Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 5, с. 319 – 324 

# Транспортные свойства перфорированных бислойных графеновых нанолент – исследование методом динамики волнового пакета

*В. А. Демин[+], Д. Г. Квашнин[+], П. Ванчо[*], Г. Марк[*], Л. А. Чернозатонский[+×1)]*

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

[*]*Институт технической физики и материаловедения, H-1525 Будапешт, Венгрия*

[×]*Школа химии и технологии полимерных материалов, Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, 117997 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 30 июня 2020 г.
После переработки 7 августа 2020 г.
Принята к публикации 7 августа 2020 г.

В работе проведено исследование проводящих свойств перфорированных двухслойных графеновых нанолент методом динамики волнового пакета. С помощью теоретической модели проведена оценка транспортных свойств примеров такой наноструктуры в зависимости от способа их присоединения к электроду. Определено влияние нанопоры на прохождение волнового пакета через двухслойные наноленты при их двух разных конфигурациях. Данные исследования могут стать первой предпосылкой для потенциального применения таких объектов в качестве элементов электронных и оптоэлектронных схем.

DOI: 10.31857/S1234567820170085

**Введение.** Графеновые наноленты (ГНЛ) – одномерные полосы из графена, оптические, электронные и магнитные свойства которых определяются их шириной и структурой краев. ГНЛ с краями типа "зиг-заг" являются металлами [1], а наноленты с краями типа "кресло" – полупроводники, величина запрещенной зоны которых зависит от их ширины [2]. Также возможно управление электронными свойствами графеновых нанолент путем деформации [3] или адсорбции атомов на их поверхность [4]. Зависимость запрещенной зоны ГНЛ от их структуры делает их идеальными для применения в качестве соединительных элементов. Благодаря этому устройства на основе ГНЛ способны стать эффективным заменителем кремниевых аналогов в наноустройствах нового поколения. В настоящее время активно исследуются возможности применения ГНЛ в качестве различных элементов электроники [5]. Современные технологии уже позволяют синтезировать ГНЛ шириной от нескольких десятых нанометра различными способами, такими как электронная литография, разрезание нанотрубок, самосборка молекул и др. [6].

Помимо монослойных структур, особый интерес представляют наносистемы на основе двухслойного графена, в котором закон дисперсии носителей зарядов имеет квадратичный вид, в отличие от однослойного графена [7]. Стоит отметить, что электронными свойствами двухслойного графена можно легко управлять, например, посредством приложения внешнего электрического поля [8, 9] или молекулярной адсорбции [10, 11].

Перспективным направлением для возможности управления электронными свойствами наноструктур на основе графена является создание пор нанометрового размера [12]. В отличие от пор в монослойном графене, нанопоры в двухслойном графене являются замкнутыми, что приводит к специфичности их электронных свойств, а также к их химической стабильности в присутствии только топологических дефектов на границе нанопоры [13–15]. Более того, ранее было предсказано, что соединение краев в нанопоре двухслойного графена является спонтанным процессом [14]. Образование структур такого рода было недавно подтверждено экспериментально [16, 17]. Также в работе [18] был показан переход полуметалл–полупроводник на примере трехслойных графеновых систем с порами. Все это делает пористые многослойные графеновые структуры чрезвычайно интересным объектом для изучения особенностей их свойств с перспективой применения в наноэлектронике будущего.

Подобно двухслойному графену с периодически расположенными нанопорами, двухслойные или бислойные ГНЛ с нанопорами также представляют особый интерес научного сообщества, как новый класс квазиодномерных углеродных материалов. Как и в

1) e-mail: chernol-43@mail.ru

случае однослойных ГНЛ, носители заряда в бислойных ГНЛ также ограничены в двух пространственных направлениях. Электронными свойствами таких структур также можно управлять посредством изменения их ширины [19, 20]. Кроме того, было показано, что электронные и транспортные свойства бислойных ГНЛ сильно зависят от приложенной разности потенциалов между слоями [19–21], что было также продемонстрировано экспериментально [22]. Таким образом, наличие нанопор в бислойных ГНЛ может значительно сказываться на их физико-химических свойствах, что требует тщательного фундаментального изучения.

В данной работе проведено исследование проводящих свойств бислойных графеновых нанолент с нанопорами путем моделирования процесса распространения электронного волнового пакета через нее.

**Методы исследования.** Метод динамики волнового пакета (ВП) представляет собой компьютерное моделирование распространения ВП через локализованный потенциал [23]. Распространение ВП в зависимости от времени рассчитывается путем решения нестационарного уравнения Шредингера. Результат вычисления динамики ВП дает детальную информацию о процессе распространения ВП с течением времени.

