

Elektronska svojstva grafenskih nanotraka sa periodičnim defektima

Jovana Vlahović, Vladimir V. Arsoski, Milan Ž. Tadić, Milorad Milošević

Apstrakt—Već više od decenije materijali izrađeni od jednog ili više monoslojeva kristala su u žiži interesovanja zbog boljih elektronskih i transportnih svojstava u odnosu na masivni materijal od kojeg su sačinjeni. Kao posebno interesantan za primenu izdvojio se grafen, koji je prvi dobijen u formi tankog sloja. Određeni broj primena zahteva da u materijalu postoji dovoljno veliki energetski procep, što kod grafena nije slučaj. Razvijene tehnike kontrole procepa nisu dale značajnije rezultate kod ovog materijala. U ovom radu je predložena mogućnost podešavanja procepa grafenskih nanotraka uvođenjem periodičnih defekata u nanostrukturu. Razmotren je uticaj defekta tipa jednog upražnjenog mesta (vakancije) u kristalnoj rešetki koji se periodično ponavlja duž trake. Pokazano je da periodični defekti mogu imati značajan uticaj na razliku energija dna provodne i vrha valentne zone u nanotrakama sa foteljastim ivicama, a samim tim i na elektronske i transportne osobine grafenskih nanotraka. Prisustvo periodičnog defekta rezultuje pojavom specifičnih stanja vezanih za defekt, što se ogleda u pojavi ravne zone unutar procepa na disperzionalnoj relaciji.

Ključne reči—2D materijali; grafen; metod jake veze; energetski procep; defektna stanja; ravne zone.

I. UVOD

Već više decenija elektronske naprave zasnovane na silicijumu dominiraju u izradi elektronskih naprava. Trendovi minijaturizacije elektronskih naprava doveli su silicijum do granice kada kvantnomehanički efekti, koji dominiraju pri malim dimenzijama strukture, bitno utiču na funkcionisanje naprave. Kao alternativa su se pojavili materijali izrađeni od jednog ili više monoslojeva poluprovodničkog krustala, poznati kao dvodimenzioni (2D) materijali, koji usled malih dimenzija pokazuju poboljšana elektronska, transportna, električna, termička i optička svojstva u odnosu na masivne materijale od kojih su dobijeni. Kao posebno interesantan materijal, zbog velike potencijalne primene, izdvaja se monosloj grafita poznat kao grafen [1]. Uspešna fabrikacija ovog materijala pokrenula je eru razvoja post-silicijumske elektronike koja obećava veliki napredak u domenu

Jovana Vlahović – Faculty of Sciences, University of Antwerp, Groenenborgerlaan 171 2020 Antwerpen, Belgium, (e-mail: jovana.vlahovic@uantwerpen.be).

Vladimir Arsoski – Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu, Bulevar Kralja Aleksandra 73, 11020 Beograd, Srbija (e-mail: vladimir.arsoski@etf.bg.ac.rs).

Milan Tadić – Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu, Bulevar Kralja Aleksandra 73, 11020 Beograd, Srbija (e-mail: tadic@etf.bg.ac.rs).

Milorad Milošević – Faculty of Sciences, University of Antwerp, Groenenborgerlaan 171 2020 Antwerpen, Belgium, (e-mail: milorad.milosevic@uantwerpen.be).

elektronskih naprava [2]. Prvobitna fabrikacija grafena zasnivala se na metodi mehaničke eksfolijacije pomoću dvostruko-lepljive trake [3]. Ovako dobijeni uzorci su imali mnogo defekata, bili su relativno malih dimenzija i obično su se sastojali od više monoslojeva grafita, te metoda nije bila reproduktivna. Usledile su tehnike eksfolijacije u tečnoj fazi organskih rastvarača, jonskih tečnosti, rastvora surfaktanata i mnogih rastvarača koji su imali sličan površinski napon kao i grafen [4]. Vremenom se kao dominantna metoda izdvojila sonifikacija [5]. Ultrazvuk se prostire kroz tečnu fazu do grafena gde dovodi do naizmenične promene pritiska, što uzrokuje sabijanje i razvlačenje veza između slojeva atoma. Prilikom razdvajanja monoslojeva u međuprostoru se stvaraju mikromehurici, koji postepeno narastaju i pucaju pri dostizanju kritične veličine, što dovodi do generacije snažnih udarnih talasa. Dalje se centrifugiranjem mogu razdvojiti supernatant i dobijeni grafenski proizvod. Iako zahteva veliku količinu energije i ima malu efikasnost, ova metoda se koristi jer se njome uspešno mogu proizvesti monoslojevi [6]. Kao efikasna metoda za dobijanje grafenskih nanotraka pokazala se tehnika zasecanja i razvijanja ugljeničnih nanotuba. Veličina dobijenih traka zavisi od dijametra i dužine nanotube, dok tip ivica određuje pravac zasecanja nanotrake [7]. Kao efikasna metoda za formiranje slojeva grafena velike površine i sa malo defekata pokazala se tehnika heteroepitaksije, gde se narastanje vrši na supstratu koji ima sličnu kristalnu strukturu kao i grafen [8]. Posebno interesantan supstrat je silicijum karbid (SiC) na kojem je kontrolisanim postupkom moguće narasti jedan monosloj ukoliko se narastanje vrši na površini orijentacije (0001) [9]. Fabrikovane površine grafena se dalje mogu obrađivati radi postizanja željene morfologije.

