МИКРОЭЛЕКТРОНИКА, 2020, том 49, № 5, с. 334–343

МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 621.382

AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ, А ТАКЖЕ ОТКРЫТИЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ЛЕГИРОВАННОГО 4*p*-ЭЛЕМЕНТАМИ МОНОСЛОЯ ГРАФЕНА

© 2020 г. М. М. Асадов[a], С. С. Гусейнова[b, *], В. Ф. Лукичев[c, **]

[a]*Институт катализа и неорганической химии Национальной академии наук Азербайджана, Пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан*

[b]*Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, Пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ-1143 Азербайджан*

[c]*Физико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук, Нахимовский просп., 36, корп. 1, Москва, 117218 Россия*

*****E-mail: mirasadov@gmail.com*

******E-mail: lukichev@ftian.ru*

Поступила в редакцию 20.04.2020 г.
После доработки 20.04.2020 г.
Принята к публикации 20.04.2020 г.

Методом теории функционала плотности изучена электронная и зонная структура легированных 4*p*-элементами (M = Ge, Si) графеновых нанолистов с вакансиями. Оценены энергия адсорбции легирующих атомов и относительная стабильность легированных монослоев графена. В этих системах на основе графена обнаружено антиферромагнитное упорядочение. Из анализа электронных заселенностей атомных орбиталей по Малликену вычислены плотности состояний в графеновых системах. Установлены равновесные параметры электронной структуры нанолистов графена. Изучены закономерности изменения электронной структуры валентной полосы и индуцирования энергетической щели в M-легированных монослоях графена, содержащих вакансии. Обсуждаются особенности электронной структуры вблизи уровня Ферми, а также роль структурного эффекта в открытии энергетической щели в системах графен–M. Легирование 4*p*-элементами открывает энергетическую щель в системах графен–Ge(Si). На атомах углерода нанолистов графенов, включающих Ge(Si), оценены локальные магнитные моменты для антиферромагнитного упорядочения. Вычисленные значения локальных магнитных моментов на атомах углерода в системах графен–M (Ge,Si) сопоставимы друг с другом.

Ключевые слова: Ab Initio моделирование, электронная и зонная структура, монослои графена, легирование 4*p*-элементами, магнитные моменты, электронные свойства

DOI: 10.31857/S0544126920050038

ВВЕДЕНИЕ

Преобразование микроструктуры в состояние наноструктуры может привести к заметным изменениям физических свойств 2D материалов [1–3]. Увеличение отношения поверхности к объему и перенос частиц в область с квантовыми эффектами являются основными факторами изменения физических характеристик 2D материалов [4, 5], в частности графена [6, 7]. Графен состоит из бесконечной двухмерной системы атомов углерода, находящихся в углах правильных шестиугольников. Графены состоят из атомных плоскостей, соединенные силами Ван дер Ваальса, где атомы углерода находится в состоянии sp^2-гибридизации. Графен интенсивно изучают [8–14], в частности, с целью нахождения возможности замены кремния углеродом в элементной базе микро- и наноэлектроники [8]. Однако, “чистый” графен мало пригоден для нужд полупроводниковой технологии, что связано с нулевой плотностью состояний на уровне Ферми и отсутствием запрещенной зоны. С учетом этого важно знать закономерности адсорбции (интеркаляции, диффузии) различных атомов и молекул на поверхности графена и изучения структурных свойств легированного графена [9].

В последние годы много работ посвящены изучению методам роста графена для квантовых наноустройств [10–13], влияния транспортных свойств [14] на электронное состояние углеродных нанокластеров в графене. Легирование в твердой фазе

можно осуществлять разными методами, в частности: диффузией примеси из внешней газовой, жидкой или твердой фаз и методом радиационного легирования [11, 12]. В технологии получения модифицированного графена [5–14] распространение получили как физические [11, 13, 15], так и химические способы синтеза и модифицирования свойств материалов на основе графена [12, 16].

Влияние легирования атомов неорганических элементов на структуру графена изучено в [15–17]. Методом теории функционала плотности в [17] показано, что при адсорбции лития на поверхность Ge(Si)-легированного графена с дивакансиями энергетическая щель графена увеличивается. Ширина запрещенной зоны графена остается неизменной с добавлением Ge и уменьшается с добавлением Si. Разница между минимальными и максимальными значениями запрещенной зоны в структуре графена незначительна. Добавление Ge и Si приводит к увеличению адсорбции лития, что позволяет повысить зарядно-разрядную емкость графена. Показано, что легированный графен обладает высокой способностью заряда-разряда.

Адсорбция переходных металлов ПМ (ПМ = Co, Fe, Mn, Ni, V) на поверхность графена с линейными дефектами изучена в [18, 19]. В качестве базовой единицы в решетке графена рассмотрены линейные дефекты, состоящие из чередующихся квадратов и шестиугольников. Показано, что адсорбция атомов ПМ в такие дефекты графена вносит изменения в магнитные и электронные свойства. Атомы ПМ спонтанно адсорбируются на четырехугольных участках наноленты графена и образуют цепочку атомов ПМ вдоль линейных дефектов на графене. Эти металлические линии из атомов ПМ показывают ферромагнитное состояние и разные электронные свойства. Адсорбция ПМ в линейные дефекты графена вносит магнетизм и спин-поляризацию.

В отличие от плоской графеновой решетки, например, кристаллическая решетка германена изогнута и состоит из двух вертикально смещенных подрешеток. Спин-орбитальная щель в germanene (~24 мэВ) больше, чем в графене (<0.05 мэВ) [20]. Это делает germanene кандидатом для демонстрации квантового спинового эффекта Холла. Решетка германена позволяет открыть его запрещенную зону, например, приложением извне электрического поля, адсорбцией посторонних атомов, за счет взаимодействия с подложкой.

Используя первопринципный метод в [21] изучена адсорбция Si и Ge на графене. Указано, что атомы Si и Ge связываются с атомами углерода в графене со значительной энергией связи. Адсорбция осуществляется через мостиковые связи, образующие полые места в центрах шестиугольных блоков в структуре графена. Адсорбированные атомы (адатомы) изменяют электронную структуру графена. За счет адсорбции Si и Ge графен приобретает магнитный момент. При этом предполагается, что за этот эффект ответственна комбинация адатомных орбиталей с орбиталями sp^2-состояний углерода графена.

