

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Влияние примеси водорода на атомную и электронную структуру кристаллической модификации карбинаЮ. Г. Коробова^{1,а}, Д. И. Бажанов², В. В. Хвостов¹, М. Б. Гусева¹*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,*¹*кафедра физической электроники; ²кафедра физики твердого тела.**Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.**E-mail: ^аkorobovajg@yandex.ru*

Статья поступила 03.07.2012, подписана в печать 04.09.2012.

Проведено исследование из первых принципов на основе теории функционала электронной плотности атомной и электронной структуры кристаллов карбина, а также влияния на них примеси водорода в различных концентрациях. Получено, что в результате ионной релаксации цепочки в составе кристалла карбина дугообразно искривляются. Исследования полной энергии кристаллов показало, что наиболее вероятная длина углеродных цепочек в ячейке карбина 4 или 6 атомов, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Анализ электронной структуры кристаллов карбина показал, что в случае четырехатомного кристалла карбина уровень Ферми лежит в узкой запрещенной зоне (0.09 эВ), в то время как в шестиатомном карбине такой щели нет. При исследовании влияния примеси водорода в различных концентрациях на атомную и электронную структуру кристаллов карбина было рассмотрено два направления внедрения примеси водорода в кристалл (вдоль и поперек цепочек). Получено, что при внедрении водорода поперек цепочек структура кристалла не искажается, однако концентрация примеси влияет на тип связей в углеродных цепочках в карбине. При внедрении водорода вдоль цепочек структура кристалла искажается. Расчеты показали, что от концентрации примеси водорода зависит наличие проводящих свойств в кристалле карбина.

Ключевые слова: карбин, водород, атомная и электронная структура, теория функционала электронной плотности.

УДК: 538.911. PACS: 71.20.Ps.

Введение

Карбин — это третья аллотропная форма углерода (после алмаза и графита), состоящая из линейных углеродных цепочек. В составе карбина атомы углерода находятся в состоянии sp^1 -гибридизации атомных орбиталей. Подобный материал был впервые синтезирован в 1959 г. в ИНЭОСе им. А. Н. Несмеянова химическими методами [1]. Название «карбин» принято применять ко всем формам линейно-цепочечного углерода, хотя этот материал может существовать в различных модификациях: волокна, нанокристаллы и пленки [2]. Поэтому существует несколько моделей структуры карбина, полученного различными методиками. Интерес к данным материалам в последние годы крайне высок, поскольку линейно-цепочечный углерод представляет собой одномерную структуру, которая имеет большой потенциал для применения в области нанoeлектроники. Однако физико-химические свойства карбина до сих пор полностью не изучены, поскольку он химически менее стабилен, чем другие аллотропные формы углерода. Причина этого состоит в переплетениях и сшивках углеродных цепочек, которые меняют структуру материала. В данной работе речь пойдет о кристаллической модификации карбина.

Кристаллическая модификация карбина получена на физическом факультете МГУ методом ионного распыления графита [3]. Модель структуры предложена

на основе анализа дифракционной картины карбина методом функции Паттерсона [3]. Данная модель, представленная на рис. 1, предлагает приближенную модель цепочек карбина как две гексагональные «под-решетки», одна в обычной гексагональной позиции, которая окружает углы шестиугольника и его центр, в то время как вторая «подрешетка» имеет заполнение $2/3$ по сравнению с первой (равнозначно тому, что

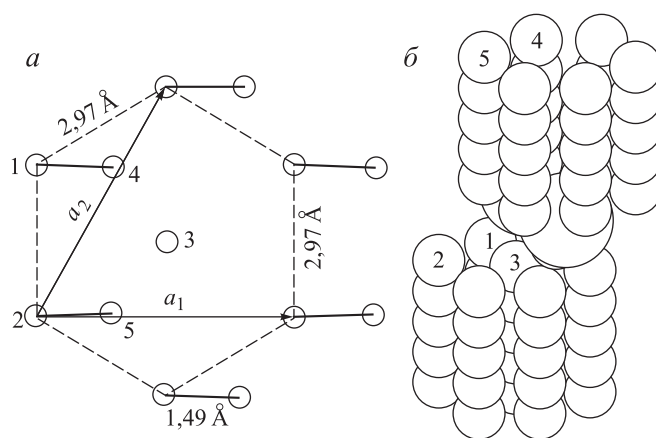


Рис. 1. Модель атомной структуры кристаллической модификации карбина: а — проекция 000l, б — трехмерная модель [3]

позиция C в цепочке отсутствует) и сдвинута на 1.49 \AA относительно первой «подрешетки». Предполагается [3], что цепочки внутри двух подрешеток не могут идти «бок о бок», а должны быть в разных плоскостях, которые предлагается соединять изломами, предложенными Хейманном [4]. Данная кристаллическая структура частично была исследована [5] методом теории функционала электронной плотности [6]. Авторы работы [5] исследовали атомную структуру такой кристаллической модификации карбина и выяснили, что углеродные цепочки в подрешетках являются не строго прямыми, а дугообразно искривленными, кроме того, провели широкое исследование стабильности кристалла карбина от длины цепочек в подрешетках, показав, что наиболее вероятными являются кристаллы карбина с четырех- и шестиатомными цепочками в подрешетках. Однако в данной работе не рассматривалась электронная структура кристаллов карбина и как следствие — их проводящие свойства. Также в работе [5] не было исследовано влияние примесей на структуру и свойства кристаллов карбина, что представляется чрезвычайно важным, поскольку исходя из условий синтеза этой формы ЛЦУ [3] является очевидным присутствие атомов водорода в камере во время ее синтеза. В настоящей работе проведено полное исследование свойств электронной и атомной структуры кристаллов карбина с учетом влияния примеси водорода.

