

## Сверхрешетки металл – полупроводник (полуметалл) на графитовом листе с вакансиями

Л. А. Чернозатонский<sup>1)</sup>, П. Б. Сорокин, Е. Э. Белова, Й. Брюнинг<sup>\* 2)</sup>, А. С. Федоров<sup>+</sup>

*Институт биохимической физики РАН, 119991 Москва, Россия*

*\* Institute of Mathematics, Humboldt-University of Berlin, 12489 Germany*

*<sup>+</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского, 660049 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 2 июня 2006 г.

Показано, что периодически близко расположенные на листе графита вакансии вызывают существенную перестройку его электронного спектра – вдоль вакансионных линий образуются металлические “волноводы” с высокой плотностью состояний вблизи уровня Ферми. В перпендикулярном им направлении спектр имеет полуметаллический характер или полупроводниковый – с щелью, где вакансионная минizona вырождается в “примесные” уровни.

PACS: 61.72.Ji, 68.65.Cd, 71.23.–k, 73.21.Cd, 81.05.Uw

Известно, что материал из углерода может быть диэлектриком (алмаз, фуллерит  $C_{60}$ ), полуметаллом (графит), а в случае нанотруб – обладать свойствами полупроводника и полуметалла с низкой плотностью состояний. В настоящее время появились новые перспективы в углеродной нанотехнологии, связанные с получением и исследованиями свойств отдельных графитовых листов – графенов [1–3]. Действительно, графен имеет необычный энергетический спектр с  $\pi$  и  $\pi^*$  зонами, где вся поверхность Ферми вырождается в точки на пересечении зонных конусов [4]. Поэтому он является полуметаллом с весьма малым количеством свободных носителей тока, у которых энергия не квадратична по импульсу, а пропорциональна ему. Именно эта особенность графитового листа играет большую роль в электронной структуре углеродных нанотруб, тип проводимости которых зависит от совпадения разрешенного волнового вектора с дираковскими точками графена. Совсем недавно в работах [3–7] проводились теоретические исследования графена с одиночными вакансиями, и было показано, что в энергетическом спектре на уровне Ферми появляется высокий пик, формирующийся валентными электронами, локализованными на дефекте [7]. Вакансия понижает симметрию гексагональной решетки атомов С и снимает вырождение спектра в дираковской точке. Кроме того, подобная ситуация наблюдается в графене с цепочкой граничных дефектов [6], а также в электронной структуре углеродных нанотруб, допированных азотом по вакансиям [8]. В ра-

боте [9] обсуждалась возможность образования подобных дефектов на графитовой поверхности при бомбардировке ионами гелия и водорода [10]. Исследование устойчивости в рамках метода молекулярной динамики пространственного положения вакансий в графене [11] показало, что подобные дефекты весьма стабильны и начинают мигрировать и объединяться только при температуре около 3000 К. Реально эта температура ниже ( $\sim 1000$  К), но также значительно выше комнатной.

В данной работе предсказывается существенная трансформация спектра графена при наличии в нем периодически расположенных рядов вакансий, находящихся друг от друга на расстоянии  $\sim 1$  нм. Происходит объединение локализованных на вакансиях электронов, перекрывающиеся волновые функции которых и образуют минизону с высокой плотностью состояний вблизи уровня Ферми – графеновый полуметалл становится “разлинованным” на квазиодномерные металлические нановолноводы с высокой плотностью носителей, перемежающиеся менее проводящими полосами.

**Вычислительный метод и детали расчета.** Обычно одиночные или двойные графитовые слои получают на подложках [1–3]. Поэтому мы выбрали модели, в которых верхний слой с вакансиями молекулярно связан с нижним графитовым слоем. Для оптимизации структур был использован метод молекулярной динамики Abel-Tersoff-Brenner (параметризация I) [12], хорошо зарекомендовавший себя в расчете углеродных наноструктур [13, 14]. Выбор метода молекулярной динамики был продиктован из соображений учета сил Ван-дер-Ваальса, играющих важную

<sup>1)</sup> e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

<sup>2)</sup> J. Brüning.

