

РАСЧЕТ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЛЕНТ

М.А. Мосин

med-aid@yandex.ru

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Для нахождения дисперсионного соотношения для энергии наноленты использован метод сильно связанных электронов, метод одномерных подзон для «отсечения» необходимых энергетических линий и метод сложения подзон. Представлены результаты использования методики для однослойных графеновых нанолент типа «кресло» и типа «зигзаг» с разными исходными базисными векторами.

Ключевые слова

Метод сильно связанных электронов, дисперсионное соотношение для энергии, углеродная нанотрубка, углеродная нанолента, зонная структура нанолент

Поступила в редакцию 10.05.2017

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017

Графеновые наноленты японским физиком Митсукатой Футжитой были представлены как теоретическая модель для изучения свойств и структуры графена в 1996 году [1]. Однако после получения графена в свободном состоянии они подверглись активному исследованию как отдельная наноструктура подобно нанотрубкам [2–4]. Стремительно начали развиваться методы синтеза нанолент [5]. Были исследованы однослойные и двухслойные ленты [6], а также исследовано влияние электрического поля [7], механического напряжения [8], краевых дефектов [9] на свойства нанолент.

В настоящее время графеновые наноленты благодаря уникальным электронным свойствам рассматривают как альтернативу кремниевым микросхемам, которые будут работать быстрее и выделять значительно меньше тепла. Однако из-за своих малых размеров довольно сложно экспериментально изучать свойства нанолент. Поэтому приходится прибегать к различным методам математического моделирования, в том числе методу сильно связанных электронов. Воспользуемся данным методом и получим возможные зонные структуры углеродных нанолент.

Структура графена и наноленты. Графен — это плоскость, состоящая из атомов углерода, которые благодаря ковалентной связи между ними формируют шестиугольную решетку (рис. 1). Длина ковалентной связи между двумя атомами приблизительно $a_0 = 0,142 - 0,144$ нм.

Графитовый слой рассматривается как решетка, сформированная из элементарных ячеек двух соседних атомов («А» и «Б»), повторяющихся в направлении базисных векторов \vec{a}_1 и \vec{a}_2 :

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{3a_0}{2}\vec{i} + \frac{\sqrt{3}a_0}{2}\vec{j}; \\ \vec{a}_2 &= \frac{3a_0}{2}\vec{i} - \frac{\sqrt{3}a_0}{2}\vec{j}.\end{aligned}\tag{1}$$

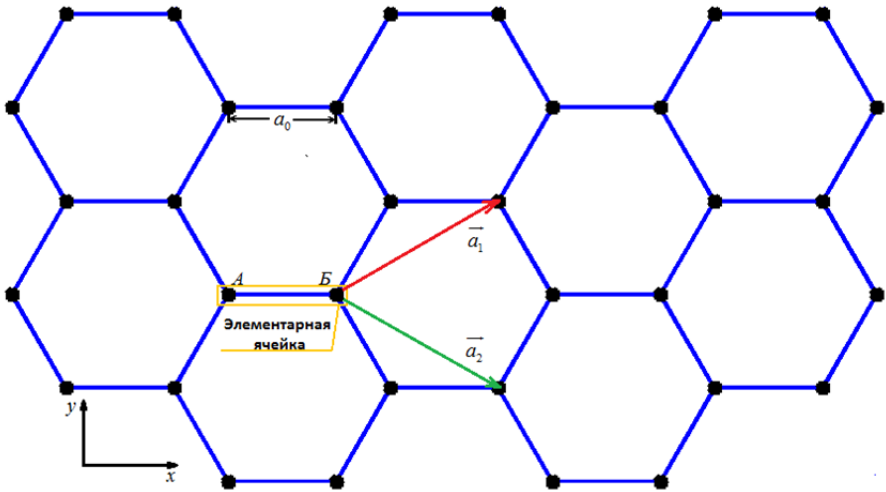


Рис. 1. Графитовый слой в виде решетки элементарных ячеек из двух атомов:

А — левый атом углерода элементарной ячейки; Б — правый атом углерода элементарной ячейки; a_0 — длина ковалентной связи между двумя атомами углерода; \vec{a}_1 и \vec{a}_2 — базисные векторы, указывающие направления повторяющихся атомов «А», «Б»

Углеродные наноленты — это наноструктуры, получаемые в результате разрезания слоя графена на полосы шириной до 50 нм [10].

В отличие от графена, представляющего собой бесконечную плоскость, наноленты имеют границу. Следовательно, точки приложения базисных векторов при атоме «А» или атоме «Б» могут определить возможную структуру будущей наноленты (рис. 2). Поэтому их можно классифицировать соответственно на А-тип (левый атом) и Б-тип (правый атом).

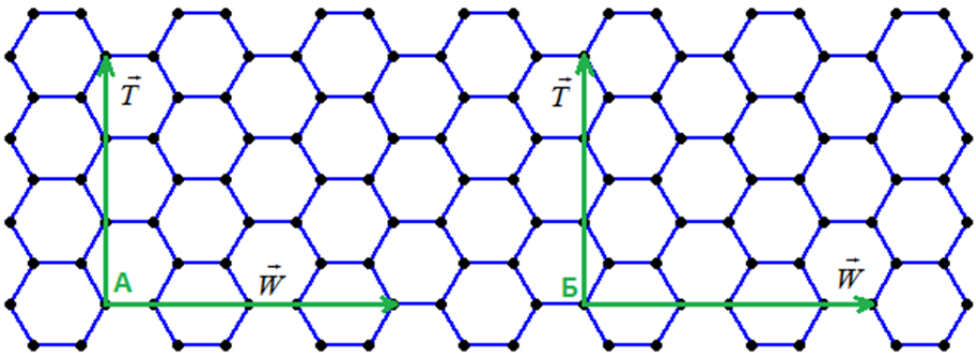


Рис. 2. Структура нанолент А-типа (слева) и Б-типа (справа):

\vec{W} — вектор ширины, модуль которого определяет «ширину» наноленты; \vec{T} — вектор трансляции наноленты, определяющий периодичность структуры

Кроме обычной структуры, симметричной относительно продольной оси (простые наноленты), существуют ассиметричные структуры, обозначаемые как наноленты с «зигзагообразными модифицированными краями ленты» (ЗМКЛ).

