краях (з). У групі розподілів, верхній – відповідає станам валентної зони, нижній – станам валентної зони та наступному дозволеному стану. По горизонтальній осі відкладена енергія в електрон-вольтах, по вертикальній – кількість станів

У зв'язку з тим, що алгоритм обчислень передбачає наявність трансляційної симетрії в досліджуваній атомній системі, спочатку створювалась штучна суперкомірка тетрагонального типу. Її параметри і атомний базис визначалися об'єктом дослідження. Тим самим в атомну систему вводилася трансляційна періодичність у трьох напрямках, тобто створювалася штучна тривимірна періодична система із повторюваних у трьох напрямках графенових стрічок і, відповідно, у двох графенових площин. Але параметри комірки і координати атомів у базисі були такими, що взаємодії між просторово повторюваними стрічками (площинами) не було, що дозволяло аналізувати поодинокі графенові стрічку (площину) нескінченної довжини.

3. Результати обчислень та їх обговорення

Для дослідження еволюції електронних властивостей графеноподібних структур при під'єднанні до

них атомів Н, F, O були створені атомні базиси примітивної комірки штучної суперґратки для відтворення нескінченної в одному напрямку нанострічки. При цьому параметри комірки були такими, щоб у напрямку X змоделювати нескінченну довжину стрічки, у напрямку Y – обмеженість стрічки, так звані ребрами, а у напрямку Z – вільні поверхні. Обмеженість графенової площини в одному напрямку, завершення країв нанострічки атомами водню та адсорбція на поверхні атомів водню, фтору або кисню змінюють електронну структуру матеріалу.

Під час дослідження були взяті п'ять або сім зигзагоподібних ланцюгів із атомів вуглецю ($N = 5$ або $N = 7$), які визначають ширину стрічки типу N -зГНС (див. рис. 2). Для можливості порівнянь виконувалися розрахунки і для нескінченної графенової площини, теж використовуючи прийом суперґратки. При цьому параметри примітивної комірки були такими, щоб у напрямках X , Y змо-

