Письма в ЖЭТФ, том 111, вып. 7, с. 469 – 474

Исследование гофрированных нанотрубок нового типа, вырезанных из бислойного графена с углом Муара $\Theta = 27.8^\circ$

В. А. Демин[+1)], *А. А. Артюх*[+], *В. А. Сороко*[*×], *Л. А. Чернозатонский*[+]

[+]*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 119334 Москва, Россия*

[*]*Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, 220030 Минск, Белоруссия*

[×]*Центр квантовой спинтроники физического факультета Норвежского университета науки и технологии, NO-7491, Трондхейм, Норвегия*

Поступила в редакцию 5 марта 2020 г.
После переработки 5 марта 2020 г.
Принята к публикации 5 марта 2020 г.

Работа посвящена моделированию новых квазиодномерных полых наноструктур, подобных сплющенным нанотрубкам. Они могут быть получены путем соединения краев нанолент, вырезанных из бислойного графена с углом Муара $\Theta = 27.8^\circ$. Полученные нанотрубки нехиральны и содержащат цепочки топологических дефектов на замкнутых краях. Приведено детальное описание их структуры, а также показана энергетическая стабильность. С помощью первопринципных методов были определены электронные свойства, а также их изменение при деформациях. Все исследованные нанотрубки являются металлами, за исключением структуры с шириной 14 Å, которая имеет запрещенную зону $E_g = 0.2$ эВ. Показано, что электронные и упругие свойства таких нанотрубок существенно отличаются от свойств образующих их нанолент и одностенных углеродных нанотрубок.

DOI: 10.31857/S0370274X20070085

Введение. Углеродные наноматериалы, такие как нанотрубки (УНТ) и графеновые структуры, представляют огромный интерес для практических приложений в связи с их уникальными свойствами. Одним из перспективных направлений является их применение в электронике. Известно, что УНТ обладают широким спектром электронных свойств – от металлических до полупроводниковых с шириной запрещенной зоны до 2 эВ. Структура нанотрубки описывается индексами n и m, разность которых определяет ее электронные свойства. Если разность индексов $n-m$ кратна трем, то УНТ являются металлами, а при других значениях n- и m-полупроводниками. Углеродные нанотрубки впервые были идентифицированы в 1991 г. [1]. С того времени методы получения значительно усовершенствовались, однако одной из важнейших проблем для практического применения УНТ остается сложность синтеза УНТ определенной геометрии и, следовательно, с определенными свойствами.

В 2013 г. экспериментально были получены нанотрубки из бислойного графена в АА упаковке [2]. Используя просвечивающий электронный микроскоп, была вырезана двуслойная нанолента заданной ширины, края которой при дальнейшем взаимодействии с электронами замыкались, образуя одностенную УНТ. Таким образом были получены нанотрубки диаметром около 1 нм, соединяющие два массива бислойного графена. Бислойный графен может иметь различные типы упаковки слоев: АА, АВ, а также иметь различные углы кристаллографической ориентации – угол Муара Θ. Наиболее стабильной является АВ упаковка, однако уже возможно получать бислои с углом Муара с точностью до 0.1°, но мало отличающиеся по ее энергетической стабильности [3]. При повороте слоев биграфена на угол Θ образуется сверхрешетка, период трансляции которой зависит от угла [4]. Соразмерная сверхрешетка с $\Theta = 27.8^\circ$ (рис. 1a), которая имеет относительно маленькую суперячейку (количество атомов $N = 52$, период $l = 8.9$ Å), наблюдалась экспериментально на поверхности SiC [5]. В настоящее время к муаровым бислоям приковано огромное внимание в связи с тем, что при $\Theta = 1.1^\circ$ была обнаружена сверхпроводимость при температуре 1.7 К [6]. Помимо изменения угла Θ возможны различные модификации бислоя, изменяющие свойства, такие как физические геометрические (механические деформации) и структурные (создание отверстий [7–11]).

