

Индукцированная полоса запрещённых энергий и магнитные свойства в нанолентах графена типа зигзаг на гексагональном нитриде бора: эффекты края и подложки*

В. В. Илясов, Б. Ч. Месхи, Нгуен Ван Чыонг

(Донской государственный технический университет),

Нгуен Дык Чиен

(Ханойский государственный политехнический университет, Вьетнам)

Методом теории функционала плотности изучена зонная структура графеновых нанолент типа зигзаг N -ZGNR/ h -BN(0001) с ферро- и антиферромагнитными типами упорядочения как возможная база новых материалов для спинтроники. С использованием теории функционала плотности установлены равновесные параметры атомной структуры нанолент графена и верхнего слоя нитрида бора, а также равновесная длина связи d_1 между атомными слоями наноленты 8-ZGNR и подложки h -BN(0001). Изучены закономерности изменения электронной структуры валентной полосы и индуцирования энергетической щели в ряду 6-ZGNR \rightarrow 8-ZGNR \rightarrow 6-ZGNR/ h -BN(0001) \rightarrow 8-ZGNR/ h -BN(0001) \rightarrow графен/ h -BN(0001). Обсуждаются особенности спинового состояния на уровне Ферми, а также роли краевого эффекта и эффекта подложки в открытии энергетической щели в системах 6(8)-ZGNR/ h -BN(0001). Показано, что в системах 6(8)-ZGNR/ h -BN(0001) открывается энергетическая щель величиной более 340 мэВ. Дифференцированы вклады эффектов края наноленты графена и подложки в формирование данной щели. Оценены локальные магнитные моменты на атомах углерода в нанолентах графена в подвешенном состоянии и на подложке для ферро- и антиферромагнитного упорядочения. Показано, что локальные магнитные моменты на атомах углерода в нанолентах графена типа зигзаг 8-ZGNRs с ферро- и антиферромагнитным упорядочением дают сопоставимые значения. Крайние атомы углерода имеют наибольшие локальные магнитные моменты ($0,28 \mu_B$) относительно остальных атомов углерода.

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

Введение. С момента открытия в 2004 году уникальные свойства графена являются объектом повышенного внимания исследователей [1, 2]. Высокая подвижность носителей заряда в графене при комнатной температуре определяет широкие перспективы его использования для создания элементов и устройств спинтроники. Энергетической щелью в зонном спектре графена можно управлять, используя различные (диэлектрические [3, 4] и металлические [5]) подложки, графеновые наноленты [6–8] и электрическое поле [9]. Влияние, например, диэлектрической подложки $Al_2O_3(0001)$, оказываемое на зонный спектр графена, заключается в появлении в окрестности уровня Ферми энергетической щели шириной порядка 55 мэВ [3]. Данный разрыв связан с неэквивалентным расположением атомов алюминия подложки по отношению к атомам углерода.

Графеновые наноленты интересны тем, что обладают нелинейным законом дисперсии для низкоэнергетического спектра p -электронов [7, 8]. Благодаря квантово-размерному эффекту наноленты содержат конечную запрещённую полосу E_g . Её величина зависит от ориентации границ нанолент относительно кристаллической решётки графена. Отличительной особенностью электронного спектра нанолент типа «зигзаг» (*zigzag graphene nanoribbon* — ZGNR) является наличие локализованных состояний на уровне Ферми, которые обусловлены атомами границ [8]. Наличие локализованных электронных состояний в графеновых нанолентах экспериментально установлено методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) [10, 11].

* Работа выполнена по теме № 2.16.13 в рамках темплана ДГТУ.

В частности, в работе [11] показано, что в окрестности дираковских точек K и K' наблюдаются состояния с конечной дисперсией. Авторы работ [12–14], изучая зонную структуру, показали появление сглаженных дисперсионных кривых $E(k)$ вблизи уровня Ферми за счёт краевых состояний. Такая сглаженная зона приводит к острому пику вблизи уровня Ферми в локальной плотности состояний для атомов углерода на краях подвешенной графеновой наноленты $ZGNR$. Краевые состояния атомов углерода играют важную роль в формировании магнитных свойств графеновых наноразмерных полос [8].

При традиционном использовании в качестве подложки SiC , SiO_2 и других изоляторов наблюдается уменьшение подвижности носителей заряда в графене относительно его подвешенного состояния [15–17]. Данный факт обычно приписывают шероховатости поверхности подложки, наличию поверхностных заряженных состояний в подложке и др. [2]. Недавно показано [18], что более высокую подвижность носителей ($125000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, при комнатной температуре) в графене обеспечивает использование в качестве подложки гексагонального нитрида бора $h-BN$. Авторы работы [19] связывают этот факт с гладкой поверхностью, низкой плотностью заряженных примесей, отсутствием оборванных связей и относительной инертностью гексагонального нитрида бора $h-BN$. Рассогласование атомных решёток графена и нитрида бора $h-BN$ составляет всего 1,7 %, что также делает гексагональный нитрид бора перспективным материалом в графеновых устройствах нанoeлектроники.

В этой связи интересен факт создания туннельного диода на базе гетероструктуры графен/ $h-BN$ [2]. Электрические характеристики данной модели изучены с применением метода сильной связи. Результаты этого исследования говорят о перспективности использования гетероструктуры графен/ $h-BN$ в графеновых устройствах.

Итак, важная особенность зигзагообразных графеновых нанолент $ZGNR$ — наличие в их зонной структуре краевых состояний, локализованных на границе наноленты (в бесконечном графене отсутствуют). При изучении энергетического спектра интерфейса типа $ZGNR$ /подложка следует учитывать то, подложка также индуцирует появление энергетической щели. Поэтому для систем типа $ZGNR$ /подложка следует ожидать влияния двух факторов: эффектов края и подложки. До сих пор большинство теоретических исследований зонной структуры, за редким исключением [6], проведено для подвешенных нанополос графена $ZGNR$ с использованием метода сильной связи. Для выращивания графена на подложке широко используется весьма перспективный метод химического осаждения, или химической эпитаксии [11, 20]. Наличие химического взаимодействия между графеном и поверхностью подложки [3] предполагает тщательное изучение энергетического спектра для каждого типа подложки. Однако исследование закономерностей формирования энергетической щели на уровне Ферми в наноразмерных слоях типа $8-ZGNR/h-BN(0001)$, на наш взгляд, ещё далеко от завершения.

В данной работе изучается роль эффекта края графеновой наноленты типа зигзаг и эффекта подложки на атомную и электронную структуры интерфейсов $ZGNR/h-BN(0001)$ с использованием *ab initio* теории функционала плотности.