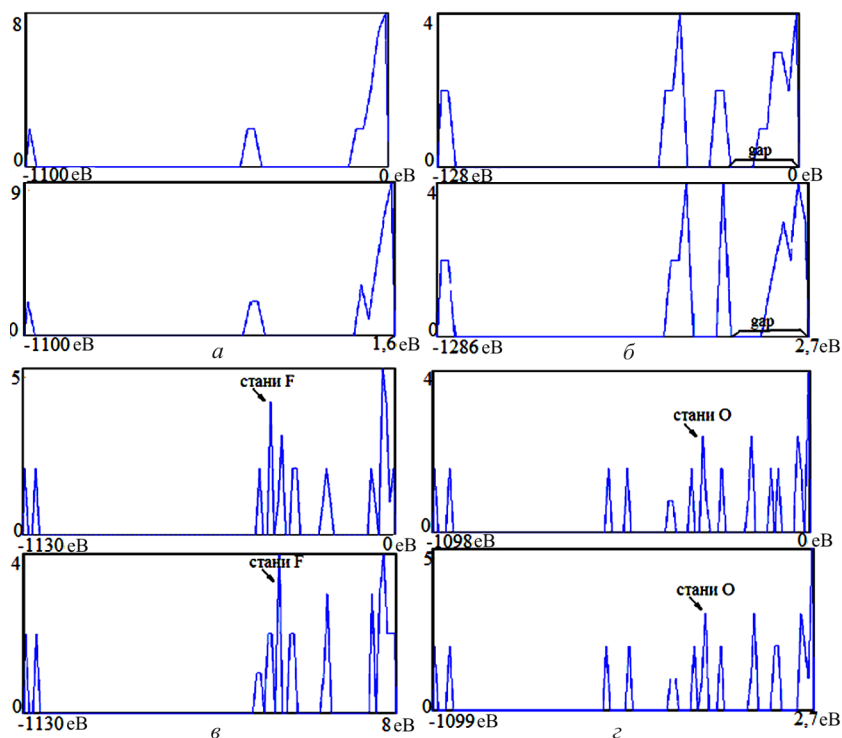


Рис. 4. Розподіли станів у Γ -точці для ГНС шириною в 7 атомних ланцюгів з зигзагоподібним краєм та з атомами Н на краях (*а*); для тієї ж ГНС з додатковими двома атомами Н, що розташовані над сусідніми атомами С по різні боки від площини (*б*); для ГНС, що описана на рис. *б*, але з додатковими двома атомами F, що розташовані над атомами С по різні боки від площини в найближчих позиціях до атомів Н (*в*); для ГНС, що описана на рис. *в*, але з двома атомами О замість F (*г*). В групі розподілів, верхній – відповідає станам валентної зони, нижній – станам валентної зони та наступному дозволеному стану. По горизонтальній осі відкладена енергія в електрон-вольтах, по вертикальній – кількість станів

делювати нескінченну площину, а у напрямку Z – вільні поверхні. Розроблені атомні бази для всіх об'єктів обчислення мали симетрію, що містила в своїй точковій групі всього дві операції: тотожне та інверсне перетворення. Використовуючи авторське програмне забезпечення, було отримано електронний спектр для Γ -точки зони Бріллюена тривимірної суперґратки, просторові розподіли густини валентних електронів та їх перетини. Необхідно звернути увагу на те, що Γ -точка для суперґраткових розрахунків носить зміст точки середнього значення [13] в сенсі точки Балдересчі, що представляє всі вектори зони Бріллюена.

Так, на рис. 3 наведено отримані розподіли станів валентних електронів для різних графеноподібних структур. Для можливості визначення наявності забороненої зони наводяться для кожної дослідженої структури два розподіли: один – тільки для зайнятих при $T = 0$ К станів (права енерге-

тична границя розподілу визначає рівень Фермі і позначена значенням 0 eV), другий – для зайнятих станів плюс наступний дозволений вільний при $T = 0$ К стан (при цьому цей вільний стан зони провідності або не відділяється від попереднього зайнятого стану у межах роздільної здатності графіка, або відділяється помітним проміжком заборонених енергій). Видно, як відкривається заборонена зона для ГНС шириною в 5 атомних ланцюгів ($9,23 \text{ \AA}$) з зигзагоподібним краєм (рис. 3, *б*) при її відсутності у необмеженій графеновій площині (рис. 3, *а*). Для ГНС шириною у сім атомних ланцюгів ($13,42 \text{ \AA}$) з зигзагоподібним краєм (рис. 3, *в*) додаткові стани, що пов'язані з незавершеними зв'язками атомів С на краях стрічки, розташовані дуже близько до зони провідності цієї ГНС (на рис. 3, *в* останній зайнятий і перший вільний стани злилися при роздільній здатності графіка), тобто заборонена зона зі збільшенням ширини

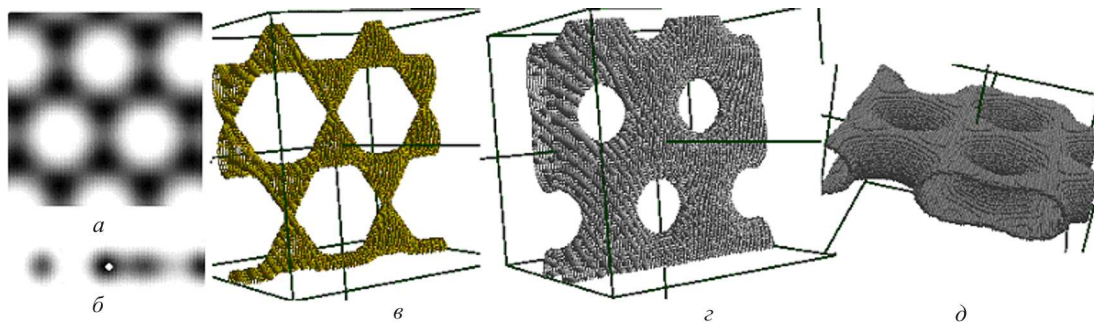


Рис. 5. Розподіли густини валентних електронів для необмеженої графенової площини: поздовжній перетин просторового розподілу через центри атомів (а) та поперечний (б); просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0,6–0,7 від максимального (в), для ізозначення 0,1–0,2 (г, д – різні ракурси)

