

Сверхрешетки, состоящие из “линий” адсорбированных пар атомов водорода на графене

Л. А. Чернозатонский¹⁾, П. Б. Сорокин, Е. Э. Белова, Й. Брюнинг⁺²⁾, А. С. Федоров*

Институт биохимической физики РАН, 119334 Москва, Россия

⁺ Institute of Mathematics, Humboldt-University of Berlin, 12489 Berlin, Germany

* Институт физики им. Л.В. Киренского, 660049 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 30 ноября 2006 г.

Представлено теоретическое описание структур и электронных свойств новых сверхрешеток, образованных на графене адсорбированными молекулами водорода. Показано, что сверхрешетки типа “зигзаг” $(n, 0)$ с выстроенными вдоль линии ковалентно-связанными парами атомов Н обладают зонной структурой, схожей со спектрами углеродных нанотрубок $(n, 0)$, тогда как сверхрешетки типа (n, n) с “лестницей” из адсорбированных пар Н являются существенно металлическими с высокой плотностью электронных состояний на уровне Ферми, чем отличаются по спектру от соответствующих (n, n) -нанотрубок. Особенности в спектрах принимают вид Ван Хофа, характерный для каждой отдельной сверхрешетки. Обсуждается возможность использования таких планарных структур наноразмерной толщины.

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

Одноатомной толщины графитовый лист с гексагональной структурой, называемый графеном, привлекает в последнее время пристальное внимание исследователей, поскольку найдены способы его получения на разных подложках [1–4]. Он выделяется своими необычными электронными свойствами, так как в энергетическом спектре имеет так называемые точки Дирака – K -точки соединения зонных конусов, в которые вырождается поверхность Ферми [5]. Углеродные нанотрубки, представляющие по существу свернутую полосу графена, имеют спектры либо полуметаллические, как в графене, когда разрешенное значение волнового вектора полосы в направлении ее свертки пересекает точку K , либо полупроводниковые – в противоположном случае. Недавно было показано [6], что линии из вакансий на графене сильно изменяют его спектр – в зависимости от расположения этих линий графеновые полосы между ними можно считать полупроводящими или полуметаллическими при распространении носителей в направлении, перпендикулярном линиям, а сами линии являются металлическими нановолноводами.

В данной работе мы продолжаем рассматривать возможность образования “одноатомных” по толщине сверхрешеток (СР) на основе графена, используя недавно обнаруженный экспериментальный факт химической адсорбции на поверхности графита пар ато-

мов Н при отжиге физически адсорбированных молекул водорода [7]. А именно, теоретически показываем достаточную энергетическую устойчивость графена с “линиями” из таких пар и исследуем зонную структуру получающихся сверхрешеток. Причем, чтобы ближе быть к реальному эксперименту с графеновыми слоями, мы учли роль подложки, оптимизируя методом молекулярной динамики структуру графена с 2Н-“линиями” при размещении его на подложке (графеновом слое – по схеме Бернала $A-B$, рис.1).

Здесь мы ограничимся рассмотрением только $(n, 0)$ и (n, n) 2Н-сверхрешеток, в которых пары Н-атомов связываются ковалентно с парами соседних атомов С (см. вставку на рис.1b), то есть одну из наблюдаемых на эксперименте устойчивых структур связанных С–Н-пар (ср. рис.3 в [7]). В обозначениях данных сверхрешеток (2HG) использованы применяемые для определения углеродных нанотрубок [5], сверхрешеток на графитовом листе с дефектами [6] и их элементарных ячеек индексы (n, m) . Видно, что пара sp^3 -гибридизированных атомов С, к которым присоединяются атомы водорода, на ~ 0.1 нм выходят из плоскости, а их связи с атомами Н несколько различны (углы $\alpha \neq \beta$ на вставке рис.1b). Такое нарушение зеркальной симметрии пар С–Н-атомов относительно оси X происходит из-за взаимодействия Ван-дер-Ваальса данной сверхрешетки с подложкой – сдвинутым по схеме Бернала $A-B$ графеновым слоем. Естественно ожидать эффекта нарушения подоб-

¹⁾ e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

²⁾ J. Brüning.