Модель и методика расчёта. Теоретическая модель изучаемых систем $6(8)-ZGNR/h-BN(0001)$ построена по схеме трёхпериодической пластины. Для моделирования системы, состоящей из подложки и, например, наноленты графена типа зигзаг $8-ZGNR$, использовалась суперъячейка, содержащая 4 поверхностные элементарные ячейки (4×4) $h-BN$ и 4 элементарные ячейки (4×4) графена в плоскости (0001). Параметр этой суперъячейки выбирался кратным равновесному параметру примитивной ячейки графена. На основе ячеек графена строилась наноразмерная графеновая лента типа зигзаг $8-ZGNR$. На рис. 1 приведён фрагмент пластины $8-ZGNR/h-BN(0001)$.

Поверхность и границу раздела $8-ZGNR/h-BN$, моделировали как пластину, состоящую из трёх атомарных слоёв гексагонального нитрида бора и монослоя нанолент графена типа зигзаг

(с ферро- (*FM*) и антиферромагнитным (*AF*) упорядочениями), удалённых на расстояние длины связи $d_0(BN-C)$. Элементарная суперъячейка состояла из 90 атомов, каждая пластина была отделена от другой областью вакуума величиной 15 Å.

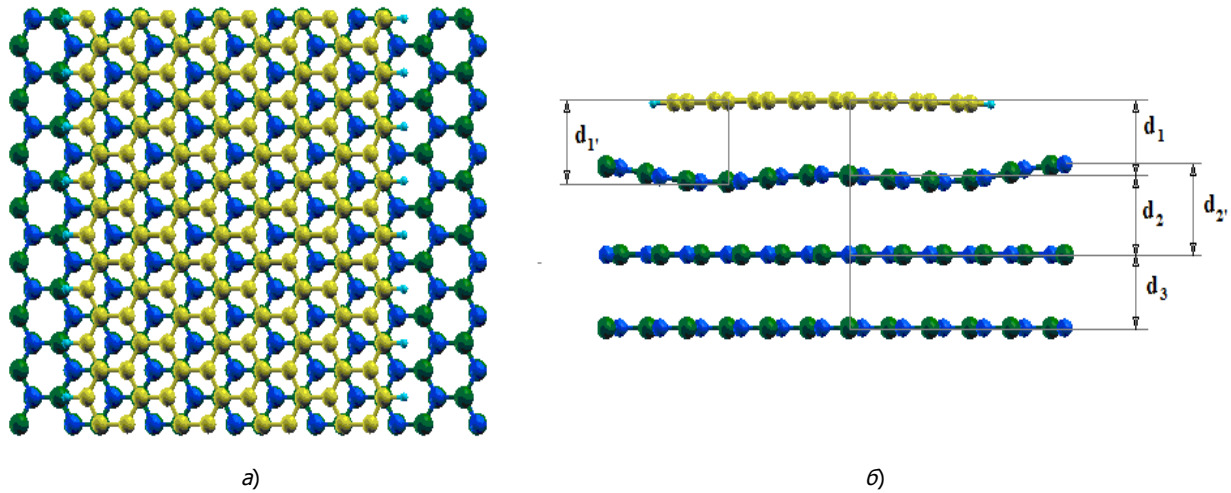


Рис. 1. Атомная структура 8-ZGNR/h-BN(0001): а — вид сверху, б — фронтальный вид

Гексагональный нитрид бора *h-BN* имеет постоянную решётку, которая близка к решётке графита (расстояние между слоями 3,3—3,4 Å, длина связи соседних атомов 1,42 Å, $E_g = 5,95$ эВ). Диэлектрические свойства *h-BN* сопоставимы с SiO_2 ($\epsilon \approx 4$), что позволяет использовать гексагональный нитрид бора *h-BN* в качестве подзатворного диэлектрика [19].

Зонные расчёты электронной структуры проводились с использованием программного пакета *Quantum Espresso* [21]. В основе метода лежит теория функционала плотности (*DFT*) [22—24]. В качестве принципиального расчётного базиса используются плоские волны и псевдопотенциалы. Периодическая структура кристалла учитывается через граничные условия на границе элементарной ячейки.

В расчёте использовались следующие электронные конфигурации: для атомов С — [He] $2s^2 2p^2$; для В — [He] $2s^2 2p$; для N — [He] $2s^2 2p^3$. Для атомов С, В, N электроны в соответствующих состояниях $2s^2 2p^2$, $2s^2 2p^1$, $2s^2 2p^3$ относились к валентным оболочкам, электроны в полностью заполненной оболочке [He] относились к остову.

Влияние остоновых электронов учитывалось путём использования ультрамягких псевдопотенциалов. Использовался нелокальный обменно-корреляционный функционал в параметризации Perdew — Burke — Ernzerhof (PBE, в форме PBEsol).

Энергия обрезания плоских волн для самосогласованного расчёта составляла 410 эВ. Была достигнута сходимость по полной энергии ячейки не хуже 10^{-4} Рид/яч.

Для интегрирования линейной зоны Бриллюэна (ЗБ) были использованы 18 точек в обратном пространстве. Расчёты электронной плотности $\rho(r)$ выполнены в спин-поляризованном варианте как для подвешенных нанолент 6(8)-ZGNR, так и для составленных на их основе гетероструктур 6(8)-ZGNR/h-BN(0001) в ферро- и антиферромагнитном упорядочениях.

Результаты и их обсуждение. Атомная и электронная структуры нанолент графена типа зигзаг 6(8)-ZGNR. На первом этапе с использованием теории функционала плотности была изучена электронная структура подвешенных нанолент графена типа зигзаг 6(8)-ZGNR для ферро- и антиферромагнитного упорядочений. Для расчётов была использована элементарная ячейка атомной структуры наноленты типа зигзаг (рис. 2, а). Атомная структура наноленты типа зигзаг *N-ZGNR* приведена на рис. 2, а с примитивным вектором трансляции, равным $a = a(1,0)$, где a — параметр решётки графена. Выделенный прямоугольник определяет ширину элементарной

ячейки. Здесь же приведена нумерация атомов углерода, составляющих N димеров. Величина N определяет число димеров C-C, укладываемых на ширине наноленты типа зигзаг N -ZGNR.