Германий-графеновый нанокомпозит, как сообщается в [22], обладает высокой емкостью (80.4%) в первом цикле и сохранением этой емкости после 400 полных циклов как анод ионно-литиевых батарей. Такой нанокомпозит можно формировать путем термического испарения германия при низком давлении. При этом кристаллические частицы германия равномерно осаждаются на поверхности графена с гибкой структурой или внедряются в графеновые вакансии.

Применением сканирующего электронного микроскопа в [23] изучена структура монослойного графена, содержащего имплантированные ионы Ge^+. Показано, что ионы Ge^+ могут замещать отдельные атомы, химически связываясь с тремя углеродными соседями в изогнутой конфигурации графена. Возможно также размещение ионов германия в дивакансиях структуры графена. При низкоэнергетической ионной имплантации Ge^+ процесс происходит ниже пороговой энергии смещения атомов в кристаллической решетке графена. Введение атомов или ионов германия в решетку графена имплантацией позволяет изменить его электронные, механические и химические свойства.

Из анализа литературы следует, что 2*p*-элементы, как легирующие примеси относительно легко внедряются в графеновый лист, поскольку они имеют размер, близкий к размеру атомов углерода. Теоретическое изучение и синтез графена, легированного 3*p*-элементами, оказался более сложным. Однако, в литературе [24, 25] 4*p*-элементам, внедренным в графен, уделено еще меньше внимания, чем более легким элементам периодической системы.

С учетом вышеуказанного важно знать, в частности, какой 4*p*-элемент более эффективен для настройки запрещенной зоны и каталитической активности новых наноматериалов на основе графенов. Изучение таких систем определяет различные назначения при их техническом использовании. Важно определение стабильности, электронных, магнитных и физико-химических свойств легированных 4*p*-элементами (Ge, Si) графенов, по которым мало данных в литературе.

В данной работе были изучены системы графеновый нанолист–наночастица M (M = Ge, Si), где графен включал также моновакансию углерода с целью модифицирования свойств графена. Атомы элементов 3-го периода главной подгруппы IV группы Ge и Si, которые имеют аналогичную электронную конфигурацию и у них идет заполнение внешних *np*-орбиталей, выбирали из-за их полу-

проводниковых свойств. Исследовали Ge-легированные монослойные суперячейки, которые содержали 54 и 16 атомов углерода графена и Si-легированные ячейки, включающие 96 и 16 атомов углерода.

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Расчеты систем графен–M (M = Ge, Si) выполнены с использованием программы Atomistix-ToolKit (ATK) [26], в которой реализована теория функционала спин-поляризованной плотности [27–30], методом проектно-волновых функций (PAW) и обменно-корреляционного функционала Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [31].

Расчеты выполнены для 96, 54 и 16 атомных графеновых супер ячеек. Эффект легирования Ge (Si) гексагональных монослоев графена изучали с учетом вакансий в супер ячейках. Метод DFT использовали с применением обобщенного градиентного приближения (GGA) [32]. В дополнение к обменно-корреляционному функционалу (PBE) в расчетах использовали поляризованные базисы Double Zeta. Кинетическая энергия отсечки составляла 150 Ry. В расчетах первичная ячейка графена была расслаблена и оптимизирована с допуском силы и напряжения 0.01 и 0.01 эВ/Å^3 соответственно.

Квантово-химическим анализом электронной заселенности атомных орбиталей по Малликену [33, 34] оценили вклады различных атомных орбиталей (АО) в молекулярную орбиталь (МО) в графене. Электронная заселенность АО, как известно, определяется суммой электронов по всем занятым молекулярным орбиталям, учитывающая диагональные элементы матрицы плотности и вклады “заселенности перекрывания”. Заселенность перекрывания МО между рассматриваемой парой атомов (например, A и B) характеризует произведения недиагональных элементов матрицы плотности на соответствующие интегралы перекрывания.Заряд на атоме, например, A по Малликену вычисляется по формуле

$$q_{\mathrm{A}} = Z_{\mathrm{A}} - \sum_{a}^{(\mathrm{A})}\left[P_{aa} + \sum_{\mathrm{B}\neq\mathrm{A}}\sum_{b}^{(\mathrm{B})}P_{ab}S_{ab}\right], \quad (1)$$

где Z_{A} – число валентных электронов, P_{aa} – элемент матрицы плотности, $P_{ab}S_{ab}$ – заселенность перекрывания молекулярного орбиталя.

Энергию адсорбции (E_{ad}) атомов 4*p*-элемента на графен с вакансией и без вакансии рассчитывали уравнением

$$E_{ad} = E_{\mathrm{C-M}} - E_{\mathrm{C}} - E_{\mathrm{M}}, \quad (2)$$

где $E_{\mathrm{C-M}}$, E_{C} и E_{M} – полная энергия системы графен–M, энергия чистого графена с вакансией и без вакансии, а также энергия свободного атома M соответственно.

В процессе легирования в системах графен–M за счет адсорбции атомов M на графене происходит перенос электронов и перераспределение заряда. При этом разность плотности заряда определяется по формуле

$$\Delta\rho(r) = \rho_{\mathrm{C-M}}(r) - \rho_{\mathrm{C}}(r) - \rho_{M}(r), \quad (3)$$

где $\rho_{\mathrm{C-M}}(r)$ – плотность заряда в данной точке *r* системы графен–M, $\rho_{\mathrm{C}}(r)$, $\rho_{\mathrm{M}}(r)$ – плотность заряда чистого графена с вакансией и без нее и вклад заряда от свободного атома M соответственно.

