

## Графит на графите

Г. Е. Воловик<sup>a,b,c1)</sup>, В. М. Пудалов<sup>c,d</sup>

<sup>a</sup>Low Temperature Laboratory, Aalto University, P.O. Box 15100, FI-00076 Aalto, Finland

<sup>b</sup>Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау, 142432 Черногоровка, Россия

<sup>c</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>d</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, 101000 Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 ноября 2016 г.

В статье предложена возможная архитектура создания графитовых листов с атомно-гладкими краями. В таких листах с АВ-упаковкой слоев (Bernal stacking) электрон-электронное взаимодействие и топология должны привести к достаточно большой плотности состояний, результатом чего может стать высокая температура спинового упорядочения либо сверхпроводящего спаривания.

DOI: 10.7868/S0370274X16240127

Один из многообещающих путей повышения критической температуры сверхпроводимости – поиск и создание электронных систем с плоскими зонами в энергетическом спектре. Энергетический спектр без дисперсии отвечает сингулярной плотности состояний, которая приводит к тому, что зависимость температуры перехода от константы связи вместо экспоненциальной и малой становится линейной [1]. Существует ряд потенциальных источников возникновения плоских зон.

Один из них – это фермионный конденсат Ходеля–Шагиняна – плоская зона, возникающая за счет электрон-электронного взаимодействия в металлическом состоянии [1–3]. Этот эффект – проявление более общего явления слияния уровней вследствие электрон-электронного взаимодействия. Как было недавно предложено Шашкиным и др. [4], данный эффект ответственен за слияние дискретных уровней энергии в двумерной электронной системе в квантующих магнитных полях. Другой пример слияния уровней был обнаружен вблизи перехода металл–изолятор в квантующем магнитном поле (т.н. переход между состояниями с квантовым эффектом Холла и изолятором), где различные уровни энергии сливаются воедино вместо того чтобы, как обычно, отталкиваться [5–7].

Согласно [8] благоприятное условие для образования такой плоской зоны возникает, когда сингулярность ван Хофа подходит близко к поверхности Ферми [1] (простой пример образования плоской зоны рассмотрен в [9]). Возможно также, что этот

эффект ответственен за образование сверхпроводимости с высокой температурой  $T_c$ , обнаруженной в  $H_2S$  [10, 11]. Существует ряд теоретических указаний [12–15] на то, что высокотемпературная сверхпроводимость возникает именно при таких давлениях, когда система находится вблизи перехода Лифшица, т.е. когда поверхность Ферми приближается к сингулярности ван Хофа и зоны выполаживаются. По этой причине не исключено, что в сероводороде при давлении 180–200 ГПа формируется плоская зона Ходеля–Шагиняна, приводя к сверхпроводимости с высокой  $T_c$ .

Плоская зона может также быть сформирована в таких полуметаллах, которые содержат дираковские линии в спектре. Дираковские линии нулей являются топологически защищенными линиями в энергетическом спектре, которые имеют нулевую энергию [16–20]. Плоская зона возникает на поверхности таких материалов в результате топологического явления соответствия между краями и объемом. Граница поверхностной плоской зоны определяется проекцией дираковской линии в объеме на плоскость поверхности. К настоящему времени накопилось достаточно много свидетельств существования дираковских линий в электронном спектре в полуметаллах [21–29].

Дираковские линии нулей и соответствующие плоские зоны существуют также в парно-коррелированных системах: в купратных сверхпроводниках и спектре фермионных возбуждений в недавно открытой полярной фазе сверхтекучего  $^3He$  [30]. Они приводят к сингулярности в плотности состояний фермионов, связанных с вихрями [31–33].

<sup>1)</sup>e-mail: volovik@boojum.hut.fi

Графит является одной из реализаций полуметалла с почти нодальными линиями (см. обзор в [20]). Если модели пренебрегают малыми межслоевыми прыжковыми интегралами, графит берналовской структуры имеет две вертикальные дираковские линии, соединяющие точки  $\mathbf{H}$  в зонной структуре 3-мерного графита. Благодаря соответствию между объемом и краями, дираковская линия в объеме вдоль нормали к плоскостям графита порождает состояния с нулевой энергией на боковых границах берналовского графита, которые формируют поверхностную плоскую зону. Последняя может быть рассмотрена как продолжение одномерной плоской зоны состояний в графене с зигзагообразными краями [20]. Заметим, что в подобной модели ромбоэдрического графита дираковская линия образует спираль, проекция которой на горизонтальную границу отмечает границу плоской зоны. В модели же берналовского графита плоская зона существует только на боковых границах.

