

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Полупроводниковые наноструктуры на основе графена

П.Б. Сорокин, Л.А. Чернозатонский

Обзор посвящён современному состоянию исследований в одной из актуальных областей физики и химии графена — изучению его производных, имеющих полупроводниковую проводимость. Подробно рассмотрены электронные свойства таких материалов, как графеновая лента, частично гидрированный и фторированный графен, графан, фторографен, диаман.

PACS numbers: 73.22.-f, 73.22.Pr, 73.61.Ey, 81.05.Ie

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201302a.0113

Содержание

1. Введение (113).
2. Методы получения графена (114).
3. Графеновые ленты (115).
3.1. Классификация. 3.2. Методы получения. 3.3. Электронные и проводящие свойства. 3.4. Зависимость электронной структуры графеновых лент от упругого напряжения. 3.5. Химическая модификация лент.
4. Графан и фторографен (123).
4.1. Методы получения и стабильность структур. 4.2. Электронные свойства. 4.3. Диаманы.
5. Электронные сверхрешётки и волноводы на графене (127).
5.1. Цепочки атомов водорода на графене. 5.2. Дорожки из графена на графане и фторографене. 5.3. Сверхрешётки, основанные на графеновых лентах.
6. Заключение (129).

Список литературы (129).

1. Введение

Аллотропные формы углерода всегда привлекали особое внимание научного сообщества. Известные с древних времён графит и алмаз широко используются в повседневной жизни, а органические молекулы, в которых основную роль играют атомы углерода, являются основой всего живого на нашей планете. Широкое многообразие кристаллических и молекулярных структур на

основе углерода, проявляющих самые разнообразные свойства, связано, прежде всего, с особенностью строения электронных оболочек этого атома, позволяющего образовывать соединения с различной координацией.

С 1985 г. регулярно публикуются сообщения о новых структурах на основе углерода, открытие каждой из которых неизменно вызывает всплеск интереса. Начало было положено открытием фуллеренов группой Крото, Кёрла и Смолли [1], ранее предсказанных теоретически разными группами авторов [2, 3]. Затем, в 1991 г., Ииджима [4] получил изображения и впервые расшифровал структуры углеродных нанотрубок (УНТ), показав, что углерод в них образует непрерывную гексагональную сеть наподобие свёрнутого листа графита. Практически в то же время и чуть позже были получены плёнки [5–9] и порошки [10, 11] из УНТ в макроскопических количествах. Отметим также, что нанотрубки ранее наблюдались в экспериментах [12–17] и теоретически описаны в ранних работах [18, 19]. Вероятно, не будет преувеличением сказать, что именно с этих открытий берёт начало новое направление современной науки — нанотехнология.

Несмотря на то что графит — одна из аллотропных форм углерода в виде молекулярно связанных слоёв с гексагональной решёткой, состоящей из sp^2 -гибридизованных атомов, — хорошо известен в мире, только в 1970–1980-х годах нескольким группам исследователей удалось получить один графитовый слой на чистых поверхностях металлических кристаллов. Впервые монослои графита удалось синтезировать на поверхности никеля в группе Блэкли [20–23], позже такой монослои был выращен на кристаллах гексаборида лантана [24], платины [25], иридия и рения (в группе А. Тонтегоде [26–29]), карбида титана [30], а в 2003 г. — на поверхности карбида кремния [31]. Кроме того, в 1961 г. [32] в немецкоязычном журнале *Z. Naturforschung* была опубликована работа, в которой сообщалось о получении отдельного слоя графита как промежуточной фазы при получении оксида графена. Однако подлинно революционными стали работы группы А. Гейма и К.С. Новосёлова (Россия – Великобритания), где монослои графита — графеновый лист — был получен в свободном состоянии (freestanding state) (рис. 1) [33–35]. За открытие и

П.Б. Сорокин. Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов", ул. Центральная 7а, 142190 Троицк, Московская Федерация; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН", ул. Косыгина 4, 119334 Москва, Российской Федерации

Л.А. Чернозатонский. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН", ул. Косыгина 4, 119334 Москва, Российской Федерации Тел. (495) 939-71-72. Факс (499) 135-41-01
E-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

Статья поступила 30 января 2012 г.

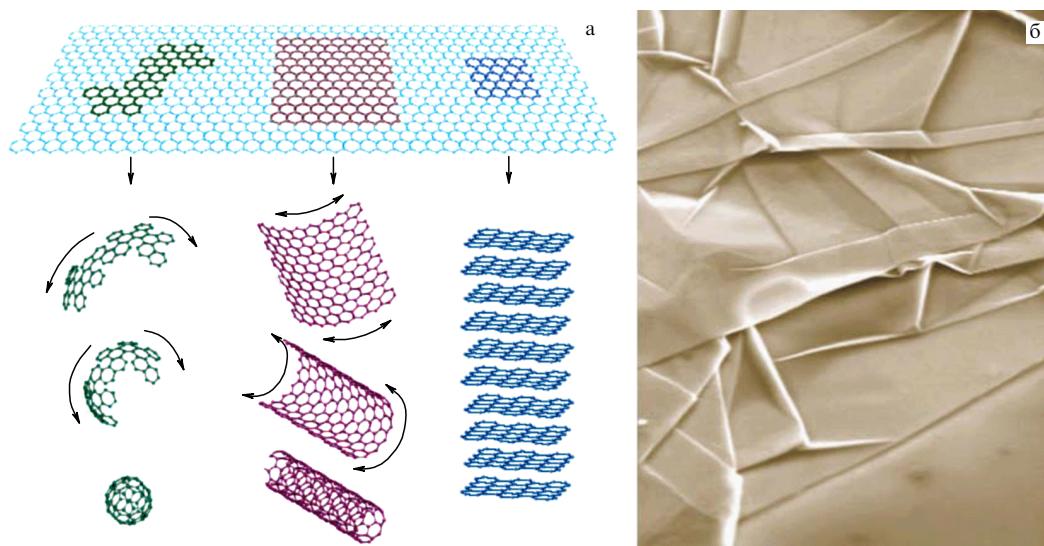


Рис. 1. (а) Графен как основа для графитоподобных материалов — фуллерена, нанотрубки, графита [62]; (б) фотография графена [36].

исследование необычных свойств графена Андрей Гейм и Константин Новосёлов были удостоены Нобелевской премии по физике за 2010 г.¹.

Графен можно рассматривать как основу для любых графитоподобных материалов: так, он может быть "свёрнут" в молекулу фуллерена, углеродную нанотрубку, из него состоит кристалл графита (рис. 1а). Отметим, что ситуация с исследованием графена уникальна тем, что его теоретическое изучение началось ещё в середине XX в. [37–39], поскольку при исследовании графитоподобных материалов моделью часто служил именно графен в пренебрежении межслоевым взаимодействием в графите.

Сам термин "графен" был введён Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC) в 1994 г. [40], значительно раньше 2004 г. (когда был получен графен [33–35]) в связи с необходимостью описания структур, состоящих из отдельных слоёв графита; однако в тот момент не было и речи о возможности существования отдельных протяжённых двумерных углеродных слоёв, в том числе потому, что считалось, будто такие чисто двумерные объекты должны быть нестабильными [41].

Графен обладает рядом интересных свойств (подробно освещённых в обзорах [42–53]), позволяющих рассматривать его как потенциальный перспективный материал для наноэлектроники. Однако графен имеет фундаментальную особенность — полуметаллическую проводимость, ограничивающую его применение непосредственно в устройствах полупроводниковой электроники. Создание диэлектрической щели в графене является одной из основных задач сегодняшней физики этого материала. Разработан ряд подходов для решения данной проблемы: функционализация, внесение дефектов в структуру графена, вырезание из него отдельных лент.

В настоящем обзоре систематизируется большой объём опубликованных данных по структурам, основанным на графене и имеющим полупроводниковые свойства, обусловленные различными причинами — дефек-

тами в структуре, другим типом связи между атомами, поверхностными или квантовыми размерными эффектами.

2. Методы получения графена

Поскольку подробно методы получения графеновых слоёв были освещены в работах [50–55], то в данном обзоре будут упомянуты только отдельные пионерские и основополагающие результаты. В работах, с которых началась "графеновая лихорадка" [33, 34], отдельные графеновые листы получали так называемым методом микромеханического расслоения (micromechanical cleavage) или техникой клейкой ленты (scotch tape technique): к кристаллу высокоориентированного графита приклеивалась с двух сторон клейкая лента, которая затем отрывалась, оставляя на себе микроскопические кусочки графита. Далее к ним приклеивалась новая лента, после чего процедура повторялась заново (см. фильм [56]). После нескольких повторений на клейкой ленте могли быть обнаружены среди прочих атомарные слои графита — графены. Этот процесс легко понять с физической точки зрения, поскольку графит представляет собой стопку графенов, соединённых друг с другом слабыми ван-дер-ваальсовыми связями. При расщеплении эти связи рвутся, расслаивая материал.

Вообще говоря, простая, но эффективная методика клейкой ленты может быть применена не только к графиту, но и к другим слоистым материалам [33]. С помощью данного метода оказалось возможным получение монослоёв с размерами до 100 мкм. Подобный подход был также применён другими группами исследователей [57–61], однако ими были получены образцы толщиной от 20 до 100 графитовых слоёв. Проблема состоит в том, что остающиеся на подложке графеновые структуры редко встречаются и обычно скрыты многослойными графитовыми кристаллами, так что даже применение всего арсенала современных методов не гарантирует обнаружение монослоя графена.

Важным фактором успеха оказалось то, что графен становится видимым в оптическом микроскопе, будучи помещённым на подложки из диоксида кремния строго

¹ Перевод Нобелевских лекций на русский язык опубликован в [49, 276]. — (Примеч. ред.)

определенной толщины, что создаёт интерференционный эффект, позволяющий точно различать подложку и находящуюся на ней монослойную структуру. Так, отклонение в толщине подложки всего лишь на 5 % (315 нм вместо 300 нм) делает лежащий на ней графен полностью невидимым [62]. Однако применение различных узкополосных фильтров позволяет получать ясные изображения графена на подложках различной толщины [63].

Другой эффективной методикой для определения наличия графеновых образцов является метод комбинационного рассеяния. В ряде работ [64–66] были исследованы спектры однослойного и многослойного графена. Установлено, что по форме и интенсивности пиков однозначно определяется количество слоёв в структуре. В работах [66–69] было построено изображение графена на основе информации о положении и интенсивности пиков спектра. Метод комбинационного рассеяния позволяет также идентифицировать тип края графеновых образцов [66, 70], что особенно важно для определения типа графеновых лент (см. раздел 3.1).

Более ранние попытки получения графена состояли в химической эксфолиации. Графит интеркалировался, и таким образом расстояние между соседними листами увеличивалось [71]. Однако в определённых случаях внедрение молекул большого размера приводило к получению структуры, где отдельные листы графита были внедрены в трёхмерную матрицу.

Интеркалирование графита может использоваться как метод получения графена [72–74], но из-за неконтролируемого характера данный способ получения графена представляет ограниченный интерес.

Моно- и бислои графена могут быть выращены эпитаксиальным способом с помощью метода химического осаждения из углеводородов на металлической поверхности. Двумерная графитовая плёнка может быть сформирована на поверхности некоторых кристаллических граней металлов: TaC [75], Pt [25], Ni [20–23, 76, 77], Re [27, 78], Ir [26, 28], LaB₆ [24], TiC [30], Au [79], Cu [80–85], Ru [86–88], Co [89, 90], Rh [91, 92], Fe [93], Pd [89], Re [27, 78]. Стоит особо отметить работу [85], в которой было сообщено о получении плёнки из графена метрового размера. Технология получения материала состоит в следующем: графен выращивается на листах медной фольги методом химического осаждения из паровой фазы, затем с помощью валика раскатывается на полимере. Медь удаляется травлением, после чего графен наносится на необходимую подложку путём пропускания через валики с одновременным нагревом (~ 90–120 °C). Полученная структура состоит преимущественно из однослойного графена с двухслойными и многослойными островками. Материал обладает характеристиками (90 % пропускания света, сопротивление на единицу площади до 30 Ом), превышающими характеристики известных аналогов (таких как плёнки из оксида индия и олова или углеродные нанотрубки), что делает его перспективным для использования в современной электронике. В этой же работе авторы успешно использовали полученную графеновую плёнку как основу для сенсорного дисплея.

Источником углерода может служить практически любой органический материал. Так, группой Дж. Тура (J. Tour) было сообщено о получении на медной подложке высококачественного графена из еды, мусора и даже насекомых [84]. Спектры комбинационного рассея-

ния от такой плёнки показывают пик D небольшого размера, что свидетельствует о высоком качестве графеновой структуры.

ПIONЕРСКАЯ РАБОТА [34] по графену дала толчок к взрывному развитию двумерных наноструктур других химических составов. Так, двумерные структуры NbSe₂, Bi₂Sr₂CaCu₂O_x, MoS₂ [34], BN [34, 94–97], Bi₂Te₃ [98], MoS₂ [99, 100], ZnO [101, 102], Cu₂O [103], SiC [104], кремния, покрытого слоем кислорода с включением магния (с общей структурной формулой Si_{7,0}Mg_{1,3}O_{7,5}) [105], а также кварцевого стекла SiO₂ [106] были получены различными способами экспериментально, а структуры на основе бора [107], германия [108–111], а также соединений CN, SiN [111], GaN [112], NbSe₂ [108] и SiO₂ [113] были предложены и изучены теоретически.

3. Графеновые ленты

Оценки показывают, что графеновая нанолента (ГНЛ, GNR), как и однослойная УНТ, за счёт квантовых размерных эффектов, возникающих из-за её нанометровой ширины, может иметь запрещённую зону, величина которой достаточна для использования ГНЛ в электронике. Задолго до экспериментального получения ГНЛ К. Вакабаяши [114, 115] и М. Дрессельхауз [116] подробно исследовали электронную структуру и магнитные свойства графеновых нанолент. Теоретический анализ этих свойств проводился наряду с интенсивным исследованием УНТ, в результате чего, естественно, были установлены аналогии и различия в характеристиках указанных объектов.

3.1. Классификация

Некоторое сходство между углеродными нанотрубками и графеновыми лентами подчёркивается их аналогичной классификацией [116]. Напомним, что структура нанотрубок описывается двумя целыми числами (*n*, *m*), указывающими координаты шестиугольника, который в результате сворачивания графеновой плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Однослойные УНТ делятся на подвиды типа "arm-chair" (*n*, *n*) (кресельные²), типа "zigzag" (*n*, 0) (зигзагообразные) и хиральные (*n*, *m*), где *n* > *m*. Структуры нанотрубок, отвечающие конфигурациям "кресло" и "зигзаг", показаны на рис. 2а.

Графеновые ленты также разделяются на подвиды "кресло" и "зигзаг", однако их относят к тому или иному типу в зависимости от формы краёв, а не сечения, как в случае углеродных нанотрубок. Наноленты наиболее распространённых видов — зигзагообразного (ZGNR) и кресельного (AGNR) — показаны на рис. 2б, в. Они имеют только один индекс, пропорциональный ширине ленты. В случае ленты типа "зигзаг" он равен числу атомов, а в случае кресельного типа — числу димеров C₂, укладывающихся на поперечном срезе ленты.

Выражение для ширины ленты имеет следующий вид [114]:

$$W = \begin{cases} \left(\frac{3}{2} N - 1 \right) a \equiv W_z, \\ \frac{\sqrt{3}}{2} (N - 1) a \equiv W_a, \end{cases} \quad (1)$$

² Часто употребляется также термин "зубчатые" УНТ.

