

О ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ШИРИНОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ В ГРАФЕНЕ

З.А. Ахматов¹, З.А. Ахматов^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Кабардино-Балкарская республика, Нальчик, ул. Чернышевского 173

²Южный математический институт – филиал ФГБУН Федерального научного
центра «Владикавказский научный центр РАН»

362027, Россия, Владикавказ, ул. Маркуса, 22

ahmatov.z@bk.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.277

Аннотация: Используя расчеты из первых принципов была исследована возможность управления электронной зонной структурой однослойного графена. Показано, что при адсорбции атомов калия на поверхность графена в его электронном спектре появляется энергетическая щель. Также замечено, что величина запрещенной зоны сильно зависит от количества адсорбированных атомов, а именно, при увеличении количества адсорбируемых атомов запрещенная зона в графене может как увеличиваться, так и исчезать. Так, например, когда на 32 атома углерода в решетке графена приходится один атом калия, величина запрещенной зоны составляет $\Delta E = 0,1$ эВ. Увеличение числа атомов калия до двух приводит к исчезновению энергетической щели, тогда как для трех атомов калия она составляет $\Delta E = 0,22$ эВ. Следует также отметить, что появление запрещенной зоны при адсорбции не приводит к нарушению симметрии графеновых подрешеток. Данное наблюдение представляется нам интересным, так как по мнению многих авторов, именно нарушение симметрии подрешеток является основной причиной появления запрещенной зоны в графене.

Ключевые слова: графен, электронная зонная структура, расчеты из первых принципов, адсорбция, атомы щелочных металлов.

1. Введение

Несмотря на то, что уже в 1991 году стало понятно, что углеродные нанотрубки образуются путем прокатки двумерного графенового листа или одного слоя из трехмерного графитового кристалла, выделение графенового листа не производилось до 2004 года [1]. Графен имеет различные аллотропы, такие как фуллерены, углеродные нанотрубки и графит (сложенный графен). Интересным представляется использование графенового листа в качестве терагерцового излучателя, так как основные частоты в его колебательном спектре попадают именно в терагерцовую область [2]. Кроме того, его уникальные свойства, такие как полупрозрачный квантовый эффект Холла, высокая подвижность носителей заряда, баллистический перенос на большие расстояния и конечная проводимость при нулевой концентрации носителей, делают его отличным кандидатом на роль нового материала для высокопроизводительной электроники. Однако, электронная зонная структура такова, что зона проводимости и валентная зона пересекаются в

двух эквивалентных точках (K , K'), называемых точками Дирака в первой зоне Бриллюэна. Это обстоятельство делает невозможным модуляцию и контроль электронного тока, так как запрещенная зона отсутствует. Результаты многочисленных расчетов и экспериментов показали, что запрещенную зону можно получить в двухслойном графене [3, 4]. Но по причине угловых поворотов плоскостей графена относительно друг друга, дефектов и скручиваний при получении двуслойного графена его электронные свойства сильно изменяются, и контролировать ток в нем не всегда удастся. Перечисленные дефекты в двуслойном графене генерируют массивные и безмассовые фермионы Дирака. Присутствие этой безмассовой составляющей вызывает несогласованность с теоретической моделью зонной структуры, нарушая энергетическую щель в двуслойном графене [5].

Одним из актуальных направлений в материаловедении графена является исследование возможности изменения его электронных свойств путем химической адсорбции атомов металла, гидроксильных групп, а также фторирования и т.д. [6, 7]. Электронные свойства, возникающие в результате адсорбции, сильно зависят от ионного и/или ковалентного характера связей, образующихся между углеродом и металлом. Щелочные металлы являются хорошими донорами электронов из-за сильного ионного характера их связи, что резко увеличивает количество носителей заряда в графене [8]. В то же время на металлические полосы может сильно влиять наличие решетки графена, как это наблюдается в некоторых интеркалированных соединениях графита [9].