Относительную стабильность системы графен–M оценивали с учетом величины энергии образования на атом:

$$\Delta_F E_{\mathrm{G}} = E_{\mathrm{G}}^{\mathrm{d}} - E_{\mathrm{G}} + \mu_{\mathrm{C}} - \mu_{\mathrm{M}}, \quad (4)$$

где $E_{\mathrm{G}}^{\mathrm{d}}$ и E_{G} – полные энергии легированного и чистого графена, соответственно μ_{C} и μ_{M} – химические потенциалы атома углерода и легирующей примеси (Ge, Si), соответственно. Величины μ_{C} и μ_{M}, соответственно, характеризуют энергии связи устойчивой модификации для одного атома углерода в идеальном листе графена и энергии сцепления атома (Ge, Si) в графене.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проблемы, связанные с ближним и дальним корреляционными эффектами могут быть преодолены с помощью теории функционала плотности (DFT). DFT является одноэлектронным приближением и формально эквивалентна уравнению Хартри–Фока. В общем виде DFT описывается следующим уравнением

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int\frac{\rho(r')}{|r-r'|}d\mathbf{r}' + V_{\mathrm{XC}}[(\mathbf{r})](\mathbf{r})\right)\varphi_i(\mathbf{r}) = \lambda_i\varphi_i(\mathbf{r}), \quad (5)$$

где $\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ – кинетическая энергия электрона, $V(\mathbf{r})$ – внешний электростатический потенциал ядер, т.е. эффективный одночастичный потенциал, $\int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d\mathbf{r}'$ – кулоновский оператор, описывающий среднее кулоновское поле, генерируемое электронами, $V_{XC}[(\mathbf{r})]$ – оператор обменной корреляции (или хс-функционал), который является функционалом от общей плотности электронов $\rho(r)$, таким образом хс-функционала, $\varphi_i(\mathbf{r})$ – молекулярные орбитали, по которым восстанавливается электронная плотность исходной многочастичной системы. Значения λ_i оператора KS (Kohn–Sham) [27] представляют собой одноэлектронные орбитальные энергии, а его собственные векторы $\varphi_i(\mathbf{r})$ характеризуют одноэлектронные волновые функции. Орбитали λ_i и $\varphi_i(\mathbf{r})$ при теоретической обработке позволяют связать энергию и волновую функцию с каждым электроном. $V_{XC}[(\mathbf{r})]$ (или хс-функционал) одночастичный и позволяет описать энергию основного состояния полного уравнения Шредингера для многих тел. Получение правильного выражения для хс-функционала в модельных задачах сложно. В простых моделях считается, что знание точного хс-функционала равнозначно точному решению уравнения Шредингера.

Проанализируем результаты исследования влияния легирования 4*p*-элементами (M = Ge, Si) на электронные свойства супер ячеек графенового монослоя. Адсорбцию Ge (Si) на чистом графене и графене с вакансией в системах графен–M исследовали в одних и тех же условиях. Электронные структуры легированных графеновых систем рассчитали в рамках теории функционала спин-поляризованной плотности. Зонную структуру и локальную плотность состояний в системах определяли с учетом изменений электронных состояний вблизи энергии Ферми. Перераспределение заряда, вызванное адсорбцией атомов M на графене, изучали и анализировали с учетом функции локализации электронов.

Вычислены энергии адсорбции каждого из адатома на различных узлах M-легированного графена, расположенных неэквивалентно относительно замещающего атома углерода. Когда атом M адсорбируется на активном центре в системе графен–M без вакансии получается наибольшая энергия адсорбции M. Для системы графен–Ge значение $E_{ad} = -1.493$ эВ. Затем следует энергия адсорбции для мостиковых связей ($E_{ad} = -1.257$ эВ) и граничащих центров ($E_{ad} = -1.18$ эВ). С увеличением числа связей C–M в суперячейке система становится энергетически более устойчивой. Полученные отрицательные значения E_{ad} показывают, что полная энергия графеновых систем при адсорбции Ge (Si) понижается.

Способом выделения изолированного атома в системе графен–M сравнивали вычисленные значения $\Delta_F E_G$ легированных графенов. В качестве атома сравнения использовали тот же самый выделенный атом углерода. Величина $\Delta_F E_G$ характеризует эффективность включения легирующей примеси (Ge, Si) в структуру графен–M. Вычисленная энергия образования, монослоя графена, легированного Ge составляет –0.23 эВ/атом. Для Si-легированного графена $\Delta_F E_G = -0.27$ эВ/атом. Таким образом, полученные значения $\Delta_F E_G < 0$ свидетельствует о том, что формируемая система графен–M стабильна.

Электронные свойства легированного графена. Электронные свойства изучали ab initio методом DFT с полной потенциальной линеаризованной расширенной плоской волной. Вычисляли ширину запрещенной зоны (E_g) как чистого графена, так и легированных (Ge, Si) графенов. Вычисления проводились способом обобщенной градиентной аппроксимации.

Рассмотрим электронные свойства суперячейки графена, состоящей из 16 атомов углерода. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены типичная зонная структура графена, состоящая из 16 атомов углерода (рис. 1*а*) и зонная структура Si-легированного графена из 16 атомов углерода (рис. 1*б*).

В частности, установлено, что Ge-легированный графен без углеродной вакансии имеет ширину запрещенной зоны $E_g = 0.505$ эВ. Учет C-вакансии в Ge-легированном графене для ширины запрещенной зоны дает значение $E_g = 0.21$ эВ. Для легированного германием графена в [24] указывается $E_g = 0.40$ эВ. При замещении одного атома углерода графена атомом Si ширина запрещенной зоны открывается до 0.133 эВ. В [25] приводится отличающаяся ширина запрещенной зоны ($E_g = 0.02$ эВ) для Si-легированного монослоя графена, найденная аппроксимацией локальной плотности (LDA).

На основе спин поляризованных расчетов определили зонный спектр легированных суперячейеек графена вблизи уровня Ферми. Анализ спектров показывает на появление энергетической щели между связывающей и анти связывающей зонами в графеновом монослое. Из указанного следует, что для открытия энергетической щели графена Ge является более эффективным по сравнению с Si.

Геометрическая оптимизация графена, легированного Ge (Si), показывает, что Ge (Si) вносят искажение в структуру графена. Это можно связать с большим ковалентным радиусом Ge ($r = 1.22$ Å) и Si ($r = 1.18$ Å) по сравнению с ковалентным радиусом C ($r = 0.75$ Å). После легированиия

