

# Формирование графеновых квантовых точек при “посадке” атомов водорода на графеновую наноленту

Л. А. Чернозатонский<sup>1)</sup>, А. А. Артюх, Д. Г. Квашнин

Институт биохимической физики им. Эмануэля РАН, 119334 Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 февраля 2012 г.

Рассмотрены возможные схемы эксперимента по созданию графеновых квантовых точек (ГКТ) при адсорбции атомов водорода как на выпуклостях деформированной графеновой наноленты (ГНЛ), так и в структуре из двух наложенных друг на друга ГНЛ-рядов на местах, свободных от пересечения лент. Показано, что атомам водорода энергетически выгодно садиться на выпуклые области наноленты. Это приводит к образованию на ней графеновых диэлектрических СН-наночастиц, разделяющих ее проводящие области. В результате формируется графеновая квантовая точка. Рассмотрена трансформация электронных спектров ГКТ в зависимости от длины таких графеновых участков.

В последнее время, начиная с пионерской работы 2008 г. группы Гейма и Новоселова [1], исследователи все чаще начали проявлять особый интерес к возможности контролируемого создания квантовой точки из графенового наночастицы (ГКТ) [2–4]. Это связано не только с особенностями электронного спектра таких наночастиц, но и с широкой областью их применения. Например, благодаря их превосходству по фотостабильности и яркости флуоресценции они служат заменой традиционных люминофоров и применяются там, где требуется перестраиваемая люминесценция [4].

Поэтому встает вопрос о том, как проще всего сформировать ГКТ с контролируемыми свойствами. Данная работа предлагает три новых схемы эксперимента, основанных на создании графеновых СН-наночастиц, выделяющих на графеновой наноленте квантовую точку – наночастицу графена, где квантовые эффекты приводят к преобразованию непрерывного спектра ГНЛ (например, в систему из многих стационарных уровней энергии с характерным расстоянием между ними, превышающим  $kT$ ). Прежде всего это относится к двум главным уровням, верхнему заполненному и нижнему незаполненному, и разности между ними, традиционно обозначаемой в химии молекул, как  $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$  (аналогу ширины запрещенной зоны в полупроводнике  $E_g$ ).

Ранее теоретически рассматривались разные структуры ГКТ на наноленте (например, переменной ширины [5] или сверхрешетки графан–графен [6]). Но в плане простоты их получения реальных успехов практически не достигнуто (см., например, [4]), поскольку контролировать форму и повторяе-

мость выполнения одинаковых наноразмерных ГКТ довольно сложно. Полученные ГКТ пока имеют размеры в десятки нм [1–6]. На настоящий момент уже получены ГНЛ шириной в 1–2 нм [7, 8], а также диэлектрический графан из графена в водородной плазме [9]. Мы предлагаем методы получения ограниченного участка графена прямо на ГНЛ путем создания с обеих его сторон “запирающих” нанополосок из графана при помощи адсорбции атомов водорода по специальным схемам. Первые две из них основываются на идее, по существу аналогичной [10]: при создании напряженного участка графена с ростом его кривизны химическая активность С-атомов на нем увеличивается и порог для ковалентного присоединения к этим С-атомам Н-атомов уменьшается [11]. Этот эффект обнаруживается на выпуклостях гофрированного листа графена [9]. Так как граница графан–графен довольно устойчива [12], такая ГКТ тоже должна быть устойчивым образованием. Таким образом, используя перегибы, можно создавать контролируемые места посадки водорода. Вторая схема использует большую эффективность адсорбции атомов водорода с двух сторон свободного участка графена по сравнению с “неудобной” их посадкой с одной стороны графена на биграфановом участке (см. S4, Supplementary Online Material [9]).

Ниже проводится моделирование этих случаев выгодного присоединения Н-атомов на специально подготовленные места ГНЛ методом классической молекулярной динамики с использованием пакета GULP (General Utility Lattice Program) [13]. Межатомные взаимодействия описывались потенциалом Бреннера [14]. Оптимизация структур производилась методом сопряженных градиентов [15]. Проведено также построение энергетических спектров получа-

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

ющихся ГКТ с помощью метода сильной связи в рамках программного пакета dOXON с применением периодических граничных условий, который ранее показал хорошее совпадение результатов с более точными *ab initio* вычислениями [16]. При этих расчетах минимизация структур по полной энергии составляла менее  $10^{-2}$  эВ, а зонная структура вычислялась с использованием 10 *k*-точек.