1. Методика исследований

Атомная структура и стабильность кристаллов карбина исследовалась из первых принципов в рамках теории функционала электронной плотности [6], с использованием базиса плоских волн и PAW-потенциалов [7]. Для описания обменно-корреляционного взаимодействия была использована приближение обобщенных градиентов (GGA) [8]. Динамическая релаксация атомов проводилась до того момента, пока остаточные силы, действующие на ионы, становились меньше 0.01 эВ/\AA . Энергия обрезания базиса плоских волн была 400 эВ . Расчеты в зоне Бриллюэна осуществлялись в k -сетке, построенной методом Монкхорста–Пака [9], размерности $6 \times 6 \times 6$ для кристаллов карбина. Приведенные параметры расчетов были протестированы и оказались достаточными для обеспечения надежности полученных результатов. Вычисления проводились с помощью программного пакета VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) [10], установленного на суперкомпьютерном комплексе СКИФ–МГУ «Чебышёв» [11].

Во всех вычислениях начальное расстояние между атомами углерода в структуре кристалла карбина задавалось равным 1.28 \AA (соответствует кумуленовому типу связи, $=C=C=$). При расчетах, связанных с влиянием примесей на структуру линейно-цепочечного углерода, расстояние между атомами углерода и водорода задавалось равным 1.06 \AA . Для создания компьютерных моделей структур описанных материалов использовалась гексагональная суперъячейка с периодическими граничными условиями для расчета карбина. Все атомы локализованы внутри этих суперъячеек, которые бесконечно транслируются во всех направлениях.

2. Полученные результаты

В качестве первого шага по исследованию кристаллической модификации ЛЦУ была проведена серия расчетов атомной структуры кристаллов карбина с различными длинами углеродных цепочек в подрешетках, которые необходимы для проведения исследований электронной структуры и влияния примесей на атомную и электронную структуру кристаллов карбина. Вид атомной структуры кристалла карбина после ионной релаксации представлен на рис. 2, *а, б*. После ионной релаксации оказалось, что углеродные цепочки в подрешетке I кумуленовые и дугообразно искривлены таким образом, чтобы обеспечить связь между подрешетками. Середина дугообразной цепочки сдвинута по отношению к оси прямой цепочки на расстояние порядка 0.7 \AA . В подрешетке II цепочки полииновые и не искривлены. Расстояние между углеродными цепочками в подрешетке II (без центральной цепочки) практически совпало с предложенным в модели и равно 2.9 \AA , углы в шестиугольнике равны 120° — таким образом, правильная гексагональная структура сохранилась. Однако подрешетка I оказалась искажена за счет дугообразного искривления входящих в нее цепочек: минимальное расстояние между цепочками оказалось 2.6 \AA , максимальное — 3.8 \AA . Этот результат оказался аналогичен полученному ранее в работе [5]. Далее была исследована зависимость стабильности кристалла карбина от числа атомов углерода в цепочках в каждой подрешетке с целью определить наиболее вероятное число атомов в подрешетках (рис. 2, *в*), при этом считалось, что длины цепочек в подрешетках совпадают. Наиболее стабильными оказались карбины с четным числом атомов. Наиболее низкой свободной энергией обладали конфигурации с четырьмя и шестью атомами углерода в подрешетках, разница между их энергиями составила 0.06 эВ . Из рис. 2, *в* видно, что зависимость удельной свободной энергии кристалла карбина от длины цепочек в подрешетках выходит на насыщение для более длинных цепочек. Осцилляции энергии не связаны со сменой типа связей в углеродных цепочках, а имеют отношение только к длине углеродных цепочек в подрешетках и являются проявлениями квантового размерного эффекта [12]. Следует отметить, что конфигурация с шестиатомными цепочками в подрешетках наблюдалась экспериментально [3], однако об отсутствии или наличии других длин линейных фрагментов экспериментальных данных нет.

На рис. 3 представлены результаты исследования электронной структуры кристаллов карбина. Основываясь на данных, полученных для оптимальных длин цепочек в подрешетках, мы рассмотрели плотность состояний для двух конфигураций кристалла карбина с четырьмя и шестиатомными углеродными цепочками в подрешетках (рис. 3, *а, б*). Как видно из рисунков, хотя их формы очень похожи, у четырехатомного уровня Ферми лежит в узкой запрещенной зоне (0.09 эВ), в то время как в случае шестиатомного карбина такой щели нет. Анализ парциальных плотностей состояний в обоих случаях показал (рис. 3, *в*), что в области энергий ниже -9.72 эВ основной вклад в полную плотность состояний вносят s -состояния, а выше -8.95 эВ

