

Алмазо-подобные пленки из нескольких свернутых графенов

Л. А. Чернозатонский¹⁾, В. А. Демин

Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 119334 Москва, Россия

Поступила в редакцию 17 декабря 2021 г.

После переработки 20 декабря 2021 г.

Принята к публикации 20 декабря 2021 г.

Проведено моделирование атомных и электронных структур алмазоподобных пленок из малослойных муаровых с углом свертки θ графенов в укладках 00θ и $\theta 00\theta$. Химическая адсорбция легких атомов (например, водорода) или молекул на поверхности такого графена приводит к образованию межслоевых связей и, таким образом, к полной sp^3 -гибридизации атомов углерода в структурах. Предложена модель возможного синтеза таких алмазов из 3-х и 4-х свернутых графенов, основывающаяся на имеющихся экспериментальных работах по приготовлению муаровых графеновых структур и алмазов на основе несвернутого биграфена. Также рассмотрен гипотетический муаровый алмазный кристалл, формируемый из стопок подобных четырехслойных графенов. Показана стабильность трех- и четырехслойных муаровых алмазов, а также предлагаемого искусственного кристалла. Величина заперченной зоны уменьшается с ростом количества исходных слоев, однако, ее значение для кристалла оказалась больше из-за большего напряжения связей C–C', которые в предыдущих случаях связывали C- и H-атомы.

DOI: 10.31857/S1234567822030089

Введение. В отличие от обычных кристаллов из ковалентно-связанных атомов двумерные (2D) ван-дер-ваальсовы гетероструктуры характеризуются углом θ , на который могут быть скручены слои друг относительно друга [1, 2]. Варьирование этого угла дает полный контроль над симметрией структуры из двух или нескольких таких слоев и, следовательно, над свойствами. В настоящее время изучением структуры и свойств таких материалов занимается новое научное направление – твистроника. Особенности скрученных гетероструктур позволяют управлять свойствами через легкодоступные внешние параметры, такие как тип упаковки, угол закручивания или деформация слоев. В таких структурах, в частности, открывается возможность реализации и управления большим количеством фундаментальных квантовых моделей, актуальных в области физики конденсированного состояния, и позволяет на них изучать сильно коррелированную физику и топологию в квантовых материалах [3].

Недавно были рассмотрены новые 2D структуры – муаровые алмазы $Dn\theta$ [4–6], основой которых является полностью гидрированный (или фторированный) скрученный бислойный графен, который трансформируется в алмазоподобный слой с муаровой структурой. Было показано, что они обладают уникальными особенностями, отличными от сво-

их собратьев алмазов, сформированных из нескрученных биграфенов [7, 8]. Алмазы из нескольких таких слоев исследованы теоретически и экспериментально [8–10].

В данной работе рассматриваются особенности атомной и электронной структур алмазоподобных пленок, формируемых из малослойных графенов, содержащих до четырех слоев, специальным образом свернутых под углом вблизи 30° .

Метод исследования. Для оптимизации геометрии муаровых алмазов, получения их зонных структур и плотностей электронных состояний был использован программный пакет VASP [11–13], реализующий метод теории функционала электронной плотности (DFT – *density functional theory*). Обменно-корреляционный функционал вычислялся в приближении обобщенного градиента (GGA – *generalized gradient-approximation*) в параметризации Пердю–Бурка–Эрнзерхофа (PBE – Perdew–Burke–Ernzerhof) [14]. Ион-электронное взаимодействие описывалось с помощью метода присоединенных плоских волн (PAW – *projector augmented wave*) [15]. Энергия обрезания плоских волн равна 500 эВ, периодические образы разделены вакуумным промежутком не менее 10 \AA для исключения взаимодействия между ними. Оптимизация структуры проводилась до минимизации силы, действующей на каждый атом до 10^{-4} эВ. DFT-D3 метод Гримма [16] использован для учета взаимодействия ван-дер-