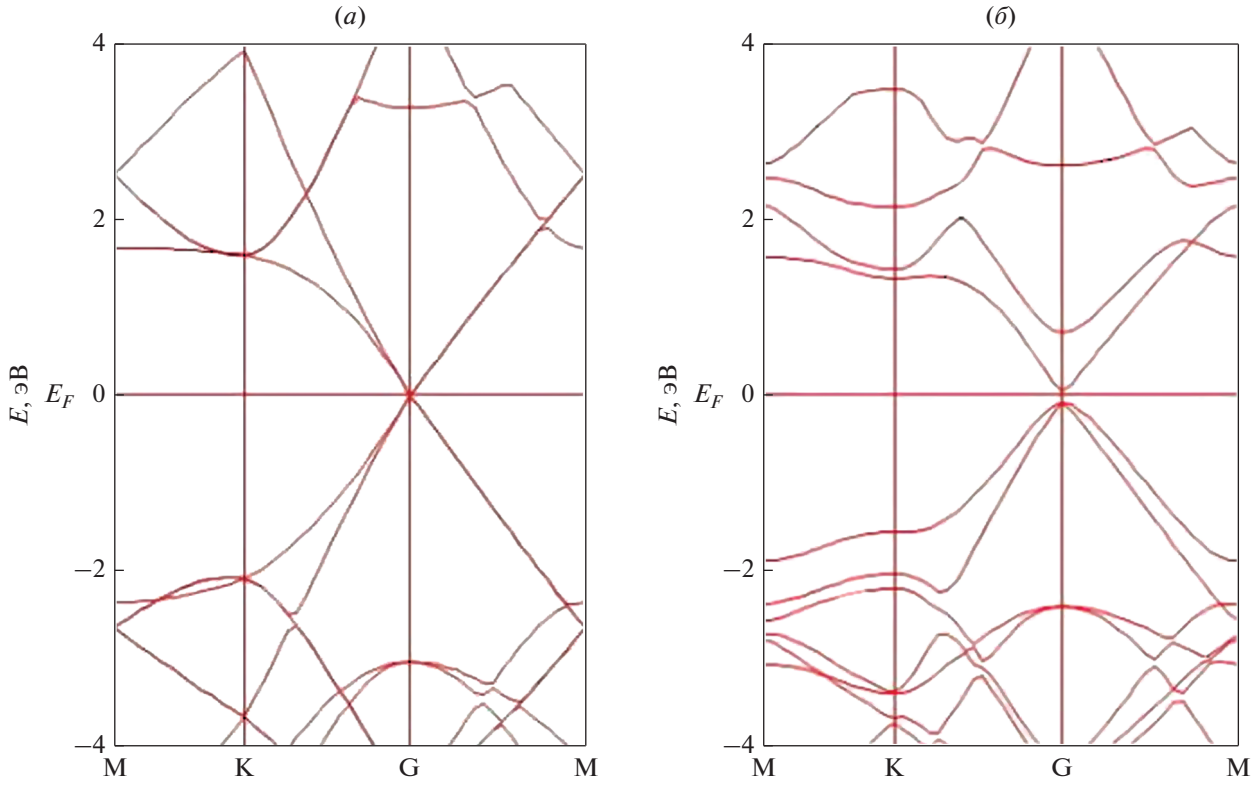

Рис. 1. Зонная структура графена из 16 атомов углерода (*а*) и зонная структура Si-легированного графена из 16 атомов углерода (*б*).

системы графен–M происходит изменение длин связей между атомами. Так например, длина связи M–C в графене увеличивалась от 1.53 Å (для Si–C) до 1.65 Å (для Ge–C). Это можно связать с тем, что искажение в каркасе sp^2-углерода графена, легированного Ge, больше чем при легировании Si.

Таким образом, в процессе адсорбции германий и кремний, открывают запрещенную зону графена в системе графен–M. Изменение размера однотипного 4 *p*-элемента влияет на степень раскрытия запрещенной зоны графеновой системы. Изменение ширины энергетической щели легированного графена зависит также от типа и концентрации легирующего элемента или вещества.

Учет влияния Ge(Si)-легирования и вакансий на электронную структуру в графене. Одним из способов описания много частичных электронных взаимодействий между атомами в молекулах в твердом состоянии является разложение свойств молекулы на вклады отдельных атомов. Для эффективного разделения электронных свойств молекулярных систем на атомные в [34] предложено использовать плотность заряда (так называемые объемы Бадера), которую можно измерить и (или) рассчитать. Принято, что каждый объем Бадера содержит один максимум плотности заряда в каждом атомном центре и отделен от других объемов поверхностями, на которых плотность заряда является минимальной по отношению к поверхности. Разделительные поверхности (поверхности с нулевым потоком), ограничивающие объемы Бадера, лежат в областях связей между атомами в молекуле. При расчете электронной структуры молекулы плотность заряда (объемы Бадера) слабо чувствительна к используемому базисному набору плотности состояний, чем при использовании анализа электронной заселенности атомных орбиталей. Существуют разные подходы к количественному расчету плотности заряда [34–36], оценивая вклады различных АО в МО. Распределение плотностных состояний малых молекул, в которых градиент плотности заряда незначительный, квантово химически рассчитывают на основе аналитических волновых функций.

Для моно слоев на основе графена, содержащих вакансии и легирующие атомы (M = Ge, Si) электронные энергетические структуры вблизи уровня Ферми количественно характеризовали с учетом анализа электронных заселенностей атомных орбиталей по Малликену. Вычислены плотности состояний (DOS) систем на основе монослоя графена, которые на примере легирования германием показаны на рис. 2, 3, 4. На рисунках кривые характеризуют вклады образованных зарядов каждого атома и отдельных электронных