Рассмотрим вначале методику “ножа”, когда на ГНЛ воздействуют “ножевым” острием микроскопа, рис. 1а (ср., например, с ее использованием для на-

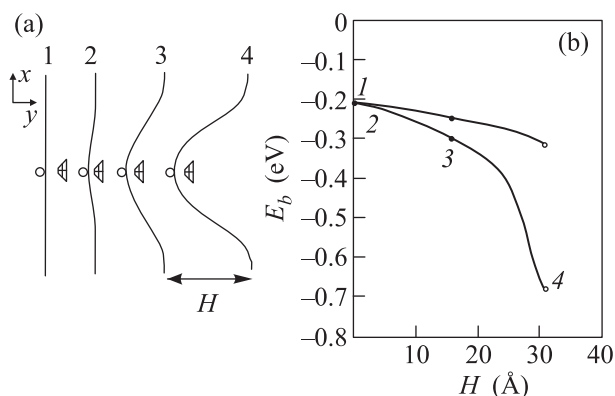


Рис. 1. (а) – Схема прогиба ленты 10AGNR. Кружок указывает место посадки Н-атома. В “ноже” атомно-силового микроскопа атомы для удобства соединены аналогично [18]). (б) – Зависимость энергии когезии ленты с “посаженным” атомом водорода от величины прогиба  $H$  для двух вариантов: при полностью фиксированных краях ленты (1) и при подвижных по одному направлению (вдоль  $x$ ) краях (2). Точки 1–4 соответствуют положениям ленты на рисунке (а);  $E = 0$  соответствует энергии “чистой” наноленты без водорода

блюдения изменения проводимости ГНЛ при ее растяжении [17]). Нож моделировался линейной конструкцией жестко связанных атомов, как в работе [18]. Присоединение Н-атома на гребень перегиба становится энергетически более выгодным с увеличением его кривизны. На рис. 1b показана зависимость от величины изгиба ленты (высоты перегиба над плоскостью неизогнутой ленты) энергии связи Н-атома с С-атомом в середине ленты (наиболее энергетически выгодном месте),  $E_b = E - E(H)$ , где  $E$  и  $E(H)$  есть энергии когезии свободной ГНЛ и ГНЛ с присоединенным к ее середине атомом водорода. Исходная длина  $L$  полуметаллической “кресельной” графеновой ленты 10AGNR равнялась 58.05 Å, а ширина с учетом граничных Н-атомов – 10.5 Å. Обозначения нанолент GNR (Graphene Nano Ribbon) соответствуют стандартной классификации [19]. Рассмотрены вариант 1 при полностью фиксированных

краях ленты и вариант 2 при подвижных ее краях в плоскости неизогнутой ленты. Вариант 2 с движущимися краями оказывается в 2–3 раза более энергетически выгодным в плане создания на перегибе ленты графенового участка (рис. 1b). Дальнейшее исследование пошагового присоединения атомов водорода показало, что на гребне выстраивается цепочка Н–С-пар, где С-атомы из  $sp^2$ -гибридизованных состояний преобразуются в  $sp^3$ -гибридизованные, подобно Н–С-“линиям” в рассмотренных ранее сверхрешетках [10]. Так создается “квазиалмазный” барьер между двумя проводящими частями ГНЛ. В случае длинной ленты после создания первого барьера, перемещая полученную структуру вдоль оси  $x$  и применяя ту же методику, можно создать второй барьер на заданном расстоянии от первого, “заперев” носители тока между ними в ограниченном графеновом наночастке, т.е. получив квантовую точку.