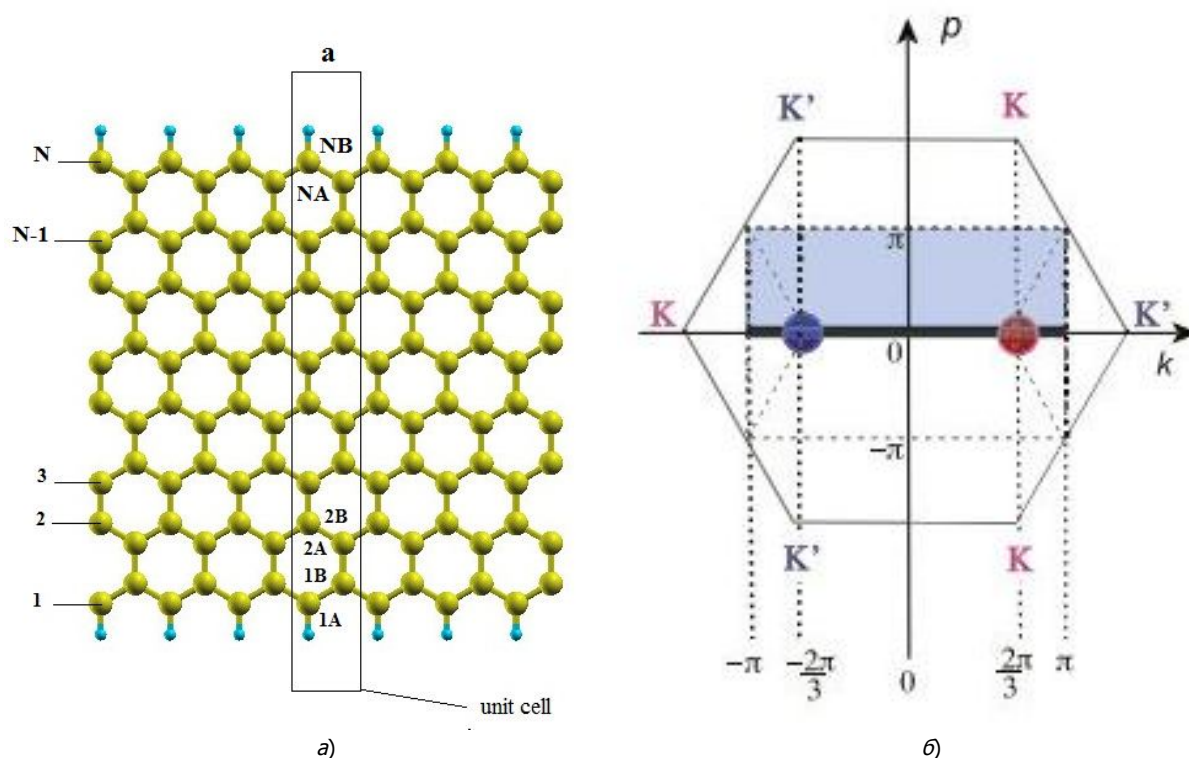


Рис. 2. Элементарная ячейка (а) и первая зона Бриллюэна (б) [8] графеновой наноленты типа зигзаг (8-ZGNR)

В данной работе использовались модели наноленты с $N = 6, 8$. Ширина зигзагообразной графеновой наноленты 8-ZGNR определяется формулой $W = \sqrt{3}/2N_A + a/\sqrt{3}$ [8] и составляет 1,85 нм. Допускаем, что все болтающиеся σ -связи атомов края графеновой наноленты N -ZGNR пассивированы атомами водорода и не вносят вклад в электронные состояния на уровне Ферми. На рис. 2, б приведена первая зона Бриллюэна 1D графеновой наноленты типа зигзаг в сопоставлении с аналогичной зоной для 2D графена. Дираковские точки K и K' в первой зоне Бриллюэна графена соответствуют красной и синей точкам зоны Бриллюэна для наноленты N -ZGNR, которая представляет собой прямую (чёрная линия) длиной 2π . Затемнённая область на рис. 2, б определяет фазовую область изменения волнового числа k и импульса p [8].

Зонные структуры подвешенных нанолент графена типа зигзаг 6(8)-ZGNR для ферро- и антиферромагнитного упорядочений рассчитаны с использованием теории функционала плотности. Зонные структуры нанолент графена типа зигзаг с шириной $N = 6$ и 8 приведены на рис. 3. Представляет интерес сопоставление зонных структур нанолент графена типа зигзаг, рассчитанных с использованием теории функционала плотности и метода сильной связи.

Спин-поляризованный расчёт на основе теории функционала плотности показал, что зонная структура наноленты графена 8-ZGNR не содержит энергетической щели для ферромагнитного упорядочения. Это согласуется с данными [12]. Дополнительно отметим, что низкоэнергетический спектр p -электронов графеновой наноленты типа зигзаг не содержит сингулярного пика плотности состояний на уровне Ферми ($E = 0$), как это имело место в случае использования приближённого метода сильной связи [8]. Однако зонная структура наноленты графена, составленной из шести димеров атомов C-C, 6-ZGNR содержит небольшую энергетическую щель (86 мэВ) для ферромагнитного упорядочения. На наш взгляд, это обусловлено эффектом квантово-

размерного фактора и возрастанием роли границ наноленты. Как следует из рис. 3, б, г, для наноленты 8-ZGNR с антиферромагнитным упорядочением наблюдается энергетическая щель ($\Delta_1 = 0,39$ (0,45) эВ и $\Delta_2 = 0,70$ (0,72) эВ) для спина вверх (вниз). Обе зоны электронных подсистем со спином вверх и спином вниз не вырождены по энергии, как это имело место для метода сильной связи [8]. Для наноленты 6-ZGNR с антиферромагнитным упорядочением энергетическая щель определяется параметрами $\Delta_1 = 0,56$ (0,31) эВ и $\Delta_2 = 0,81$ (0,50) эВ для спина вверх (вниз).