2. Методика расчетов и обсуждение результатов

Расчет зонной структуры графена производился с использованием программы Quantum Espresso [10], основанной на теории функционала плотности, плоских волнах и псевдопотенциалах [11]. Был применен обменно-корреляционный функционал Пердюю-Берка-Эрнзергофа (PBE) обобщенного градиентного приближения (GGA) [12]. Использовалась суперячейка 4×4 , состоящая из 32 атомов углерода с вакуумным слоем 20 \AA в направлении Z для исключения взаимодействия между соседними слоями. Для построения зоны Бриллюэна использовалась схема Монкхорста–Пака [13]. В расчетах структуры полностью релаксированы с гамма-центрированной k – сеткой $6 \times 6 \times 1$. Перед расчетом электронных свойств производилась геометрическая оптимизация постоянной решетки и координат атомов, осуществляемая путем минимизации полной энергии. На рис. 1 а показан фрагмент решетки графена, состоящего из 32 атома углерода. Справа, на рис. 1 б представлена, рассчитанная для данной конфигурации, электронная зонная структура.

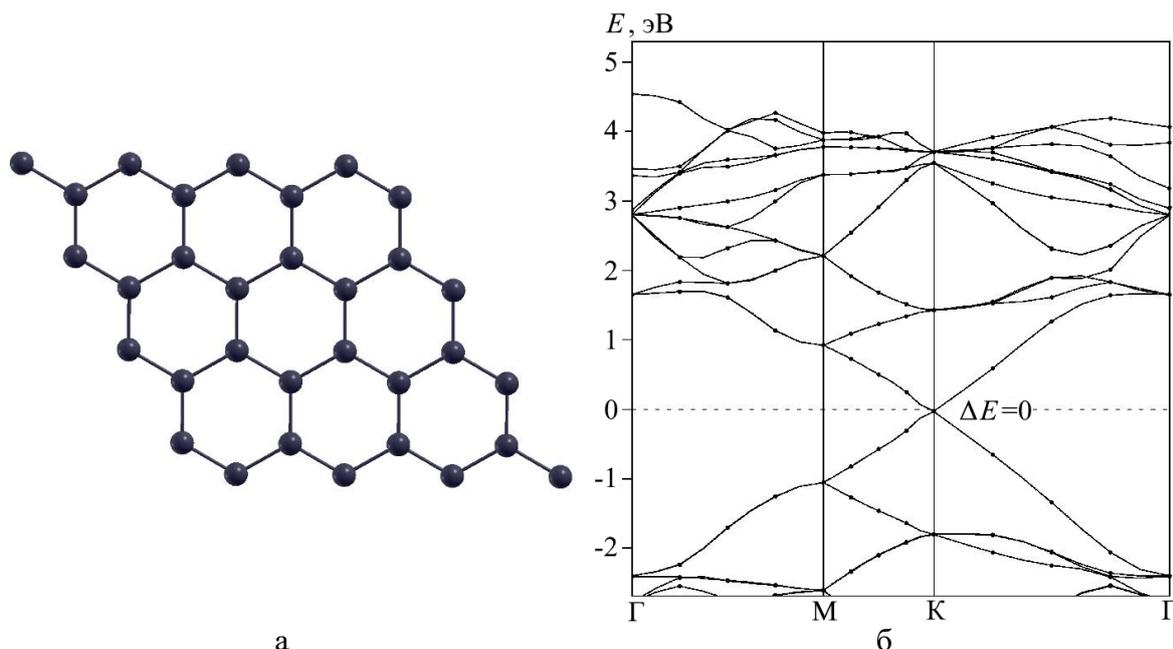


Рис. 1. Решетка графена, содержащая 32 атома углерода после процедуры геометрической оптимизации (а), соответствующая данной конфигурации зонная структура (б).