¹⁾e-mail: chernol-43@mail.ru

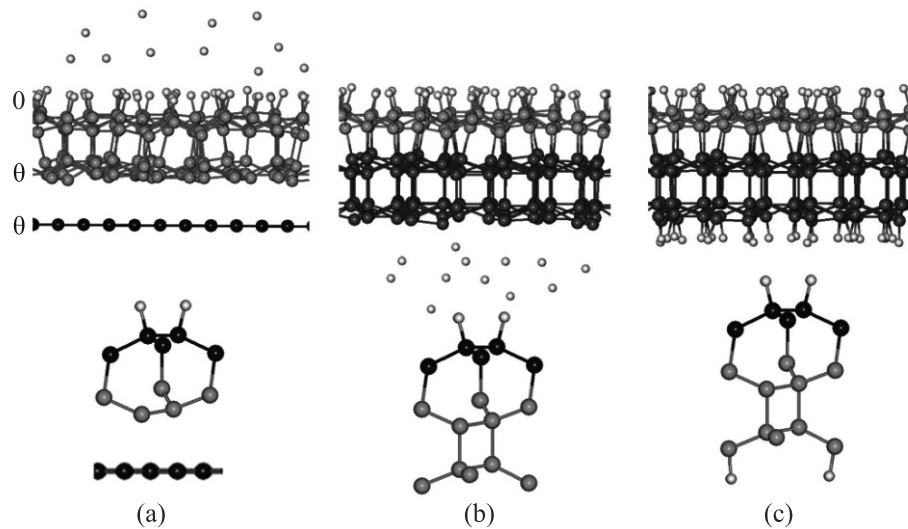


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема формирования алмаза из трехслойной графеновой структуры $0\theta\theta$ при расположении верхнего слоя, свернутого на угол θ по отношению к нижнему слою с АА упаковкой: (а) – формирование алмаза $Don\theta$ из 0θ слоев; (б) – дальнейший процесс формирования при адсорбции водорода со стороны нижнего слоя, трансформирующегося в алмаз $Don\theta(3)$; (с) – сформированный алмаз $Dn\theta(3)$. Под ними фрагменты соответствующих атомных структур

Ваальса. Для оптимизации геометрии структур зона Бриллюэна разбивалась по методу Монкхорст–Пака [17] с использованием решетки $5 \times 5 \times 1$ k -точек. Отметим, что использование данной методики приводит к недооценке величины запрещенной зоны, к примеру, экспериментальное значение для алмаза $E_g = 5.47$ эВ [18], рассчитанное нами – $E_g = 4.20$ эВ.

Результаты и обсуждение. Особенностью структуры бислойного графена с углом Муара $\theta = 30^\circ$ являются перекрестия С–С связей одного слоя с С'–С' связями другого слоя. В процессе синтеза алмаза атомы, образующие эти связи, не могут образовать межслоевые связи и именно они являются предпочтительными для адсорбции водорода, фтора или молекул. Такая же особенность характерна и для биграфенов с углом Муара от 20° до 30° . В работе [4] подробно описана структура алмазов на основе биграфенов с $\theta = 27.8^\circ$ и 29.4° .

Для получения алмаза $Dn\theta(M)$ из M -слойного муарового графена необходимо, чтобы он был в специфической упаковке. Второй слой повернут относительно первого на угол θ , третий – образует АА-упаковку со вторым. Назовем такую упаковку трехслойного графена $0\theta\theta$.

Формирование алмаза из трех слоев – $Dn\theta(3)$ начинается с адсорбирования адатомов, которое может быть выполнено такими же методами, какими экспериментально были получены алмазы [8–10]. Однако, чтобы не начиналось формирование энергетически

