

09

## Электронные и оптические свойства углеродных супракристаллических $SP^2$ -наноаллотропов

© Р.А. Браже, Р.М. Мефтахутдинов

Ульяновский государственный технический университет,  
432027 Ульяновск, Россия  
e-mail: mrm@ulstu.ru

(Поступило в Редакцию 26 марта 2015 г.  
В окончательной редакции 12 октября 2015 г.)

Исследованы электронные и оптические свойства углеродных электропроводящих двумерных супракристаллов. Методом сильной связи рассчитана их зонная структура. Показано, что одни из них принадлежат к полуметаллам, а другие — к узкозонным полупроводникам. Рассчитана оптическая проводимость супракристаллических структур. Показано, что проводимость полуметаллических супракристаллов может быть значительно выше, чем у графена. Сделаны оценки величины комплексного показателя преломления указанных супракристаллов.

### Введение

В последнее время успехи в области наноэлектроники, как правило, связаны с созданием новых, зачастую не встречающихся в природе, материалов. Получение графена [1,2], силицена [3], борофена [4] и других материалов, а также предсказание новых устойчивых графеноподобных двумерных структур, таких как пентагептиты [5,6], хэкелиты [7], графины [8,9], графдины [10], скварографиты [11] и т.д., породило настоящий бум в исследовании физических свойств искусственных наноматериалов. В настоящей работе исследуются электронные и оптические свойства углеродных графеноподобных планарных структур, называемых супракристаллами [12,13]. Их упругие и акустические свойства были изучены нами ранее в работах [14–16]. Рассматриваются лишь  $sp^2$ -наноаллотропы, в которых имеются свободные электроны.

### Исследуемые структуры

На рис. 1 показаны три типа исследуемых углеродных 2D-супракристаллов, обладающих  $sp^2$ -гибридизацией:  $(C)_{44}$  — структура, известная как октаграфен [17], содержащая 4 атома в элементарной ячейке (показана штриховой линией);  $(C)_{63(12)}$ , содержащая 6 атомов в элементарной ячейке, и  $(C)_{664}$  с 12 атомами в элементарной ячейке. В приведенных обозначениях индексы показывают поворотную симметрию. Векторы  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  —

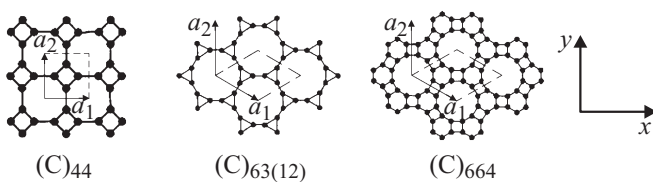


Рис. 1. Исследуемые 2D-супракристаллические структуры.

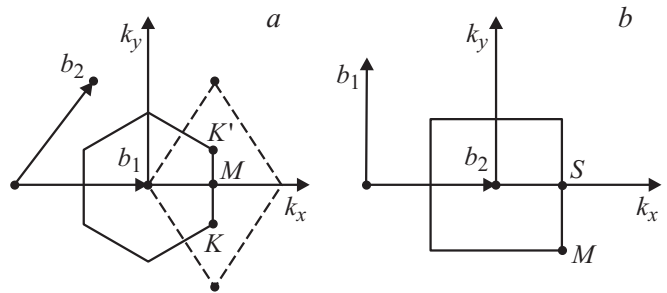


Рис. 2. Первая зона Бриллюэна:  $a$  — для структур  $(C)_{63(12)}$  и  $(C)_{664}$ ,  $b$  — для структуры  $(C)_{44}$ .

векторы трансляции. В табл. 1 эти векторы, а также их длины выражены через межатомное расстояние  $l$ . Следует отметить, что у структуры  $(C)_{44}$  межатомное расстояние внутри квадрата  $l_1$  больше, чем расстояние между ближайшими атомами соседних квадратов  $l_2$ . Базисные векторы прямой и обратной решеток выражены через межатомные расстояния.

На рис. 2 приведены зоны Бриллюэна (ЗБ) для исследуемых структур. Штрихами показана альтернативная ЗБ (рис. 2,  $a$ ).