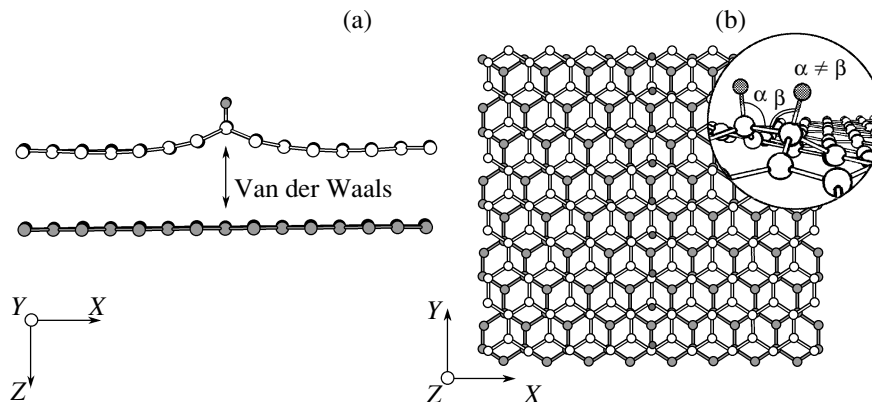


Рис.1. Схема расположения “линейки” атомов водорода, ковалентно связанных с атомами графена: (а) вид по направлению оси Y , (б) вид сверху. Светлыми кружками обозначены С-атомы верхнего графена, на который адсорбированы в виде цепочки пары атомов Н, обозначенных черными кружками и расположенных параллельно оси Y . Ввиду молекулярного взаимодействия верхнего графена с подложкой – нижним графеновым слоем (С-атомы – серые кружки), углы между связью sp^3 -гибридизированных С-атомов и их связями с атомами водорода различны ($\alpha \neq \beta$, см. вставку) из-за нарушения зеркальной симметрии относительно оси X

ной симметрии и в случае подложек из других материалов, имеющих отличную от графена кристаллическую структуру своей поверхности.

Отметим, что ранее [8–11] рассматривалось влияние подобных “линий” адсорбированных Н-атомных пар на изменение геометрии и электронных свойств $(n, 0)$ и (n, n) углеродных нанотрубок. А недавно был проведен расчет в рамках теории функционала плотности (DFT) периодической 32 С-атомной системы с одним адсорбированным атомом водорода [12]. Он показал, что из-за нарушения графеновой симметрии в точке Дирака открывается щель (1.25 эВ), внутри которой вблизи энергии Ферми образуется бездисперсионный уровень, отвечающий локализации электронной плотности около атома Н.

Все вычисления электронных энергетических спектров рассматриваемых графеновых 2Н-сверхрешеток проводятся в рамках DFT с использованием программы OpenMX v.3.0 [13, 14], позволяющей проводить квантовохимические расчеты из первых принципов (*ab initio*) в рамках функционала локальной электронной плотности (LDA) [15–17]. В качестве базиса была использована линейная комбинация локализованных псевдоатомных орбиталей [14]. В качестве псевдопотенциала для углерода и водорода был выбран псевдопотенциал, сгенерированный по схеме [18] с частичной корректировкой ядра [19]. В качестве валентных орбиталей был выбран набор $s3p3d2$ для углерода и $s3p3$ для водорода. Радиус обрезания для орбиталей для углерода и водорода был выбран в размере 5.0 а.е. и 4.0 а.е., соответственно. При численном

интегрировании уравнения Пуассона была выбрана энергия обрезания в размере 150 Ридберг.

Для получения зонной картины было использовано 100 k -точек в каждом из высокосимметричных направлений. Для расчета плотности электронных состояний был использован набор k -точек $50 \times 50 \times 1$.

Для оптимизации структур был использован метод молекулярной динамики Abel– Tersoff– Brenner (параметризация I) [20], хорошо зарекомендовавший себя в расчете углеродных наноструктур [21, 22]. Выбор метода молекулярной динамики был продиктован из соображений учета сил Ван-дер-Ваальса, играющими определяющую роль в данном случае из-за взаимодействия 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 [22].