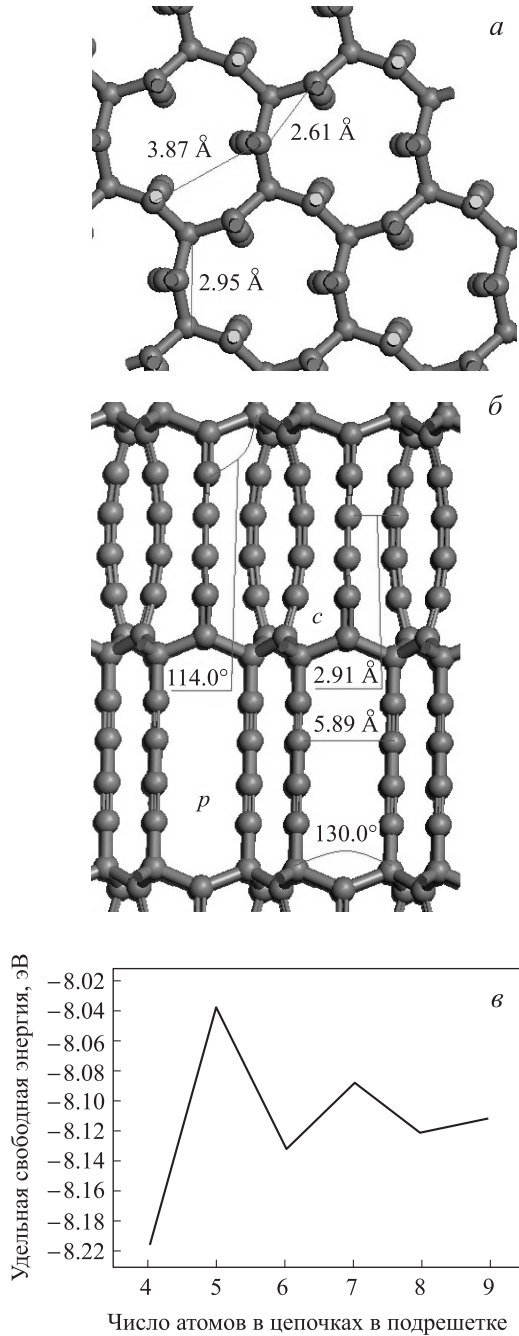


Рис. 2. Типичный вид структуры кристалла карбина после ионной релаксации: *a* — проекция 0001; *б* — вид сбоку (*p* — полиин, *c* — кумулен); *в* — зависимость свободной энергии кристалла карбина от числа атомов в цепочках в подрешетках

(и в области энергии Ферми) — *p*-состояния, в основном p_x и p_y . На основании этих результатов можно предположить, что вблизи энергии Ферми электронная проводимость будет реализовываться за счет перекрытия p_x - и p_y -орбиталей, т.е., вероятно, будет идти по шивкам между углеродными цепочками, а именно в местах стыков подрешеток.

Поскольку существуют экспериментальные данные о вероятном присутствии примеси водорода в камере при синтезе кристаллов карбина [3], то были проведены исследования влияния этого газа в качестве примеси на структуру кристаллов карбина в различных концен-

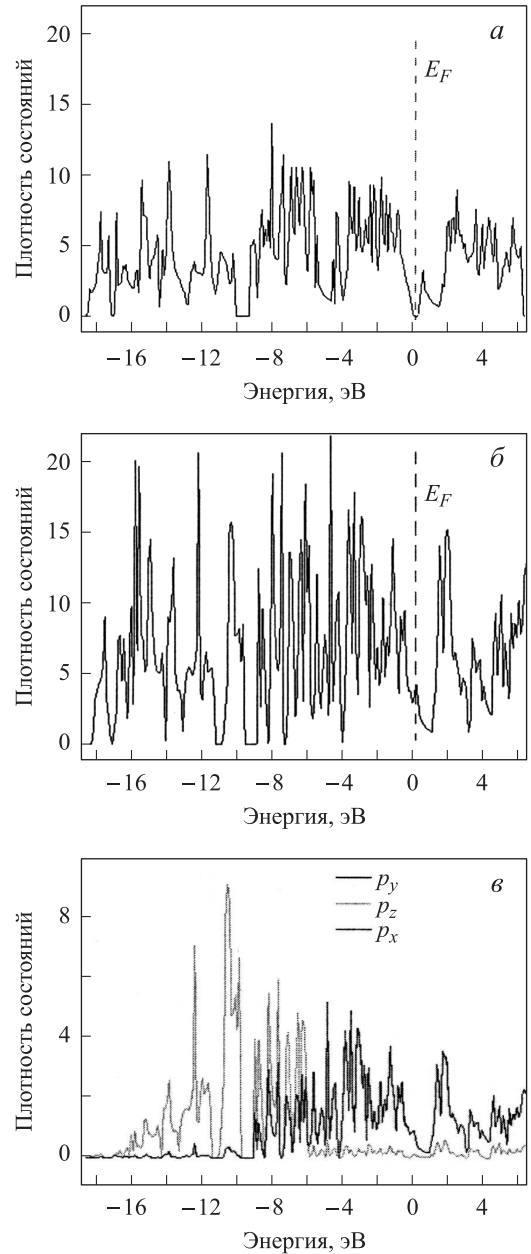


Рис. 3. Электронная структура кристалла карбина относительно уровня Ферми: *a* — плотность электронных состояний кристалла карбина с четырехатомными цепочками в подрешетках, *б* — плотность электронных состояний кристалла карбина с шестиатомными углеродными цепочками в подрешетках, *в* — парциальные плотности электронных *p*-состояний кристалла карбина с шестиатомными углеродными цепочками в подрешетках

трациях на атомном уровне. Эти исследования могут частично представлять интерес с точки зрения создания накопителей водорода на основе кристаллов карбина по аналогии с углеродными нанотрубками и определить потенциал использования кристаллической модификации карбина для нужд водородной энергетики [13, 14].