более выгодного АА-алмаза [7] из 0θ слоев, необходимо начинать гидрирование только с поверхности слоя 0. В таком случае происходит формирование сэндвич гетероструктуры графен/алмаз (или алмаздол [19] – алмаз, на поверхность которого адсорбированы гидроксильные группы вместо легких атомов из 0θ биграфена (рис. 1а). Этот процесс аналогичен химически индуцированному фазовому переходу от графеновой к новой структуре, рассмотренному ранее для случая образования алмазов из многослойного графена [20]. Таким образом, муаровый алмаз $Don\theta$ содержит химически активные sp^2 атомы, которые через некоторое время экспозиции адсорбционного потока должны ковалентно связаться с атомами графенового нижнего слоя, формируя алмаз $Don\theta(3)$ (рис. 1б). $Don\theta(3)$ также содержит на поверхности ненасыщенные связи (рис. 1б). Подобный процесс образования трансформации многослойного графена в обычной несвернутой укладке впервые рассмотрен в работе [19]. Разница в том, что из-за одинаковости укладки второго и третьего слоев они должны связываться противоположно стоящими парами атомов С и С', образуя так называемые “2+2” циклы в виде “квадрата” (рис. 2б, с), обычно возникающие при полимеризации C_{60} фуллеренов [21].

Для формирования алмаза $Dn\theta(3)$ необходимо продолжить процесс адсорбции водорода (или других легких адатомов), но на поверхность нижнего слоя (рис. 1б). При этом через некоторое время на

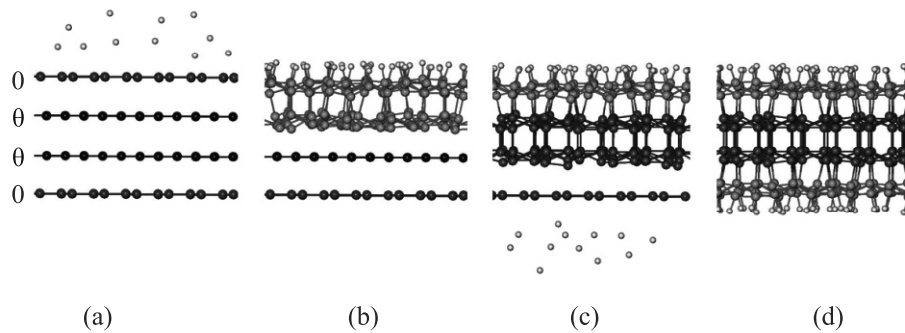


Рис. 2. (Цветной онлайн) Схема формирования диамана из четырехслойного графена: (а) – АА бислоем $\theta\theta$ (выделен черным цветом) свернут на угол θ относительно верхнего и нижнего (фиолетовых) слоев в начале процесса адсорбции водорода (или фтора); (б) – формирование из слоев $\theta\theta$ диамана $\text{Don}\theta$, лежащего на графеновом бислое $\theta\theta$; (с) – адсорбция водорода со стороны четвертого слоя после формирования диамана $\text{Don}\theta(3)$; (d) вид сбоку на сформированный диаман $\text{Dn}\theta(4)$

образовавшемся диамане $\text{Don}\theta(3)$ все химически активные sp^2 C-атомы должны будут нейтрализоваться присоединением адатомов, подводимым к структуре. После этого и будет полностью сформирована структура диамана $\text{Dn}\theta(3)$ (рис. 1с).

Формирование диамана $\text{Dn}\theta(4)$ из четырехслойного графена с упаковкой $\theta\theta\theta\theta$ (рис. 2а) также может осуществляться по схеме образования $\text{Dn}\theta(3)$, рассмотренной выше. Здесь также необходимо начинать адсорбционный процесс с поверхности верхнего слоя, когда энергетически выгодным будет формирование из $\theta\theta$ биграфена полугидрированной (в случае Н-адатомов) муаровой алмазоподобной структуры – муарового диамана ($\text{Don}\theta$) с химически активными sp^2 углеродными атомами (рис. 2б). Такие атомы через некоторое время должны будут ковалентно связаться со стоящими напротив атомами графена, реконструируя его с образованием диамана $\text{Don}\theta(3)$ (рис. 2с). При этом, в свою очередь, через некоторое время на образовавшемся диамане $\text{Don}\theta(3)$ все химически активные атомы должны будут нейтрализоваться присоединением адатомов, подводимым к структуре. Формирование диамана $\text{Don}\theta(4)$ одновременно с добавлением потока атомов со стороны графена и приведет к реорганизации его поверхности с присутствием химически активных атомов углерода, на которых в свою очередь и будут адсорбироваться адатомы. Таким образом будет сформирован диаман $\text{Dn}\theta(4)$ (рис. 2d).