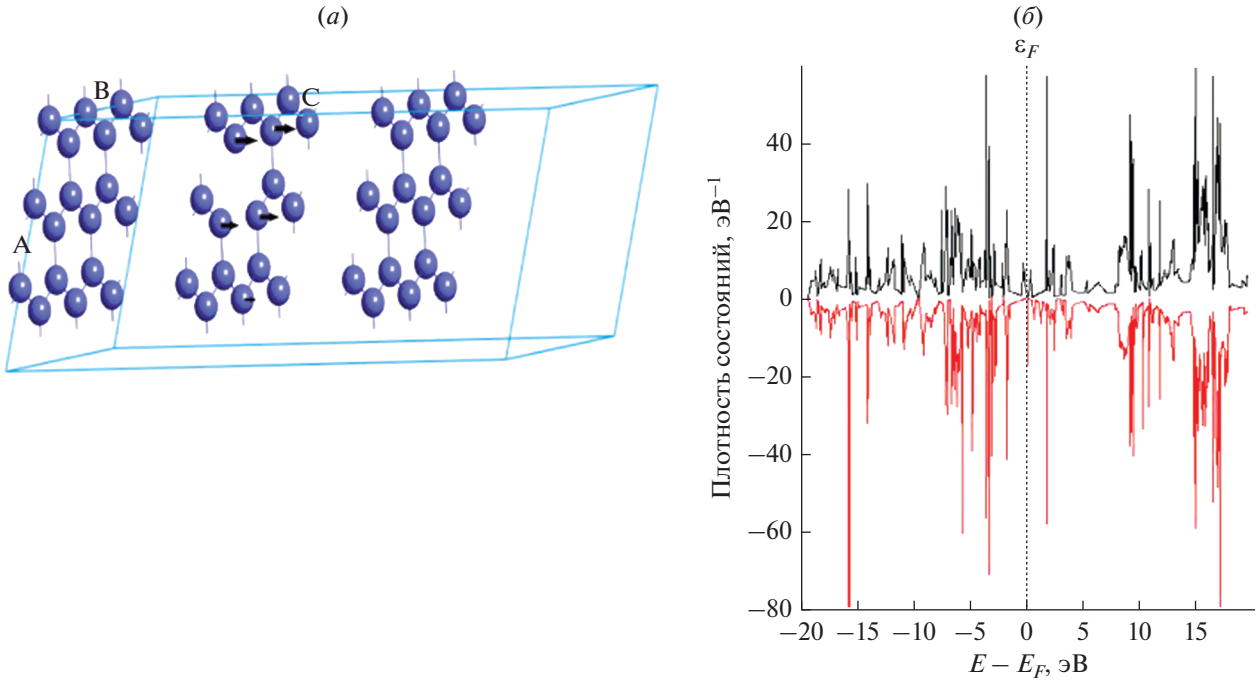

Рис. 2. Атомная структура из 54-х атомной графеновой суперячейки с вакансией (*а*) и плотность состояний (DOS) (*б*).

спинов в распределение плотности состояний в каждой изученной графеновой суперячейке.

На рис. 2 показана атомная структура вакансии в 54-х атомной графеновой суперячейке и отображена DOS. На рис. 3 показана атомная структура ячейки из 16 атомов графена, легированного Ge, с вакансией С (*а*) и плотность состояния (*б*). Распределение DOS для *s*- (*а*), *sp*- (*б*) и *d*-электронов (*в*) в Ge-легированном суперячейке графена, состоящей из 18 атомов углерода приведено на рис. 4. Верхние кривые соответствуют электронам с направлением спина вверх, а нижние – с направлением спина вниз.

Учет отельных вкладов характеризует закономерности изменения эффективных зарядов на атомах углерода в монослое графен–М. В зависимости от вида легирующего элемента (Ge, Si) и структуры суперячейки графена величина формируемого на монослое заряда меняется. Соответственно этому в разной степени распределяются и локальные магнитные моменты (ММ) на монослое графена.

Из анализа особенностей строения электронной энергетической структуры вблизи уровня Ферми следует, что в графеновом слое формируется антиферромагнитное упорядочение. В общем магнитном моменте слоя графена, например, с вакансией доля ММ атомной вакансии составляет $1.232\mu_B$.

Приобретенная поверхностно-структурная намагниченность в М-легированном графене, по-видимому, индуцируется не спаренными 3*p*-электронами (Ge, Si), которые занимают уровни, созданные в энергетическом зазоре, т.е. проявление антиферромагнитизма в монослое графена можно связать с взаимодействием не гибритизированных 2*p*-электронов атомов углерода с 3*p*-электронами Ge вблизи легирующего атома. Антипараллельное расположение слабых магнитных моментов в является результатом взаимодействия между соседними атомами в М-легированном графене.

Спектры распределения DOS в монослое графен–М свидетельствуют об образовании новых электронных состояний в близи уровня Ферми в запрещенной зоне. Внедрение атомов германия или кремния открывает E_g графена. С увеличением E_g как следствие увеличивается также оптическая проводимость материалов. Плотность состояний графенового слоя, легированного Si, аналогична электронным свойствам для полуметаллического материала с нулевым энергетическим зазором. Появление энергетической щели на монослоях систем графен–М с антиферромагнитным упорядочением открывает возможности ее использования в качестве элемента графенового полевого транзистора и устройств спинтроники.

Перенос заряда при взаимодействии между атомами в системе графен–М обусловлен реконструкцией локальной атомной и электронной структуры графена. Т.е. взаимодействие адатомов с атомами углерода сопровождается с переносом заряда, которая индуцирует магнитные моменты

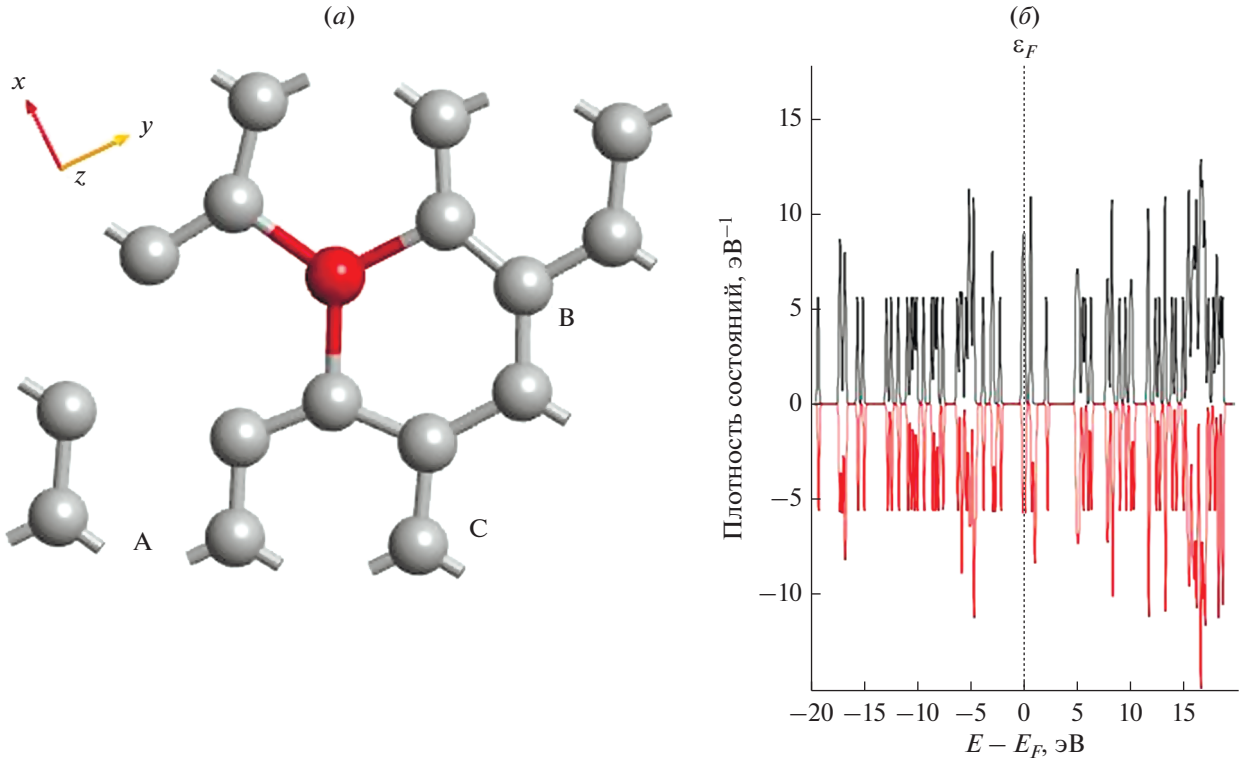

Рис. 3. Атомная структура ячейки из 16 атомов графена, легированного Ge (*а*) и ее плотность состояний (*б*).