Особенностью данных структур является наличие двух плеч (L_1 и L_2) и вершинного угла φ между ними (рис. 3) [11]. Следовательно, любая ЗМКЛ может быть описана с помощью векторов \vec{L}_1 , \vec{L}_2 , \vec{W} , где \vec{W} — вектор, модуль которого определяет «ширину» наноленты.

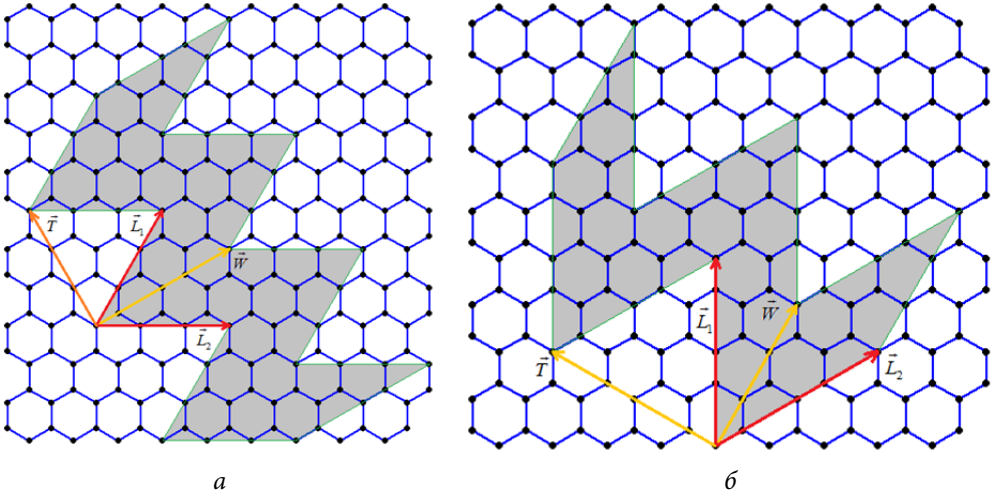


Рис. 3. Структуры нанолент ЗМКЛ с периодическими краями типа «зигзаг» (а) и ЗМКЛ с периодическими краями типа «кресло» (б):

\vec{L}_1 и \vec{L}_2 — векторы, определяющие положение вектора трансляции

Структуры, характеризующиеся различными наборами элементарных векторов, по существу отличаются лишь узором на краю плеча и значением вершинного угла φ между плеч (рис. 4).

Одним из важных векторов для получения зонной структуры нанолент является вектор трансляции (смещения) \vec{T} , который определяет периодичность структуры в направлении, перпендикулярном направлению вектора ширины нанолент \vec{W} . Вектор трансляции найдем из выражения

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2, \tag{4}$$

где $t_1 = \frac{2n+m}{d_R}$; $t_2 = -\frac{2m+n}{d_R}$; d_R — наибольший возможный делитель $2n+m$ и $2m+n$.

Период трансляции углеродной наноленты ЗМКЛ \vec{T} может быть выражен следующим образом:

$$\vec{T} = \vec{L}_1 - \vec{L}_2. \tag{1}$$

Структура симметричных углеродных нанолент отличается от ассиметричных отсутствием плеч L_1 , L_2 и вершинного угла φ . Соответственно, любая

обычная нанолента может быть описана только вектором \vec{W} . Вектор «ширины» такой наноленты имеет вид [12]:

$$\vec{W} = \frac{n}{2}\vec{a}_1 + \frac{m}{2}\vec{a}_2, \quad (2)$$

где n и m — индексы ширины.