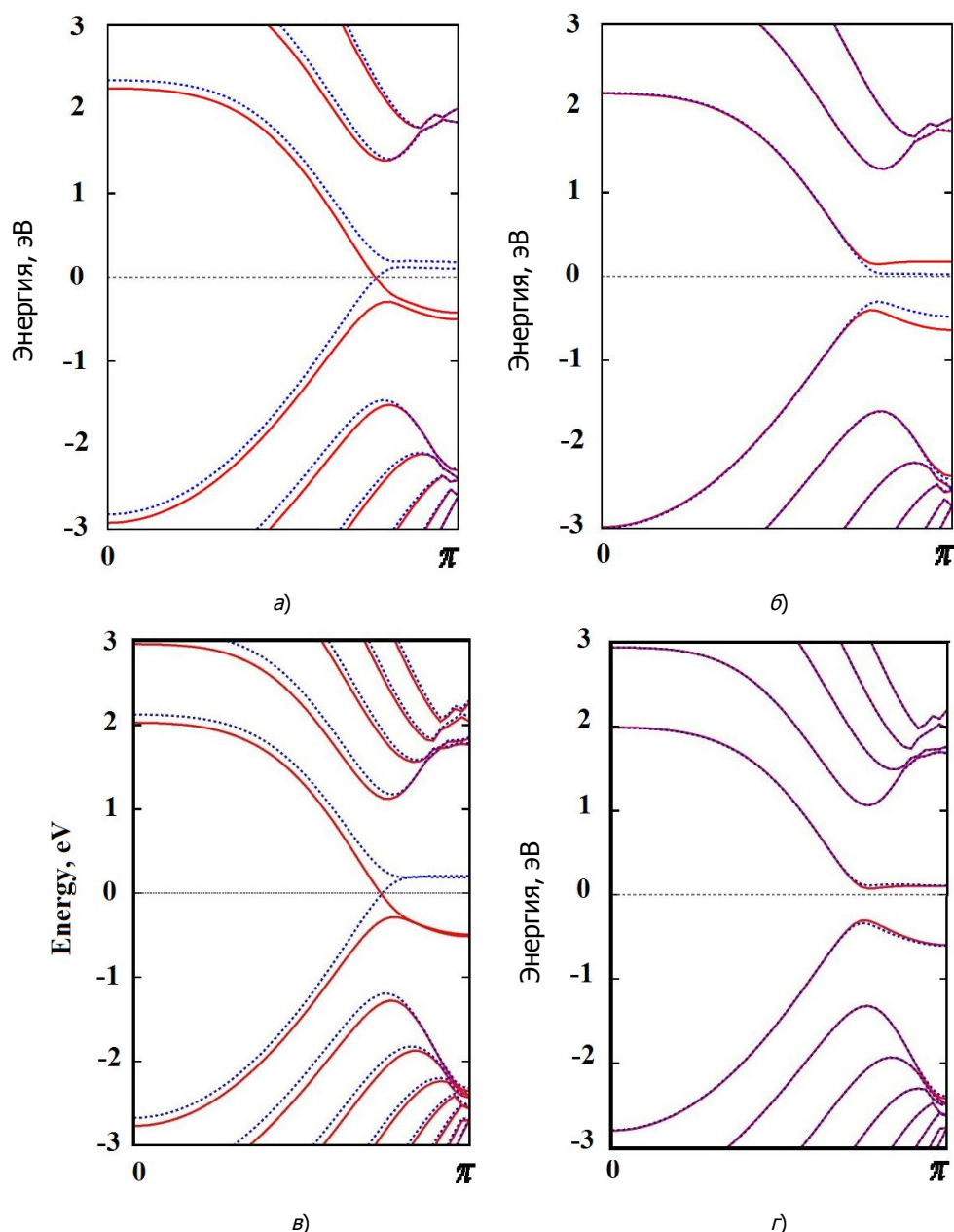


Рис. 3. Зонная структура нанолент 6-ZGNR (а, б) и 8-ZGNR (в, г) для ферро- (а, в) и антиферромагнитного (б, г) упорядочения: спин вверх — красный, спин вниз — синий. Уровень Ферми принят за ноль энергии

Следует отметить, что для электронной подсистемы со спином вверх величина параметра Δ_1 , локализованного в зоне дираковской точки ($k = 2\pi/3$), возрастает в 1,5 раза, а величина параметра Δ_2 , локализованного в зоне ($k = \pi$), возрастает лишь на 16 % при уменьшении ширины

наноленты от $N = 8$ до $N = 6$. Причину данной ситуации для электронной подсистемы со спином вверх мы связываем с квантово-размерным эффектом.

Использование нанолент графена типа зигзаг в устройствах спинтроники представляется перспективным благодаря достаточно большой энергетической щели в спектре p -электронов. Наличие данной энергетической щели на уровне Ферми в подвешенных нанолентах типа зигзаг 6(8)-ZGNR обычно связывается с эффектом краевых атомов углерода [8, 12, 14, 25]. Появлением краевых состояний можно объяснить специфические магнитные и транспортные свойства подвешенных нанолент графена ZGNR. Парциальные электронные состояния двух крайних атомов углерода $C_{1(2)}$ нанолент графена 6(8)-ZGNR представлены на рис. 4. Анализ рис. 4 показывает, что по обе стороны уровня Ферми наблюдаются острые пики электронных состояний для спина вверх и спина вниз для крайних атомов углерода C_1 (атомы 1A и 1B на рис. 2, а).

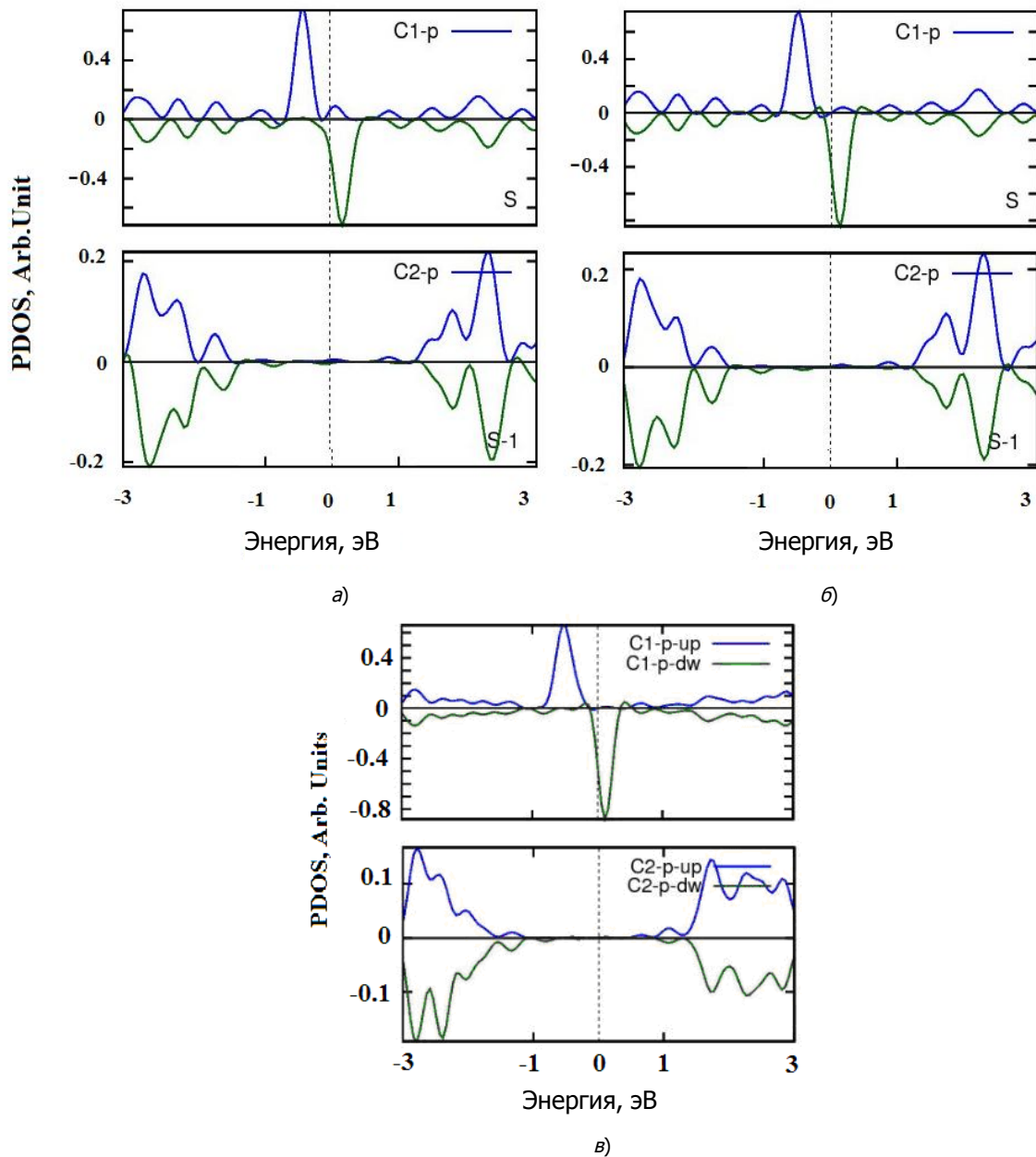


Рис. 4. Парциальные электронные состояния (PDOS) $2p_z$ -орбиталей двух крайних атомов C_1 и C_2 подвешенных нанолент графена типа зигзаг 6-ZGNR для FM (а), AF (б) и 8-ZGNR-AF (в). Спин-поляризованный DFT расчёт: синий — спин вверх, зелёный — спин вниз. Уровень Ферми соответствует нулю энергии