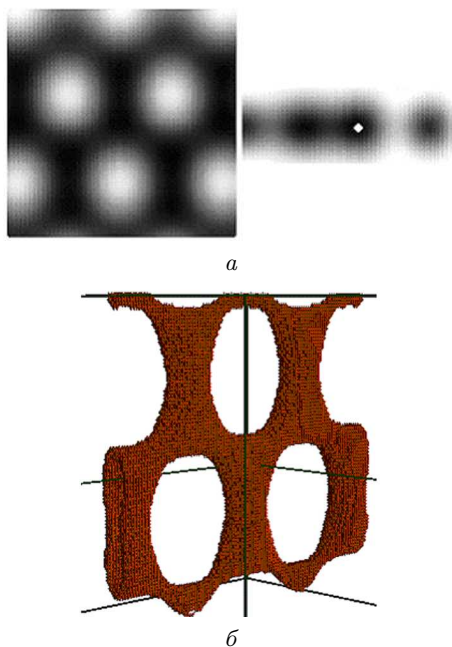


Рис. 6. Розподіли густини валентних електронів для 5-зГНС: поздовжні перетини просторового розподілу через центри атомів та поперечні в околі атома С, найбільш віддаленого від країв (а); просторовий розподіл густини валентних електронів для ізозначення 0,8–0,9 від максимального для атома С, найбільш віддаленого від країв (б)

зГНС зменшується; для ГНС, декорованих по краях воднем (рис. 3, г) заборонена зона зникає.

На рис. 4 наведено розподіли станів валентних електронів у Г-точці зони Бріллюена суперґратки для 7-зГНС з декорованими воднем краями при різних умовах адсорбції атомів на її поверхні, а саме: два (на одиничну комірку) адсорбованих на відстані 1,07 Å від графенової площини атомів Н, що роз-

ташовані над сусідніми атомами С по різні боки від площини (при вибраному розмірі одиничної комірки в даному розрахунку така кількість атомів Н в атомному базисі відтворювала концентрацію адсорбованих атомів водню у 14,3%); 4 (на одиничну комірку) адсорбованих атомів, із них два атоми водню, що розташовані на умовах описаних вище, та два атоми фтору або кисню (концентрація 14,3%), що віддалені від площини ГНС на 1,41 Å або 1,43 Å відповідно, і розташовані в найближчих позиціях до Н по різні боки від площини (загальна концентрація адсорбованих поверхнями ГНС атомів становила 28,6%). Для порівняння, на рис. 4, а наведений розподіл для 7-зГНС з декорованими воднем краями, але з чистими поверхнями. На рис. 4, в, г вказані стрілкою стани р-електронів атомів О та F. Аналізуючи розподіли на рис. 4, можна визначити, що адсорбція водню 7-зГНС у концентрації 14,3% вивільнює додаткові стани електронів графенової стрічки, що групуються щільно у зону біля дна зони провідності (див. на рис. 4, б групу станів справа). Додаткова адсорбція на цих гідрогенізованих до концентрації 14,3% поверхнях 7-зГНС атомів F, О у концентрації 14,3% розділяє додаткові стани у верхній частині забороненої зони.

Для дослідження впливу на електронні властивості ГНС концентрації адсорбованого водню на поверхні 7-зГНС з декорованими воднем краями була додатково розроблена одинична комірка з більшою кількістю атомів, а саме 42 атоми вуглецю проти 14 атомів для використаної раніше, що дозволило зменшити розрахункову концентрацію адсорбованого водню до 4,8%. Порівнюючи величини енергетичних діапазонів станів, що займаються валентними електронами при $T = 0$ К у 7-

