

18,12

О декорировании зигзагообразной кромки эпитаксиального графена

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 18 июня 2018 г.

В окончательной редакции 27 июня 2018 г.)

Предложены два подхода к решению задачи о связи адсорбированных частиц с атомами зигзагообразной кромки графена, сформированного на металлической подложке. Первый подход базируется на схеме Калкстейна и Совена, позволяющей определить электронную структуру полубесконечного листа графена. В основе второго подхода лежит кластерная модель зигзагообразной кромки. Получены аналитические выражения для локальных плотностей состояний системы и чисел заполнения адатома углерода и адчастицы. Подробно рассмотрен случай изолированной адчастицы и предложен способ учета диполь-дипольного взаимодействия адчастиц, выстраивающихся вдоль кромки.

DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46912.171

1. Введение

Нарастающий интерес к декорированию островков, или чешуек (flakes) графена, т.е. присоединению к их краям чужеродных частиц, вызван желанием управлять ростом, структурой и электронными характеристиками этих объектов [1–3], являющихся, по сути, квантовыми точками. Рассматриваются как графеновые наноленты [1,2], так и квадратные островки [3]. Следует подчеркнуть, что начало исследований краевых состояний углеродных структур положили работы, относящиеся к кромкам графита (см. [4,5] и приведенные там ссылки). Отметим, что сходные задачи возникают и при изучении контактов латеральных графеноподобных структур, в частности, графена с двумерным гексагональным нитридом бора (h-BN) [6–10]. Во всех цитированных работах отмечается, что особый интерес представляют зигзагообразные края, электронный спектр которых характеризуется плоской зоной и пиком плотности состояний в точке Дирака, что свидетельствует, в частности, о возможности магнитного упорядочения (см. ссылки в [2]).

Ясно, однако, что для реальной приборной графеновой структуры необходима подложка, наличие которой в [1–3] полностью игнорируется. В настоящей работе мы рассмотрим эпитаксиальный графен (эпиграфен) и взаимодействующую с его зигзагообразной кромкой адсорбированную частицу (адчастицу). При этом для описания эпиграфена будет применяться адсорбционная модель [11,12], а для определения электронной структуры его зигзагообразной кромки будут использованы максимально простые способы (метод Калкстейна–Совена и кластерная модель). Отметим, что с точки зрения теории, проблема декорирования островка эпиграфена сводится к задаче о связи чужеродной частицы не только с его граничными атомами, но и с подлож-

кой. В качестве подложки рассматривается металл на том, в первую очередь, основании, что существующие в настоящее время латеральные гетероструктуры графен–h-BN сформированы только на Cu(111) [7–9]. Не следует забывать и о металлических контактах к графену (например, Cu/Au, Ni/Au и т.д.), являющихся элементом любого прибора. И, наконец, с теоретической точки зрения, рассмотреть влияние металлической подложки на электронные состояния адсорбированного монослоя гораздо проще, чем для полупроводниковой подложки.

2. Метод Калкстейна–Совена

Закон дисперсии для бесконечного листа свободно-го графена (рис. 1) в низкоэнергетическом приближении [11–13] можно представить в виде

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \varepsilon \pm \xi(\mathbf{k}). \quad (1)$$

Здесь ε — энергия точки Дирака, в дальнейшем принимаемая за начало отсчета энергии; $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ — волновой вектор, отсчитываемый от волнового вектора точки Дирака $\mathbf{K} = (2\pi/3a\sqrt{3}, 2\pi/3q)$ зоны Бриллюэна,¹ a — расстояние между ближайшими соседями (б.с.); $\xi = \sqrt{\xi_x^2 + \xi_y^2}$, $\xi_{x(y)} = (3ta/2)k_{x(y)}$, t — интеграл перехода между б.с.; верхний знак в (1) отвечает зоне проводимости графена, нижний — валентной зоне. Функцию Грина бесконечного листа эпиграфена $\bar{G}(\omega, \xi) = (\omega \mp \xi + i\Gamma)^{-1}$, где ω — энергия, Γ — полуширина квазиуровня адатома углерода [11,12], предста-

¹ Отметим: здесь оси x и y , изображенные на рис. 1, соответствуют осям u и x рис. 2 работы [13]; то же относится и к компонентам волнового вектора k_x и k_y .