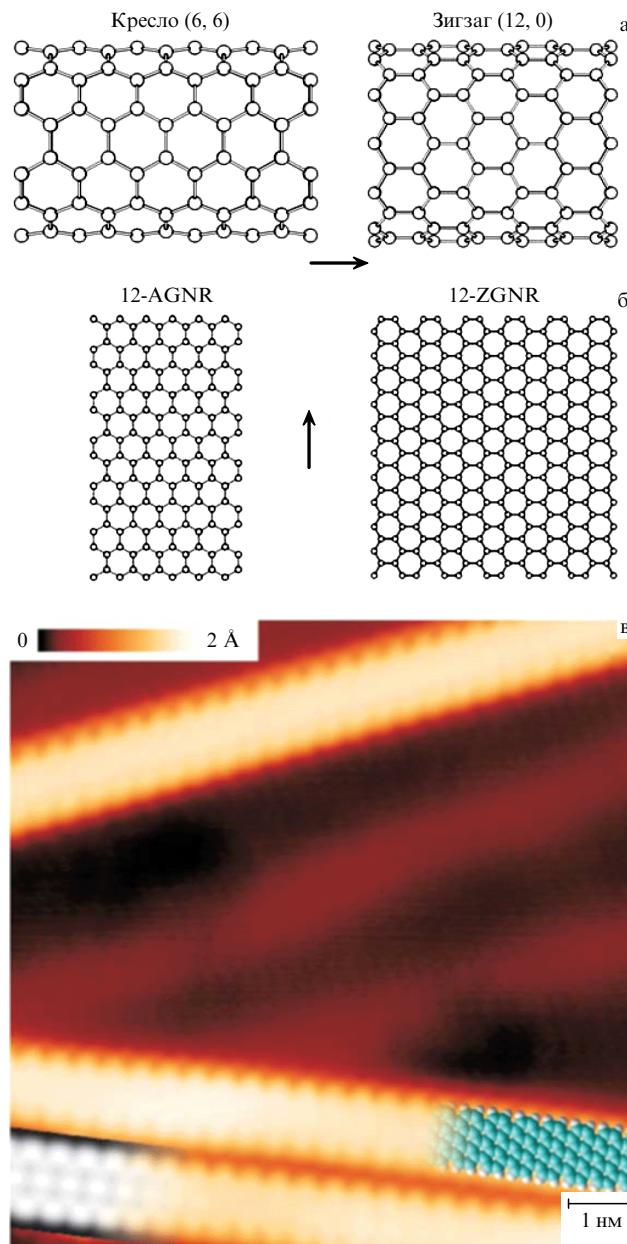


Рис. 2. Сравнение обозначений однослойных нанотрубок и лент: (а) слева — УНТ типа "кресло", индексы (6, 6), справа — УНТ типа "зигзаг", индексы (12, 0); (б) слева — лента типа "кресло", индекс 12 (12-AGNR), справа — лента типа "зигзаг", индекс 12 (12-ZGNR). Стрелкой обозначено периодическое направление структур. (в) Изображение графеновых лент, полученных в эксперименте [146]. Изображение получено с помощью сканирующей туннельной микроскопии высокого разрешения.

где W_z , W_a — ширина зигзагообразной и кресельной ленты соответственно, a — длина связи углерод–углерод в графене ($1,42 \text{ \AA}$), N — индекс ленты.

Следует заметить, что обычно исследуются ленты с краями, пассивированными атомами водорода. При этом, несмотря на увеличение ширины ленты, классификация остаётся той же, т.е. определяется только количеством атомов углерода на её срезе. Поскольку атомы, располагающиеся на краях ленты, имеют некомпенсированные электроны, стремящиеся соединиться с атомами из окружающей среды, пассивация приводит к небольшому изменению электронных свойств нанолент (см. раздел 3.3).

3.2. Методы получения

С получением графена естественным образом возник интерес к изучению и графеновых лент. Существуют основания полагать, что именно ленточные структуры станут основой дляnanoэлектронных схем будущего, играя в них роль нанодиодов и нанотранзисторов, а также элементов спинtronики. Необходимо заметить, что полупроводниковые свойства ГНЛ проявляются только до их ширины ~ 20 нм, причём запрещённая зона лент уменьшается пропорционально их ширине (см. раздел 3.3). Это обстоятельство остаётся основным препятствием в исследованиях и применении ГНЛ.

В качестве основного метода получения ГНЛ продуктивен метод электронной литографии, в котором с помощью электронного пучка можно производить разрез графена на отдельные части. Этот метод был использован в группах Авориса [117] и Кима [118]: графен, покрытый водородным силесквиоксаном (silsesquioxane), обрабатывался кислородной плазмой для удаления участков графена, на которых отсутствовало покрытие. В результате такой процедуры получались ленты шириной от 10 до 100 нм и длиной от 1 до 2 мкм. Преимущество метода состоит в возможности контроля ширины ленты, а также в возможности вырезания целых схем из графена, недостатком — сложность контроля формы краёв ленты, от которых в значительной степени зависят их электронные свойства. Кроме электронной литографии, может быть использован метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с высоким напряжением [119]. Этим методом при напряжении 2,4 В между СТМ-остриём и графеном были получены ленты типа "кресло" минимальной ширины (2,5 нм), имеющие бездефектную структуру.

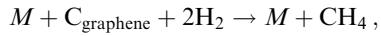
Другая возможность получения лент из графена методом нанопечати описана в работах [120, 121]. Графен, покрытый пленкой с отверстиями, выстроенным в гексагональном порядке, подвергался воздействию кислородной плазмы, в результате чего формировалась гексагональная сетка из графеновых лент шириной от 7 нм.

Логичным представляется использование как основы для роста ГНЛ другого перспективного наноматериала — нанопроводов, поскольку нанометровый поперечный размер данных объектов должен определять ширину графеновых лент. В работе [122] кремниевые нанопроводы были использованы в качестве защиты графена от воздействия кислородной плазмы. Данный метод позволил получить ГНЛ шириной от 6 нм.

Для получения графеновых лент также может быть использован метод электростатического переноса [123]. Он основан на том факте, что на поверхности хорошо очищенного высокоориентированного графита находятся кусочки графена, состоящие из нескольких атомных слоёв. Они могут быть относительно просто отделены от поверхности графита с помощью электростатического поля иглы сканирующего туннельного микроскопа. Причём, варьируя величину приложенного напряжения, можно снимать нанографен, состоящий из различного числа атомных слоёв. С помощью этого метода были получены ленты шириной 50 нм и длиной более 500 нм. Однако ширина и форма получаемых лент, важные для задания их определённых электронных свойств, трудно контролируются. В связи с этим ленты должны дополнительно обрабатываться электронным лучом.

Развитие метода, позволяющего получать бездефектные ленты с поперечными размерами порядка нескольких нанометров, с гладкими краями, является одной из важнейших задач современной нанотехнологии. Метод, разработанный в группе Даи [124], отвечает, по крайней мере, первому из вышеизложенных требований: полученные этим методом ленты имели ширину менее 10 нм. Эксперимент состоял из следующих этапов: сначала графит расслаивался при быстром (60 с) нагреве до 1000 °C в газе, состоящем из 3 % водорода в аргоне. Затем полученная субстанция диспергировалась в растворе 1,2-дихлорэтана с поли(м-фениленвинилен-ко-2,5-диоктоко-*p*-фениленвиниленом) (poly(mphenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-*p*-phenylenevinylene), PmPV) под воздействием ультразвука (30 мин), в результате чего получалась однородная суспензия. С помощью центрифугирования были удалены большие частицы, а среди оставшихся с использованием атомно-силовой микроскопии были обнаружены графеновые ленты шириной от 1 до 10 нм.

В работах [125–127] был разработан способ травления графена с помощью нанокластеров металла (Ni [125, 126] и Fe [127]), который использовался как химический аналог ножниц, разрезающих лист графена в строго определённых направлениях, задаваемых кристаллографией листа. "Резка" графена может быть описана реакцией



где $M = Fe, Ni$; C_{graphene} — атомы углерода графена (рис. 3а). При высокой температуре (~ 1000 °C) кластеры металла размером ~ 10 нм диффундировали сквозь графен, "разрезая" его. Таким образом были получены ленты шириной менее 50 нм и длиной около 1 мкм (рис. 3б). Пример изображения графена после процесса травления приведён на рис. 3в. Особенно интересным является избирательность направлений травления графена: оказалось, что частицы металла травят графен под углами 60° и 120°, соответствующими симметрии элементарной ячейки графена. Следует заметить, что в случае травления многослойного графена или графита [126] разброс углов травления увеличивается до 30°, 60°, 90°, 120° и 150°. Теоретический анализ [125] показал: из-за того что энергии, необходимые для удаления одного атома углерода с зигзагообразного и кресельного края ленты, различаются в несколько раз (1,852 эВ и 0,518 эВ соответственно), в результате травления должны получаться только ленты типа "зигзаг". Это предположение было экспериментально подтверждено в работах [126, 128].

Процесс травления может происходить и в отсутствие кластеров металла. В работе [129] был исследован метод травления графена путём окисления его краёв. В качестве исходного материала использовались широкие ленты (шириной 20–30 нм), полученные методом электронной литографии. Данная методика позволяет получать ленты шириной менее 10 нм, кроме того, она позволяет получать разветвлённые графеновые ленты — аналоги многотерминальных углеродных нанотрубок.

В работе [130] использовалась двухэтапная методика травления графена. На первом этапе графен помещался в кислородно-азотную атмосферу при 500 °C, что приводило к появлению в структуре графена овальных отверстий. Затем полученная дефектная структура подвергалась воздействию потока аргона при 700 °C. В процессе воздействия активной среды отверстия начинали расширяться, причём кресельные края травились быстрее, чем зигзагообразные (в полном соответствии с теоретическими оценками [125]), приобретая в итоге гексагональную симметрию. Данная методика позволила получить ленты шириной от 35 нм.

В работе [131] использовался подобный принцип, однако графен помещался в плазму H₂ при температуре 500 °C. Данная процедура приводила к появлению отверстий шестиугольной формы, как и в работе [130]. Затем с помощью электронной литографии и воздействия кислородной плазмы при комнатной температуре были получены графеновые ленты шириной около 120 нм. После-дующая обработка в водородной плазме позволила ещё более сузить ленты, так чтобы их ширина стала менее 20 нм. В работе [132] был использован метод локального электроокисления с помощью атомно-силовой микроскопии, который позволил получить графеновые ленты шириной ~ 25 нм.

Кроме графена, потенциально удобной основой для получения ГНЛ являются нанотрубки. Разрезание последних в перспективе позволит получить ленты высокого качества и большой длины. Процесс травления УНТ с осаждёнными на поверхности кластерами никеля и кобальта [133] происходит при температуре 850 °C в слабом потоке H₂–Ar, в результате чего могут быть получены нанотрубки, полностью или частично разрезанные вдоль оси. Большие кластеры металлов (~ 40 нм) могут прорезать глубокие борозды в структуре трубки, открывая многослойные УНТ [133]. Следует заметить, что частично разрезанные нанотрубки также представляют собой самостоятельный интересный объект, в котором, по теоретическим предсказаниям, может наблюдаться значительное магнетосопротивление [134]. Кроме того, данные структуры можно рассматривать как сверхрешётку УНТ–ГНЛ–УНТ (см. раздел 5.3).

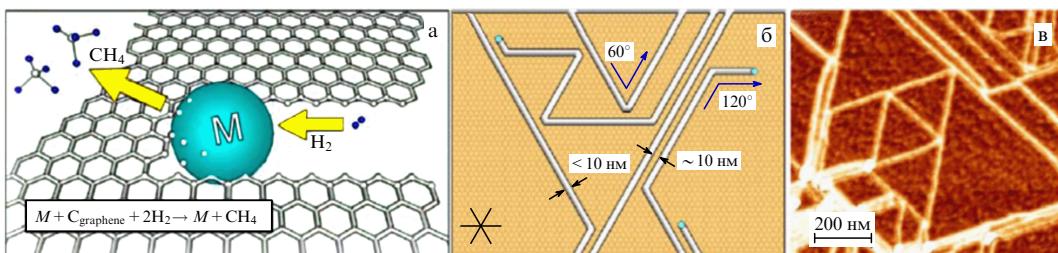


Рис. 3. Схема процесса (а) и результата (б) травления графена металлическими наночастицами; (в) изображение графена после процесса травления, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии [126].

Графеновые ленты можно получить из нанотрубок не только с помощью катализатора. Из многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) могут быть получены стопки графеновых лент при их нагреве в вакууме до 1800 °C [135]. Такая же трансформация получалась в работе [136] в результате отжига при высоком давлении (5,5 ГПа) образца из МУНТ, а в работе [137] — при интеркаляции образца из МУНТ литием в жидком аммиаке с последующей эксфолиацией (при температуре 1000 K).

В группе Дж. Тура был реализован метод [138], в котором нанотрубки разрезались вдоль оси при окислении перманганатом калия в присутствии концентрированной серной кислоты. Была продемонстрирована высокая эффективность с выходом лент, практически равным 100 %, однако их качество оказалось низким. В другой работе той же группы [139] нанотрубки окислялись при температуре 60 °C в присутствии соединения $H_2SO_4 - KMnO_4$ и кислоты ($C_2HF_3O_2$ или H_3PO_4). В результате полученные ленты демонстрировали отличные характеристики (высокое качество атомной структуры и хорошую проводимость). В той же группе был разработан метод получения ГНЛ при воздействии паров калия [140].

В работе Талызина и др. [141] продемонстрировано, что графеновые ленты могут быть получены путём гидрирования углеродных нанотрубок. Было показано, что воздействие водорода при 400–550 °C может привести к раскрытию УНТ и образованию графеновых лент с атомами водорода, присоединёнными к их краям. В группе Дая был применён другой метод [142]: углеродные нанотрубки, находясь в растворе 1,2-дихлорэтана с PmPV-полимером, подвергались воздействию кислорода, который, реагируя с её дефектами, создавал отверстия на её поверхности. Последующее воздействие ультразвука увеличивало отверстия и разрывало структуру на очень узкие графеновые ленты (ширины ~1 нм) с высокооднородными краями [143].

Той же группой исследователей был разработан физико-химический метод получения ГНЛ из МУНТ [144, 145], когда открытая часть вдоль нанотрубки, находившейся в плёнке полиметилметакрилата, вытравливалась с помощью аргоновой плазмы. От времени травления зависит, какая структура будет получена: однослойная или многослойная графеновая лента.

Интересный метод был предложен в работе [146], где сверхузкие графеновые ленты кресельного типа 7-AGNR были получены из соединения 10,10'-дибром-9,9'-биантропил (10,10'-dibromo-9,9'-biantryl) мономеров. На первом этапе проводилась дегалогенизация молекул, после чего они соединялись в линейную полимерную цепочку, которая после циклодегидрирования трансформировалась в сверхузкую графеновую ленту с идеальными кресельными краями (рис. 2в).

В работе Чувилина и др. [147] сверхузкие графеновые ленты, но уже с зигзагообразными краями (4-ZGNR) были получены внутри "стручков", состоящих из углеродных нанотрубок с помещёнными внутри фуллеренами с присоединёнными органическими группами и атомами серы. Воздействие электронного пучка или высокой температуры трансформирует фуллерены в графеновые ленты. Края полученных ГНЛ были пассивированы серой, и именно её присутствие, по утверждению авторов, играет ключевую роль в успехе синтеза материала, поскольку это делает ленты энергетически более

выгодными структурами, чем исходный материал. Этими же авторами были получены графеновые ленты из тетратиафульвалена ($C_6H_4S_4$) внутри углеродной нанотрубки. Сложность применения данной методики состоит в трудности последующего извлечения ГНЛ из нанотрубок. В работе [148] был использован подобный метод, в котором в качестве источника углерода был взят каронен и перилен. В результате воздействия температуры эти молекулы трансформировались в ГНЛ шириной 0,7 нм.

Как было отмечено авторами [149], ещё 50 лет назад были получены и исследованы тончайшие из возможных графеновых лент шириной всего в одно бензольное кольцо — гексафенил (кресельная лента) [150] и гексацен (зигзагообразная лента) [151]. В работе [152] были экспериментально исследованы пучки из одномерных графитовых полимеров, структура которых подобна структуре графеновых лент.