Kao glavni nedostatak grafena kod primene u tranzistorima navodi se zanemarljiva vrednost energetskog procepa koja otežava njegovu primenu u tranzistorima sa efektom polja. Procep od nekoliko desetina meV može se dobiti oblikovanjem grafena u formu traka malih dimenzija [10] ili slaganjem više slojeva grafena (stekovanjem) na različite načine [11], što nije sasvim dovoljno za veliki broj savremenih primena.

Poznato je da proizvoljno mala periodična perturbacija masivnog dielektričnog materijala dovodi do pojave zabranjenog opsega učestanosti za prostiranje svetlosti u materijalu, što odgovara nastanku fotonskog procepa [12]. Periodične perturbacije imaju sličan efekat i na elektronsku strukturu poluprovodnika. Pokazano je da se specifičnim periodičnim uvijanjem grafena može nezatno otvoriti energetski procep [13]. Ideja je da se pomoću periodičnih

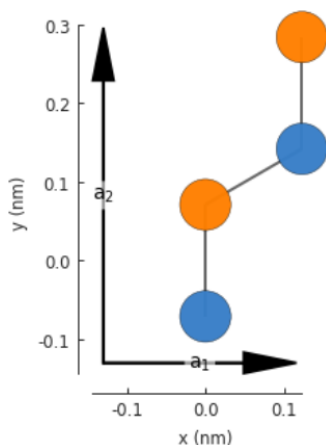
defekata formiranih u grafenu kontroliše veličina energetskog procepa.

Inherentan tip defekta u grafenu predstavljaju upražnjena mesta u rešetki, takozvane vakancije, koje imaju slučajan raspored u strukturi. Površinska koncentracija ovih defekata zavisi od primenjenih tehnika fabrikacije, a najmanja je kod novijih tehnika fabrikacije [7-9]. Utvrđeno je da defekti ovog tipa u izvesnoj meri utiču na elektronska i magnetska svojstva grafenskih nanotraka [14, 15]. Primenom tehnika koja koristi visokoenergetske jone ili elektrone moguće je precizno ukloniti pojedine atome iz rešetke, što otvara mogućnost za preciznu kontrolu položaja defekata [16], a samim tim i kontrolu veličine procepa u strukturama od grafena.

II. IMPLEMENTACIJA MODELA

Modelovanje elektronske strukture grafenskih nanotraka zasnovan je na metodi jake veze. Teorijske osnove razmatranog modela mogu se naći u [17]. Za implementaciju modela je korišćena biblioteka PyBinding 0.9.5 [18] koja je napravljena u programskom jeziku Python. U radu je korišćena aproksimacija koja razmatra skokove samo na najbliže susede. Svi parametri koji figurišu u modelu su preuzeti iz [19].

U zavisnosti od pravca zasecanja sloja grafena, nanotrake mogu imati različite ivice, ali se najčešće razmatraju trake sa cik-cak i foteljastim ivicama [20]. U ovom radu su analizirane trake sa foteljastim ivicama pošto, za razliku od traka sa cik-cak ivicama, kod njih ne postoje ivična stanja. Razmatrane su isključivo trake sa periodičnim defektima u vidu jedne vakancije, pri čemu se u prvoj aproksimaciji usvaja da nije došlo do ismene položaja atoma u okolini upražnjenog mesta u rešetki [21]. Kada nedostaje više susednih ugljenikovih atoma u sloju grafena može doći do građenja novih veza i međusobnog vezivanja nesusednih atoma [22].