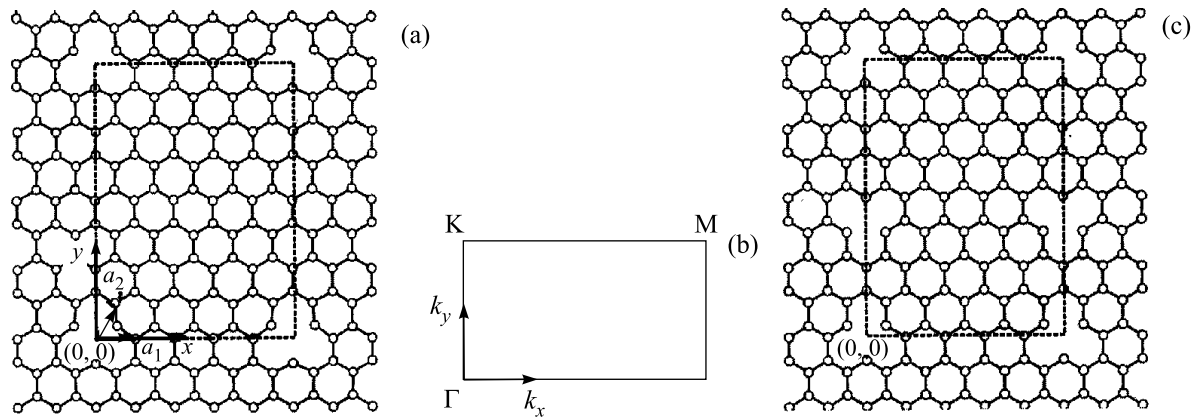


Рис.1. Графитовые плоскости с периодически расположенными вакансиями. (а) “Простая” структура  $(5, 0) - (-4, 4)$  с элементарной прямоугольной ячейкой (в рамке). (б) Первая зона Бриллюэна для выбранной сверхрешетки,  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  – векторы элементарной ячейки графена. (с) Вид “сложной” структуры с той же самой прямоугольной ячейкой, содержащей еще одну вакансию на месте  $(-5/3, 10/3)$

роль во взаимодействии между соседними графеновыми листами, которое не может быть учтено в DFT-LDA методе (на основе теории функционала плотности – в рамках локальной плотности аппроксимации), обычно используемом для вычисления электронных характеристик углеродных наноструктур. Потенциал молекулярного взаимодействия был выбран в стандартной форме 6–12 [14].

Компьютерный расчет зонной структуры и плотностей электронных состояний был проведен с использованием программы OpenMX v.2.3. [15] в рамках функционала локальной плотности [16–18].

В качестве базиса была использована линейная комбинация локализованных псевдоатомных орбиталей [19, 20]. В качестве псевдопотенциала для углерода был выбран псевдопотенциал, сгенерированный по схеме Troullier-Martins [21] с частичной корректурой ядра [22]. В качестве валентных орбиталей был выбран набор  $s2p2d1$ , полученный при оптимизации базисного набора  $s3p3d2$  для бездефектного графенового листа. Радиус обрезания для орбиталей был выбран в размере 4.5 а.е. При численном интегрировании уравнения Пуассона была выбрана энергия обрезания в размере 150 Ry.

Для получения зонной картины было использовано 50  $k$ -точек в каждом из высокосимметричных направлений. Для расчета плотности электронных состояний был использован набор  $k$ -точек  $16 \times 32 \times 1$ .

**Результаты и обсуждение.** Было проведено исследование структур с различным расположением дефектов на графитовом листе. Для классификации сверхрешеток с простой элементарной ячейкой, содержащей только одну вакансию, был выбран набор из четырех индексов  $(n, l) - (m, k)$ , обозначающих

векторы данной сверхрешетки через единичные векторы графитовой решетки  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  с центром  $(0, 0)$  на месте центральной вакансии (аналог классификации углеродных нанотрубок [4]). Однако для классификации сложных структур, ячейка которых содержит другие неэквивалентные вакансии, обозначения места расположения последних могут содержать индексы  $n', l', m', k'$  наряду с целыми числами и дробные, кратные  $1/3$ . Причем “простые” структуры не обладают центром инверсии (например, для таких прямоугольных сверхрешеток нет инверсии по оси  $y$  – рис.1а, что при распространении фононов в этом направлении приведет к появлению поляризации – аналог 3D-пьезоэффекта). “Сложные” структуры могут обладать центром инверсии в случае прямоугольных сверхрешеток, пример которой показан на рис.1с.

