

УДК 539.2:546.261

**AB INITIO ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ НАНОЛЕНТ
ГРАФЕНА ТИПА ЗИГЗАГ НА ГЕКСАГОНАЛЬНОМ НИТРИДЕ БОРА****В.В. Илясов¹, В.Ч. Нгуен¹, И.В. Ершов¹, Д.Ч. Нгуен²**¹Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону

E-mail: viily@mail.ru

²Ханойский государственный политехнический университет, Вьетнам

Статья поступила 29 марта 2013 г.

С доработки — 20 июня 2013 г.

Представлены результаты изучения структурных и электронных свойств гетероструктуры 8-ZGNR/h-BN(001) методом псевдопотенциала с использованием плоских волн в рамках теории функционала плотности. В рамках одного приближения изучены особенности спинового состояния на уровне Ферми и роль краевого эффекта и эффекта подложки в открытии энергетической щели в гетероструктуре 8-ZGNR/h-BN(001) как в ферромагнитном, так и в антиферромагнитном упорядочениях. Впервые найден эффект подложки из гексагонального нитрида бора, заключающийся в открытии энергетической щели в спектре π -электронов гетероструктуры 8-ZGNR/h-BN(001) для ферромагнитного упорядочения спинов. Показано, что величина щели составила 30 мэВ. Впервые дифференцированы вклады эффектов края наноленты графена и подложки в формировании энергетической щели. Установлено, что в гетероструктуре 8-ZGNR/h-BN(001) доминирующую роль в открытии энергетической щели на уровне Ферми играют краевые эффекты. Однако при уменьшении ширины наноленты, например до шести димеров, роль подложки в раскрытии щели возрастает и составляет 45 %. Выполнены оценки локальных магнитных моментов атомов углерода. Показано, что на атомах бора и азота в интерфейсе индуцируются магнитные моменты малой величины.

Ключевые слова: зонная структура, гетероструктура, гексагональный нитрид бора, наноленты графена, электронные свойства, магнитные моменты.

ВВЕДЕНИЕ

Графеновые материалы открывают большие возможности для создания элементов и устройств спинтроники благодаря своим уникальным свойствам [1, 2]. Использование графеновых лент нанометрового размера на диэлектрических подложках приводит дополнительно, с одной стороны, к появлению локализованных состояний в окрестности уровня Ферми [2], а с другой — к возникновению энергетической щели в бесщелевом низкоэнергетическом спектре π -электронов графена [3, 4]. Наноленты графена имеют нелинейный закон дисперсии в энергетическом спектре в окрестности точки Дирака. Благодаря квантово-размерному эффекту, связанному с шириной, наноленты содержат конечную запрещенную полосу, величина которой зависит от ориентации границ нанолент относительно кристаллической решетки графена. Различают два основных типа ориентации границ: нанолента типа *зигзаг* (zigzag graphene nanoribbon, ZGNR) и нанолента типа *кресло*. Отличительной особенностью электронного спектра нанолент типа *зигзаг* является наличие локализованных состояний на уровне Ферми, которые обусловлены атомами границ [4]. Наличие локализованных электронных состояний в графеновых нанолентах недавно установлено экспериментально методом фотоэлектронной спек-

троскопии с угловым разрешением (ARPES) [5, 6]. В частности, в работе [6] показано, что в окрестности дираковских точек наблюдаются состояния с конечной дисперсией. Появление сглаженных дисперсионных кривых $E(k)$ вблизи уровня Ферми за счет краевых состояний было найдено при изучении зонной структуры углеродных нанолент авторами ряда работ [7—9]. Такая сглаженная зона приводит к острому пику в локальной плотности состояний для атомов углерода вблизи уровня Ферми. Электронные состояния атомов углерода на границе наноленты играют важную роль в формировании магнитных свойств графеновых наноразмерных полос [4].

Влияние, например, диэлектрических подложек типа сапфир $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ [10] и гексагональный нитрид бора $\text{h-BN}(0001)$ [11], оказываемое на зонный спектр графена, заключается в появлении в окрестности уровня Ферми энергетической щели шириной ~ 50 мэВ. Данный разрыв связан с неэквивалентным расположением атомов подложки по отношению к атомам углерода в нанолентах. Показано [12], что использование гексагонального нитрида бора h-BN в качестве подложки обеспечивает высокую подвижность носителей ($125\,000\text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) в графене при комнатной температуре. Авторы работы [13] связывают этот факт с гладкой поверхностью, низкой плотностью заряженных примесей, отсутствием ненасыщенных связей и относительной инертностью h-BN . Рассогласование атомных решеток графена и h-BN составляет всего 1,7 %, что также делает гексагональный нитрид бора перспективным материалом в графеновых устройствах нанoeлектроники. В частности, диэлектрические свойства h-BN сопоставимы с SiO_2 , что позволяет использовать h-BN в качестве подзатворного диэлектрика [13].

Итак, важной особенностью 1D ZGNR является наличие в их зонной структуре локализованных состояний в окрестности уровня Ферми, обусловленных ориентацией границ наноленты относительно атомов подложки и отсутствующих у бесконечного 2D графена. При изучении энергетического спектра интерфейса типа ZGNR/подложка следует учитывать, что подложка, согласно данным работ [3, 4], также индуцирует появление энергетической щели. Поэтому для систем типа ZGNR/подложка следует ожидать влияния двух факторов: эффектов края и подложки. До сих пор большинство теоретических исследований зонной структуры, за редким исключением [15], проведено для нанолент графена без подложки с использованием метода сильной связи. Для синтеза графена на подложке широко используется метод химического осаждения, или химической эпитаксии, имеющий большие перспективы [6, 14]. Наличие химического взаимодействия между графеном и поверхностью подложки [10] предполагает тщательное изучение энергетического спектра для каждого типа подложки. Однако изучение закономерностей формирования энергетической структуры в окрестности уровня Ферми в ультратонких слоях типа 8-ZGNR/ $\text{h-BN}(0001)$, на наш взгляд, еще далеко от завершения.

