

# Механизм перехода от полуметаллического к полупроводниковому поведению в графеновой пленке при образовании многосвязанной структуры

Л. А. Чернозатонский<sup>+\*1)</sup>, Л. Ю. Антипина<sup>×+</sup>, Д. Г. Квашнин<sup>×+</sup>

<sup>+</sup>Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 119334 Москва, Россия

<sup>\*</sup>Школа химии и технологии полимерных материалов, Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, 117997 Москва, Россия

<sup>×</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, 119049 Москва, Россия

Поступила в редакцию 9 января 2020 г.

После переработки 10 января 2020 г.

Принята к публикации 10 января 2020 г.

Недавно было обнаружено, что в пленках из одно-пятислойных графеновых чешуек после облучения электронами или заряженными ионами могут образовываться “замкнутые” нанопоры с соединенными краями в соседних слоях. В последнем случае обнаруживалось существенное изменение проводящих свойств таких модифицированных пленок от полуметаллического до полупроводникового поведения, однако полного понимания механизма этой трансформации не было выяснено. Мы предлагаем механизм такого поведения, основанный на образовании топологически связанных нескольких графеновых слоев “замкнутыми” близко расположенными нанопорами, когда сильное искривление графеновых слоев нарушает полуметаллический характер спектра этой системы.

DOI: 10.31857/S0370274X20040086

Известно, что помимо двухслойных графеновых наноструктур с “замкнутыми” нанопорами, возникающими в ходе облучения электронами [1–3] или заряженными ионами [4], при определенных условиях синтеза получают трехмерные структуры из топологически связанных графеновых областей с топологическими дефектами (гептагонами и октагонами в плоской решетке углеродных гексагонов) [5]. Такие дефекты, расположенные на переходной области между соседними слоями графена в “замкнутых” отверстиях в квази-двумерной биграфеновой структуре, приводят к существенному изменению электронного спектра биграфена [6–9]. Недавно [4] в пленке, состоящей из чешуек графеновых листов, при облучении высокоэнергетическими ионами Хе<sup>+</sup> наблюдался переход из полуметаллического состояния, характерного для плоских графенов [10], в полупроводниковое при образовании в чешуйках наноразмерных пор. Было дано качественное объяснение такого эффекта, основанное на теоретических моделях двухслойных структур с “замкнутыми” отверстиями [6–9]. Однако данный эффект не был рассмотрен в более близкой к реальной ситуации модели многослойного графена. В данном сообщении рассматриваются модели многослойной графеновой пленки с различ-

ным расположением “замкнутых” нанопор в ее слоях, и на основе *ab initio* расчетов методом теории функционала электронной плотности (DFT, *density functional theory*) выясняется причина появления перехода полуметалл-полупроводник в пленке с определенной геометрией такой многосвязанной графеновой системы, а именно, с появлением искривленных графеновых областей при высокой плотности нанопор с диаметром около 1 нм, при близком их расположении как при экспериментальных условиях облучения [4].

Для наиболее простого (с точки зрения вычислительных затрат времени DFT расчета многоатомной системы) были выбраны трехслойные графеновые конфигурации, в каждой из которых были изучены электронные свойства путем расчета зонной структуры и плотности электронных состояний (DOS, *density of states*). На рисунках 1–3 показаны результаты исследования структур с различными по размеру и распределению нанопорами в моноклинной элементарной ячейке (ЭЯ с параметрами  $a \approx b \approx 4$  нм и числом С-атомов  $N \approx 600$ ), для того, чтобы оценить влияние изменения их количества и формы на изменение электронных свойств.

Рассмотренные трехслойные системы имели четыре поры диаметра 1.2 нм с соединением между 1 и 2 слоями графена, которые могли быть образова-

