Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 5, с. 353 – 359 © 2014 г. 10 марта

Наносетки из биграфена: строение, свойства и формирование

Л. А. Чернозатонский[1)], В. А. Демин, А. А. Артюх

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

Поступила в редакцию 6 февраля 2014 г.

Рассмотрены новые углеродные структуры из наносеток, образующихся из двуслойного графена при вырезке из него гексагональных отверстий. Края этих отверстий посредством соединения химически активных атомов, трансформируясь в складки графена, образуют замкнутую структуру из sp^2-гибридизированных атомов С. Исследованы строение и электронные свойства нескольких характерных наносеток–сверхрешеток из соединенных между собой нанотрубных и биграфеновых фрагментов. Продемонстрированы их устойчивость и существенное отличие электронных зонных спектров от их аналогов – однослойных графеновых наносеток.

DOI: 10.7868/S0370274X14050142

В последнее время большое внимание уделяется созданию [1] и исследованию структур с рядами наноразмерных дырок в графене–графеновых наносеток (GNM) [2–6]. Они перспективны для сенсорики и фильтрации больших молекул [7], а также для наноэлектронных устройств из-за наличия в их щели E_g в электронной зонной структуре и способности пропускать большие электрические токи в отличие от графена и полупроводящих графеновых нанолент (GNR). Теоретические расчеты показывают прямую связь между величиной щели E_g и расстоянием между нанодырками, их формой и размерами [2–6]. Недавно методом *in-situ* в трансмиссионном микроскопе доказали возможность нарезания сфокусированным электронным лучом полос графена шириной менее 1 нм [8]. Это открывает принципиально новую технологию создания графеновых наноструктур. Однако сохранение самой такой структуры наносетки с химически активными краевыми атомами требует либо высокого вакуума, либо высокого контроля за адсорбцией на края отверстий дополнительных атомов (например, атомов водорода). Группе Уте Кайзер (U. Kaiser) [9] впервые удалось получить фрагмент нанотрубки путем постепенного утоньшения мостика между двумя массивными кусками бислойного графена также с помощью воздействия на него электронного луча.

В данной работе мы предлагаем и исследуем структуры наносеток (biGNM) на основе бислойного графена с трансформированными в углеродную нанотрубу (CNT) фрагментами при "вырезании" из biG-массива дырок с ровными краями, например методами, аналогичными описанным в [8, 9]. При этом бислойные сетки должны отличаться от GNM (или от GNR) прежде всего замкнутой системой связей sp^2-гибридизированных атомов С. Дело в том, что в процессе приготовления химически активные атомы С, соединяя края отверстий, образуют складку сплошной графеновой поверхности между двумя слоями, как это наблюдается в экспериментах по "разрезанию" бислойного графена электронным пучком вдоль основных направлений графена: "зигзаг" (Z) и/или "кресло" (A) [9–11]. Похожие модели двумерных структур из соединенных нанотруб были впервые рассмотрены еще в 1992 г. [12]. Недавно же результаты данного исследования фрагментарно докладывались на конференции [13]. Соединения атомов С в "углах" схода складок на краях дырки образуют топологические дефекты в непрерывной гексагональной решетке атомов С biGNM (например, октагоны; см. рис. 1). Из-за "скрепления" двух графеновых слоев в дырках электронные свойства biGNM будут отличаться от свойств подобных однослойных наносеток. К тому же такая наносетка становится более прочной по сравнению с исходным графеном из двух слоев, "скрепленных" силами Ван-дер-Ваальса (ВдВ): теперь слои не могут скользить один относительно другого.

Расчеты проводились с помощью программного пакета SIESTA [14], реализующего метод теории функционала (DFT) [15] в приближении локальной электронной плотности (LDA) с параметризацией Пердью и Цунгера [16]. Метод LDA учитывает силы ВдВ лучше, чем другие методы, что важно для расчетов бислойных графеновых сеток. Число k-точек в каждом из направлений равнялось 100. Расстояние между биграфеновыми листами по оси Z (рис. 1) составляло 20 Å для того, чтобы исключить взаимодей-