Сверхрешетки типа “зигзаг” – 2HG- $(n, 0)$. Рассмотрим вначале системы линий ковалентно-связанных пар атомов Н типа “зигзаг” $(n, 0)$. Из-за нарушения симметрии “чистого” графена все они имеют полупроводниковый характер зонной структуры, то есть щель E_g в спектре, значение которой для каждой из рассмотренных СР приведены в таблице. Из нее видна некоторая периодическая закономерность от номера n (ширины полосы между 2Н-линиями), подобная закономерности $n = 3q$ для “металлических” нанотрубок [5], но здесь не происходит

Зависимость ширины запрещенной зоны E_g от индекса n “зигзажной” сверхрешетки

n	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
E_g (эВ)	0.385	0.160	0.705	0.224	0.216	0.513	0.160	0.192	0.385	0.160	0.192

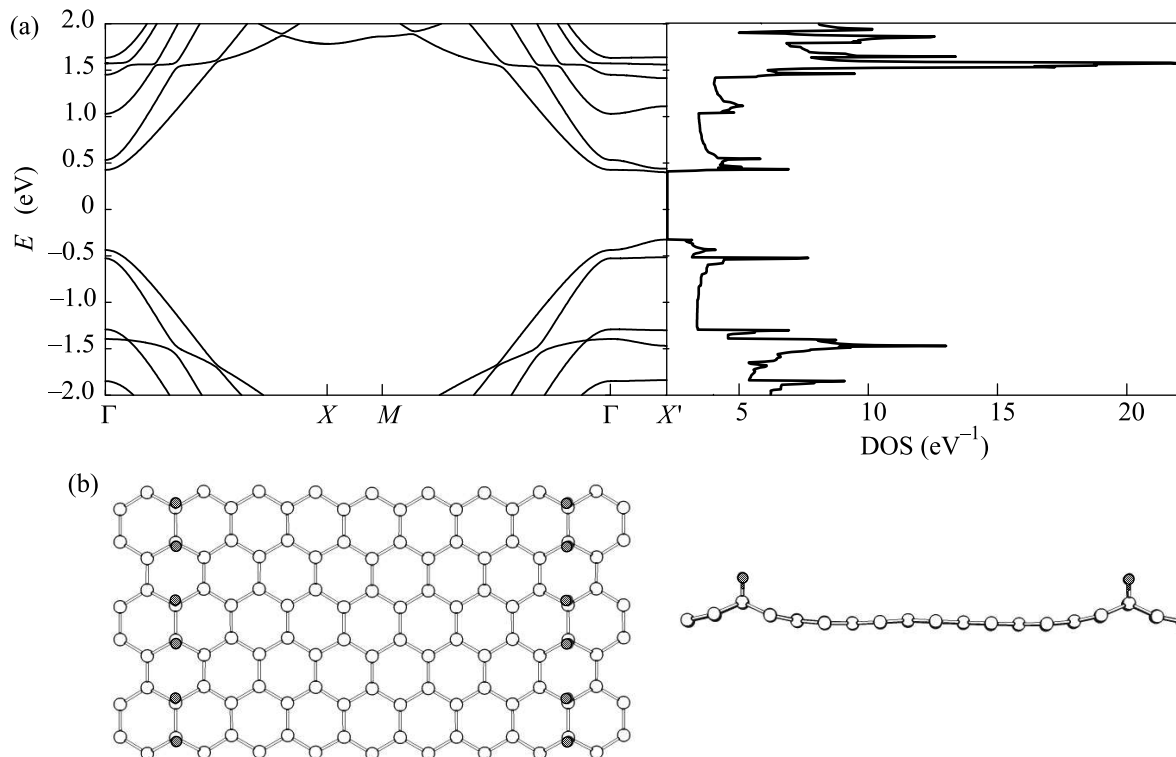


Рис.2. Полупроводниковая сверхрешетка 2HG-(7, 0) с запрещенной зоной $E_g = 0.86$ эВ: (а) зонный спектр и плотность одноэлектронных состояний с особенностями Ван Хова; (б) схема расположения 2Н-“линий” (слева – вид сверху, справа – вид в направлении оси Y)

полного исчезновения щели из-за присутствия барьера на sp^3 -гибридизированных атомах С, а также из-за наличия дисимметрии вследствие присутствия подложки. Зона Бриллюэна для сверхрешетки 2HG-(n , 0) имеет прямоугольную форму в соответствии с ее элементарной ячейкой.