[1)]e-mail: victordemin88@gmail.com

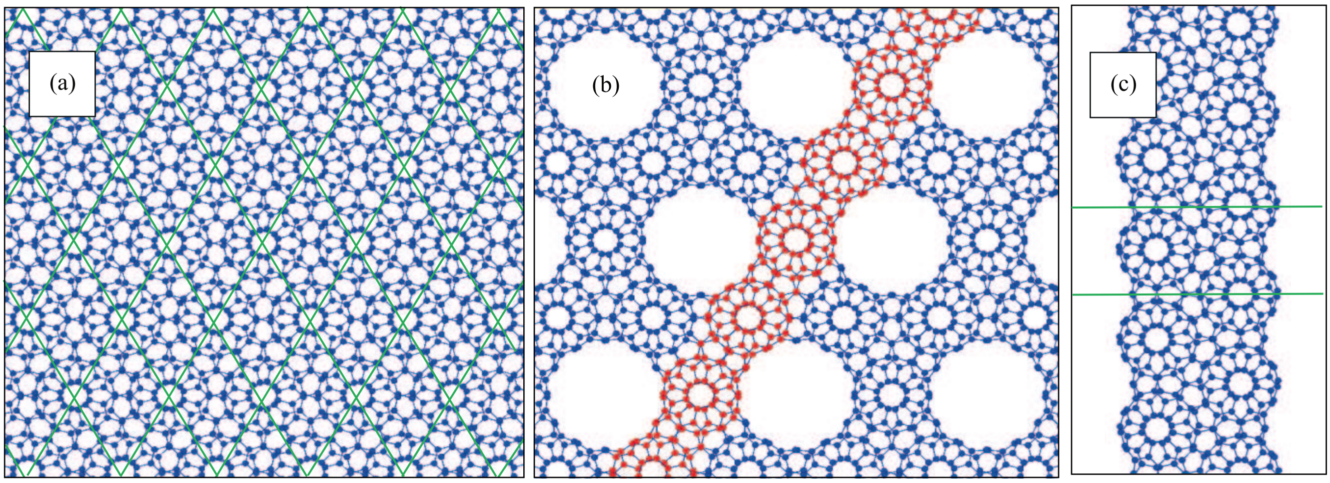

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Бислойный графен с углом Муара $\Theta = 27.8^\circ$ с суперячейкой из 52 атомов углерода. (b) – Наносетка из Y-соединений, содержащая одномерную структуру 1FCNT (выделена красным). (c) – 2FCNT