[1)]e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

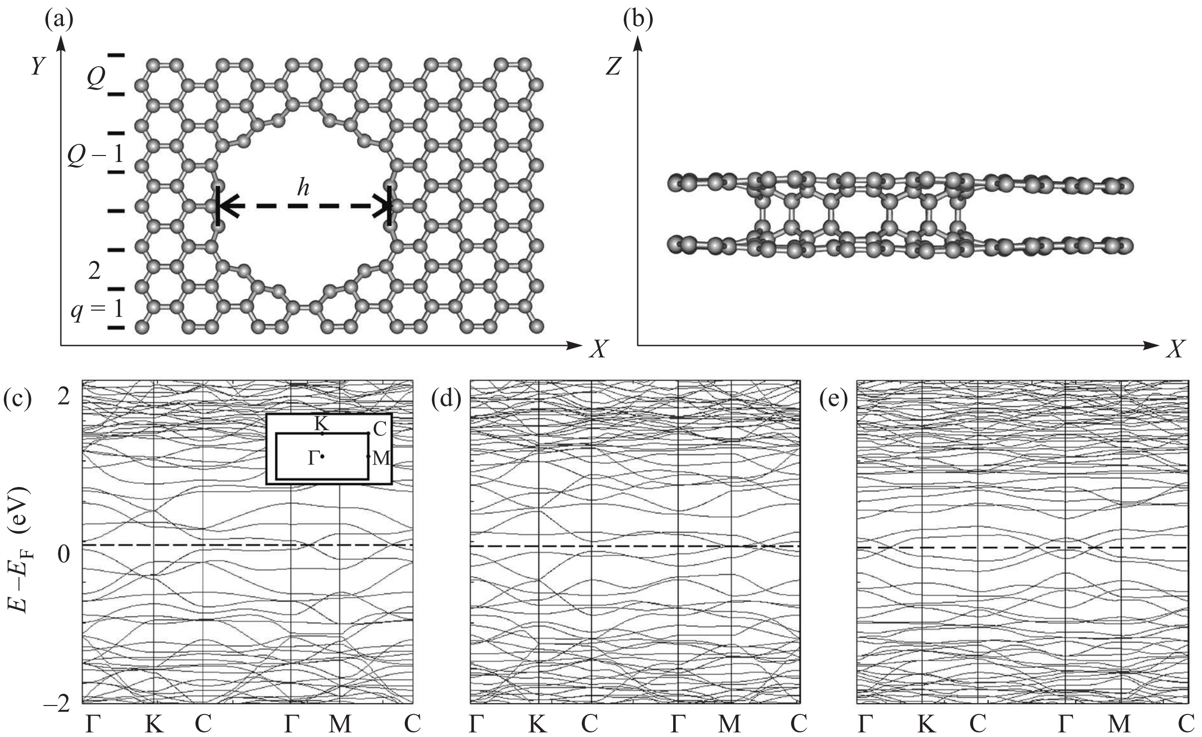

Рис. 1. Атомные и электронные зонные структуры биграфеновых наносеток с гексагональными отверстиями $q = 2$. Виды элементарной ячейки сетки (6×7)biGNMZ2 сверху (a) и сбоку (b). В центре просматривается топологический дефект – С-атомный октагон на 120-градусном переходе зигзагных складок отверстия. Видны ковалентно связанные атомы С краев дырки в двух графеновых слоях конфигурации AA. Схемы зон для трех наносеток $(6 \times Q)$biGNMZ2 с $Q = 7$ (c), 8 (d) и 9 (e). На вставке к рис. 1c показана первая зона Бриллюэна для прямоугольной элементарной ячейки

ствие между ними. Оптимизация геометрии структур проводилась при минимизации силы, действующей на каждый атом, до 0.04 эВ/Å. Процесс "сшивки" краевых пар атомов С на краях бислойной ленты проводился при температуре 500 К с помощью МД-метода: программа GULP на основе потенциалов Бреннера [17], МД-шаг 10^{-16} с, ансамбль NPT, термостат Нозье–Гувера [18].

Конфигурации биграфена AB (решетка Бернала) и AA (где каждый атом в одном слое располагается точно над атомом другого) мало отличаются по своей энергетической стабильности. В данной работе в качестве начальной "неразрезанной" структуры был выбран бислойный AA-графен. На нем, как правило, легче сделать разрез электронным лучом [8–11]. Структуры из бислойного графена AB можно построить и изучить аналогично.