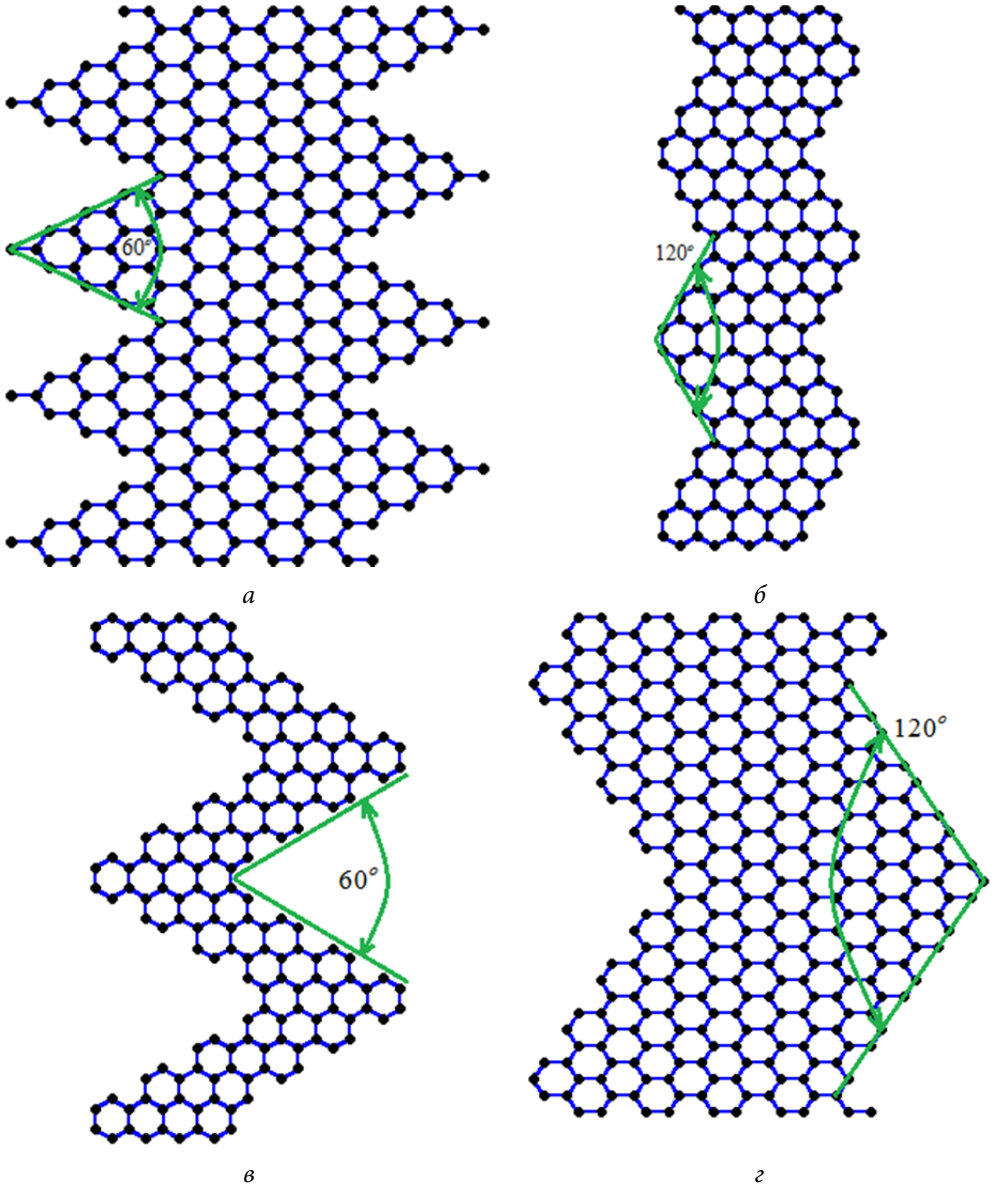


Рис. 4. Структуры нанолент с ЗМКЛ с разными узорами вдоль плеч и значениями угла:
a, б — тип «зигзаг», $\varphi = 60^\circ$ и 120° соответственно; *в, з* — тип «кресло»,
 $\varphi = 60^\circ$ и 120° соответственно

Обычно можно записать в простой и компактной форме $(n, m)_A$ или $(n, m)_B$, где A и B — индексы, обозначающие соответствующий атом, от которого исходят базисные векторы.

Особенностью наноструктур на основе графена является разделение на типы исходя из возможной структуры. Соответственно, наноленты могут быть разделены на ахиральные или хиральные [13]. Только два типа нанолент являются ахиральными: «кресло» (armchair) и «зигзаг» (zigzag). Данная классификация связана с получившимся узором на краю ленты параллельно направлению вектора трансляции.

Наноленты, имеющие креслообразный узор на краю (рис. 5), идущий параллельно вектору трансляции, относят к типу «кресло». Все наноленты данного типа записывают через вектор ширины вида $(n, 0)_A$ или $(n, 0)_B$.

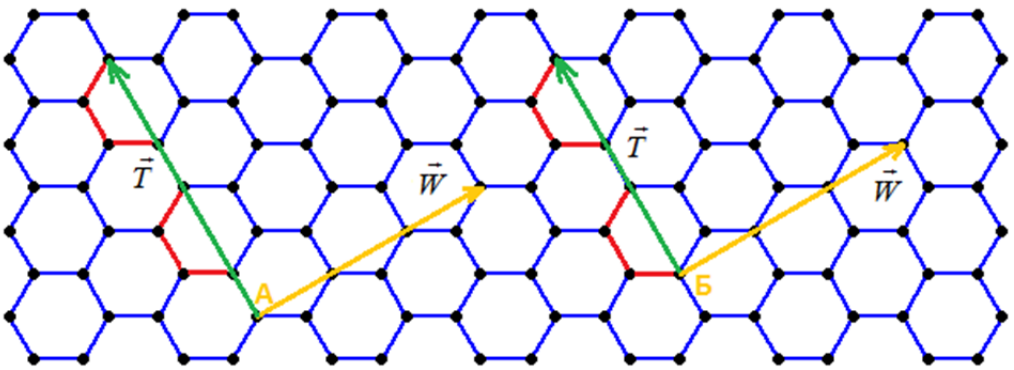


Рис. 5. Хиральный вектор и вектор трансляции обычной наноленты типа «кресло» для А-типа (слева) и В-типа (справа)

Зависимость ширины наноленты типа «кресло» от индекса n вектора ширины имеет следующий вид [14]:

$$W = \sqrt{3}a_0 \frac{(n-1)}{2}. \tag{3}$$

Наноленты, имеющие зигзагообразный узор на краю (рис. 6), идущий параллельно вектору трансляции, относят к типу «зигзаг». Все углеродные наноленты данного типа описывают вектором ширины вида $(n, m)_A$ или $(n, m)_B$.

Зависимость ширины наноленты типа «зигзаг» от индекса n вектора ширины имеет вид:

$$W = a_0 \left(\frac{3}{2}n - 1 \right). \tag{4}$$

Следует отметить, что и рассмотренные наноленты с ЗМКЛ и обычные наноленты могут быть свернуты бесшовно в сплошные цилиндры, представ-

ляющие еще одну наноструктуру на основе графена, называемую углеродной нанотрубкой. Верно и обратное, что нанолента может быть получена путем «разрезания» нанотрубки на полосы. «Разрезание» по прямой или ломаной зигзагообразной линии определяет, какой структурой будут обладать наноленты.