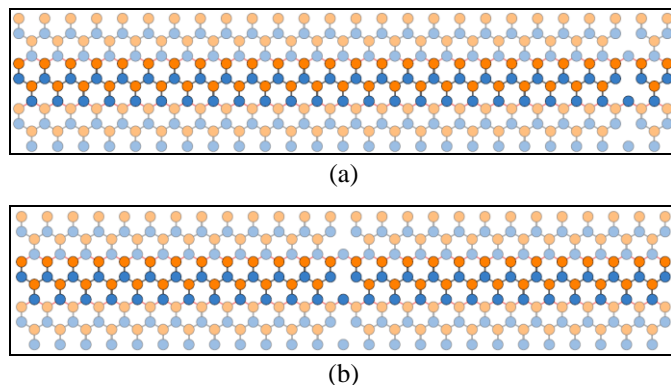


Sl. 1. Izgled elementarne ćelije čijim se ponavljanjem u prostoru reprodukuje traka sa foteljastim ivicama proizvoljne širine [17,18].

III. REZULTATI I DISKUSIJA

Pri analizi nanotraka korišćena je elementarna ćelija

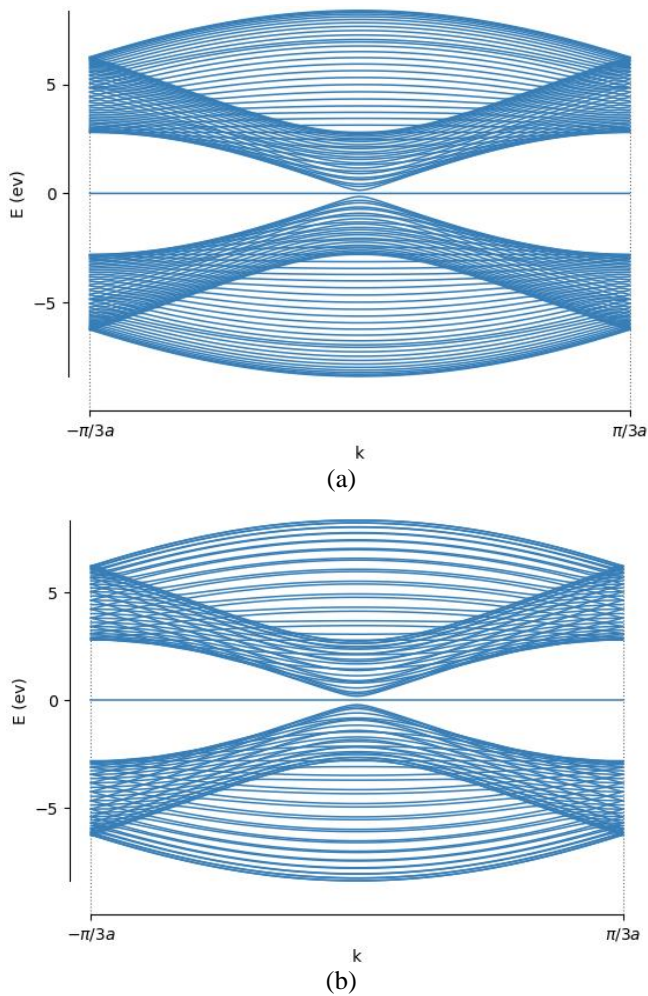
prikazana na Sl.1. Atomi različite boje pripadaju različitim podrešetkama. Periodičnim ponavljanjem elementarne ćelije u pravcu vektora \mathbf{a}_1 može se reprodukovati nanotraka sa foteljastim ivicama proizvoljne širine. Minimalna širina trake odgovara dužini vektora \mathbf{a}_2 . Uvođenje periodičnih graničnih uslova u ovom pravcu ekvivalentno je formiranju trake nominalno beskonačne dužine. Usvojeno je da je minimalno rastojanje defekata $w_{\min}=|\mathbf{a}_2|$. Analiziran je slučaj gde se defekti mogu periodično ponavljati duž trake u pravcu vektora \mathbf{a}_2 tako da im je međusobno rastojanje $w = mw_{\min}$, gde je m prirodan broj. Rastojanje defekata w ujedno predstavlja dužinu elementarne ćelije koja gradi traku beskonačne dužine.



Sl. 2. Jedinična ćelija nanotrake kod koje je rastojanje vakancija d_{\min} za položaj defekta: (a) najbliže ivici trake, (b) na sredini trake [17].