1. Исследуем наносетки $(P \times Q)$biGNMZ(A)$q(p)$ – сверхрешетки с прямоугольной элементарной ячейкой, характеризующейся двумя целыми числами P и Q, которые указывают число графеновых элементарных ячеек в направлениях "кресло" (A) и "зигзаг" (Z) вдоль осей X и Y соответственно, и с гексагональными дырками (рис. 1). Будем описывать их аналогично однослойным сеткам $(P \times Q)$GNMZ(A)$q(p)$ [5] , где q обозначает число тех же графеновых ячеек "зигзаг" края дырочного гексагона по направлению Y (p – число ячеек "кресло" по X-краю дырочного гексагона того же A-типа). Нами были рассмотрены 3 конфигурации биграфеновых сеток $(6 \times Q)$biGNMZ2: с $Q = 7$, 8, 9 и $q = 2$, т.е. с дыркой, образующейся в результате удаления 24 атомов углерода из каждого графенового листа (рис. 1). Период этих систем по оси X составляет 25.5 Å, а периоды по оси Y равняются $l_{(6\times7)} = 6.36$ Å, $l_{(6\times8)} = 9.01$ Å, $l_{(6\times9)} = 11.48$ Å. Расстояние между противоположными краями отверстия составляет $h \approx 10.6$ Å. Эти сетки выбраны для сравнения их свойств с изученными однослойными наносетками $(P \times Q)$GNMZ2 (см. рис. 1 и 2 в работе[5]).

Зонные структуры наносеток $(Q \times 9)$biGNMZ2 с различным периодом по оси Y ($Q = 7$ (рис. 1c), 8 (d) и 9 (e)) имеют различный характер хода ветвей в разных областях зоны Бриллюэна. Однако все три конфигурации являются полуметаллическими. Для биграфеновых сеток $(Q \times 9)$biGNMZ2 с $Q = 7$ и 8 в районе ГК имеется энергетическая щель, которая исчезает при увеличении периода ячейки до $Q = 9$.

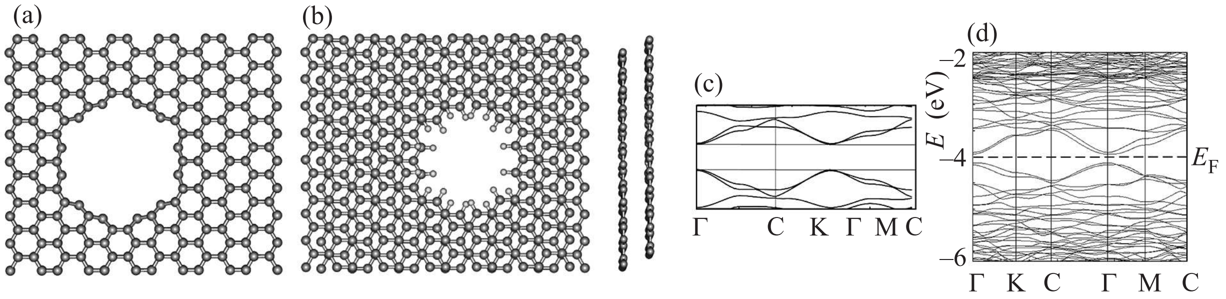

Рис. 2. Трансформация сетки (6×9)biGNMZ2 с ковалентно связанными слоями при посадке 24 водородных атомов на атомы C в отверстии: стартовая ситуация (a), виды сверху и сбоку структуры сетки $2(6\times 9)$GNMZ2 с конфигурацией AB разорванных слоев после ее оптимизации (b); зонные структуры полупроводниковых однослойной наносетки (6×9)GNMZ2 (c) [5] и двуслойной сетки $2(6\times 9)$GNMZ2 (d)

Ветви пересекают уровень Ферми в различных районах спектра: в двух точках из ГМ и MC для $Q=7$ (c) и 8 (d), в двух точках из СГМ для $Q=9$ (e) для (6×9)biGNMZ2). Для однослойных же сеток (6×7)GNMZ2 и (6×8)GNMZ2 дираковская точка находится в районе ГК, а для (6×9)GNMZ2 в точке Г открывается щель [5]. Таким образом, сетки $(Q\times 9)$biGNMZ2 оказываются полуметаллическими с дираковскими точками в электронном спектре за счет возможного перехода носителей тока с одного графенового слоя на другой через складку sp^2-атомной сетки и для них правило для полупроводниковых однослойных сеток с $Q=3m$ не выполняется.