Энергетический сдвиг между острыми пиками составляет 0,65 эВ для наноленты графена 8-ZGNR с антиферромагнитным упорядочением. Для ферромагнитного упорядочения в наноленте 8-ZGNR это расстояние оказалось на 0,10 эВ меньше, что характеризует степень электрон-электронного взаимодействия локализованных в пиках состояний. Для более удалённых от края ленты атомов углерода типа C_2 (атомы 1В и 1А на рис. 2, а) подобных пиков плотности электронных состояний, локализованных рядом с уровнем Ферми, не наблюдается (см. рис. 4). Как хорошо известно, специфические состояния краевых атомов углерода зависят от ширины графеновой наноленты благодаря квантово-размерному эффекту [12]. Известно (например, [26]), что сдвиг в противоположных направлениях относительно уровня Ферми двух острых пиков *PDOS* для каждого из направлений спина краевого атома углерода, указывает на ферромагнитные свойства нанолент графена типа зигзаг *ZGNRs*. Известно [25] также, что ферромагнитное состояние графеновых нанолент *ZGNRs* характеризуется более низкой энергией по сравнению с немагнитным состоянием.

Атомная и электронная структуры интерфейсов 6(8)-ZGNR/h-BN(0001). Для изучения атомной структуры интерфейса систем 6-ZGNR/h-BN(0001) и 8-ZGNR/h-BN(0001) были проведены релаксации наноленты графена и одной верхней атомной плоскости пластины нитрида бора. Нижние два слоя подложки *h-BN*(0001) были «заморожены». Релаксация осуществлялась до тех пор, пока сумма всех сил, действующих в системе, не становилась меньше 0,001 эВ/Å.

С использованием теории функционала плотности установлены:

- равновесные параметры решёток, а также атомные позиции атомов графеновой наноленты и верхнего слоя нитрида бора;
- равновесная длина связи d_1 между атомными слоями нанолент 6(8)-ZGNR и подложки *h-BN*(0001).

Результаты расчётов для равновесной системы 8-ZGNR/h-BN(0001) приведены на рис. 1, б. Равновесная длина связи для наноленты графена типа зигзаг 8-ZGNR и подложки *h-BN*(0001) составила $d_1 = 0,339$ нм. Для рассмотренной конфигурации длина связи d_{C-C} между атомами углерода в графеновой наноленте составила величину 1,42 Å.

Анализ рис. 1, б показывает, что в центре и на краях первого слоя гексагонального нитрида бора (*h-BN*) происходит поднятие (гофрирование) атомов бора и азота. Возможно, это обусловлено химическим взаимодействием, протекающим по механизму физической сорбции, аналогично изложенному в работе [3]. Наши расчёты равновесной длины связи для двумерной системы *SLG/h-BN*(0001) с использованием теории функционала плотности дали величину того же порядка. Атомная структура верхнего слоя гексагонального нитрида бора, как и монослоя графена (*SLG*) в системе *SLG/h-BN*, остаётся планарной и не испытывает искажений. Расстояние между этим верхним слоем и нижележащими слоями остаётся неизменным. Эти данные позволяют говорить о слабом взаимодействии графена с подложкой *h-BN*(0001) и о наличии дисперсионных сил в системе 2D *SLG/h-BN*(0001).

Таким образом, сопоставление атомных структур для 1D 8-ZGNR/h-BN(0001) и 2D *SLG/h-BN*(0001) систем позволяет выделить вклад краевого эффекта графена, который проявляется в возрастании длины связи d_1 на 0,034 нм. Последнее может быть связано с наличием локализованных состояний *p*-электронов рядом с уровнем Ферми и болтающихся связей атомов бора гексагонального нитрида бора, что требует более детального изучения.

Зонные структуры интерфейсов систем 1D 6-ZGNR/h-BN(0001) и 8-ZGNR/h-BN(0001) для ферро- и антиферромагнитного упорядочений представлены на рис. 5.

Анализ данных рис. 5 позволяет отметить, что зонная структура наноленты графена, составленной из шести димеров атомов углерода C-C, в системе 6-ZGNR/h-BN(0001) содержит энергетические щели 60 мэВ и 450 мэВ для ферро- и антиферромагнитного упорядочений соответственно. В антиферромагнитном упорядочении обе зоны электронных подсистем со спином вверх

и спином вниз вырождены по энергии, их параметры представлены в табл. 1. При переходе к системе 8-ZGNR/h-BN(0001) отмеченное вырождение по энергии снимается.

