

Особенности муаровых 30° биграфеновых структур с замкнутыми отверстиями

Л. А. Чернозатонский¹⁾, В. А. Демин

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

Поступила в редакцию 16 января 2018 г.

Проведено исследование новых наносеток с замкнутыми отверстиями на основе биграфена с муаровым углом 30° . Обнаружено, что такие структуры могут обладать различными электронными свойствами (от полупроводниковых до металлических) в зависимости от формы отверстий. Проведенное сопоставление их с монослойными графеновыми сетками с отверстиями аналогичных форм показало существенное различие их электронных спектров. Сетки с треугольными “замкнутыми” отверстиями оказались немагнитными в отличие от наносеток с такими же отверстиями. В спектрах рассмотренных 30° биграфеновых наносеток существует большое количество пиков в плотности электронных состояний в широком диапазоне энергий, что делает их перспективными для использования в фотовольтаике и оптоэлектронике.

DOI: 10.7868/S0370274X18050107

Многослойным структурам из графеновых слоев [1] в настоящее время уделяется большое внимание как из-за многообразия эффектов, связанных с особенностями их электронных энергетических спектров, так и широкими перспективами их применения в нанoeлектронике, фотовольтаике и сенсорных устройствах. Из них муаровые биграфены занимают не последнее место [2–4]. Ранее в работах авторов [5–7] было обращено внимание на возможность создания нового класса биграфеновых структур с отверстиями, края которых замкнуты так, что они представляют собой полые многосвязанные sp^2 -гибридизованные углеродные структуры. Чтобы понять их отличие от известных графенов с периодически расположенными отверстиями (графеновых наносеток – GNM), обладающих полупроводниковыми свойствами [8–10], были рассмотрены электронные свойства различных наносеток (BGNM) из перфорированных биграфенов с наиболее простыми AA [5, 6], AB и муаровыми (углом поворота слоев $\Theta < 15^\circ$) [7] упаковками. Дело в том, что первые (GNM) имеют на краях отверстий атомы с оборванными связями, которые химически активны и взаимодействуют с окружающей средой, а также рассеяние электронов на таких краях значительно снижает подвижность носителей заряда в GNM. В наносетках второго типа (BGNM) эти недостатки должны отсутствовать в силу своей многосвязанной sp^2 -гибридизованной структуры. Важно отметить, что недавно было по-

лучено экспериментальное подтверждение формирования в биграфене подобных “замкнутых” отверстий [11, 12].

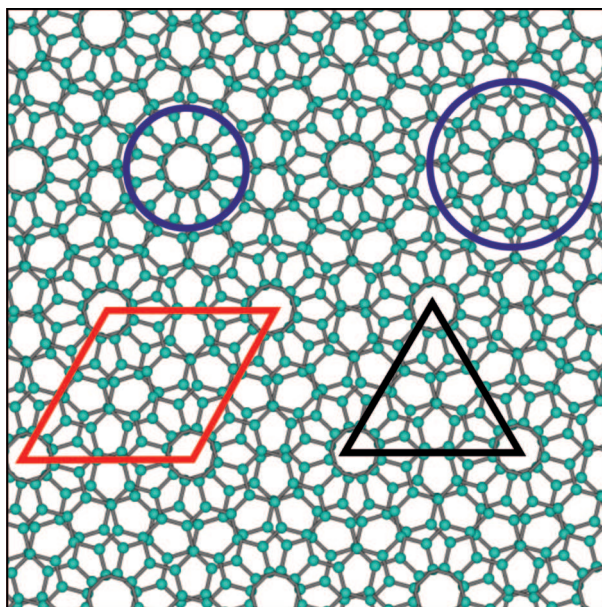


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схематичное изображение муаровой структуры графен-графен $\Theta = 30^\circ$. Параллелограмм обозначает элементарную ячейку Муара, окружности радиуса r_i ($i = 1, 2$) и треугольник обозначают области удаленных атомов – отверстия соответствующей формы

Данная работа посвящена наносеткам на основе бислоевого графена при угле поворота слоев одного относительно другого $\Theta = 30^\circ$, поскольку ранее