2. Интересно проверить, как трансформируется биграфеновая сетка $(P\times Q)$biGNMZ с водородными атомами, адсорбированными на ее напряженных участках. С этой целью была выбрана полуметаллическая сетка (6×9)biGNMZ2, на которую внутри отверстий были "высажены" атомы H (рис. 2a). В начале расчета расстояние между листами биграфена составляло 3.2 Å, как в сетке (6×9)biGNMZ2 без водорода.

После оптимизации геометрии произошло смещение графеновых слоев друг относительно друга. Связи между ними оборвались, т.е. образовались два слоя сеток $2(6\times 9)$GNMZ2 с конфигурацией AB вместо AA (рис. 2b). Расстояние между слоями биграфена уменьшилось до 3.1 Å. Стабильное состояние новой структуры $2(6\times 9)$GNMZ2 можно получить, скорее всего, только при высоких температуре и плотности водородного окружения, поскольку ковалентное связывание атома H с атомом C на перегибе участка отверстия, по кривизне подобного УНТ (4,4), требует преодоления барьера ≈ 1 эВ [19]. Однако при высокой температуре и малой плотности окружающей среды десорбция водорода вновь должна вернуть структуру к более энергетически стабильной конфигурации (6×9)biGNMZ2 (ср. две последние строки в таблице).

Энергетические характеристики биграфена и наносеток

$(P\times Q)$	$E_{\rm tot}$, эВ	$N_{\rm C}$	$N_{\rm H}$	E/N, эВ/атом
6×7	-44702.3	288		-155.216
6×8	-52159.2	336		-155.236
6×9	-59616.0	384		-155.25
$2(6\times 9)$	-60028.4	408	24	(-147.13)
Биграфен				-155.348

В отличие от структуры (6×9)biGNMZ2 без водорода энергетический спектр сетки $2(6\times 9)$GNMZ2 имеет щель $E_g=0.15$ эВ в точке Г (рис. 2d). Он подобен зонной структуре однослойной сетки (6×9)GNMZ2, для которой выполняется правило $Q=3m$ для полупроводящих наносеток $(Q\times P)$GNMs ($E_g=0.45$ эВ для (6×9)GNMZ2; см. рис. 3c в [5]). Этого и следовало ожидать из-за слабого ВдВ-взаимодействия слоев. Вместе с тем в силу того же взаимодействия биграфеновая сетка $2(6\times 9)$GNMZ2 имеет в 3 раза меньшую ширину запрещенной зоны.

3. Что произойдет, если мы сделаем отверстие в виде вытянутого гексагона, увеличив две его стороны по оси Y? Исследуем такого типа сетки $(P\times Q)$biGNMZqq', где q' – есть число графеновых ячеек "зигзаг" края отверстия по направлению Y на трех примерах $(5\times Q)$biGNMZ3q' – наносеток с фрагментами (4,4) УНТ разной длины и одинаковыми биграфеновыми ромбовидными фрагментами между ними. На рис. 3 представлены атомные и электронные зонные структуры таких сеток с $Q=20$, $q'=12$ (a), $Q=18$, $q'=10$ (b) и $Q=16$, $q'=8$ (c), а также нанотрубы (d) с периодически меняющимся диаметром (аналог участка таких сеток из биграфеновых ромбовидных фрагментов, расположенных вдоль оси X). Элементарная ячейка последней состоит из 296 атомов углерода. Параметр трансляции составляет 21.1 Å и практически равен периоду по оси X рас-