<sup>1)</sup>e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

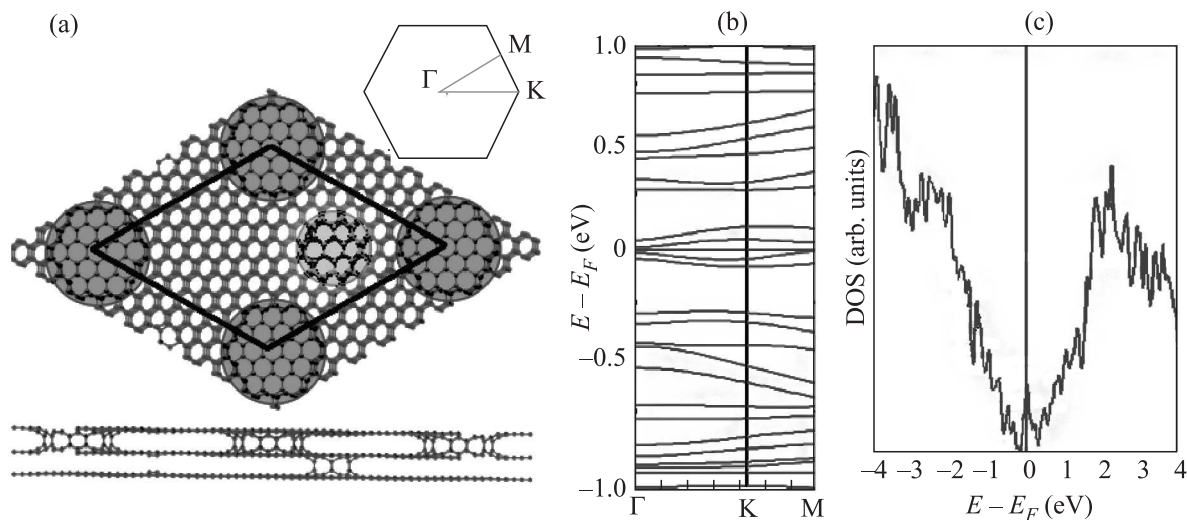


Рис. 1. (Цветной онлайн) Атомная – вид сверху и сбоку по линии разреза – (а), электронная (b) и DOS (c) структуры системы I. Элементарная ячейка системы обозначена черными линиями на (а), красная линия на (b) – уровень Ферми  $E_F$ ; первая зона Бриллюэна показана на вставке. Зеленым кругом обозначена “замкнутая” пора “1–2” между первым и вторым слоем, желтым – пора “2–3”, замыкающая второй и третий слой

ны, например, при небольших энергиях ионного потока, тогда как соединение второго и третьего слоев в трех различных случаях осуществляется через различные поры. Покажем, что увеличение количества и размера межслойных нанопор, образовавшихся, например, при потоках ионов больших энергий [4], приводит к значительному изменению электронных свойств трехслойной системы. Поэтому данный эффект может быть обобщен на модифицированные пленки из графеновых чешуек из большего числа слоев с нанопорами.

Методика расчета энергетической стабильности графеновой структуры и ее электронных характеристик основывалась на использовании программного пакета SIESTA [11] с помощью теории функционала электронной плотности (DFT) в приближении локальной электронной плотности (LDA, *local density approximation*). Энергия обрезания базиса атомных орбиталей была выбрана равной 175 Ry (Ридбергов). Для обеспечения достаточной точности был выбран набор  $k$ -точек  $50 \times 50 \times 1$  в двумерной зоне Бриллюэна исследуемой сверхячейки согласно схеме Монхроста–Пака [12]. Все расчеты осуществлялись с периодическими граничными условиями.

**I.** В случае трехслойной системы I (рис. 1) с одной “замкнутой” между 1 и 2 слоем “1–2” порой меньше 1 нм диаметра (0.7 нм) в рассмотренной элементарной ячейке ( $N = 588$ ) электронный спектр и DOS (с V-образной усредненной зависимостью от энергии вблизи уровня Ферми – рис. 1c) характерны для полуметалла.

На плотности электронных состояний (рис. 1) виден сильный пик на энергии Ферми  $E_F$ , что указывает на образование локализованных состояний на границах столь малых “1–2” нанопор. Аналогичные эффекты теоретически предсказывались для графена с вакансией [10] и в биграфенах с самыми маленькими “замкнутыми” нанопорами [6–8]. Судя по спектру, где  $E_F$  проходит через точку Дирака (рис. 1b), именно верхний слой дает вклад в полуметаллический характер электронных свойств.

