

## Диэлектрическая щель в нанолентах из графена с односторонней гидрогенизацией

© Л.А. Опенов<sup>†</sup>, А.И. Подливаев

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,  
115409 Москва, Россия

(Получена 4 июля 2011 г. Принята к печати 11 июля 2011 г.)

Численно рассчитана диэлектрическая щель  $E_g$  в нанолентах из графена, полностью покрытого водородом с одной стороны. Показано, что  $E_g$  на  $\sim 1.5$  эВ меньше, чем в нанолентах из графана такой же ширины  $w$ , и монотонно увеличивается при уменьшении  $w$ . Как и в нанолентах из графана, атомная структура границ исследуемой наноленты практически не влияет на величину  $E_g$ .

В последнее время много внимания уделяется экспериментальному и теоретическому исследованию различных производных графена (graphene) [1] — гексагонального монослоя атомов углерода. Особое место здесь занимают квазидвумерные углеводородные наноструктуры. Предсказан [2] и вскоре синтезирован [3] графан (graphane) CH — насыщенный водородом монослой графена (в графене адсорбированные на разных подрешетках атомы водорода располагаются по разные стороны от плоскости монослоя). Предсказаны графон (graphone) C<sub>2</sub>H — монослой графена, в котором атомы водорода адсорбированы на одной из подрешеток только с одной стороны [4], а также диаман C<sub>2</sub>H — алмазоподобный двухслойный графен с адсорбированными на его внешних поверхностях атомами водорода [5]. По своим электрическим свойствам эти материалы существенно отличаются от графена (бесщелевого немагнитного полупроводника). Например, графан является широкозонным диэлектриком с шириной запрещенной зоны  $E_g \approx 5$  эВ [6], а графон — магнитным полупроводником [4], что представляет интерес для разнообразных применений в углеродной нанoeлектронике.

Недавно была предсказана еще одна производная графена — графен с полной односторонней гидрогенизацией (single-side-hydrogenated graphene, SSHG) [7,8]. В нем, как и в графоне, атомы водорода располагаются только с одной стороны от монослоя графена, но адсорбированы не на каждом втором, а на всех атомах углерода, как в графоне, так что химическую формулу SSHG тоже можно условно записать в виде CH. Расчеты, выполненные в рамках теории функционала плотности (density functional theory, DFT), показали, что диэлектрическая щель в SSHG составляет  $E_g = 1.9$  эВ [7] — на 1.6 эВ меньше, чем в графоне (для графана DFT дает  $E_g = 3.5$  эВ [2,7]). Так как DFT существенно занижает величину  $E_g$  (согласно более точным первопринципным расчетам методом GW, в графоне  $E_g = 5.4$  эВ [6]), для SSHG можно ожидать  $E_g = 3.8$  эВ. С практической точки зрения основным преимуществом SSHG перед графаном является принципиальная возможность его изготовления

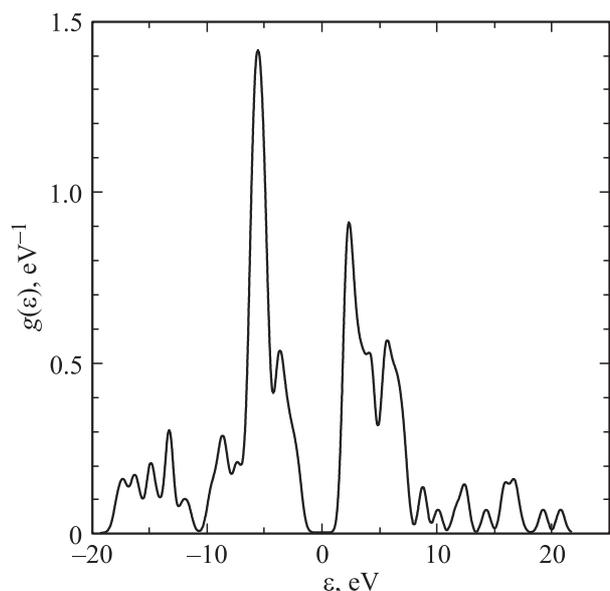
не „в подвешенном состоянии“, а на твердотельной подложке.

Понятно, что если SSHG и будет использоваться в конкретных нанoeлектронных устройствах (например, в полевых транзисторах), то в виде небольших островков с нанометровыми размерами или узких лент шириной  $w \approx 1-10$  нм, подобных графеновым нанолентам [9,10]. Для проектирования подобного рода устройств нужно знать зависимость  $E_g$  от ширины  $w$  таких нанолент. Расчет этой зависимости является целью данной работы.