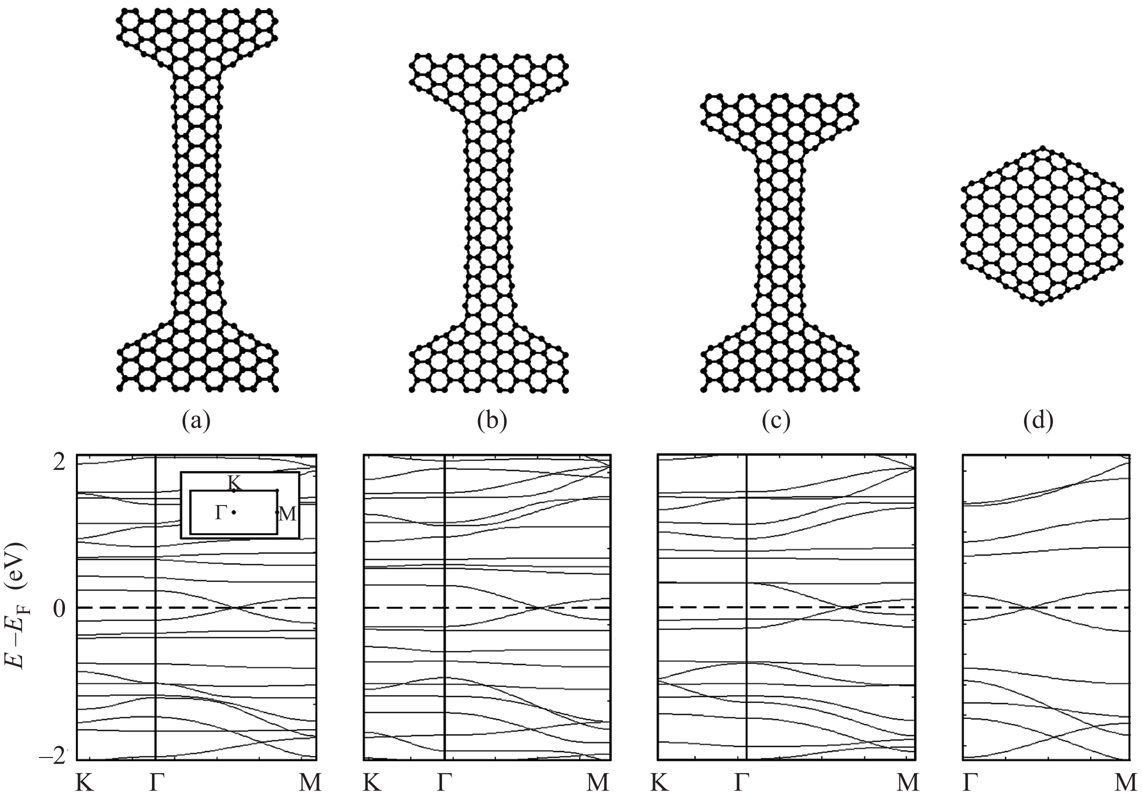

Рис. 3. Атомные и электронные зонные структуры наносеток $(5 \times Q)$biGNMZ3,q' с дырками в виде вытянутых шестиугольников: (a) – $Q = 20$, $q' = 12$; (b) $Q = 18$, $q' = 10$; (c) $Q = 16$, $q' = 8$. Для сравнения приведены структура элементарной ячейки и спектр нанотрубы с осью X из биграфеновых ромбовидных фрагментов – аналоги участка наносеток $(5 \times Q)$biGNMZ3 (d)

сматриваемых наносеток. Самые узкие места в такой квазиодномерной структуре есть те же октагонные топологические дефекты, что и в наносетках. В самых широких ее местах расположены пары пентагональных дефектов (рис. 3d).

С уменьшением длины CNT(4,4) дисперсия ветвей $E(k)$, связанная с локализацией носителей вблизи топологических дефектов, увеличивается. В области ΓM она приближается к $E_{\rm F}$. Здесь мы видим проявление геометрии сетки. Две ближайшие к уровню Ферми ветви, h и l, на рис. 3a–c в районе ΓM имеют слабую дисперсию (искаженные фрагменты нанотрубы проявляют себя как квантовые точки). В районе KΓ эти ветви, слабо изменяясь с увеличением элементарной ячейки (числа Q), имеют пересечение с дираковской точкой. Вторые по отношению к $E_{\rm F}$ ветви, I и I', образуют узкие минизоны. При распространении электронов вдоль направления X (оси нанотрубы переменного диаметра) сильного влияния ВдВ-взаимодействия противоположных графеновых участков в нанотрубке не проявляется, как в массиве биграфена, из-за расхождения графеновых фрагментов в ромбовидных “подушках”. Это подтверждает схожесть зонных структур наносеток $(5 \times Q)$biGNMX3,q' в районе ΓY со спектром полуметаллической нанотрубы из ромбовидных “подушек” (рис. 3d).