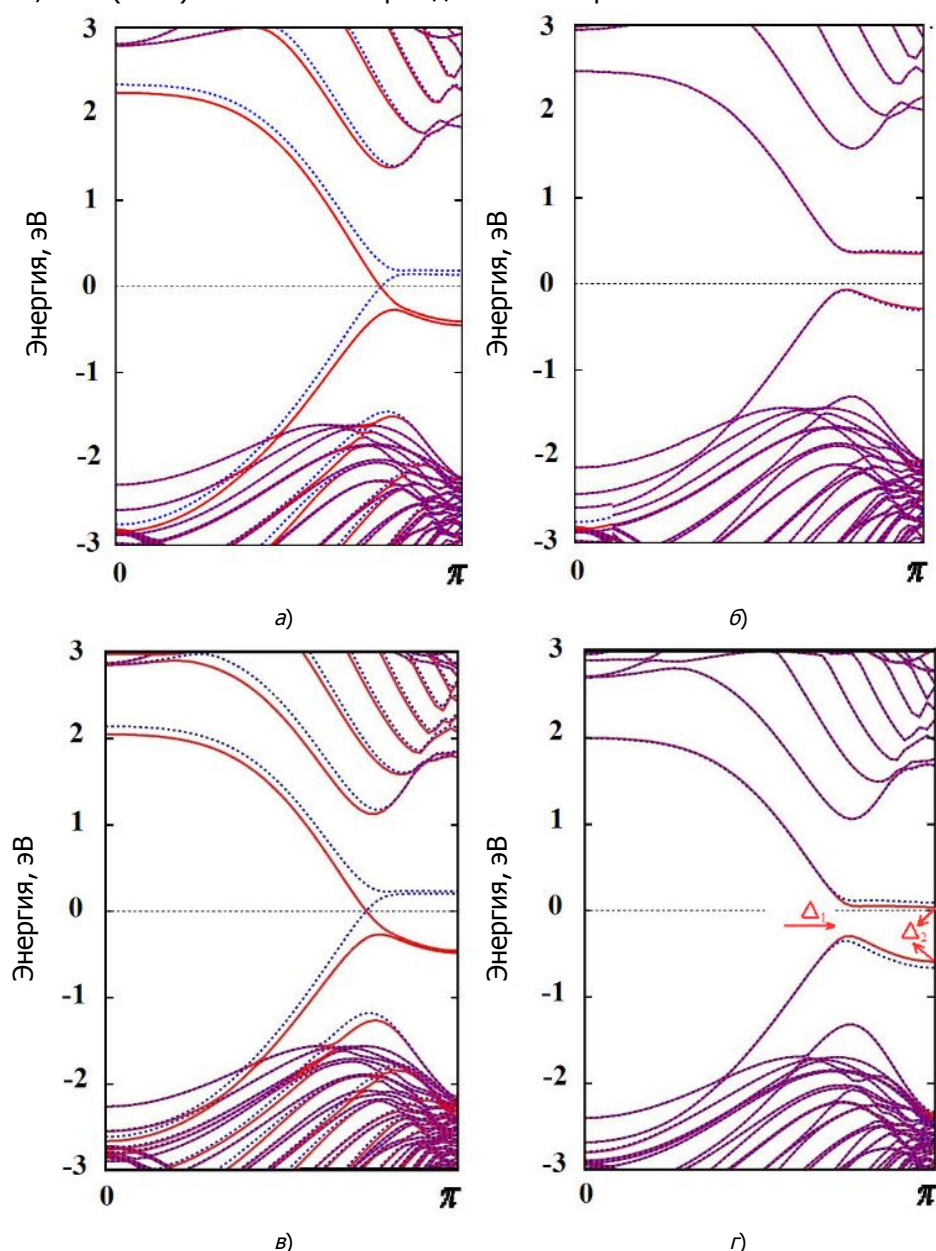


Рис. 5. Зонные структуры систем 6-ZGNR/h-BN(0001) (а, б) и 8-ZGNR/h-BN(0001) (в, г) для ферро- (а, в) и антиферромагнитного (б, г) упорядочений: спин вверх — красный, спин вниз — синий. Уровень Ферми принят за ноль энергии

Таблица 1

Параметры энергетической щели в подвешенной наноленте графена типа зигзаг 6(8)-ZGNR и в интерфейсе 6(8)-ZGNR/h-BN(0001) для антиферромагнитного упорядочения (спин вверх/спин вниз)

	6-ZGNR	8-ZGNR	6-ZGNR/h-BN	8-ZGNR/h-BN
Δ_1 (eV)	0,56/0,31	0,39/0,45	0,45/0,45	0,34/0,47
Δ_2 (eV)	0,81/0,50	0,70/0,72	0,65/0,65	0,66/0,78

Анализ рис. 5, а, б показывает, что для ферромагнитного упорядочения присутствие подложки приводит к незначительному раскрытию энергетической щели в точке $k = \pi$ ($\Delta_2 = 14 - 28$ мэВ). Приведённая выше энергетическая щель в наноленте 8-ZGNR/h-BN(0001) определяется только вкладом подложки h-BN(0001). Из рис. 5, б, г следует, что для нанолент графена типа зигзаг в интерфейсах 6-ZGNR/h-BN(0001) и 8-ZGNR/h-BN(0001) с антиферромагнитным упорядочением характерны энергетические щели E_g более 450 мэВ и 380 мэВ соответственно. Результаты спин-поляризованного расчёта параметров энергетической щели приведены в табл. 1. Анализ данных табл. 1 позволяет в некоторой мере дифференцировать влияние эффекта края наноленты и эффекта подложки на открытие энергетической щели в системе 8-ZGNR/h-BN(0001) при антиферромагнитном упорядочении.

Следует отметить, что для электронной подсистемы со спином вверх основной вклад в раскрытие энергетической щели обеспечивает эффект края наноленты графена. Более того, величина параметра Δ_1 , локализованного в зоне дираковской точки ($k = 2\pi/3$), уменьшается в 1,2 раза. Причина данной ситуации для электронной подсистемы со спином вверх неясна. Для электронной подсистемы со спином вниз наблюдается обратная картина, т. е. величина параметра Δ_1 возрастает. Наибольшее изменение величины параметра Δ_1 (в 1,45 раза) отмечается для наноленты графена, составленной из шести димеров атома углерода, в интерфейсе 6-ZGNR/h-BN(0001). Аналогичная картина наблюдается для параметра Δ_2 , локализованного в зоне ($k = \pi$).

Изменения состояний графеновой наноленты 6(8)-ZGNR под действием подложки наблюдаются в непосредственной близости к уровню Ферми, что иллюстрируют локальные парциальные плотности состояний атомов углерода, бора и азота в интерфейсе.

Энергетический сдвиг между отмеченными пиками составил 0,62 эВ для антиферромагнитного упорядочения графеновой наноленты в системе 6-ZGNR/h-BN(0001). Для ферромагнитного упорядочения это расстояние оказалось на 0,10 эВ меньше, что характеризует степень электрон-электронного взаимодействия локализованных состояний, формирующих данные пики. Отметим, что немагнитное состояние данных нанолент графена метастабильно и имеет всего один острый пик PDOS на уровне Ферми ($E = 0$). Ферромагнитное состояние графеновых нанолент ZGNRs характеризуется более низкой энергией по сравнению с немагнитным состоянием и поэтому стабильно [25].

Представляет интерес мониторинг магнитного состояния атомов углерода в нанолентах графена типа зигзаг в зависимости от ширины наноленты и типа подложки. Локальные магнитные моменты атомов углерода нанолент графена типа зигзаг 8-ZGNRs были рассчитаны аналогично [27]. Отметим, что в нанолентах 8-ZGNRs с FM-упорядочением крайние атомы углерода имеют наибольшие локальные магнитные моменты относительно остальных атомов углерода. С точки зрения величины локальных магнитных моментов, наноленты графена 8-ZGNRs с ферро- и антиферромагнитным упорядочением дают сопоставимые значения. Однако краевые атомы углерода в нанолентах типа 8-ZGNR с антиферромагнитным упорядочением имеют противоположные по направлению магнитные моменты, и их величина немного больше, чем в ферромагнитном упорядочении. Это может быть связано с низкой энергией антиферромагнитного упорядочения, поскольку большие магнитные моменты указывают на более сильное обменное взаимодействие.