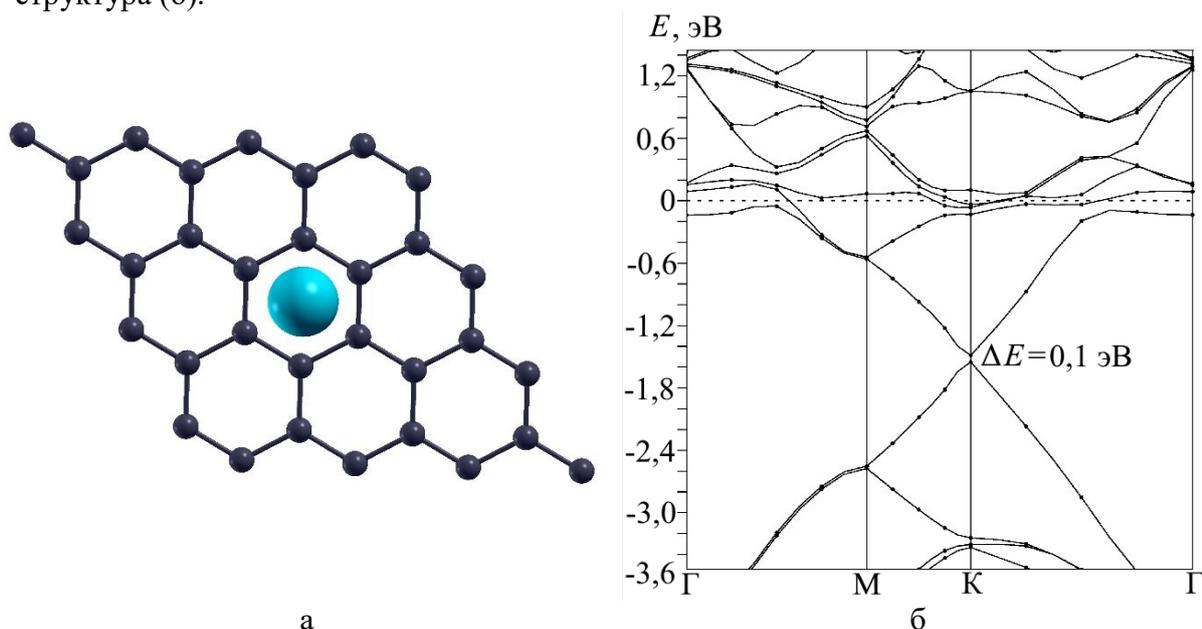


Рис. 2. Структура KC_{32} (вид сверху) после процедуры геометрической оптимизации (а). Атом калия представлен в виде большого голубого шара. Энергетический спектр, соответствующий данной структуре (б).

Как можно видеть из рис. 1 б, в бездефектном однослойном графене запрещенная зона отсутствует, т.е. $\Delta E = 0$. Далее, нами был рассмотрен случай, когда на поверхность чистого графена адсорбируется один атом калия, как показано на рис. 2 а. Данную конфигурацию можно назвать структурой KC_{32} . После процедуры геометрической оптимизации, расстояние между атомом калия и графеновой плоскостью составило

2,72 Å. На рис. 2 б представлен энергетический спектр соответствующий структуре KC_{32} .

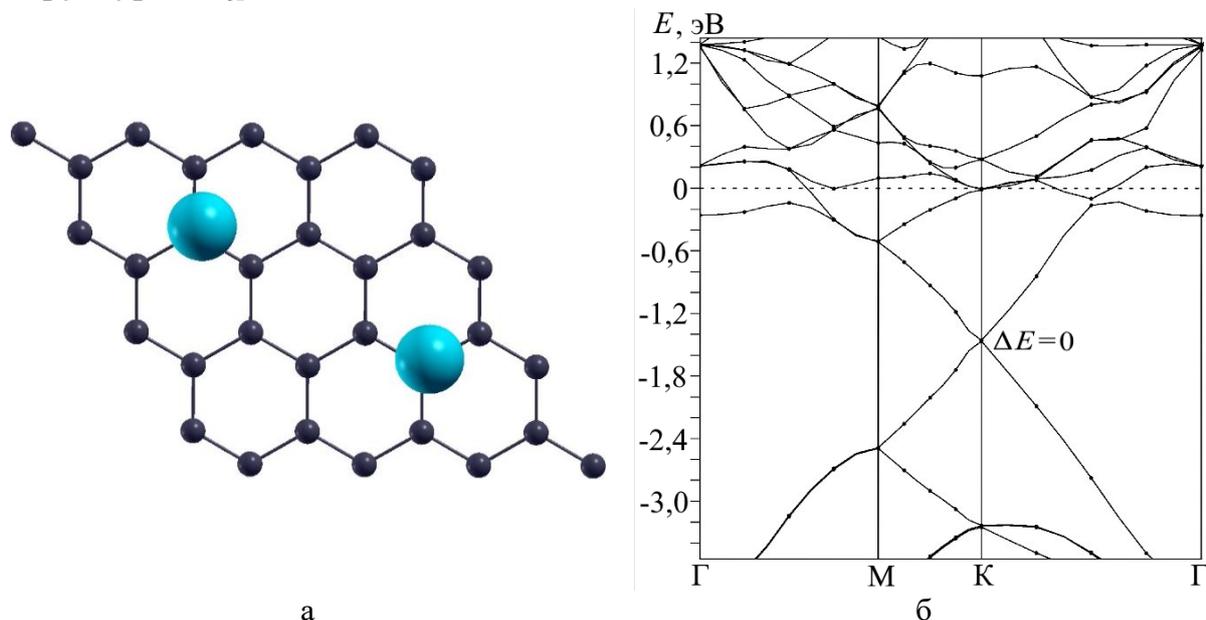


Рис. 3. Структура KC_{16} (вид сверху) после процедуры геометрической оптимизации (а). Голубым цветом обозначены атомы калия. Энергетический спектр, соответствующий структуре KC_{16} (б).