Рассмотрим теперь, возможно, более совершенную методику приготовления ГКТ на “длинной” наноленте путем создания “синусоиды” при ее сжатии [20]. В этом случае была выбрана лента 8AGNR ( $59.6 \times 13.5 \text{ Å}^2$ ). Под действием силы 2 нН на ее концы она приобрела форму, близкую к синусоиде, рис. 2а. Пошаговое осаждение атомов водорода на энергетически выгодные места на изгибах ГНЛ привело к появлению устойчивой формы с тремя С–Н-наночастками, рис. 2b и с. Энергетический расчет сверхрешетки, полученной из этой формы, показал, что расположенный между С–Н-наночастками графеновый ( $17 \times 13 \text{ Å}^2$ ) фрагмент обладает линейчатым спектром квантовой точки, рис. 2d. Был также рассмотрен случай адсорбции Н-атомов на перегибы “металлической” ленты 14ZGNR. Получен аналогичный результат энергетически выгодного образования на них графеновых наночастков. Разумеется, в эксперименте следует ожидать удлинения таких участков при увеличении времени воздействия потока Н-атомов на ГНЛ.

Рассмотрим теперь третью возможность создания ГКТ на ГНЛ, основанную на различии процессов адсорбции водорода на графен и биграфен [9]. Для этого мы предлагаем использовать схему эксперимента типа “маска” с системой наложенных друг на друга нанолент (рис. 3). Для простоты рассмотрим их пересечение под углом  $90^\circ$ . Обозначение такой системы построим на основе известных обозначений “кресельных” и “зигзаговых” ГНЛ (AGNR и ZGNR). Например, запись 10AGNR (1.72)/6ZGNR(2.27)/ $90^\circ$  означает, что на ряд из продольно расположенных 10AGNR с периодом 1.72 нм накладывается ряд из поперечно расположенных 6ZGNR с периодом 2.27 нм.

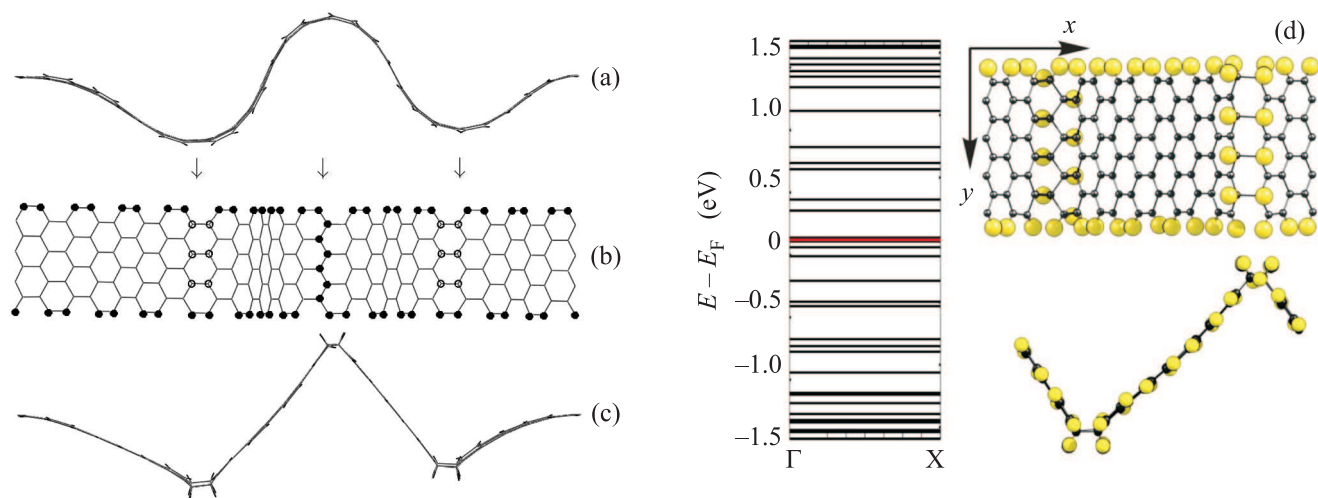


Рис. 2. (а) – Схема “синусоидального” изгиба ленты 8AGNR при ее сжатии. (b), (c) – Она же после адсорбции водорода на более выгодные выпуклые участки. (d) – Слева спектр оптимизированной сверхрешетки типа квантовой точки с нанографеном из  $64sp^2$ -атомов между алмазоподобными С–Н-участками на этой наноленте. Справа – оптимизированная структура

