

Зонная структура двухслойного графена, интеркалированного атомами калия. Расчеты из первых принципов¹⁾

З. А. Ахматов⁺²⁾, З. А. Ахматов^{+*}

⁺ ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова», 360004 Нальчик, Россия

^{*} Южный математический институт – филиал ФГБУН
Федерального научного центра «Владикавказский научный центр РАН», 362027 Владикавказ, Россия

Поступила в редакцию 30 декабря 2022 г.

После переработки 28 января 2023 г.

Принята к публикации 1 февраля 2023 г.

Используя теорию функционала электронной плотности, исследована электронная зонная структура чистого и интеркалированного атомами калия двухслойного графена. Показано, что после процесса интеркаляции в зонной структуре двухслойного графена появляется запрещенная зона. Кроме того, величина энергетической щели изменяется нелинейно в зависимости от концентрации интеркалянта в межслоевом пространстве двухслойного графена. В работе также рассчитаны энергетические спектры двухслойного графена, содержащего точечные дефекты вакансионного типа, наличие которых приводит к появлению межзонных состояний.

DOI: 10.31857/S1234567823050075, EDN: pxkglv

Введение. Успешное получение графена и измерение некоторых его физических свойств впервые было проведено в 2004 г. [1]. На сегодняшний день имеется множество продуктов, в которых графен играет значительную (иногда доминирующую) роль в улучшении их свойств и функциональных возможностей [2]. Например, графен и другие двумерные материалы можно использовать для создания экранов и поглотителей микроволнового излучения с заданными свойствами [3], широкополосных сверхбыстрых оптоэлектронных устройств [4] и оптических модуляторов [5]. Представляется интересным использование графенового листа в качестве терагерцового излучателя, так как основные частоты в его колебательном спектре попадают в терагерцовую область [6]. Уникальные свойства графена, такие как полупрозрачный эффект Холла, высокая подвижность носителей заряда (более $200000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ для подвешенных образцов), баллистический перенос на большие расстояния и конечная проводимость при нулевой концентрации носителей заряда, делают его альтернативным кремнию материалом для нового поколения электронных устройств [7–9]. Однако, по причине того, что однослойный графен является полупроводником с нулевой запрещенной зоной, его использование в устройствах, например, в полевых

транзисторах, на сегодняшний день вызывает затруднения. Одним из возможных путей получения запрещенной зоны в графене является его вытравливание в графеновые наноленты (ГНЛ) [10–13]. Экспериментально было показано, что в ГНЛ шириной порядка 10 нм появляется запрещенная зона величиной 0.2 эВ. Крупномасштабное производство узких ГНЛ все еще довольно сложный процесс, кроме того, подвижность носителей в таких нанолентах на порядки ниже, чем у графенового листа [12–14]. Другим способом получения запрещенной зоны в графене является нарушение инверсионной симметрии подрешеток путем его размещения на специальной подложке [15–17]. При этом, подвижность носителей в графене лучше сохраняется, если взаимодействие графена с подложкой слабое. Очевидно, что такой подход имеет технологические преимущества перед травлением графена. Тем не менее, простое руководство по поиску идеальной подложки, которая могла бы индуцировать достаточно большую ширину запрещенной зоны в графене, все еще не найдено, особенно для подложки, которую можно интегрировать непосредственно в текущую технологию полевых транзисторов [15]. Перспективной представляется методика изменения электронных свойств графена легированием и химической адсорбцией атомов металла. Теоретически, кроме полупроводниковых свойств, покрытый атомами металлов графен может демонстрировать сверхпроводящие [18], а также магнитные свойства