Мы использовали неортогональный метод сильной связи, предложенный в работе [11] для углеводородных систем. Согласно этому методу, при заданных координатах атомов (кластера или сверхъядерки) потенциальная энергия системы представляется в виде суммы классической энергии ион-ионного отталкивания и квантовой электронной („зонной“) составляющей. Последняя находится путем разложения одноэлектронной волновой функции по неортогональному набору валентных атомных орбиталей (в нашем случае —  $1s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ ), численного решения обобщенной задачи на собственные значения  $\epsilon_n$  уравнения Шредингера и суммирования  $\epsilon_n$  в соответствии с принципом Паули и полным числом валентных электронов  $N_e = N_H + 4N_C$  (здесь  $N_H$  и  $N_C$  — количество атомов водорода и углерода соответственно). Матричные элементы гамильтониана выбираются в аналитическом виде и содержат набор параметров, которые обычно находятся из сравнения с данными DFT. Напротив, в работе [11] мы определили эти параметры исходя из наилучшего соответствия энергий связи и межатомных расстояний нескольких углеводородных молекул и кластеров не с DFT, а с экспериментом, что в последующем позволило с хорошей точностью описать характеристики самых различных углеводородных систем.

Основным преимуществом методов сильной связи является то, что они гораздо менее требовательны к компьютерным ресурсам, чем первопринципные методы, а по точности практически не уступают им. Так, для диэлектрической щели в графоне наша модель [11] дает  $E_g = 5.34$  эВ [12] — в хорошем соответствии с величиной  $E_g = 5.4$  эВ, полученной путем наиболее

<sup>†</sup> E-mail: LAOpenov@mephi.ru



**Рис. 1.** Плотность электронных состояний  $g(\varepsilon)$  в графене с полной односторонней гидрогенизацией (в расчете на спин и на элементарную ячейку). Результаты для сверхъячейки  $C_{200}H_{200}$  с периодическими граничными условиями по обоим направлениям. За начало отсчета энергии принят уровень Ферми.

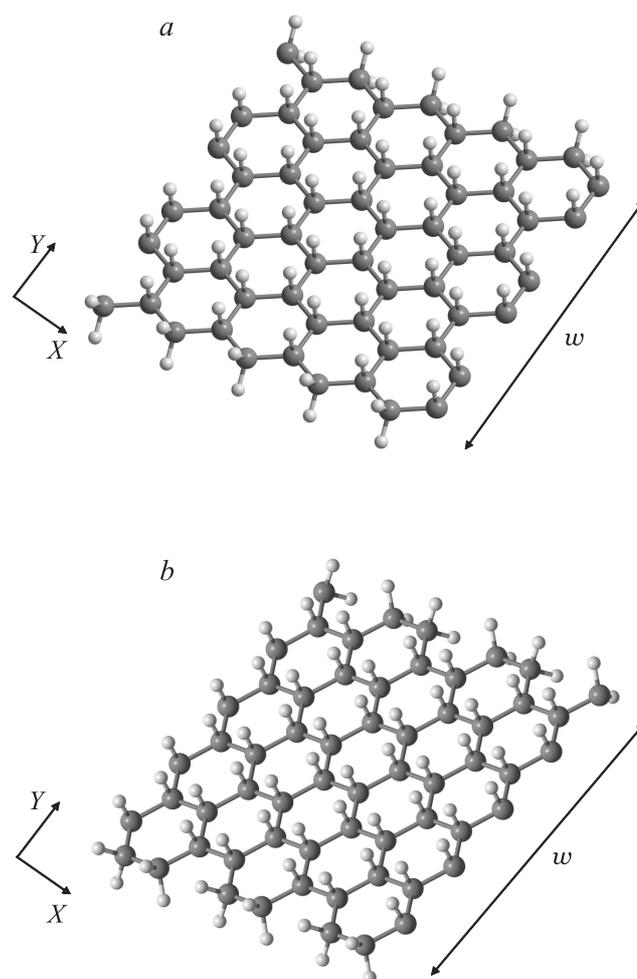
точных расчетов из первых принципов в приближении  $GW^1$  [6]. Ранее мы применили этот метод для моделирования десорбции водорода из графана [13], эффекта спонтанной регенерации границы раздела графен/графан при ее разупорядочении [14], термической устойчивости графана [15] и углеродного кубана  $C_8H_8$  [17] и проч. В данной работе использование метода сильной связи позволило, во-первых, рассмотреть достаточно большие, полностью отрелаксированные ленты SSHG, состоящие из  $\sim 100$ – $500$  атомов (и тем самым свести к минимуму эффект конечных размеров), а во-вторых — получить, как мы полагаем, более достоверные, чем при расчетах в рамках DFT, значения ширины запрещенной зоны этих нанолент.