на атомах углерода. В зависимости от значения энергии связи между атомами углерода и М приобретенные магнитные моменты отличаются по величине и по направлению спина.

Интерпретация вычисленных парциальных DOS монослоя графен–М свидетельствуют о разной спиновой поляризации монослоя. Т.е. разные степени гибридизации 2*p*-состояний углерода с 3*p*-состояниями М приводят к отличительным возмущениям зонной структуры вблизи энергии Ферми и индуцированию ММ на атомах углерода. За счет разной степени возмущения при гибридизации атомов в системе графен–М, включающей вакансии и без вакансий, спектры DOS отличаются по энергии пиков парциальных DOS.

Наличие углеродных вакансий и примесей (Ge, Si) в суперячейках графена приводит к спиновой поляризации на уровне Ферми и ферромагнитному упорядочению. При этом на монослое формируется магнитный момент, стимулированный гибридизацией атомов. В суперячейке из 54 атомов системы графен–Ge, в частности, 26-й атом углерода приобретает магнитный момент в направлении, совпадающим по знаку с магнитным моментом ближайшего слоя атомов в графене. На атоме углерода С № 26 индуцированный ММ = $0.327\mu_B$.

Приобретенные магнитные моменты в системе графен–Ge имеют также и другие атомы углерода: 3-й атом углерода ($0.326\mu_B$), 9-й ($0.101\mu_B$), 15-й ($0.101\mu_B$), 21-й ($0.325\mu_B$), 26-й ($0.327\mu_B$) в предпочтительном направлении, а атомы углерода (С № 8) = ($-0.035\mu_B$), 14-й ($-0.033\mu_B$), 31-й ($-0.036\mu_B$), 49-й ($-0.036\mu_B$) – в противоположном направлении.

На антиферромагнитное упорядочение магнитных наночастиц в материалах могут влиять характерные наноразмеры [37, 38]. К последним относятся диаметр магнитного домена, длина обменного взаимодействия, ширина доменной стенки и длина спиновой диффузии. Критический диаметр магнитного домена является наибольшим размером, за пределами которого домен энергетически стабилен. Критический диаметр однодоменной частицы $\left(D_{cr}^{sd}\right)$ варьируется от 10 нм до нескольких тысяч нанометров для разных материалов. Величина D_{cr}^{sd} задается следующим выражением [38]:

$$D_{cr}^{sd} = \frac{72\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2},$$

где A – постоянная обменной жесткости (взаимодействия), K – постоянная одноосной анизотропии ($K > 0$), M_s – намагниченность насыщения, т.е. предельное значение магнитного насыщения, μ_0 – магнитная проницаемость в вакууме (магнитная постоянная), равная $4\pi \times 10^{-7}$ Н/м в СИ.