Для иллюстрации формы таких сеток на рис. 4 приведены виды оптимизированной атомной структуры (5×16)biGNMX3,8. В середине ромбовидной области слои расходятся на расстояние 0.64 нм, превышающее диаметр нанотрубы (4,4) и радиус ВдВ-взаимодействия (0.34 нм). Фрагмент конечной длины CNT(4,4) имеет овальное, а не круглое сечение даже в его середине. На границе перехода в ромбовидную бислойную область он еще больше сплющен. Это также сказывается на отличии зонного района ΓX (рис. 4c) от спектра круглого фрагмента той же “кресельной” нанотрубы [20].

4. Поскольку механизм соединения краев двуслойного графена ранее теоретически не изучался, покажем качественно, что реакция соединения атомов C с оборванными связями на краях бислойного графена энергетически выгодна. Время моделиро-

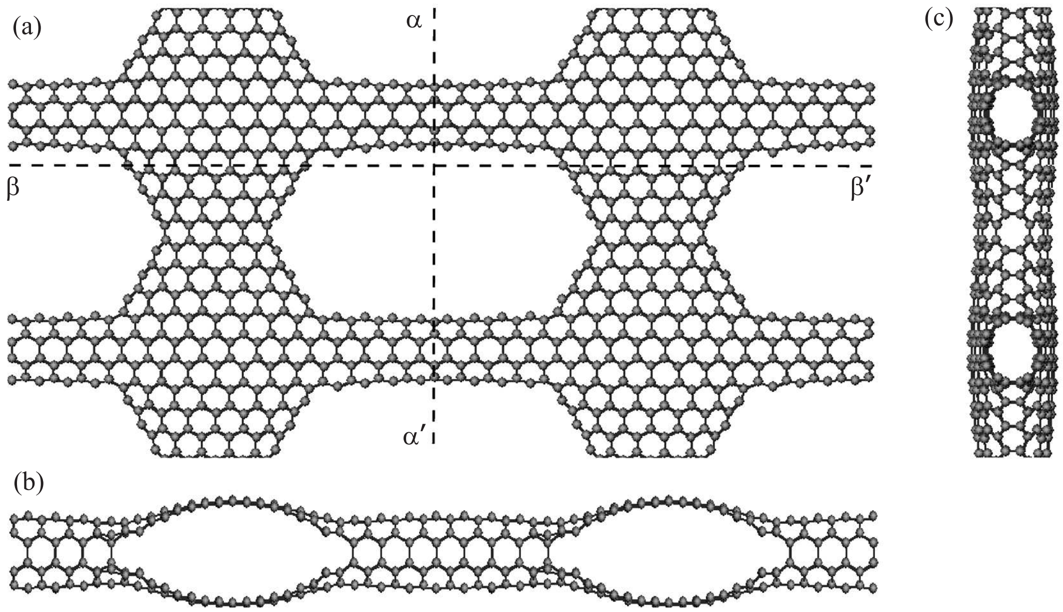

Рис. 4. Атомная структура сетки (5×16)biGNMX3,8. Виды со стороны осей Z (a) и X (b). Виды разреза $\alpha\alpha'$ по направлению оси Y (c) и срединного разреза $\beta\beta'$ фрагмента CNT(4,4) (d)