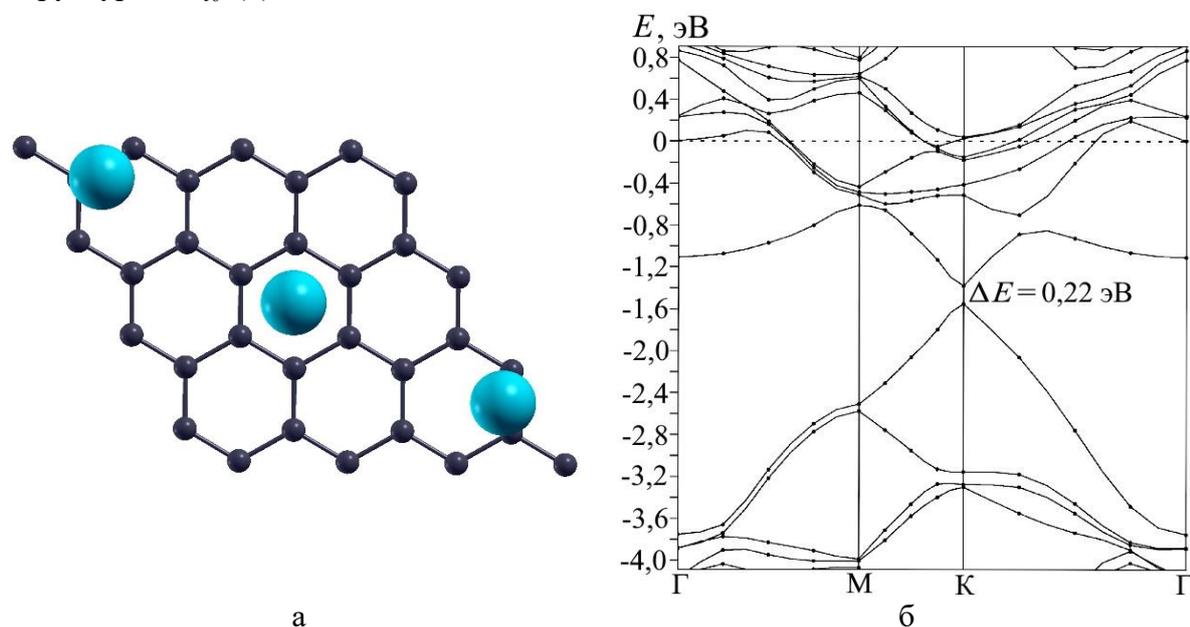


Рис. 4. Структура KC_{10} (вид сверху) после процедуры геометрической оптимизации (а). Атом калия отмечены голубым цветом. Энергетический спектр, соответствующий структуре KC_{10} (б).

Расчеты показали, что при адсорбции атома калия на поверхности графена в энергетическом спектре последнего появляется запрещенная зона величиной $\Delta E=0,1$ эВ. Это обстоятельство подтолкнуло нас к проведению расчетов с двумя адсорбированными атомами калия. Была

получена структура KC_{16} , показанная на рис. 3 а. Ожидалось, что увеличение числа атомов адсорбента должно в свою очередь привести к увеличению ширины запрещенной зоны. Однако, расчеты показали (см. рис. 3 б), что для такой структуры запрещенная зона отсутствует и $\Delta E = 0$. Стоит также отметить, что расстояние между адатомами калия и графеновой плоскостью теперь увеличилось до 2,96 Å.

Интересным получился результат при добавлении еще одного атома калия (см. рис. 4 а). В энергетическом спектре, описанной структуры (см. рис. 4 б), появляется запрещенная зона величиной $\Delta E = 0,22$ эВ. После образования структуры KC_{10} расстояние между адатомами и графеновой плоскостью достигло значения 3,12 Å.