**II.** В графеновой структуре II с двумя “1–2” порами малого (0.7 нм) диаметра в выбранной элементарной ячейке (рис. 2a) с числом атомов  $N = 576$  в электронном спектре  $\mathbf{E}(\mathbf{k})$  наблюдается большее число минизон (рис. 2b), чем в предыдущем случае, что связано со снятием вырождения уровней из-за увеличения неэквивалентных позиций атомов в несколько искривленных графеновых нанофрагментах между отверстиями (рис. 2a). Оно вызвано также увеличением доли краевых атомов на переходах графеновой сетки из первого во второй слой в двух “1–2” порах. Однако полуметаллический характер этой системы остается прежним (точка Дирака смещается в область  $\Gamma$ -K спектра из-за появления дополнительных переходов между “замкнутыми” отверстиями “1–2” и “2–3”, что напоминает такое смещение в металлических углеродных нанотрубках [13]).

Вблизи уровня Ферми наблюдаются два пика DOS, что отвечает большей локализации электронов вокруг разнесенных “1–2” нанопор, и много острых пиков по диапазону энергий от  $-4$  до  $4$  эВ (анало-

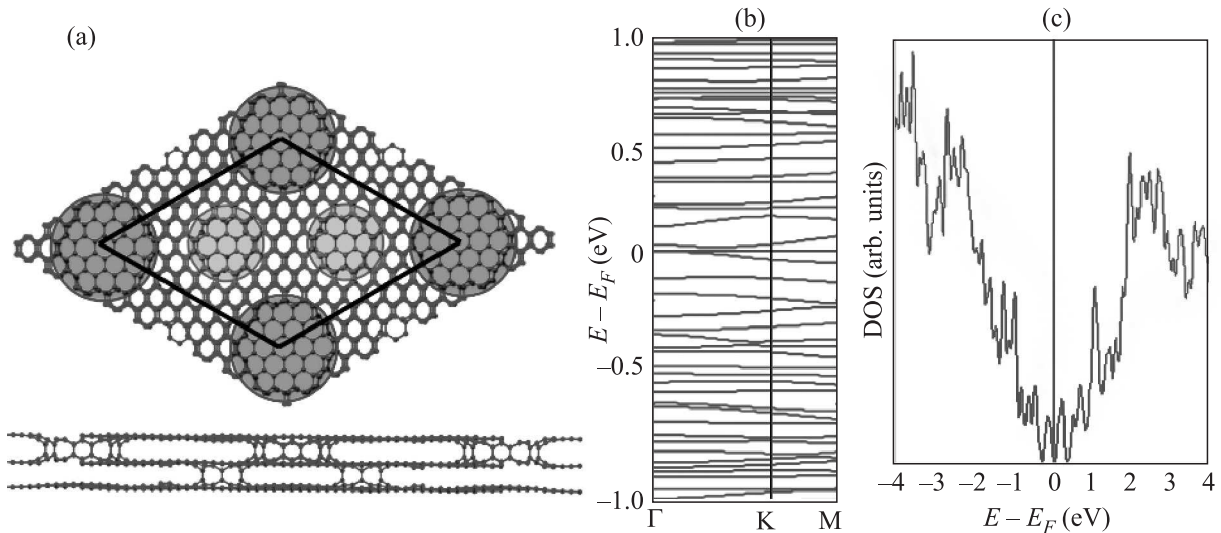


Рис. 2. (Цветной онлайн) Атомная – вид сверху и сбоку – (а), электронная (b) и DOS (c) структуры системы II. Уровень Ферми обозначен красной линией на (b); зелеными кругами обозначены “замкнутые” поры “1–2” между первым и вторым слоем, желтым – пора “2–3”, замыкающая второй и третий слой

гичный эффект проявляется и в “муаровом” биграфене с увеличением числа “замкнутых” отверстий в его элементарной ячейке [8]).

**III.** Наконец был рассмотрен случай трехслойной графеновой системы III, в которой ЭЯ содержит одну нанопору большего 1.2 нм диаметра между 1 и 2 слоями, но довольно близко расположенной к таким же по диаметру тремя большими “2–3” порами (рис. 3а). Здесь увеличение “1–2” нанопоры по сравнению с системой I приводит к трансформации полуметаллической структуры в полупроводниковую с шириной запрещенной зоны 0.24 эВ, что связано, прежде всего, с уменьшением и значительным искривлением графеновой области между порами. Кроме того, важно отметить образование локализованных состояний вблизи энергии Ферми, вызванное увеличением доли краевых атомов на границах нанопор.

Подобный эффект, по-видимому, проявлялся в экспериментах с изменением транспортных свойств пленок из графеновых чешуек после воздействия на них ионов Xe+, после которого наблюдалось образование наноразмерных пор с последующим изменением характера проводимости с полуметаллического на полупроводниковый [4].