### Зонная структура

Зонная структура рассматриваемых наноаллотропов углерода рассчитывалась методом сильной связи. Для этого блоховская функция  $2p_z$  электрона была сконструирована на основе атомных волновых функций:

$$\psi = \sum_{i=1}^n C_i \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i),$$

где  $\phi_i$  — базисная волновая функция, относящаяся к атому  $i$  внутри элементарной ячейки и имеющая радиус-вектор  $\mathbf{R}_i$ ,  $n$  — количество атомов в ячейке. Матричные

**Таблица 1.** Базисные векторы прямой и обратной решеток

(C) <sub>44</sub>	(C) <sub>63(12)</sub>	(C) <sub>664</sub>
$\mathbf{a}_1 = (\sqrt{2}l_1 + l_2, 0)$	$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{2\sqrt{3}+3}{2}, -\frac{\sqrt{3}+2}{2}\right)l$	$\mathbf{a}_1 = (2\sqrt{3} + 1, -\frac{\sqrt{3}+3}{2}l)$
$\mathbf{a}_2 = (0, \sqrt{2}l_1 + l_2)$	$\mathbf{a}_2 = (0, \sqrt{3} + 2)l$	$\mathbf{a}_2 = \left(0, \sqrt{16 + \frac{9\sqrt{3}}{2}}\right)l$
$a =  \mathbf{a}_1  =  \mathbf{a}_2  = (\sqrt{2}l_1 + l_2)$	$a =  \mathbf{a}_1  =  \mathbf{a}_2  = (\sqrt{3} + 2)l$	$a =  \mathbf{a}_1  =  \mathbf{a}_2  = \left(\sqrt{16 + \frac{9\sqrt{3}}{2}}\right)l$
$\mathbf{b}_1 = (0, 1)\frac{2\pi}{a}$	$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}, 0\right)\frac{2\pi}{a}$	$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}, 0\right)\frac{2\pi}{a}$
$\mathbf{b}_2 = (1, 0)\frac{2\pi}{a}$	$\mathbf{b}_2 = \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right)\frac{2\pi}{a}$	$\mathbf{b}_2 = \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right)\frac{2\pi}{a}$

элементы гамильтониана

$$H_{ij} = \int \varphi_i^* H \varphi_j d\tau = V_{pp\pi} \times \sum_{\substack{\text{ближайшие} \\ \text{соседи}}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)] \quad (1)$$

записывались в приближении взаимодействия лишь между ближайшими соседями. Перекрывание волновых функций при построении гамильтониана не учитывалось.

Интегралы перескока были определены по формуле, предложенной Гудвином [18]:

$$V_{pp\pi} = V_{pp\pi}^0 \left(\frac{r_0}{l}\right)^n \exp\left(n \left[-\left(\frac{l}{r_c}\right)^{n_c} + \left(\frac{r_0}{r_c}\right)^{n_c}\right]\right).$$

Значения параметров  $V_{pp\pi}^0$ ,  $r_0$ ,  $r_c$ ,  $n$  и  $n_c$  были взяты из работы [18]. Результаты расчета интегралов перескока приведены в табл. 2.

Энергетические характеристики электронов были получены при численном решении задачи на собственные значения гамильтониана. Результаты расчета представлены на рис. 3.

Из рисунка видно, что (C)<sub>44</sub> и (C)<sub>63(12)</sub> обладают нулевой шириной запрещенной зоны и принадлежат к полуметаллам, а (C)<sub>664</sub> является узкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны в точке  $M$ , равной 0.33 eV.

**Таблица 2.** Значения интегралов перескока

	(C) <sub>44</sub>	(C) <sub>63(12)</sub>	(C) <sub>664</sub>
$V_{pp\pi}^0$ , eV		-1.83	
$r_0$ , Å		1.54	
$r_c$ , Å		2.87	
$n$		2.00	
$n_c$		6.85	
$l$ , Å	1.48	1.38	1.71
$V_{pp\pi}$ , eV	-1.997	-2.311	-1.440

### Расчет проводимости

Полная проводимость может быть представлена в виде суммы межзонной и внутризонной проводимостей  $\sigma = \sigma_{\text{inter}} + \sigma_{\text{intra}}$ . Будем рассматривать электрическое поле, вектор напряженности которого находится в плоскости исследуемых структур. В данной плоскости исследуемые структуры обладают изотропией по отношению к электрическим и оптическим свойствам.