В реальном графите плоская зона искажается вследствие двух причин. Первая – это прыжковые межслоевые интегралы более высокого порядка, которыми пренебрегается в модели. Эти элементы нарушают симметрию, поддерживающую топологическую стабильность дираковской линии. В реальном берналовском графите и ромбоэдрическом графите дираковская линия трансформируется в электронные и дырочные карманы [34]. Топология дираковских линий, однако, не полностью разрушается: электронные и дырочные карманы образуют непрерывную цепочку. Тем не менее, продолжение дираковской линии на цепочку поверхностей Ферми искажает поверхностную плоскую зону. Насколько сильно такое искажение плоской зоны снижает высокую температуру перехода, ожидаемую для материалов с плоскими зонами, предстоит исследовать как численными методами, так и экспериментально. Уплотнение спектра для пяти слоев графена с ромбоэдрической упаковкой ABCAB наблюдалось экспериментально [35] при эпитаксиальном росте толстых слоев, свободных от двойников, 3C-SiC(111) на поверхности 6H-SiC(0001), отклоненной от оси на  $2^\circ$ . Заметим, что на стабилизацию плоской зоны может оказать влияние совместное действие топологии и электрон-электронного взаимодействия, в результате которого часть приблизительно плоской зоны может стать точно плоской.

Существует и другой важный источник искажения краевой плоской зоны в берналовском графите – боковые стенки графита всегда имеют шероховатость. Этот фактор не важен для ромбоэдри-

ческого графита, в котором (приблизительно) дираковские линии не являются вертикальными и поэтому имеют ненулевую проекцию на гладкую горизонтальную границу. Поэтому необходим такой берналовский графит, в котором боковые стенки должны быть гладкими.

Один из очевидных путей изготовления гладких боковых стенок графита состоит в вырезании боковых границ с нанометровой точностью, используя литографию с помощью сканирующего туннельного микроскопа [36, 37]; таким способом были получены графеновые наноленты с гладкими краями [38]. Края графитовых чешуек могут быть также обрезаны с помощью нанолитографии фокусированным ионным пучком Ar или Ne.

Помимо литографической техники, графитовые наноленты с атомно-гладкими краями были получены в т.н. процессе “bottom-up” – эпитаксиального роста на заранее приготовленные нанограни [39] и путем химического осаждения из газовой фазы (CVD) на выделенные особенности на поверхности [40–42]. Недавно сообщалось о получении графеновых нанолент с атомно-гладкими краями на поверхности кристаллической Ge-подложки [43].

Иной путь выращивания слоев графита/графена в направлении, ортогональном атомно-гладкой поверхности графитовой подложки, схематически изображен на рис. 1. Для того чтобы инициировать

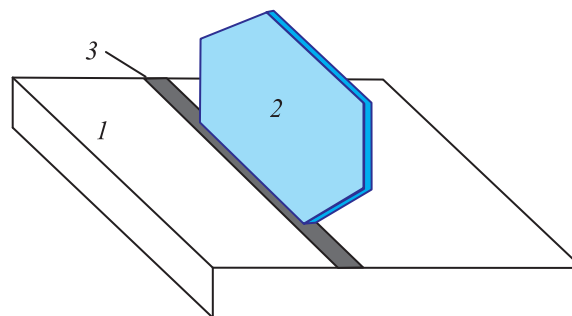


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схематическое изображение структуры “графит-на-графите”. 1 – графитовая (или BN) подложка, 2 – лист графита, многослойного графена, или углеродная стенка, 3 – полоска катализатора или затравочная особенность на поверхности

рост в такой архитектуре, тонкая атомно-узкая полоска катализатора (Pt, Ni или TiC) может быть нанесена на плоскую поверхность кристаллической подложки (графит, (001)Ge, h-BN, и т.п.) в заданном кристаллическом направлении. Альтернативно, рост в направлении перпендикулярно плоскости может быть инициирован особенностями атомного

масштаба на поверхности, такими как канавки, ступеньки, выступы. В этом случае в CVD-реакторе листы графита могут начать расти перпендикулярно поверхности подложки, ориентированные вдоль полоски катализатора, канавки, ступеньки, выступа и пр.

Условия роста в предложенной геометрии, конечно, требуют более детального рассмотрения и проверки. Мы заметим, однако, что такая архитектура подобна т.н. углеродным наностенкам (“carbon nanowalls”), которые представляют собой графитовые наноструктуры, состоящие из собранных плоских листов графена, выросших вертикально (т.е. перпендикулярно подложке). Листы графита образуют стенку толщиной в диапазоне от единиц до нескольких десятков нанометров [44].