В качестве моделей для DFT расчетов были выбраны диаманы на основе трех- и четырехслойного графена с углом поворота $\theta = 27.8^\circ$. Графеновые слои при таком θ являются соразмерными и образуют периодическую структуру [22]. Каждый слой таких графенов содержит 28 атомов углерода в рас-

четной ячейке. Ниже приведены результаты расчетов атомной и электронной структур многослойных муаровых диаманов $\text{Dn}27.8(3)$ и $\text{Dn}27.8(4)$.

На рисунке 3 приведены атомные геометрии, электронные зонные структуры и плотности состояний выбранных диаманов.

Видно, что с увеличением числа слоев от трех к четырем (числа углеродных атомов в элементарной ячейке – от 78 до 104) в рассматриваемых диаманах ширина запрещенной зоны уменьшается, $E_g = 2.41$ эВ и $E_g = 2.35$ эВ для $\text{Dn}27.8(3)$ и $\text{Dn}27.8(4)$. соответственно. Она несколько меньше по величине диэлектрической щели муарового диамана $\text{Dn}27.8 - 3.30$ эВ [3]. Уменьшение величины запрещенной зоны с увеличением толщины диамана характерно также и для несвернутых диаманов [23]. Ветви $\text{Dn}27.8(3)$ и $\text{Dn}27.8(4)$ спектров, в которых определяется щель, также весьма слабо отличаются друг от друга. Это, по-видимому, связано с возможностью туннелирования электронов с одной C–H поверхности на другую (C'–H') через “стройную” структуру промежуточного АА-бислоя, где атомы двух слоев соединены почти равными ($d_{C-C} = 1.57 \pm 0.05$ Å) ковалентными связями. Они направлены по нормали к квази-двумерной структуре таких диаманов и в данном случае менее напряжены, чем C–C связи между свернутыми $\theta\theta$ и $\theta\theta$ слоями. Диаманы $\text{Dn}27.8(3)$ и $\text{Dn}27.8(4)$ являются прямозонными полупроводниками с шириной зоны, близкой к диэлектрической щели 2.12 эВ полупроводника AlAs, что открывает возможность их использования в опто-электронных устройствах [24].

Элементарная ячейка (ЭЯ) кристалла (рис. 4а) по структуре атомов аналогична ЭЯ диамана $\text{Dn}27.8(4)$ без наличия адсорбированных атомов. Все C–H связи заменяются на C–C' связи с периодическими об-