3.3. Электронные и проводящие свойства

Для описания электронных свойств графеновых лент удобнее всего применить приближение сильной связи для π -электронной системы [115, 116]. Эта модель описывает основные особенности электронных характеристик фуллеренов, углеродных нанотрубок и других структур, основанных на графене.

Гамильтониан в такой модели записывается в виде [153]

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} t_{ij} c_i^+ c_j, \quad (2)$$

где c_i^+ — оператор рождения электрона в состоянии i , c_j — оператор уничтожения электрона в состоянии j , t_{ij} — интеграл перекрытия (в графене равный $\sim 3,0$ эВ). Суммирование идёт по ближайшим соседям.

Рассмотрим π -зонную структуру графена [37]. Для диагонализации гамильтониана используем базис из двухкомпонентного спинора $c_k^+ = (c_{Ak}^+, c_{Bk}^+)$ с фурье-образом $(c_{i \in A}^+, c_{i \in B}^+)$. Пусть $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — векторы смещений из состояния А в состояния трёх ближайших соседей В, определённые так, что произведение $\hat{z}[\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2]$ положительно (рис. 4а), где \hat{z} — вектор, нормальный к графитовой плоскости. Таким образом, гамильтониан (2) может быть записан в виде

$$H = \sum_k c_k^+ H_k c_k, \quad (3)$$

где

$$H_k = -t \sum_{i=1}^3 (\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) \hat{\sigma}_x + \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) \hat{\sigma}_y)$$

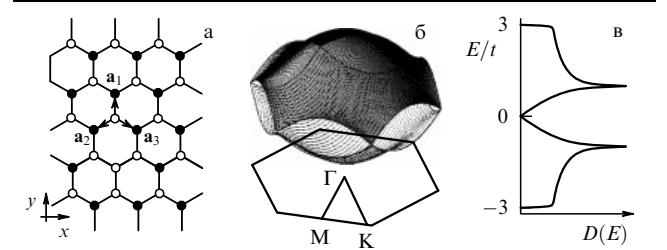


Рис. 4. (а) Плоскость слоя графита — графена, чёрные (белые) кружки — атомы подрешётки А(В); (б) π -зонная структура $E(k_x, k_y)$ и первая зона Бриллюэна с характерными точками (Γ , K , M); (в) плотность электронных состояний $D(E)$ графена [153].

и $\hat{\sigma} = (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$ — матрицы Паули. Энергетический спектр такого гамильтониана имеет вид

$$E_k^\pm = \pm t \left| \sum_{i=1}^3 \exp(i\mathbf{k}\mathbf{a}_i) \right|.$$

Поскольку один атом углерода имеет в среднем один π -электрон, только зона E_k^- полностью заполнена, т.е. является валентной, тогда как E_k^+ — зона проводимости.

На рисунке 4б изображена дисперсия энергетических состояний π -зон в первой зоне Бриллюэна (3Б), а на рис. 4в — плотность электронных состояний, рассчитанная по этому методу.

Вблизи центра зоны (точка Г) дырок в валентной зоне и электронов в зоне проводимости имеют квадратичные зависимости от k_x и k_y . Точка М — седловая точка, и плотность электронных состояний в ней логарифмически расходитсяся. Около точки К энергия зависит от волнового вектора линейно:

$$E_k^\pm = \frac{\pm 3ta|\mathbf{k}|}{2}, \quad a \equiv |\mathbf{a}_i| (i = 1, 2, 3), \quad (4)$$

так же как и плотность электронных состояний.

"Разрезанная" на отдельные полосы вдоль кресельного или зигзагообразного направления поверхность

графена представляет собой набор ГНЛ разного типа, зонные структуры которых можно получить, используя описанный выше формализм. При этом полагаем, что спектр ГНЛ определяется как линии пересечения поверхности $E(k_x, k_y)$ плоскостями разрешённых значений волнового вектора Q , направленного перпендикулярно ленте; $Q = 2\pi n/W$ ($n = 1, \dots$) для стоячих колебаний по ширине ленты W , т.е. периоду образованной из одинаковых лент графеновой сверхрешётки. Зонные структуры кресельных и зигзагообразных лент различной ширины, рассчитанные этим методом, приведены на рис. 5.

Рассмотрим особенности электронного спектра лент обоих типов. В случае кресельных ГНЛ дно зоны проводимости и потолок валентной зоны находятся в центре зоны Бриллюэна ($k = 0$). Проводимость этих лент может быть разной в зависимости от их индекса: они могут быть как полупроводниками ($N = 3m, N = 3m + 1$, рис. 5а, в), так и полуметаллами ($N = 3m + 2$, рис. 5б).

Это легко понять из картины зонной структуры графена $E(k)$ (рис. 4б), имеющей только две эквивалентные точки пересечения конусов валентной зоны и зоны проводимости в зоне Бриллюэна (К и К') [154]. Если разрешённое значение волнового вектора Q , определяемое шириной, а значит, и индексом ГНЛ, совпадает с точкой К или К', то в зонной картине графеновой ленты

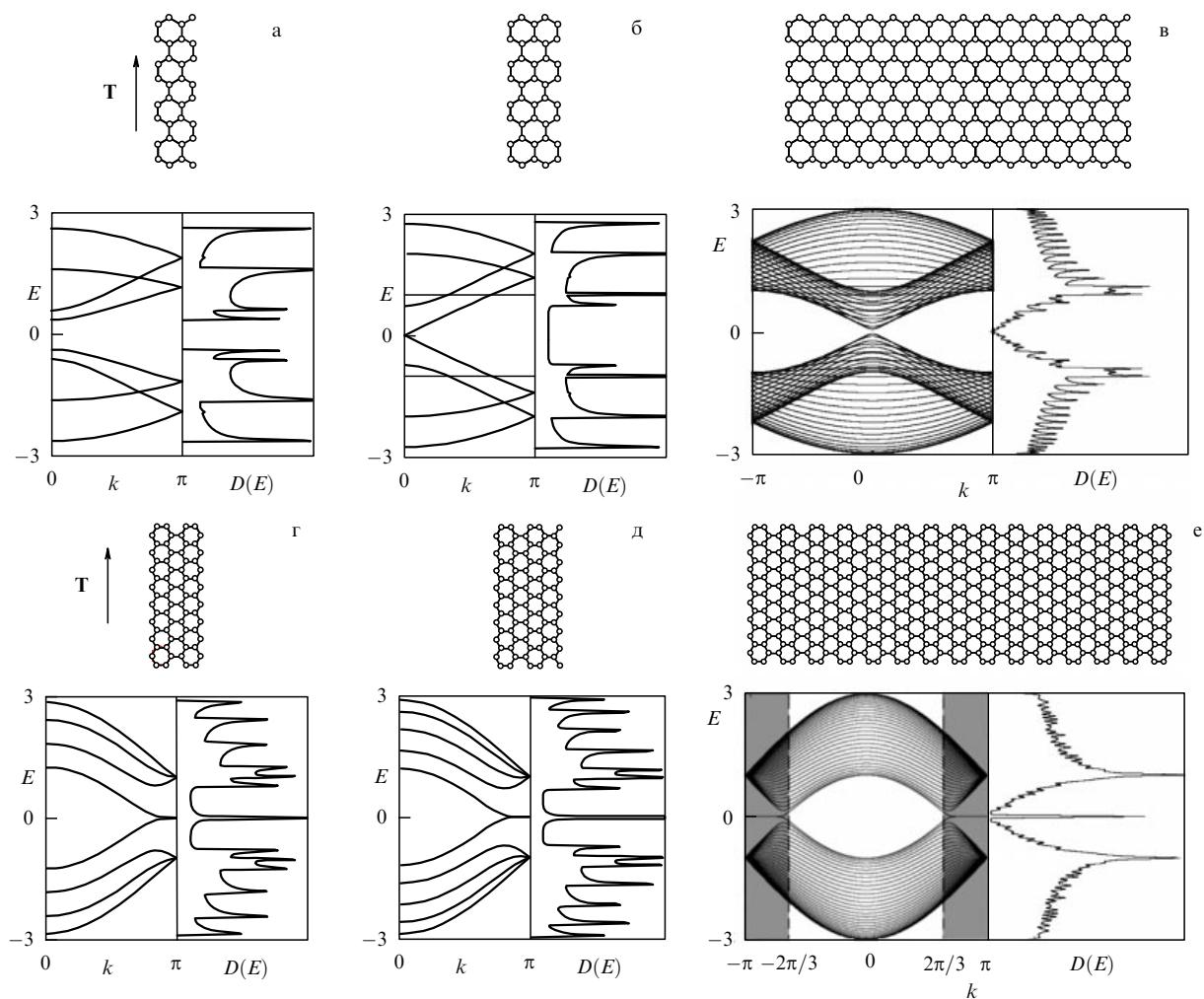


Рис. 5. Атомная и зонная структура $E(k)$ и плотность электронных состояний $D(E)$ кресельных лент: (а) 4-AGNR, (б) 5-AGNR, (в) 30-AGNR и зигзагных лент: (г) 4-ZGNR, (д) 5-ZGNR, (е) 30-ZGNR (в последней зонной структуре выделена предельная область существования зон краевых состояний с нулевой кривизной) [153]. Т — вектор трансляции лент.

также будет существовать пересечение валентной зоны и зоны проводимости, и ГНЛ соответственно будет проявлять полуметаллические свойства, а в другом случае (когда Q не совпадает с точками К или К') — полупроводниковые.

Зигзагообразные ленты имеют отличную от кресельных лент зонную структуру (рис. 5г–е). Видно, что дно зоны проводимости и потолок валентной зоны двух ветвей собственных значений $E(k)$ всегда дважды вырождены при $k = \pi$. С увеличением ширины ленты их кривизна и область вырождения увеличиваются в области $2\pi/3 \leq |k| \leq \pi$. Электронные состояния этих ветвей на уровне Ферми характеризуются локализованными состояниями вблизи зигзагообразного края ленты [115, 116]. Отметим также, что первое сообщение об особенностях электронной структуры зигзагообразной ленты было сделано в работе [155], в которой с помощью квантово-химических методов расчёта была проанализирована плотность электронных состояний края графита, моделируемого стопкой графеновых лент типа "зигзаг".

Значительное влияние края ленты на электронную структуру графена было продемонстрировано в недавней экспериментальной работе [156]. Авторы, используя сканирующую просвечивающую электронную микроскопию и анализ тонкой структуры спектров поглощения электронов отдельными атомами, изучили электронные свойства графенового края и, среди прочего, показали наличие переходной области шириной $\sim 1,5$ нм, подверженной влиянию краевых эффектов.

Далее рассмотрим поведение запрещённой зоны в точке Г в случае кресельных лент. Гамильтониан кресельной ленты может быть записан в следующем виде:

$$H = -t \sum_{j=1}^N \left(\sum_{\mu=1}^2 (a_{j,\mu}^+ a_{j+1,\mu} + \text{к.с.}) + a_{j,1}^+ a_{j,2} + \text{к.с.} \right). \quad (5)$$

Состояния с индексами $(j, 1)$ и $(j, 2)$ соответствуют состояниям $j\text{A(B)}$ и $j\text{B(A)}$, где j — чётное (нечётное) число, к.с. — комплексно сопряжённое. Собственные значения равны

$$\varepsilon^\pm = -2t \cos \left(\frac{n\pi}{N+1} \right) \pm t, \quad n = 1, 2, \dots, N,$$

а соответствующие им собственные функции имеют вид:

$$\Psi_{j\mu} = (\mp 1)^{\mu+1} B \sin \left(\frac{n j \pi}{N+1} \right),$$

где $\Psi_{j\mu}$ — волновая функция состояния (j, μ) , а B — нормирующий множитель. Система будет "металлом" в случае, если $N = 3m + 2$, поскольку ε^+ и ε^- будут равны нулю при $n = m + 1$ и $n = 2m + 2$ соответственно. Таким образом, величина запрещённой зоны кресельной ленты E_g^N с индексом N имеет следующий вид:

$$E_g^N = \begin{cases} 2 \left(2t \cos \left(\frac{m}{3m+1} \pi \right) - t \right), & N = 3m, \\ 2 \left(2t \cos \left(\frac{m+1}{3m+2} \pi \right) - t \right), & N = 3m + 1, \\ 0, & N = 3m + 2. \end{cases} \quad (6)$$

Выражая число N как функцию ширины ленты из формулы (1) и используя разложение в ряд Тейлора при

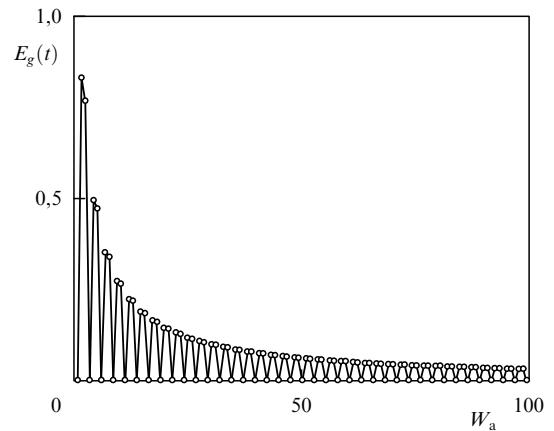


Рис. 6. Зависимость величины запрещённой зоны (в единицах интеграла перекрытия) кресельной ленты от её ширины (в единицах длины связи a) [153].

условии, что $1/W_a \ll 1$, можно получить зависимость $E_g^N(W_a)$:

$$E_g^N \approx t \begin{cases} \frac{\pi}{W_a + \sqrt{3}/2}, & N = 3m, \\ \frac{\pi}{W_a}, & N = 3m + 1, \\ 0, & N = 3m + 2. \end{cases} \quad (7)$$

Здесь величина W_a выражена в единицах постоянной решётки a . Таким образом, ширина запрещённой зоны кресельных лент обратно пропорциональна их ширине (рис. 6).

Первоначальные расчёты электронных свойств графеновых лент, основанные на приближении сильной связи, предсказали качественное поведение запрещённой зоны нанотрубок и нанолент на основе графена. С помощью этого метода в пионерских работах [157, 158] была предсказана и зависимость запрещённой зоны углеродных нанотрубок от способа их свёртки, которая затем была подтверждена экспериментально. Тот же математический аппарат был применён в работах [115, 116] при разработке теории графеновых лент, приведённой в данном разделе. Однако метод сильной связи не учитывает геометрических особенностей реальных структур, которые иногда заметно меняют электронные свойства систем (например, экспериментально было установлено, что углеродные нанотрубки малого диаметра, полуметаллическая зонная структура которых была предсказана этим методом, проявляют полупроводниковые свойства из-за деформации атомной геометрии в связи с высокой кривизной [159]).

По предсказанию метода сильной связи [116] ленты типа "зигзаг" должны проявлять металлические свойства, а также каждая третья по номеру лента кресельного типа должна быть "металлической" — с нулевой щелью в электронном спектре. В работе группы Коэна (Cohen) [160] и Скуцерии (Scuseria) [161] было показано, что данное утверждение не соответствует действительности. Результаты проведённых ими первопринципных расчётов с помощью теории функционала плотности DFT-LDA [160], DFT-PBE и DFT-HSE [161], DFT-GW [162] показали, что ленты с индексами $3m + 2$ также являются полупроводниками, хотя и с заметно меньшей запрещённой зоной (менее 0,5 эВ [160, 161]), чем у лент с другими индексами.

В случае лент зигзагообразного типа аналитические результаты были скорректированы при более точном учёте граничных условий. В работах [160, 163] проведённый анализ графеновых лент типа "зигзаг" показал, что такие ленты также должны проявлять полупроводниковые свойства, но с узкой энергетической щелью (менее 0,4 эВ [160]). Данный вывод связан с учётом спиновой составляющей электронов зигзагообразной ГНЛ. Было получено, что основное состояние ГНЛ типа "зигзаг" — антиферромагнитное [160, 164, 165], когда спины "вверх" и спины "вниз" принадлежат атомам разных подрешёток графена.