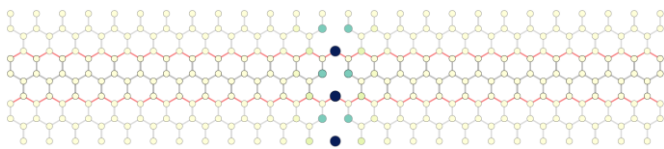
Analizirane su trake sa foteljastim ivicama širine 6.149 nm. U slučaju najmanjeg rastojanja između defekata duž trake, jediničnu ćeliju nanotrake sačinjava 50 C-C dimera i jedan ugljenikov atom. U slučaju trake bez defekta broj dimera bi bio 51. U nedavnim istraživanjima je ustanovljeno da grafenske nanotrake, čija se elementarna ćelija sastoji od $3N$ nizova dimera, gde je N prirodan broj, mogu da imaju veće energetske procepe i bolje optička svojstva nego trake čije elementarne ćelije broje $3N+1$ i $3N+2$ dimera [23,24]. Nanotrake kod kojih su defekti periodično raspoređeni na rastojanju w sastoje se od $51 \cdot w$ dimera umanjeno za jedan ugljenikov atom, te približno zadovoljavaju navedeni uslov.

Najpre su analizirane trake kod kojih je rastojanje defekata d_{\min} . Položaj vakancije je pomeran po širini trake i manjan je od položaja najbližeg ivici trake (videti Sl. 2(a)) do položaja na sredini trake (videti Sl. 2(b)). Ustanovljeno je da se razlika energija dna provodne i vrha valentne zone povećavala od vrednosti 0.206 eV za slučaj kada je defekt lociran najbliže ivici trake, do vrednosti 0.395 eV za slučaj centralnog defekta, što je veće od vrednosti koja se dobija za traku iste širine bez vakancija [17]. Disperzione relacije za traku sa ivičnim i centralnim defektom su prikazane na Sl. 3(a) i (b), redom. Na obe disperzije se može uočiti pojava ravnih zona u centru energetskog procepa. Ova stanja su slična ivičnim stanjima koja se pojavljuju u nanotracama sa cik-cak ivicama [17].



Sl. 3. Disperzione relacije za nanotrake kod kojih je rastojanje vakancija d_{\min} za položaj defekta: (a) najbliže ivici trake, (b) na sredini trake [17].

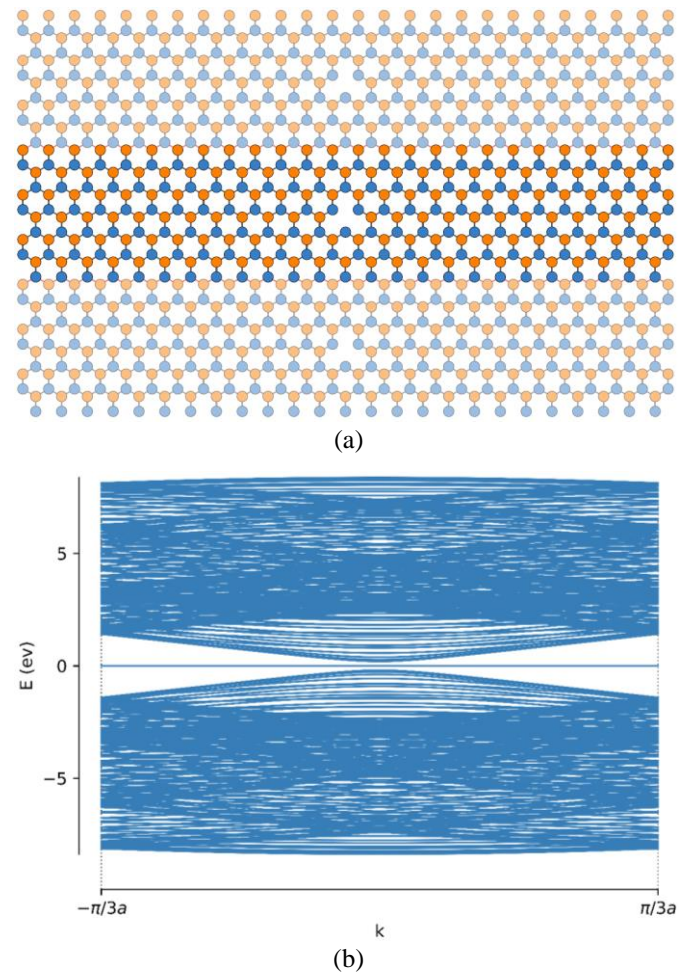
U cilju boljeg uvida u prirodu ravnih zona ispitana je prostorna lokalizacija stanja. Lokalna gustina stanja u centru zone za slučaj trake sa vakancijom na sredini je grafički prikazana na Sl. 4. Uočava se da postoji dominantna lokalizacija na atomima duž linije defekta i njima najbližim susjedima, što je slično lokalizaciji koja postoji duž ivica cikcak nanotraka.