Как показывают МД-вычисления, адсорбция на участок II менее выгодна, чем на участок I. На рис. 3b представлена зависимость разницы энергии  $\Delta E(D_{C-H}) = E_I - E_{II}$  от расстояния С–Н при приближении Н-атома перпендикулярно (по оси  $z$ ) к С-атому в центрах I и II. Для зоны II барьер для ковалентного присоединения оказывается выше на 0.03–0.05 эВ ( $z = (1.5-1.4) \text{ \AA}$ ). Поочередная посадка пяти атомов водорода вокруг первой С–Н-пары для обеих зон показала следующее. Для участка II для каждого последующего посаженного Н-атома энергетический барьер существенно увеличивается. На нем возможна адсорбция Н-атомов только с одной стороны каждой ленты в биграфене. Для графенового участка I адсорбция оказывается выгодной с обеих сторон. Разница в барьерах  $\Delta E_5$  на расстоянии от поверхности в  $1.5 \text{ \AA}$  возрастает до 0.1 эВ в случае посадки пятого атома водорода.

Кроме того, показано, что по мере приближения места С–Н-связки к “маске” (к участку II) барьер адсорбции водорода на С-атом существенно возрастает. Разница в барьере  $\Delta E(z = 1.5 \text{ \AA})$  в центре участка I и вблизи пунктирной линии рядом с участком II (рис. 3a) равна уже 0.3 эВ. Это делает невозможным проникновение атома водорода между слоями биграфена даже при 1000 К. Таким образом, Н-атомы из падающего потока атомов водорода могут “прилипнуть”, образуя графеновую область, только на открытые с двух сторон участки лент I, свободные от наложения нанолент второго слоя. На пересечении, где образуются участки биграфена II (рис. 3a), адсорбция ато-

мов водорода затруднена. Такие участки остаются “голыми”. Эти расчеты полностью подтверждаются экспериментами с адсорбцией водорода на графен и биграфен [9].

На рис. 3c и d приведен пример возможного образования рядов графеновых квантовых точек с периодами 1.72 и 2.27 нм на лентах 10AGNR и 6ZGNR после их разделения по окончании процесса адсорбции водорода на системе 10AGNR (1.72)/6ZGNR(2.27)/ $90^\circ$ . Комбинируя расположение рядов ГНЛ, можно контролируемо создавать различные комбинации ГНТ на выбранных нанолентах.

Проиллюстрируем качественное изменение электронных свойств ГКТ на наноленте путем расчета изменения энергетического спектра  $E(k)$  ленты зигзагового типа 4ZGNR при увеличении концентрации адсорбированных Н-атомов (рис. 4) при создании одним из вышеперечисленных методов сверхрешеток с одинаковым периодом 1.97 нм, но с разными участками наиболее энергетически устойчивой “кресельной” конфигурации графана [21]. На рис. 4a показан спектр такой “чистой” полупроводниковой ГНЛ с малой шириной запрещенной зоны (0.1 эВ). Наличие участков графана длиной  $\approx 0.3 \text{ нм}$  (рис. 4b) уже приводит к появлению спектра ГКТ с разницей между первым незаполненным и первым заполненным уровнями  $E_{\text{HOMO-LUMO}} = E_{1c} - E_{1v} = 0.1 \text{ эВ}$  и разницей между вторыми соответствующими уровнями  $E_{2c} - E_{2v} = 1.2 \text{ эВ}$ . Присоединение следующей “порции” Н-атомов (длина графана  $\approx 0.6 \text{ нм}$ , рис. 4c) приводит к увеличению  $E_{1c} - E_{1v}$  до 0.3 эВ, а  $E_{2c} - E_{2v} -$