Межзонная проводимость определяется выражением [19]

$$\sigma_{\text{inter}} = \frac{e^2}{2\pi m^2 \omega} \sum_{v,c} \int \int (f(E_v) - f(E_c)) \times |R_{v,c}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) d^2k, \quad (2)$$

где  $f$  — функция Ферми. Суммирование проводится по заполненной валентной зоне ( $v$ ) и свободной зоне проводимости ( $c$ ). Матричные элементы оператора импульса можно выразить через матрицу гамильтониана (1):

$$|P_{v,c}(\mathbf{k})|^2 = \frac{1}{2} |\langle \mathbf{c} | P_x | v \rangle|^2 + \frac{1}{2} |\langle \mathbf{c} | P_y | v \rangle|^2 = \frac{1}{2} \left| \langle \mathbf{c} | \frac{m}{\hbar} \frac{\partial H}{\partial k_x} | v \rangle \right|^2 + \frac{1}{2} \left| \langle \mathbf{c} | \frac{m}{\hbar} \frac{\partial H}{\partial k_y} | v \rangle \right|^2,$$

где  $\mathbf{c}$  и  $\mathbf{v}$  — собственные векторы для собственных значений гамильтониана, принадлежащих зоне проводимости и валентной зоне соответственно.

Внутризонная проводимость определяется теорией Друде [19]

$$\sigma_{\text{intra}} = \frac{i\varepsilon_0 \omega_p^2}{\omega + i\Gamma}.$$

Здесь  $\Gamma$  — коэффициент затухания, а  $\omega_p$  — плазменная частота, определяемая выражением [19]

$$\omega_p^2 = \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar^2 \varepsilon_0} \sum_n \iiint \left(\frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial k_x}\right)^2 \times \delta(E_n(\mathbf{k}) - E) d^2k f'(E) dE. \quad (3)$$