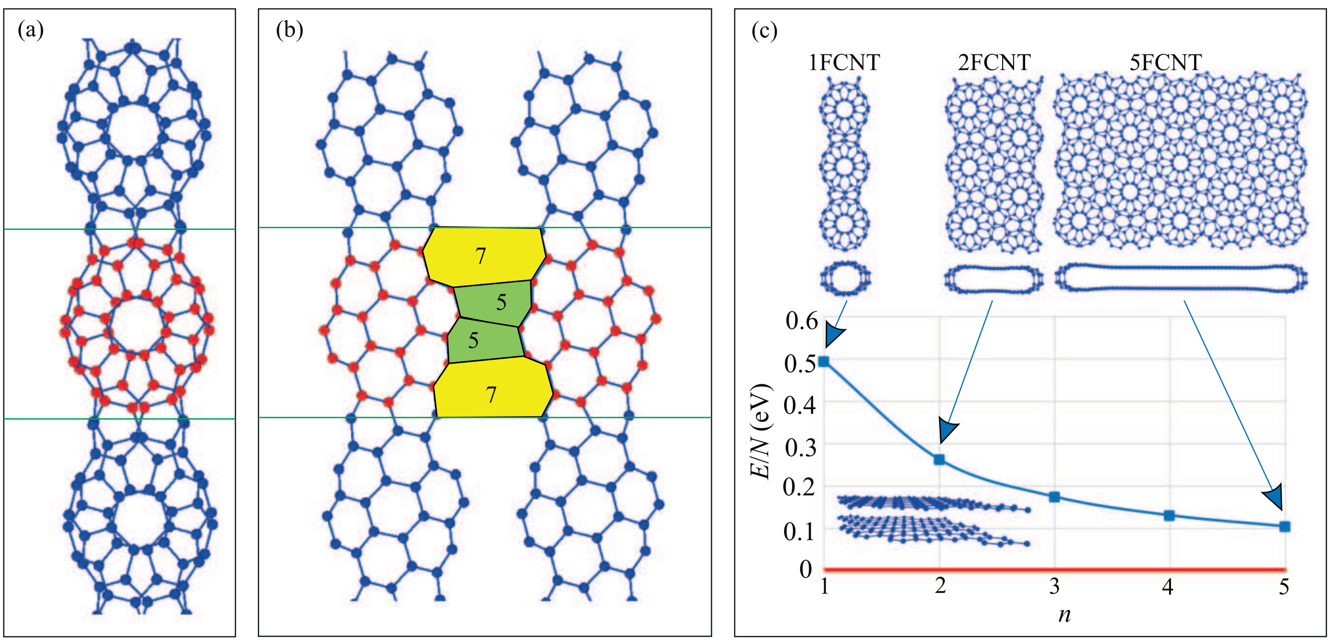

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Модель структуры nFCNT. (b) – Развернутая нанолента, межслоевые связи которой образуют по два пяти- и семиугольных дефекта (7557). Зелеными линиями показана расчетная ячейка. (c) – Зависимость энергии структуры в расчете на атом от ее ширины, энергия бислойного графена с углом $\Theta = 27.8^\circ$ взята за нуль

В данной работе мы рассматриваем структуру и свойства нехиральных нанотрубок нового типа, которые основаны на нанолентах, получаемых из бислойного графена с углом Муара $\Theta = 27.8^\circ$.

Метод расчета. Расчеты проводились с помощью программного пакета SIESTA [12], реализующего метод теории функционала электронной плотности DFT (*Density Functional Theory*) в приближении локальной плотности LDA (*Local Density Approximation*). Для оптимизации геометрии структур зона Бриллюена разбивалась по методу Монкхорст–Пака [13] с плотностью k-точек 0.08 Å^{-1}. Расстояние между периодическими образами квазиодномерных структур составляло не менее 20 Å для исключения взаимодействия между ними. Оптимизация геометрии структур проводилась до минимизации силы, действующей на каждый атом, до 10^{-4} эВ/Å.