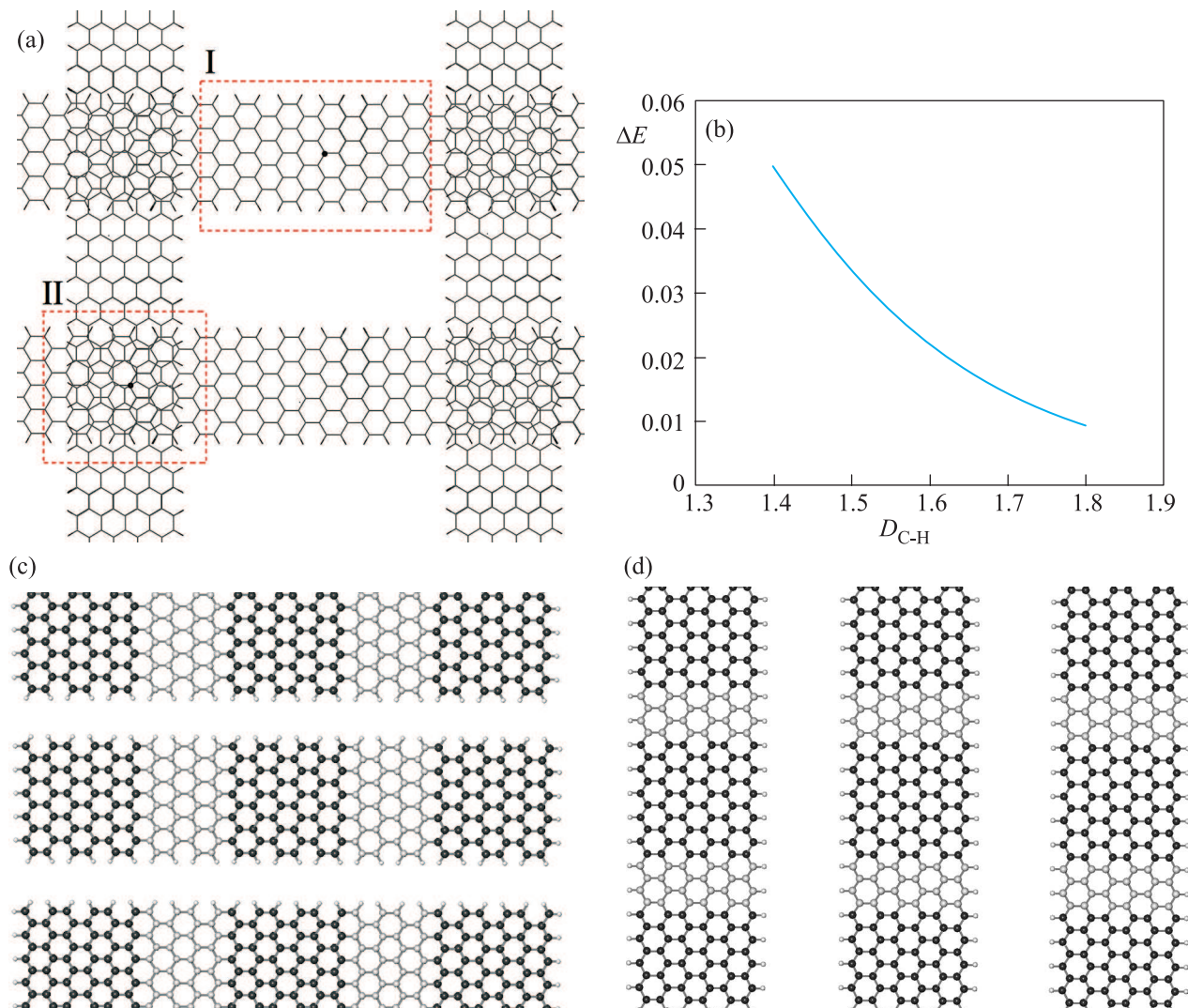


Рис. 3. Схема эксперимента по созданию ГКТ на системе 9AGNR (3.84)/9AGNR(2.13)/90° пересекающихся под углом 90° рядов ГНЛ. (а) – Вид сверху. В центрах участков графена (I) и биграфена (II) (на пересечении ГНЛ) точкой показано место подхода к С-атому Н-атома. (б) – зависимость разницы  $\Delta E = E_I - E_{II}$  энергий всей системы от расстояния  $D_{C-H}$  до расположенного над этим местом Н-атома для двух разных участков. (с), (d) – Ряды лент 10AGNR и 6ZGNR из графена (черные кружки – С-атомы на “пустых” участках II) и графена (серые кружки – С-атомы с присоединившимися Н-атомами с двух сторон графеновых участков I) после разделения их по окончании процесса адсорбции водорода на систему 10AGNR (1.72)/6ZGNR(2.27)/90° в водородной плазме

до 1.6 эВ. В спектре ГКТ последующего заполнения (графан длиной  $\approx 0.9$  нм, рис. 4d) разницы  $E_{1c} - E_{1v}$  и  $E_{2c} - E_{2v}$  равны 0.5 и 2.2 эВ. В сверхрешетке с графеновыми участками примерно в  $0.6 \times 0.7$  нм<sup>2</sup> эти величины составляют 1.5 и 3.8 эВ соответственно.