На рис.2 на примере 2HG-(7, 0) структуры показаны характерные для сверхрешеток 2HG-(n , 0) зависимости дисперсионных кривых $E(k)$ и плотности одноэлектронных состояний DOS(E) с особенностями Ван Хова. Так же как и для нанотрубы (7, 0) (в рамках того же DFT расчета ее щель $E_g = 0.321$ эВ), в спектре 2HG-(7, 0) системы имеется прямозонный переход в точке X' , а не в Γ . В направлении X щель существенно расширяется, что говорит о присутствии высокого энергетического барьера для проникновения электронов через цепочку sp^3 -атомов углерода. Пики Ван Хова имеют ярко выраженную картину их распределения от энергии для каждой системы (сравни рис.2а). Здесь нет простой зависимости от номера n перехо-

дов из валентной в зону проводимости $E_{11,22}$ типа графика Катауры для углеродных нанотрубок [23]. Мы полагаем, что более успешное и простое, чем для нанотрубок, изготовление полупроводниковых 2HG-(n , 0)-сверхрешеток позволит им конкурировать с нанотрубками в области наноэлектроники и нанооптики.

Системы 2HG-(n , 0) + (m , 0). Поскольку полупроводниковые сверхрешетки 2HG-(n , 0) разного периода имеют разные запрещенные зоны, заманчиво исследовать более сложные системы, напоминающие обычные полупроводниковые гетероструктуры. С этой целью ниже изучим двухпериодическую сверхрешетку 2HG-(n , 0) + (m , 0) на примере структуры 2HG-(6, 0) + (5, 0) – графена с 2Н-атомными “линиями”, чередующимися на расстоянии друг от друга через 6 и 5 гексагонов, соответственно, рис.3. Этот выбор продиктован различием запрещенных зон в соответствующих сверхрешетках (6, 0) и (5, 0), см. таблицу. На рис.3а показаны зонная структура и плотность одноэлектронных состояний такой двухпериоди-

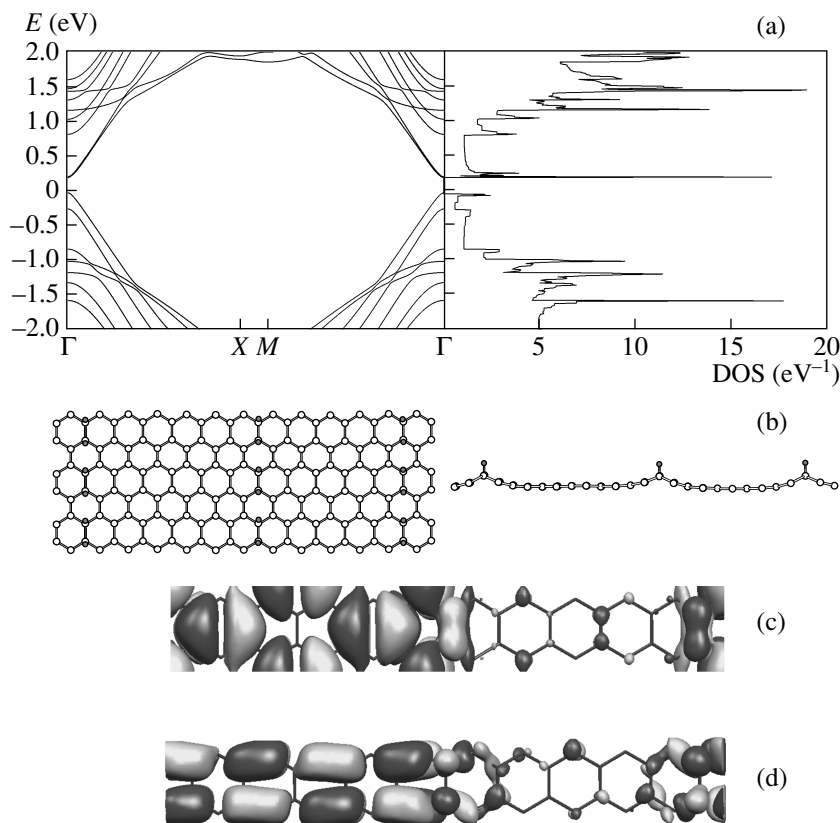


Рис.3. Составленная из полос (6, 0) и (5, 0) сверхрешетка 2HG-(6, 0)+(5, 0): (а) зонный спектр и соответствующая плотность одноэлектронных состояний с особенностями Ван Хова; (б) схема расположения H₂-“линий” (слева – вид сверху, справа – вид в направлении оси Y); распределение орбиталей в точке Γ в элементарной ячейке в (с) валентной зоне, (d) в зоне проводимости. Темные и светлые фигуры соответствуют волновой функции различного знака (величина обрезания 0.01)