Сильное искривление плоских слоев (приводящее к изменению геометрии и длин связей между  $sp^2$ -гибризированными атомами) системы III по сравнению с первой и второй (сравни рис. 3 с рис. 1 и 2) приводит к нарушению симметрии графена в каждом из слоев и, следовательно, к образованию энер-

гетической щели  $E_g = 0.26$  эВ в области точки Дирака. Отметим, что такого же порядка величины запрещенная зона возникала в графеновых пленках  $E_g \approx 0.1$  эВ, модифицированных облучением высокоэнергетических ионов Xe+ [4]. Таким образом, рассмотренная простая трехслойная модель с “замкнутыми” порами позволила проследить возможность перехода полуметалл–полупроводник в многослойной графеновой системе с “замкнутыми” отверстиями. Косвенное подтверждение нашей модели можно также найти и в проявлении полупроводниковых свойств в 3-мерном пористом графеновом материале с сильно искривленными областями между порами [5].

Отметим также, что наличие высоких DOS пиков при образовании “замкнутых” отверстий в плоской структуре в трехслойной графеновой системе связано со “вздутием” графеновых участков между отверстиями, аналогично нанопузырькам графена на кристаллической подложке [14]. Но в отличие от изолированных пузырьков, где локальная деформация ограниченной нанобласти графена приводит к образованию псевдо-магнитных полей с дискретными уровнями в электронном спектре [15], в рассматриваемых системах, где “пузырьки” связаны между собой псевдо-нанотрубными фрагментами, эти уровни “расплываются” в перекрывающиеся минизоны (рис. 1–3). Однако от этих минизон на краях Brillouin зоны спектра такой сверхрешетки появляется серия особенностей Ван Хофа, определяющих серию пиков электронной плотности. Наличие в си-

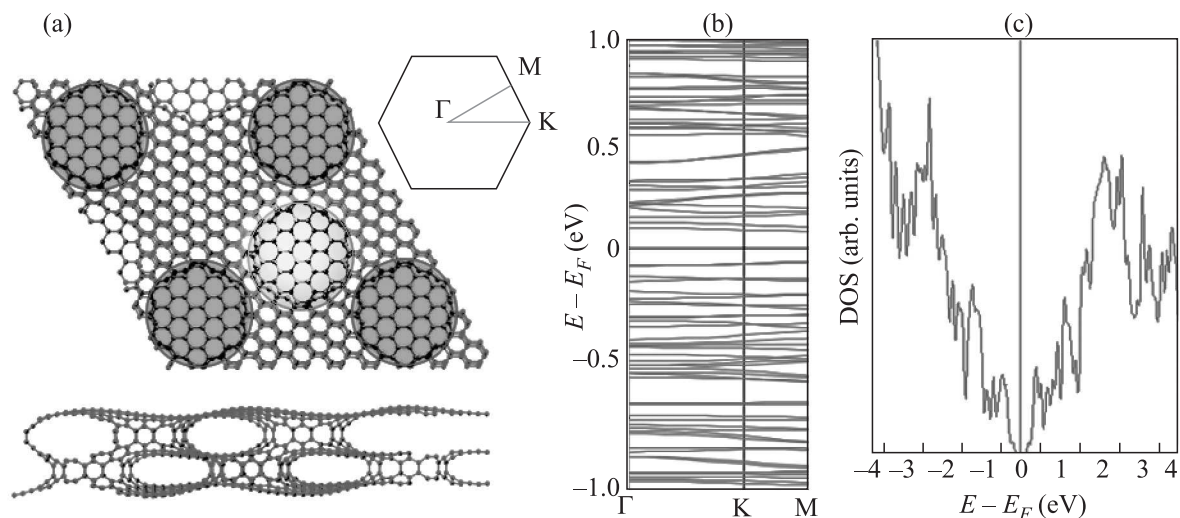


Рис. 3. (Цветной онлайн) Атомная – вид сверху и сбоку по линии разреза – (а), электронная (b) и DOS (c) структуры системы III. Зеленым и желтыми кругами обозначены “замкнутые” нанопоры “1–2” и “2–3” соответственно

стемах I–III “выполженных” разрешенных минизон, дающих высокие пики DOS, может найти потенциальное применение в устройствах с резонансными оптическими переходами [16].