Этот эффект приводит к потере зеркальной симметрии ленты относительно её плоскости симметрии и к появлению запрещённой зоны [160]. Таким образом, данную структуру можно рассматривать как спиновый аналог решётки h-BN, запрещённая зона которой формируется из различия между ионными потенциалами бора и азота, располагающихся в разных подрешётках [166]. В последующей работе [167] было высказано предположение, что зигзагообразная лента может быть переведена из полупроводникового в полуметаллическое состояние посредством приложения поперечного электрического поля, величина которого зависит от ширины ленты: $E_{\text{cr}} = 0,045 \text{ В} \cdot \text{\AA}^{-1}$ для 32-ZGNR и $0,1 \text{ В} \cdot \text{\AA}^{-1}$ для 16-ZGNR. В дальнейшем эта величина была скорректирована в работе [168] при расчётах методом DFT-B3LYP, где было показано, что критическое значение поля должно быть примерно в два раза больше, поскольку приближение DFT-LDA систематически занижает запрещённую зону графеновых лент.

Представленные результаты, а также результаты работ [169, 170], в которых были предсказаны ненулевые

запрещённые зоны в лентах конечной длины, позволяют утверждать, что графеновые ленты типа "зигзаг" и "кресло" должны проявлять только полупроводниковые свойства, по крайней мере, в отсутствие экстремально сильных внешних электрических полей.

Ленты, имеющие края смешанного типа, по предсказанию группы Скуцерии [161] должны иметь более сложное поведение запрещённой зоны в зависимости от ширины и формы краёв (рис. 7). Видно, что ленты смешанного типа могут проявлять металлические свойства уже при ширине более 1 нм.

Интересно сравнить сделанные предсказания с известными экспериментальными результатами: в работах [117–120, 124, 171] была проведена оценка ширины запрещённой зоны для лент с различной шириной и типом краёв. Так, в работе [120] были получены ленты шириной ~ 4 нм с запрещённой зоной 0,4 эВ, а в [119] для лент шириной $\sim 2,5$ и ~ 10 нм были получены значения E_g , равные 0,5 и 0,18 эВ соответственно. В работе [171] с помощью тунNELьной микроскопии было показано, что ГНЛ с более высокой фракцией зигзагообразных границ обладают меньшей энергетической щелью, чем ленты той же ширины с преимущественно кресельными границами, причём зависимость их запрещённых зон согласуется с ранее проведёнными вычислениями [160].

В работе [172] были изучены ленты, имеющие края смешанного типа. Полученные значения ширины запрещённой зоны (от 0,05 до 0,02 эВ для лент шириной от 8 до 20 нм) оказались меньше, чем в других работах, что в целом согласуется с предсказанием работы группы Скуцерии [161] о лентах с краями смешанного типа. В работе [143] была измерена проводимость узких (~ 1 нм) лент с высокооднородными краями, однако значения ширины

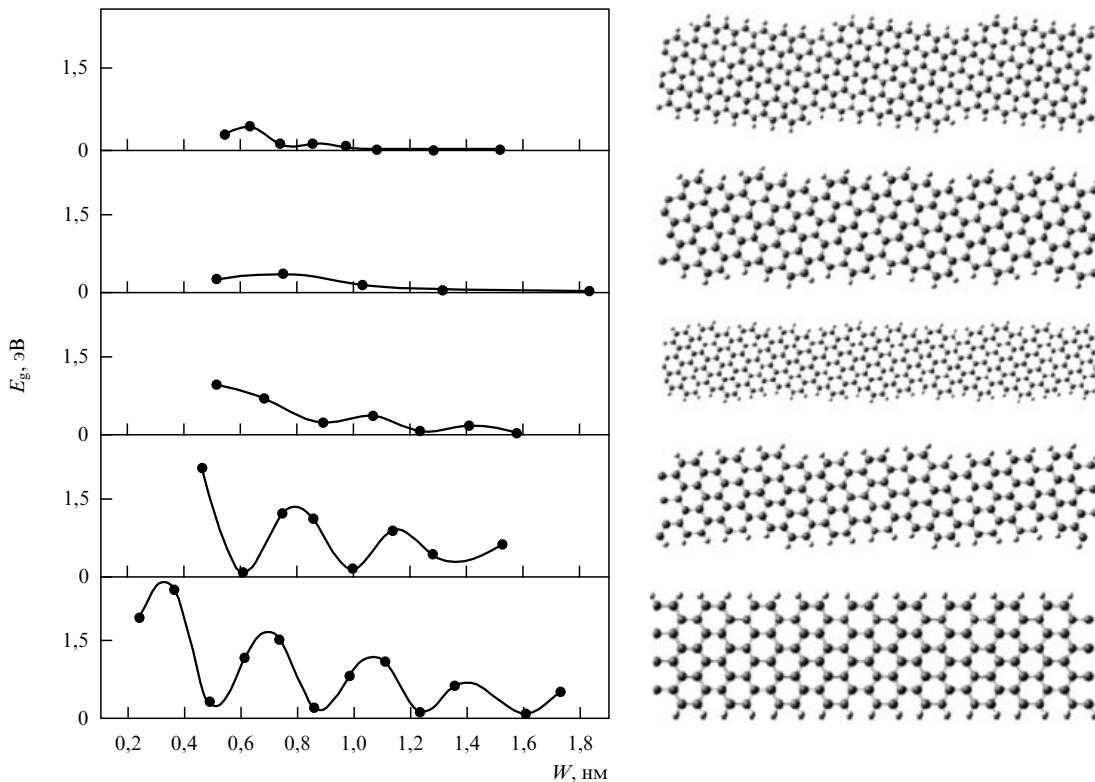


Рис. 7. Зависимость величины запрещённой зоны графеновых лент с краями смешанного типа от их ширины, рассчитанная методами DFT-HSE [161].

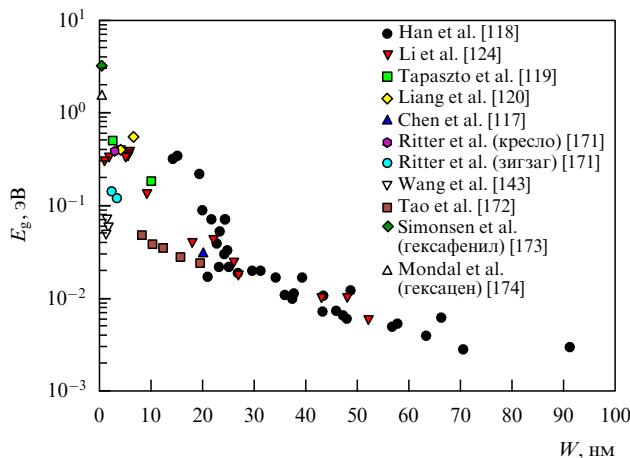


Рис. 8. Экспериментальные значения ширины запрещённой зоны графеновых лент нанометровой ширины.

запрещённой зоны оказались меньше, чем в предыдущих работах [119, 124, 171].

Результаты всех известных экспериментальных работ суммированы на общем графике (рис. 8). Поскольку из-за малой разрешающей способности использованных микроскопов формы краёв не были чётко определены (кроме данных работы [171]), точки на рисунке могут принадлежать лентам типа "кресло", "зигзаг", а также смешанного типа.

Следует заметить, что наиболее узкие из возможных лент, гексафенил (кресельная лента) и гексацен (зигзагообразная лента) (см. раздел 3.2), как ожидалось, демонстрируют наибольшие для семейства графеновых лент запрещённые зоны: $\sim 3,2 \text{ эВ}$ [173] и $\sim 1,5 \text{ эВ}$ [174] соответственно (см. рис. 8).

3.4. Зависимость электронной структуры графеновых лент от упругого напряжения

Одним из способов модификации величины запрещённой зоны кресельных ГНЛ является деформация структур в направлении вектора трансляции ленты, приводящая к отдалению или сближению валентной зоны и зоны проводимости ГНЛ (рис. 9а). В ряде работ [175–179] было показано, что ширина запрещённой зоны графеновых лент может осциллировать со значительной амплитудой (рис. 9б). Данный эффект может быть объяснён с помощью анализа зонной структуры лент. Действительно, при действии механического напряжения вдоль ленты её элементарная ячейка и зона Бриллюэна деформируются (при сжатии длина элементарной ячейки ГНЛ, L_r , уменьшается, при растяжении — увеличивается, а длина волнового вектора вдоль ленты, $Q_r = \pi/L_r$, соответственно увеличивается или уменьшается).

Таким образом, в зоне Бриллюэна невозмущённого графена разрешённые для ГНЛ состояния при волновых векторах nQ_r сдвигаются относительно точки К, а ветви спектра "напряжённой" ГНЛ, передвигаясь по графеновому конусу (см. формулу (4) для $E(k)$), изменяются вместе с величиной запрещённой зоны (рис. 9в). Когда точка К располагается посередине относительно разрешённых для ГНЛ состояний (точка 1 на рис. 9в), запрещённая зона ленты максимальна; когда точка К пересекает разрешённые состояния, запрещённая зона становится равной нулю (точка 2 на рис. 9в). Расстояние

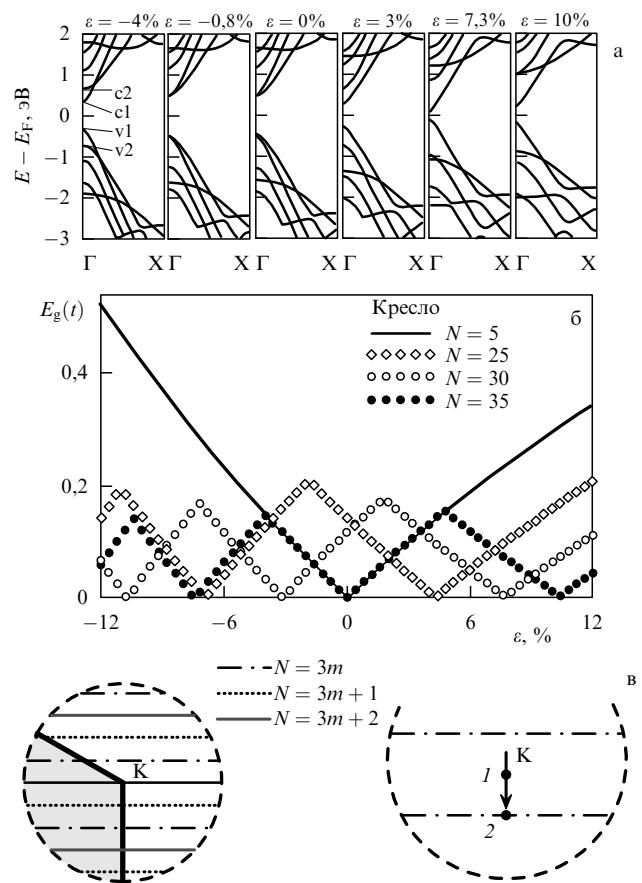


Рис. 9. (а) Изменение зонной структуры ленты 13-AGNR при деформировании ленты [176]; (б) зависимость ширины запрещённой зоны ГНЛ с различными индексами от величины деформации [175]; (в) сдвиг разрешённых состояний зоны Бриллюэна для кресельной графеновой ленты от К-точки, в которой пересекаются валентная зона и зона проводимости, при деформации ГНЛ [180].

между разрешёнными состояниями обратно пропорционально ширине ленты. Таким образом, максимальная величина запрещённой зоны и степень деформации, необходимая для её достижения, уменьшаются с увеличением ширины ГНЛ [180].

Недавно для исследования изменения сопротивления свободно висящей ГНЛ в зависимости от её деформации был использован метод продавливания ГНЛ клином [181]. И, хотя эксперимент не показал значительного увеличения ширины её запрещённой зоны, скорее всего из-за большой ширины ГНЛ (от 1,5 до 4 мкм), подобные эксперименты с более узкими лентами, вероятно, подтвердят сделанные теоретические предсказания.

3.5. Химическая модификация лент

Как было показано в разделе 3.3, главным отличием графеновых лент от других sp^2 -структур углерода (графена, нанотрубок, фуллерена) является наличие краёв, от формы и вида которых зависят свойства лент. Так, электронные и магнитные свойства лент резко различаются в зависимости от того, кресельную или зигзагообразную форму имеют их края.

Обычно в исследованиях предполагается, что края лент пассивированы атомами водорода, так что вся структура сохраняет sp^2 -гибридизацию атомов углерода. В ряде работ этот факт был поставлен под сомнение:

после рассмотрения различных вариантов пассивации краёв ГНЛ атомами водорода было показано [182], что при нормальных условиях наиболее энергетически выгодным является пассивация зигзагообразной ГНЛ с чередующимися моногидридными и дигидридными парами. Структура с моногидридной пассивацией стабильна только при экстремально низкой концентрации окружающего водорода. В случае кресельной ленты стабильны при нормальных условиях являются ленты с моногидридной и дигидридной конфигурацией, когда каждый краевой атом углерода связан с одним и двумя атомами водорода соответственно. Полученные результаты связаны с правилом Клара [183], гласящим, что наиболее стабильным изомером данной углеводородной молекулы является изомер, содержащий максимальное число бензольных колец, которое и будут иметь ленты с вышеобозначенными типами пассивации.

Вопрос об изменении электронных свойств лент при адсорбции на их краях различных радикалов был рассмотрен в ряде работ [184–187]. Большинство результатов расчётов получено для случая моногидрированных краёв ленты. Однако наличие на краях ленты других радикалов может значительно повлиять на электронные свойства структуры. Это особенно касается лент зигзагообразного вида, поскольку на краях именно этих лент возможна концентрация спиновой плотности [167]. Были проведены исследования стабильности и электронных свойств графеновых лент с присоединёнными на краях функциональными группами: OH, CO₂, O [184], NH₂, OH, COOH, NO₂, O [185], OH, NH₃, O [186], OH, SH [187].

Критическую роль для электронных свойств ленты при её функционализации играют ширина ленты, концентрация функциональных групп на краю ленты, а также наличие функционализации на одном или обоих краях ленты [185]. Например, графеновая лента, один край которой моногидрирован, а другой дигидрирован, по предсказаниям работы [188] должна проявлять ферромагнитные свойства.

Необходимо также заметить, что вопрос о самой стабильности зигзагообразных графеновых лент до сих пор остаётся открытым. В работах [182, 189–192] было теоретически показано, что наиболее энергетически выгодной структурой зигзагообразного края графена является атомная структура типа "рекзаг" (реконструированный зигзаг) с чередующимися пентагональными и гептагональными циклами (рис. 10а), причём разница между энергиями нереконструированных краёв типа "зигзаг" и "рекзаг" составляет 0,35 эВ Å⁻¹ [189]. В работе [193] было сообщено об экспериментальном подтверждении существования таких краёв (рис. 10б).

Вследствие зависимости проводимости ГНЛ от размера данный наноматериал представляется очень интересным в плане его применения в наноэлектронике. На основе графеновых лент были разработаны полевые транзисторы [117, 118, 124, 194, 195] с частотой отсечки вплоть до 155 ГГц [196]. Кроме того, было предложено использовать ГНЛ в качестве элемента памяти цифровых устройств [197] и химического сенсора [198].