Такой характер распределения локальных магнитных моментов атомов углерода в нанолентах графена типа зигзаг качественно согласуется с данными работ [14, 28]. Однако величина локального магнитного момента на крайних атомах углерода (согласно нашим расчётам — 0,28 μ_B) в 1,4—2 раза больше, чем в работах [14, 28]. Возможно, это обусловлено размерным эффектом ширины наноленты. Отметим, что полученные в настоящем расчёте величины локальных

магнитных моментов на атомах углерода внутренней области нанолент совпадают с данными отмеченных работ.

Заключение. С помощью метода псевдопотенциала из первых принципов в рамках теории функционала плотности были исследованы равновесная атомная и зонные структуры нанолент графена типа зигзаг 6(8)-*ZGNR* и интерфейса систем 6(8)-*ZGNR/h-BN*(0001).

Спин-поляризованный расчёт показал, что зонный спектр гетероструктуры 8-*ZGNR-AF/h-BN*(0001) вблизи уровня Ферми индуцирует появление энергетической щели между связывающей и антисвязывающей *p*-зонами графеновой наноленты. Появление энергетической щели порядка 380 мэВ в интерфейсе системы 8-*ZGNR/h-BN*(0001) с антиферромагнитным упорядочением открывает возможности её использования в качестве элемента графенового полевого транзистора и устройств спинтроники [19].

Библиографический список

1. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K. S. Novoselov [et al.] // *Science*. — 2004. — Vol. 306. — Pp. 666–669.
2. Resonant tunneling diodes based on grapheme/h-BN heterostructure / V. Hung Nguyen [et al.] // *Journal of Physics D : Applied Physics*. — 2012. — Vol. 45. — Pp. 325104–1–5.
3. Ilyasov, V. V. Surface states and adsorption energy of carbon in interface of the two-dimensional grapheme/ Al_2O_3 (0001) system / V. V. Ilyasov, I. V. Ershov // *Physics of the Solid State*. — 2012. — Vol. 54, № 11. — Pp. 2332–2340.
4. Substrate-induced bandgap in grapheme on hexagonal boron nitride / G. Giovanetti [et al.] // *Physical Review B : Condensed Matter*. — 2007. — Vol. 76. — Pp. 073103–073107.
5. Graphene on metals: A van der Waals density fuctional study / M. Vanin [et al.] // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 81. — P. 081408R–1–4.
6. Tuning the magnetic moment in zigzag graphene nanoribbons: Effects of metal substrates / Jingzhe Chen [et al.] // *Physical Review*. — 2012. — Vol. 86. — Pp. 075146–1–6.
7. Гричук, Е. С. Транспорт электронов и спинов в адиабатическом квантовом насосе на основе графеновых нанолент / Е. С. Гричук, Э. А. Маныкин // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 2011. — Т. 140, вып. 4 (10). — С. 801–813.
8. Wakabayashi, K. Nanoscale and edge effect on electronic properties of grapheme / Katsunori Wakabayashi, Sudipta Dutta // *Solid State Commun*. — 2012. — Vol. 152. — Pp. 1420–1430.
9. Ab initio theory of gate induced gaps in graphene bilayers / H. Min [et al.] // *Physical Review B : Condensed Matter*. — 2007. — Vol. 75 (15). — Pp. 155115–155121.
10. Fermi surface and edge-localized states in graphite studied by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy / K. Sugawara [et al.] // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 73. — Pp. 045124–045128.
11. Quasifreestanding single-layer hexagonal boron nitride as a substrate for graphene synthesis / D. Usachov [et al.] // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 82. — Pp. 075415–1–6.
12. Edge state in grapheme ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence / K. Nakada [et al.] // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 54. — Pp. 17954–17961.
13. Kobayashi, K. Electronic structure of a stepped graphite surface / K. Kobayashi // *Physical Review B*. — 1993. — Vol. 48. — Pp. 1757–1760.
14. Peculiar localized state at zigzag graphite edge / M. Fujita [et al.] // *Journal of The Physical Society of Japan*. — 1996. — Vol. 65, № 7. — Pp. 1920–1923.
15. Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on SiO_2 / J. H. Chen [et al.] // *Nature Nanotechnology*. — 2008. — Vol. 3. — Pp. 206–209.
16. 100-GHz transistor from wafer-scale epitaxial grapheme / Y-M. Lin [et al.] // *Science*. — 2010. — Vol. 327. — P. 662.

17. Effect of a high-k environment on charge carrier mobility in grapheme / L. A. Ponomarenko [et al.] // *Physical Review Letters*. — 2009. — Vol. 102. — Pp. 206603–1–4.
18. A transfer technique for high mobility graphene devices on commercially available hexagonal boron nitride / P.-J. Zomer [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2011. — Vol. 99. — Pp. 232104–232107.
19. Boron nitride substrates for high quality grapheme electronics / C.-R. Dean [et al.] // *Nature Nanotechnology*. — 2010. — Vol. 5. — Pp. 722–726.
20. Chemical vapor deposition synthesis of grapheme on copper with methanol, ethanol, and propanol / A. Guermoune [et al.] // *Carbon*. — 2011. — Vol. 49. — Pp. 4204–4210.
21. Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi [et al.] // *Journal of Physics : Condensed Matter*. — 2009. — Vol. 21. — Pp. 395502–395521.
22. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Physical Review B*. — 1964. — Vol. 136. — Pp. 864–871.
23. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.-J. Sham // *Physical Review A*. — 1965. — Vol. 140. — Pp. 1133–1138.
24. Corso, A.-D. Density-functional perturbation theory for lattice dynamics with ultrasoft pseudopotentials / A.-D. Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi // *Physical Review B*. — 1997. — Vol. 56. — Pp. R11 369–372.
25. First principle calculations of the electronic properties of nitrogen-doped carbon nanoribbons with zigzag edges / S.-S. Yu [et al.] // *Carbon*. — 2008. — Vol. 46. — Pp. 537–543.
26. Electronic and magnetic properties of zigzag graphene nanoribbons on the (111) surface of Cu, Ag and Au [Электронный ресурс] / Y. Li [et al.] // <http://arxiv.org/list/cond-mat.meshall/arXiv:1210.2876v1>. — 2012. — 10 Oct. (дата обращения : 11.04.2013).
27. Materials for spintronics: magnetic and transport properties of ultrathin (monolayer graphene)/MnO(001) and MnO(001) films / Ilyasov V. [et al.] // *Journal of Modern Physics*. — 2011. — Vol. 2. — Pp. 1120–1135.
28. Jiang, D. Unique chemical reactivity of a graphene nanoribbon's zigzag edge / D. Jiang, B.-G. Sumpter, S. Dai // *Journal of Chemical Physics*. — 2007. — Vol. 126. — Pp. 134701–134707.

Материал поступил в редакцию 11.04.2013.