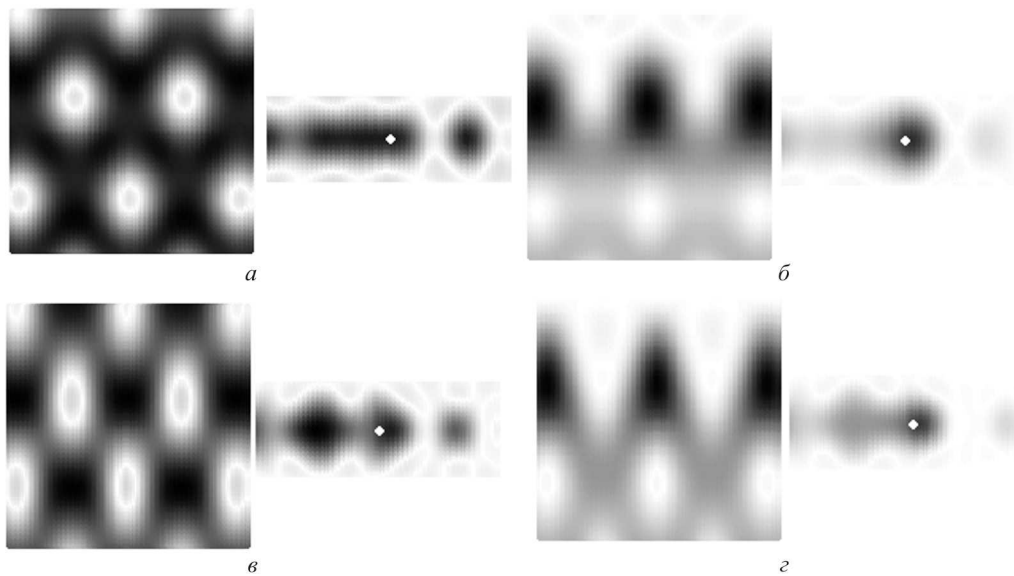


Рис. 7. Поздовжні та поперечні перетини просторового розподілу через центри атомів 5-зГНС, з декорованими Н краями: в околі атомів С, найбільш віддалених від країв (а); в околі атомів С, що обмежують стрічку та взаємодіють з воднем (б); ті самі позиції атомів, що описані вище, тільки для 7-зГНС

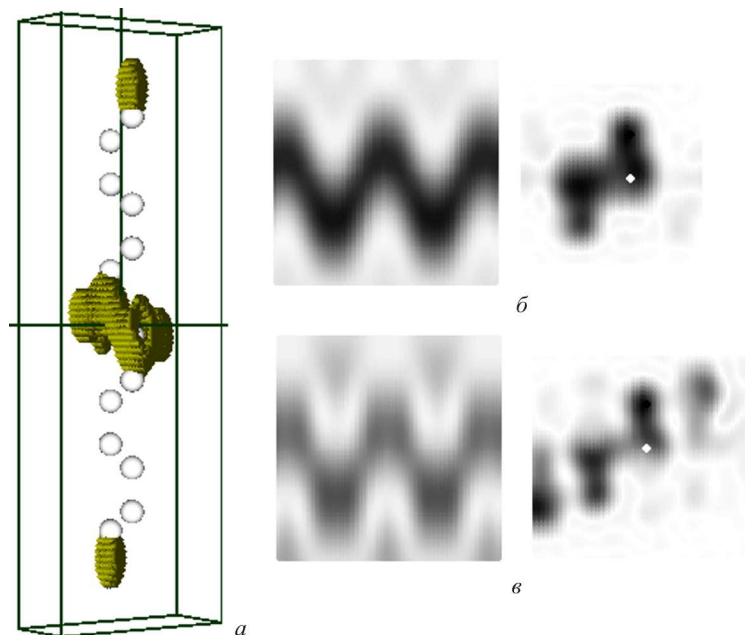


Рис. 8. Розподіли густини валентних електронів для 7-зГНС, з декорованими Н краями та адсорбованими атомами водню (концентрація 14,3%) в позиціях над сусідніми атомами С, що найбільш віддалені від країв, по різні боки графенової площини: просторовий розподіл густини валентних електронів для ізозначення 0,5–0,6 від максимального (вигляд на одиничну комірку) (а); поздовжні та поперечні перетини просторового розподілу в околі атома С, над яким адсорбований атом водню (б), в околі того ж атома С, але в ГНС, на якій додатково адсорбований атом О, в найближчий до цього атома С позиції (над сусіднім атомом вуглецю) (в)