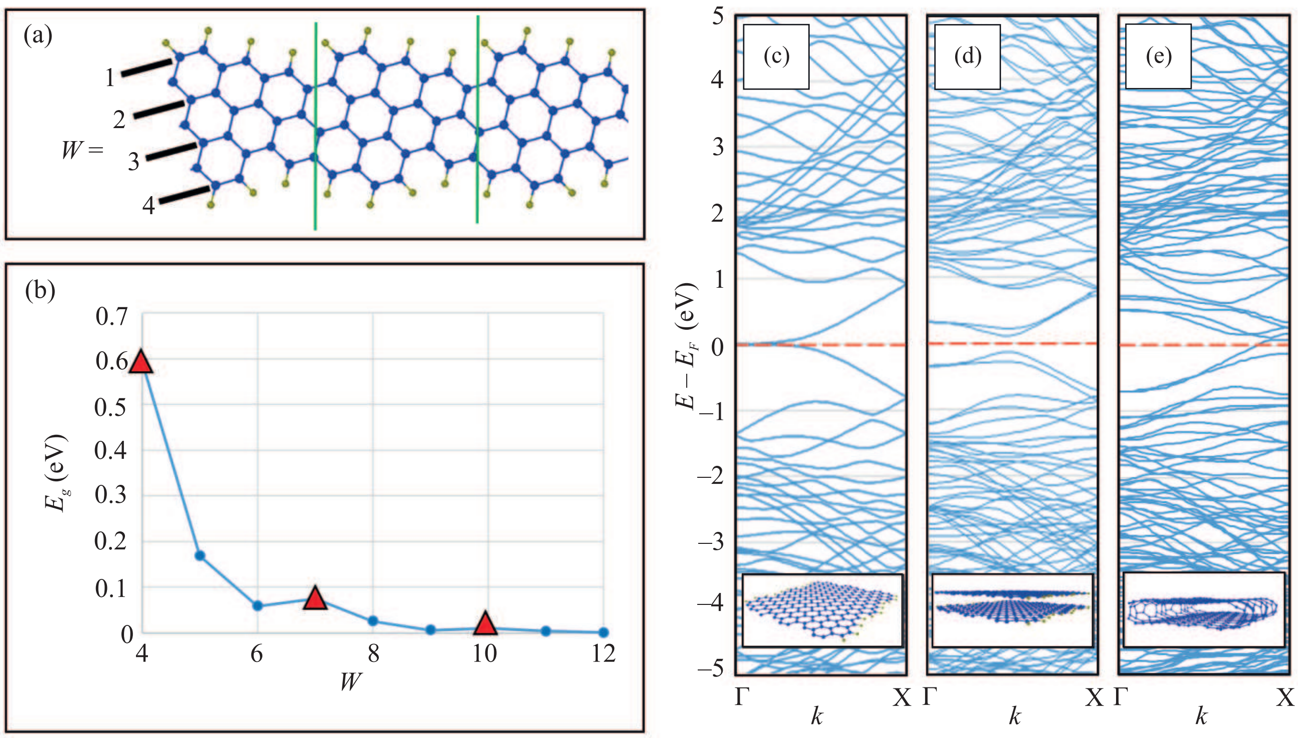

Рис. 3. (Цветной онлайн) Структура 1FCNT состоит из двух нанолент с шириной $w = 4$ (a), зависимость запрещенной зоны однослойных нанолент от ширины w (b), красными треугольниками показаны точки, соответствующие нанолентам, из которых состоят nFCNT; электронные зонные структуры монослойной наноленты с $w = 7$ (c), двуслойной наноленты (d) и нанотрубки 3FCNT (e)

Результаты и обсуждение. Ранее нами были рассмотрены наносетки на основе такого бислоя с углом Муара $\Theta = 27.8°$ [14]. Бислой имеет характерные круглые области, в которых атомы разных слоев находятся практически друг над другом, таким образом, если край биграфена будет проходить по границе области, то возможно соединение слоев, аналогично краям типа “зиг-заг” [15]. Вырезая периодически расположенные круглые отверстия и далее соединяя краевые атомы разных слоев, получаем массив элементов Y-соединений (рис. 1b). Такая наносетка может быть представлена как совокупность пересекающихся квазиодномерных структур с гофрированными краями, подобных сжатым нанотрубкам (наименьшая из возможных выделена красным на рис. 1b). Таким образом, возможно вырезание таких гофрированных нанотрубок разной ширины, которые содержат n возможных структур, к примеру, на рис. 1b показана нанотрубка с $n = 1$, а на рис. 1c нанотрубка с $n = 2$. Обозначим такую нанотрубку nFCNT (FCNT – *flattened carbon nanotube* – сплющенная углеродная нанотрубка). При четных значениях n края нанотрубки не симметричны.

Рассмотрим подробнее наименьшую из структур – трубку 1FCNT (рис. 2a). Она представляет одномерную цепочку из круглых областей, каждая из 48 атомов (выделены красным на рис. 2), соединенных между собой перешейками из четырех атомов. Расчетная ячейка такой структуры содержит $N = 52$ атомов углерода и имеет параметр трансляции $l = 8.8$ Å. nFCNT нанотрубка состоит из двух асимметричных нанолент с краями типа “шеврон”, которые при соединении образуют по два пяти- и семиугольных дефекта (рис. 2b). Увеличение ширины на единицу n добавляет 52 атома к расчетной ячейке. Полученные нанотрубки подобны цепочкам ковалентно-связанных фуллеренов C_{60} или C_{58}, образующих одномерную структуру [16].

Методом DFT была произведена оптимизация структуры набора nFCNT для n от 1 до 5. Нанотрубки с $n \geq 2$ содержат плоский участок, аналогично сплюснутым УНТ с диаметром более 50 Å [17]. Расчет энергий показал, что кривая $E/N(n)$ лежит выше значения энергии для бислойного графена с углом $\Theta = 27.8°$ и стремится к нему с увеличением n (рис. 2c). Поведение зависимости связано с тем,