Таким образом, в рамках предложенных экспериментов принципиально возможно создание квантовых точек на основе графеновой ленты с заданными (предварительно рассчитанными) свойствами.

Итак, в работе предложено три варианта эксперимента по контролируемому получению графеновых нанополосок на графеновых нанолентах с обра-

зованием квантовых точек. Два из них основаны на приготовлении изогнутых поверхностей, выпуклые участки которых согласно проведенным расчетам благоприятны для адсорбции атомов водорода. Третья методика наложения одного слоя ГНЛ на другой под определенными углами позволит готовить ГКТ в массовом количестве. Примеры расчетов конкретных ГКТ-структур, формируемых на основе обычно получаемых устойчивых нанолент типа “зигзаг” или “кресло”, показали принципиальную возможность варьирования величины разницы между уровнями от 0.1 до нескольких эВ путем измене-

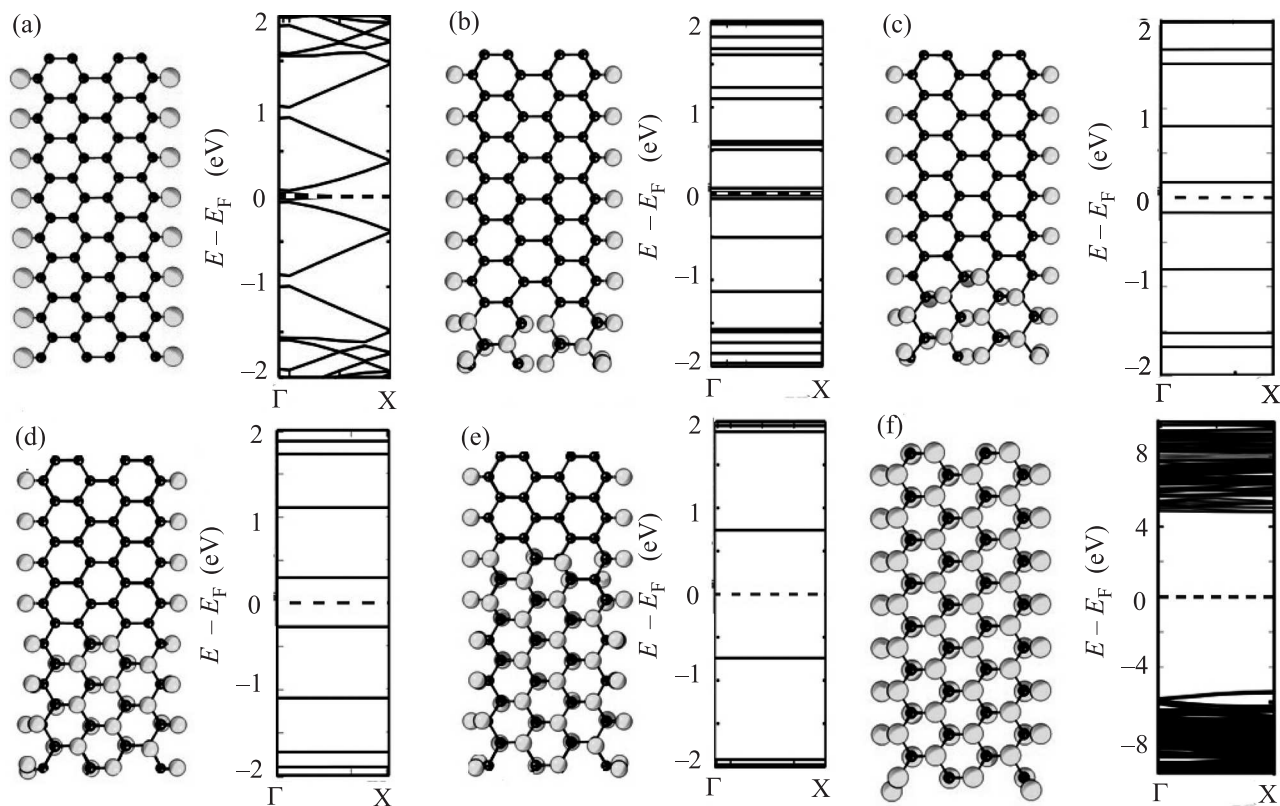


Рис. 4. Зависимость электронных свойств наноленты 4ZGNR от концентрации адсорбированных с двух сторон H-атомов (серые кружки): изменение спектра от непрерывного для “чистой” ГНЛ (а), “бездисперсионных” спектров квантовых точек с растущей запрещенной зоной (b)–(e) до спектра диэлектрика (f) – графеновой наноленты при “полном заполнении” ГНЛ водородом. Пунктирная линия – уровень Ферми  $E_F$

ния длины графеновых наночастков. Отметим, что в случае последней методики эксперимент можно модернизировать, помещая ГНЛ на ряд кремниевых нанопроволок (схема, примененная для создания узких ГНЛ [22]). При адсорбции H-атомов это опять приведет к “разбиению” ленты (подобно рис. 3) на две зоны: свободный от “маски” участок графенового типа (зона I) и участок с одной открытой стороной графена, не выгодный для адсорбции водорода (зона II) [9]. Заметим также, что схемы данных экспериментов безусловно применимы и в случае использования в качестве адсорбированных атомов фтора (или кислорода) для создания ГКТ с наночастицами из фторграфена, FG (или оксида графена, OG). Подобный вывод основывается на богатом экспериментальном и теоретическом материале в плане получения OG- и FG-наноструктур [23].

Предложенные структуры квантовых точек на основе ГНЛ являются перспективными наноматериалами для наноэлектроники и оптики в силу особенностей своих энергетических спектров. В дальнейшем можно будет, например, создавать наноразмерные об-