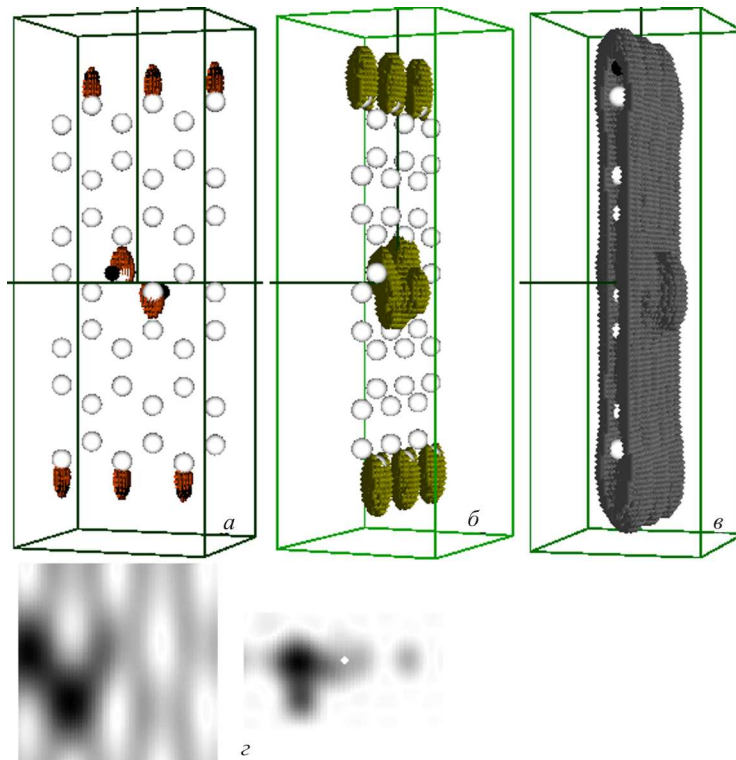


Рис. 9. Розподіли густини валентних електронів для 7-зГНС, з декорованими Н краями та адсорбованими атомами водню (концентрація 4,8%) в позиціях над сусідніми атомами С, що найбільш віддалені від країв, по різні боки графенової площини: просторовий розподіл густини валентних електронів для ізозначення 0,8–0,9 від максимального (вигляд на одиничну комірку) (а); просторовий розподіл густини валентних електронів для ізозначення 0,5–0,6 (б); для ізозначення 0,1–0,2 (в); поздовжній та поперечний перетини просторового розподілу в околі атома С, над яким адсорбований атом водню (г)

зГНС з декорованими воднем краями без адсорбованого водню, та з водневим покриттям концентрацією у 4,8%, 14,3% та 100%, можна зробити висновок (по розширенню цих діапазонів для гідрогенізованих ГНС до концентрацій 4,8 % та 14,3 % порівняно з 0%) про відокремлення станів із валентної зони і винесення їх у заборонену зону, що більш значимо для ГНС з більшою концентрацією водню. Повне ж покриття поверхонь 7-зГНС воднем сильно звужує область дозволених станів, що знижує сумарну енергію системи і збільшує її інертність.

Просторові розподіли густини валентних електронів та їх перетини в різних точках простору для досліджених графенових структур наведено на рис. 5–9.

Розподіл густини валентних електронів для необмеженої графенової площини є однорідним у пло-

щині (див. рис. 5), на відміну від розподілів у ГНС, для яких можна виділити такі характерні риси. Для обмежених у одному напрямку, але не декорованих ГНС, визначається неоднорідність розподілів у двох взаємно перпендикулярних напрямках – у напрямку нескінченної довжини стрічки та напрямку її обмеження (порівняй рис. 5 та 6). Для ГНС, декорованих по краях воднем, ця неоднорідність стає ще виразнішою (рис. 7).

Адсорбція атомів водню атомами вуглецю графенової площини, що повністю координовані відповідно до sp^2 -гібридизації, приводить до зміни – від цієї гібридизації до sp^3 , що видно із характерного для алмазоподібних структур розподілу, котрий сформувався у площині ГНС під атомами водню (рис. 8, а, б).

При цьому, такого роду трансформація електронної густини, що полягає у появі шнура з

більшим значенням густини, спостерігалася для 7-зГНС, на яких водень адсорбується так, що області трансформації електронної густини графену під воднем перекриваються (концентрація водню 14,3%). Коли ж адсорбція водню відбувається з меншою концентрацією, наприклад 4,8%, і області трансформації електронної густини графену під воднем не перекриваються, то зміна типу гібридизації не спостерігається (рис. 8).