ческой сверхрешетки. Как и в случае однопериодических систем 2HG-($n, 0$), в спектре имеется прямозонный переход в точке Γ с щелью $E_g = 0.232$ эВ, близкой к величине щели сверхрешетки 2HG-(6, 0). Однако здесь в отличие от соответствующих 2HG-(6, 0) и 2HG-(5, 0) характеристик плотность состояний на краю зоны проводимости имеет более высокий пик, а число таких особенностей Ван Хова на энергетической шкале возросло. На рис.3с,d мы привели распределения волновой функции верхней занятой молекулярной орбитали (НОМО) в точке Γ валентной зоны и нижней незанятой молекулярной орбитали (LUMO) в точке Γ зоны проводимости. Видно, что электроны локализуются в области полосы 2H-(6, 0), которая при скручивании образует “металлическую” углеродную нанотрубу (6, 0) [5]. Более “диэлектрическая” полоса (5, 0) оказывается практически пустой.

Из рассмотрения этого эффекта следует, что, ограживая на графене “квази-металлическую” полосу

(например, полосу 2H-(6, 0)) с двух сторон “диэлектрическими” (например, полосами 2H-(5, 0)), можно на графене создать электронный волновод – своеобразную квантовую нанометровую проволоку толщиной в “один атом”.

Сверхрешетки “кресельного” типа 2HG-(n, n). Исследуем теперь структуры графенов с 2H-атомными линиями, создающими периодически расположенные (n, n) полосы “кресельного” типа – пары атомов H располагаются на соседних атомах C, образуя “ступеньки лестницы”, см. рис.4. Зонные структуры таких сверхрешеток имеют похожий друг на друга вид. Рассмотрим подробнее его на примере сверхрешетки 2HG-(7, 7), рис.4b.

В направлении Y (область GX), параллельном C–H-“лестницам”, спектр имеет характер, подобный зонной структуре графеновой ленты [24] или “кресельных” нанотрубок (n, n) [5]. Однако здесь точка пересечения ветвей сдвинута ближе к середине отрезка GX, и их пологие части дают высокую плотность со-

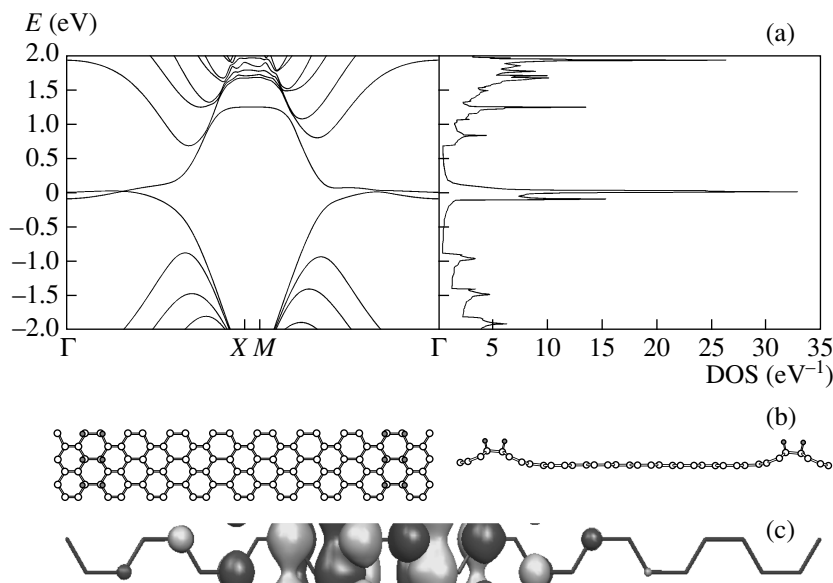


Рис.4. Сверхрешетка 2HG-(7,7): (а) зонный спектр и соответствующая плотность одноэлектронных состояний с особенностями Ван Хофа; (б) схема расположения 2H-“линий”(слева – вид сверху, справа – вид в направлении оси Y), (с) распределение электронной волновой функции при энергии Ферми в точке Γ (величина обрезания 0.025)

стояний на уровне Ферми, что приводит к существенной металличности (n, n) полос в рассматриваемых сверхрешетках по сравнению с электронными характеристиками соответствующих “кресельных” нанотруб. Здесь волновая функция электронов при E_F локализуется вблизи “лестницы” C–H (рис.4с) аналогично ее локализации на линии дислокаций в графене [6] или локализации на краях графеновой полосы [24].