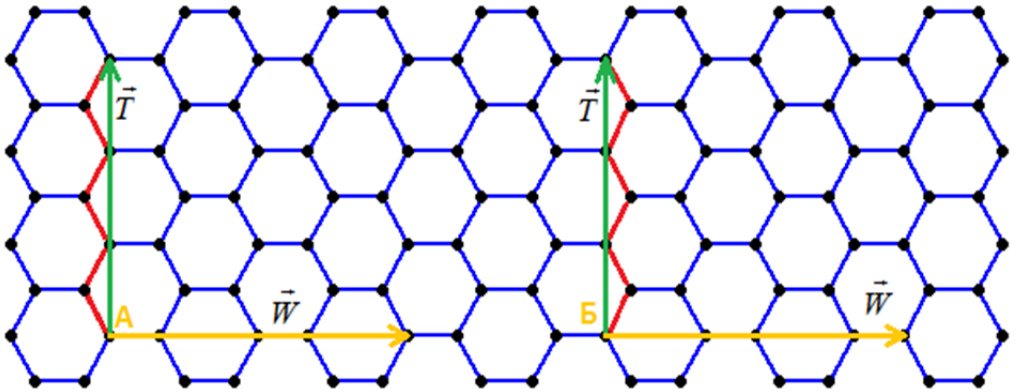


Рис. 6. Хиральный вектор и вектор трансляции обычной наноленты типа «зигзаг» для А-типа (слева) и В-типа (справа)

Расчет зонной структуры нанолент. Для того чтобы получить зонную структуру углеродных нанолент, воспользуемся методом сильно связанных электронов.

Обычно при использовании метода получают дисперсионное соотношение для энергии графена, представленное в виде уравнения

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_{2p_z} \pm tw(\vec{k}), \tag{5}$$

где $w(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{3k_x a_0}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a_0}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_y a_0}{2}\right)}$.

Значения $E(\vec{k}) > \varepsilon_{2p_z}$ и $E(\vec{k}) < \varepsilon_{2p_z}$ представляют собой соответственно зону проводимости и валентную зону слоя графена. Точки соприкосновения зон ($E(\vec{k}) = \varepsilon_{2p_z}$) также называют k -точками. Если $\varepsilon_{2p_z} = 0$, то выражение (4) является уравнением Дирака, а k -точки, соответственно, точками Дирака. Результат численного расчета уравнения Дирака представлен на рис. 7. Затем с использованием подзон, семейства параллельных плоскостей как секущих на дисперсионном соотношении для энергии графена получают зонную структуру.

Однако, результат использования указанного метода для нанолент, представленный на рис. 8 и 9 отличается от дисперсионного соотношения для энергии графена, представленного на рис. 7.

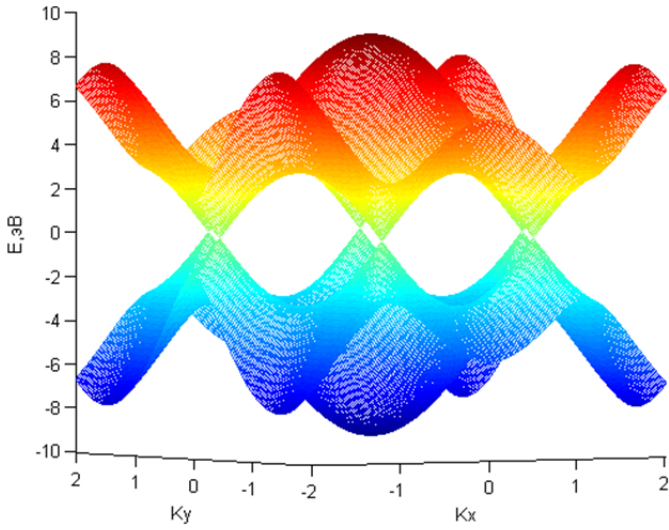


Рис. 7. Дисперсионное соотношение для энергии графена ($\epsilon_{2p_z} = 0$)

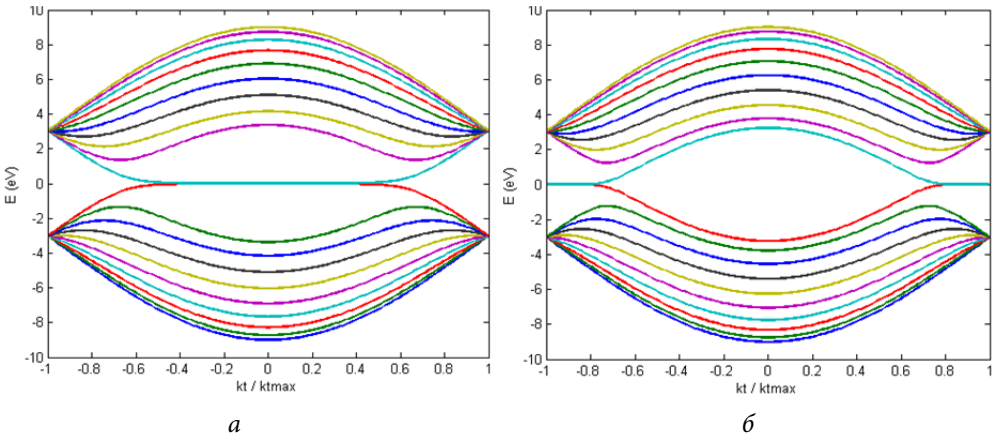


Рис. 8. Зонная структура наноленты «зигзаг» (10, 10) А-типа (а) и Б-типа (б)