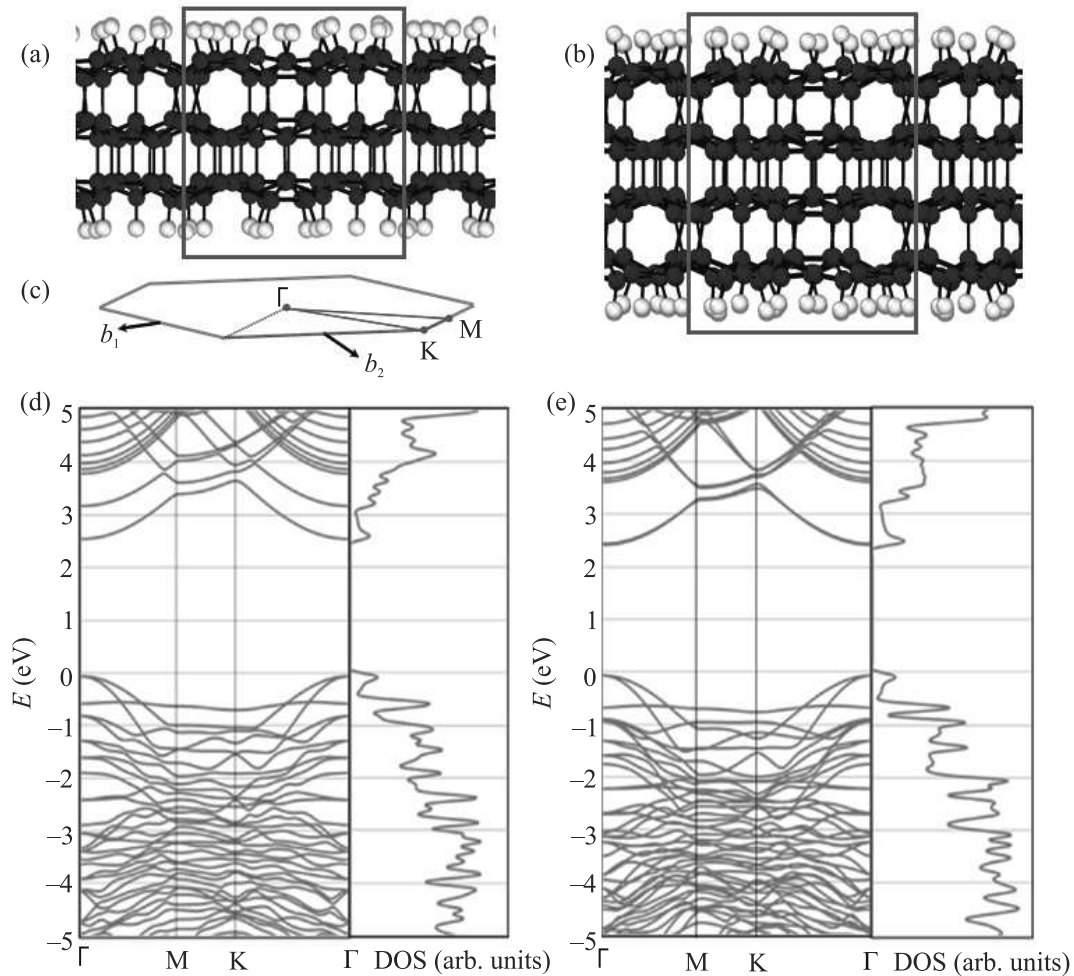


Рис. 3. (Цветной онлайн) Вид сбоку алмазов: (а) – Dn27.8(3) и (б) – Dn27.8(4); (с) – первая зона Бриллюэна двумерной гексагональной решетки; (d) и (е) – электронные зонные структуры и плотности электронных состояний для алмазов на основе (d) – трехслойного и (е) – четырехслойного графена. Красным прямоугольником показана расчетная ячейка структур. $E = 0$ эВ соответствует значению верха валентной зоны

разами ячейки. Кристалл имеет орторомбическую решетку с параметрами $a = 9.10 \text{ \AA}$ и $c = 8.65 \text{ \AA}$. Она близка к ЭЯ искусственного муарового графита Gr27.8(∞), из которого формируется, но имеет другую кристаллографическую орторомбическую сингонию из-за увеличения в ней количества неэквивалентных атомов с “выходом” части С-атомов из плоскостей при фазовом переходе из Gr27.8(∞) в кристалл Dn27.8(∞). Из-за добавления sp^3 -связей между периодическими образцами, т.е. между слоями 1 и 4', а также между слоями 4 и 1'' (рис. 4а) происходит перестройка электронного спектра – щель непрямозонного оптического перехода (как и в алмазе) увеличивается до $E_g = 4.02$ эВ по сравнению с щелью $E_g = 2.35$ эВ алмаза Dn27.8(4). Это происходит из-за большего напряжения С–С' связей, ко-

торые в предыдущих случаях были менее напряженными С–Н связями атомов углерода на поверхностях алмазов Dn27.8(3) и Dn27.8(4).

Все рассмотренные структуры энергетически стабильны. Известно, что Dn27.8 имеет энергию формирования $E_f = 0.13$ эВ/атом, сравнимую с $E_f = 0.12$ эВ/атом обычного алмаза. Значение E_f увеличивается с ростом количества слоев M и стремится к значению энергии муарового кристалла Dn27.8(∞) $E_f = 0.37$ эВ/атом, взятого относительно E_f графена.