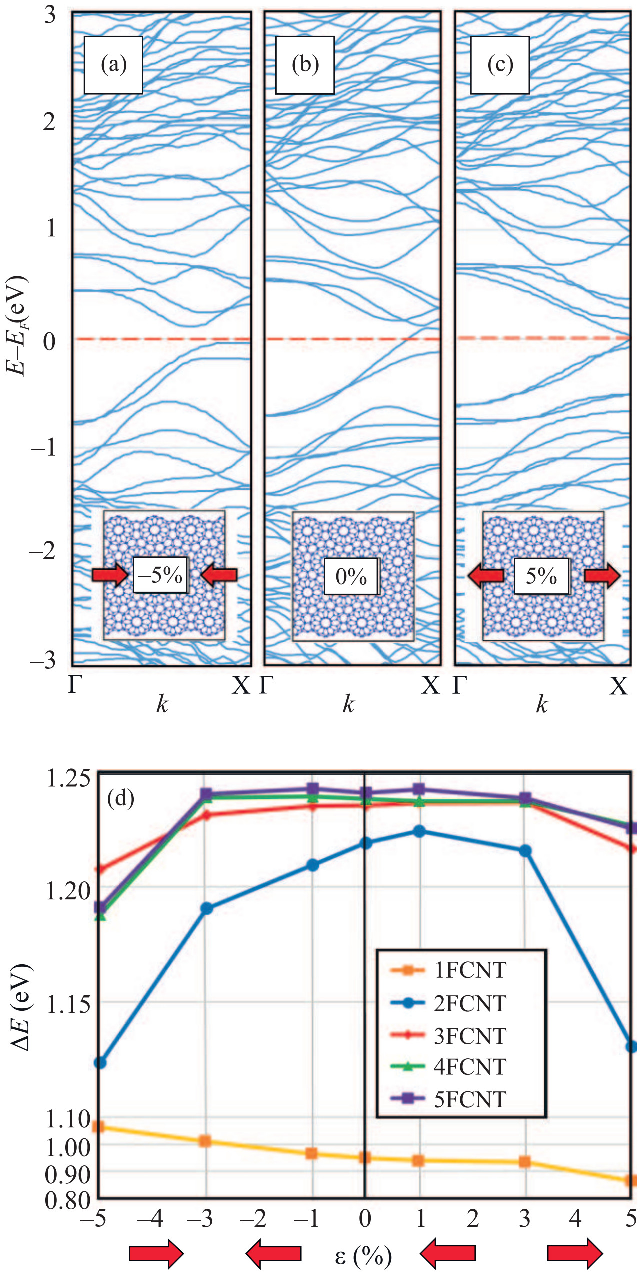

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зонная структура нанотрубки 4FCNT при сжатии 5 % (a), без деформаций (b) и при растяжении 5 % (c) и зависимость разницы ΔE между ближайшими к уровню Ферми энергетическими уровнями валентной зоны и зоной проводимости в Γ точке зоны Бриллюэна от деформаций (d)

что отношение количества атомов плоской части нанотрубки к количеству атомов, образующих пяти- и семиугольные дефекты, увеличивается вместе с n. Однако, несмотря на дефектность, энергия структур nFCNT ниже, чем у нанотрубок аналогичного периметра: к примеру, энергия CNT(3,3) на 0.03 эВ/атом выше, чем энергия 1FCNT.

Нанотрубка nFCNT состоит из связанных нанолент типа "шеврон" (рис. 3a). Подобные наноленты синтезируются путем самосборки молекул на подложке [18]. Они являются полупроводниками при ширине, равной 7.5 Å с $E_g = 0.3$ эВ [19]. Рассмотренные в этой работе наноленты содержат в расчетной ячейке на 2 атома углерода меньше. Ширина таких нанолент характеризуется параметром w, как показано на рис. 3a. Результат расчета зонной структуры методом сильной связи серии нанолент с w от 4 до 12 показан на рис. 3b. При минимальной ширине 7.5 Å также являются полупроводниками с $E_g = 0.59$ эВ. Увеличение ширины приводит к быстрому уменьшению значения запрещенной зоны с незначительными осцилляциями и при значениях $w \geq 11$ величина E_g составляет менее 0.01 эВ. При наложении таких лент друг на друга характер зонной структуры изменяется – открывается щель $E_g \sim 0.1$ эВ (рис. 3d) для всех рассмотренных бислойных лент.

DFT-LDA расчет показал, что соединение краев бислойной наноленты приводит к исчезновению запрещенной зоны в nFCNT структурах. Пример эволюции зонной структуры – монослойная нанолента → бислойная нанолента → nFCNT структура – показан на рис. 3c–e. Таким образом, наличие типа проводимости не зависит от ширины рассмотренных нанолент, в отличие от обычных УНТ. Однако в структуре 2FCNT запрещенная зона равна $E_g = 0.2$ эВ. Мы связываем это с тем, что такая структура уже содержит плоский участок, сравнимый по размерам с полупроводниковыми нанолентами с $w \leq 7$, в отличие от 1FCNT, которая не имеет плоских участков вообще, и от nFCNT ($n \geq 3$), у которых плоский участок не входит в область полупроводниковых нанолент.