¹⁾e-mail: chernol-43@mail.ru

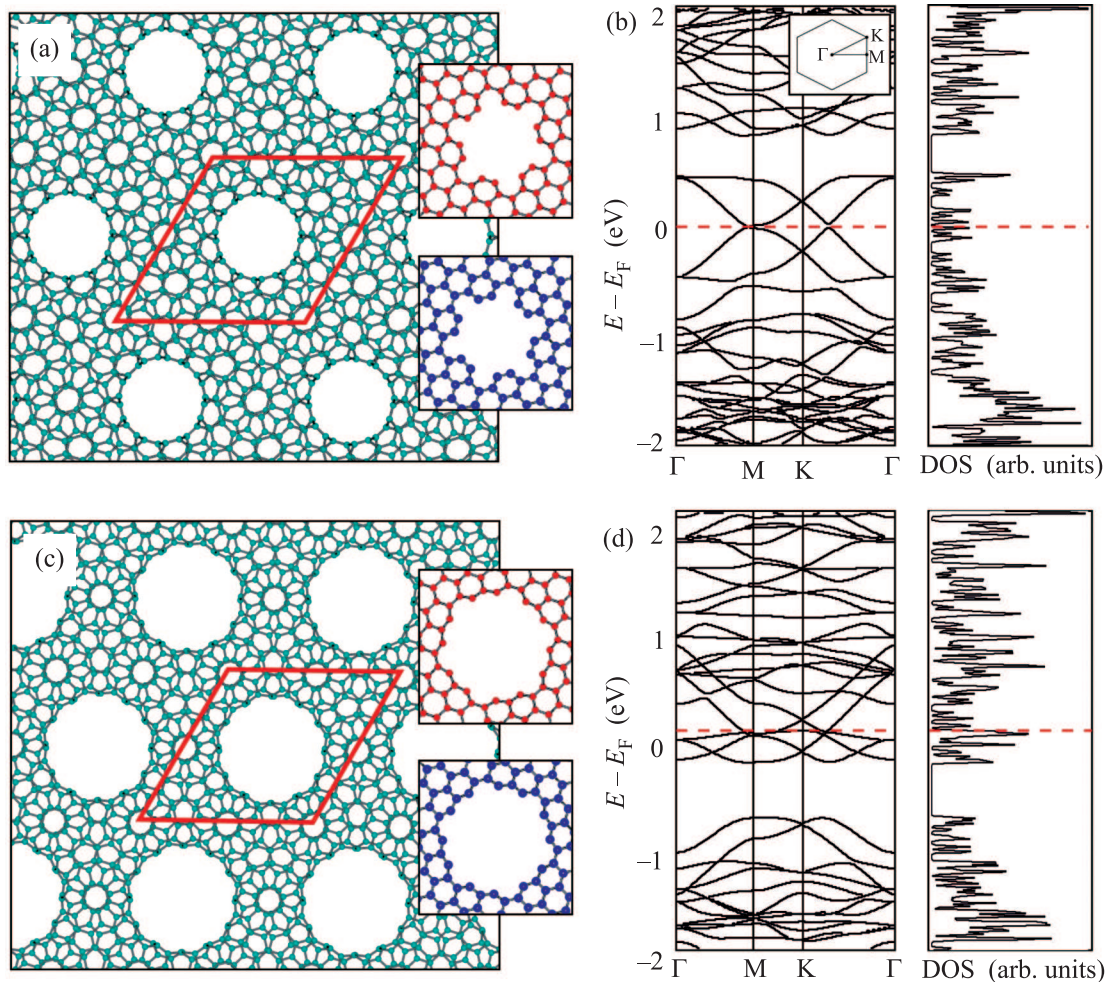


Рис. 2. (Цветной онлайн) Перфорированные муаровые $\theta = 30^\circ$ биграфены с круглыми отверстиями, их электронные спектры для главных направлений зоны Бриллюэна и плотности электронных состояний (DOS): (a) – структура с периодом $l = 17.73 \text{ \AA}$ и наименьшим радиусом отверстий $r_1 = 0.4 \text{ нм}$, (b) – структура с периодом $l = 17.59 \text{ \AA}$ и радиусом $r_2 = 0.6 \text{ нм}$. На вставках показаны фрагменты верхнего и нижнего слоев, соответствующих $30^\circ \text{BGNM}r_1$ и $30^\circ \text{BGNM}r_2$ сеток. Параллелограмм обозначает расчетную ячейку, штриховая линия – уровень Ферми