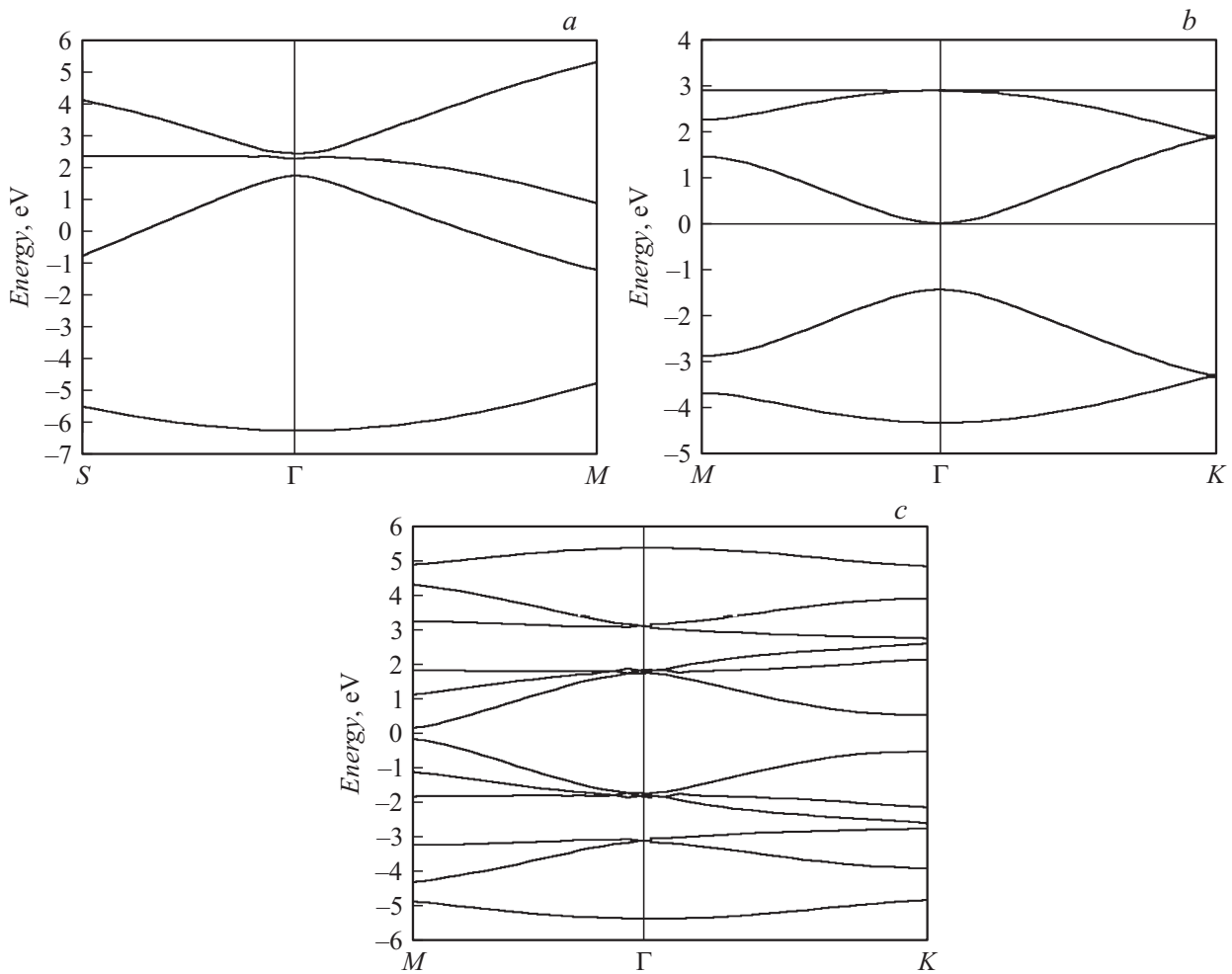


Рис. 3. Зонная структура 2D-супракристаллов: *a* —  $(C)_{44}$ , *b* —  $(C)_{63(12)}$  и *c* —  $(C)_{664}$ . Энергия Ферми принималась равной нулю.

Интегралы в (2) и (3) были рассчитаны численно методом треугольника [20]. При этом интегралы по волновому числу заменялись суммированием по двумерным сеткам  $12 \times 12$  (для  $(C)_{44}$ ) и  $18 \times 18$  (для  $(C)_{63(12)}$  и  $(C)_{664}$ )  $k$ -точек в зоне Бриллюэна. При увеличении линейного размера сетки на единицу результаты вычислений изменялись во втором знаке после запятой. Расчеты проводились для следующих параметров:  $E_f = 0$  eV,  $\hbar\Gamma = 10$  meV и  $kT = 25$  meV ( $T = 300$  K). Энергия фотонов бралась в интервале от 0 до 3 eV, который включает в себя оптический диапазон. Результаты вычислений представлены на рис. 4.

Результаты показывают, что проводимость структур  $(C)_{44}$  и  $(C)_{63(12)}$  выше, чем у графена. Так, например, расчеты межзонной проводимости для тех же самых значений температуры и энергии Ферми, приведенные в работе [21], дают для него значение  $\sigma_{\text{enter}}/\sigma_0 = 4$ . Анализ зависимостей межзонной проводимости от частоты падающего излучения (рис. 4) выявил следующее.