Относительная лёгкость получения лент различных размеров позволит использовать их уже в недалёком будущем в качестве проводящих элементов в нанотранзисторах, нанодиодах и наносхемах (рис. 11). Так, в работе [199] была предложена триггерная схема, основанная только на графеновых лентах, в которой каждый

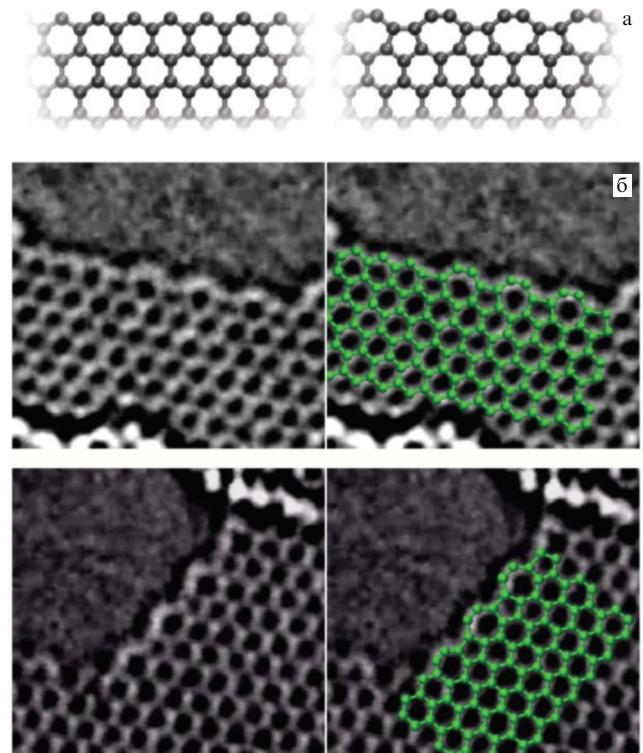


Рис. 10. (а) Атомная структура зигзагообразного и реконструированного "рекзагного" края графена [189]; (б) фотографии края графена "рекзагного" типа [193].

элемент образован за счёт сочетания лент, вырезанных под разными углами или имеющих разную ширину и/или тип края. Аналоги биполярных транзисторов в такой схеме (VT1 и VT2) состоят из металлических каналов на основе зигзагообразных лент, представляющих собой сток и исток, и из коротких областей кресельных ГНЛ, включённых между стоком и истоком и выполняющих функцию базы. Соединение лент в таких схемах будет играть важную роль: например, ленты, соединённые под углом 120°, как в областях S1 и T1, будут пропускать ток практически без отражения, в то время как ГНЛ, соединённые под углом 60° (области R1, R2, R3, R4), будут играть роль сопротивления, так как будут ослаблять течение тока примерно в пять раз на одном стыке.

Ослабление тока также можно получить путём резкого изменения ширины ленты за счёт значительного рассеяния и уменьшения подвижности носителей на краях ГНЛ [199]. Действительно, средняя длина свободного пробега между двумя актами рассеяния носителей на краю наноленты пропорциональна W/P , где P — вероятность рассеяния назад [200].

4. Графан и фоторрафен

Одним из очевидных методов превращения полуметаллического графена в полупроводник является модификация его структуры путём внесения дефектов — химическая адсорбция атомов [201, 202], додирование [203], формирование вакансий путём удаления атомов [204–206] или внесения топологических дефектов Стоун–Вальса [206–208] (в последних случаях наблюдается появление локальной щели до 0,3 эВ, которая может быть весьма важна для создания локальных полупро-

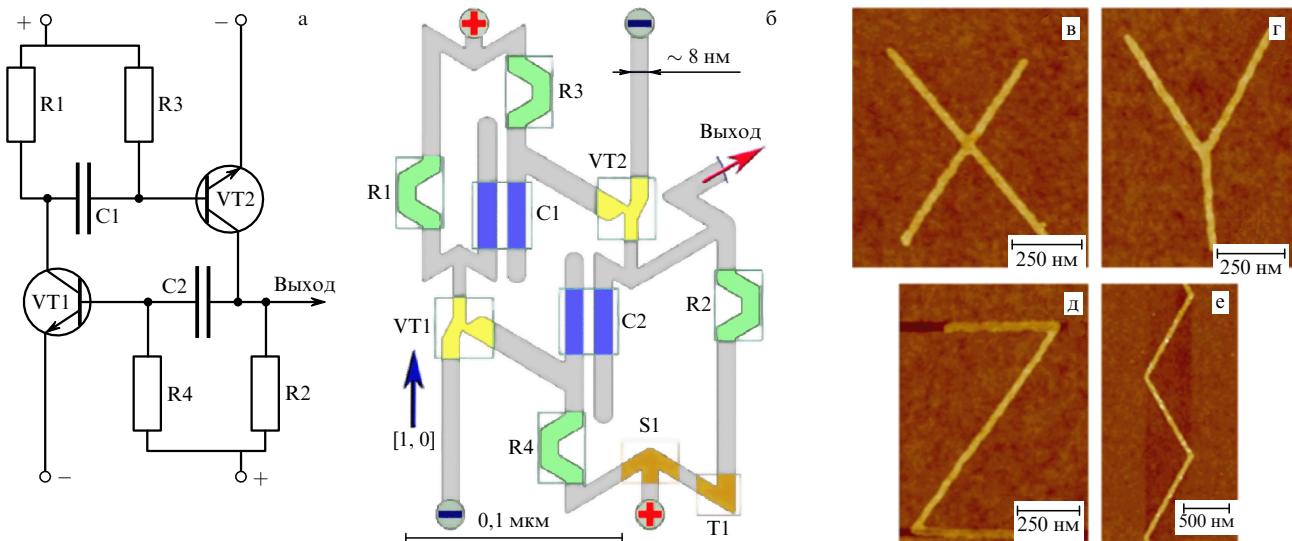


Рис. 11. Триггерная схема (а) и её реализация на графеновых лентах (б) [199]. Многотерминальные графеновые ленты [129] типа X (в), Y (г), Z (д) и зигзаг (е), которые могут являться элементами такой схемы.

водниковых участков [209]). В данном разделе мы рассмотрим первую возможность. Химическая адсорбция сторонних атомов на поверхности графена приводит к изменению гибридизации атомов углерода с sp^2 на sp^3 , что, в свою очередь, сказывается на электронных свойствах материала. Действительно, при приобретении sp^3 -атомом углерода чётвёртого соседа образуется σ -связь, но при этом разрушается π -система, отвечающая за проводимость графена.

В терминах физики твёрдого тела данный эффект можно описать как преобразование химических связей между атомами полуметаллического графена в связи между атомами диэлектрического алмаза. В случае, когда все связи между атомами в графене меняют свою гибридизацию на sp^3 , зонная структура графена преобразуется в алмазоподобную. На практике было реализовано несколько возможных способов адсорбции сторонних атомов на графене — это гидрирование и фторирование графена. Идеальные структуры, состоящие полностью из sp^3 -атомов С, были названы графаном [210] и фторографеном [211].

4.1. Методы получения и стабильность структур

Впервые на возможность гидрирования графена было указано в работе [212], где были проанализированы различные варианты распределения адсорбированного водорода на поверхности. При этом было показано, что наиболее энергетически выгодной является структура типа "кресло" [210], когда атомы углерода одной подрешётки связаны с атомами водорода с одной стороны поверхности графена, а атомы углерода другой подрешётки — с другой его стороны. Однако стоит заметить, что существует ряд конформеров графана (таблица), имеющих энергию, близкую к энергии структуры типа "кресло", которые также могут быть получены в эксперименте.

Синтез графаноподобной структуры был осуществлён в работах [218–221] путём адсорбции отдельных атомов водорода на поверхности графена. Основная проблема состоит в устойчивости получаемой структуры. Так, в [222] было показано, что процесс формирования графановых островков на графене становится

энергетически выгодным только после того, как его размер начинает превышать ~ 1 нм (или 24 атома водорода, собранные в компактный островок, подчиняющийся правилу ароматичности). Есть основания полагать, что в результате синтеза формируется не полностью заполненная водородом CH-система, а структура с графеновыми дорожками между графановыми участками, поскольку полученные образцы имеют излишне высокую проводимость графана [218] по сравнению с ожидаемыми диэлектрическими свойствами (см. раздел 4.2). Это подтверждается молекулярно-динамическим моделированием процесса образования графана из атомов водорода [223].

Образование дорожек в графане можно объяснить тем, что атомы водорода могут быть адсорбированными с одной стороны графена как на подрешётке А, так и на подрешётке В. Таким образом, между островками из графана, образованными в первом и во втором случаях, остаётся участок из графена, энергетически невыгодный для присоединения водорода, поскольку в этом случае не может быть образована однородная графановая/фторографеновая конфигурация типа "кресло" (рис. 12).

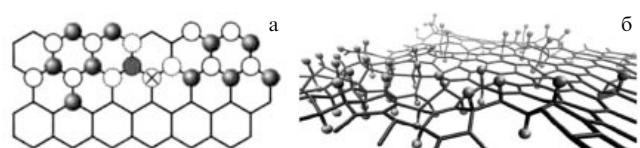


Рис. 12. Образование графеновых дорожек в графане [223]: (а) схема, объясняющая причину появления графеновых дорожек в структуре в процессе роста графановых "островков" на графене. В случае, если рост начинается с разных подрешёток графена, островки не могут соединиться в однородную конфигурацию типа "кресло", поскольку при их стыке возникает область (обозначенная кружком с крестом), которая невыгодна для присоединения водорода. Серыми и белыми кружками обозначены атомы водорода, расположенные соответственно сверху и снизу графенового листа. (б) Изометрическая проекция структуры графана после молекулярно-динамического моделирования процесса его роста. Видна неоднородность материала, чистые графеновые участки между гидрированными островками.

Таблица. Конформеры графана и фторографена. Энергия ΔE во всех работах рассчитана относительно энергии наименее устойчивой конфигурации типа "кресло". На изображениях конформеров чёрные и белые кружки обозначают атомы водорода, адсорбированные соответственно сверху и снизу поверхности графена

Наименование конфигурации	Пространственная группа симметрии (номер группы)	$\Delta E_{\text{graphane}}$ (эВ на атом)	$\Delta E_{\text{fluorographene}}$ (эВ на атом)	Структура
Кресло (arm-chair)	$P3m1$ (164)	0	0	
Лодка (boat)	$Pmmm$ (59)	0,10 [212], 0,06 [210], 0,05 [213–215] 0,03 [216]	0,07 [214, 217], 0,08 [215, 216]	
Стиральная доска (washboard) [214]	$Pmma$ (53)	0,06 [212], 0,05 [213] 0,03 [214–216]	0,04 [214–216]	
Стремя (stirrup) [216]				

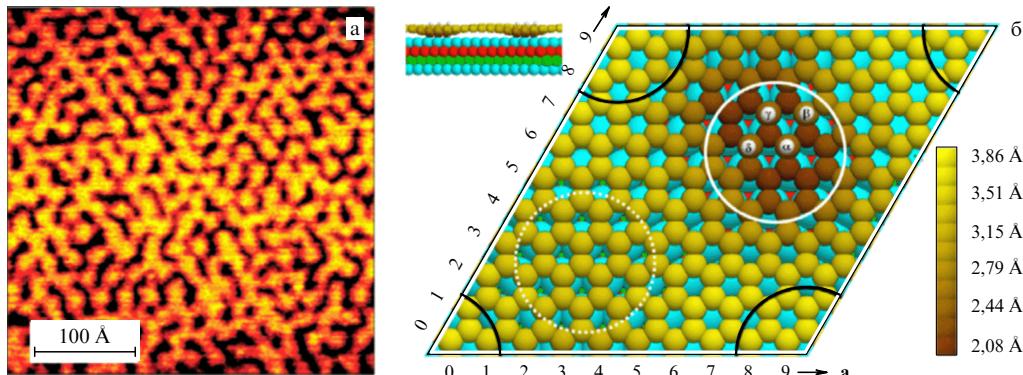


Рис. 13. (См. в цвете онлайн.) Частично гидрированный графен с атомами водорода, расположенными в виде муара на поверхности Ir (111): (а) изображение, полученное в эксперименте с помощью сканирующей тунNELьной микроскопии [201]. (б) теоретическая модель, предложенная в работе [224]. Белыми кружками обозначены атомы водорода, коричневые кружки в белом круге — атомы углерода, связанные как с атомами водорода, так и с атомами металла, в чёрных кругах — атомы углерода образуют купола, возвышающиеся над подложкой Ir (голубые, красные и зелёные кружки обозначают первый (верхний), второй и третий поверхностные слои атомов металла соответственно).

Таким образом, создание методики контроля над тем, сколько водорода будет присоединяться к поверхности графена, даст возможность управлять шириной запрещённой зоны частично гидрированного графена (ЧГГ), что позволит широко использовать его в полупроводниковой наноэлектронике. Одним из возможных способов решения данной проблемы является синтез ЧГГ на графене на металлической подложке. Действительно, при образовании связи между водородом и углеродом с внешней стороны графена ненасыщенные sp^3 -связи позволяют образовать связь между углеродом и атомами металла подложки. Поскольку параметры ячейки графена и подложки различаются, то в такой структуре образуется муар, который определяет последующую адсорбцию водорода [224], что и было обнаружено в экспериментальной работе [201] (рис. 13). Следовательно, данный метод в перспективе позволяет создавать частично гидрированный графен с полупроводниковыми свойствами. Проблемой такой структуры является наличие металлической подложки, химически связанной с графаном. Таким образом, кроме проблемы синтеза ЧГГ, возникает проблема его отделения от подложки.

В случае фторографена ситуация в плане стабильности принципиально иная. Энергия связи в молекуле фтора гораздо меньше, чем в молекуле водорода, что ведёт к более высокой стабильности фторографеновой структуры. В работе [225] было показано, что, в то время как процесс гидрирования на первых шагах энергетически невыгоден, адсорбция фтора на графене происходит без барьера для зарождения новой фазы.

Для синтеза фторографена были использованы следующие методики, фактически представляющие собой реализацию двух парадигм нанотехнологии — "сверху вниз" и "снизу вверх":

1) метод расщепления кристалла фторографита путём воздействия ультразвуком на фторографит в растворе изопропилового спирта [226], в сульфолане [227], в диметилформальдегиде [228], а также путём механического расщепления с помощью метода клейкой ленты [211, 229] (парадигма "сверху вниз": макроскопический материал разделяется до необходимой наноструктуры — фторированных графеновых листов);

2) метод адсорбции на графене атомов фтора [211, 229–231] (парадигма "снизу вверх": необходимаяnano-

структуре синтезируется изnanoструктур меньших размеров — графенового слоя ангстремной толщины).

4.2. Электронные свойства

Поскольку графан и фторографен типа "кресло" условно можно представить как тончайший лист алмаза, эти структуры должны проявлять диэлектрические свойства и иметь алмазоподобную зонную структуру (рис. 14). Ширина запрещённых зон структур была рассчитана разнообразными теоретическими методами и составляла для графана от 3,4 до 6,0 эВ [210, 213, 215, 232–235], а для фторографена — от 3,0 до 7,5 эВ [213, 215, 225–227, 234], причём наибольшие значения были получены высокоточным методом функций Грина. Данные измерений показывают значительно меньшую ширину запрещённой зоны как графана (что косвенно следует из его полупроводниковой проводимости) [218], так и фторографена (для которого были получены значения ширины запрещённой зоны 2,9 [230], 3,0 [211] и 3,8 эВ [231]). Скорее всего, это связано с наличием графеновых дорожек или островков в графане и фторографене, а также с присутствием конфигураций, отличных от "кресла".

В ряде работ была изучена зависимость электронных свойств гидрированного графена от концентрации и расположения адсорбированных атомов водорода. Рассматривая возможные варианты расположения водорода на графене, авторы в итоге сделали следующие выводы:

1) ширина запрещённой зоны ЧГГ монотонно уменьшается по полиномиальному закону (полином третьей степени) при уменьшении концентрации водорода и достигает нуля при 66,67 % [236];

2) ширина запрещённой зоны ЧГГ уменьшается немонотонно, и при уменьшении концентрации водорода до 80 % ЧГГ переходит в металлическое состояние [237].