было предсказано [13] и экспериментально показано [14] существование устойчивых биграфенов с углами Муара вблизи 30° . Однако в любых по упаковке биграфенах ширина запрещенной зоны мала ($E_g < 100 \text{ мэВ}$) [4, 13]. Поэтому мы исследуем особенности перфорированных с “замкнутыми” отверстиями структур на основе такого биграфена, предполагая обнаружить среди них полупроводники с большей щелью ($E_g > 100 \text{ мэВ}$).

Аналитическое исследование существующих идеальных, соразмерных по атомной структуре ($d_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$) бислоев [15] показало, что для угла $\Theta \approx 30^\circ$ не существует суперячеек Муара, содержащих менее $\sim 10^5$ атомов. Так для суперячейки с $N = 140452$ атомов существует соразмерный бислой с углом Муара $\Theta = 30 \pm 0.0008^\circ$. В реальных биграфенах дли-

ны связей между атомами чуть варьируются в пределах более $\pm 0.001 \text{ \AA}$. Учитывая эти результаты, основой для рассматриваемых в данной работе структур был выбран Муар $\Theta = 30^\circ$ с периодом решетки $a_M = 8.85 \text{ \AA}$ и количеством атомов углерода в ячейке $N = 52$ (рис. 1), а также $d_{C-C} = 1.419 \pm 0.001 \text{ \AA}$.

Расчеты атомной структуры, электронных спектров, намагнитченности рассматриваемых ниже наносеток выполняли методом DFT в программном пакете SIESTA [16] в приближении LDA с учетом спинового распределения.

Наиболее симметричные отверстия, в которых граничные атомы из одного слоя стоят практически под атомами другого, имеют приблизительно круглую форму. Наименьшее из них образуется при удалении 12 атомов углерода (двух шестичленных атом-

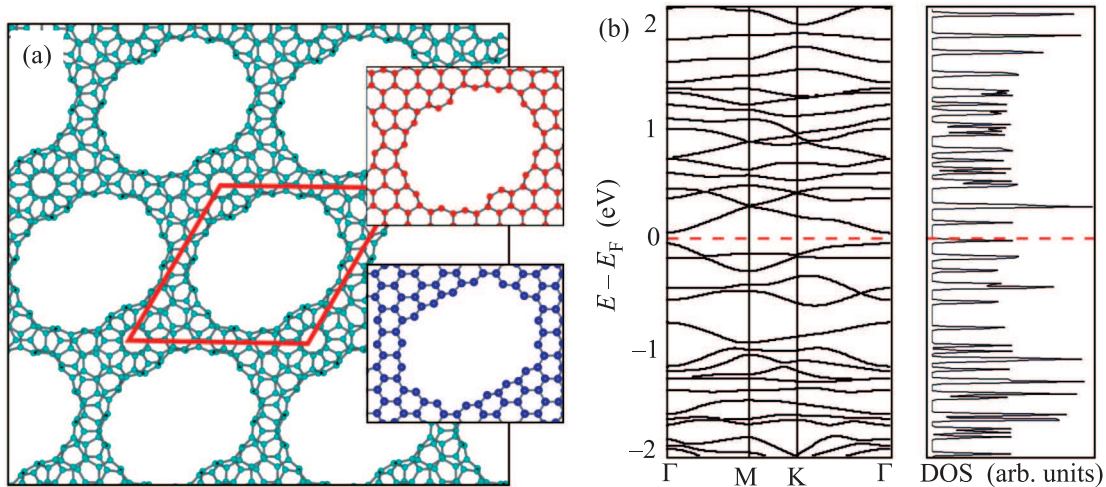


Рис. 3. (Цветной онлайн) Периодическая структура $30^\circ\text{BGNM}01$ с параметрами суперячейки $l = 16.91 \text{ \AA}$ (а), ее электронный спектр и плотность электронных состояний (б). Параллелограмм обозначает расчетную ячейку, штриховая линия – уровень Ферми. На вставке – фрагменты верхнего и нижнего слоев структуры