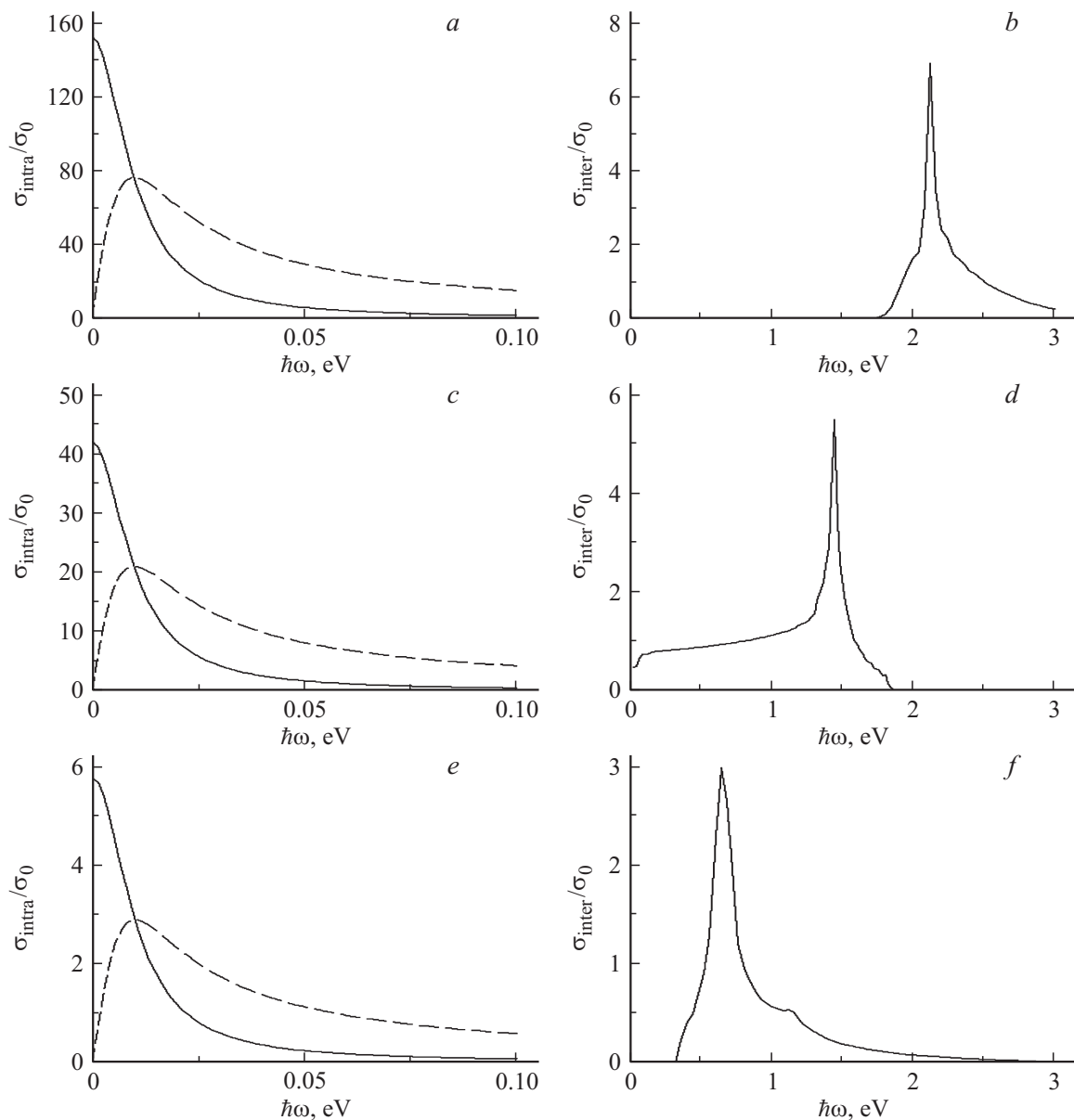
$(C)_{44}$ . Генерация фотоэлектронов начинается с энергии 1.72 eV, достигает максимума при энергии 2.12 eV

и заканчивается при энергии 3.13 eV, что соответствует разности энергий между потолком валентной зоны и зоны проводимости в точке  $S$  (рис. 3, *a*).

$(C)_{63(12)}$ . Как и у графена, генерация фотоэлектронов в этой структуре начинается при практически нулевой энергии фотонов. Это связано со смыканием валентной зоны с зоной проводимости в точке  $\Gamma$  (рис. 3, *b*), подобно смыканию этих зон у графена в точке  $K$ . Максимум проводимости наблюдается при 1.44 eV, что соответствует межзонным переходам в точке  $M$ . Небольшой перегиб при 1.80 eV соответствует переходам в точке  $K$ .

$(C)_{664}$ . Генерация фотоэлектронов начинается с энергии, равной 0.33 eV, соответствующей переходам в точке  $M$  (рис. 3, *c*). Максимум проводимости наблюдается при 0.68 eV. Перегиб при энергии, равной 1.16 eV, соответствует переходам в точке  $K$ .

Большая по сравнению с графеном внутризонная проводимость  $(C)_{44}$  и  $(C)_{63(12)}$  (рис. 4, *a* и *c*) связана, по нашему мнению, с тем, что большее, чем у графена, число подзон дает больший вклад в плазменную



**Рис. 4.** Оптическая проводимость супракристаллов: *a, b* — для  $(C)_{44}$ ; *c, d* —  $(C)_{63(12)}$ ; *e, f* —  $(C)_{664}$ . Штриховой линией показана действительная часть внутризонной проводимости,  $\sigma_0 = e^2/4h$ . При расчетах были использованы следующие значения параметров:  $E_f = 0$  eV,  $kT = 25$  meV,  $\hbar\Gamma = 10$  meV.

частоту и, следовательно, в проводимость. Кроме того, валентная зона и зона проводимости  $(C)_{44}$  пересекаются, что обуславливает большую концентрацию свободных носителей заряда и большую плазменную частоту.