Модельная система состоит из электрода – источника ВП, локализованного потенциала, который задает рассматриваемую структуру, и абсорбирующего потенциала. Металлический электрод описывается как электронный газ с энергией Ферми $E_F = 5$ эВ и работой выхода $W = 4.81$ эВ. Начальная кинетическая энергия ВП равна $E_k = 5$ эВ. Псевдопотенциал связан с каждым $sp^2$-атомом углерода и имеет вид $V(r) = \sum A_i \exp(-a_i r^2)$, значения коэффициентов $A_1$, $A_2$ и $A_3$ равны 10.607, 29.711 и 98.911 эВ, параметров $a_1$, $a_2$ и $a_3$ – 0.12126, 1.9148 и 0.60078 $r_{\mathrm{Bohr}}^{-2}$ соответственно [24]. Данный псевдопотенциал был разработан для графена и графита, однако он может успешно применяться и для дефектных $sp^2$ гибридизованных структур [25–28]. После выхода из электрода ВП проходит через полученный локализованный потенциал и далее исчезает на абсорбирующем потенциале, не отражаясь. Решением нестационарного уравнения Шредингера является набор волновых функций $\psi(r,t)$. Далее проводится преобразование Фурье $\psi(r,t) \to \psi(r,E)$ для разделения энергий ВП. Полученная функция $\psi(r,E)$ не имеет зависимости от времени, таким образом мы можем увидеть картину распространения составляющей ВП с определенной энергией. Ранее данная методика применялась для изучения особенности электронного транспорта через углеродные нанотрубки [29], границы зерен графена [30], а также биграфеновые наносетки [14].

Атомная структура бислойной ГНЛ была рассчитана с помощью метода молекулярной динамики, реализованного в программном пакете LAMMPS [31] с использованием эмпирического потенциала AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order) [32]. Оптимизация геометрии проводилась до тех пор, пока силы, действующие на каждый атом, не становились менее $10^{-4}$ эВ/Å.

**Результаты и их обсуждение.** В качестве модельной системы была выбрана бислойная графеновая нанолента типа “кресло” 45AGNR шириной 55 Å с гексагональной нанопорой диаметром 15.5 Å, края которой соединены между собой ковалентно (рис. 1). Наличие нанопоры влияет на величину межслоевого расстояния, которое после проведения оптимизации стало равным 5.2 Å. Для исследования влияния нанопоры на проводящие свойства бислойной ГНЛ мы рассмотрели два случая подключения электрода к ленте: (i) электрод присоединен сразу к двум слоям ленты (рис. 1b) и (ii) только к верхнему слою двухслойной ГНЛ (рис. 1c). Электрод расположен на расстоянии $L = 23$ Å от центра нанопоры. Транспортные характеристики измерялись до достижения ВП нанопоры и после ее прохождения. Сечения находились на расстояниях 4.35 Å до и после поры.

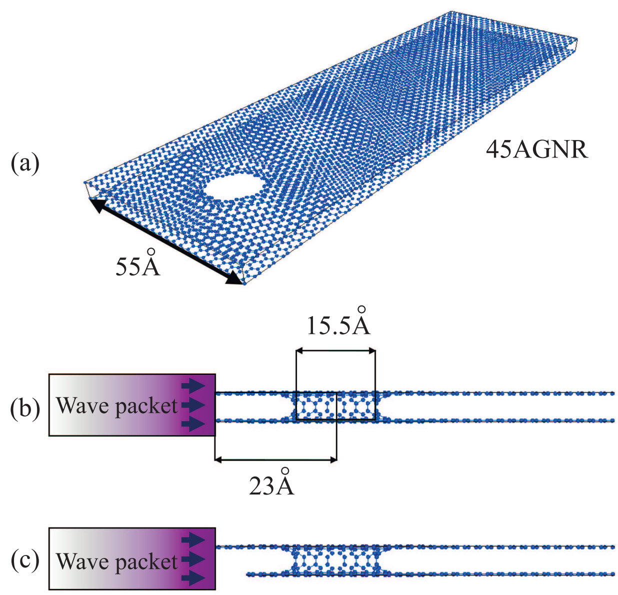


Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Общий вид бислойной наноленты 45AGNR с отверстием диаметром 15.5 Å. (b), (c) – Схемы подключения к электроду, через который ВП попадает в наноленту