ных циклов) из каждого слоя и последующим соединением краевых парных атомов (рис. 2а). Они в рассматриваемом случае образуют внутреннюю торообразную область r_1 отверстия из 12 примыкающих друг к другу гексагонов. При периодическом расположении таких отверстий в биграфене с параметром Муара, равным $2a_M = 17.70 \text{ \AA}$, образуется наносетка $30^\circ\text{BGNM}1$, элементарная ячейка которой содержит $N = 184$ атома углерода (рис. 2а). Электронные спектры показывают наличие двух пересечений ветвей спектра на уровне Ферми. Отметим, что при разделении слоев бислоистой наносетки получают монослойные GNM с индексами $(6.2; -2.8)$ и $(-2.8; 6.2)$ (обозначения [10]), которые являются полуметаллами с пересечением ветвей на уровне Ферми в точке K . Спектр $30^\circ\text{BGNM}1$ имеет два пересечения на уровне Ферми. Смещение пересечений связано с различной ориентацией слоев, которое приводит к понижению симметрии монослойной GNM. Важно отметить, что в такой сетке $30^\circ\text{BGNM}1$ остаются достаточно большие области плоского графена, благодаря которым сохраняются пересечения в двух точках уровня Ферми, но выше его в зоне проводимости существует щель $E_g = 0.39 \text{ эВ}$.

При дальнейшем увеличении отверстий при удалении еще по 12 атомов из каждого слоя количество атомов в суперячейке $30^\circ\text{BGNM}2$ становится $N = 160$ и увеличивается количество связей между слоями по сравнению с прежней ячейкой $30^\circ\text{BGNM}1$, что приводит к формированию более “вздтой” структуры из Y-соединений фрагментов своеобразных нанотруб и уменьшению параметра решетки до $l = 17.59 \text{ \AA}$. В такой наносетке доля ква-

зишлоских графеновых участков минимальна. Связи, соединяющие пары атомов в отверстиях, равны $d_{C-C} = 1.40 \text{ \AA}$, а связи, находящиеся вблизи отверстий, значительно увеличены относительно обычной связи графена до $d_{C-C} = 1.47 \text{ \AA}$. Симметрия структуры $30^\circ\text{BGNM}2$ остается прежней, поэтому в электронном спектре (рис. 2d) сохраняются два пересечения уровня Ферми. Однако спектр значительно отличается от спектра сетки $30^\circ\text{BGNM}1$ с наименьшими отверстиями (рис. 2b) – в нем увеличивается количество ветвей в участке $0-2 \text{ эВ}$ зоны проводимости, а в валентной зоне возникает щель $E_g = 0.50 \text{ эВ}$.

Как было показано на примерах ранее изученных наносеток BGNM с гексагональными сверхячейками [7], нарушение симметрии графена за счет некруглой формы отверстий приводит к появлению запрещенной зоны в электронном спектре. Здесь приведем подобный пример сетки $30^\circ\text{BGNM}01$, суперячейка которой содержит овальное отверстие из смежных r_1 отверстий при удалении 78 атомов из ее первоначальной сверхячейки (рис. 3а). Наличие отверстий приводит к формированию “вздтой” структуры $30^\circ\text{BGNM}01$ из фрагментов Y-соединений своеобразных нанотруб (двух с малым диаметром и одной с большим диаметром). Действительно, расчет показал, что данная $30^\circ\text{BGNM}01$ наносетка является полупроводником с запрещенной зоной $E_g = 0.10 \text{ эВ}$ (рис. 3б).