В качестве лигандов атомы водорода присоединялись к углеродным цепочкам на стыке сверхрешеток (сверхрешетка = подрешетка I + подрешетка II) в различных концентрациях примесей в кристаллах карбина с шестиатомными углеродными цепочками в под-

решетках. Именно данные позиции абсорбции были выбраны, поскольку в этих точках происходит изгиб углеродных цепочек в структуре кристалла. По теории изгибов углеродных цепочек Хейманна [4], на изгибах присутствуют нескомпенсированные связи, на которые наиболее вероятно абсорбция примесей [15]. Были рассмотрены три различных варианта легирования карбина атомами водорода. В первом случае атом водорода в качестве примеси вносился в релаксированную структуру кристалла карбина (рис. 2) на место стыка центральной цепочки шестиугольника подрешетки I с цепочкой из подрешетки II сбоку от углеродной цепочки (перпендикулярно ей). Таким образом был смоделирован процесс легирования кристаллов карбина водородом при условии, что атомы примеси вводятся в готовый кристалл в направлении, перпендикулярном углеродным цепочкам в кристалле карбина. В данном случае в результате ионной релаксации получились две устойчивые конфигурации, показанные на рис. 4.

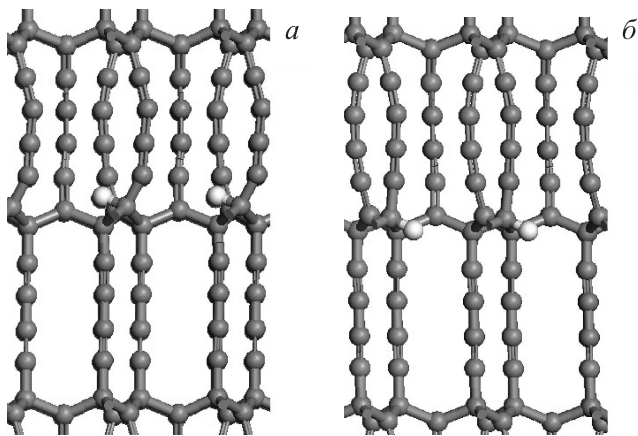


Рис. 4. Вид структуры кристалла, образовавшегося в результате легирования кристалла карбина водородом (атомы водорода показаны белым цветом) на стыке сверхрешеток, когда атомы примеси присоединены к центральным цепочкам шестиугольника в подрешетке I: *a* — атомы водорода повернуты в сторону подрешетки I; *б* — атомы водорода повернуты в сторону подрешетки II

Как видно из рис. 4, атомы водорода присоединяются сбоку от углеродных цепочек, не искажая структуру кристалла карбина. Однако в первом случае (рис. 4, *a*) атомы водорода повернуты в сторону подрешетки I, т. е. угол между связями водород–углерод и углерод–углерод в подрешетке I меньше 90° . Энергия абсорбции атома водорода составила $E_{\text{abs}} = 1.71$ эВ. Угол между связями углерод–водород и углерод–углерод в центральной цепочке составил 100.5° . Длина связи углерод–водород 1.1 \AA . Тип связи в углеродных цепочках не изменился по отношению к карбину при отсутствии примеси водорода. Во втором случае (рис. 4, *б*) атомы водорода повернуты в сторону подрешетки II, т. е. угол между связями водород–углерод и углерод–углерод в подрешетке II меньше 90° . Угол между связями углерод–водород и углерод–углерод в центральной цепочке составил 108.5° . Длина связи углерод–водород 1.1 \AA . Тип связи в углеродных цепочках также не изменился по отношению к чистому карбину. Эта конфигурация

оказалась энергетически более выгодной, чем первая. Разница в энергиях связи составила 0.84 эВ, энергия абсорбции водорода $E_{\text{abs}} = 2.56$ эВ. Таким образом, наиболее вероятной является вторая конфигурация. Далее были проведены исследования стабильности кристалла карбина при повышении концентрации вводимых атомов примеси. Был рассмотрен случай, когда атомы водорода присоединялись ко всем цепочкам на стыке сверхрешеток кристалла карбина после ионной релаксации. Основываясь на данных, полученных для одного атома водорода, был рассмотрен случай, когда атомы водорода повернуты в сторону подрешетки II (рис. 5).