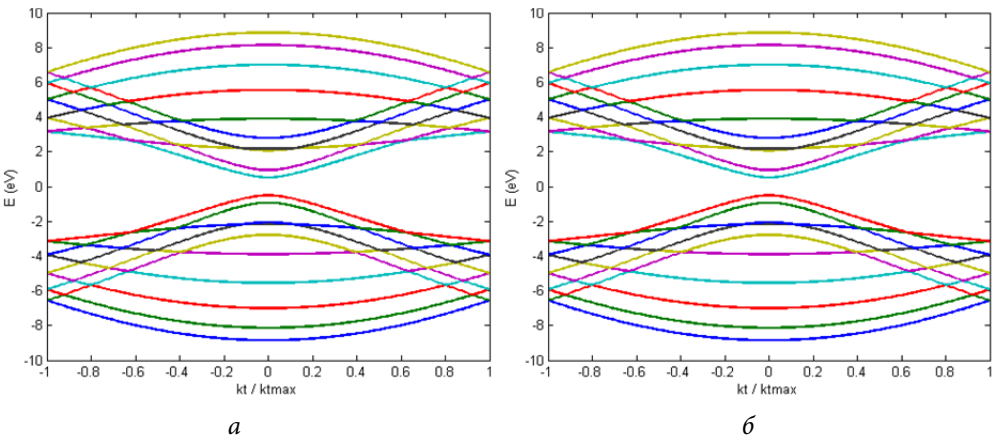


Рис. 9. Зонная структура наноленты «кресло» (10, 0) А-типа (а) и Б-типа (б)

Из рисунка видно, что в отличие от бесконечной плоскости слоя графена, обладание границ для нанолент типа «зигзаг» оказывает воздействие на результат, представленный на рис. 9. Точки соприкосновения зоны проводимости и валентной зоны (точки Дирака) исчезли, вместо них появились линии соприкосновения отдельно для А-типа и Б-типа, где значения энергии достигают абсолютного нуля. Однако значение энергии на точках Дирака должно быть близким к нулю. На основании сказанного можно сделать вывод, что места, где энергия равна нулю, представляют собой области за краем наноленты [15].

Однако то же нельзя сказать о нанолентах типа «кресло». Независимо от выбранного типа базисных векторов, результат между ними всегда совпадает. Следовательно, захвата значений энергии подзонами за краем наноленты не происходит, поэтому граница наноленты никакого влияния на результат не оказывает.

Запрещенная зона. Для того чтобы определить наличие или отсутствие запрещенной зоны достаточно проанализировать полученные зонные структуры нанолент типа «зигзаг» и «кресло» (рис. 10 и 11).

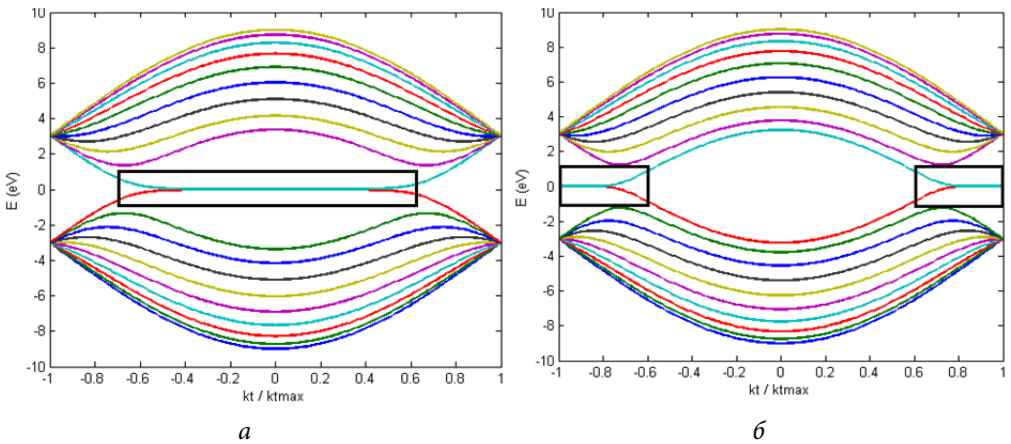


Рис. 10. Запрещенная зона (не обнаружена) нанолент «зигзаг» (10, 10) А-типа (а) и Б-типа (б)

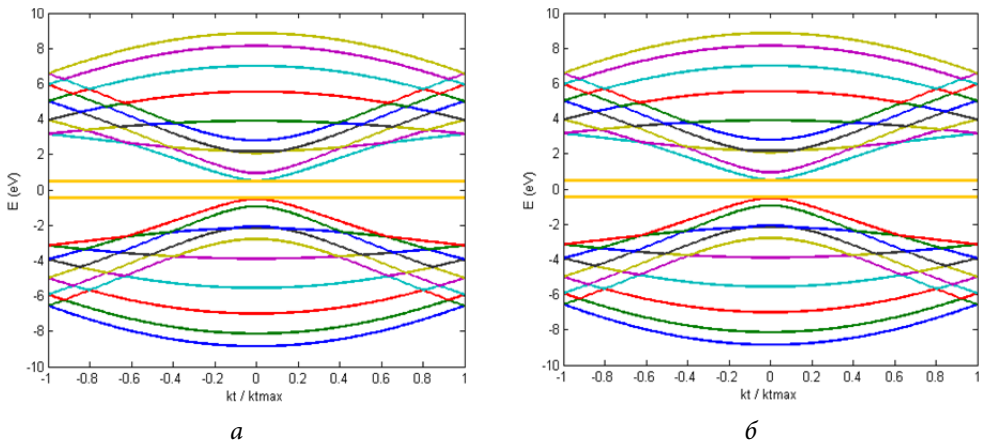


Рис. 11. Запрещенная зона наноленты «кресло» (10, 0) А-типа (а) и Б-типа (б)

В случае нанолент типа «зигзаг» заметно, что две энергетические линии, кроме мест с абсолютным нулем, будут иметь значения энергии близкие к нулю (см. рис. 10). Следовательно, в зонной структуре наноленты такого типа отсутствует запрещенная зона, значит, полученная нанолента будет обладать металлическими свойствами.