Выводы. Таким образом, с помощью метода DFT проведено моделирование атомных и электронных структур алмазоподобных пленок Dn27.8(M) ($M = 3, 4$) из малослойных графенов при специальном выборе укладки муаровых слоев $0\theta\theta$ и $0\theta\theta 0$,

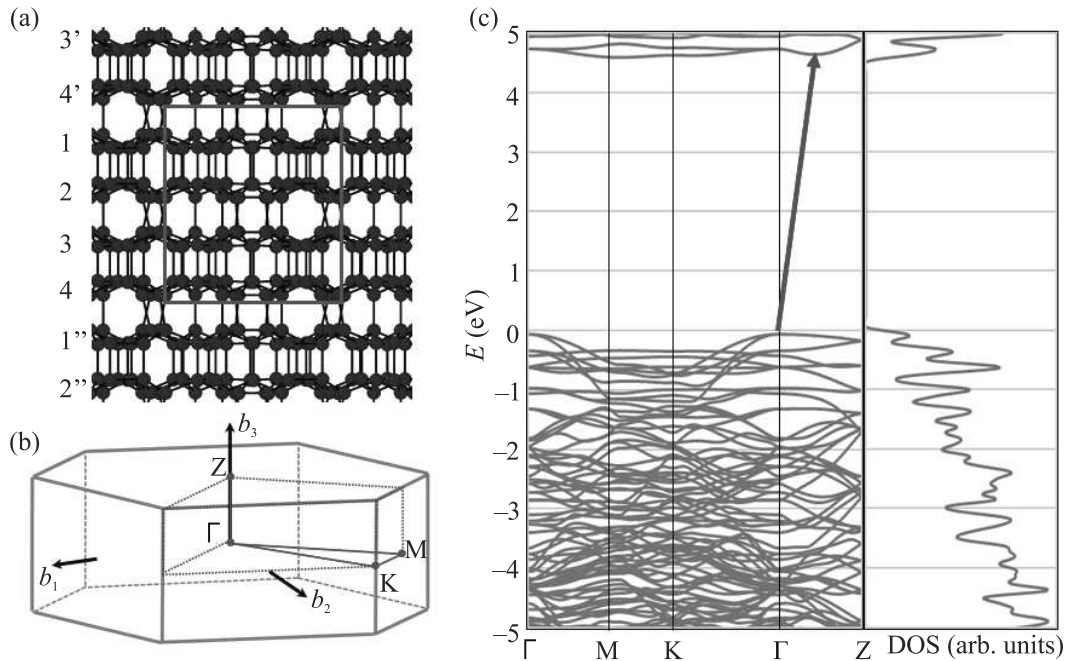


Рис. 4. (Цветной онлайн) (а) – Вид атомной структуры кристалла $Dn_{27.8}(\infty)$ сбоку; (б) – первая зона Бриллюэна орторомбической кристаллической решетки; (с) – зонная структура и плотность электронных состояний. Красным прямоугольником показана расчетная ячейка структур, непрямой переход показан красной стрелкой. $E = 0$ эВ соответствует значению верха валентной зоны

соответственно, когда в них происходит полная sp^3 -гибридизация углеродных атомов при химической адсорбции легких атомов (H или F). Рассмотрен также гипотетический муаровый 3D алмазоподобный кристалл $Dn\theta(\infty)$, формируемый из стопок муаровых четырехслойных графенов. Наличие в его элементарной ячейке еще двух слоев, образовавшихся из биграфенов AA типа в ЭЯ муарового графита $Gr\theta(\infty)$ служит причиной увеличения его ширины запрещенной зоны по сравнению с муаровым диаманом $Dn\theta(4)$. Выделим также факт – одинаковое поведение ветвей электронного спектра для всех рассмотренных структур вблизи края валентной зоны с характерным выполаживанием (в частности, узкая минизона ниже уровня Ферми на -0.3 эВ). Введение акцепторных примесей или приложении поперечного электрического поля в диаманах $Dn_{27.8}(M)$ ($M = 3, 4$) приведет к сдвигу уровня Ферми в область узкой становящейся при этом проводящей минизоны, что может обнаружить в таких алмазоподобных структурах похожие эффекты, наблюдающиеся в биграфенах с малым углом закрутки [25]. Наличие большого количества узких пиков плотностей состояний может привести к наблюдению в таких муаровых диаманах новых нелинейных электрических и оптических, экситон-

ных и фото-электрических резонансных эффектов [26–28].