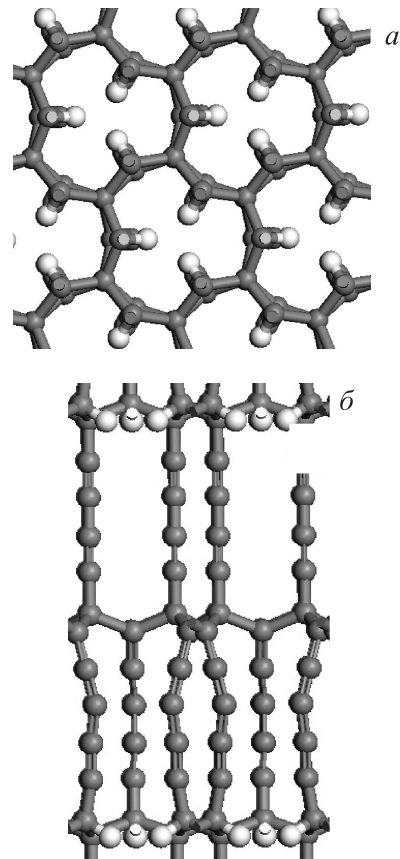


Рис. 5. Вид структуры кристалла карбина, легированного водородом (атомы водорода показаны белым цветом) на стыке сверхрешеток: *a* — проекция 0001; *б* — вид сбоку

По результатам расчета, угол между связями углерод–водород и углерод–углерод в центральной цепочке составил 109.4° . Длина связи углерод–водород 1.1 \AA . Тип связи в углеродных цепочках в подрешетках также не изменился по отношению к чистому карбину. Таким образом, нами показано, что при данной концентрации водорода структура кристалла карбина не искажается. Энергия абсорбции атома водорода в этом случае оказалась $E_{\text{abs}} = 2.57$ эВ. Далее концентрация водорода была еще увеличена в два раза таким образом, что атомы водорода присоединялись на стыках подрешеток кристалла карбина (рис. 6) и массовая доля водорода составила 1.66% .

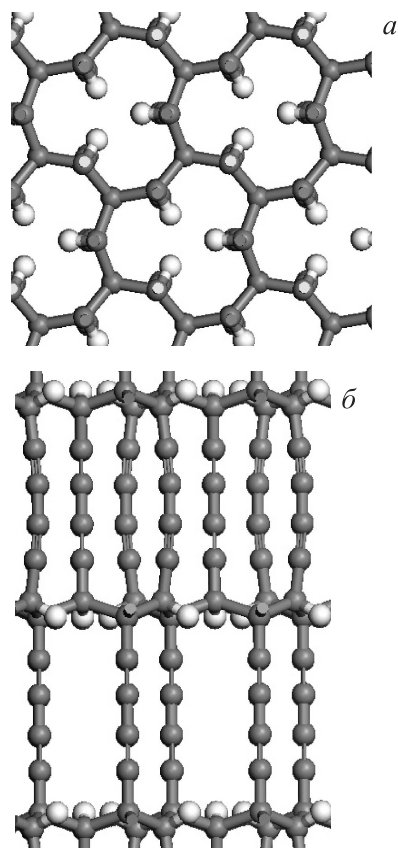


Рис. 6. Вид структуры кристалла карбина, легированного водородом (атомы водорода показаны белым цветом) на стыке подрешеток: *a* — проекция 000*l*; *б* — вид сбоку

Опять рассматривалась наиболее предпочтительная с точки зрения энергии ситуация, когда атомы водорода повернуты в сторону подрешетки II. Угол между связями углерод–водород и углерод–углерод в центральной цепочке составил 109.8° . Длина связи углерод–водород 1.1 \AA . Однако тип связи в углеродных цепочках в обеих подрешетках стал полииновым. Энергия абсорбции атома водорода при такой концентрации увеличилась до $E_{\text{abs}} = 2.68 \text{ эВ}$. Таким образом, показано, что в малых концентрациях атомы водорода при введении их в кристалл карбина перпендикулярно углеродным цепочкам не искажают атомную структуру карбина, однако при увеличении концентрации водорода до 1.66% массовой доли происходит изменение типа связи между атомами углерода в цепочках в составе кристалла карбина при сохранении геометрии атомной структуры кристалла. Следует отметить, что поскольку массовая доля водорода при легировании углеродных нанотрубок составляет от 0.9 до 1.7% в зависимости от их типа [13], то кристаллическая модификация карбина может быть использована для накопления водорода наравне с углеродными нанотрубками.

С другой стороны, в рамках ранее проведенных исследований по формированию и стабильности изгибов в одиночных углеродных цепочках было показано, что наиболее вероятная позиция адсорбции атома водорода находится на конце углеродной цепочки [15]. Энергия адсорбции водорода для случая восьмиатомной углеродной цепочки, пассивированной с обоих концов водородом, составляет 5.49 эВ на атом. Следовательно, можно предположить, что если во время синтеза кристалла карбина присутствуют атомы водорода, то они могут присоединяться к концам углеродных цепочек, из которых формируется кристалл. Подобная ситуация была смоделирована, когда атомы водорода пассивировали с одной стороны центральную цепочку в подрешетке I в кристалле карбина, т. е. вводились перпендикулярно плоскости стыка подрешеток (параллельно цепочкам) и были направлены в сторону подрешетки II. Результаты расчетов представлены на рис. 7.