В случае нанолент типа «кресло» ни одна из энергетических линий не достигает близкого к нулю значения (см. рис. 11). Следовательно, в зонной структуре данной наноленты присутствует запрещенная зона. Для определения ширины этой зоны необходимо сложить абсолютные значения минимальной энергии зоны проводимости и максимальной энергии валентной зоны. Это означает, что в данном случае нанолента обладает полупроводниковыми свойствами. Однако стоит отметить, что полученный результат не является истинным для всех нанолент.

Изменение ширины запрещенной зоны для различных индексов «ширины». Для проведения расчетов выбран диапазон индексов «ширины» от 4 до 40, то есть 37 моделей нанолент для каждого типа по атому. Рассмотрим наноленты типа «зигзаг». Результаты расчета ширины запрещенной зоны для различных индексов «ширины» А-типа представлены на рис. 12.

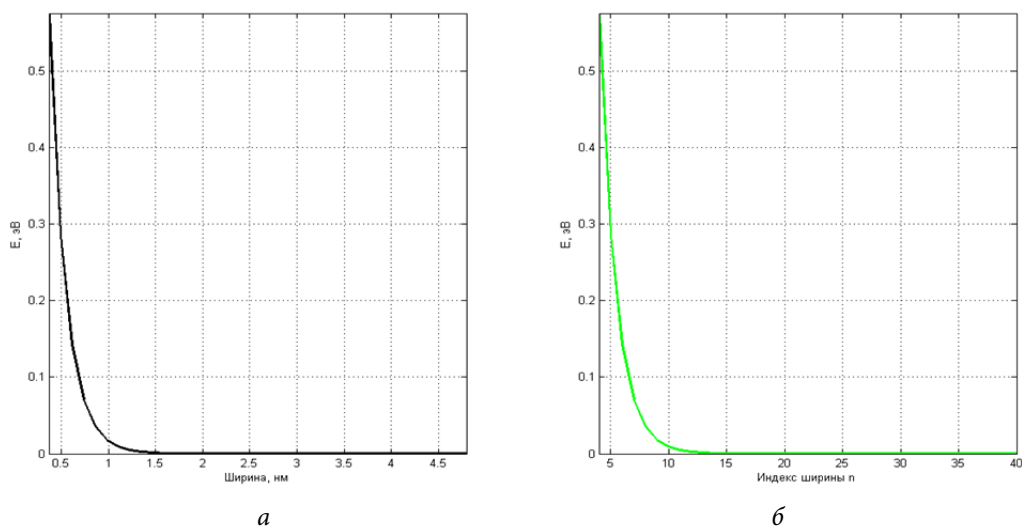


Рис. 12. Ширина запрещенной зоны наноленты «зигзаг» А-типа:

a — зависимость ширины запрещенной зоны от ширины наноленты; *b* — зависимость ширины запрещенной зоны от индекса «ширины» наноленты

Из рисунка видно, что наноленты с малым индексом «ширины» имеют запрещенную зону. Однако, начиная с индекса «ширины» равного восьми ширина запрещенной зоны достигает малого значения, не оказывая при этом какого-либо воздействия. Следовательно, наноленты типа «зигзаг» А-типа будут обладать полупроводниковыми свойствами, если индекс «ширины» менее или равен восьми, в противном случае — металлическими свойствами. Для нанолент

Б-типа в ходе моделирования обнаружено, что независимо от индексов ширина запрещенной зоны имеет значение равное нулю. Это свидетельствует о том, в данном случае всегда происходит захват значений энергии за краем наноленты. Следовательно, все наноленты типа «зигзаг» Б-типа будут обладать металлическими свойствами.

Далее рассмотрим наноленты типа «кресло». Результат расчета ширины запрещенной зоны для различных индексов «ширины» для А- и Б-типов представлены на рис. 13 и 14 соответственно.

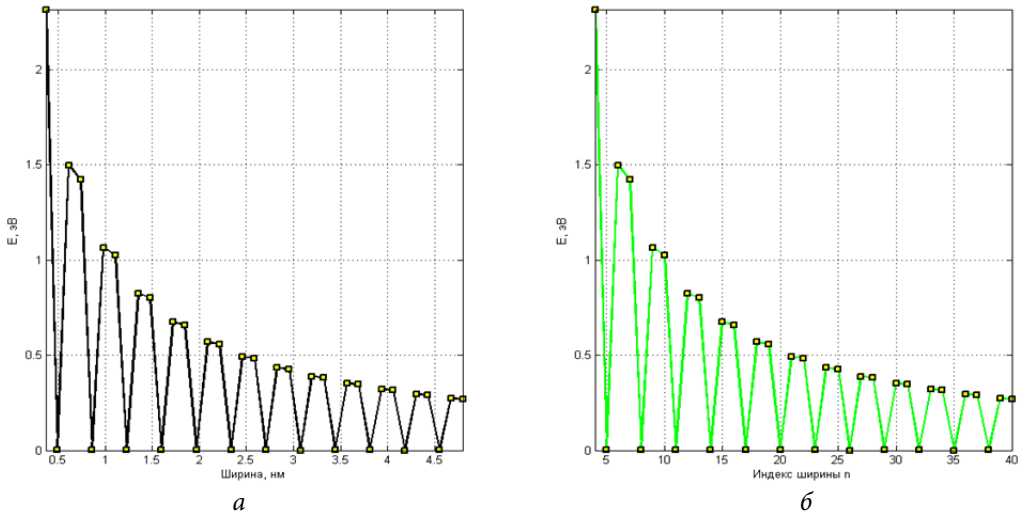


Рис. 13. Ширина запрещенной зоны нанолент «кресло» А-типа:

a — зависимость ширины запрещенной зоны от ширины наноленты; *б* — зависимость ширины запрещенной зоны от индекса «ширины» наноленты