¹⁾ См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

²⁾ e-mail: ahmatov.z@bk.ru

[19], что открывает перед ним новые области применения, например, в спинтронике. В работах [20, 21] представлены результаты *ab initio* расчетов изменения зонной структуры графена при его допировании атомами бора (B), азота (N), кислорода (O) и фтора (F). Было показано, что все легированные в решетку атомы элементов способствуют появлению в энергетическом спектре графена запрещенной зоны. Кроме того, наблюдался интересный эффект, а именно, энергетическая щель очень сильно зависит от расположения атомов примеси. Ширина зоны максимальна, когда примеси размещаются в одних и тех же позициях подрешетки (*A* или *B*) в смежных подрешетках графена (по-видимому из-за комбинированного эффекта нарушения симметрии подрешеток). Напротив, если легированные атомы находятся в соседних позициях, то энергетическая щель исчезает [21]. Приведенные результаты налагают серьезные ограничения на использование данной методики для получения запрещенной зоны в графене, так как на данный момент представляется сложной процедура легирования, в которой можно было бы выборочно расставлять атомы в соответствующую подрешетку. К сожалению, методика получения энергетической щели путем химической адсорбции тоже наткнулась на похожее ограничение. Здесь величина зоны зависит от концентрации адсорбата на поверхности графена. Причем прослеживается нелинейная зависимость, т.е. запрещенная зона может как появляться, так и исчезать при увеличении концентрации атомов адсорбата [22]. Успешным оказался подход, предполагающий использование графена в биполярном полевом транзисторе [23]. Прототипы устройств представляли собой графеновые гетероструктуры с атомарно тонким нитридом бора или дисульфидом молибдена, выступающими в качестве вертикального транспортного барьера [24, 25].

Результаты, полученные авторами работы [26] вследствие многочисленных расчетов и экспериментов, показали, что запрещенную зону можно получить в двухслойном графене (ДГ). Однако из-за угловых поворотов плоскостей графена относительно друг друга, а также наличия структурных дефектов решетки при получении ДГ его электронные свойства сильно изменяются, и контролировать ток в устройствах на основе ДГ не всегда удается. Возможность получения запрещенной зоны в двухслойном скрученном графене была продемонстрирована в работах [27, 28]. Проведенные расчеты показали, что ширина запрещенной зоны зависит от угла закручивания, который может регулироваться внешним электрическим полем.

В настоящей работе рассматривается возможность получения устойчивой запрещенной зоны в ДГ посредством внедрения в его межслоевое пространство атомов калия. Также проведены расчеты зонной структуры ДГ, имеющего дефекты вакансионного типа.

Методика расчетов. Расчет зонной структуры ДГ производился с использованием программы Quantum Espresso [29], основанной на теории функционала плотности, плоских волнах и псевдопотенциалах [30]. Был применен обменно-корреляционный функционал Пердюю–Берка–Эрнзергофа (PBE) обобщенного градиентного приближения (GGA) [31]. Использовалась суперячейка $4 \times 4 \times 1$, состоящая из 64 атомов углерода с вакуумным слоем 30 Å в направлении *Z* для исключения взаимодействия между соседними слоями. Для построения зоны Бриллюэна использовалась схема Монкхорста–Пака [32]. В расчетах структуры полностью релаксированы с гамма-центрированной *k*-сеткой $10 \times 10 \times 1$. Перед расчетом электронных свойств производилась процедура геометрической оптимизации постоянной решетки и координат атомов, осуществляемая путем минимизации полной энергии.

Обсуждение результатов. На рисунке 1а показан фрагмент решетки ДГ, состоящий из 64 атомов углерода. Справа, на рис. 1b, представлена рассчитанная для данной конфигурации электронная зонная структура.

Как можно видеть из рис. 1b, в двухслойном бездефектном графене запрещенная зона отсутствует. Рассмотрим случай, когда в решетке графена присутствует одна вакансия (рис. 2а). Зонная структура для такой конфигурации представлена на рис. 2b.

При наличии структурного дефекта в решетке ДГ в его энергетическом спектре появляются две межзонные полосы, обусловленные нарушением симметрии подрешеток. Увеличение числа вакансий в решетке до двух (рис. 3а) приводит к появлению в спектре уже четырех межзонных состояний (рис. 3b).

Заметим, что при увеличении числа вакансий ветви межзонных состояний стремятся перекрыть валентную зону и зону проводимости. Это обстоятельство налагает большие требования к качеству получаемых образцов, так как из-за наличия структурных дефектов невозможно полностью избавиться от токов утечки в готовых устройствах на основе ДГ [26].