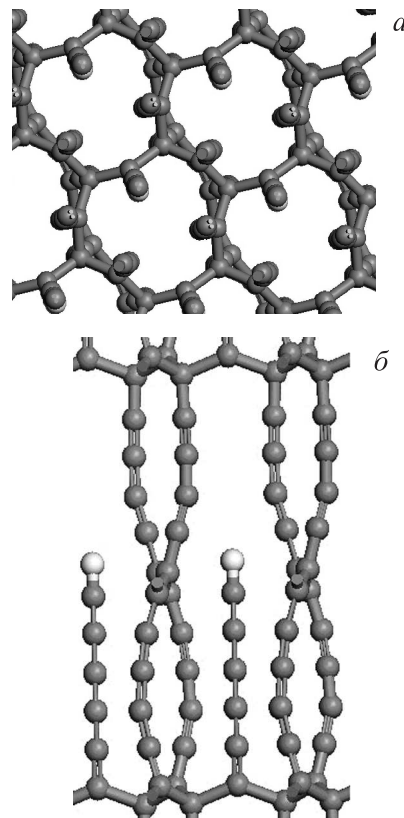


Рис. 7. Вид структуры кристалла, образовавшегося в результате легирования кристалла карбина водородом на стыке сверхрешеток, когда атомы примеси присоединены к центральным цепочкам шестиугольника в подрешетке I, перпендикулярно плоскости стыка подрешеток: *a* — проекция (000*l*); *б* — вид сбоку — произошел отрыв центральной цепочки подрешетки I

Как видно из рис. 7, помещение водорода на конце цепочки приводит к искажению структуры кристалла карбина: происходит разрыв связи углерод–углерод, который приводил к отрыву пассивированной углеродной цепочки от соседних с ней. При этом изогнутая пассивированная цепочка выпрямлялась, оставаясь кумуленовой, в то время как все остальные цепочки в составе кристалла карбина стали обладать полииновым типом связи. Энергия абсорбции водорода составила в этом случае $E_{\text{abs}} = 2.70 \text{ эВ}$. Длина связи углерод–водород, как и во всех вышеописанных случаях, составила 1.1 \AA . Таким образом, получено, что случаи, когда из-за легирования водородом происходит отрыв центральной цепочки подрешетки I и когда при легировании водородом структура кристалла карбина не искажается, прак-

тически вырождены по энергии (разница в энергиях абсорбции составляет 0.02 эВ).

Следовательно, проведенные исследования показывают, что сохранение или искажение структуры кристалла карбина при легировании водородом зависит от направления введения атомов примеси в кристалл: если они вводятся в структуру кристалла перпендикулярно углеродным цепочкам в его составе, то атомная структура карбина сохраняется и разрушения кристалла не происходит (однако при повышении концентрации атомов водорода происходит изменение типов связей между атомами углерода в цепочках). Если же атомы водорода вводятся в кристалл в направлении вдоль углеродных цепочек, то происходит отрыв центральной цепочки подрешетки I и, следовательно, искажение атомной структуры кристалла. Также присутствие водорода во время синтеза кристаллов карбина может привести к пассивации углеродных цепочек водородом, что мешает сформироваться кристаллу карбина.

Следующим шагом было проследить, как примесь водорода влияет на электронную структуру кристалла карбина, поскольку присоединение атомов водорода к углеродным материалам может приводить к образованию запрещенной зоны вблизи энергии Ферми. Такая ситуация имеет место при легировании атомами водорода графенового листа: полученный при этом материал получил название графан. Графан представляет собой графеновый лист с атомами водорода, присоединенными к каждому атому углерода и расположенными с разных сторон от плоскости графена в шахматном порядке. В отличие от графена (который является проводником) графан с максимальной концентрацией водорода имеет запрещенную зону вблизи уровня Ферми, т. е. является полупроводником [16, 17]. Кроме того, пленки линейно-цепочечного углерода [2] обладают анизотропией проводящих свойств, являясь в направлении вдоль пленки диэлектриками, а поперек — проводниками, что делает их перспективным материалом для нужд нанoeлектроники. Из результатов предыдущих исследований ясно, что примесь водорода оказывает существенное влияние на электронную структуру как отдельных углеродных цепочек, так и пленок [18]. Эти факты позволяют предположить, что кристаллическая модификация карбина также может обладать перспективными особенностями электронной структуры, и предположить, что примесь водорода оказывает серьезное влияние на электронную структуру кристалла карбина и, следовательно, на его проводящие свойства.

Были рассчитаны плотность электронных состояний для случаев, когда атом водорода отрывает цепочку и изменяет атомную структуру кристалла карбина (структура, изображенная на рис. 7), а также для тех случаев, когда атомы водорода присоединены на стыке сверхрешеток и подрешеток (структура, изображенная на рис. 5 и 6) для случая кристалла с шестиатомными цепочками в подрешетках. Таким образом, рассмотрены основные возможные варианты при легировании карбина водородом в различных концентрациях и различных направлениях по отношению к углеродным цепочкам. Результаты представлены на рис. 8.