Крайне важным является то, что, как и в случае углеродных нанотрубок, при изменении конфигурации вакансий меняется электронная структура графитового листа. Так относительно близко расположенные дефекты могут сформировать дополнительную зону вблизи энергии Ферми, как и в случае отдельного фрагмента графитового листа с присоединенными на концах атомами водорода [23].

Ширина и вид рассматриваемой зоны целиком зависят от взаимного расположения дефектов. Естественно также ожидать появления особенностей Ван-Хова из-за наличия сверхрешетки – аналога развернутых нанотрубных полос [4]. Поэтому, как и в нанотрубках, каждой вакансионной структуре будет соответствовать свой набор пиков в плотности электронных состояний (DOS) – свой “отпечаток пальцев”. Последний будет проявляться во всех оптико-спектроскопических экспериментах

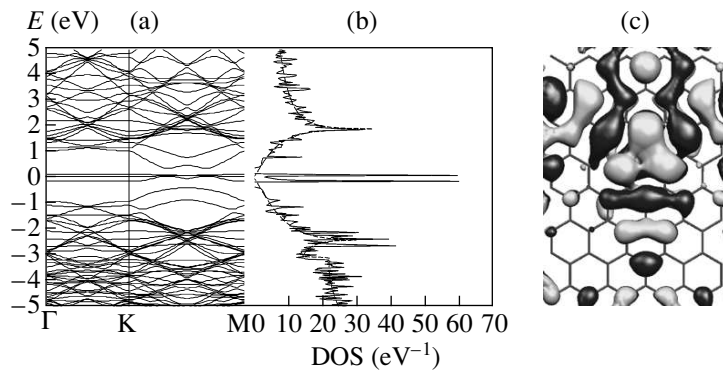


Рис.2. Зонная структура (а) и плотность электронных состояний (б) для структуры  $(5, 0) - (-4, 4)$  – сплошная линия, для бездефектного графитового листа – пунктирная линия. Энергия Ферми взята за ноль. На рис.1а приведен вид структуры. (с) Орбитали НОМО-уровня в  $k$ -точке  $(0, 0.5)$  зоны Бриллюэна (величина обрезания 0.01) – темные и светлые фигуры соответствуют разным знакам волновой функции

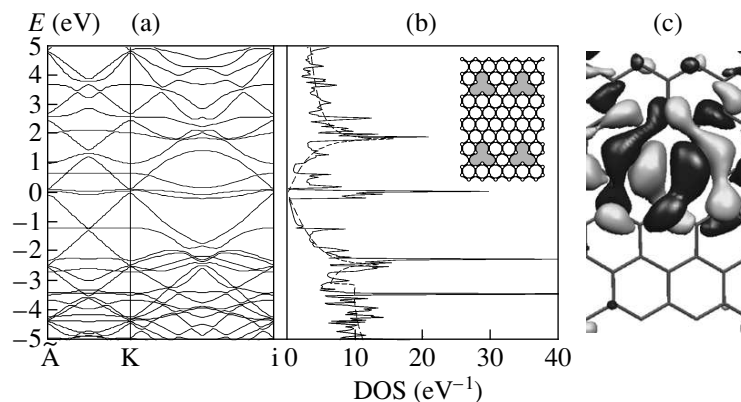


Рис.3. Зонная структура (а) и плотность электронных состояний (б) для структуры  $(3, 0) - (-3, 3)$  – сплошная линия, для бездефектного графитового листа – пунктирная линия. На вставке приведен вид структуры. Энергия Ферми взята за ноль. (с) Орбитали НОМО-уровня в  $k$ -точке  $(0.5, 0)$  зоны Бриллюэна (величина обрезания 0.01) – темные и светлые фигуры соответствуют разным знакам волновой функции

(Раман-спектрах, люминесценции, флюоресценции, резонансных оптических эффектах), как и при исследованиях однослойных углеродных нанотрубок [4].