В данной работе изучается влияние края наноленты графена типа *zigzag* и эффекта подложки на атомную и электронную структуру и физические свойства гетероструктуры 8-ZGNR/ $\text{h-BN}(0001)$ с использованием теории функционала плотности.

МОДЕЛЬ И МЕТОД

Теоретическая модель изучаемой системы 8-ZGNR/ $\text{h-BN}(0001)$ построена по схеме трехпериодической пластины. Для моделирования системы, состоящей из подложки и наноленты графена 8-ZGNR, мы использовали суперъячейку, содержащую 4 поверхностные элементарные ячейки (4×4) h-BN и 4 элементарные ячейки (4×4) графена в плоскости (0001). Параметр этой суперъячейки выбирали кратным равновесному параметру примитивной ячейки графена. Для расчетов использовали элементарную ячейку атомной структуры 8-ZGNR. На рис. 1, *a* приведена атомная структура *N*-ZGNR с примитивным вектором трансляции, равным $\mathbf{a} = a(1, 0)$, где a — параметр решетки графена. Выделенный прямоугольник определяет ширину элементарной ячейки. Здесь же приведена нумерация атомов углерода, составляющих *N* димеров. Величина *N* определяет число димеров, составленных из атомов углерода C—C, укладываемых на ширине *N*-ZGNR. В данной работе использовали модель наноленты с $N = 8$. Ширину 8-ZGNR опре-

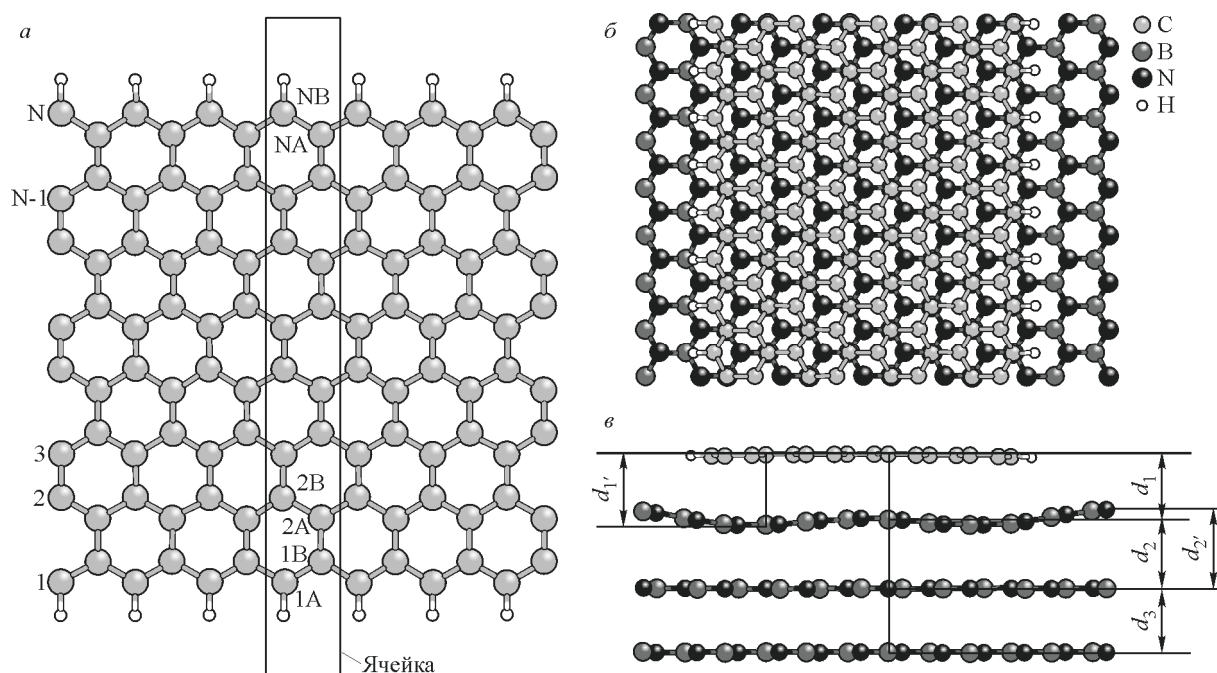


Рис. 1. Атомные структуры наноленты графена типа зигзаг (а) и гетероструктуры типа 8-ZGNR/h-BN(0001): вид сверху (б), фронтальный вид (в). Прямоугольник показывает расчетную ячейку

деляли формулой $W = \sqrt{3} / 2N_A + a / \sqrt{3}$ [4]. Все σ -связи атомов края N -ZGNR (см. рис. 1, а) пассивированы атомами водорода и, как мы полагаем, не вносят вклад в электронные состояния на уровне Ферми.

На основе ячеек графена строили 8-ZGNR. На рис. 1, б приведен фрагмент пластины 8-ZGNR/h-BN(0001). Поверхность и границу раздела 8-ZGNR/h-BN(0001) моделировали как пластину, состоящую из трех атомарных слоев гексагонального нитрида бора и монослоя зигзагообразной наноленты графена (с ферро- и антиферромагнитным упорядочением спинов на противоположных краях наноленты), удаленных на расстояние длины связи $d_0(\text{BN}-\text{C})$. Элементарная суперячейка состояла из 90 атомов, каждая пластина была отделена от другой областью вакуума величиной 15 \AA . h-BN имеет постоянную решетки, которая близка к решетке графита (расстояние между слоями $3,3\text{--}3,4 \text{ \AA}$, длина связи соседних атомов $1,42 \text{ \AA}$, $E_g = 5,95 \text{ эВ}$ [13]).