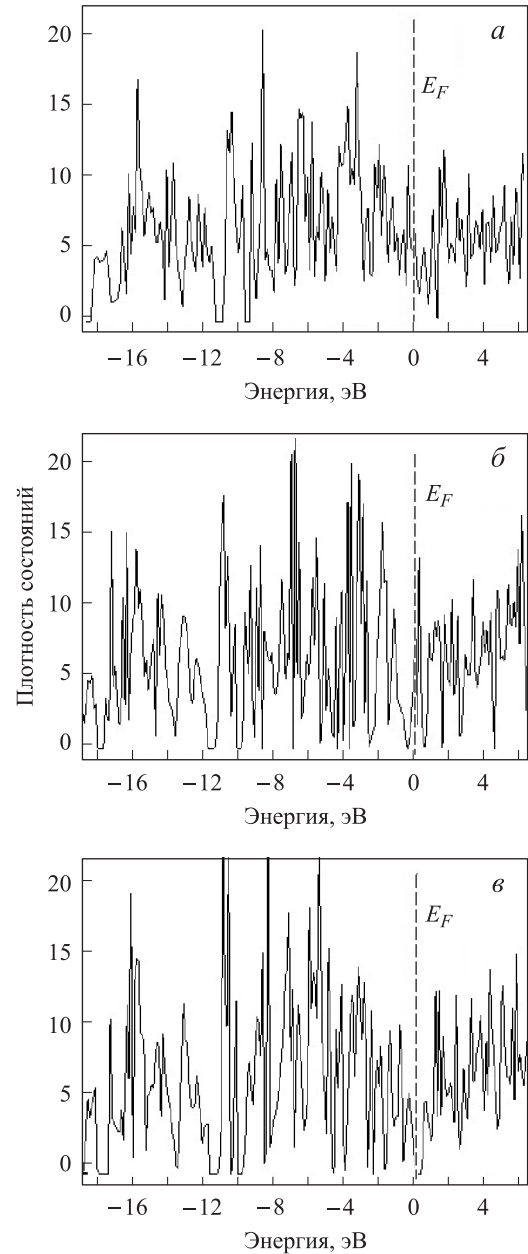


Рис. 8. Плотность электронных состояний кристалла карбина, легированного водородом, относительно уровня Ферми: *а* — атом водорода разрушает кристалл, отрывая центральную цепочку подрешетки I; *б* — атомы водорода присоединены на стыках сверхрешеток; *в* — атомы водорода присоединены на стыках подрешеток

Как видно из рис. 8, *а*, отрыв центральной цепочки подрешетки I и пассивация ее конца водородом изменяют структуру плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми. Если сравнить эту плотность состояний с плотностью состояний чистого карбина (рис. 3, *б*), то видно, что число состояний вблизи уровня Ферми возрастает. Из расчетов установлено, что *s*-состояния атомов водорода локализованы в интервале энергий от -12.5 до -5.5 эВ. В случае когда атомы водорода присоединены на стыках сверхрешеток (рис. 8, *а*), число состояний вблизи уровня Ферми возрастает и по отношению к чистому карбину (рис. 3, *б*), и по отношению к предыдущему случаю (рис. 8, *б*) за счет состояний

атомов водорода. Такая плотность состояний показывает, что при данной концентрации примеси водорода кристалл карбина не теряет своих проводящих характеристик. Однако дальнейшее увеличение концентрации водорода приводит к появлению запрещенной зоны вблизи уровня Ферми: для случая легирования водородом кристалла карбина на стыке подрешеток (рис. 8, в) ширина щели составила 0.21 эВ, что почти в два раза превышает щель, полученную для беспримесного кристалла карбина с четырехатомными цепочками в подрешетках, что, вероятно, связано с изменением типов связей между атомами углерода в цепочках. В чистом шестиатомном карбине такой щели не наблюдалось. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что примесь водорода в малых концентрациях (даже при искажении структуры кристалла) приводит к повышению числа электронных состояний вблизи уровня Ферми, однако при повышении концентрации атомов водорода образуется запрещенная зона, которая позволяет считать такой карбин полупроводником (по аналогии с графеном), что может представлять потенциальный интерес для нанoeлектроники.

Заключение

Таким образом, проведено комплексное исследование из первых принципов структурных и электронных свойств кристаллов карбина. Расчеты показали, что в результате ионной релаксации углеродные цепочки в составе кристаллической сверхрешетки карбина дугообразно искривляются, что приводит к искажению решетки, предложенной в модели структуры карбина. Кроме того, полученные результаты свидетельствуют о том, что в разных подрешетках кристалла карбина атомы углерода в цепочках имеют разный тип связи: в подрешетке I — кумуленовый (цепочки искривлены, длина связи углерод–углерод составляет 1.29 Å), а в подрешетке II — полииновый (цепочки не искривлены, длины связей между атомами углерода чередуются по 1.21 и 1.39 Å). Расчет показал, что наиболее вероятная длина углеродных цепочек в подрешетках в кристалле карбина составляет четыре и шесть атомов углерода, причем случай с шестиатомными цепочками ранее наблюдался экспериментально [3]. Исследована электронная структура кристалла карбина для случая четырехатомных и шестиатомных цепочек в подрешетках и показано, что в случае четырехатомного карбина наблюдается узкая запрещенная зона (0.09 эВ), в то время как в шестиатомном карбине она отсутствует. Проводимость реализуется в местах стыков подрешеток в структуре карбина. Дополнительное исследование влияния примеси водорода на атомную структуру кристаллов карбина показало, что структура кристалла карбина с примесью водорода зависит от направления введения атомов примеси в кристалл: при введении атомов водорода в направлении, перпендикулярном углеродным цепочкам в кристалле карбина, кристалл сохраняет свою атомную структуру при малых концентрациях водорода. При увеличении концентрации атомов примеси происходит изменение типов связей

между атомами углерода в цепочках, но структура кристалла в целом не изменяется. Однако при введении атомов водорода в направлении вдоль цепочек в кристалле происходит разрыв связей углерод–углерод и искажение структуры кристалла.