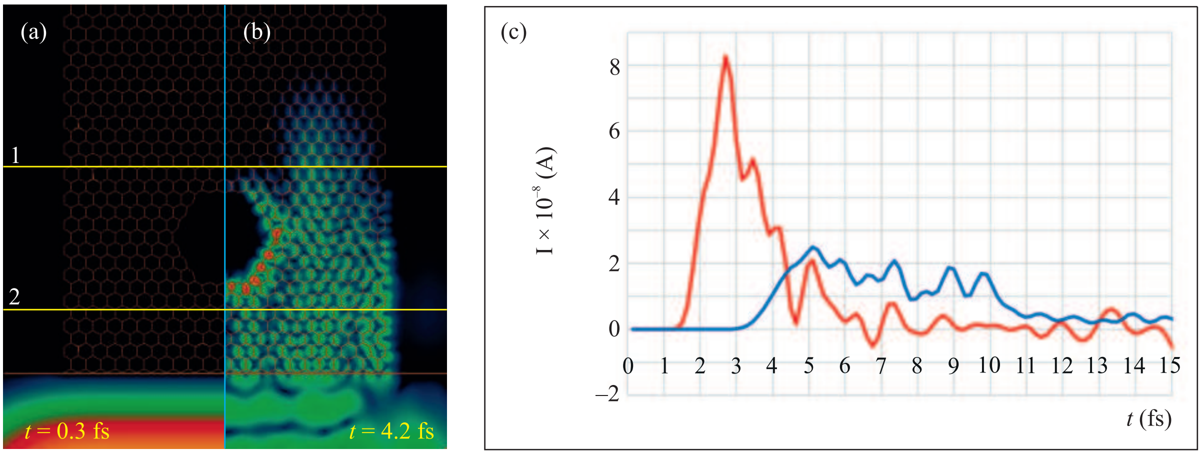


Рис. 2. (Цветной онлайн) Плотность вероятности ВП в моменты времени $t = 0.3$ (a) и $t = 4.2$ фс (b) и зависимости величины тока через секущие плоскости 1 ((c), красная линия) и 2 ((c), синяя линия) от времени

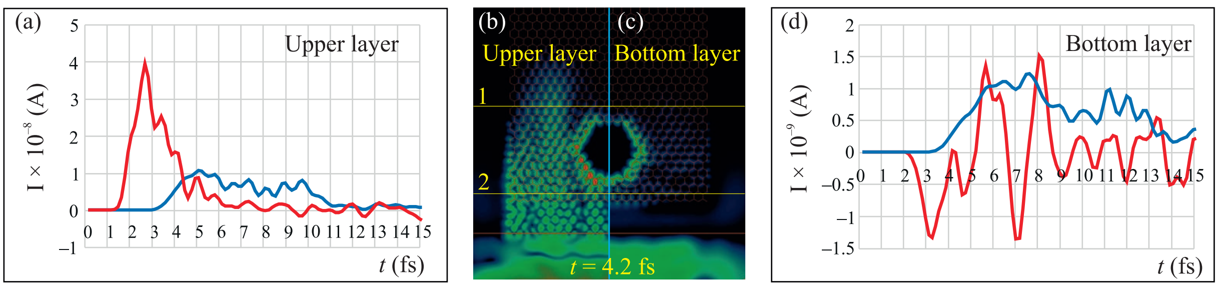


Рис. 3. (Цветной онлайн) Временные зависимости величины тока, проходящего по верхнему присоединенному к электроду слою бислойной наноленты (a) и по нижнему (d) через секущие плоскости 1 (красные линии) и 2 (синие линии). Плотности вероятности волнового пакета в момент времени $t = 4.2$ фс на верхнем слое, присоединенном к электроду (b) и на нижнем, свободном (c)

Сначала рассмотрим случай (i), когда электрод соединен с обоими слоями бислойной ГНЛ. Для получения картины распределения электронных волновых функций после прохождения ВП численно было получено решение нестационарного уравнения Шредингера, в результате чего были найдены наборы волновых функций $\psi(r,t)$, квадраты которых в моменты времени $t = 0.3$ и $t = 4.2$ фс показаны на рис. 2a и b соответственно. В момент времени $t = 0.3$ фс ВП находится в электроде (рис. 2a), далее пакет распространяется по ленте и через 1.5 фс достигает сечения 1, находящегося перед нанопорой, после происходит взаимодействие ВП с порой, в результате чего часть ВП локализуется на искривленных областях нанопоры (яркие красные области на рис. 2b). В момент времени $t = 3$ фс ВП достигает сечения 2. С каждого из указанных сечений были сняты зависимости тока, прошедшего через них, от времени (рис. 2c). Поскольку ГНЛ является двуслойной с упаковкой слоев AA и электрод соединен с обоими слоями, то ВП распространяется по слоям одинаково и дает одинаковый вклад в ток, проходящий через сечения. Из временных зависимостей (рис. 2c, d) видно, что амплитуда тока значительно падает после прохождения нанопоры в связи с тем, что ВП взаимодействует с отверстием, что приводит к существенному обратному току.