Зонные расчеты атомной и электронной структуры проводили с использованием программного пакета Quantum Espresso [16]. В основе лежит метод псевдопотенциала с использованием плоских волн в рамках теории функционала плотности (DFT) [17–19]. Периодическую структуру кристалла учитывали через граничные условия на границе элементарной ячейки. В расчете использовали следующие электронные конфигурации: для атомов С — $[\text{He}] 2s^2 2p^2$, для В — $[\text{He}] 2s^2 2p$ и для N — $[\text{He}] 2s^2 2p^3$. Для атомов С, В, N электроны в соответствующих состояниях $2s^2 2p^2$, $2s^2 2p^1$, $2s^2 2p^3$ относили к валентным оболочкам, электроны в полностью заполненной оболочке $[\text{He}]$ — к остову. Влияние остоновых электронов учитывали путем использования ультрамягких псевдопотенциалов. Использовался нелокальный обменно-корреляционный функционал в параметризации Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE, PBEsol). Энергия обрезания плоских волн для самосогласованного расчета (SCF) составляла 410 эВ . Была достигнута сходимость по полной энергии ячейки не хуже 10^{-4} Рид/яч. Для интегрирования линейной зоны Бриллюэна (ЗБ) были использованы 18 точек в обратном пространстве. Расчеты электронной плотности $\rho(r)$ выполнены в спин-поляризованном варианте для 8-ZGNR в ферро- и антиферромагнитном упорядочении.

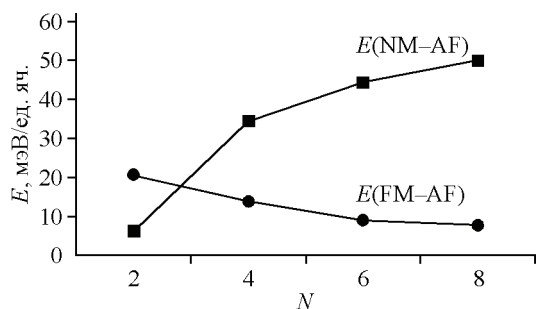


Рис. 2. Различие полных энергий между немагнитным (ферромагнитным) и антиферромагнитным состояниями в зависимости от числа димеров углерода в наноленте графена типа *zigzag*

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе с использованием теории функционала плотности были изучены закон дисперсии в окрестности точки Дирака и электронная структура 8-ZGNR без подложки. Этот этап необходим для того, чтобы в рамках одного приближения изучить влияние подложки на электронный спектр гетероструктуры 8-ZGNR/h-BN(0001). Рассмотрены наноленты шириной 1,562 нм (8 димеров С—С) с ферро- и антиферромагнитным упорядочением спина на противоположных краях ленты. В данной работе был проведен самоогласованный расчет равновесной геометрии. Для выделенного фрагмента наноленты, приведенного на рис. 1, *a*, получены значения полной энергии, равные $E_{\text{tot}} = -192,8905$ Рид/яч и $E_{\text{tot}} = -192,8917$ Рид/яч для ферро- и антиферромагнитного упорядочений соответственно. Различие полной энергии между ферромагнитным и антиферромагнитным упорядочением составляет 16,3 мЭВ/ед. яч. ZGNR, что согласуется с оценкой авторов работы [20]. Таким образом, антиферромагнитная конфигурация спинов на противоположных краях наноленты 8-ZGNR представляется более стабильной, чем их ферромагнитная конфигурация. Однако это различие полных энергий рассматриваемых магнитных конфигураций имеет место лишь для узких нанолент (при $N < 30$) и оказывается несущественным при увеличении ширины ленты до размеров, превышающих протяженность спин-поляризованного краевого состояния [20]. По нашим расчетам различие полных энергий между рассмотренными магнитными конфигурациями для узких нанолент графена ($N = 2 \div 8$) лежит в интервале 8—20 мЭВ на нормированную единичную ячейку (рис. 2). Учитывая последнее обстоятельство, мы полагаем целесообразным рассматривать как ферромагнитную, так и антиферромагнитную конфигурацию наноленты 8-ZGNR. Кроме того, большинство зонных расчетов ZGNR выполнены с использованием менее точного метода сильной связи. По результатам расчетов выяснилось также, что длина σ -связей в плоскости (0001) хорошо описывается с помощью функционалов PBE и PBEsol, а длина связи С—С составила 1,42 Å.

Зонные структуры 8-ZGNR (с шириной $N = 8$) без подложки, рассчитанные с использованием DFT, приведены на рис. 3. Представляет интерес сопоставление данных зонных структур

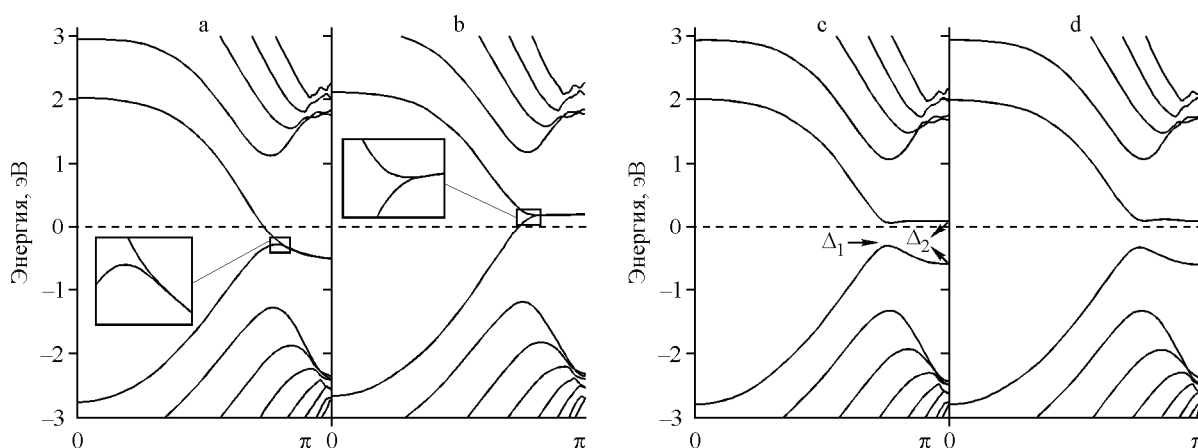
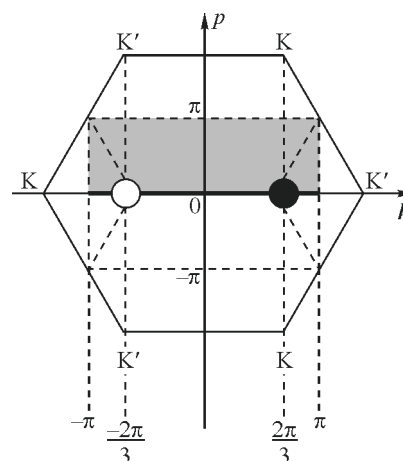