Мы рассмотрели для простоты структуру из прямоугольных рядов вакансий, где пары  $(n, l)$  и  $(m, k)$  будут определять периоды вакансий в направлениях  $x$  и  $y$ , соответственно, и для которых зона Бриллюэна также будет прямоугольной (см. обозначения на рис.1). Как видно из рис.1, в дефектной графитовой структуре с индексами  $(5, 0) - (-4, 4)$  вакансии наиболее близки друг к другу вдоль направления  $x$ . Поэтому в ее зонной структуре (рис.2а) в направлении  $K - M$  образуется минizona проводимости шириной  $\delta E_c = 0.29$  эВ и с высокой плотностью электронных состояний вблизи энергии  $E = 0$ , соответствующей уровню Ферми  $E_F$  (ср. рис.2б). Она оказывается отделена от первой незаполненной зоны щелью  $\Delta_v = 0.23$  эВ и от ближайшей заполненной зоны щелью  $\Delta_c = 0.23$  эВ (для структуры, показанной на рис.1с, получен подобный результат).

На рис.2с представлена поверхность орбиталей в точке  $k(0, 0.5)$ , характеризующих электронную плотность на уровне Ферми, совпадающем в этой  $k$ -точке со значением уровня НОМО (high occupation molecular orbital). Видно, что электронная плотность при  $E = E_F$  сосредоточена на “линии” вакансий (с шириной  $1 \text{ нм} = 6 \cdot d_{C-C}$  при периоде  $D_y = 12 \cdot d_{C-C} \approx 2 \text{ нм}$ ,  $d_{C-C} \approx 0.145 \text{ нм}$  – расстояние между соседними атомами С), а полосы между “линиями” обеднены носителями тока. Это подтверждается картиной спектра в направлении  $\Gamma - K$ , где происходит расталкивание спектра бездефектного графена при энергии Ферми, и, таким образом, в этом направлении образуется локальная запрещенная зона шириной 1.9 эВ, особенности Ван-Хова которой проявляются в соответствующих больших пиках на DOS( $E$ ) зависимости. В этой щели располагаются “примесные” уровни, соответствующие локализованным на “линиях” электронам, как это происходит при локализации электронов в сверхрешетке с квантовыми ямами

[24]. Таким образом, данную структуру можно характеризовать как двумерную сверхрешетку из перемежающихся металлических “линий” и полупроводниковых нанополос.

Близко расположенные вакансии, как, например, в структуре  $(3, 0) - (-3, 3)$  на рис.3, приводят к взаимодействию локализованных на них электронов по обоим направлениям. В спектре (рис.3а) “металлическая” минizona возникает и в направлении  $\Gamma - K$  (более узкая 0.1 эВ) и в направлении  $K - M$  (более широкая 0.2 эВ), несмотря на то, что снимается вырождение в точках пересечения  $\pi$  и  $\pi^*$  зон  $\Gamma$ ,  $K$ ,  $M$ . Частичная локализация орбиталей сохраняется по  $x$ -направлению наиболее отдаленных друг от друга вакансий, что проявляется в появлении двух уровней в области  $\Gamma - K$ . Они сами и их продолжение в область  $K - M$  дают вклад в сильные пики Ван-Хова в DOS при энергиях 0.69 и  $-1.18$  эВ – рис.3б. Зависимость  $DOS(E)$  показывает, что, несмотря на пиковый ее характер, в спектре не возникает запрещенных зон, и в среднем она повторяет зависимость для бездефектного графитового листа. Из рис.3с видно, что и в этом случае электронная плотность при  $E = E_F$  сосредоточена на вакансионных “линиях” шириной  $\approx 1$  нм, а места между “линиями” обеднены.

На основе рис.2 и 3 можно сделать вывод, что поведение зон в спектрах  $(n, l) - (m, k)$  вакансионных структур подчиняется простому закону: если разность индексов  $|n - l|$  ( $|m - k|$ ) не кратна трем, в направлении  $\Gamma - K$  ( $M - K$ ) будет появляться запрещенная зона (подобно случаю  $(n, m)$ -углеродной нанотрубы, для которой, если разность ее индексов кратна трем, нанотруба проявляет металлические свойства, а в любом другом случае – полупроводниковые [4]).

Естественно ожидать, что проявление высокой металличности должно наблюдаться и на отдельной вакансионной “линии”, которую можно рассматривать как металлический нановолновод на полуметаллической графеновой плоскости. В связи с этим встает вопрос: как он будет проявляться в своих физических свойствах? Высокая проводимость “линий” и DOS пики должны быть замечены в измерениях сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (сравним, например, [24, 25]). Этот же нановолновод может служить спиновым волноводом, поскольку на вакансии остается неспаренный спин, и вакансии могут приводить к формированию магнитных моментов на достаточно большой площади [5, 6, 9]. Пример тому: взаимодействие таких спинов на вакансиях, даже на достаточно больших расстояниях  $\sim 1$  нм, может объяснить магнетизм в чисто уг-

леродных системах, например, в полимеризованных фуллеритах [26].