Далее рассмотрим второй случай, в котором электрод присоединен только к верхнему слою бислойной ГНЛ (рис. 1c). В этом случае наблюдается другая картина распространения ВП (рис. 3b, c). На рисунке 3 представлены плотности вероятности ВП на верхнем (b) и нижнем (c) слоях, а также временные зависимости тока, полученные с первого и второго сечений (a), (d). Получено, что ВП проходит по верхнему слою и разделяется при прохождении нанопоры: часть распространяется дальше по верхнему слою, другая часть проходит через межслоевые связи в поре и перетекает во второй слой. Из временных зависимостей тока следует, что поведение ВП в слое,

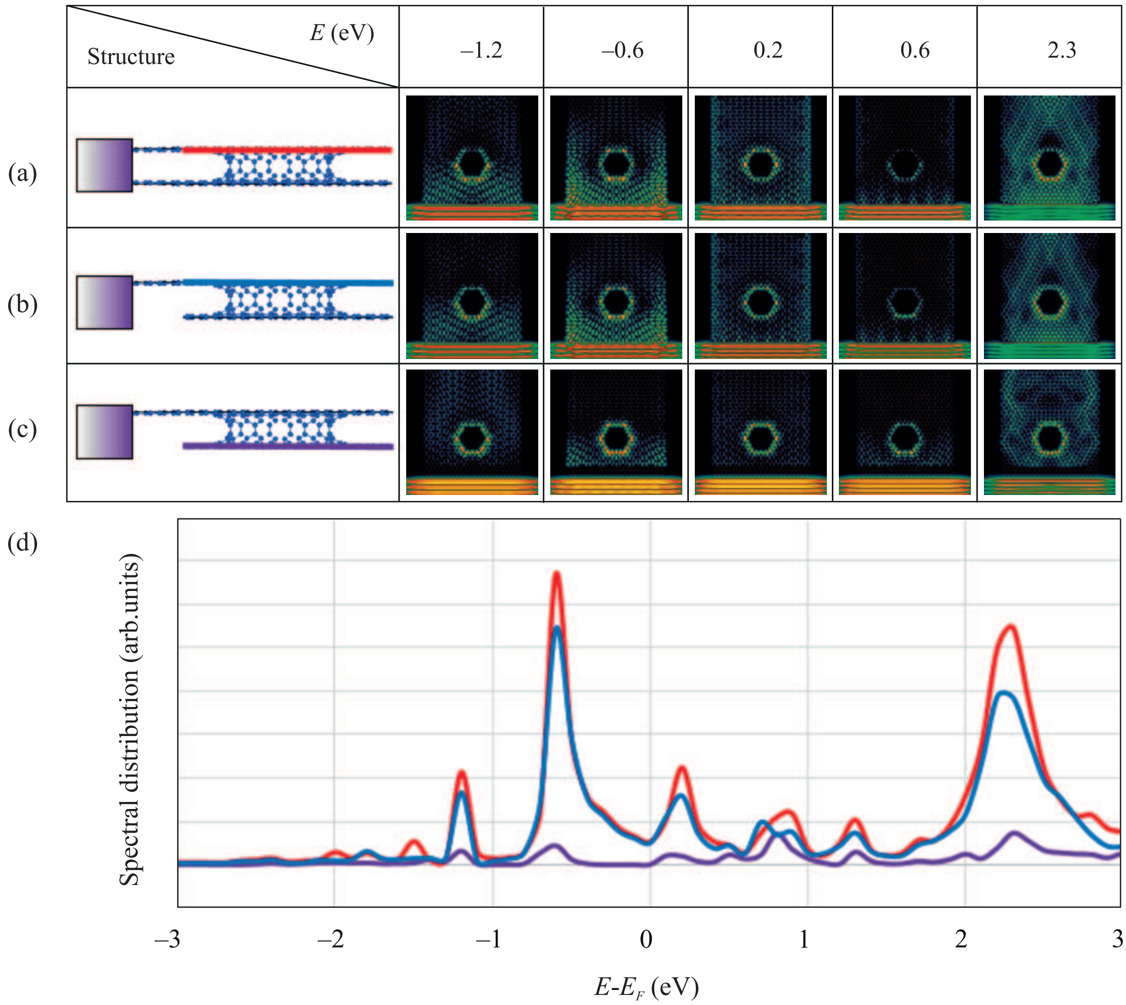


Рис. 4. (Цветной онлайн) (a)–(c) – Плотности вероятности ВП, соответствующие некоторым пикам и максимумам спектрального распределения (d). Плотности вероятности ВП показаны для одного слоя: (a) – в случае присоединения к электроду обоими слоями; (b) и (c) – в случае присоединения одним слоем для присоединенного и неприсоединенного слоев соответственно

присоединенном к электроду, аналогично поведению ВП на рис. 2c. Второй слой можно рассмотреть как отдельную систему, в которую ВП поступает через атомы на границе нанопоры. ВП распространяется во все стороны. Синяя кривая на рис. 3d показывает, что часть пакета распространяется вдоль наноленты от электрода. Также часть ВП проходит в сторону электрода, что показывают отрицательные значения тока через первое сечение (красная линия на рис. 3d). Зависимость тока через первое сечение осциллирует, что связано с процессами отражения от свободного конца ленты, неприсоединенного к электроду, а также от самой нанопоры. Осцилляции зависят от формы свободного конца ленты, а также от его удаленности от нанопоры. Отметим, что токи, идущие по второму слою, отличаются по амплитуде на порядок от токов, идущих через присоединенный слой (рис. 3d). Таким образом, после прохождения ВП через нанопору, одна его часть проходит далее по присоединенной ленте, другая – локализуется на границе поры и переходит на неприсоединенный к электроду слой. Значительная часть интенсивности при этом теряется.

Для более детального анализа процесса распространения ВП через двухслойную ГНЛ с нанопорой было проведено преобразование Фурье $\psi(r,t) \rightarrow \rightarrow \psi(r,E)$ для разделения ВП по энергиям, что позволяет построить независимое от времени спектральное распределение ВП. На рисунке 4 представлены такие спектральные распределения ВП для случаев присоединения электрода сразу к обоим слоям и только к верхнему слою. Спектральные распределения