Рис. 3. Зонная структура 8-ZGNR для ферро- (а, б) и антиферромагнитного (с, д) упорядочения для двух спинов: (а, с) — спин вверх, (б, д) — спин вниз.

Уровень Ферми принят за нуль энергии. $\Delta_{1(2)}$ — параметры энергетической щели

Рис. 4. Первая зона Бриллюэна (8-ZGNR) [4]



наноленты графена типа *zigzag* и рассчитанных методом сильной связи. Отметим, что первая зона Бриллюэна 1D графеновой наноленты типа *zigzag* представлена на рис. 4 в сопоставлении с аналогичной зоной для 2D графена. Дираковские точки K и K' в первой зоне Бриллюэна графена соответствуют белой и черной точкам зоны Бриллюэна для наноленты N -ZGNR, которая представляет собой прямую линию длиной 2π . Серая область на рис. 4 определяет фазовую область изменения волнового числа k и импульса p [4]. Спин-поляризованный расчет показал, что зонная структура 8-ZGNR не содержит энергетической щели для ферромагнитного упорядочения, что согласуется с данными авторов [7]. Отметим, что низкоэнергетический спектр π -электронов графеновой наноленты типа *zigzag* в рамках теории функционала плотности не содержит сингулярного пика плотности состояний на уровне Ферми ($E = 0$), как это имело место в случае использования приближенного метода сильной связи [4]. Как следует из рис. 3, для 8-ZGNR с антиферромагнитным упорядочением наблюдается энергетическая щель ($\Delta_1 = 0,39$ (0,45) эВ и $\Delta_2 = 0,70$ (0,72) эВ для спина вверх (вниз) соответственно). Обе зоны электронных подсистем со спином вверх и спином вниз не вырождены по энергии, как это имело место для метода сильной связи [4].

Отметим возможность использования нанолент графена типа *zigzag* с антиферромагнитным упорядочением в устройствах спинтроники благодаря достаточно большой энергетической щели (более 390 мэВ) в спектре π -электронов. Наличие данной энергетической щели на уровне Ферми в 8-ZGNR без подложки обычно связывается с эффектом краевых атомов углерода [4, 7, 9, 21]. Появление краевых состояний может быть истоком специфических магнитных и транспортных свойств 8-ZGNR [20], особенности которых будут рассмотрены ниже. Парциальные электронные состояния четырех атомов углерода $C_{1(2,3,4)}$ (см. рис. 1, а) 8-ZGNR с ферро- и антиферромагнитным упорядочением представлены на рис. 5. Показано, что для первого атома углерода наблюдаются острые пики парциальных электронных состояний (PDOS) для атомов C_1 (атомы 1A и 1B на рис. 1, а) для электронных конфигураций со спином вверх и спином вниз в обеих магнитных конфигурациях. Энергетическое положение данных пиков DOS соответствует положению так называемых плоских зон (см. рис. 2). Аналогичная картина наблюдается для четвертого атома углерода для отмеченных электронных и магнитных конфигураций. Статистический вес этих состояний оказывается в 3 раза меньше, чем для аналогичных состояний первого атома углерода. Природа данного пика плотности состояний электронов не ясна. В 8-ZGNR в антиферромагнитном упорядочении электронные подсистемы со спином вверх (вниз) обнаруживают полупроводниковые (металлические) свойства. Для ферромагнитной конфигурации 8-ZGNR присущ металлический характер электронной структуры. Энергетический сдвиг между отмеченными пиками составил 0,65 эВ для антиферромагнитного упорядочения 8-ZGNR. Для ферромагнитного упорядочения это расстояние оказалось на 0,05 эВ меньше, что характеризует степень электрон-электронного взаимодействия локализованных состояний, формирующих данные пики.

Как хорошо известно, состояния краевых атомов углерода зависят от ширины графеновой наноленты благодаря квантово-размерному эффекту [7]. Известно [21], что сдвиг в противоположных направлениях относительно уровня Ферми двух острых пиков PDOS, для каждого из направлений спина краевого атома углерода, указывает на магнитные свойства ZGNR. Известно также [20], что магнитное состояние ZGNR характеризуется более низкой энергией по сравнению с немагнитным состоянием, о чем свидетельствует настоящий расчет ($E_{\text{tot}} = -192,8876$ Рид/яч.).