Sl. 4. Lokalna gustina stanja u $k=0$ u traci sa vakancijom na sredini trake [16]. Granice jedinične ćelije trake su markirane crvenom bojom. Veći poluprečnik kružnice i tamnija boja odgovara jačoj lokalizaciji na markiranoj poziciji u rešetki.

Kako bi razmotrili uticaj periode ponavljanja defekta na elektronsku strukturu, razmotrili smo slučaj nanotrake sa jednom vakancijom na sredini trake i međusobnim rastojanjem defekata koje iznosi $3d_{\min}$. Na Sl. 5.(a) i (b) su date skica kristalne strukture i disperzija za ove nanotrake, redom. Disperzija izgleda slično onoj za traku sa manjim

međusobnim rastojanjem vakancija, pri čemu je broj stanja veći zbog većeg broja atoma koji čine jediničnu ćeliju. Razlika energija stanja na dnu provodne i vrhu valentne zone iznosi 0.3952 eV, što se neznatno razlikuje od vrednosti koju smo imali kada je prostorna perioda ponavljanja defekta tri puta manja.



Sl. 5. Prikaz (a) jedinične ćelije i (b) disperzione relacije u nanotraci kod koje je rastojanje vakancija $3d_{\min}$, a položaj defekta na sredini trake [17].

IV. ZAKLJUČAK

U radu je sprovedena teorijska analiza mogućnosti inženjeringa energetskog procepa u grafenskim nanotrakama sa foteljastim ivicama. Analizirane su nanotrake nominalno beskonačne dužine u kojima postoje defekti tipa upražnjenog mesta u rešetki. Ustanovljeno je da položaj defekta u odnosu na ivicu trake bitno utiče na razliku energija stanja na dnu provodne i vrhu valentne zone. Sa druge strane, izmena prostorne periode ponavljanja defekta duž trake nije imala značajnijeg uticaja na procep. Na disperzionoj relaciji je uočeno da uvođenje defekta dovodi do pojave ravnih zona unutar procepa koje karakterišu stanja dominantno lokalizovana duž linije defekta. Interesantno bi bilo razmotriti slučajeve defekata koji nastaju kada se ugljenikov atom zameni drugim atomom, slučaj više vakancija unutar jedinične

ćelije trake, kao i slučaj nasumičnog rasporeda defekata u traci konačnih dimenzija što je posledica nesavršenosti tehnika za fabrikaciju.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je podržan od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije 451-03-68/2022-14/200103 i Flemish Science Foundation (FWO-VI).