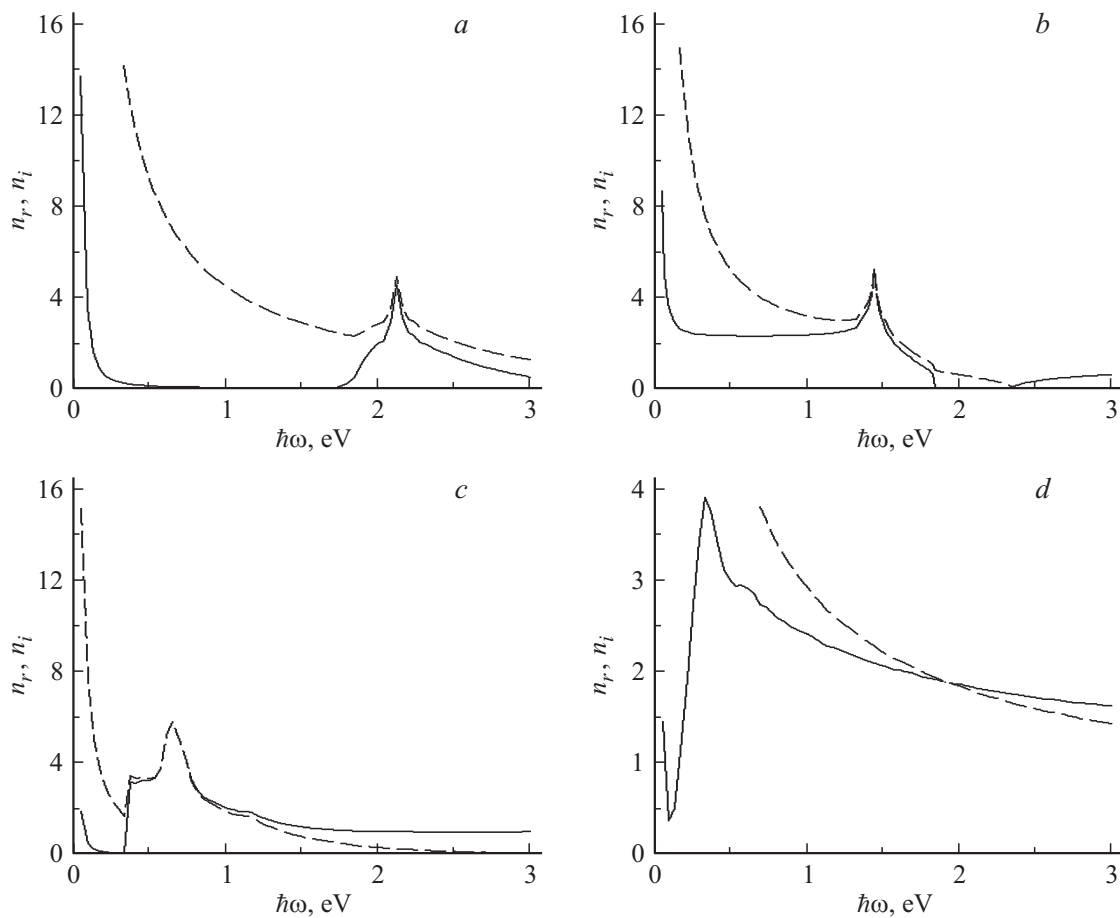
### Расчет показателя преломления

По формуле [19]

$$n = \sqrt{1 + \frac{i\sigma(\omega)}{d\omega\epsilon_0}}$$

для исследуемых супракристаллов и графена были оценены комплексные показатели преломления  $\tilde{n} = n_r + n_i i$

в направлении, параллельном их плоскостям. Значения уровня Ферми, температуры и коэффициента затухания для графена брались такими же, как и для супракристаллов. Толщина кристаллических листов  $d$  считалась равной  $3.35 \text{ \AA}$  (на самом деле это расстояние между слоями в графеновой сверхрешетке). На рис. 5 показаны зависимости действительной  $n_r$  и мнимой  $n_i$  частей показателя преломления от частоты. В отличие от „прозрачного“ графена супракристаллы имеют узкие зоны непропускания. Нулевое значение  $n_r$  в диапазоне от 0.85 до 1.7 eV для  $(C)_{44}$ , от 1.85 до 2.35 eV для  $(C)_{63(12)}$  и от 0.2 до 0.35 eV для  $(C)_{664}$  показывает, что электромагнитные волны соответствующих энергий, падающие



**Рис. 5.** Мнимый показатель преломления: *a* — для  $(C)_{44}$ , *b* —  $(C)_{63(12)}$ , *c* —  $(C)_{664}$ , *d* — графен. Сплошной линией показана действительная часть  $n_r$ , штриховой линией показана мнимая часть  $n_i$ .