Таким образом, мы видим, что полной ясности в данном вопросе на сегодняшний момент нет. Можно

предположить, что основной вклад в механизм наблюдаемых зависимостей ширины запрещённой зоны ЧГГ от концентрации водорода при больших концентрациях химически адсорбированного водорода вносят незаполненные дорожки графена, электронные свойства которых немонотонно зависят от параметров структуры. В случае малых концентраций имеющиеся островки водорода могут быть рассмотрены как дефекты — возмущения структуры графена. Более подробная информация о данных объектах приведена в разделе 5.2.

Тем не менее, несмотря на неполную ясность в вопросе об электронных свойствах фторированного графена, на его основе уже создан транзистор, причём оказалось, что фторирование значительно увеличивает сопротивление материала [229].

После гидрирования графена естественным образом встал вопрос о существовании графановых лент. В теоретических работах [238–240] были рассмотрены графановые ленты зигзагообразного и кресельного типов с краями, пассивированными атомами водорода. Как и графан, ленты обоих типов являются широкозонными полупроводниками. Запрещённая зона для лент больше, чем для графана, из-за квантового размерного эффекта, однако последний ослабляется при увеличении ширины ленты — величина энергетической щели уменьшается, стремясь к соответствующему значению для графана [238–240]. На данный момент не существует экспериментальных фактов синтеза графановых лент, хотя в работе [141] утверждалось, что при получении графановых лент путём разрезания углеродных нанотрубок с помощью водорода последний может присоединяться не только к краям полученных ГНЛ, но также и к их поверхности, что может привести к получению графановых лент.

4.3. Диаманы

Графан (и фторографен) можно рассматривать только как один из первых представителей ряда алмазоподобных плёнок CH_x с поверхностью $\langle 111 \rangle$, покрытой водородом (или фтором). В настоящее время протяжённые алмазные плёнки, получаемые в эксперименте, обычно имеют толщину несколько микрометров [241], при которой квантовые эффекты не влияют на электронную структуру материала. Однако в случае нанометровых толщин квантовые эффекты должны играть определяющую роль. Гипотетические структуры подобных плёнок $\text{CH}(\text{C}_2\text{H})$, образующиеся из двух (трёх) графеновых слоёв при полной связи C-атомов между собой с покрытием их поверхности химически адсорбированными H-атомами, были названы диаманами [242]. Таким образом, графан и диаманы представляют собой непрерывный ряд алмазоподобных структур с постепенно увеличивающейся толщиной. Их зонные структуры подобны и имеют схожие черты с электронным спектром алмаза (рис. 15а–г).

Интересным фактом является прямая энергетическая щель nanoструктур, благодаря чему они в принципе могут быть использованы в качестве активной среды для лазеров [232]. Расчёт [243] показал, что в случае приложения электрического поля величиной до $1,3 \text{ В } \text{\AA}^{-1}$ перпендикулярно плоскости диамана его запрещённую зону можно уменьшить вплоть до нуля. Однако последний результат довольно сомнителен, поскольку авторы этой работы не рассмотрели устойчивость самой атомной структуры в столь сильном (10^5 кВ см^{-1}) поле.

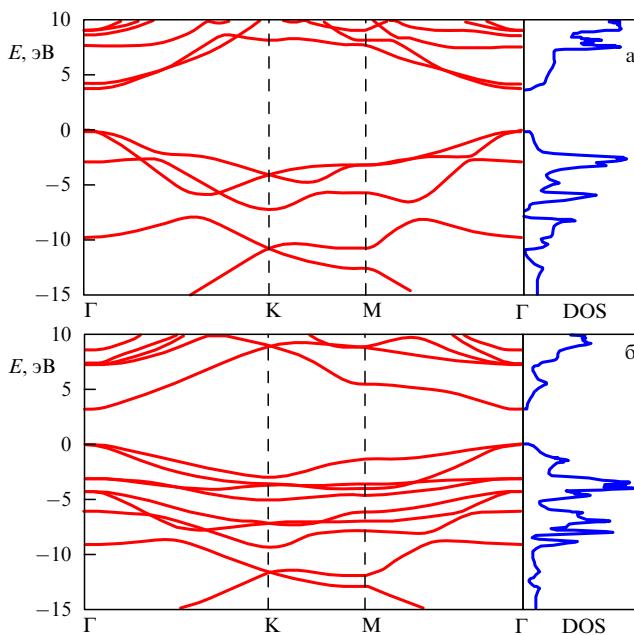


Рис. 14. Зонные структуры и плотности электронных состояний (DOS) (а) графана и (б) фторографена [213].

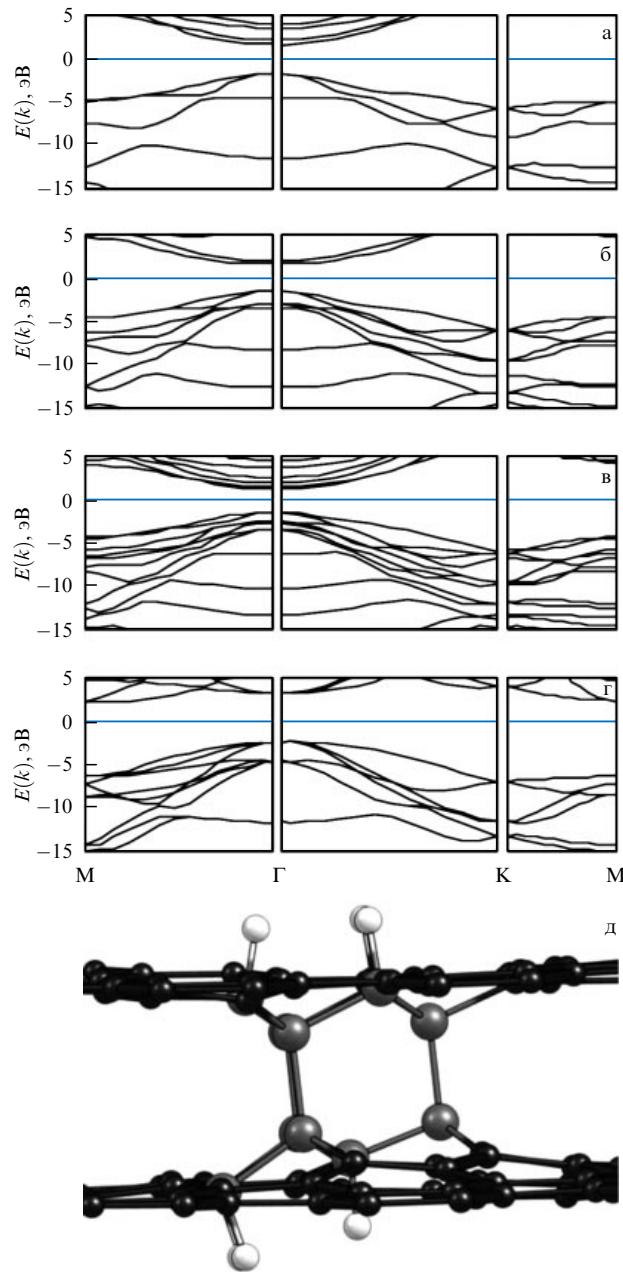


Рис. 15. Эволюция зонной структуры двумерных углеродных материалов: (а) графан, (б) двухслойный диаман, (в) трёхслойный диаман, (г) алмаз [232] (уровни Ферми соответствуют $E = 0$); (д) схема образования зародыша диамана на первоначально взятом биграфене — водородные атомы (белые шары) осаждаются с двух сторон, провоцируя "слипание" С-атомов из соседних слоёв (серые шары), стоящих друг над другом [242].

Предполагается, что диаман может образовываться при помещении биграфена в разряд водородной плазмы, когда при соответствующих условиях (давлении и температуре водорода) атомы водорода химически адсорбируются на обеих поверхностях биграфена [242, 244]. Таким образом, атом углерода "верхнего" графена, который расположен не над С-атомом "нижнего" графена и, следовательно, более свободен, после присоединения атома водорода выходит из плоскости вследствие sp^3 -гибридизации. При этом три окружающих его С-атома опускаются несколько вниз (рис. 15д). Подобная перестройка происходит и с атомами "нижнего" графена,

из-за чего С-атомы из соседних слоёв, расположенные друг над другом, также sp^3 -гибридизуются. Это обстоятельство приводит к образованию зародыша диамана (рис. 15д).

Отметим экспериментальные работы [245–248], в которых было сообщено о наблюдении плёнок C_2F , интерпретированных в [246] как "диамановые" плёнки с поверхностью, пассивированной атомами фтора.

Из-за малой толщины и хороших механических свойств диэлектрические плёнки диамана должны найти применение и в электронике, и в оптике.

5. Электронные сверхрешётки и волноводы на графене

В работах [249–252] была впервые показана возможность создания на графеновом листе "нанодорожек" — графеновых нанополос, ограниченных с обеих сторон своеобразными алмазоподобными линиями с высоким потенциальным барьёром, возникающим при преобразовании sp^2 -гибридизованных С-атомов графена в sp^3 -атомы при адсорбции пар Н-атомов; был выполнен расчёт их электронных свойств. В работе [253] была предложена структура, а в работах группы Якобсона (B. Yakobson) рассчитаны электронные свойства графеновых нанодорожек, ограниченных с обеих сторон нанополосами графана [254] или фторида графена [225].

Данные объекты можно представить как электронные волноводы — аналоги графеновых лент с весьма схожими электронными свойствами. Следует также отметить наличие большого барьера для диффузии "связанного" Н-атома вблизи границы раздела графен–графан (оценённого в 1 эВ [255] и 2–3 эВ [222, 256, 257]). Исходя из этого можно ожидать, что такие структуры будут иметь достаточную термическую устойчивость для их практического использования.

В работе [258] было замечено, что присутствие на поверхности графена физически адсорбированных полярных молекул H_2O , HF и NH_3 облегчает миграцию химически присоединённых атомов водорода, снижая барьер миграции примерно в два раза. По мнению авторов, этот эффект может позволить более эффективно формировать однородную графановую структуру из разрозненно адсорбированных островков водорода на графене.

В литературе рассматриваются также варианты образования сверхрешёток на графене за счёт эффекта взаимодействия с подложкой или внешнего потенциала. Так, в работе [259] была рассмотрена сверхрешётка на графене, расположенному на подложке из чередующихся нанослоёв диоксида кремния и гексагонального нитрида бора. Однако в исполнении этот вариант довольно проблематичен, и, с другой стороны, открытие щели графена за счёт воздействия слоя BN очень слабое, $\sim 0,005$ эВ [260, 261], что даёт и весьма малый эффект. Кроме того, был рассмотрен ещё ряд гипотетических сверхрешёток с одномерным периодическим потенциалом (наведённым электрическим полем [262–264] или складками на графене [265–267]), по существу, с теми же проблемами по реальному их осуществлению.

5.1. Цепочки атомов водорода на графене

Графановые участки с sp^3 -гибридизованными С-атомами создают значительный энергетический барьер для проникновения свободных электронов в соседние графе-

новые участки. Важно отметить, что барьер практически не зависит от ширины графанового участка, который, таким образом, может быть уменьшен вплоть до одной цепочки адсорбированного водорода. Данная структура с адсорбированными атомами водорода на одной стороне графена (рис. 16а), предложенная в работе [249],

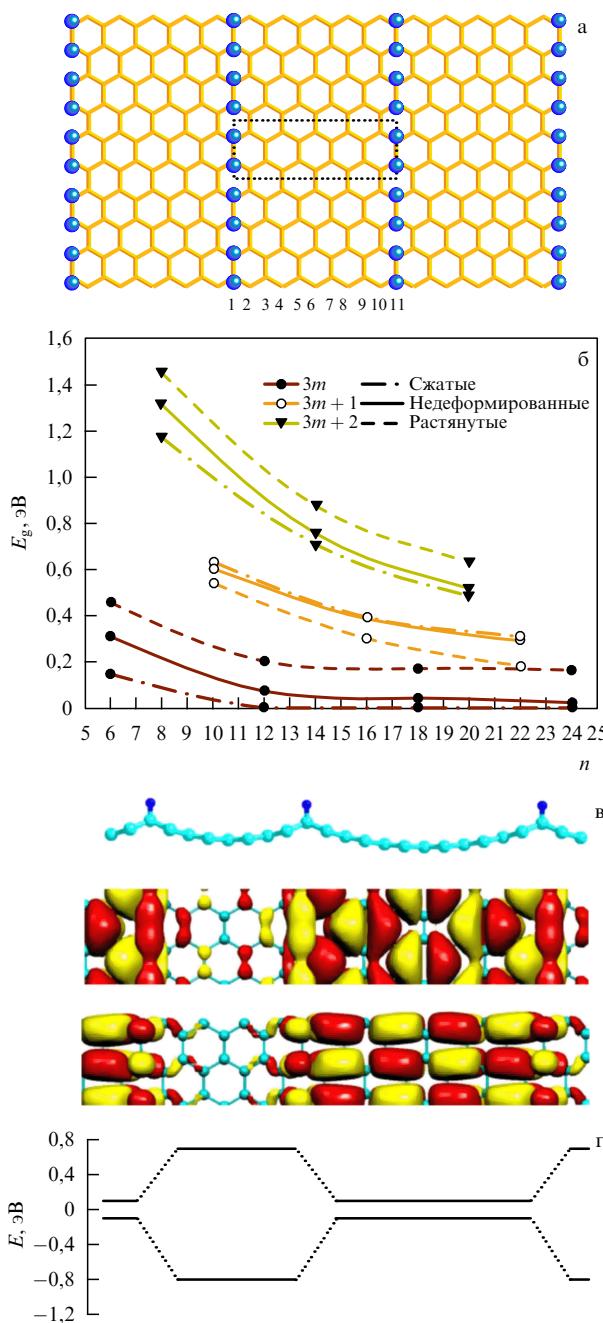


Рис. 16. (а) Атомная структура графеновых дорожек, ограниченных цепочками из адсорбированных атомов водорода. (б) Зависимость величины запрещённой зоны структуры от расстояния между цепочками, а также от механического напряжения (величина деформации 2 %), приложенного в направлении, перпендикулярном цепочкам [252]. (в) Атомная структура графеновых дорожек, образованных цепочками атомов водорода, расположенныхными на разных расстояниях друг от друга. (г) Распределение волновой функции вблизи потолка валентной зоны и у дна зоны проводимости в структурах, а также схема гетероперехода в сверхрешётке — зависимости ширины запрещённой зоны [250] от периода сверхрешётки.

обосновывается экспериментальными фактами химической адсорбции на поверхности графита пар [268] и линейных цепочек [269] атомов водорода.

Графеновые дорожки, ограниченные цепочками из адсорбированных атомов водорода, демонстрируют электронные свойства, близкие к графеновым лентам. Например, ширина запрещённой зоны таких структур осциллирует с изменением расстояния между цепочками [250] (рис. 16б), что экспериментально подтверждено наблюдением уменьшения поверхностной проводимости в области между адсорбированными цепочками водорода [269]. Интересна возможность создания на их основе сверхрешёток, в которых "квазиметаллическая" полоса с меньшей запрещённой зоной отгорожена с двух сторон полосами с большими запрещёнными зонами (рис. 16в). Таким образом, на графене можно создать электронный волновод — своеобразную квантовую нанометровую проволоку толщиной в "один атом" (рис. 16г).

В случае разрыва цепочки ширина запрещённой зоны структуры уменьшается до нуля немонотонно. Поэтому можно ожидать, что при периодической адсорбции молекул водорода на графене возможно варьирование полупроводниковых свойств материала [251]. Запрещённая зона структуры, так же как и для графеновых лент, может меняться в широких пределах, до 30 %, под воздействием растягивающего или сжимающего механического напряжения, направленного поперёк цепочек [252] (рис. 16б).