В случае успеха, интерфейс между вертикальным листом графита и горизонтальным слоем графитовой подложки может быть атомно-гладким. При соответствующей взаимной ориентации кристаллографических осей листа и кристалла, плоский интерфейс содержит (приблизительно) плоскую энергетическую зону и может иметь достаточно большую плотность состояний, способную привести к высокой температуре перехода в магнитное либо сверхпроводящее состояние. Заметим, что в качестве подложки может также служить и графен.

В настоящее время существует много свидетельств увеличения температуры сверхпроводящего перехода, связанного с монослоями [45], интерфейсами [46–51], алканами в контакте с поверхностью графита [52], полимерными композитами со встроенными чешуйками графена [53, 54], и др. Интерфейс сам по себе может служить фактором, который в комбинации с электрон-электронным взаимодействием усиливает за счет плоской зоны эффект сингулярности в плотности электронных состояний, приводя к неожиданным эффектам.

В.М.П. признателен К.Н. Ельцову и Е.Д. Образцовой за обсуждения. Работа проведена при поддержке грантом РФФИ (# 16-42-01100).

1. V. A. Khodel and V. R. Shaginyan, Письма в ЖЭТФ **51**, 488 (1990) [JETP Lett. **51**, 553 (1990)].
2. G. E. Volovik, Письма в ЖЭТФ **53**, 208 (1991) [JETP Lett. **53**, 222 (1991)].
3. P. Nozieres, J. Phys. (Fr.) **2**, 443 (1992).
4. A. A. Shashkin, V. T. Dolgopолов, J. W. Clark, V. R. Shaginyan, M. V. Zverev, and V. A. Khodel, Phys. Rev. Lett. **112**, 186402 (2014).

5. V. M. Pudalov, M. D’Iorio, and J. Campbell, Письма в ЖЭТФ **57**(9), 592 (1993) [JETP Lett. **57**(9), 608 (1993)].
6. S. V. Kravchenko, W. Mason, J. E. Furneaux, and V. M. Pudalov, Phys. Rev. Lett. **75**, 910 (1995).
7. V. M. Pudalov and M. D’Iorio, Surf. Sci. **305**, 107 (1994).
8. D. Yudin, D. Hirschmeier, H. Hafermann, O. Eriksson, A. I. Lichtenstein, and M. I. Katsnelson, Phys. Rev. Lett. **112**, 070403 (2014).
9. G. E. Volovik, Письма в ЖЭТФ **59**, 798 (1994) [JETP Lett. **59**, 830 (1994)].
10. A. P. Drozdov, M. I. Erements, and I. A. Troyan, arXiv:1412.0460.
11. A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, Nature **525**, 73 (2015).
12. Y. Quan and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **93** 104526 (2016).
13. A. Bianconi and T. Jarlborg, EPL **112**, 37001 (2015); Novel Supercond. Materials **1**, 15 (2015).
14. T. Jarlborg and A. Bianconi, Sci. Rep. **6**, 24816 (2016).
15. A. Bussmann-Holder, J. Kohler, M.-H. Whangbo, A. Bianconi, and A. Simon, Nov. Supercond. Mater. **2**, 37 (2016).
16. S. Ryu and Y. Hatsugai, Phys. Rev. Lett. **89**, 077002 (2002).
17. T. T. Heikkilä and G. E. Volovik, Письма в ЖЭТФ **93**, 63 (2011) [JETP Lett. **93**, 59 (2011)].
18. T. T. Heikkilä, N. B. Kopnin, and G. E. Volovik, Письма в ЖЭТФ **94**, 252 (2011) [JETP Lett. **94**, 233 (2011)].
19. A. P. Schnyder and S. Ryu, Phys. Rev. B **84**, 060504(R) (2011).
20. T. T. Heikkilä and G. E. Volovik, in: *Basic Physics of Functionalized Graphite*, Springer (2016), arXiv:1504.05824.
21. H. Weng, Y. Liang, Q. Xu, Y. Rui, Zh. Fang, X. Dai, and Y. Kawazoe, Phys. Rev. B **92**, 045108 (2015).
22. Y. Kim, B. J. Wieder, C. L. Kane, and A. M. Rappe, Phys. Rev. Lett. **115**, 036807 (2015).
23. M. Neupane, I. Belopolski, M. M. Hosen, D. S. Sanchez, R. Sankar, M. Szlowska, S.-Y. Xu, K. Dimitri, N. Dhakal, P. Maldonado, P. M. Oppeneer, D. Kaczorowski, F. Chou, M. Z. Hasan, and T. Durakiewicz, Phys. Rev. B **93**, 201104 (2016).
24. Y.-H. Chan, C.-K. Chiu, M. Chou, and A. P. Schnyder, Phys. Rev. B **93**, 205132 (2016).
25. G. Bian, T.-R. Chang, R. Sankar et al. (Collaboration), Nature Commun. **7**, 10556 (2016).
26. J. Zhao, R. Yu, H. Weng, and Z. Fang, Phys. Rev. B **94**, 195104 (2016).
27. M. Hirayama, R. Okugawa, T. Miyake, and S. Murakami, arXiv:1602.06501.