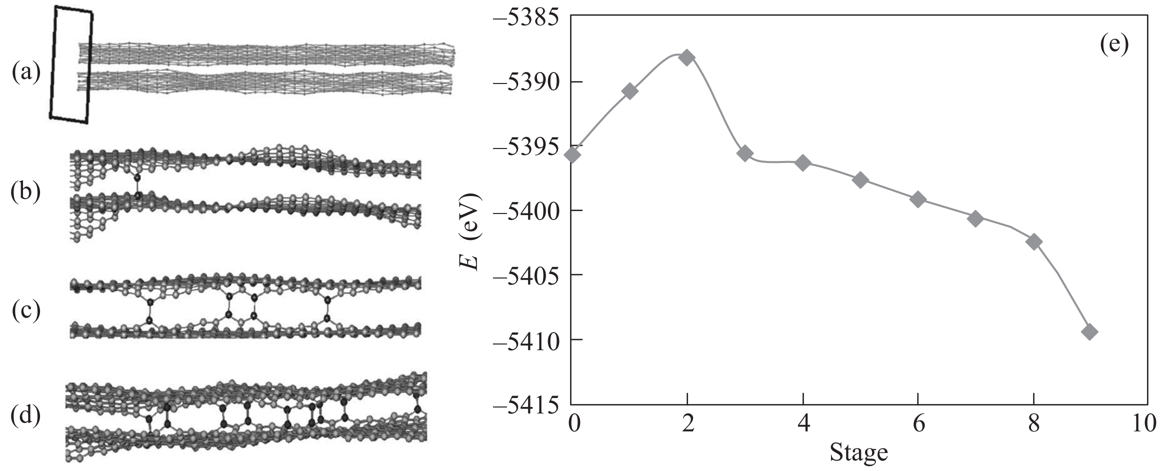

Рис. 5. Модельный эксперимент "сшивки" краев слоев биграфена из нанолент 8ZGNR. (a) – Схема структуры в момент окончания первого этапа МД-моделирования. Слева ленты переходят в массив биграфена. (b) – Два слоя в конце второго этапа. (c), (d) – Атомная структура бислоя после четвертого и девятого этапов. (e) – Изменение полной энергии E_n системы бислойной наноленты при преобразовании краевых пар атомов в ковалентно связанные в конце каждого n-го этапа

вания в молекулярной динамике обычно ограничено вычислительными мощностями и составляет не более 10^{-9} с даже для систем с числом атомов < 1000. В большинстве реальных ситуаций этого недостаточно для описания движения и взаимодействия друг с другом всех атомов. Кроме того, химическая реакция – достаточно сложный механизм. Не существует достаточно простого метода моделирования, способного теоретически предсказать и дать глубокое понимание возможности протекания химической реакции. Поэтому мы ограничимся рассмотрением энергетических соотношений состояния системы при пошаговой полимеризации краевых атомов слоев биграфена при температурном режиме $T = 500$ K (нагрев графена в месте действия электронного пучка [8, 9]). Были выбраны две молекулярно связанные графеновые наноленты 8ZGNR с зигзагными краями длиной ≈ 6 нм и шириной ≈ 1.7 нм. Они фиксировались в месте соединения с биграфеновым массивом, "замороженным" в процессе молекулярного динамического моделирования (МДМ) (рис. 5a). Число атомов, участвующих в МДМ, равнялось 940. Моделирование осуществлялось поэтапно с продолжительностью каждого этапа $2 \cdot 10^{-12}$ с. Вначале наноленты удерживались рядом на расстоянии 0.34 нм по всей поверхности за счет сил Ван-дер-Ваальса ("нулевой" момент). При остановке моделирования после каждого этапа измерялись расстояния между атомами C по краям двух лент, которые сильно искривляются под действием температурных колебаний. После первого этапа пара с наименьшим расстоянием (0.26 нм) между атомами соединялась ковалентной связью. В течение следующих 2 пс осуществлялось МДМ при соответствующей температуре. Таким образом, на втором этапе рассматривалась структура уже с одной ковалентной связью между листами (рис. 5b), на третьем – с двумя ковалентными связями (пары по одной с каждого края бислойной ленты), на четвертом – с тремя (две связи с одного края и одна с другого) и т.д. Происходит все большее сближение краев двух слоев и образуется цепочка ковалентно связанных близких пар краевых атомов (рис. 5c и d). В конце каждого этапа фиксировалась энергия структуры из атомов, принимающих участие в МД-моделировании. Лишь на первых двух этапах системе пришлось преодолеть барьер ≈ 0.002 эВ/атом (см. рис. 5e). Поскольку за счет образовавшейся связи новой пары соседние атомы в процессе МДМ последующего этапа находятся ближе друг к другу (< 2.8 нм), образование последующих связей пар происходит практически безбарьерно по сравнению с первыми двумя этапами. Система переходит в более энергетически устойчивые состояния (уменьшение энергии системы после второго этапа на рис. 5e). Следующие соседние атомы на краях снова сближаются, и процесс повторяется. Атомы в парах, расположенных дальше от края, наоборот, несколько отходят друг от друга.