показывают, что двухслойная 45AGNR с нанопорой является металлической. Важно отметить, что наличие нанопоры не приводит к изменению характера проводимости, так как такая же двухслойная ГНЛ с идеальной структурой также проявляет металлические свойства. На рисунке 4 показаны распределения плотности вероятности для заданных значений энергий ВП, на основе которых можно определить энергии локализованных и делокализованных электронных состояний. ВП ведет себя примерно одинаково в слоях, присоединенных к электроду. Однако в неприсоединенный к электроду слой проходят составляющие пакета не со всеми энергиями. Анализ пиков спектрального распределения показывает, что при энергиях $E = -1.2$ и $-0.6$ эВ ВП не проходит дальше нанопоры и его большая часть локализуется на искаженных связях на границах нанопоры. При более высоких энергиях $E = 0.2$ и $2.3$ эВ ВП проникает через края нанопоры во второй слой и распространяется далее по ленте. Таким образом показано, что изменением электрического потенциала на электродах можно регулировать прохождение, задержку или отражение ВП, а значит и подаваемого на устройства (рис. 1b, c) электрического импульса различной энергии. Это явление может быть использовано в наноэлектронных импульсных устройствах.

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что нанопоры в двухслойных структурах играют важнейшую роль в формировании металлической проводимости и дополнительных стационарных уровней, локализованных непосредственно в области соединения слоев в нанопоре, что сказывается на различном характере прохождения электрических импульсов через перфорированную бислойную ГНЛ.

**Выводы.** В данной работе были изучены проводящие свойства новых квазиодномерных материалов на основе двухслойных ГНЛ с нанопорами. С помощью метода динамики ВП показана металлическая проводимость бислойной ГНЛ с нанопорой. Наличие нанопоры приводит к образованию локализованных электронных состояний на ее границе. Кроме того, показано, что важным параметром является тип присоединения наноленты к электроду. Соединение только с одним слоем приводит к существенному изменению транспортных характеристик – нанопора в такой системе играет роль разделителя сигнала. Зависимости тока от времени, снимаемые после прохождения нанопоры, для каждого слоя существенно различны. На них влияет как размер и форма отверстия, так и геометрия неприсоединенного к электроду конца наноленты. Это приводит к возможности регулированного прохождения электрических импульсов через рассмотренные наноструктуры и является важным для их потенциального применения в наноэлектронике.

Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект #17-51-150006 НЦНИ_а), а также при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект #01201253304). Расчеты выполнены с использованием ресурсов вычислительного кластера межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

1. Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, Nature **444**, 347 (2006).
2. Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **97**, 216803 (2006).
3. A. V. Zhukov, R. Bouffanais, N. N. Konobeeva, and M. B. Belonenko, JETP Lett. **97**, 400 (2013).
4. L. A. Chernozatonskii, A. A. Artyukh, and D. G. Kvashnin, JETP Lett. **95**, 266 (2012).
5. J. M. Marmolejo-Tejada and J. Velasco-Medina, Microelectronics Journal **48**, 18 (2016).
6. A. Celis, M. N. Nair, A. Taleb-Ibrahimi, E. H. Conrad, C. Berger, W. A. de Heer, and A. Tejeda, J. Phys. D: Appl. Phys. **49**, 143001 (2016).
7. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
8. 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).
9. Z. Z. Alisultanov, JETP Lett. **103**, 598 (2016).
10. T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, Science **313**, 951 (2006).
11. W. Zhang, C.-T. Lin, K.-K. Liu, T. Tite, C.-Y. Su, C.-H. Chang, Y.-H. Lee, C.-W. Chu, K.-H. Wei, J.-L. Kuo, and L.-J. Li, ACS Nano **5**, 7517 (2011).
12. W. Oswald and Z. Wu, Phys. Rev. B **85**, 115431(5) (2012).
13. L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, and A. A. Artyukh, JETP Lett. **99**, 309 (2014).
14. 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).
15. L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, and Ph. Lambin, Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 27432 (2016).
16. 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).
17. N. A. Nebogatikova, I. V. Antonova, S. V. Erohin, D. G. Kvashnin, A. Olejniczak, V. A. Volodin, A. V. Skuratov, A. V. Krasheninnikov, P. B. Sorokin, and L. A. Chernozatonskii, Nanoscale **10**, 14499 (2018).

18. L. A. Chernozatonskii, L. Yu. Antipina, and D. G. Kvashnin, JETP Lett. **111**, 235 (2020).
19. B. Sahu, H. Min, A. H. MacDonald, and S. K. Banerjee, Phys. Rev. B **78**, 045404 (2008).
20. T.-T. Vu, T.-K.-Q. Nguyen, A.-H. Huynh, T.-K.-L. Phan, and V.-T. Tran, Superlattices and Microstructures **102**, 451 (2017).
21. J. W. Gonzalez, H. Santos, E. Prada, L. Brey, and L. Chico, Phys. Rev. B **83**, 205402 (2011).
22. W. J. Yu and X. Duan, Sci. Rep. **3**, 1248 (2013).
23. G. I. Márk, ArXiv:2004.10046 [Physics, Physics:Quant-Ph] (2020).
24. A. Mayer, Carbon **42**, 2057 (2004).
25. G. I. Márk, P. Vancsó, L. P. Biró, D. G. Kvashnin, L. A. Chernozatonskii, A. Chaves, K. Yu. Rakhimov, and P. Lambin, in *Fundamental and Applied Nano-Electromagnetics*, ed. by A. Maffucci and S. A. Maksimenko, Springer Netherlands, Dordrecht (2016), p. 89.
26. G. I. Márk, P. Vancsó, P. Lambin, C. Hwang, and L. P. Biro, J. Nanophoton. **6**, 061718 (2012).
27. P. Vancsó, G. I. Márk, P. Lambin, A. Mayer, Y.-S. Kim, C. Hwang, and L. P. Biró, Carbon **64**, 101 (2013).
28. P. Vancsó, G. I. Márk, P. Lambin, A. Mayer, C. Hwang, and L. P. Biró, Applied Surface Science **291**, 58 (2014).
29. G. I. Mark, L. P. Biro, and J. Gyulai, Phys. Rev. B **58**, 12645 (1998).
30. G. I. Márk, P. Vancsó, C. Hwang, P. Lambin, and L. P. Biró, Phys. Rev. B **85**, (2012).
31. S. Plimpton, J. Comput. Phys. **117**, 1 (1995).
32. S. J. Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison, J. Chem. Phys. **112**, 6472 (2000).