ласти люминесценции как элементы нанооптических и фотоэлектрических устройств.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (# 11-02-01453а) и программы Президиума РАН (# 24). Расчеты были проведены при помощи суперкомпьютерного вычислительного комплекса “Ломоносов” МГУ.

1. L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson et al., *Science* **320**, 356 (2008).
2. S. Dreoscher, H. Knowles, Y. Meir et al., *Phys. Rev. B* **84**, 073405 (2011).
3. J. Lu et al., *Nat. Nanotech.* **6**, 248 (2011).
4. V. Gupta et al., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 9960 (2011).
5. H. Sevincli, M. Topsakal, and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **78**, 245402 (2008).
6. Z. M. Ao, A. D. Hernandez-Nieves, and F. M. Peeters, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 233109 (2010).
7. X. Li, X. Wang and L. Zhang, *Science* **319**, 1229 (2008).
8. D. V. Kosynkin et al., *Nature* **458**, 16 (2009).
9. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin et al., *Science* **324**, 236 (2009).

10. L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, and J. W. Bruning, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 183103 (2007).
11. D. W. Boukhvalov and M. I. Katsnelson, *J. Phys. Chem. C* **113**, 14176 (2009).
12. Л. А. Опенев, А. И. Подливаев, *Письма в ЖЭТФ* **90**, 505 (2009).
13. J. D. Gale and A. L. Rohl, *Mol. Simul.* **29**, 291 (2003).
14. D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).
15. M. R. Hestenes and E. Stiefel, *J. of Res. Nat. Bureau of Standards* **49**, 6 (1952).
16. Xi Zhang et al., *Nanoscale* **2**, 2160 (2010).
17. M. Huang, T. A. Pascal, and H. Kim, *Nano Lett.* **11**, 1241 (2011).
18. L. A. Chernozatonskii et al., *JETP Letters* **90**, 134 (2009).
19. Y. W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803 (2006).
20. M. Neek-Amal and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **82**, 085432 (2010).
21. V. Artuchov and L. Chernozatonskii, *J. Phys. Chem. A* **114**, 5389 (2010).
22. J. Bai, X. Duan, and Y. Huang, *Nano Lett.* **9**, 2083 (2009).
23. Y. Zhu, S. Murali, and W. Cai, *Advanced Materials* **22**(35), 3906 (2010).