Следует ожидать, что с увеличением количества слоев такие диамановые структуры должны обладать более высокими прочностными свойствами, чем диаманы, формируемые из двух свернутых слоев [4, 6].

Результаты данной работы позволяют говорить о возможности синтеза многослойных муаровых диамановых структур при выбранной упаковке графеновых слоев с углами вблизи 30° .

Отметим, что из подобных структур, как и из обычных многослойных диаманов, можно будет создавать твердые прозрачные защитные покрытия наноустройств, элементы оптики с отличными от известных материалов свойствами.

Перспективы использования обычных диаманов, описанные в последнем обзоре [10], могут быть распространены и на рассмотренные многослойные муаровые структуры.

Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 20-02-00558).

Расчеты выполнены с использованием ресурсов вычислительного кластера межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

1. J. M. Campanera, G. Savini, I. Suarez-Martinez, and M. I. Heggie, *Phys. Rev. B* **75**, 235449 (2007).
2. L. Sun, Z. Wang, Y. Wang et al. (Collaboration), *Nat. Commun* **12**, 2391 (2021).
3. D. M. Kennes, M. Claassen, L. Xian, A. Georges, A. J. Millis, J. Hone, C. R. Dean, D. N. Basov, A. N. Pasupathy, and A. Rubio, *Nat. Phys.* **17**, 155 (2021).
4. L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, and D. G. Kvashnin, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 253104 (2020).
5. L. A. Chernozatonskii, K. P. Katin, V. A. Demin, and M. M. Maslov, *Applied Surface Science* **537**, 148011 (2021).
6. L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, A. G. Kvashnin, and D. G. Kvashnin, *Applied Surface Science* **572**, 151362 (2022).
7. L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, A. G. Kvashnin, and D. G. Kvashnin, *JETP Lett.* **90**, 134 (2009).
8. L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, and D. G. Kvashnin, *C* **7**, 17 (2021); <https://doi.org/10.3390/c7010017>.
9. F. Piazza, M. Monthieux, P. Puech, I. C. Gerber, and K. Gough, *C* **7**, 9 (2021); <https://doi.org/10.3390/c7010009>.
10. P. B. Sorokin and B. I. Yakobson, *Nano Lett.* **21**, 5475 (2021).
11. G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
12. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
13. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
14. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
15. P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
16. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
17. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
18. C. D. Clark, P. J. Dean, P. V. Harris, and W. C. Price, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **277**, 312 (1964).
19. A. P. M. Barboza, M. H. D. Guimaraes, D. V. P. Massote, L. C. Campos, N. M. B. Neto, L. G. Cancado, R. G. Lacerda, H. Chacham, M. S. C. Mazzoni, and B. R. A. Neves, *Adv. Mater.* **23**, 3014 (2011).
20. A. G. Kvashnin, L. A. Chernozatonskii, B. I. Yakobson, and P. B. Sorokin, *Nano Lett.* **14**, 676 (2014).
21. P. C. Eklund and A. M. Rao, *Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites*, Springer Science & Business Media (2013).
22. J. Hass, F. Varchon, J. E. Millán-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. A. de Heer, C. Berger, P. N. First, L. Magaud, and E. H. Conrad, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 125504 (2008).
23. L. Zhu, H. Hu, Q. Chen, S. Wang, J. Wang, and F. Ding, *Nanotechnology* **22**, 185202 (2011).
24. M. Levinshtein and M. Shur, *Handbook Series on Semiconductor Parameters: Ternary and Quaternary III-V Compounds*, World Scientific, Singapore (1999), v. 2.
25. E. Y. Andrei and A. H. MacDonald, *Nat. Mater.* **19**, 1265 (2020).
26. В. А. Грешняков, Е. А. Беленков, *ЖЭТФ* **160**(6), 884 (2021).
27. A. S. Vedenev, V. A. Luzanov, and V. V. Rylkov, *JETP Lett.* **109**, 171 (2019).
28. M. M. Glazov and E. L. Ivchenko, *JETP Lett.* **113**, 7 (2021).