28. H. Huang, J. Liu, D. Vanderbilt, and W. Duan, *Phys. Rev. B* **93**, 201114 (2016).
29. J. Liu and L. Balents, arXiv:1609.05529.
30. V. V. Dmitriev, A. A. Senin, A. A. Soldatov, and A. N. Yudin, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 165304 (2015).
31. G. E. Volovik, *Письма в ЖЭТФ* **58**, 457 (1993) [*JETP Lett.* **58**, 469 (1993)].
32. N. B. Kopnin and G. E. Volovik, *Письма в ЖЭТФ* **64**, 641 (1996) [*JETP Lett.* **64**, 690 (1996)].
33. G. E. Volovik, *Письма в ЖЭТФ* **104**, 201 (2016) [*JETP Lett.* **104** (2016)].
34. J. W. McClure, *Phys. Rev.* **108**, 612 (1957).
35. D. Pierucci, H. Sediri, M. Hajlaoui, J.-C. Girard, T. Brumme, M. Calandra, E. Velez-Fort, G. Patriarche, M. G. Silly, G. Ferro, V. Souliere, M. Marangolo, F. Sirotti, F. Mauri, and A. Ouerghi, *ACS Nano* **9**, 5432 (2015).
36. L. Tapasztó, G. Dobrik, Ph. Lambin, and L. P. Birof, *Nat Nanotechnol.* **3**, 397 (2008).
37. L. P. Birof and P. Lambin, *Carbon* **48**, 2677 (2010).
38. X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, and H. Dai, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 206803 (2008).
39. M. Sprinkle, M. Ruan, Y. Hu, J. Hankinson, M. Rubio-Roy, B. Zhang, X. Wu, C. Berger, and W. A. de Heer, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 727 (2010).
40. H. Ago, Y. Ito, M. Tsuji, and K. Ikeda, *Nanoscale* **4**, 5178 (2012).
41. K. Hayashi, S. Sato, M. Ikeda, C. Kaneta, and N. Yokoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 12492 (2012).
42. H. Ago, I. Tanaka, Y. Ogawa, R. M. Yunus, M. Tsuji, and H. Hibino, *ACS Nano* **7**, 10825 (2013).
43. R. M. Jacobberger, B. Kiraly, M. Fortin-Deschenes et al., *Nat. Commun.* **6**, 8006 (2015).
44. M. Hiramatsu and M. Hori, *Carbon Nanowalls*, Springer-Verlag/Wien (2010).
45. X. Shi, Z.-Q. Han, X.-L. Peng, P. Richard, T. Qian, X.-X. Wu, M.-W. Qiu, S. C. Wang, J. P. Hu, Y.-J. Sun, and H. Ding, arXiv:1606.01470.
46. P. Esquinazi, T. T. Heikkilä, Yu. V. Lysogorskiy, D. A. Tayurskii, and G. E. Volovik, *Pis'ma ZhETF* **100**, 374 (2014) [*JETP Lett.* **100**, 336 (2014)].
47. P. Esquinazi, *Papers in Physics* **5**, 050007 (2013).
48. A. Ballestar, J. Barzola-Quiquia, T. Scheike, and P. Esquinazi, *New J. Phys.* **15**, 023024 (2013).
49. A. Ballestar, T. T. Heikkilä, and P. Esquinazi, *Supercond Sci. Technol.* **27**, 115014 (2014).
50. E. Tang and L. Fu, *Nature Phys.* **10**, 964 (2014).
51. A. Gozar, G. Logvenov, L. Fitting Kourkoutis, A. T. Bollinger, L. A. Giannuzzi, D. A. Muller, and I. Bozovic, *Nature* **455**, 782 (2008).
52. Y. Kawashima,
53. A. N. Ionov, *Письма в ЖЭТФ* **41**(13), 79 (2015); *Techn. Phys. Lett.* **41**, 651 (2015)
54. A. N. Ionov, *J. Low Temp. Phys.* **185**, 515 (2016).