Для расчета  $E_g$  в макроскопическом по двум поперечным направлениям образце SSHG мы использовали сверхъячейку  $C_{200}H_{200}$  с периодическими граничными условиями по обоим направлениям. Плотность электронных состояний в валентной зоне и в зоне проводимости приведена на рис 1. Величина  $E_g$  полагалась равной разности энергий нижней незаполненной (LUMO) и верхней заполненной (HOMO) молекулярных орбиталей. Мы получили  $E_g = 3.78$  эВ — на  $\sim 1.5$  эВ меньше, чем в графене [6,12], что (принимая во внимание сказанное выше о методе DFT) согласуется с расчетами из первых принципов [7].

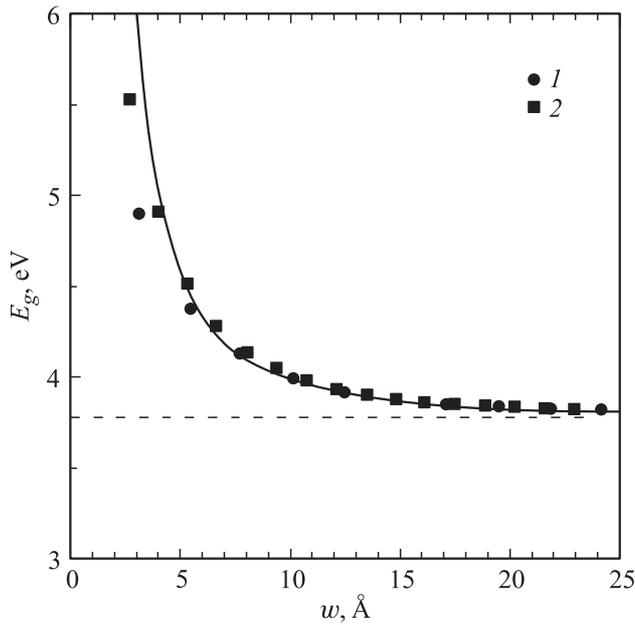
<sup>1</sup>  $GW$  — приближенный метод расчета собственной энергии электронов  $\Sigma \approx iGW$  в терминах функции Грина  $G$  и энергии экранированного кулоновского взаимодействия  $W$ .

Мы рассчитали  $E_g$  в нанолентах SSHG с различными конфигурациями граничных атомов: зигзагообразной (zigzag) и кресельной (armchair). Для этих целей были использованы сверхъячейки с периодическими граничными условиями по одному направлению ( $X$ ) и свободными — по другому ( $Y$ ). Примеры таких сверхъячеек приведены на рис. 2. Ширина нанолент  $w$  полагалась равной расстоянию между атомами углерода, максимально отстоящими друг от друга по оси  $Y$ . Длина нанолент вдоль оси  $X$  составляла  $L \approx 30$  Å (при каждом значении  $w$  мы проводили расчеты для сверхъячеек с различной величиной  $L$ , добиваясь неизменности  $E_g$  по мере увеличения  $L$  с относительной точностью не менее  $10^{-4}$ ). Как правило,  $E_g$  не зависит от  $L$  при  $L > 10$ – $15$  Å.

Мы обнаружили, что  $E_g$  монотонно увеличивается при уменьшении  $w$  (рис. 3), как и в нанолентах из графана [12,18–20], оставаясь при всех  $w$  на  $\sim 1.5$  эВ меньше, чем в последних. Величина  $E_g$  практически не



**Рис. 2.** Сверхъячейки  $C_{60}H_{70}$  (a) и  $C_{60}H_{72}$  (b), моделирующие наноленты с зигзагообразными и кресельными границами соответственно. Большие шарики — атомы углерода, маленькие шарики — атомы водорода. Ширина наноленты  $w = 12.45$  Å (a) и  $12.10$  Å (b).



**Рис. 3.** Зависимость диэлектрической щели  $E_g$  от ширины  $w$  нанолент с зигзагообразными (1) и кресельными (2) границами. Сплошная линия — аппроксимация по формуле (1). Штриховая линия отвечает величине  $E_0 = 3.78$  эВ при  $w \rightarrow \infty$ .