В направлении X (область XM), перпендикулярном C–H-“лестницам”, в спектре образуется большая диэлектрическая щель. Поэтому движению носителей тока вдоль X препятствует высокий энергетический барьер, создаваемый парами sp^3 -гибридизированных атомов C.

Таким образом, в данной работе показано, что ковалентно-связанные пары атомов водорода на графене в виде полос сверхрешетки с нанометровыми периодами существенно изменяют полуметаллический спектр чистого графена: сверхрешетки типа 2HG- $(n, 0)$ суть полупроводники с запрещенной зоной, зависящей от их периода; а сверхрешетки типа 2HG- (n, n) являются существенно металлическими (с диэлектрическими нанопрослойками).

Особенности Ван Хофа в спектрах принимают вид, характерный для каждой отдельной сверхрешетки. Поэтому методами комбинационного (Раман) рассеяния света можно будет идентифицировать и контролировать каждую структуру, которая должна иметь характерный только для нее “отпечаток пальцев” в

спектре так же, как и для раман-спектров углеродных нанотруб [5] и чисто графеновых слоев [25]. Пики Ван Хофа в зонной структуре данных сверхрешеток должны проявляться во всех особенностях нелинейной оптики (люминесценции, флуоресценции и др. [5]), характерных для углеродных нанотруб.

Нами также показано, что электронная плотность при энергии Ферми локализуется вблизи 2H-“линий”. Из чего следует, что, создавая на графене “линии” адсорбированных пар атомов H, можно получать электронные нановолноводы и нано-гетероструктуры, а, следовательно, и устройства нанoeлектроники, основанные на них. На графене можно создавать, разумеется, и сверхрешетки с “линиями” из пар атомов других элементов. Так фторирование 2F-парами по “линиям” также должно привести к структурам с подобными электронными характеристиками. Однако использование молекул H_2 нам кажется наиболее практично по своей реализации, на что указывает эксперимент [7]. Используя метод нанопринта, можно будет создавать квантовые электронные интегральные схемы на одном графитовом листе – аналоги схем интегральной оптики (электронный волновод – оптический волновод).

Авторы выражают благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН за предоставление возможности использования кластерного компьютера, на котором были произведены квантово-химические расчеты, И.В.Станкевичу и

Л. Биро (L. Biró) за полезные обсуждения. Визуализация электронной плотности была сделана с использованием программы Molekel 4.0. Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 05-02-17443 и DFG/RAS (# 436 RUS 113/785).

1. C. Oshima and A. Nagashima, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 1 (1997).
2. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., *Science* **306**, 666 (2004).
3. C. Berger, Z. Song, T. Li et al., *J. Phys. Chem. B* **108**, 19912 (2004).
4. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., *Nature* **438**, 198 (2006).
5. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, Eds. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and Ph. Avouris, Springer, Berlin, 2001, Topics in Applied Physics, Vol. **80**.
6. Л. А. Чернозатонский, П. Б. Сорокин, Е. Э. Белова и др., *Письма в ЖЭТФ* **84**, 141 (2006).
7. L. Hornekær, Ž. Šljivančanin, W. Xu, R. Otero et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 156104 (2006).
8. D. Srivastava, D. W. Brenner, J. D. Schall et al., *J. Phys. Chem. B* **103**, 4330 (1999).
9. И. В. Запороцкова, А. О. Литинский, Л. А. Чернозатонский, *Письма в ЖЭТФ* **66**, 799 (1997).
10. Е. Гальперн, И. Станкевич, А. Чистяков, Л. А. Чернозатонский, *Известия АН, сер. хим.* **11**, 2061 (1999).
11. O. Gülseren, T. Yildirim, and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 116802 (2001).
12. E. J. Duplock, M. Scheffler, and P. J. D. Lindan, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 225502 (2004).
13. T. Ozaki, *Phys. Rev. B* **67**, 155108 (2003).
14. T. Ozaki and H. Kino, *Phys. Rev. B* **69**, 195113 (2004).
15. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
16. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
17. D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
18. N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
19. S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, 1738 (1982).
20. D. D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).
21. A. Garg and S. B. Sinnott, *Phys. Rev. B* **60**, 786 (1999).
22. S. B. Sinnott, O. A. Shenderova, C. T. White, and D. W. Brenner, *Carbon* **36**, 1 (1998).
23. H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa et al., *Synthetic Metals* **103**, 2555 (1999).
24. Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Nature* **444**, 347 (2006).
25. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).