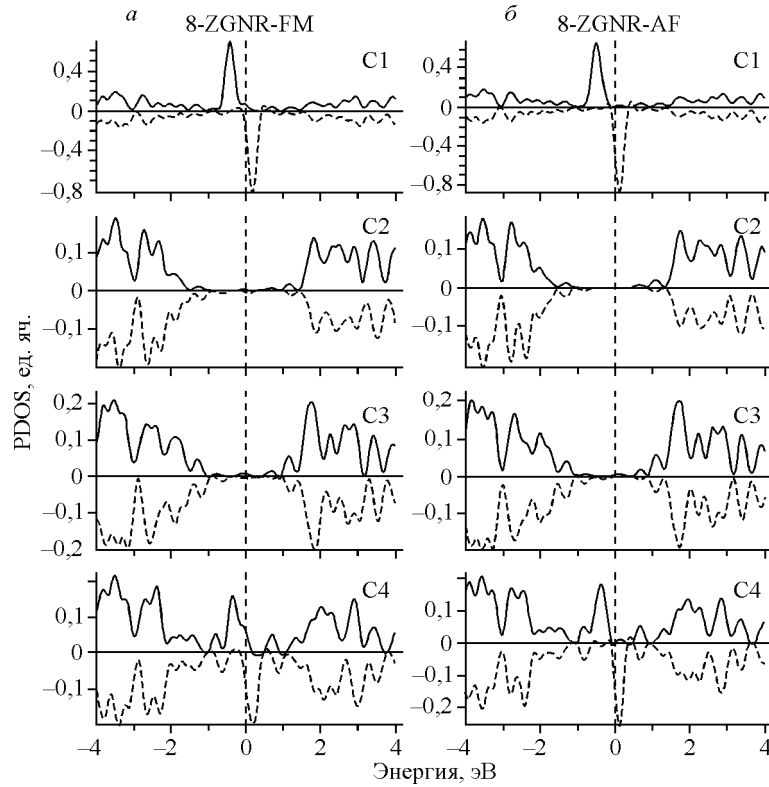


Рис. 5. Парциальные электронные состояния $2p_z$ -орбиталей четырех крайних атомов углерода подвешенной 8-ZGNR для ферро- (а) и антиферромагнитного (б) упорядочения. Спин-поляризованный DFT расчет. Уровень Ферми соответствует нулю энергии

На втором этапе изучали атомную структуру интерфейса системы 8-ZGNR/h-BN(0001). Была проведена релаксация наноленты графена и одной верхней атомной плоскости нитрида бора пластины. Нижние два слоя подложки h-BN(0001) были "заморожены". Релаксацию осуществляли до тех пор, пока сумма всех действующих в системе сил не становилась меньше $0,001 \text{ эВ/\text{Å}}$. С использованием теории функционала плотности установлены параметры решеток и атомные позиции атомов графеновой наноленты и верхнего слоя нитрида бора, а также длина связи d_1 между атомными слоями наноленты 8-ZGNR и подложки h-BN(0001). Результаты расчетов для равновесной системы 8-ZGNR/h-BN(0001) приведены на рис. 1, в. Длина связи для 8-ZGNR и подложки h-BN(0001) составила $d_1 = 0,339 \text{ нм}$. Сопоставление расчетных параметров для системы 8-ZGNR/h-BN(0001) с известными данными представлено в табл. 1. Для рассмот-

Т а б л и ц а 1

Межплоскостные расстояния в равновесных системах
1D 8-ZGNR/h-BN(0001) и 2D SLG/h-BN(0001)
для обменно-корреляционного функционала PBEsol (GGA), Å

Интерфейс	$d_{1(\min)}$	$d_{1'(\max)}$	d_2	d_2'	d_3
8-ZGNRs/h-BN	3,39	3,67	3,67	4,11	3,33
SLG/h-BN	3,05	—	3,33	—	3,33
8-ZGNRs/Cu	2,37 [21]	3,06 [21]	—	—	—
8-ZGNRs/Ag	2,69 [21]	3,16 [21]	—	—	—
8-ZGNRs/Au	3,45 [21]	3,48 [21]	—	—	—

ренной модели длина связи d_{C-C} между атомами углерода в графеновой наноленте составила 1,42 Å.

Анализ рис. 1, в показывает, что в центре и на краях первого слоя h-BN происходит поднятие (гофрирование) атомов бора и азота. Причина этого, возможно, обусловлена химическим взаимодействием, протекающим по механизму физической сорбции, аналогично изложенному в работе [10]. В гетероструктуре 8-ZGNR/h-BN(0001) с антиферромагнитным упорядочением энергия связи атомов углерода с подложкой составила $4,70 \cdot 10^{-3}$ эВ/атом. Наши расчеты длины связи для релаксированной двумерной системы графен/h-BN(0001) дали величину того же порядка (см. табл. 1). Атомная структура верхнего слоя гексагонального нитрида бора, как и монослоя графена (SLG) в системе SLG/h-BN, остается планарной и не испытывает искажений, расстояние между этим верхним слоем и нижележащими слоями остается неизменным. Эти данные позволяют говорить о слабом взаимодействии графена с подложкой h-BN(0001) и наличии дисперсионных сил в системе 2D SLG/h-BN(0001). Природа формирования гофрированной структуры в системе 1D 8-ZGNR/h-BN(0001), на наш взгляд, связана с особенностями гибридизации p_z -орбиталей углерода и атомов бора подложки. Сопоставление атомных структур для систем 1D 8-ZGNR/h-BN(0001) и 2D SLG/h-BN(0001) позволяет выделить вклад краевого эффекта графена, который проявляется в увеличении длины связи d_1 на 0,034 нм. Последнее может быть связано с наличием локализованных состояний π -электронов рядом с уровнем Ферми и ненасыщенных связей атомов бора гексагонального нитрида бора и требует более детального изучения.

Зонная структура интерфейса системы 1D 8-ZGNR/h-BN(0001) для ферро- и антиферромагнитного упорядочений представлена на рис. 6. Для зонного спектра гетероструктуры 8-ZGNR/h-BN(0001) характерны несколько особенностей. В частности, для обоих магнитных упорядочений обнаруживается роль спиновой поляризации, что проявляется в большем раскрытии энергетической щели для электронной подсистемы со спином вниз. Анализ рис. 6, а, б показывает, что для ферромагнитного упорядочения присутствие подложки приводит к незначительному раскрытию энергетической щели. Величина энергетической щели, локализованной в точке $k = \pi$, составила лишь $\Delta_2 = 30\text{—}40$ мэВ. Поскольку в электронном спектре графеновой наноленты без подложки (см. рис. 2) отсутствует энергетическая щель, то можно предположить, что приведенная выше энергетическая щель в наноленте 8-ZGNR/h-BN(0001) определяется только вкладом подложки h-BN(0001). Таким образом, впервые обнаружен эффект подложки в открытии энергетической щели в спектре π -электронов гетероструктуры 8-ZGNR/h-BN(0001) для ферромагнитного упорядочения спинов. Следует отметить, что такого же порядка энергетическую щель наблюдали в системе 2D SLG/h-BN(0001) [11].