LITERATURA

- [1] A. K. Geim, K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183-191, Feb. 2007.
- [2] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E.Y. Andrei, "Approaching ballistic transport in suspended graphene," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, pp. 491-495, July 2008.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, vol. 306, pp. 666-669, Oct. 2004.
- [4] J.N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S.D. Bergin, P.J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R.J. Smith, I. V. Shvets, S.K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G.T. Kim, G.S. Duesberg, T. Hallam, J.J. Boland, J.J. Wang, J.F. Donegan, J.C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R.J. Nicholls, J.M. Perkins, E.M. Grievson, K. Theuvsissen, D.W. McComb, P.D. Nellist, V. Nicolosi, "Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials," *Science*, vol. 331, no. 3017, pp. 568-571, Feb. 2011.
- [5] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari, J.N. Coleman, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, pp. 563-568, Aug. 2008.
- [6] Y. Xu, H. Cao, Y. Xue, B. Li, W. Cai, "Liquid-phase exfoliation of graphene: An overview on exfoliation media, techniques, and challenges," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 11, pp. 942 1-32, Oct. 2018.
- [7] Z. Yan, Z. Peng, G. Casillas, J. Lin, C. Xiang, H. Zhou, Y. Yang, G. Ruan, A.R.O. Raji, E.L.G. Samuel, R.H. Hauge, M.J. Yacaman, J.M. Tour, "Rebar graphene," *ACS Nano*, vol. 8, no. 5, pp. 5061-5068, Apr. 2014.
- [8] A. Adetayo, D. Runsewe, "Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review," *Open J. Compos. Mater.*, vol. 9, no. 2, pp. 207-229, Apr. 2019.
- [9] J. Robinson, X. Weng, K. Trumbull, R. Cavalero, M. Wetherington, E. Frantz, M. LaBella, Z. Hughes, M. Fanton, D. Snyder, "Nucleation of epitaxial graphene on SiC(0001)," *ACS Nano*, vol. 4, no. 1, pp. 153-158, Dec. 2009.
- [10] M.Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, "Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 20, pp. 1-4, May 2007.
- [11] J. Jia, E. V. Gorbar, V. P. Gusynin, "Gap generation in ABC-stacked multilayer graphene: Screening versus band flattening," *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 20, pp. 205428 1-8, Nov. 2013.
- [12] John D. Joannopoulos, Steven G. Johnson, Joshua N. Winn, and Robert D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, second ed. New Jersey, USA, Princeton University Press, 2008.
- [13] WenzexieZhongyaoLi, "Energy band gaps in periodic bent graphene," *Solid State Commun.*, vol. 225, pp. 22-26, Jan. 2016.
- [14] M. Topsakal, E. Aktürk, H. Sevinçli, S. Ciraci, "First-principles approach to monitoring the band gap and magnetic state of a graphene nanoribbon via its vacancies," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 23, pp. 235435 1-6, Dec. 2008.
- [15] K. Rallis, P. Dimitrakis, I. G. Karafyllidis, A. Rubio, G. C. Sirakoulis, "Electronic Properties of Graphene Nanoribbons With Defects," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 20, pp. 151-160, Jan. 2021.
- [16] K. Nordlund, J. Keinonen, T. Mattila, "Formation of ion irradiation induced small-scale defects on graphite surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 4, pp. 699-702, July 1996.
- [17] J. Vlahović, "Analiza elektronskih i transportnih svojstava grafenskih nanotraka sa defektima," Master rad, Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija, 2021.
- [18] D. Moldovan, M. Anđelković, F. Peeters, pybinding v0.9.5: a Python package for tight-binding calculations, 2020.
- [19] M.L. Cohen, S.G. Louie, *Fundamentals of Condensed Matter Physics*, Cambridge, United Kingdom, Cambridge University Press, 2016.
- [20] Y. Yano, N. Mitoma, H. Ito, K. Itami, "A Quest for Structurally Uniform Graphene Nanoribbons: Synthesis, Properties, and Applications," *J. Org. Chem.*, vol. 85, no. 1, pp. 4-33, Jan. 2020.
- [21] G. Xie, Y. Shen, X. Wei, L. Yang, H. Xiao, J. Zhong, G. Zhang, "A bond-order theory on the phonon scattering by vacancies in two-dimensional materials," *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 5085 1-6, May 2014.
- [22] N. Jing, Q. Xue, C. Ling, M. Shan, T. Zhang, X. Zhou, Z. Jiao, "Effect of defects on Young's modulus of graphene sheets: A molecular dynamics simulation," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 24, pp. 9124-9129, Sep. 2012.
- [23] H.C. Chung, M.H. Lee, C.P. Chang, M.F. Lin, "Exploration of edge-dependent optical selection rules for graphene nanoribbons," *Opt. Express*, vol. 19, no. 23, pp. 23350-23363, Nov. 2011.
- [24] Y.W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, "Energy gaps in graphene nanoribbons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 21, pp. 216803 1-4, Nov. 2006.

ABSTRACT

For more than a decade, materials that consist of one or more monolayers of crystal have been explored because of their superior electronic and transport properties in comparison to their bulk counterparts. An especially interesting material is graphene which was the first manufactured twodimensional material. For many practical applications relatively large energy gap is a necessary. But it is not the case in graphene. Various techniques were developed to tune the gap, but they are almost not employed in current electronic technology. In this paper, we introduce a method for bandgap tuning by inserting periodic defects in a graphene nanostructure. We analyze the influence of a single vacancy defect that periodically repeats along the nanoribbon. It is shown that periodic defects might have a significant influence on the energy difference between states at the bottom of the conduction band and the top of the valence band in nanoribbons with armchair edges. It, in turn, affects the electronic and transport properties of graphene nanoribbons. Moreover, the presence of a periodic defect results in the appearance of specific defect states with the flat band dispersion.

Electronic Properties of Graphene Nanoribbons with Periodic Defects

Jovana Vlahović, Vladimir V. Arsoski, Milan Ž. Tadić,
Milorad Milošević