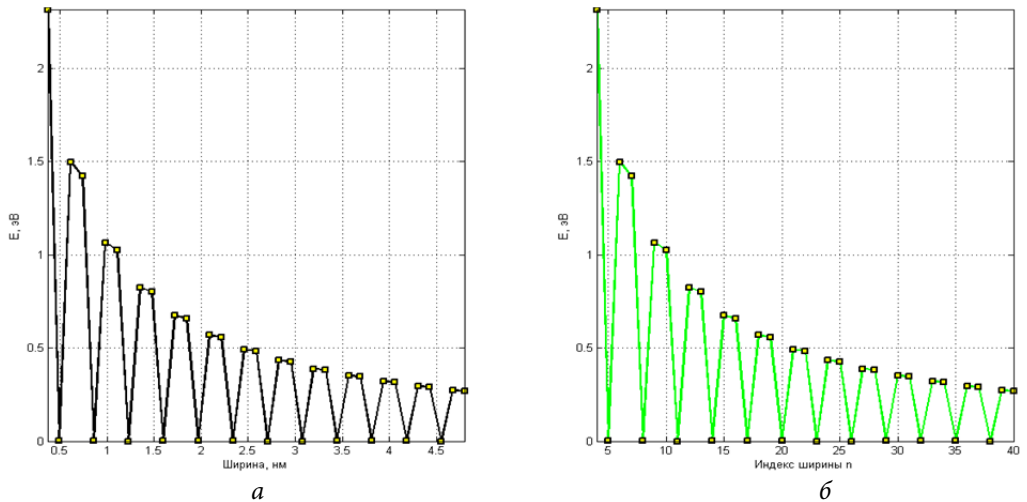


Рис. 14. Ширина запрещенной зоны нанолент «кресло» Б-типа:

a — зависимость ширины запрещенной зоны от ширины наноленты; *б* — зависимость ширины запрещенной зоны от индекса «ширины» наноленты

Из рисунков видно, что в случае нанолент типа «кресло» выбор исходного атома для базиса не имеет значения, так как полученные результаты идентичны. Кроме того, не у всех нанолент есть запрещенная зона. Следовательно, наноленты типа «кресло» будут обладать и металлическими и полупроводниковыми свойствами. Также в ходе расчетов выявлено условие, определяющее свойства наноленты. Если $\frac{(n+1)}{3} = \nu$, где ν — целое число, то нанолента обладает металлическими свойствами, в противном случае — полупроводниковыми свойствами.

Исключим из полученных результатов все металлические наноленты, чтобы понять, как меняется ширина запрещенной зоны (рис. 15).

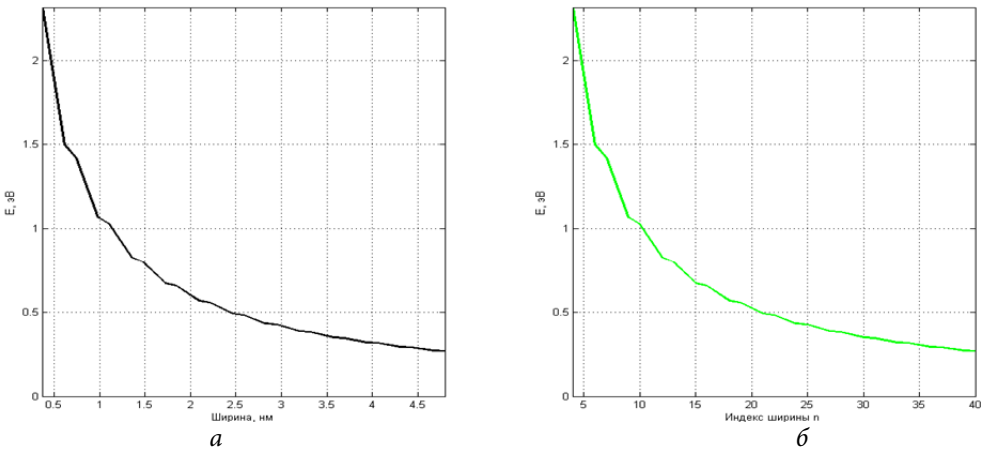


Рис. 15. Ширина запрещенной зоны наноленты типа «кресло» без учета металлических нанолент:

a — зависимость ширины запрещенной зоны от ширины наноленты; *b* — зависимость ширины запрещенной зоны от индекса «ширины» наноленты

Из рисунка видно, что сначала наблюдается сильное падение значения ширины запрещенной зоны, которое с увеличением индекса «ширины» замедляется. В таком случае можно предположить, что при достаточно больших индексах ширина запрещенной зоны для полупроводниковых нанолент типа «кресло» достигнет постоянного значения.

В заключение отметим, что численное моделирование при использовании метода сильно связанных электронов имеет «идеализированный» характер вследствие исключения из расчета возможных деформаций или дефектов наноструктуры. Это не означает, что данным методом стоит пренебречь. Он является удобным инструментом для быстрой оценки возможной зонной структуры нанолент.

Результаты работы могут быть использованы для нахождения зонной структуры однослойных графеновых нанолент типов «кресло» и «зигзаг», изучения их электронных свойств, определения типа проводимости и проведения сравнительного анализа. Данная статья представляет научный интерес для специалистов в области нанoeлектроники.