References

1. Novoselov, K. S., et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 2004, vol. 306, pp. 666–669.
2. Hung Nguyen, V., et al. Resonant tunneling diodes based on grapheme/h-BN heterostructure. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 2012, vol. 45, pp. 325104–1–5.
3. Ilyasov, V. V., Ershov, I. V. Surface states and adsorption energy of carbon in interface of the two-dimensional grapheme/ $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ system. *Physics of the Solid State*, 2012, vol. 54, no. 11, pp. 2332–2340.
4. Giovanetti, G., et al. Substrate-induced bandgap in grapheme on hexagonal boron nitride. *Physical Review B : Condensed Matter*, 2007, vol. 76, pp. 073103–073107.
5. Vanin, M., et al. Graphene on metals: A van der Waals density functional study. *Physical Review B*, 2010, vol. 81, pp. 081408R–1–4.
6. Jingzhe Chen, et al. Tuning the magnetic moment in zigzag graphene nanoribbons: Effects of metal substrates. *Physical Review*, 2012, vol. 86, pp. 075146–1–6.

7. Grichuk, E. S., Manykin, E. A. Transport elektronov i spinov v adiabaticheskom kvantovom nase na osnove grafenovykh nanolent. [Electron and spine transport in adiabatic quantum pump on graphene nanoribbons.] Zhurnal eksperimentalnoy i teoreticheskoy fiziki, 2011, vol. 140, iss. 4 (10), pp. 801–813 (in Russian).
8. Wakabayashi, K., Dutta, S. Nanoscale and edge effect on electronic properties of grapheme. Solid State Communications, 2012, vol. 152, pp. 1420–1430.
9. Min, H., et al. Ab initio theory of gate induced gaps in graphene bilayers. Physical Review B : Condensed Matter, 2007, vol. 75 (15), pp. 155115–155121.
10. Sugawara, K., et al. Fermi surface and edge-localized states in graphite studied by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy. Physical Review B, 2006, vol. 73, pp. 045124–045128.
11. Usachov, D., et al. Quasifreestanding single-layer hexagonal boron nitride as a substrate for graphene synthesis. Physical Review B, 2010, vol. 82, pp. 075415–1–6.
12. Nakada, K., et al. Edge state in grapheme ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. Physical Review B, 1996, vol. 54, pp. 17954–17961.
13. Kobayashi, K. Electronic structure of a stepped graphite surface. Physical Review B, 1993, vol. 48, pp. 1757–1760.
14. Fujita, M., et al. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. Journal of The Physical Society of Japan, 1996, vol. 65, no. 7, pp. 1920–1923.
15. Chen, J. H., et al. Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on SiO₂. Nature Nanotechnology, 2008, vol. 3, pp. 206–209.
16. Lin, Y-M, et al. 100-GHz transistor from wafer-scale epitaxial grapheme. Science, 2010, vol. 327, pp. 662.
17. Ponomarenko, L. A., et al. Effect of a high-k environment on charge carrier mobility in grapheme. Physical Review Letters, 2009, vol. 102, pp. 206603–1–4.
18. Zomer, P-J, et al. A transfer technique for high mobility graphene devices on commercially available hexagonal boron nitride. Applied Physics Letters, 2011, vol. 99, pp. 232104–232107.
19. Dean, C.-R., et al. Boron nitride substrates for high quality grapheme electronics. Nature Nanotechnology, 2010, vol. 5, pp. 722–726.
20. Guermoune, A., et al. Chemical vapor deposition synthesis of grapheme on copper with methanol, ethanol, and propanol. Carbon, 2011, vol. 49, pp. 4204–4210.
21. Giannozzi, P., et al. Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. Journal of Physics : Condensed Matter, 2009, vol. 21, pp. 395502–395521.
22. Hohenberg, P., Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. Physical Review B, 1964, vol. 136, pp. 864–871.
23. Kohn, W., Sham, L.-J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review A, 1965, vol. 140, pp 1133–1138.
24. Corso, A.-D., Pasquarello, A., Baldereschi, A. Density-functional perturbation theory for lattice dynamics with ultrasoft pseudopotentials. Physical Review B, 1997, vol. 56, pp. R11 369–372.
25. Yu, S.-S., et al. First principle calculations of the electronic properties of nitrogen-doped carbon nanoribbons with zigzag edges. Carbon, 2008, vol. 46, pp. 537–543.
26. Li, Y., et al. Electronic and magnetic properties of zigzag graphene nanoribbons on the (111) surface of Cu, Ag and Au. Available at : <http://arxiv.org/list/cond-mat.mes-hall/arXiv:1210.2876v1>. — 2012. — 10 Oct. (accessed : 11.04.2013).

27. Ilyasov V, et al. Materials for spintronics: magnetic and transport properties of ultrathin (monolayer graphene). MnO(001) and MnO(001) films. Journal of Modern Physics, 2011, vol. 2, pp. 1120–1135.

28. Jiang, D., Sumpter, B.-G., Dai, S. Unique chemical reactivity of a graphene nanoribbon's zigzag edge. Journal of Chemical Physics, 2007, vol. 126, pp. 134701–134707.

INDUCED BANDGAP AND MAGNETIC BEHAVIOR IN ZIGZAG GRAPHENE NANORIBBONS ON HEXAGONAL NITRIDE BORON: EDGE AND SUBSTRATE EFFECTS*

V. V. Ilyasov, B. C. Meskhi, Nguyen Van Chuong

(Don State Technical University),

Nguyen Duc Chien

(Hanoi University of Science and Technology, Vietnam)

The results of DFT research on the band structure of zigzag graphene nanoribbons N-ZGNR/h-BN(0001) with ferro- and antiferromagnetic ordering are presented. It is suitable as a potential base for new materials for spintronics. Equilibrium parameters of the graphene nanoribbon atomic structure and boron nitride top layer are determined as well as the equilibrium bond length between atomic layers of the 8-ZGNR nanoribbon and the substrate h-BN(0001). Change regularities of the valence band electronic structure and of the energy gap induction in series 6-ZGNR → 8-ZGNR → 6-ZGNR/h-BN(0001) → 8-ZGNR/h-BN(0001) → graphene/h-BN(0001) are studied. Spin state features at Fermi level, as well as the roles of the edge effect and the effect of substrate in the formation of the band gap in 6(8)-ZGNR/h-BN(0001) system are discussed. It is shown that 340 meV energy gap appears in 6(8)-ZGNR/h-BN(0001) systems. The contribution of the graphene nanoribbon edge and substrate in opening this energy gap is differentiated. Local magnetic moments on the carbon atoms in graphene nanoribbons in the suspended state and on the substrate with ferro- and antiferromagnetic ordering are estimated. It is shown that the local magnetic moments on the carbon atoms in zigzag graphene nanoribbons 8-ZGNRs with ferro- and antiferromagnetic ordering give almost identical values. The edge carbon atoms possess the largest local magnetic moments (0,28) relative to other carbon atoms.

Keywords: band structure, hexagonal nitride boron, zigzag graphene nanoribbon, magnetic moments, electronic properties.

* The research is done on theme no. 2.16.13 of DSTU thematic research plan.