Рассмотрим теперь бислоистую структуру с “закнутыми” треугольными отверстиями, чтобы сравнить ее свойства с подобной монослойной наносеткой, в которой, согласно теории Либа [17], полный магнитный момент структуры $M = N_A - N_B$ не ра-

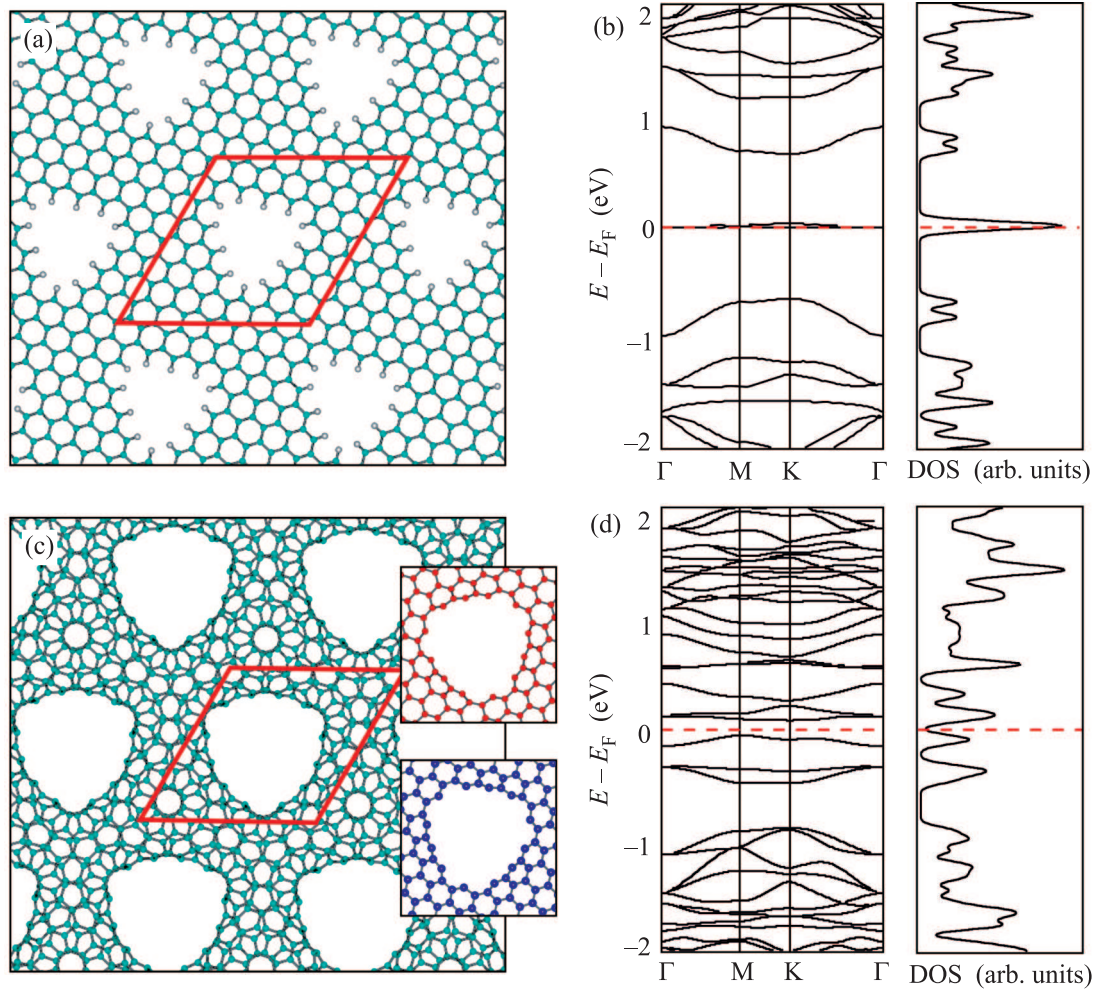


Рис. 4. (Цветной онлайн) Наносетки с треугольными отверстиями: (a) GNMT1 и (c) 30° BGMT1, (b, d) – соответствующие им электронные спектры и плотности состояний. Параллелограмм обозначает расчетную ячейку, штриховая линия – уровень Ферми. На вставке – атомные структуры разделенных слоев

вен нулю из-за неравенства атомных спинов $N_{A(B)}$ в графеновых подрешетках A и B [18]. Ранее подобная намагниченность наблюдалась в различных графеновых структурах, таких как: графен с вакансиями [19–20], наноленты [21], нанохлопья [22], кольца [23] и т.д.