Литература

- [1] Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1996, vol. 65, pp. 1920–1923.
- [2] Barone V., Hod O., Scuseria G.E. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano Lett.*, 2006, vol.6, no. 12, pp. 2748–2754.
- [3] Ritter K.A., Lyding J.W. The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons. *Nat. Mater.*, 2009, vol. 8, no. 3, pp. 235–242.
- [4] White C.T., Li J., Gunlycke D., Mintmire J.W. Hidden one-electron interactions in carbon nanotubes revealed in graphene nanostrips. *Nano Lett.*, 2007, vol. 7, no. 3, pp. 825–830.
- [5] Cai J., Ruffieux R., Jaafar R., Bieri M., Braun T., Blankenburg S., Muoth M., Seitsonen A.P., Saleh M., Feng X., Müllen K., Fasel R. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, 2010, vol. 466, pp. 470–473.
- [6] Li W., Tao R. Edge states of monolayer and bilayer graphene nanoribbons. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2012, vol. 81, no. 2, pp. 024704.
- [7] Huang Y.C., Chang C.P., Lin M.F. Electric-field induced modification of electronic properties of few-layer graphene nanoribbons. *J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 104, pp. 103314.
- [8] Topsakal M., Bagci V.M.K., Ciraci S. Current-voltage (I–V) characteristics of armchair graphene nanoribbons under uniaxial strain. *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, no. 20, pp. 105437.
- [9] Jaskolski W., Ayuela A., Pelc M., Santos H., Chico L. Edge states and flat bands in graphene nanoribbons with arbitrary geometries. *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 83, no. 23, pp. 235424.
- [10] Sorokin P.B., Chernozatonskii L.A. Graphene-based semiconductor nanostructures. *Phys. Usp.*, 2013, vol. 56, no. 2, pp. 105–122.
- [11] Wang Z.F., Shia Q.W., Li Q., Wang X., Hou J.G. Z-shaped graphene nanoribbon quantum dot device. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 91, no. 5, pp. 053109.
- [12] Ezawa M. Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons. *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 73, no. 4, pp. 45.
- [13] Girao E.C., Cruz-Silva E., Meunier V. Electronic transport properties of assembled carbon nanoribbons. *ACS Nano*, 2012, vol. 6, no. 7, pp. 6483–6491.
- [14] Barone V., Hod O., Scuseria G.E. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano Lett.*, 2006, vol.6, no. 12, pp. 2748–2754.
- [15] De Sousa D.J., de Castro L.V., da Costa D.R., Pereira J.M. Boundary conditions for phosphorene nanoribbons in the continuum approach. *Phys. Rev. B*, 2016, vol. 94, no. 23, pp. 235415.

Мосин Михаил Александрович — студент кафедры «Физика», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

Научный руководитель — О.С. Еркович, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

CALCULATION OF CARBON NANOBELT BAND STRUCTURE

M.A. Mosin

med-aid@yandex.ru

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

To find the dispersion relation for nanobelt energy, we used the strongly coupled electron method, the one-dimensional subband method for "cutting off" the necessary energy lines and the method of adding subbands. The study shows the results of using the technique for single-layer graphene nanobelts of the "chair" type and "zigzag" type with different initial base vectors.

Keywords

Strongly coupled electron method, dispersion relation for nanobelt energy, carbon nanotube, carbon nanobelt, carbon nanobeltband structure

© Bauman Moscow State Technical University, 2017

References

- [1] Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1996, vol. 65, pp. 1920–1923.
- [2] Barone V., Hod O., Scuseria G.E. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano Lett.*, 2006, vol.6, no. 12, pp. 2748–2754.
- [3] Ritter K.A., Lyding J.W. The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons. *Nat. Mater.*, 2009, vol. 8, no. 3, pp. 235–242.
- [4] White C.T., Li J., Gunlycke D., Mintmire J.W. Hidden one-electron interactions in carbon nanotubes revealed in graphene nanostrips. *Nano Lett.*, 2007, vol. 7, no. 3, pp. 825–830.
- [5] Cai J., Ruffieux R., Jaafar R., Bieri M., Braun T., Blankenburg S., Muoth M., Seitsonen A.P., Saleh M., Feng X., Müllen K., Fasel R. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, 2010, vol. 466, pp. 470–473.
- [6] Li W., Tao R. Edge states of monolayer and bilayer graphene nanoribbons. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2012, vol. 81, no. 2, pp. 024704.
- [7] Huang Y.C., Chang C.P., Lin M.F. Electric-field induced modification of electronic properties of few-layer graphene nanoribbons. *J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 104, pp. 103314.
- [8] Topsakal M., Bagci V.M.K., Ciraci S. Current-voltage (I – V) characteristics of armchair graphene nanoribbons under uniaxial strain. *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, no. 20, pp. 105437.
- [9] Jaskolski W., Ayuela A., Pelc M., Santos H., Chico L. Edge states and flat bands in graphene nanoribbons with arbitrary geometries. *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 83, no. 23, pp. 235424.
- [10] Sorokin P.B., Chernozatonskii L.A. Graphene-based semiconductor nanostructures. *Phys. Usp.*, 2013, vol. 56, no. 2, pp. 105–122.
- [11] Wang Z.F., Shia Q.W., Li Q., Wang X., Hou J.G. Z-shaped graphene nanoribbon quantum dot device. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol.91, no. 5, pp. 053109.
- [12] Ezawa M. Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons. *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 73, no. 4, pp. 45.
- [13] Girao E.C., Cruz-Silva E., Meunier V. Electronic transport properties of assembled carbon nanoribbons. *ACS Nano*, 2012, vol. 6, no. 7, pp. 6483–6491.
- [14] Barone V., Hod O., Scuseria G.E. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano Lett.*, 2006, vol.6, no. 12, pp. 2748–2754.

- [15] De Sousa D.J., de Castro L.V., da Costa D.R., Pereira J.M. Boundary conditions for phosphorene nanoribbons in the continuum approach. *Phys. Rev. B*, 2016, vol. 94, no. 23, pp. 235415.

Mosin M.A. — student, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.

Scientific advisor — O.S. Erkovich, Cand. Sc. (Phys.-Math.), Assoc. Professor, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.