Таким образом, после образования первых ковалентных связей пар включается "зиппер"-механизм замыкания вдоль краев лент пар атомов C, примыкающих к первым "сшитым" парам, и на краях бислойной ленты образуется непрерывный графеновый переход от одного слоя к другому. Поэтому естественно ожидать, что при "нарезке" из бислоя графена полоски (под пятном электронного луча происходит сильный разогрев графена [8, 9]) должна возникать общая структура со сплошными графеновыми краями, которой при нанометровой ширине энергетически выгодно превращаться в УНТ [9]. В случае первоначально широкой (в несколько нм) бислойной ленты из-за достаточно сильного молекулярного взаимодействия слоев в ее середине она превратится в сплющенную нанотрубу (см., например, [11]). Таким образом, даже столь грубый расчет энергетической выгоды соединения краев бислойного графена подтверждает экспериментальный факт его трансформации в непрерывную складку графенового листа.

Отметим, что, скорее всего, наибольшее отличие рассмотренной бислойной наносетки от однослойной будет проявляться в реальных проводящих свойствах. В ней электрон слабее рассеивается на неоднородностях (в GNM рассеяние происходит на краевых атомах дырки, в biGNM электрон может переходить по сгибу на фрагмент другой плоскости). Это должно привести к бо́льшей величине проводимости в biGNM, чем в GNM. Возможность такого перехода должна сказаться и на изменении величины магнитосопротивления biGNM по сравнению с GNM. Причем как в случае магнитного поля, направленного перпендикулярно слою, так и при его направлении по бислою. Действительно, в последнем случае возможно "спиральное" движение носителей вдоль нанотрубных фрагментов. Это приведет к появлению новых уровней Ландау в электронном спектре.

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ # 11-02-01453 и project 318617-FAEMCAR программы F7. Расчеты были проведены с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [21] и межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

1. J. Bai, X. Zhong, S. Jiang, Y. Huang, and X. Duane, Nat. Nanotech. **5**, 190 (2010).
2. T. G. Pedersen, C. Flindt, J. Pedersen, N. A. Mortensen, A.-P. Jauho, and K. Pedersen, Phys. Rev. Lett. **100**, 136804 (2008).
3. W. Liu, Z. F. Wang, Q. W. Shi, J. Yang, and F. Liu, Phys. Rev. B **80**, 233405 (2009).
4. X. Y. Cui, R. K. Zheng, Z. W. Liu, L. Li, B. Delley, C. Stampfl, and S. Ringer, Phys. Rev. B **84**, 125410 (2011).
5. W. Oswald and Z. Wu, Phys. Rev. B **85**, 115431 (2012)
6. L. A. Chernozatonskii, D. G. Kvashnin, O. P. Kvashnina et al., J. Phys. Chem. C **118**(2), 1318 (2014).
7. F. Traversi, C. Raillon, S. M. Benameur, K. Liu, S. Khlybov, M. Tosun, D. Krasnozhon, A. Kis, and A. Radenovic, Nat. Nanotech. **8**, 939 (2013).
8. F. Börrnert, L. Fu, S. Gorantla et al., ACS Nano **6**, 10327 (2012).
9. G. Algara-Siller, A. Santana, R. Onionset et al., Carbon **65**, 80 (2013).
10. Z. Liu, K. Suenaga, P. J. F. Harris, and S. Iijima, Phys. Rev. Lett. **102**, 015501 (2009).

11. J. Y. Huang, F. Ding, B. I. Yakobson, P. Lud, L. Qie, and J. Li, PNAS **106**, 10107 (2009).
12. L. A. Chernozatonskii, Phys. Lett. A **172**, 173 (1992).
13. L. A. Chernozatonskii and V. A. Demin, *Sci. J. Proc. Internat. Conf. Nanomaterials: applications and properties–2013* (2013), v. 2, # 3, p. 03NCNN32(3pp).
14. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale et al., J. Phys.: Condens. Matter **14**, 2745, (2002).
15. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. A **136**, 864 (1964).
16. J. P. Perdew and A. Zunger, PRB **23**, 5075 (1981).
17. J. D. Gale and A. L. Rohl, Mol. Simul. **29**, 291 (2003).
18. W. Hoover, Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985).
19. N. G. Lebedev, I. V. Zaporotskova, and L. A. Chernozatonskii, Int. J. Quantum Chem. **100**, 548 (2004).
20. A. Rochefort, D. R. Salahub, and P. Avouris, J. Phys. Chem. B **103**, 641 (1999).
21. Vl. V. Voevodin, S. A. Zhumatiy, S. I. Sobolev et al., Open Systems J. **7**, 36 (2012).