Для расчета модулей Юнга Y были проведены расчеты с изменением вектора трансляции от −5 до +5 % относительно значения энергетически выгодного состояния. Модуль рассчитывался по стандартной формуле, используя данные об изменении полной энергии системы в зависимости от деформации [20]. Наличие пяти- и семиугольных дефектов в структурах на краях приводит к тому, что такие нанотрубки менее упруги, чем УНТ с тем же периметром. Наименьшее значение $Y = 0.6$ ТПа соответствует структуре 1FCNT, что составляет 60 % от модулей Юнга, соответствующих по периметру CNT(4,4) и CNT(7,0). Далее модуль Y растет для nFCNT с увеличением индекса n и стремится к значению Y_{graph} графена. Деформации сжатия/растяжения влияют на зонную структуру nFCNT нанотрубок. На рисун-

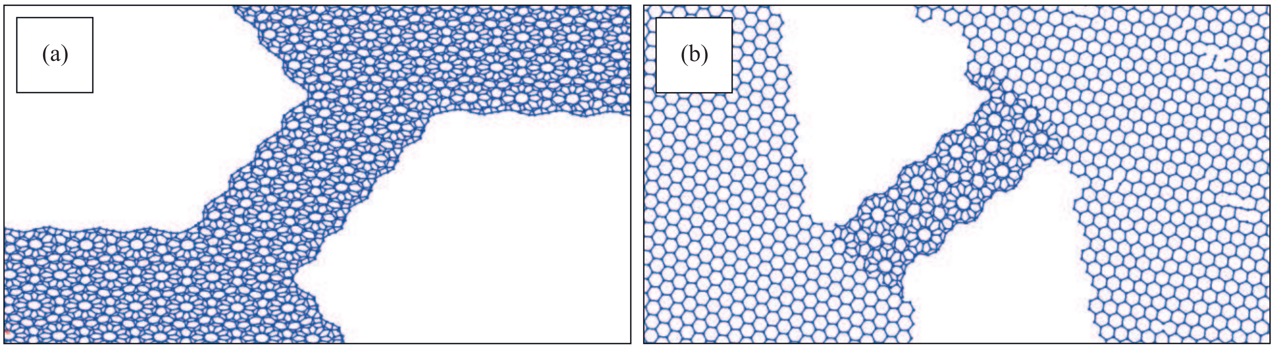

Рис. 5. (Цветной онлайн) (a) – Проводящий канал 3FCNT, соединяющий два массива биграфена с $\Theta = 27.8°$. (b) – 2FCNT, соединяющая два разориентированных монослоя графена

ке 4 приведены зонные структуры трубки 4FCNT при деформациях -5 и $+5\,\%$ в сравнении с зонной структурой недеформированной нанотрубки. При сжатии в $3\,\%$ ветви зонной структуры вблизи уровня Ферми расходятся, образуя запрещенную зону $E_g = 0.13$ эВ. Дальнейшее сжатие до $5\,\%$ увеличивает ее до $E_g = 0.18$ эВ. Растяжение также открывает запрещенную зону величиной менее 0.1 эВ. На рисунке 4d изображена зависимость от деформаций разницы ΔE между ближайшими к уровню Ферми энергетическими уровнями валентной зоны и зоной проводимости в Γ точке зоны Бриллюэна. Видно, что деформации $\varepsilon \leq 3\,\%$ гофрированных нанотрубок с индексами $n \geq 3$ существенно не влияют на величину ΔE – ее изменения лежат в интервале менее 0.01 эВ. Деформации $\varepsilon = 5\,\%$ приводят к сближению уровней в Γ точке до 0.05 эВ. Аналогично поведение ΔE для нанотрубки 2FCNT, однако величина ΔE изменяется сильнее и достигает 0.1 эВ при $\varepsilon = \pm 5\,\%$. ΔE монотонно убывает от $\varepsilon = -5\,\%$ до $\varepsilon = 5\,\%$ для 1FCNT на 0.2 эВ. Устойчивое поведение ветвей спектра при $n \geq 3$ связано с уменьшением влияния дефектных краев на зонную структуру гофрированных нанотрубок nFCNT.