Расчеты намагниченности были сначала проведены для проверки монослойной структуры GNMT1 (82 углеродных атома в суперячейке) с тем же треугольным отверстием, что и в бислойной наносетке 30° BGMT1 (рис. 4). В ней в стационарном состоянии существует антиферромагнитный порядок с намагниченностью $M = 1.90 \mu_B$, а в зонной структуре – щель $E_g = 1.3$ эВ (низкосимметричная периодическая структура) с очень узкой квазилокальной минизоной на уровне Ферми (рис. 4b), как и следовало ожидать из выводов работы [8].

Результаты расчетов для наносетки 30° BGMT1 с треугольными отверстиями в бислойном графене с углом Муара 30° приведены на рис. 4c, d. Суперячейка структуры из 164 атомов углерода была получена путем вырезания 44 атомов из суперячейки бислойного графена с параметром $l = 17.71 \text{ \AA}$. После оптимизации ее параметр стал 17.49 \AA за счет “вспухания” графеновых областей между отверстиями при замыкании их краевых атомов. Электронный спектр наносетки 30° BGMT1 содержит запрещенную зону $E_g = 0.15$ эВ (рис. 4d), как и следовало ожидать из-за понижения в ней симметрии относительно симметрии графена. Здесь пик DOS на уровне Ферми отсутствует в отличие от случая моносетки (рис. 4b). В данной структуре суммарный магнитный момент оказался равен нулю: полное число спинов $N_A = N_B$ – в сетке 30° BGMT1 произо-

шла перестройка магнитных подсистем “треугольно-дырочных” моносеток GNMT1 (см. вставки на рис. 4) при их повороте на угол муара 30° и соединении атомов по краям отверстий.

Таким образом, мы рассмотрели примеры нового класса муаровых 30° -ых биграфеновых наноструктур с различными формами и размерами отверстий с замкнутыми границами. Эти структуры, как и ранее изученные [5–7], являются многосвязанными системами из полностью sp^2 -гибридизованных углеродных атомов с присущими им особенностями в электронных спектрах. Так зонные структуры 30° BGNM наносеток резко отличаются от спектров монографеновых сеток, пары которых, связанные по краям отверстий, составляют эти биграфеновые сетки. В частности, 30° BGNMT1 наносетки с треугольными “замкнутыми” отверстиями оказались немагнитными в отличие от магнитных GNMT1 с той же формой отверстий.

Отметим, что при приложении поперечного напряжения к полуметаллическим наносеткам 30° BGNM1 и 30° BGNM2, которое приведет к сдвигу уровня Ферми, аналогичному сдвигу в графене [18], можно получить эффект смены проводимости на полупроводниковую, и, следовательно, применить эти наносетки в качестве переключательных элементов в наноэлектронике. Результат присутствия во всех 30° BGNM сетках квазилокальных мод в электронном спектре, количеством вдвое большего мод, локализованных около аналогичных отверстий однослойных графеновых наносеток, приводит к появлению в широком диапазоне энергий пиков плотности электронных состояний. В связи с этим появляется перспектива эффективного использования рассмотренных биграфеновых наносеток в фотовольтаике и оптоэлектронике, а также в термоэлектрических элементах подобно использованию муаровых биграфеновых структур [24, 25].