5.2. Дорожки из графена на графане и фторографене

Как было сказано выше, есть все основания полагать, что при синтезе происходит неполное гидрирование (фторирование) графена — между графановыми или фторографеновыми участками могут быть созданы дорожки из графена. Отметим эксперимент [270], в котором фторографен подвергался воздействию электронного пучка, что приводило к значительному уменьшению его сопротивления, а также эксперимент [271], где графеновую нанодорожку на оксиде графена получали, "счищая" кислород нагретым остриём зондового микроскопа.

В работах [254] и [225] были теоретически изучены электронные свойства графеновых дорожек в графане и фторографене соответственно. Данные объекты можно представить в виде графеновой ленты, ограниченной с обеих сторон высокими потенциальными барьерами, сформированными графаном (фторографеном). Таким образом, можно ожидать, что электронные свойства дорожек будут подобны электронным свойствам графеновых лент (см. раздел 3.3.). Расчёты показали, что свойства кресельных и зигзагообразных дорожек подобны свойствам соответствующих лент. В случае кресельной дорожки её запрещённая зона осциллирует с изменением ширины (номера n). Однако, в отличие от ГНЛ, где $E_g^{3m+1} > E_g^{3m} > E_g^{3m+2}$ (см. уравнение (7)), запрещённая зона дорожек подчиняется правилу $E_g^{3m} > E_g^{3m+1} > E_g^{3m+2}$ в силу особенностей искажения их границ. Величины запрещённых зон соответствующих графеновых дорожек в графане и фторографене примерно равны между собой.

В случае зигзагообразной дорожки, так же как и для ГНЛ, более выгодной является структура с антиферромагнитным упорядочением спинов. Она проявляет полупроводниковые свойства с запрещённой зоной,mono-

тонно уменьшающейся с увеличением ширины дорожки [225, 254].

В работе группы Д. Тура [202] было сообщено об успешном синтезе графен-графановых структур, однако микрометровая ширина полученных дорожек не позволяет получить свойства, предсказанные в теории.

5.3. Сверхрешётки, основанные на графеновых лентах

Факт зависимости величины запрещённой зоны ГНЛ (а также запрещённых зон графеновых дорожек в графане/фторографене) от размера структуры позволяет предположить возможность конструирования на их основе гетероструктур и гетеропереходов.

Например, в работе [272] изучались свойства сверхрешёток, полученных путём объединения зигзагообразных полос различной ширины, и показано изменение спиновой поляризации полос при их объединении. Оказалось, что в широкой части сверхрешётки спиновая поляризация исчезает, а узкая часть обладает антиферромагнитными свойствами (рис. 17а). В другой работе той же группы [273] были изучены сверхрешётки, состоящие из полос кресельного типа. Обнаружено, что в участках, содержащих более широкие ленты, происходит локализация электронной плотности, и таким образом формируются квантовые точки (рис. 17б).

Описанный способ получения графеновых лент путём разрезания углеродных нанотрубок позволяет также получить сверхрешётку — гибридную структуру ... — УНТ — ГНЛ — УНТ — ..., в которой нанотрубки, имеющие полуиметаллическую проводимость, чередуются с полуупро-

водниковыми графеновыми лентами. Электронные и транспортные свойства таких структур исследованы в ряде работ [134, 274, 275], в которых сообщалось об их следующих интересных свойствах: в [274] было замечено, что приложение поперечного электрического поля меняет проводимость структуры с полупроводниковой на полуиметаллическую, в [134] было показано, что такие объекты могут обладать значительным магнетосопротивлением. Если края графеновой ленты в гибридной структуре ... — УНТ — ГНЛ — УНТ — ... будут моногидрированы с одной стороны и дигидрированы с другой, то, как показано в [275], она может быть использована в качестве спинового фильтра.

6. Заключение

В данном обзоре обсуждается современное состояние исследований в области физики материалов на основе графена, имеющих полупроводниковый характер проводимости. Рассмотрены полупроводниковые наноструктуры на основе графена, по мнению авторов, наиболее перспективные для дальнейшего изучения и применения. Такими объектами являются ленты из графена нанометровой ширины, а также материалы, полученные путём модифицирования графена частичным или полным гидрированием/фторированием его поверхности (графан, фторографен, диаман). Подробно рассмотрены методы получения таких структур, их электронные и проводящие свойства, обсуждаются перспективы их дальнейшего применения.

Безусловно, исследования графена находятся только на начальном этапе развития, однако авторы надеются, что прогресс в данной области приведёт к тому, что интегральные наносхемы, основанные на графене и его производных, будут играть основную роль в электронных устройствах ближайшего будущего.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-02-01453а и российско-германского гранта DFG436RUS 113/990/0-1. П.Б.С. также благодарит РФФИ (грант 12-02-31261) и Министерство образования и науки Российской Федерации (грант ГК № 14.B37.21.1645).

Список литературы

- Kroto H W et al. *Nature* **318** 162 (1985)
- Osawa E *Kagaku Kyoto* **25** 854 (1970)
- Бочвар Д А Гальперн Е Г *ДАН СССР* **209** 610 (1973) [Bochvar D A, Gal'pern E G *Proc. Acad. Sci. USSR* **209** 239 (1973)]
- Iijima S *Nature* **354** 56 (1991)
- Косаковская З Я, Чернозатонский Л А, Федоров Е А *Письма в ЖЭТФ* **56** 26 (1992) [Kosakovskaya Z Ya, Chernozatonskii L A, Fedorov E A *JETP Lett.* **56** 26 (1992)]
- Хвостов В В и др. *Письма в ЖЭТФ* **56** 280 (1992) [Khvostov V V et al. *JETP Lett.* **56** 277 (1992)]
- Чернозатонский Л А и др. *Письма в ЖЭТФ* **57** 35 (1993) [*JETP Lett.* **57** 35 (1993)]
- Ebbesen T W, Ajayan P M *Nature* **358** 220 (1992)
- Chernozatonskii L A et al. *Chem. Phys. Lett.* **228** 94 (1994)
- Iijima S, Ichihashi T *Nature* **363** 603 (1993)
- Bethune D S et al. *Nature* **363** 605 (1993)
- Радушкевич Л В, Лукьянович В М *Журн. физ. хим.* **26** 88 (1952)
- Davis W R, Slawson R J, Rigby G R *Nature* **171** 756 (1953)
- Oberlin A, Endo M, Koyama T *Carbon* **14** 133 (1976)
- Oberlin A, Endo M, Koyama T J. *Cryst. Growth* **32** 335 (1976)
- Нестеренко А М и др. *Изв. АН СССР Сер. Металлы* (3) 12 (1982)
- Abrahamson J, Wiles P G, Rhoades B L *Carbon* **37** 1873 (1999)

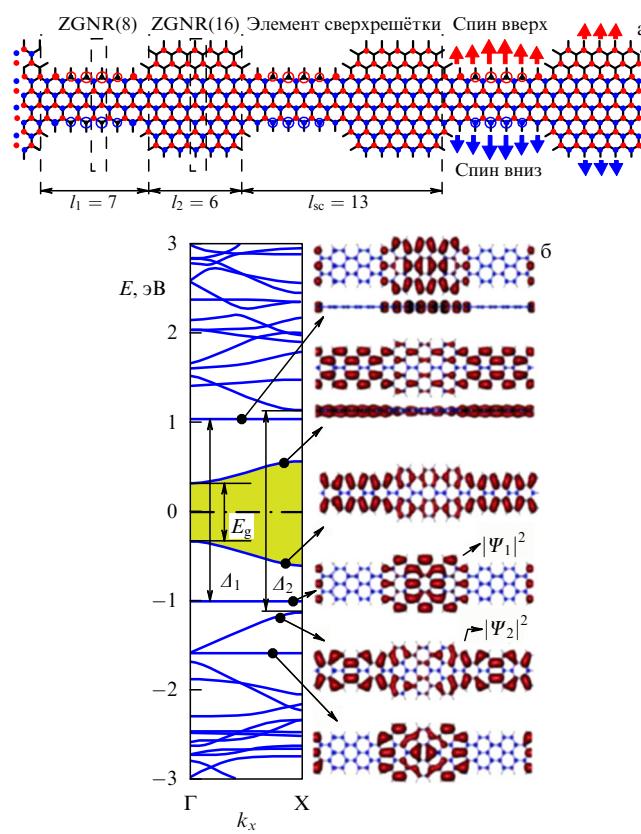


Рис. 17. (а) Спиновая поляризация для сверхрешёток типа "зигзаг" [272]; (б) зонная структура и распределение заряда в выбранных областях [273].

18. Jones D E H *New Scientist* **32** 245 (1966)
19. Корнилов М Ю *Химия и жизнь* (8) 22 (1985)
20. Shelton J C, Patil H R, Blakely J M *Surf. Sci.* **43** 493 (1974)
21. Isett L C, Blakely J M *Surf. Sci.* **58** 397 (1976)
22. Eizenberg M, Blakely J M *Surf. Sci.* **82** 228 (1979)
23. Eizenberg M, Blakely J M *J. Chem. Phys.* **71** 3467 (1979)
24. Oshima C et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **16** 965 (1977)
25. Zi-Pu H et al. *Surf. Sci.* **180** 433 (1987)
26. Kholin N A, Rut'kov E V, Tontegode A Y *Surf. Sci.* **139** 155 (1984)
27. Галль Н Р и др. *ΦTT* **27** 2351 (1985) [Gall' N R et al. *Sov. Phys. Solid State* **27** 1410 (1985)]
28. Rut'kov E V Tontegode A Ya *Surf. Sci.* **161** 373 (1985)
29. Oshima C, Nagashima A *J. Phys. Condens. Matter* **9** 1 (1997)
30. Nagashima A et al. *Surf. Sci.* **291** 93 (1993)
31. Berger C et al. *J. Phys. Chem. B* **108** 19912 (2004)
32. Boehm V H P et al. *Z. Naturforsch. B* **17** 150 (1961)
33. Novoselov K S et al. *Science* **306** 666 (2004)
34. Novoselov K S et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451 (2005)
35. Novoselov K S et al. *Nature* **438** 197 (2005)
36. *Nature Mater.* **6** 169 (2007)
37. Wallace P R *Phys. Rev.* **71** 622 (1947)
38. McClure J W *Phys. Rev.* **104** 666 (1956)
39. Slonczewski J C, Weiss P R *Phys. Rev.* **109** 272 (1958)
40. Boehm H-P, Setton R, Stumpf E *Pure Appl. Chem.* **66** 1893 (1994)
41. Meyer J C et al. *Nature* **446** 60 (2007)
42. Katsnelson M I *Mater. Today* **10** (1–2) 20 (2007)
43. Морозов С В, Новоселов К С, Гейм А К УФН **178** 776 (2008) [Morozov S V, Novoselov K S, Geim A K *Phys. Usp.* **51** 744 (2008)]
44. Castro Neto A H et al. *Rev. Mod. Phys.* **81** 109 (2009)
45. Allen M J, Tung V C, Kaner R B *Chem. Rev.* **110** 132 (2010)
46. Avouris P *Nano Lett.* **10** 4285 (2010)
47. Dresselhaus M S, Araujo P T *ACS Nano* **4** 6297 (2010)
48. Biró L P, Lambin P *Carbon* **48** 2677 (2010)
49. Новоселов К С УФН **181** 1299 (2011); Novoselov K S *Rev. Mod. Phys.* **83** 837 (2011)
50. Sun Z, James D K, Tour J M *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 2425 (2011)
51. Zhu Y et al. *Adv. Mater.* **22** 3906 (2010)
52. Choi W et al. *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.* **35** 52 (2010)
53. Елецкий А В и др. УФН **181** 233 (2011) [Еletskii A V et al. *Phys. Usp.* **54** 227 (2011)]
54. Wei D, Liu Y *Adv. Mater.* **22** 3225 (2010)
55. Грайфер Е Д и др. Успехи химии **80** 784 (2011) [Grayfer E D et al. *Russ. Chem. Rev.* **80** 751 (2011)]
56. Making Graphene 101, Ozyilmaz' Group, <http://youtu.be/rphiCdR68TE>
57. Fujibayashi Y *J. Phys. Soc. Jpn.* **34** 989 (1973)
58. Fujibayashi Y, Mizushima S *Carbon* **10** 355 (1972)
59. Ohashi Y et al. *Carbon* **36** 475 (1998)
60. Bunch J S et al. *Nano Lett.* **5** 287 (2005)
61. Zhang Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 176803 (2005)
62. Geim A K, Novoselov K S *Nature Mater.* **6** 183 (2007)
63. Blake P et al. *Appl. Phys. Lett.* **91** 063124 (2007)
64. Ferrari A C et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 187401 (2006)
65. Rao R et al. *ACS Nano* **5** 1594 (2011)
66. Graf D et al. *Nano Lett.* **7** 238 (2007)
67. Graf D et al. *Solid State Commun.* **143** 44 (2007)
68. Ni Z et al. *Nano Res.* **1** 273 (2008)
69. Casiraghi C et al. *Nano Lett.* **9** 1433 (2009)
70. Krauss B et al. *Nano Lett.* **10** 4544 (2010)
71. Dresselhaus M S, Dresselhaus G *Adv. Phys.* **51** 1 (2002)
72. Shioyama H *J. Mater. Sci. Lett.* **20** 499 (2001)
73. Vieulis L M, Mack J J, Kaner R B *Science* **299** 1361 (2003)
74. Horiechi S et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 2403 (2004)
75. Aizawa T et al. *Phys. Rev. Lett.* **64** 768 (1990)
76. Rosei R et al. *Phys. Rev. B* **28** 1161 (1983)
77. Papagno L, Caputi L S *Phys. Rev. B* **29** 1483 (1984)
78. Minissi E et al. *Phys. Rev. Lett.* **106** 216101 (2011)
79. Oznuluer T et al. *Appl. Phys. Lett.* **98** 183101 (2011)
80. Lee Y et al. *Nano Lett.* **10** 490 (2010)
81. Gao L, Guest J R, Guisinger N P *Nano Lett.* **10** 3512 (2010)
82. Wofford J M et al. *Nano Lett.* **10** 4890 (2010)
83. Yao Y et al. *J. Phys. Chem. C* **115** 5232 (2011)
84. Ruan G et al. *ACS Nano* **5** 7601 (2011)
85. Bae S et al. *Nature Nanotechnol.* **5** 574 (2010)
86. Himpel F J et al. *Surf. Sci. Lett.* **115** L159 (1982)
87. Sutter P et al. *Nano Lett.* **9** 2654 (2009)
88. Liao Q et al. *Nanotechnology* **22** 125303 (2011)
89. Hamilton J C, Blakely J M *Surf. Sci.* **91** 199 (1980)
90. Eom D et al. *Nano Lett.* **9** 2844 (2009)
91. Sicot M et al. *Appl. Phys. Lett.* **96** 093115 (2010)
92. Wang B et al. *Nano Lett.* **11** 424 (2011)
93. Rodríguez-Manzo J A, Pham-Huu C, Banhart F *ACS Nano* **5** 1529 (2011)
94. Nag A et al. *ACS Nano* **4** 1539 (2010)
95. Warner J H et al. *ACS Nano* **4** 1299 (2010)
96. Shi Y et al. *Nano Lett.* **10** 4134 (2010)
97. Song L et al. *Nano Lett.* **10** 3209 (2010)
98. Teweldebrhan D, Goyal V, Balandin A A *Nano Lett.* **10** 1209 (2010)
99. Splendiani A et al. *Nano Lett.* **10** 1271 (2010)
100. Lee C et al. *ACS Nano* **4** 2695 (2010)
101. Tusche C, Meyerheim H L, Kirschner J *Phys. Rev. Lett.* **99** 026102 (2007)
102. Ye J et al. *Appl. Phys. Lett.* **98** 263101 (2011)
103. Poulopoulos P et al. *J. Phys. Chem. C* **115** 14839 (2011)
104. Lin S S *J. Phys. Chem. C* **116** 3951 (2012)
105. Nakano H et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** 6303 (2006)
106. Huang P Y et al. *Nano Lett.* **12** 1081 (2012)
107. Tang H, Ismail-Beigi S *Phys. Rev. Lett.* **99** 115501 (2007)
108. Lebègue S, Eriksson O *Phys. Rev. B* **79** 115409 (2009)
109. Houssa M et al. *Appl. Phys. Lett.* **96** 082111 (2010)
110. Cahangirov S et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804 (2009)
111. Wang S *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 064602 (2010)
112. Li H et al. *J. Phys. Chem. C* **114** 11390 (2010)
113. Artyukhov V I, Chernozatonskii L A *J. Phys. Chem. C* **114** 9678 (2010)
114. Wakabayashi K et al. *Phys. Rev. B* **59** 8271 (1999)
115. Fujita M et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1920 (1996)
116. Nakada K et al. *Phys. Rev. B* **54** 17954 (1996)
117. Chen Z et al. *Physica E* **40** 228 (2007)
118. Han M Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805 (2007)
119. Tapasztó L et al. *Nature Nanotechnol.* **3** 397 (2008)
120. Liang X et al. *Nano Lett.* **10** 2454 (2010)
121. Bai J et al. *Nature Nanotechnol.* **5** 190 (2010)
122. Bai J, Duan X, Huang Y *Nano Lett.* **9** 2083 (2009)
123. Sidorov A N et al. *Nanotechnology* **18** 135301 (2007)
124. Li X et al. *Science* **319** 1229 (2008)
125. Ci L et al. *Nano Res.* **1** 116 (2008)
126. Campos L C et al. *Nano Lett.* **9** 2600 (2009)
127. Datta S S et al. *Nano Lett.* **8** 1912 (2008)
128. Tian J et al. *Nano Lett.* **11** 3663 (2011)
129. Wang X, Dai H *Nature Chem.* **2** 661 (2010)
130. Nemes-Incze P et al. *Nano Res.* **3** 110 (2010)
131. Yang R et al. *Adv. Mater.* **22** 4014 (2010)
132. Weng L et al. *Appl. Phys. Lett.* **93** 093107 (2008)
133. Elías A L et al. *Nano Lett.* **10** 366 (2010)
134. Santos H, Chico L, Brey L *Phys. Rev. Lett.* **103** 086801 (2009)
135. Gutierrez H R et al. *Nano Lett.* **5** 2195 (2005)
136. Zhang M et al. *Nanostruct. Mater.* **10** 1145 (1998)
137. Cano-Márquez A G et al. *Nano Lett.* **9** 1527 (2009)
138. Kosynkin D V et al. *Nature* **458** 872 (2009)
139. Higginbotham A L et al. *ACS Nano* **4** 2059 (2010)
140. Kosynkin D V et al. *ACS Nano* **5** 968 (2011)
141. Talyzin A V et al. *ACS Nano* **5** 5132 (2011)
142. Jiao L et al. *Nature Nanotechnol.* **5** 321 (2010)
143. Wang X et al. *Nature Nanotechnol.* **6** 563 (2011)
144. Jiao L et al. *Nature* **458** 877 (2009)
145. Jiao L et al. *Nano Res.* **3** 387 (2010)
146. Cai J et al. *Nature* **466** 470 (2010)