Рассмотрим теперь, как изменится энергетический спектр ДГ после его интеркаляции атомами калия. Расчеты были проведены для трех различных интеркалированных соединений. Были изуче-

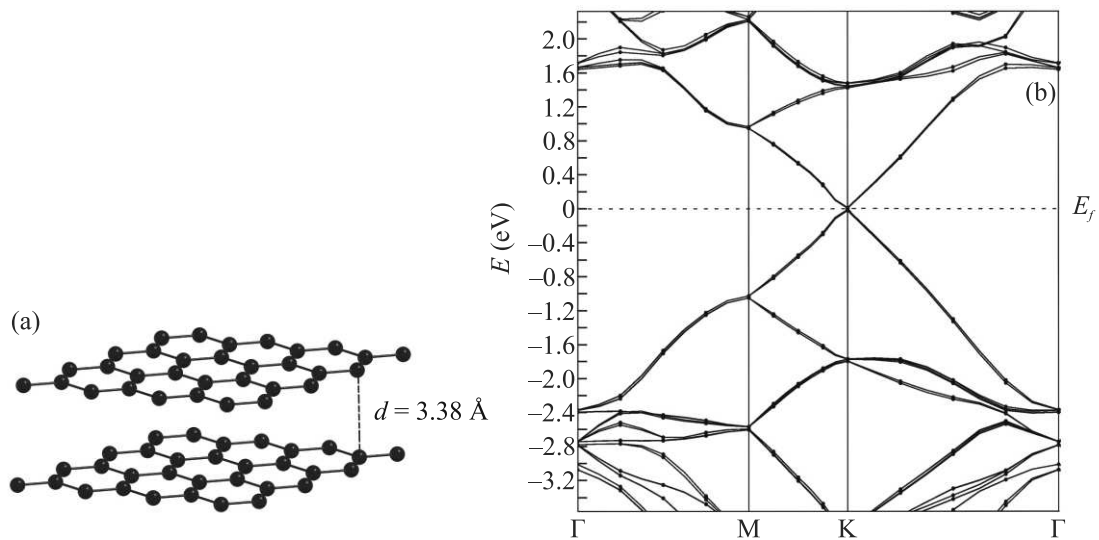


Рис. 1. (а) – Фрагмент ДГ, содержащий 64 атома углерода после процедуры геометрической оптимизации; (б) – соответствующая данной конфигурации зонная структура

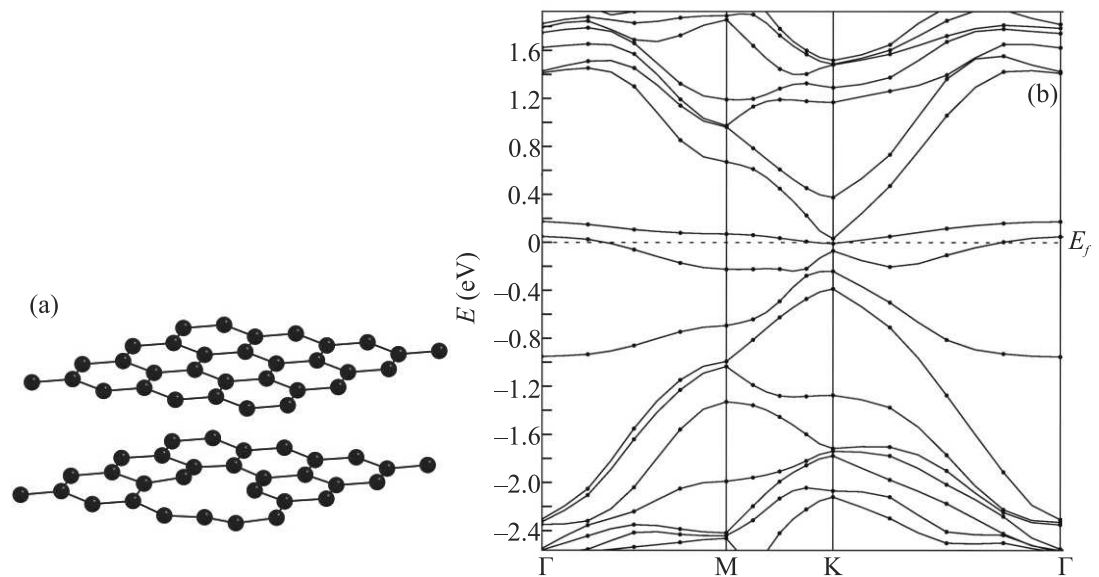


Рис. 2. (а) – Фрагмент ДГ, содержащий один дефект вакансионного типа. (б) – Энергетический спектр, соответствующий данной конфигурации