3. Заключение

Таким образом, в настоящей работе показана возможность получения в графене устойчивой запрещенной зоны путем модификации его электронных свойств за счет адсорбированных на его поверхности атомов калия. Важно отметить, что величина запрещенной зоны не всегда увеличивается пропорционально количеству адатомов и может как появляться, так и исчезать, в зависимости от получаемой структуры. Так, для структуры KC_{32} величина запрещенной зоны составляет $\Delta E = 0,1$ эВ, тогда как при увеличении количества адсорбируемых атомов (структура KC_{16}) она исчезает, а для KC_{10} запрещенная зона равна $\Delta E = 0,22$ эВ. Как было отмечено выше, появление запрещенной зоны после процесса адсорбции не вызвано нарушением симметрии подрешеток графена. Мы предполагаем, что основной причиной появления запрещенной зоны, является переход заряда (charge transfer) от адатомов к графеновой плоскости.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и докторов наук (№ МК-927.2022.1.2)

Библиографический список:

1. **Novoselov, K.S.** Electric field effect in atomically thin carbon films / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov et al. // *Science*. – 2004. – V. 306. – № 5696. – P. 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896.
2. **Khokonov, A.Kh.** Bending vibrations of free and microdroplet-loaded graphene in the framework of the molecular dynamics method / A.Kh. Khokonov, Z.A. Akhmatov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – V. 1556. – Art. № 012053. – 9 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1556/1/012053.
3. **Britnell, L.** Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures / L. Britnell, R.V. Gorbachev, R. Jalil et al. // *Science*. – 2012. – V. 335. – № 6071. – P. 947-950. DOI: 10.1126/science.1218461.
4. **Castro, E.V.** Biased bilayer graphene: Semiconductor with a gap tunable by the electric field effect / E.V. Castro, K.S. Novoselov, S.V. Morozov // *Physical Review Letters*. – 2007. – V. 99. – I. 21. – P. 216802-1-216802-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.216802.

5. **Kim, K.S.** Coexisting massive and massless Dirac fermions in symmetry-broken bilayer graphene / K.S. Kim, A.L. Walter, L. Moreschini et al. // *Nature Materials*. – 2013. – V. 12. – I. 10. – P. 887-892. DOI: 10.1038/nmat3717.
6. **Беленков, М.Е.** Моделирование полиморфных разновидностей гексагонального графена, функционализированного гидроксильными группами / М.Е. Беленков, В.М. Чернов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 541-551. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.541.
7. **Беленков, М.Е.** Ab initio расчеты кристаллической и электронной структуры полиморфов 5-7 фторографена / М.Е. Беленков, В.М. Чернов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – Вып. 12. – С. 326-337. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.326.
8. **Ohta, T.** Controlling the electronic structure of bilayer graphene / T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg // *Science*. – 2006. – V. 313. – № 5789. – P. 951-954. DOI: 10.1126/science.1130681.
9. **Csányi, G.** The role of the interlayer state in the electronic structure of superconducting graphite intercalated compounds / G. Csányi, P.B. Littlewood, A.H. Nevidomskyy, C.J. Pickard, B.D. Simons // *Nature Physics*. – 2005. – V. 1. – I. 1. – P. 42-45. DOI:10.1038/nphys119.
10. **Giannozzi, P.** QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – V. 21. – №. 39. – Art. № 395502. – 19 p. DOI: 10.1088/0953- 8984/21/39/395502.
11. **Blöchl, P.E.** Projector augmented-wave method / P.E. Blöchl // *Physical Review B*. – 1994. – V. 50. – I. 24. – P. 17953-17979. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
12. **Perdew, J.P.** Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77. – I. 18. – P. 3865-3868. DOI: 10.1103/physrevlett.77.3865.
13. **Monkhorst, H.J.** Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // *Physical Review B*. – 1976. – V. 13. – I. 12. – P. 5188-5192. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188.