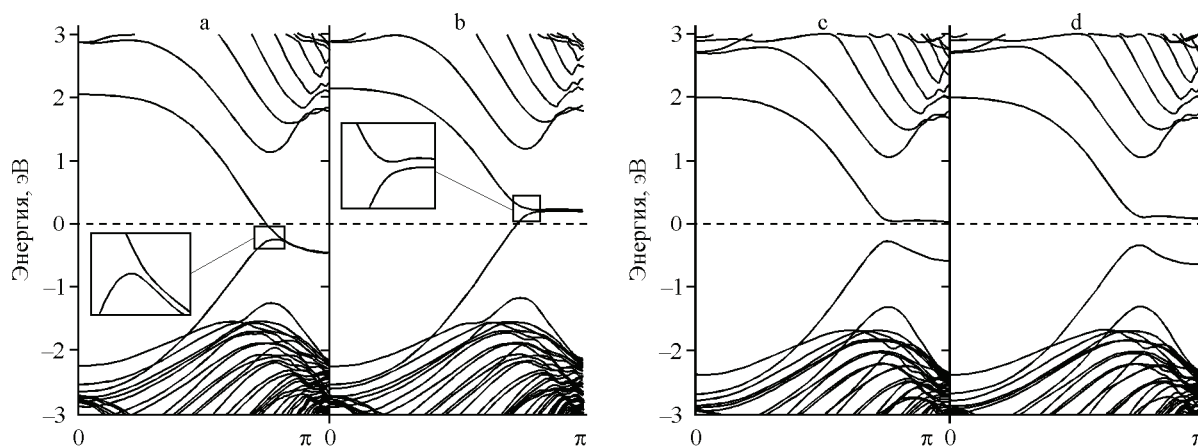


Рис. 6. DFT зонная структура 8-ZGNR/h-BN(0001) для ферро- (а, б) и антиферромагнитного (с, d) упорядочения для двух спинов: (а, с) — спин вверх, (б, d) — спин вниз. Уровень Ферми принят за нуль энергии

Параметры энергетической щели в 6(8)-ZGNR и в интерфейсе 6(8)-ZGNR/h-BN(0001) для ферро- и антиферромагнитной конфигураций (спин вверх / спин вниз)

Щель, эВ	8-ZGNR FM	6-ZGNR AF	8-ZGNR AF	8-ZGNR/h-BN FM	6-ZGNR/h-BN AF	8-ZGNR/h-BN AF
Δ_1	0	0,56 / 0,31	0,385 / 0,45	0,15 / 0,09	0,45 / 0,45	0,380 / 0,48
Δ_2	0	0,81 / 0,50	0,70 / 0,72	0,03 / 0,04	0,65 / 0,65	0,66 / 0,78

Из анализа рис. 6, с, d следует, что для наноленты графена типа *зигзаг* в интерфейсе 8-ZGNR/h-BN(0001) с антиферромагнитным упорядочением характерна энергетическая щель $E_g > 380$ мэВ. Результаты спин-поляризованного DFT расчета параметров энергетической щели для обеих магнитных конфигураций приведены в табл. 2. Здесь же представлены параметры для гетероструктуры 6-ZGNR/h-BN(0001) в антиферромагнитном упорядочении. Анализ данных табл. 2 позволяет дифференцировать вклады эффекта края наноленты и эффекта подложки в открытии энергетической щели в системе 8-ZGNR/h-BN(0001) в ферро- и антиферромагнитном упорядочениях. Расположение зон, соответствующих 8-ZGNR, во многом остается неизменным в системе 8-ZGNR-AF/h-BN(0001), в частности, расположение и форма σ - и π -зон, ответственных за проводимость. Тем не менее некоторые изменения состояний графеновой наноленты 8-ZGNR под действием подложки наблюдаются в непосредственной близости к уровню Ферми.

Следует отметить, что для электронной подсистемы со спином вверх основной вклад в раскрытие энергетической щели обеспечивает эффект края наноленты графена. Более того, величина параметра Δ_1 , локализованного в зоне дираковской точки ($k = 2\pi/3$), уменьшается в 1,2 раза. Причина такой ситуации для электронной подсистемы со спином вверх не ясна. Для электронной подсистемы со спином вниз наблюдается обратная картина, т.е. величина параметра Δ_1 возрастает. Наибольшее изменение величины параметра Δ_1 (в 1,45 раза) наблюдается для наноленты графена, составленной из шести димеров атома углерода, в интерфейсе 6-ZGNR/h-BN(0001). Аналогичная картина наблюдается для параметра Δ_2 , локализованного в зоне ($k = \pi$). Важно отметить, что в представляющей практический интерес точке Дирака ($k = 2\pi/3$) эффект подложки в системах 6-ZGNR/h-BN(0001) и 8-ZGNR/h-BN(0001) обеспечивает на 45 и 5 % соответственно раскрытие энергетической щели для транспорта электронов со спином вниз.

Следует отметить, что парциальные электронные состояния крайних двух атомов углерода и поверхностных атомов бора и азота в гетероструктуре 8-ZGNR/h-BN(0001) идентичны для ферро- и антиферромагнитного упорядочения. Различие заключается лишь в величине сдвига пиков PDOS для электронных конфигураций крайних атомов углерода со спином вверх и вниз (рис. 7): 0,55 и 0,60 эВ для ферро- и антиферромагнитного упорядочения соответственно. Таким образом, наличие подложки приводит к уменьшению величины сдвига между отмеченными пиками на 0,05 эВ.