Додаткова адсорбція на вже гідрогенізовану ГНС атомів іншого сорту, наприклад, фтору чи кисню, в позиції, найближчі до атомів водню (а така адсорбція найімовірніша за ствердженням дослідників [14], бо це місце в ГНС є найбільш збурене), знову обертає тип гібридизації електронів вуглецю до sp^2 (див. рис. 9, в).

Появу ефективних часткових зв'язків sp^3 типу у стрічкових графенових структурах з пошкодженими хімічними групами sp^2 передбачали автори [15, 16]. Вони стверджують, що наявність такого роду точкових дефектів може бути використана як корисний інженерний підхід для створення нового класу вуглецевих напівпровідників, що можуть бути використані в нанoeлектроніці (зокрема, й для створення польових транзисторів). Подібна зміна трикутної координації атомів вуглецю спостерігалася і в одностінкових чистих нанотрубках на близьку до тетраедричної у фторованих нанотрубках [17] і вона можлива тільки при заміні sp^2 -гібридизації валентних станів атомів вуглецю у вихідних трубках на sp^3 -гібридизацію у нанотрубках з приєднаними перпендикулярно до поверхні атомами фтору. Таке розташування атомів фтору на стінці нанотрубки після процесу фторування спостерігалася в експериментах [18]. Аналізуючи структуру отриманих рентгенівських спектрів поглинання фтор-вуглецевої фази, автори зробили висновки, що при фторуванні вуглецевої нанотрубки атоми фтору не замінюють атоми вуглецю, а під'єднуються до нього по нормалі до стінки, використовуючи $C2p_z$ -стан для зв'язку з атомом вуглецю і, таким чином, формуючи для останнього замість пласкої конфігурації просторову.

4. Висновки

Методами функціонала електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів отрима-

но розподіли густини валентних електронів та електронні енергетичні спектри для графенових нанострічок, декорованих воднем, фтором або киснем.

Продемонстровано відкриття забороненої зони для ГНС шириною у 5 атомних ланцюгів (9,23 Å) з зигзагоподібним краєм за її відсутності у необмеженій графеновій площині. Заборонена зона зі збільшенням ширини зГНС до 7 атомних ланцюгів (13,42 Å) зменшується. Для ГНС, декорованих по краях воднем, заборонена зона зникає.

Встановлено, що адсорбція водню поверхнею 7-зГНС у концентрації 14,3% вивільнює додаткові електронні стани, що групуються щільно у зону біля дна зони провідності. Додаткова адсорбція на цих гідрогенізованих до концентрації 14,3% поверхнях 7-зГНС атомів F, O у концентрації 14,3% розділяє додаткові стани у верхній частині забороненої зони.

Зроблено висновок для гідрогенізованих ГНС до концентрацій 4,8% та 14,3% у порівнянні з 0% про відокремлення станів із валентної зони і винесення їх у заборонену зону, що більш значимо для ГНС з більшою концентрацією водню. Повне ж покриття поверхонь 7-зГНС воднем сильно звужує область дозволених станів, що знижує сумарну енергію системи і збільшує її інертність.

Продемонстровано, що розподіл густини валентних електронів для необмеженої графенової площини є однорідним у площині, на відміну від розподілів у ГНС, для яких можна виділити такі характерні риси. Для обмежених у одному напрямку, але не декорованих ГНС, визначається неоднорідність розподілів у двох взаємно перпендикулярних напрямках – у напрямку нескінченної довжини стрічки та напрямку її обмеження. Для ГНС, декорованих по краях воднем, ця неоднорідність стає ще виразнішою.

Продемонстровано, що взаємодія атомів водню з атомами вуглецю площини ГНС, що координовані відповідно до sp^2 -гібридизації, приводить до локальних змін гібридизації до типу sp^3 .

Спостерігалася трансформація електронної густини у вигляді неперервного “шнур” з більшим значенням густини для 7-зГНС, на яких водень адсорбується так, що області трансформації електронної густини графену під воднем перекриваються (концентрація водню 14,3%). Коли ж адсорбція водню відбувається з меншою концентрацією

(4,8%), і області трансформації електронної густини графену під воднем не перекриваються, то зміна типу гібридизації не спостерігається.