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 17-02-01095 с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М.В. Ломоносова [26] и межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

1. K.S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. C. Neto, *Science* **353**, 9439 (2016).
2. J.M.V. Lopes dos Santos, N.M.R. Peres, and A. H. C. Neto, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 256802 (2007).
3. C. C. Lu, Y. C. Lin, Z. Liu, C. H. Yeh, K. Suenaga, and P. W. Chiu, *ACS Nano* **7**, 2587 (2013).
4. J. Park, W.C. Mitchel, S. Elhamri, L. Grazulis, J. Hoelscher, K. Mahalingam, C. Hwang, S.-K. Mo, and J. Lee, *Nature Comm.* **6**, 5677 (2015).

5. L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, and A. A. Artyukh, *JETP Lett.* **99**, 309 (2014).
6. D. G. Kvashnin, P. Vancsó, L. Y. Antipina, G. I. Márk, L. P. Biró, P. B. Sorokin, and L. A. Chernozatonskii, *Nano Res.* **8**, 1250 (2015).
7. L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, and P. Lambin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 27432 (2016).
8. J. A. Fürst, T. G. Pedersen, M. Brandbyge, and A. P. Jauho, *Phys. Rev. B* **80**, 115117 (2009).
9. M. Kim, N. S. Safron, E. Han, M. S. Arnold, and P. Gopalan, *Nano Lett.* **10**, 1125 (2010).
10. M. Dvorak, W. Oswald, and Z. Wu, *Sci. Rep.* **3**, 2289 (2013).
11. K. He, A. W. Robertson, C. Gong, C. S. Allen, Q. Xu, H. Zandbergen, J. C. Grossman, A. I. Kirkland, and J. H. Warner, *Nanoscale* **7**, 11602 (2015).
12. L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, E. Kano, D. G. Kvashnin, Ph. Lambin, S. Sakai, P. B. Sorokin, and M. Takeguchi, *Graphene Week-2017, Athens, Greece*, 25–29 September (2017), p. 444.
13. J. M. Campanera, G. Savini, I. Suarez-Martinez, and M. I. Heggie, *Phys. Rev. B* **75**, 235449 (2007).
14. J. Hass, F. Varchon, J. E. Millán-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. A. de Heer, C. Berger, P. N. First, L. Magaud, and E. H. Conrad, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 125504 (2008).
15. S. Shallcross, S. Sharma, and O. A. Pankratov, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 056803 (2008).
16. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Physics: Cond. Mat.* **14**, 2745 (2002).
17. E. H. Lieb, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1927 (1989).
18. P. B. Sorokin and L. A. Chernozatonskii, *Physics-Uspekhi* **56**, 105 (2013).
19. P. O. Lehtinen, A. S. Foster, Y. Ma, A. V. Krasheninnikov, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 187202 (2004).
20. J. J. Palacios, J. Fernández-Rossier, and L. Brey, *Phys. Rev. B* **77**, 195428 (2008).
21. D. E. Jiang, B. G. Sumpter, and S. Dai, *J. Chem. Phys.* **127**, 124703 (2007).
22. M. R. Philpott, F. Cimpoesu, and Y. Kawazoe, *Chem. Phys.* **354**, 1 (2008).
23. D. A. Bahamon, A. L. C. Pereira, and P. A. Schulz, *Phys. Rev. B* **79**, 125414 (2009).
24. Z. Tan, J. Yin, C. Chen, H. Wang, L. Lin, L. Sun, J. Wu, X. Sun, H. Yang, Y. Chen, H. Peng, and Z. Liu, *ACS Nano* **10**, 6725 (2016).
25. P. S. Mahapatra, K. Sarkar, H. R. Krishnamurthy, S. Mukerjee, and A. Ghosh, *Nano Lett.* **17**, 6822 (2017).
26. В. Воеводин, С. Жуматий, С. Соболев, А. Антонов, П. Брызгалов, Д. Никитенко, К. Стефанов, В. Воеводин, *Открытые системы* **7**, 36 (2012) [V. V. Voevodin, S. A. Zhumatiy, S. I. Sobolev, A. S. Antonov, P. A. Bryzgalov, D. A. Nikitenko, K. S. Stefanov, and Vad. V. Voevodin, *Open Systems J.* **7**, 36 (2012)].