По всей вероятности, магнетизм можно будет “подавить” допированием азотом по вакансиям, как это рассматривалось для нанотруб [8], не изменяя существенно металличность вакансионных нановолноводов. Тогда для последних возможен будет фазовый переход в сверхпроводящее состояние при низких температурах, и на графене можно будет получить сверхрешетку из сверхпроводящих нанополос. Изменение спектра фононов, в котором должны проявляться волноводные свойства структуры, вероятнее всего также окажет определенное влияние на термо- и электрон-фононные эффекты в вакансионной сверхрешетке на графене. Такие ситуации будут рассмотрены авторами в будущем.

Таким образом, в работе показано, что при создании структуры периодически близко расположенных одноатомных вакансий на графитовом листе возникает эффект самодопирования безвакансионного графена – перераспределение заряда между дефектами и атомами решетки, при котором квазиодномерные “линии” вакансий становятся металлическими с высокой плотностью носителей.

Подобные вакансионные сверхрешетки и нановолноводы на графене можно будет создавать, например, применяя “поточечное” выбивание атомов углерода, используя острие сканирующего туннельного микроскопа в качестве наноисточника электронного луча при приложении импульсов высокого напряжения (кстати сказать, в его роли может выступать острие из углеродной нанотрубы [4]). Наши исследования показывают перспективу использования дефектных “линейчатых” металлических структур на основе графена в новых наноустройствах электроники и спинтроники.

Авторы выражают благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН за предоставление возможности использования кластерного компьютера, на котором были произведены квантово-химические расчеты. Визуализация молекулярных орбиталей была сделана с использованием программы Molekel 4.0 [27]. Визуализация геометрии была проведена с помощью программы ChemCraft [28]. Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 05-02-17443 и DFG/RAS (# 436 RUS 113/785).

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., *Science* **306**, 666 (2004).
2. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **102**, 10451 (2005).

3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., *Nature* **438**, 198 (2006).
4. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, Eds. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, Topics in Applied Physics, **80**, Springer, Berlin, 2001.
5. A. A. El-Barbary, R. H. Telling, C. P. Ewels et al., *Phys. Rev. B* **68**, 144107 (2003).
6. M. A. H. Vozmediano, M. P. López-Sancho, T. Stauber, and F. Guinea, *Phys. Rev. B* **72**, 155121 (2005).
7. V. M. Pereira, F. Guinea, J. M. B. Lopes dos Santos et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 036801 (2006).
8. M. Terrones, P. M. Ajayan, F. Banhart et al., *Appl. Phys. A* **74**, 355 (2002).
9. P. O. Lehtinen, A. S. Foster, Y. Ma et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 187202 (2004).
10. K. H. Han, D. Spemann, P. Esquinazi et al., *Adv. Mater.* **15**, 1719 (2003).
11. G.-D. Lee, C. Z. Wang, E. Yoon et al., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 205501 (2005).
12. D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).
13. A. Garg and S. B. Sinnott, *Phys. Rev. B* **60**, 786 (1999).
14. S. B. Sinnott, O. A. Shenderova, C. T. White, and D. W. Brenner, *Carbon* **36**, 1 (1998).
15. <http://staff.aist.go.jp/t-ozaki/>
16. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
17. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
18. D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
19. T. Ozaki, *Phys. Rev. B* **67**, 155108 (2003).
20. T. Ozaki and H. Kino, *Phys. Rev. B* **69**, 195113 (2004).
21. N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
22. S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, 1738 (1982).
23. K. Kusakabe and M. Maruyama, *Phys. Rev. B* **67**, 092406 (2003).
24. М. Херман, *Полупроводниковые сверхрешетки*, М.: Мир, 1990.
25. T. Matsui, H. Kambara, Y. Niimi et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 226403 (2005).
26. N. Andriotis, M. Menon, R. M. Sheetz, and L. A. Chernozatonskii, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 026801 (2003).
27. MOLEKEL 4.0, P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, and J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), 2000.
28. <http://www.chemcraftprog.com>