Показано, що додаткова адсорбція на вже гідрогенізовану ГНС атомів іншого сорту, наприклад, фтору чи кисню, в позиції, найближчі до атомів водню, знову обертає тип гібридизації електронів вуглецю до sp^2 .

1. Y.-W. Son, M.L. Cohen, and S.G. Louie, *Nature* **444**, 347 (2006).
2. H. Raza, *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 382203 (2011).
3. A. Dasgupta, S. Bera, F. Evers, and M.J. van Setten, *Phys. Rev. B* **85**, 125433 (2012).
4. H. Karamitaheri, N. Neophytou, M. Pourfath, R. Faez, and H. Kosina, *J. Appl. Phys.* **111**, 054501 (2012).
5. P. Wagner, C.P. Ewels, V.V. Ivanovskaya, P.R. Briddon, A. Pateau, and B. Humbert, *Phys. Rev. B* **84**, 134110 (2011).
6. L.T. Nguyen *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 295503 (2011).
7. A. Javey, *Carbon Nanotube Electronics* (Springer, New York, 2009).
8. M.Y. Han, B. Ozylmaz, Y. Zhang, and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805 (2007).
9. C. Jeong, P. Nair, M. Khan, M. Lundstrom, and M.A. Alam, *Nano Lett.* **11**, 5020 (2011).
10. K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, and M. Sigrist, *Phys. Rev. B* **59**, 8271 (1999).
11. J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A.P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Muellen, and R. Fasel, *Nature* **466**, 470 (2010).
12. Р.М. Балабай, Н.В. Грищенко, *Фотоелектроніка* **8**, 25 (1998).
13. Р.М. Балабай, *Обчислювальні методи із перших принципів у фізиці твердого тіла: квантово-механічна молекулярна динаміка* (Видавничий дім, Кривий Ріг, 2009).
14. D.W. Boukhvalov and M.I. Katsnelson, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 344205 (2009).
15. V. Litovchenko, *Ukr. Fiz. Zh.* **42**, 228 (1997).
16. В.Г. Литовченко, М.В.Стриха, Н.И. Клой, *Ukr. Fiz. Zh.* **56**, 178 (2011).
17. Р.М. Балабай, Д.В. Рябчиков, *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології* **2(8)**, 13 (2011).

18. М.М. Бржезинская, А.С. Виноградов, А.В. Крестинин, А.П. Харитонов и др., *Физика твердого тела* **52**, 819 (2010).

Одержано 20.06.12

Р.М. Балабай

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛИЗОВАННЫХ ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТ

Резюме

Методами функционала электронной плотности и псевдопотенциала из первых принципов получены распределения плотности валентных электронов и электронные энергетические спектры для графеновых нанолент, декорированных водородом, фтором или кислородом. Продемонстрировано открытие запрещенной зоны для графеновых нанолент шириной в 9,23 Å с зигзагоподобным краем, при ее отсутствии в неограниченной графеновой плоскости. Запрещенная зона с увеличением ширины графеновых нанолент уменьшается. Для графеновых нанолент, декорированных по краям водородом, запрещенная зона исчезает. Продемонстрировано, что взаимодействие атомов водорода с атомами углерода плоскости графеновых нанолент, координированных в соответствии с sp^2 -гибридизацией, приводит к локальным изменениям гибридизации к типу sp^3 .

R.M. Balabai

ELECTRONIC PROPERTIES OF FUNCTIONALIZED GRAPHENE NANORIBBONS

Summary

Distributions of valence electron density in and the electron energy spectrum of graphene nanoribbons covered with hydrogen, fluorine, or oxygen atoms have been calculated *ab initio* in the framework of the density functional and pseudopotential theories. The emergence of a forbidden gap for graphene nanoribbons with zigzag edges and 9.23 Å in width and its absence in an unconfined graphene plane are shown. The forbidden gap is demonstrated to decrease, as the graphene nanoribbon width increases. For graphene nanoribbons with hydrogen-decorated edges, the energy gap disappears. The interaction between a hydrogen atom and carbon atoms in the graphene nanoribbon plane that are coordinated in accordance with the sp^2 -hybridization is shown to induce local changes of the hybridization to the sp^3 type.