147. Chuvilin A et al. *Nature Mater.* **10** 687 (2011)
148. Talyzin A V et al. *Nano Lett.* **11** 4352 (2011)
149. Biró L P, Hevesi L, Lambin P *Nanopages* **5** 1 (2010)
150. Kovacic P, Kyriakakis A *J. Am. Chem. Soc.* **85** 454 (1963)
151. Bailey W J, Liao C-W *J. Am. Chem. Soc.* **77** 992 (1955)
152. Murakami M, Iijima S, Yoshimura S *J. Appl. Phys.* **60** 3856 (1986)
153. Wakabayashi K, in *Carbon-based Magnetism. An Overview of the Magnetism of Metal Free Carbon-based Compounds and Materials* (Eds T Makarova, F Palacio) (Amsterdam: Elsevier, 2006) p. 279
154. Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Saito R *Carbon* **33** 883 (1995)
155. Kobayashi K *Phys. Rev. B* **48** 1757 (1993)
156. Suenaga K, Koshino M *Nature* **468** 1088 (2010)
157. Hamada N, Sawada S, Oshiyama A *Phys. Rev. Lett.* **68** 1579 (1992)
158. Saito R et al. *Phys. Rev. B* **46** 1804 (1992)
159. Ouyang M et al. *Science* **292** 702 (2001)
160. Son Y-W, Cohen M L, Louie S G *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803 (2006)
161. Barone V, Hod O, Scuseria G E *Nano Lett.* **6** 2748 (2006)
162. Yang L et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 186801 (2007)
163. Wang Z F et al. *Phys. Rev. B* **75** 113406 (2007)
164. Lee H et al. *Phys. Rev. B* **72** 174431 (2005)
165. Pisani L et al. *Phys. Rev. B* **75** 064418 (2007)
166. Blase X et al. *Phys. Rev. B* **51** 6868 (1995)
167. Son Y-W, Cohen M L, Louie S G *Nature* **444** 347 (2006)
168. Kan E-J et al. *Appl. Phys. Lett.* **91** 243116 (2007)
169. Shemella P et al. *Appl. Phys. Lett.* **91** 042101 (2007)
170. Rudberg E, Salek P, Luo Y *Nano Lett.* **7** 2211 (2007)
171. Ritter K A, Lyding J W *Nature Mater.* **8** 235 (2009)
172. Tao C et al. *Nat. Phys.* **7** 616 (2011)
173. Simonsen A C, Rubahn H-G *Nano Lett.* **2** 1379 (2002)
174. Mondal R, Shah B K, Neckers D C *J. Am. Chem. Soc.* **128** 9612 (2006)
175. Chang C P et al. *J. Appl. Phys.* **101** 063506 (2007)
176. Sun L et al. *J. Chem. Phys.* **129** 074704 (2008)
177. Lu Y, Guo J *Nano Res.* **3** 189 (2010)
178. Liao W H et al. *Eur. Phys. J. B* **76** 463 (2010)
179. Peng X, Velasquez S *Appl. Phys. Lett.* **98** 023112 (2011)
180. Li Y et al. *Nano Res.* **3** 545 (2010)
181. Huang M et al. *Nano Lett.* **11** 1241 (2011)
182. Wassmann T et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 096402 (2008)
183. Clar E *Polycyclic Hydrocarbons* (London: Academic Press, 1964) [Клар Э *Полициклические углеводороды* (М.: Химия, 1971)]
184. Hod O et al. *Nano Lett.* **7** 2295 (2007)
185. Cervantes-Sodi F et al. *Phys. Rev. B* **77** 165427 (2008)
186. Seitsonen A P et al. *Phys. Rev. B* **82** 115425 (2010)
187. Wagner P et al. *Phys. Rev. B* **84** 134110 (2011)
188. Kusakabe K, Maruyama M *Phys. Rev. B* **67** 092406 (2003)
189. Koskinen P, Malola S, Häkkinen H *Phys. Rev. Lett.* **101** 115502 (2008)
190. Huang B et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 166404 (2009)
191. Reddy C D et al. *Appl. Phys. Lett.* **94** 101904 (2009)
192. Rodrigues J N B et al. *Phys. Rev. B* **84** 155435 (2011)
193. Koskinen P, Malola S, Häkkinen H *Phys. Rev. B* **80** 073401 (2009)
194. Yan Q et al. *Nano Lett.* **7** 1469 (2007)
195. Lemme M C et al. *IEEE Electron Device Lett.* **28** 282 (2007)
196. Wu Y et al. *Nature* **472** 74 (2011)
197. Gunlycke D et al. *Nano Lett.* **7** 3608 (2007)
198. Sun S-J *Phys. Rev. B* **75** 165408 (2007)
199. Areshkin D A, White C T *Nano Lett.* **7** 3253 (2007)
200. Wang X et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 206803 (2008)
201. Balog R et al. *Nature Mater.* **9** 315 (2010)
202. Sun Z et al. *Nature Commun.* **2** 559 (2011)
203. Ci L et al. *Nature Mater.* **9** 430 (2010)
204. Чернозатонский Л А и др. *Письма в ЖЭТФ* **84** 141 (2006) [Chernozatonskii L A et al. *JETP Lett.* **84** 115 (2006)]
205. Pedersen T G et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 136804 (2008)
206. Appelhans D J, Carr L D, Lusk M T *New J. Phys.* **12** 125006 (2010)
207. Peng X, Ahuja R *Nano Lett.* **8** 4464 (2008)
208. Lahiri J et al. *Nature Nanotechnol.* **5** 326 (2010)
209. Banhart F, Kotakoski J, Krasheninnikov A V *ACS Nano* **5** 26 (2011)
210. Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D *Phys. Rev. B* **75** 153401 (2007)
211. Nair R R et al. *Small* **6** 2877 (2010)
212. Sluiter M H F, Kawazoe Y *Phys. Rev. B* **68** 085410 (2003)
213. Leenaerts O et al. *Phys. Rev. B* **82** 195436 (2010)
214. Artyukhov V I, Chernozatonskii L A *J. Phys. Chem. A* **114** 5389 (2010)
215. Samarakoon D K et al. *Small* **7** 965 (2011)
216. Bhattacharya A et al. *Phys. Rev. B* **83** 033404 (2011)
217. Charlier J-C, Gonze X, Michenaud J-P *Phys. Rev. B* **47** 16162 (1993)
218. Elias D C et al. *Science* **323** 610 (2009)
219. Ryu S et al. *Nano Lett.* **8** 4597 (2008)
220. Luo Z et al. *ACS Nano* **3** 1781 (2009)
221. Ng M L et al. *J. Phys. Chem. C* **114** 18559 (2010)
222. Lin Y, Ding F, Yakobson B I *Phys. Rev. B* **78** 041402(R) (2008)
223. Flores M Z S et al. *Nanotechnology* **20** 465704 (2009)
224. Feibelman P J *Phys. Rev. B* **77** 165419 (2008)
225. Ribas M A et al. *Nano Res.* **4** 143 (2011)
226. Cheng S-H et al. *Phys. Rev. B* **81** 205435 (2010)
227. Zbořil R et al. *Small* **6** 2885 (2010)
228. Bourlinos A B et al. *Carbon* **50** 1425 (2012)
229. Withers F, Dubois M, Savchenko A K *Phys. Rev. B* **82** 073403 (2010)
230. Robinson J T et al. *Nano Lett.* **10** 3001 (2010)
231. Jeon K-J et al. *ACS Nano* **5** 1042 (2011)
232. Chernozatonskii L A et al. *J. Phys. Chem. C* **115** 132 (2011)
233. Lebègue S et al. *Phys. Rev. B* **79** 245117 (2009)
234. Muñoz E et al. *Diamond Relat. Mater.* **19** 368 (2010)
235. Sahin H, Topsakal M, Ciraci S *Phys. Rev. B* **83** 115432 (2011)
236. Gao H et al. *J. Phys. Chem. C* **115** 3236 (2011)
237. Chandrachud P et al. *J. Phys. Condens. Matter* **22** 465502 (2010)
238. Li Y et al. *J. Phys. Chem. C* **113** 15043 (2009)
239. Samarakoon D K, Wang X-Q *ACS Nano* **3** 4017 (2009)
240. Sahin H, Ataca C, Ciraci S *Phys. Rev. B* **81** 205417 (2010)
241. Ashfold M N R et al. *Chem. Soc. Rev.* **23** 21 (1994)
242. Чернозатонский Л А и др. *Письма в ЖЭТФ* **90** 144 (2009) [Chernozatonskii L A et al. *JETP Lett.* **90** 134 (2009)]
243. Samarakoon D K, Wang X-Q *ACS Nano* **4** 4126 (2010)
244. Leenaerts O, Partoens B, Peeters F M *Phys. Rev. B* **80** 245422 (2009)
245. Kita Y, Watanabe N, Fujii Y *J. Am. Chem. Soc.* **101** 3832 (1979)
246. Watanabe N *Solid State Ionics* **1** 87 (1980)
247. Touhara H et al. *Z. anorg. allgem. Chem.* **544** 7 (1987)
248. Kurmaev E Z et al. *Phys. Lett. A* **288** 340 (2001)
249. Чернозатонский Л А и др. *Письма в ЖЭТФ* **85** 84 (2007) [Chernozatonskii L A et al. *JETP Lett.* **85** 77 (2007)]
250. Chernozatonskii L A, Sorokin P B, Brüning J W *Appl. Phys. Lett.* **91** 183103 (2007)
251. Chernozatonskii L A, Sorokin P B *Phys. Status Solidi B* **245** 2086 (2008)
252. Chernozatonskii L A, Sorokin P B *J. Phys. Chem. C* **114** 3225 (2010)
253. Ruoff R *Nature Nanotechnol.* **3** 10 (2008)
254. Singh A K, Yakobson B I *Nano Lett.* **9** 1540 (2009)
255. Опенов Л А, Подливаев А И *Письма в ЖЭТФ* **90** 505 (2009) [Openov L A, Podlivaev A I *JETP Lett.* **90** 459 (2009)]
256. Huang L F et al. *J. Phys. Chem. C* **115** 21088 (2011)
257. Ao Z M et al. *Appl. Phys. Lett.* **97** 233109 (2010)
258. Han S S, Kim H, Park N J *Phys. Chem. C* **115** 24696 (2011)
259. Патников П В *Письма в ЖЭТФ* **90** 515 (2009) [Ratnikov P V *JETP Lett.* **90** 469 (2009)]
260. Zhou S Y et al. *Nature Mater.* **6** 770 (2007)
261. Giovannetti G et al. *Phys. Rev. B* **76** 073103 (2007)
262. Barbier M et al. *Phys. Rev. B* **77** 115446 (2008)
263. Park C-H et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 126804 (2008)
264. Park C-H et al. *Nano Lett.* **8** 2920 (2008)
265. Isaacson A et al. *Phys. Rev. B* **77** 035423 (2008)
266. Guinea F, Katsnelson M I, Vozmediano M A H *Phys. Rev. B* **77** 075422 (2008)
267. Wehling T O et al. *Europhys. Lett.* **84** 17003 (2008)
268. Hornekaer L et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 156104 (2006)
269. Nilsson L et al. *Carbon* **50** 2052 (2012)

270. Withers F et al. *Nano Lett.* **11** 3912 (2011)
271. Wei Z et al. *Science* **328** 1373 (2010)
272. Topsakal M, Sevincli H, Ciraci S *Appl. Phys. Lett.* **92** 173118 (2008)
273. Sevincli H, Topsakal M, Ciraci S *Phys. Rev. B* **78** 245402 (2008)
274. Huang B et al. *J. Am. Chem. Soc.* **131** 17919 (2009)
275. Wang B, Wang J *Phys. Rev. B* **81** 045425 (2010)
276. Гейм А К УФН **181** 1284 (2011); Geim A K *Rev. Mod. Phys.* **83** 851 (2011)

Graphene based semiconductor nanostructures

P.B. Sorokin

*Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials,
ul. Tsentral'naya 7a, 142190 Troitsk, Moscow, Russian Federation;
Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginaya 4, 119334 Moscow, Russian Federation*

L.A. Chernozatonskii

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginaya 4, 119334 Moscow, Russian Federation
Tel. +7 (495) 939 71 72
Fax +7 (499) 135 41 01
E-mail: cherno@sky.chph.ras.ru*

One of the current priorities in the physics and chemistry of graphene is the study of its semiconducting derivatives. This review paper summarizes the state of the art in this area of research. The structure and electronic properties of such materials as graphene ribbons, partially hydrogenated and fluorinated graphene, graphane, fluorographene and diamane are discussed in detail.

PACS numbers: **73.22.-f**, 73.22.Pr, 73.61.Ey, 81.05.ue

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201302a.0113

Bibliography — 276 references

Received 30 January 2012

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **183** (2) 113–132 (2013)

Physics – Uspekhi **56** (2) (2013)