ны структуры KC_{64} , KC_{32} и $KC_{21.3}$, т.е. на 64 атома углерода приходился один, два и три атома калия соответственно. Структура KC_{64} показана на рис. 4а, справа на рис. 4б представлен энергетический спектр, полученного интеркалированного соединения.

При размещении (симуляции процесса интеркаляции) атома калия в межслойном пространстве ДГ в его энергетическом спектре появляется запрещенная зона величиной $\Delta E = 0.22$ эВ. Также из рис. 4б можно заметить, что энергия Ферми оказывается выше Дираковской энергии. Объясняется это, по-

видимому, переходом электронной плотности от калия к углеродным слоям. Далее нами был рассмотрен случай, когда в межслоевом пространстве ДГ находятся два атома калия (рис. 5а). Расчеты, проведенные для такой конфигурации, показали уменьшение величины запрещенной зоны до $\Delta E = 0.1$ эВ (рис. 5б).

Как можно видеть из спектра, ожидания возрастания энергетической щели при увеличении концентрации интеркалянта не оправдались. Аналогичное поведение ширины зоны было замечено нами в случае получения энергетической щели в однослой-

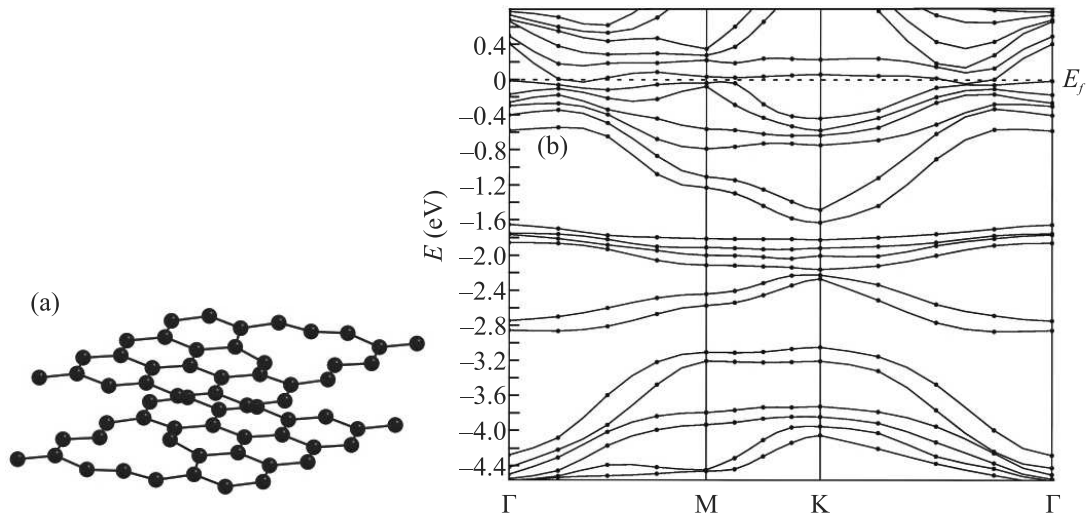


Рис. 3. (а) – Фрагмент ДГ, содержащий два дефекта вакансионного типа в верхнем и нижнем слоях. (б) – Энергетический спектр дефектного ДГ