зависит от атомной структуры границ наноленты (зигзагообразные или кресельные), а определяется исключительно ее шириной. Анализ одноэлектронных волновых функций показал, что основной вклад в молекулярные орбитали потолка валентной зоны (НОМО) и дна зоны проводимости (LUMO) дают  $p$  и  $s$  орбитали тех атомов углерода и водорода, которые расположены вблизи середины наноленты (т.е. вблизи ее продольной оси симметрии). В отличие от графеновых нанолент [9,10] в нанолентах SSHG электроны крайних атомов не участвуют в формировании НОМО и LUMO. Это и является причиной слабой чувствительности  $E_g$  к структуре границ таких нанолент. Аналогичная картина имеет место в нанолентах из графана [12,18,20].

В широком диапазоне  $w$  (за исключением очень узких нанолент с  $w < 4$  Å) зависимость  $E_g$  от  $w$  достаточно хорошо аппроксимируется следующей функцией (рис. 3):

$$E_g = E_{g0} + \frac{20}{w^2}, \quad (1)$$

где  $E_g$  измеряется в эВ, а  $w$  — в Å ( $E_{g0} = 3.78$  эВ — щель при  $w \rightarrow \infty$ ). Такой вид кривой  $E_g(w)$  говорит о том, что причиной увеличения  $E_g$  в нанолентах являются эффекты размерного квантования. Заметим, что для нанолент из графана функциональная зависимость  $E_g(w)$  несколько иная [12]: выход на асимптотику  $E_g - E_{g0} \propto w^{-2}$  имеет место при  $w > 10$  Å.

В заключение заметим, что взаимодействие нанолент SSHG с подложкой должно приводить к изменению их электронной структуры, а значит — и к изменению  $E_g$ .

Этот вопрос требует отдельного рассмотрения. Так или иначе, при использовании нанометровых фрагментов SSHG в качестве элементов конкретных устройств нужно обязательно учитывать зависимость диэлектрической щели от их поперечных размеров.

Авторы признательны М.М. Маслову за помощь в работе и обсуждение результатов.

## Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science*, **306** (5696), 666 (2004).
- [2] J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, G.D. Barber. *Phys. Rev. B*, **75** (15), 153401 (2007).
- [3] D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Science*, **323** (5914), 610 (2009).
- [4] J. Zhou, Q. Wang, Q. Sun, X.C. Chen, Y. Kawazoe, P. Jena. *Nano Lett.*, **9** (11), 3867 (2009).
- [5] Л.Ф. Чернозатонский, П.Б. Сорокин, А.Г. Квашнин, Д.Г. Квашнин. *Письма ЖЭТФ*, **90** (2), 144 (2009).
- [6] S. Lebégue, M. Klintenberg, O. Eriksson, M.I. Katsnelson. *Phys. Rev. B*, **79** (24), 245117 (2009).
- [7] B.S. Pujari, S. Gusarov, M. Brett, A. Kovalenko. *arXiv:1102.5744v1 [cond-mat.mtrl-sci]* (2011).
- [8] A.A. Dzhurakholov, F.M. Peeters. *Carbon*, **49** (10), 3258 (2011).
- [9] Y.-W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie. *Phys. Rev. Lett.*, **97** (21), 216803 (2006).
- [10] M.Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim. *Phys. Rev. Lett.*, **98** (20), 206805 (2007).
- [11] M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Lett. A*, **373** (18–19), 1653 (2009).
- [12] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *ФТП*, **45** (5), 644 (2011).
- [13] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *Письма ЖТФ*, **36** (1), 69 (2010).
- [14] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *Письма ЖЭТФ*, **90** (6), 505 (2009).
- [15] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТП*, **45** (7), 988 (2011).
- [16] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *ФТТ*, **50** (6), 1146 (2008).
- [17] М.М. Маслов, Д.А. Лобанов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ*, **51** (3), 609 (2009).
- [18] Y. Li, Z. Zhou, P. Shen, Z. Chen. *J. Phys. Chem. C*, **113** (33), 15043 (2009).
- [19] H. Şahin, C. Ataca, S. Ciraci. *Phys. Rev. B*, **81** (20), 205417 (2010).
- [20] D.K. Samarakoon, X.-Q. Wang. In: *Physics and Applications of Graphene — Theory*, ed. by S. Mikhailov (InTech, 2011).

Редактор Т.А. Полянская

## Dielectric band gap in single-side-hydrogenated graphene nanoribbons

*L.A. Openov, A.I. Podlivaev*

National Research Nuclear University „MEPhI“,  
115409 Moscow, Russia

**Abstract** The dielectric band gap  $E_g$  in single-side-hydrogenated graphene nanoribbons is calculated numerically. It is shown that the value of  $E_g$  is  $\sim 1.5$  eV smaller than that in graphane nanoribbons of the same width  $w$  and monotonically increases as  $w$  decreases. Just as in graphane nanoribbons, the atomic structure of nanoribbon edges has almost no effect on  $E_g$ .