в плоскости супракристаллов, претерпевают полное отражение. Для  $(C)_{664}$  показатель преломления равен 1 в интервале от 1.6 до 3 eV, т.е. во всем оптическом диапазоне электромагнитные волны распространяются вдоль двумерного листа без преломления.

## Заключение

В работе были исследованы строение энергетических зон и проводимость двумерных супракристаллов, а также были рассчитаны для них комплексные показатели преломления. Полученные результаты показывают, что две структуры ( $(C)_{44}$  и  $(C)_{63(12)}$ ) являются полуметаллами, а  $(C)_{664}$  — узкозонным полупроводником. Сравнение проводимости 2D-супракристаллов с проводимостью графена показало, что  $(C)_{44}$  и  $(C)_{63(12)}$  имеют проводимость, значительно превышающую проводимость графена, что делает их весьма перспективными для использования в нанoeлектронике. Ярко выраженные максимумы межзонной проводимости на определенных частотах позволяют рассматривать 2D-супракристаллы в качестве материалов для детекторов излучения соответствующих частот. Наличие областей полного отражения

электромагнитных волн, в том числе и в оптическом диапазоне, позволяет использовать их в качестве фильтров.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ 2014/232 (проект № 1742).

## Список литературы

- [1] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang T., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // *Science*. 2004. Vol. 306. P. 666–669
- [2] Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K. // *PNAS*. 2005. Vol. 102. P. 10451–10453.
- [3] Aufray B., Kara A., Vizzini S., Oughaddon H., Leandri Ch., Ealet B., Le Lay G. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 96. P. 183102.
- [4] Piazza Z.A., Hu H.-S., Li W.-L., Zhao Y.-F., Li J., Wang L.-S. // *Nature Commun.* 2014. Vol. 5. P. 3113.
- [5] Crespi V.H., Benedict L.X., Cohen M.L., Louie S.G. // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 53. P. R13303–R13305.
- [6] Deza M., Fowler P.W., Shtorgin M., Vietze K. // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 2000. V. 40. P. 1325–1332.

- [7] Terrones H., Terrones M., Hernandez E., Grobert N., Charlier J.-C., Ajayan P.M. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84. P. 1716–1719.
- [8] Baughman R.H., Eckhardt H., Kertesz M. // *J. Chem. Phys.* 1987. Vol. 87. P. 6687–6700.
- [9] Narita N., Nagai S., Suzuki S., Nakao K. // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 58. P. 11009–11014.
- [10] Haley M.M., Brand S.C., Pak J.J. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997. Vol. 36. P. 836–838.
- [11] Bucknum M.J., Castro E.A. // *Solid State Sci.* 2008. Vol. 10. P. 1245–1251.
- [12] Браже Р.А., Каренин А.А. // Тр. 7-й Межд. конф. Математическое моделирование физических, экономических, технических, социальных систем и процессов. Ульяновск. 2009. С. 51.
- [13] Karenin A.A. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2012. Vol. 345. P. 012025.
- [14] Браже Р.А., Каренин А.А., Кочаев А.И., Мефтахутдинов Р.М. // *ФТТ.* 2011. Т. 53. Вып. 7. С. 1406–1408.
- [15] Браже Р.А., Кочаев А.И., Мефтахутдинов Р.М. // *ФТТ.* 2011. Т. 53. Вып. 8. С. 1614–1617.
- [16] Браже Р.А., Кочаев А.И. // *ФТТ.* 2012. Т. 54. Вып. 8. С. 1512–1514.
- [17] Sheng X.-L. et al. // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 112. P. 074315.
- [18] Goodwin L.J. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1991. Vol. 3. P. 3869–3878.
- [19] Pedersen T.G. Electric, optical and magnetic properties of nanostructures. Aalborg university, 2015. 339 p.
- [20] Pedersen T.G., Flindt C., Pedersen J., Jauho A.-P., Mortensen N.A., Pedersen K. // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77. P. 245431.
- [21] Stauber T.R., Peres N.M., Geim A.K. // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78. P. 085432.