Локальные магнитные моменты атомов углерода в наноленте 8-ZGNR и в гетероструктуре были рассчитаны аналогично [22] и представлены на рис. 8. Отметим, что в гетероструктуре 8-ZGNR/h-BN(0001) и наноленте 8-ZGNR с антиферромагнитным упорядочением крайние атомы углерода имеют наибольшие локальные магнитные моменты относительно остальных атомов углерода (см. рис. 8). С точки зрения величины локальных магнитных моментов отмеченная гетероструктура и наноленты с упорядочением AFM и FM дают сопоставимые значения. Однако краевые атомы углерода в упорядочении AF имеют противоположные по направлению магнитные моменты (см. рис. 8) и их величина немного больше, чем в упорядочении FM. Это превышение может быть связано с его низкой энергией, поскольку большие магнитные моменты указывают на более сильное обменное взаимодействие. Такой характер распределения локальных магнитных моментов атомов углерода в нанолентах графена типа *зигзаг* качественно

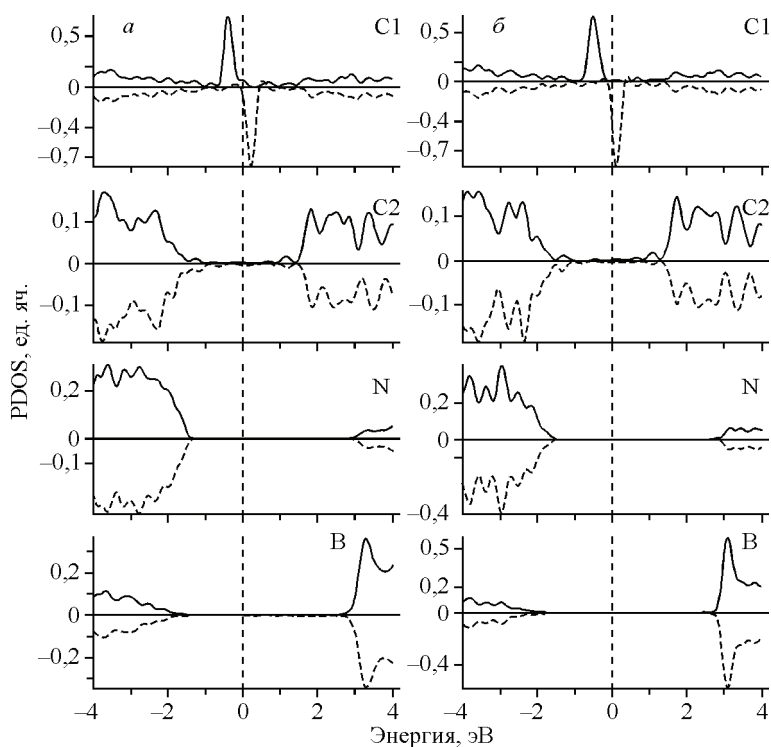


Рис. 7. Парциальные электронные состояния двух крайних атомов углерода, бора и азота для ферро- (а) и антиферромагнитного (б) упорядочения. Спин-поляризованный DFT расчет. Уровень Ферми соответствует нулю энергии

согласуется с данными работы [23]. Однако величина локального магнитного момента на крайних атомах углерода в 2 раза больше, чем в работе [23], что, возможно, обусловлено размерным эффектом ширины наноленты. Отметим, что полученные в настоящем расчете величины локальных магнитных моментов на атомах углерода внутренней области нанолент совпадают с данными работы [23]. Расчеты показали, что в гетероструктуре 8-ZGNR/h-BN(0001) наряду с магнитным моментом на углероде обнаруживаются спиновые магнитные моменты очень малой величины на атомах бора и азота интерфейсного слоя. На рис. 9 приведены локальные магнитные моменты интерфейсного слоя атомов бора и азота (в магнетонах Бора), увеличенные на

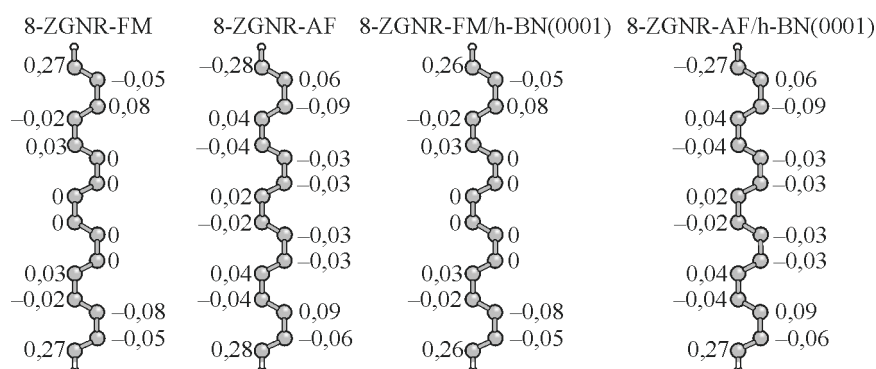


Рис. 8. Магнитные моменты атомов углерода в элементарной ячейке 8-ZGNR без подложки (две ячейки слева) и в гетероструктуре 8-ZGNR/h-BN(0001) (две ячейки справа) для ферро- и антиферромагнитного упорядочений

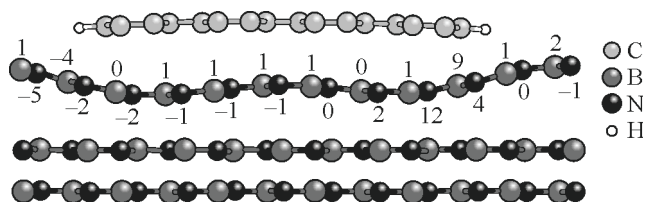


Рис. 9. Индуцированные магнитные моменты на атомах бора и азота в интерфейсе 8-ZGNR/h-BN(0001)

четыре порядка. Образование подобных магнитных моментов на атомах бора и азота требует дополнительного изучения.