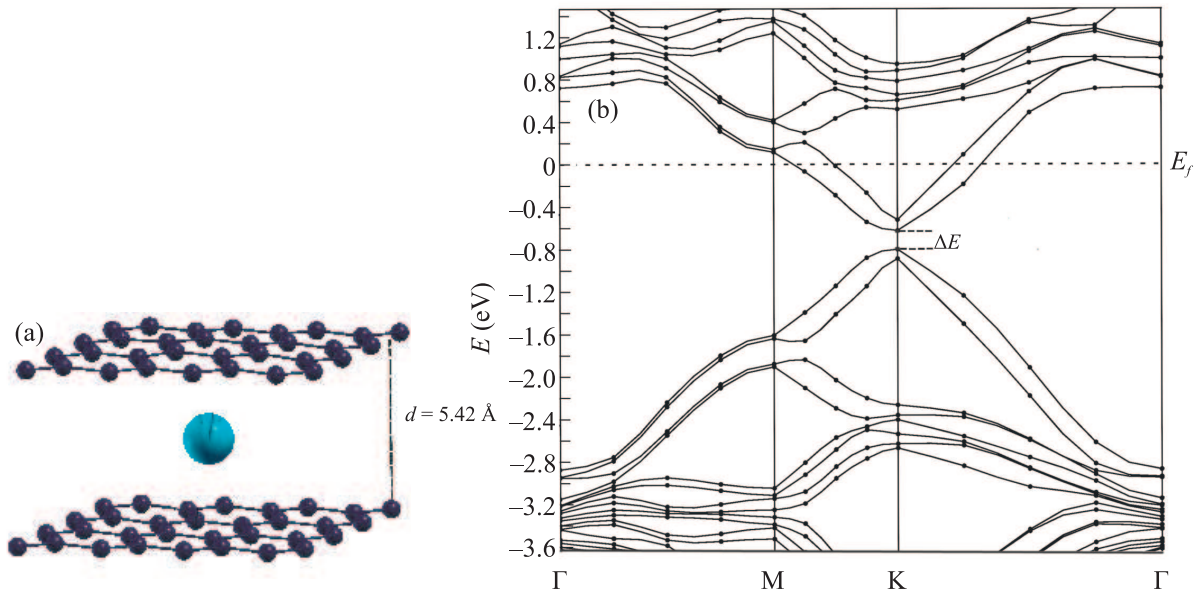


Рис. 4. (Цветной онлайн) (а) – Структура KC_{64} . Голубой шарик обозначает атом калия. (б) – Энергетический спектр, соответствующий данной конфигурации. Величина запрещенной зоны составляет $\Delta E = 0.22$ эВ

ном графене при адсорбции на его поверхность атомов щелочных металлов [22]. Однако в однослойном графене запрещенная зона при определенной концентрации адатомов исчезала полностью. Здесь мы наблюдаем только некоторое уменьшение величины энергетической щели. При увеличении числа интеркалированных атомов калия до трех (рис. 6а), ширина зоны снова возрастает (рис. 6б) и принимает значение $\Delta E = 0.2$ эВ.

Известно, что запрещенную зону в ДГ можно получить путем воздействия на него внешнего электрического поля [26, 33]. Обычно электрическое по-

ле получают при помощи затворов, прикрепленных к графеновым слоям, с помощью которых меняется разность потенциалов. При этом ширина зоны увеличивается в зависимости от величины подаваемого на затворы напряжения. В нашем случае, появление щели в интеркалированном ДГ объясняется наличием электрического поля, индуцированного переносом заряда (*charge transfer*) от интеркалянта к углеродным слоям. Для выяснения причины немонотонного поведения ширины зоны в зависимости от степени интеркаляции, нами были получены графики распределения электронной плотности в су-