References:

1. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 2004, vol. 306, no. 5696, pp. 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896.
2. Khokonov A.Kh., Akhmatov Z.A. Bending vibrations of free and microdroplet-loaded graphene in the framework of the molecular dynamics method, *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, vol. 1556, art. no. 012053, 9 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1556/1/012053.
3. Britnell L., Gorbachev R.V., Jalil R. et al. Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures, *Science*, 2012, vol. 335, no. 6071, pp. 947-950. DOI: 10.1126/science.1218461.
4. Castro E.V., Novoselov K.S., Morozov S.V. et al. Biased bilayer graphene: Semiconductor with a gap tunable by the electric field effect, *Physical Review Letters*, 2007, vol. 99, issue. 21, pp. 216802-1-216802-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.216802.
5. Kim K.S., Walter A.L., Moreschini L. et al. Coexisting massive and massless Dirac fermions in symmetry-broken bilayer graphene, *Nature Materials*, 2013, vol. 12, issue 10, pp. 887-892. DOI: 10.1038/nmat3717.
6. Belenkov M.E., Chernov V.M. Modelirovanie polimorfnykh raznovidnostej geksagonal'nogo grafena, funktsionalizirovannogo gidroksil'nymi gruppami [Simulation of polymorphic varieties of hexagonal graphene functionalized by hydroxyl groups], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostруктур i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, vol. 1, issue 13, pp. 542-551. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.541. (In Russian).
7. Belenkov M.E., Chernov V.M. Ab initio raschety kristallicheskoj i elektronnoj struktury polimorfov 5-7 ftorografena [Ab initio calculations of the crystalline and electronic structure of 5-7 fluorographene varieties], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostруктур i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, vol. 1, issue 12, pp. 326-337. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.326. (In Russian).
8. Ohta T., Bostwick A., Seyller T., Horn K., Rotenberg E. Controlling the electronic structure of bilayer graphene, *Science*, 2006, vol. 313, no 5789, pp. 951-954. DOI: 10.1126/science.1130681.
9. Csányi G., Littlewood P.B., Nevidomskyy A.H., Pickard C.J., Simons B.D. The role of the interlayer state in the electronic structure of superconducting graphite intercalated compounds, *Nature Physics*, 2005, vol. 1, issue 1, pp. 42-45. DOI: 10.1038/nphys119.
10. Giannozzi, P., Baroni S., Bonini N. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, vol. 21, no. 39, art. no. 395502, 19 p. DOI: 10.1088/0953- 8984/21/39/395502.
11. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 1994, vol. 50, issue. 24, pp. 17953-

17979. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953.

12. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, issue 18, pp. 3865-3868. DOI: 10.1103/physrevlett.77.3865.

13. Monkhorst H.J., Park J.D. Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*, 1976, vol. 13, issue 12, pp. 5188-5192. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188.

Short Communication

ON THE POSSIBILITY OF CONTROLLING THE BAND GAP IN GRAPHENE

Z.A. Akhmatov¹, Z.A. Akhmatov^{1,2}

¹*Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia*

²*Southern Mathematical Institute of the Vladikavkaz Scientific Center of the RAS, Vladikavkaz, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.277

Abstract: Using first principles calculations, the possibility of controlling the electronic band structure of the single-layer graphene was investigated. It is shown that when potassium atoms are adsorbed on the graphene surface, an energy gap appears in its electronic spectrum. It was also observed that the band gap strongly depends on the number of adsorbed atoms, namely, with an increase in the number of adsorbed atoms, the band gap in graphene can either increase or disappear. For example, when there is one potassium atom per 32 carbon atoms in the graphene lattice, the band gap is $\Delta E = 0,1$ eV. An increase in the number of potassium atoms to two leads to disappearance of the energy gap, while for three potassium atoms $\Delta E = 0,22$ eV. It should also be noted that the appearance of a band gap during adsorption does not break the symmetry of the graphene sublattices. This observation seems interesting to us, since according to many authors, it is the break of the sublattices symmetry that is the main reason for the appearance of a band gap in graphene.

Keywords: *graphene, electronic band structure, ab initio calculations, adsorption, alkali metal atoms.*

Ахматов Зейтун Ануарович – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник кафедры теоретической и экспериментальной физики ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Ахматов Зариф Ануарович – аспирант 3 курса обучения, Южный математический институт-филиал ФГБУН Федерального научного центра «ВНЦ РАН», инженер ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Zeitun A. Akhmatov – Ph. D., Senior Researcher, Department of Theoretical and Experimental Physics, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Zarif A. Akhmatov – 3th year postgraduate student, Southern Mathematical Institute of the Vladikavkaz Scientific Center of the RAS, engineer, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Поступила в редакцию/received: 05.08.2022; после рецензирования/revision: 02.09.2022; принята/accepted 10.09.2022.