Во всех трех рассмотренных случаях мы полагаем, что нанопоры в слое, отмеченные зеленым, с выбитыми атомами углерода “зарастают” за счет поступления испаренных атомов из нижних слоев, подвергнутых воздействию ионов, взаимодействующих с меньшей энергией из-за потерь на верхнем слое, поскольку известно, что эти ионы при столкновении с C-атомами отдают им больше энергии. Важно отметить, что эффект “исцеления” графена также наблюдался экспериментально [17].

Заметим, что сильное выполаживание минизон вблизи уровня Ферми в системах II–III, аналогичное подобному эффекту в свернутом  $1.2^\circ$  биграфене [18], может способствовать появлению сверхпроводимости. Он, вероятно, проявится и на резком падении сопротивления пленок из конгломерата подобных графеновых чешуек с нанотверстиями, которое, по-видимому, наблюдалось в работе [19]. Увеличение эффекта сверхпроводимости можно также осуществить и при помещении таких пленок в поперечное электрическое поле при “подведении” ближайшего высокого DOS-пика к  $E_F$  [20], как это происходило в известном эксперименте по наблюдению необычной сверхпроводимости в биграфене [18].

Полученные результаты свидетельствуют о важнейшей роли размеров и распределения “замкнутых” нанопор в формировании электронных свойств структур на основе графеновых слоев. Кроме того, результаты показывают фундаментальную важность

подобных исследований для дальнейшего успешного применения их в электронике и оптоэлектронике.

Работа выполнена в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований # 17-02-01095, и, частично (Д. Г. Квашнин, анализ электронных свойств) поддержана проектом Российского научного фонда # 17-72-20223 и частично (Л. Ю. Антипина, построение моделей и расчет DOS) грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук (МД-1046.2019.2).

1. 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).
2. H. J. Park, G. H. Ryu, and Z. Lee, *Applied Microscopy* **45**, 107 (2015).
3. D. Zhan, L. Liu, Y. N. Xu, Z. H. Ni, J. X. Yan, C. Zhao, and Z. X. Shen, *Sci. Rep.* **1**, 12 (2011).
4. N. A. Nebogatikova, I. V. Antonova, S. V. Erohin, D. G. Kvashnin, A. Olejniczak, V. A. Volodin, A. V. Skuratov, A. V. Krashenninikov, P. B. Sorokin, and L. A. Chernozatonskii, *Nanoscale* **10**, 14499 (2018).
5. X. Xu, C. Guan, L. Xu, Y. H. Tan, D. Zhang, and Y. Wang, *ACS Nano* 2019, December 31, 2019; <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b08191>.
6. Л. А. Чернозатонский, В. А. Демин, А. А. Артюх, *Письма в ЖЭТФ* **99**, 353 (2014).
7. D. G. Kvashnin, P. Vancsó, L. Y. Antipina, G. I. Márk, L. P. Biró, P. B. Sorokin, and L. A. Chernozatonskii, *Nano Res.* **8**(4), 1250 (2015).
8. L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, and P. Lambin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**(39), 27432 (2016).

9. Л. А. Чернозатонский, В. А. Демин, Письма в ЖЭТФ **107**, 333 (2018).
10. A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, and A.K. Geim, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
11. J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sánchez-Portal, J. Phys.: Cond. Matt. **14**, 2745 (2002).
12. H. J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
13. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and Ph. Avouris (editors), Carbon Nanotubes, Topics Appl. Phys. **80**, 287 (2001).
14. N. Levy, S.A. Burke, K.L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A.H. Castro Neto, and M.F. Crommie, Science **329**, 544 (2010).
15. F. Guinea, M.I. Katsnelson, and A.K. Geim, Nat. Phys. **6**, 30 (2010).
16. J. Wang, Z. Li, H. Chen, G. Deng, and X. Niu, Nano-Micro Lett. **11**, 48 (2019).
17. R. Zan, Q.M. Ramasse, U. Bangert, and K.S. Novoselov, Nano Lett. **12**, 3936 (2012).
18. Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, Nature (London) **556**, 43 (2018).
19. M.N. Nikolaeva, A.N. Bugrov, T.D. Anan'eva, A.T. Dideikin, M.K. Rabchinskii, and A.N. Ionov, Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics **9**(6), 793 (2018).
20. L.A. Chernozatonskii and D.G. Kvashnin, Nanotechnology **31**, 115203 (2020).