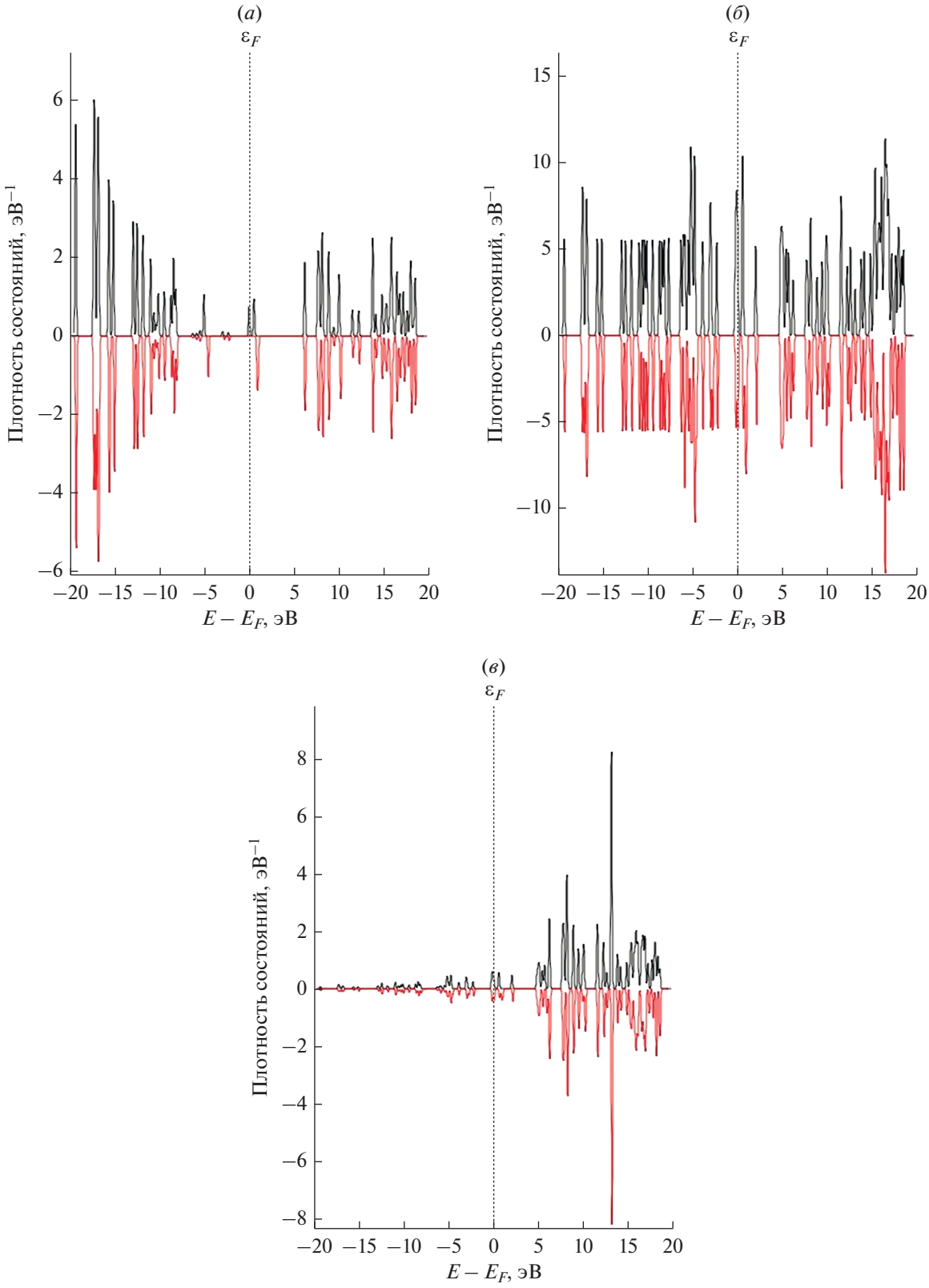

Рис. 4. Распределение DOS для *s*- (*а*), *sp*- (*б*) и *d*-электронов (*в*) в Ge-легированном супер ячейке графена, состоящей из 18 атомов углерода. Верхние пики соответствуют электронам с направлением спина вверх, а нижние кривые – с направлением спина вниз.

Супеячейки графен–М имеют размеры молекул (~1–100 нм). В этом наноскопическом диапазоне размеров находятся размеры компонентов интегральных схем и размеры зерен в магнитных пленочных носителях. Т.е. размеры наночастиц графена сопоставимы с критическим диаметром однодоменной магнитной наночастицы.

В Ge-легированной суперячейке графена, содержащей С-вакансии, общий магнитный момент составляет $0.998\mu_B$. В случае замещения углерода графена атомом Ge и наличия С-вакансии, расположенной вблизи Ge, атомы германия создают магнитный момент $0.031\mu_B$. Значение ММ вблизи вакансии составляет $0.48\mu_B$.

Ab initio расчет зонной структуры и плотности состояний показал аналогичный результат также и для монослойных 96 и 18 атомных суперячеек графена, легированных Si. Si-легированная ячейка графена с вакансией также приобретает ММ у атома углерода в окрестности С-вакансии. Магнитный момент углерода вблизи вакансии атома С ($0.196\mu_B$), больше чем у других атомов углерода. Общий ММ для графена, например, с одной и двумя вакансиями атома углерода составляет, соответственно 1.328 и $2.2945\mu_B$.

За счет взаимодействия *s*-, *p*-электронов углерода и *s*-, *d*-электронов атомов М (Ge, Si)вычисленные длины связей М–С отличаются и происходит перестройка соседних с М атомов углерода графена. Изменение количества и вида атомов на монослое легированных суперячейках графена с вакансиями приводит к изменению количества неэквивалентных активных центров.Соответственно меняется и значение приобретенного ММ атома углерода монослоя. Аналогичное происходит также в нелегированном графене с вакансией, где вокруг вакансии индицируется ММ. В системах графен–М с вакансией в зависимости от положения адатома М меняется степень искажения структуры. Когда Ge или Si адсорбируется на С-вакансии энергия образования системы графен–М уменьшается по сравнению с легированным графеном без вакансии.

ВЫВОДЫ

В рамках теории функционала плотности исследованы равновесная атомная и зонные структуры легированных 4*p*-элементами (M = Ge, Si) монослоев суперячеек графена. Монослои, содержащие атомы Ge, состояли из 58 и 16 атомов углерода графена, а монослои с атомами Si включали 96 и 16 атомов углерода. Оцененные энергия адсорбции (E_{ad}) атомов Ge(Si) и энергии образования ($\Delta_F E_G$) систем графен–М указывают на их стабильность. В частности, для системы графен–Ge значение $E_{ad} = -1.493$ эВ. Вычисленная энергия образования, монослоя графена, легированного Ge составляет –0.23 эВ/атом. Для Si-легированного графена $\Delta_F E_G = -0.27$ эВ/атом. Таким образом, полученные значения $\Delta_F E_G < 0$ свидетельствует о том, что формируемая система графен–М стабильна. Введение атомов Ge(Si) в монослои графена приводит к открытию полосы запрещенного энергетического зазора. В Ge-легированном графене без вакансии ширина запрещенной зоны составляет $E_g = 0.505$ эВ, а учет вакансии дает значение $E_g = 0.21$ эВ. Построены кривые плотности состояний (DOS), которые характеризуют вклады образованных зарядов каждого атома и отдельных электронных спинов в распределение DOS в системах графен–М. Спин-поляризованным расчетом установлено, что введение атомов Ge(Si) в графеновые суперячейки индуцирует локальные магнитные моменты (ММ) в атомах углерода. Приобретенный магнитный момент углерода, например, вблизи вакансии углерода ($0.998\mu_B$), больше чем в углероде графена без вакансии ($0.001\mu_B$). Зонная структура графен–М содержит энергетической щели для ферромагнитного упорядочения. Оценены локальные ММ на атомах углерода в монослоях графена для антиферромагнитного упорядочения.

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № EİF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/05/1-M-13) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № Az_a2018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F.* Charge transport in layer gallium monosulfide in direct and alternate electric fields // Russian Microelectronics. 2019. V. 48. № 6. P. 422–427. https://doi.org/10.1134/S1063739719660016
2. *Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F., Guseinov D.T.* Effect of the Composition on the Dielectric Properties and Charge Transfer in 2D $GaS_{1-x}Se_x$ Materials // Russian Microelectronics. 2019. V. 48. № 4. P. 203–207. https://doi.org/10.1134/S1063739719040024
3. *Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Ismailov A.A.* Dielectric and baric characteristics of TlS single crystal // Physica B: Physics of Condensed Matter. 2014. V. 453. P. 158–160. https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.03.095
4. *Лукичев В.Ф., Амиров И.И.* Исследования и разработки в области микро- и наносистемной техники // История науки и техники. 2018. № 8. С. 92–99.
5. *Ng L.W.T., Hu G., Howe R.C.T., Zhu X., Yang Z., Jones C.G., Hasan T.* Printing of Graphene and Related 2D Materials. 2019. 226 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-91572-2
6. *Gupta T.* Graphene. Carbon. Springer International Publishing AG. 2018. P. 197–228. https://doi.org/10.1007/978-3-319-66405-7_7