Мы полагаем, что такие структуры могут быть полезны для наноэлектроники в качестве проводящих каналов между двумя массивами бислойного графена (рис. 5a). В зависимости от ширины этого канала изменяются проводящие свойства, аналогично наносвитку из работы [21], где лазером прожигался канал в монослое графена до достижения заданного сопротивления. Также такие нанотрубки можно использовать в качестве переходной области между двумя разориентированными монослоями графена (рис. 5b).

Заключение. Таким образом, в работе был рассмотрен новый класс гофрированных нанотрубок nFCNT, которые могут быть получены из бислойного графена с углом Муара $\Theta = 27.8°$. Подробно описана их структура, показана энергетическая стабильность, рассчитаны модули Юнга, которые по причине наличия дефектов оказались ниже относительно модулей соответствующих по размеру УНТ типов “кресло” и “зиг-заг”. Показано, что при формировании такой нанотрубки путем соединения краев бислойной наноленты происходит существенное изменение ее электронной зонной структуры.

Работа выполнена в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований # 18-32-01009 и частично поддержана Research Council of Norway Center of Excellence funding scheme (project # 262633, “QuSpin”) с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М. В. Ломоносова [22] и межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

1. S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
2. G. Algara-Siller, A. Santana, R. Onions, M. Suyetin, J. Biskupek, E. Bichoutskaia, and U. Kaiser, Carbon **65**, 80 (2013).
3. K. Kim, M. Yankowitz, B. Fallahazad, S. Kang, H. C. P. Movva, S. Huang, S. Larentis, C. M. Corbet, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. K. Banerjee, B. J. LeRoy, and E. Tutuc, Nano Lett. **16**, 5968 (2016).
4. J. M. Campanera, G. Savini, I. Suarez-Martinez, and M. I. Heggie, Phys. Rev. B **75**, 235449 (2007).
5. J. Hass, F. Varchon, J. E. Millan-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).
6. Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, Nature **556**, 43 (2018).
7. Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, and F. Wang, Nature **459**, 820 (2009).

8. L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, and A. A. Artyukh, JETP Lett. **99**, 309 (2014).
9. D. G. Kvashnin, P. Vancsó, L. Yu. Antipina, G. I. Mark, L. P. Biró, P. B. Sorokin, and L. A. Chernozatonskii, Nano Res. **8**, 1250 (2015).
10. L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, and Ph. Lambin, Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 27432 (2016).
11. R. Petersen and T. G. Pedersen, J. Phys.: Condens. Matter **27**, 225502 (2015).
12. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 2745 (2002).
13. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
14. L. A. Chernozatonskii and V. A. Demin, JETP Lett. **107**, 315 (2018).
15. D. Zhan, L. Liu, Y. N. Xu, Z. H. Ni, J. X. Yan, C. Zhao, and Z. X. Shen, Sci. Rep. **1**, 00012 (2011).
16. E. G. Gal'pern, I. V. Stankevich, A. L. Chistyakov, and L. A. Chernozatonskii, Fullerene Science and Technology **6**, 499 (1998).
17. M. He, J. Dong, K. Zhang, F. Ding, H. Jiang, A. Loiseau, J. Lehtonen, and E. I. Kauppinen, ACS Nano **8**, 9657 (2014).
18. F. Schulz, P. H. Jacobse, F. F. Canova, J. van der Lit, D. Z. Gao, A. van den Hoogenband, P. Han, R. J. M. Klein Gebbink, M.-E. Moret, P. M. Joensuu, I. Swart, and P. Liljeroth, J. Phys. Chem. C **121**, 2896 (2017).
19. V. A. Saroka, H. Abdelsalam, V. A. Demin, D. Grassano, S. A. Kuten, A. L. Pushkarchuk, and O. Pulci, Semiconductors **52**, 1890 (2018).
20. A. A. Artyukh and L. A. Chernozatonskii, JETP Lett. **109**, 472 (2019).
21. I. Silvestre, A. W. Barnard, S. P. Roberts, P. L. McEuen, and R. G. Lacerda, Appl. Phys. Lett. **106**, 153105 (2015).
22. Вл. В. Воеводин, С. А. Жуматий, С. И. Соболев, А. С. Антонов, П. А. Брызгалов, Д. А. Никитенко, К. С. Стефанов, Вад. В. Воеводин, Открытые системы **7**, 36 (2012) [Vl. 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)]; https://www.osp.ru/os/2012/07/13017641/.