ВЫВОДЫ

Таким образом, из первых принципов методом псевдопотенциала с использованием теории функционала плотности изучены атомная структура и зонные спектры интерфейса системы 8-ZGNR/h-BN(0001). Проведены спин-поляризованные расчеты с использованием обменно-корреляционных функционалов в параметризации Perdew—Burke—Ernzerhof (PBE, PBEsol). Определены параметры решеток и атомные позиции атомов графеновой наноленты и верхнего слоя нитрида бора, а также длина связи $d_1 = 0,339$ нм между нанолентой 8-ZGNR и подложкой h-BN(0001) в гетероструктуре. Установлено, что в центре и на краях первого слоя гексагонального нитрида бора происходит поднятие атомов бора и азота, причина которого, возможно, обусловлена химическим взаимодействием, протекающим по механизму физической сорбции [10], и связана с особенностями гибридизации p_z -орбиталей углерода и атомов бора подложки. В гетероструктуре 8-ZGNR/h-BN(0001) с антиферромагнитным упорядочением энергия связи атомов углерода с подложкой составила $4,70 \cdot 10^{-3}$ эВ/атом.

В рамках одного приближения изучены особенности спинового состояния на уровне Ферми и роль краевого эффекта и эффекта подложки в открытии энергетической щели в гетероструктуре 8-ZGNR/h-BN(001) как в ферромагнитном, так и в антиферромагнитном упорядочениях. Впервые найден эффект подложки из гексагонального нитрида бора, заключающийся в открытии энергетической щели (30 мэВ) в спектре π -электронов гетероструктуры 8-ZGNR/h-BN(001) с ферромагнитным упорядочением спинов. Для интерфейса 8-ZGNR/h-BN(0001) с антиферромагнитным упорядочением характерна энергетическая щель $E_g > 380$ мэВ, что открывает возможности ее использования в качестве элементов графенового полевого транзистора и устройств спинтроники [13]. Роль краевого эффекта доминирует над ролью эффекта подложки. Однако с уменьшением ширины наноленты графена, например до шести димеров атома углерода, т.е. в интерфейсе 6-ZGNR/h-BN(0001), роль эффекта подложки возрастает. Так, в представляющей практический интерес точке Дирака ($k = 2\pi/3$) эффект подложки в системах 6-ZGNR/h-BN(0001) и 8-ZGNR/h-BN(0001) обеспечивает на 45 и 5 % соответственно раскрытие энергетической щели для транспорта электронов со спином вниз.

Локальные магнитные моменты на атомах углерода в интерфейсе 8-ZGNR/h-BN(0001) с ферро- и антиферромагнитным упорядочением дают сопоставимые значения моментов. Крайние атомы углерода имеют наибольшие локальные магнитные моменты ($0,27\mu_B$) относительно остальных атомов углерода, а на атомах бора и азота индуцируются очень малые локальные магнитные моменты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // Science. – 2004. – **306**. – P. 666 – 669.
2. Yu S.S., Zheng W.T., Wen Q.B., Jiang Q. // Carbon. – 2008. – **46**. – P. 537 – 543.
3. Гричук Е.С., Манькин Э.А. // ЖЭТФ. – 2011. – **140**, вып. 4(10). – С. 801 – 813.
4. Wakabayashi K., Dutta S. // Solid State Commun. – 2012. – **152**. – P. 1420 – 1430.
5. Sugawara K., Sato T., Souma S., Takahashi T., Suematsu H. // Phys. Rev. B. – 2003. – **68** (19). – P. 194419.
6. Usachov D., Adamchuk V.K., Haberer D. et al. // Phys. Rev. B. – 2012. – **82**. – P. 075415-1-6.

7. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. // Phys. Rev. B. – 1996. – **54**. – P. 17954 – 17961.
8. Kobayashi K. // Phys. Rev. B. – 1993. – **48**. – P. 1757.
9. Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1996. – **65**, N 7. – P. 1920 – 1923.
10. Ilyasov V.V., Ershov I.V. // Phys. Solid State. – 2012. – **54**, N 11. – P. 2332 – 2340.
11. Giovanetti G., Khomyakov P.A., Brocks G. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 2007. – **76** (7). – P. 073103.
12. Zomer P.J., Dash S.P., Tombros N., Wees B.J. // Appl. Phys. Lett. – 2011. – **99**. – P. 232104.
13. Dean C.R., Young A.F., Meric I., Lee C. et al. // Nature Nanotechnol. – 2010. – **5**. – P. 722 – 726.
14. Guermoune A., Chari T., Popescu F., Sabri S.S. // Carbon. – 2011. – **49**. – P. 4204 – 4210.
15. Chen J., Vanin M., Hu Y., Guo H. // Phys. Rev. B. – 2012. – **86**. – P. 075146-1-6.
16. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – **21**. – P. 395502.
17. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. B. – 1964. – **136**. – P. 864.
18. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. A. – 1965. – **140**. – P. 1133.
19. Corso A.D., Pasquarello A., Baldereschi A. // Phys. Rev. B. – 1997. – **56**. – P. 369 – 372.
20. Terrones M., Botello-Mendez A.R., Campos-Delgado J. et al. // Nano Today. – 2010. – **5**. – P. 351 – 372.
21. Yu S.S., Zheng W.T., Wen Q.B., Jiang Q. // Carbon. – 2008. – **46**. – P. 537 – 543.
22. Li Y., Zhang W., Morgenstern M., Mazzarello R. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2012. – **1**. – P. 1210.
23. Ilyasov V., Meshi B., Ryzhkin A., Ershov I., Nikiforov I., Ilyasov A. // J. Modern Phys. – 2011. – **2**. – P. 1120 – 1135.
24. Jiang D., Sumpter B.G., Dai S. // J. Chem. Phys. – 2007. – **126**. – P. 134701.