Получено, что массовая доля водорода без разрушения атомной структуры кристалла может составлять 1.66%. Возможность наполнения карбина водородом в такой концентрации позволяет использовать его для накопления водорода наравне с углеродными нанотрубками [13], что может открыть перспективу использования кристаллического карбина для нужд водородной энергетики. Анализ электронной структуры кристаллов карбина с примесью водорода показал, что в малых концентрациях присутствие примеси повышает число состояний вблизи уровня Ферми. Однако повышение концентрации водорода приводит к образованию небольшой запрещенной зоны вблизи уровня Ферми, которая позволяет отнести сильно легированный кристалл карбина к классу полупроводников аналогично легированному водородом графену [16, 17]. Таким образом, изменяя концентрацию примеси водорода в кристалле карбина, можно влиять на его проводимость, что может также представлять интерес для нанoeлектроники [16].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 10-02-01274, 11-02-122256-офи_м).

Список литературы

1. Kudryavtsev Yu., Evsyukov S., Guseva M. et al. // Chemistry and Physics of Carbon. A Series of Advances / Ed. by P. A. Thrower. N. Y., 1997. P. 1.
2. Бабаев В.Г., Гусева М.Б., Савченко Н.Ф. и др. // Поверхность. 2004. № 3. С. 16.
3. Kudryavtsev Yu., Evsyukov S., Guseva M. et al. // Carbon. 1992. **30**. P. 213.
4. Heimann R.B., Kleiman J., Salansky N.M. // Nature. 1983. **306**. P. 164.
5. Windl W., Luo W. // Carbon. 2009. **47**. P. 367.
6. Kohn W. // Rev. Mod. Phys. 1999. **71**. P. 12536.
7. Kresse G., Furthmuller J. // Comput. Mater. Sci. 1996. **6**. P. 15.
8. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B. 1999. **59**. P. 1758.
9. Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B. 1976. **13**. P. 5188.
10. Kresse G., Furthmuller J. // Phys. Rev. B. 1996. **54**. P. 11169.
11. <http://www.parallel.ru/clusterp>
12. Halperin W.P. // Rev. Mod. Phys. 1986. **58**, N 3. P. 533.
13. Liu Ch., Chen Y., Wu Ch.-Zh. et al. // Carbon. 2010. **48**, N 2. P. 452.
14. Nikitin A., Li X., Zhang Zh. et al. // Nanoletters. 2008. **8**, N 1. P. 162.
15. Коробова Ю.Г., Бажанов Д.И. // Письма в ЖЭТФ. 2011. **93**, № 11. С. 730.
16. Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D. // Phys. Rev. B. 2007. **75**. P. 153401.
17. Boukhalov D.W., Katsnelson M.I., Lichtenstain A.I. // Phys. Rev. B. 2008. **77**. P. 035427.
18. Коробова Ю.Г., Бажанов Д.И. // Письма в ЖЭТФ. 2012. **95**, № 9. С. 524.

Influence of hydrogen impurity on atomic and electron structure of carbyne crystals

J. G. Korobova^{1,a}, D. I. Bazhanov², V. V. Khvostov¹, M. B. Guseva¹

¹Department of Physical Electronics; ²Department of Solid State Physics,
Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.
E-mail: ^akorobovajg@yandex.ru.

Ab initio DFT study of atomic and electron structure of carbyne crystals is carried out. The influence of hydrogen impurity on carbyne structure is investigated. Calculations with atomic relaxations showed that carbon chains in carbyne crystal structure are bow-like curved and the free energy calculations showed that the most probable lengths of those chains are 4 and 6 atoms, which is in a good agreement with experiments. Carbyne crystal electron structure analysis showed that there is a small gap near Fermi level (0.09 eV) in four atomic carbyne while there is no such gap in six atomic carbyne. In studying of the influence of hydrogen impurities on atomic and electron structure of carbyne crystals the hydrogen atoms were embedded in two directions: across and along carbon chains in crystal. As a result we got that the crystal structure wasn't distorted in the case of hydrogen embedded across the chains while the type of bonding between carbon atoms in carbon chains in carbyne crystal structure was affected by impurity concentration. The crystal structure was distorted in the case of hydrogen embedded along the chains. The concentration of impurity affects on the conductivity of carbyne crystal.

Keywords: carbyne, hydrogen, atomic and electron structure, density functional theory.

PACS: 71.20.Ps.

Received 03 July 2012.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 1(2013).

Сведения об авторах

1. Коробова Юлия Геннадьевна — мл. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-29-53; e-mail: korobovajg@yandex.ru.
2. Бажанов Дмитрий Игоревич — канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель; тел.: (495) 939-46-10.
3. Хвостов Валерий Владимирович — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-29-53, e-mail: vkhv@yandex.ru.
4. Гусева Мальвина Борисовна - докт. физ.-мат. наук., вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-29-53.