7. *Radamson H.H., Graphene. In: Kasap S., Capper P. (eds)* Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer, Cham. 2017. P. 1173–1183. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_48
8. *Wolf E.L.* Applications of Graphene. Springer Science + Business Media. 2014. 87 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-03946-6
9. *Kühne M.* Lithium Intercalation in Bilayer Graphene Devices. Springer Nature Switzerland AG. 2018. 128 p. https://doi.org/10.1007/978-3-030-02366-9
10. *Matsumoto K. (Ed.).* Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes. Springer Japan. 2015. 295 p. https://doi.org/10.1007/978-4-431-55372-4
11. *Tetlow H.A.* Theoretical Modeling of Epitaxial Graphene Growth on the Ir(111) Surface. Springer International Publishing AG. 2017. 192 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-65972-5
12. *Brownson D.A.C., Banks C.E.* The Handbook of Graphene Electrochemistry. Springer-Verlag London Ltd. 2014. 208 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-6428-9
13. *Liu X.* Nanomechanics of Graphene and Design of Graphene Composites. Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2019. 114 p. https://doi.org/10.1007/978-981-13-8703-6
14. *Van Tuan D.* Charge and Spin Transport in Disordered Graphene-Based Materials. Springer International Publishing Switzerland. 2016. 162 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-25571-2
15. *Ruitao L., Terrones M.* Towards new graphene materials: Doped graphene sheets and nanoribbons // Mater. Lett. 2012. V. 78. P. 209–218. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.033
16. *Arsent'ev M.Yu., Prikhodko A.V., Shmigel A.V., Egorova T.L., Kalinina M.V.* Doping graphene with a monovacancy: bonding and magnetism // J. Physics: Conference Series 2015. V. 661. P. 012028. https://doi.org/10.1088/1742-6596/661/1/012028
17. *Loghavi M.M., Mohammadi-Manesh H., Eqra R., Ghasemi A., Babaiee M.* DFT Study of Adsorption of Lithium on Si, Ge-doped Divacancy Defected Graphene as Anode Material of Li-ion Battery // Phys. Chem. Res. 2018. V. 6. № 4. P. 871–878. https://doi.org/10.22036/pcr.2018.148943.1543
18. *Habenicht B.F., Teng D., Semidey-Flecha L., Sholl D.S., Xu Y.* Adsorption and Diffusion of 4d and 5d Transition Metal Adatoms on Graphene/Ru(0001) and the Implications for Cluster Nucleation // Top Catal. 2014. V. 57. P. 69–79. https://doi.org/10.1007/s11244-013-0163-6
19. *Guan Z., Ni S., Hu S.* First-Principles Study of 3d Transition-Metal-Atom Adsorption onto Graphene Embedded with the Extended Line Defect // ACS Omega. 2020. V. 1. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04154
20. *Acun A., Zhang L., Bampoulis P., Farmanbar M., Houselt A., Rudenko A.N., Lingenfelder M., Brocks G., Poelsema B., Katsnelson M.I., Zandvliet H.J.W.* Germanene: The germanium analogue of graphene // J. Phys.: Condens. Matter. 2015. V. 27. P. 443002 (11 p.). https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/44/443002
21. *Aktürk E., Ataca C., Ciraci S.* Effects of silicon and germanium adsorbed on graphene // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 123112. https://doi.org/10.1063/1.3368704
22. *Ren J.G., Wu Q.H., Tang H., Hong G., Zhang W., Lee S.T.* Germanium–graphene composite anode for high-energy lithium batteries with long cycle life // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 1821. https://doi.org/10.1039/C2TA01286C
23. *Tripathi M., Markevich A., Böttger R., Facsko S., Besley E., Kotakoski J., Susi T.* Implanting Germanium into Graphene // ACS Nano. 2018. V. 12. P. 4641. https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01191
24. *Denis P.A.* Chemical Reactivity and Band-Gap Opening of Graphene Doped with Gallium, Germanium, Arsenic, and Selenium Atoms // Chem. Phys. Chem. 2014. P. 1–8. https://doi.org/10.1002/cphc.201402608
25. *Denis P.A.* Band gap opening of monolayer and bilayer graphene doped with aluminium, silicon, phosphorus, and sulfur // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 492. P. 251–257. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.04.038
26. *Yengejeh S.I., Kazemi S.A., Öchsner A.A.* Primer on the Geometry of Carbon Nanotubes and Their Modifications. Springer International Publishing. 2015. 73 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-14986-8_1
27. *Kohn W., Sham L.J.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. A. 1965. V. 140. № 4. 1133A–A1138. https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133
28. *Kohn W.* Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals // Rev. Mod. Phys. 1999. V. 71. № 5. P. 1253–1266. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1253
29. *Evarestov R. A.* Quantum Chemistry of Solids. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2012. 743 p. https://doi.org/10.1007/978-3-642-30356-2
30. *Tsuneda T.* Density Functional Theory in Quantum Chemistry. 2014. 207 p. Springer Jap. https://doi.org/10.1007/978-4-431-54825-6
31. *Ernzerhofa M., Scuseria G.E.* Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 11. P. 5029–5036.
32. *Tolba S.A., Gameel K.M., Ali B.A., Almossalami H.A., Allam N.K.* The DFT + U: Approaches, Accuracy and Applications. 2018. https://doi.org/10.5772/intechopen.72020
33. *Mulliken R.S.* Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1833. https://doi.org/10.1063/1.1740588
34. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules. A Quantum Theory. A Clarendon Press Publication. UK. 1994. 458 p. ISBN 13: 9780198551683
35. *Tang W., Sanville E., Henkelman G.* A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 084204 (7 p.). https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/8/084204
36. *Stefanov B.B., Cioslowski J.* An efficient approach to calculation of zero-flux atomic surfaces and generation of atomic integration data // J. Comput. Chem. 1995. 16. P. 1394–404. https://doi.org/10.1002/jcc.540161108
37. *Khanna S.N., Castleman A.W.* Quantum Phenomena in Clusters and Nanostructures. Springer-Verlag Berlin. Heidelberg. 2003. 276 p. https://doi.org/10.1007/978-3-662-02606-9
38. *Guimarães A.P.* Principles of Nanomagnetism. 2nd edition. Springer International Publishing AG. 2017. 335 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-59409-5