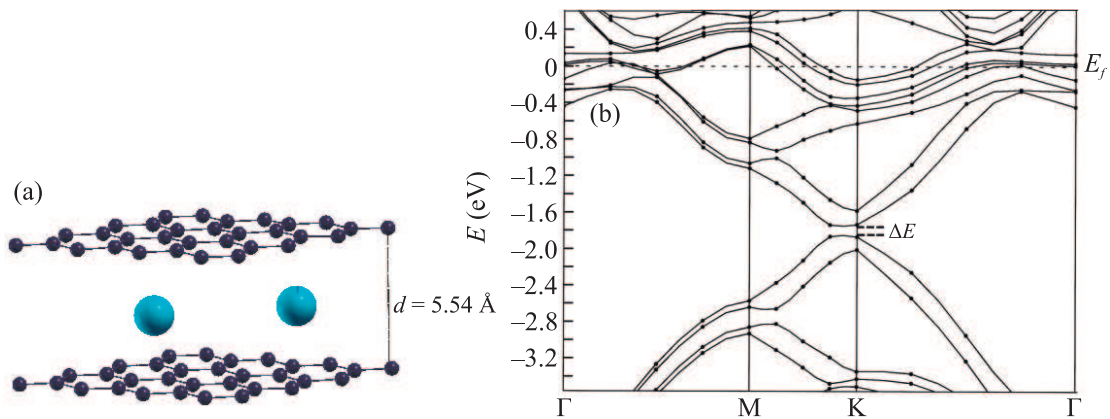


Рис. 5. (Цветной онлайн) (а) – Структура KC_{32} . (б) – Энергетический спектр, соответствующий данной конфигурации. Величина запрещенной зоны составляет $\Delta E = 0.1$ эВ

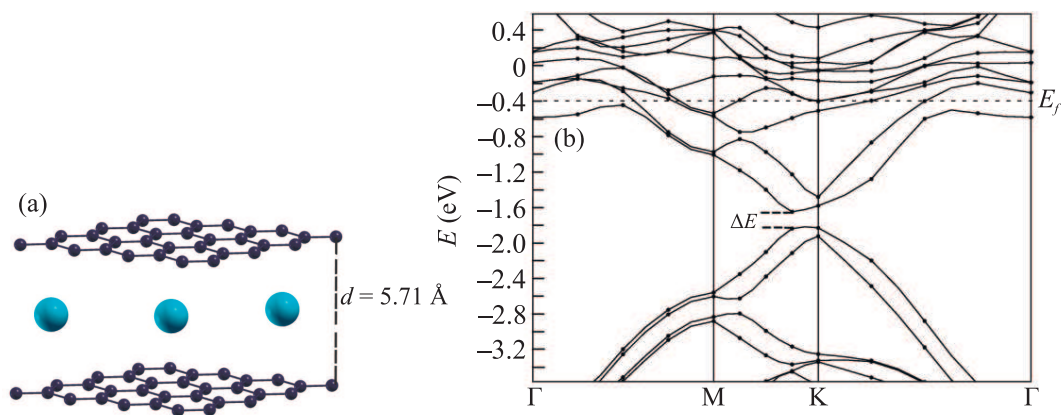


Рис. 6. (Цветной онлайн) (а) – Структура $KC_{21.3}$. (б) – Энергетический спектр, соответствующий данной конфигурации. Величина запрещенной зоны составляет $\Delta E = 0.2$ эВ

перячке (рис. S1–S3 из дополнительного материала). Средняя плотность заряда в обоих графеновых слоях оказалась одинаковой, поэтому эффект вертикального электрического поля здесь не наблюдается. Однако из рис. 7–9 видно, что имеет место неравномерное распределение плотности заряда в x - и y -направлении. Мы находим подобное распределение аналогичным эффектом приложенной к торцам графеновых слоев разности потенциалов, приводящему к неравномерному распределению заряда вдоль углеродных плоскостей и способствующему появлению щели в ДГ [34]. По-видимому, более равномерное распределение электронной плотности, как в случае структуры KC_{32} , приводит к появлению меньшей по величине энергетической щели. Тогда как для структур KC_{64} и $KC_{21.3}$ наблюдается менее равномерное распределение, что в свою очередь, является причиной возникновения большей по величине запрещенной зоны.

Следует также отметить, что с увеличением степени интеркаляции ДГ межслоевое расстояние d увеличивается, и для соединений KC_{64} , KC_{32} , $KC_{21.3}$ принимает значения 5.42, 5.54 и 5.71 Å, соответственно.

Выводы. Показана возможность управления запрещенной зоной в ДГ путем модификации его электронных свойств за счет интеркаляции атомами калия. Ширина зоны не всегда увеличивается пропорционально количеству интеркалированных атомов и может как возрастать, так и уменьшаться, в зависимости от получаемой структуры. Проведенные расчеты показали, что для соединений KC_{64} , KC_{32} , $KC_{21.3}$ величина запрещенной зоны ΔE составила 0.22, 0.1 и 0.2 эВ, соответственно. При наличии в решетке ДГ дефектов вакансионного типа в его энергетическом спектре появляются межзонные состояния, которые являются основным источником токов утечки в устройствах на основе ДГ.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и докторов наук (# МК-927.2022.1.2).

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
2. K. S. Novoselov, D. V. Andreeva, W. Ren, and G. Shan, *Front. Phys.* **14**, 13301 (2019).
3. M. Hu, N. Zhang, G. Shan, J. Gao, J. Liu, and R. K. Y. Li, *Front. Phys.* **13**, 138113 (2018).
4. R. Wang, X. Ren, Z. Yan, L. J. Jiang, W. E. I. Sha, and G. C. Shan, *Front. Phys.* **14**, 13603 (2019).
5. X. Gan, D. Englund, D. V. Thourhout, and J. Zhao, *Appl. Phys. Rev.* **9**, 021302 (2022).
6. A. Kh. Khokonov and Z. A. Akhmatov, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1556**, 012053 (2020).
7. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
8. A. K. Geim, *Science* **324**, 1530 (2009).
9. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
10. Q. Yan, B. Huang, J. Yu, F. Zheng, J. Zang, J. Wu, B.-L. Gu, F. Liu, and W. Duan, *Nano Lett.* **7**, 1469 (2007).
11. M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805 (2007).
12. X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, and H. Dai, *Science* **319**, 1229 (2008).
13. X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, and H. Dai, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 206803 (2008).
14. A. Betti, G. Fiori, and G. Iannaccone, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 212111 (2011).
15. B. Huang, Q. Xu, and S. Wei, *Phys. Rev. B* **84**, 155406 (2011).
16. D. L. Tiwari and K. Sivasankaran, *Superlattices and Microstructures* **113**, 244 (2018).
17. G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, P. J. Kelly, and J. Brink, *Phys. Rev. B* **76**, 073103 (2007).
18. B. Uchoa and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146801 (2007).
19. B. Uchoa, C.-Y. Lin, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. B* **77**, 035420 (2008).
20. M. Wu, C. Cao, and J. Z. Jiang, *Nanotechnology* **21**, 505202 (2010).
21. P. Rani and V. K. Jindal, *RSC Adv.* **3**, 802 (2013).
22. Z. A. Akhmatov and Z. A. Akhmatov, *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials* **14**, 277 (2022).
23. L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil, B. D. Belle, F. Schedin, M. I. Katsnelson, L. Eaves, S. V. Morozov, A. S. Mayorov, N. M. R. Peres, A. H. Castro Neto, J. Leist, A. K. Geim, L. A. Ponomarenko, and K. S. Novoselov, *Nano Lett.* **12**, 1707 (2012).
24. L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil, B. D. Belle, F. Schedin, A. Mishchenko, T. Georgiou, M. I. Katsnelson, L. Eaves, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. Leist, A. K. Geim, K. S. Novoselov, and L. A. Ponomarenko, *Science* **335**, 947 (2012).
25. E. E. Vdovin, A. Mishchenko, M. T. Greenaway et al. (Collaboration), *Phys. Rev. Lett.* **116**, 186603 (2016).
26. K. S. Kim, A. L. Walter, L. Moreschini et al. (Collaboration), *Nat. Mater.* **12**, 887 (2013).
27. F. J. Culchac, R. R. Del Grande, R. B. Capaz, L. Chio, and E. S. Morell, *Nanoscale* **12**, 5014 (2020).
28. N. R. Chebrolu, B. L. Chittari, and J. Jung, *Phys. Rev. B* **99**, 235417 (2019).
29. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. (Collaboration), *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
30. P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
31. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
32. H. J. Monkhorst and J. D. Park, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
33. A. V. Rozhkov, A. O. Sboychakov, A. L. Rakhmanov, and F. Nori, *Phys. Rep.* **648**, 1 (2016).
34. T. Vu, T. K. Q. Nguyen, A. Huynh, T. Phan, and V. Tran, *Superlattices and Microstructures* **102**, 451 (2017).