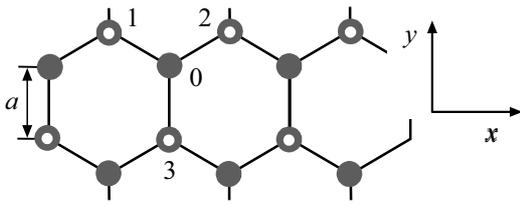


Рис. 1. Структура графена. Обозначенные по-разному атомы типа 0 и атомы типа 1 относятся к различным подрешеткам.

вим в виде $\bar{G}(\omega, \xi) = \text{Re } \bar{G}(\omega, \xi) + i \text{Im } \bar{G}(\omega, \xi)$, где

$$\text{Re } \bar{G}(\omega, \xi) = \text{sgn}(\omega) \frac{\omega - \xi}{(\omega - \xi)^2 + \Gamma^2} + \text{sgn}(-\omega) \frac{\omega + \xi}{(\omega + \xi)^2 + \Gamma^2}, \quad (2)$$

$$\text{Im } \bar{G}(\omega, \xi) = -\Gamma \left(\frac{\text{sgn}(\omega)}{(\omega - \xi)^2 + \Gamma^2} + \frac{\text{sgn}(-\omega)}{(\omega + \xi)^2 + \Gamma^2} \right). \quad (3)$$

Для образования зигзагообразной кромки разрежем структуру, изображенную на рис. 1, вдоль оси x , проходящей через центры связей типа 0-3. Для математического описания этой процедуры воспользуемся методом Калкстейна и Совена [14,15]. Будем считать, что полубесконечной структуре отвечает гамильтониан $H = \bar{H} + T$, где \bar{H} — гамильтониан бесконечного листа графена, T — возмущение, описывающее разрыв π -связей адатомов углерода вдоль линии разреза. При этом отличными от нуля являются только матричные элементы $T(-1, 0)$ и $T(0, -1)$, описывающие связь верхней полубесконечной структуры (с номерами атомных рядов $m \geq 0$) с нижней полубесконечной структурой ($m \leq -1$) и равные по модулю t . Исходя из уравнения Дайсона $G = \bar{G} + \bar{G}TG$, получим для функции Грина G адатома углерода, принадлежащего верхней кромке ($m = 0$), следующее выражение [14,15]:

$$G(\omega, \xi_y) = \frac{G_0(\omega, \xi_y)}{1 - iG_1(\omega, \xi_y)}, \quad (4)$$

где

$$G_m(\omega, \xi_y) = N_x^1 \sum_{k_x} \exp(ik_x a/2) \bar{G}(\omega, \xi),$$

индекс 0 (1) относится к адатомам углерода типа 0 (адатомам 1 и 2) (рис. 1). Оставаясь в рамках низкоэнергетического приближения [11], т.е. сохраняя только линейные по ξ члены, имеем $G_1(\omega, \xi_y) \approx G_0(\omega, \xi_y)$. Полагая $G_0(\omega, \xi_y) = J_1(\omega, \xi_y) + iJ_2(\omega, \xi_y)$, получим

$$\begin{aligned} \text{Re } G(\omega, \xi_y) &= \frac{J_1 - t(J_1^2 + J_2^2)}{(1 - tJ_1)^2 + t^2J_2^2}, \\ \text{Im } G(\omega, \xi_y) &= \frac{J_2}{(1 - tJ_1)^2 + t^2J_2^2}, \end{aligned} \quad (5)$$

где функции $J_1(\omega, \xi_y)$ и $J_2(\omega, \xi_y)$ приведены в Приложении, п. 1.

Перейдем теперь непосредственно к рассмотрению декорирования кромки эпитаксиального графена, что сводится к задаче о связи чужеродных адчастиц с этой кромкой. Согласно теории адсорбции [11], функция Грина одиночной (изолированной) адчастицы $G_a(\omega)$ определяется выражением

$$G_a^{-1}(\omega) = \omega - \varepsilon_a - \Lambda_a(\omega) + i\Delta_a(\omega). \quad (6)$$

Здесь ε_a — энергия работающего на адсорбцию уровня адчастицы, изначально (до адсорбции) заполненного одним электроном, $\Lambda_a(\omega)$ и $\Delta_a(\omega)$ — функции сдвига и уширения квазиуровня адчастицы, которые в рассматриваемой задаче равны соответственно $V^2 \text{Re } G(\omega)$ и $-V^2 \text{Im } G(\omega)$, где V — матричный элемент взаимодействия адчастицы с кромкой эпитаксиального графена,

$$G(\omega) = 2(\xi_y^*)^{-1} \int_{-\xi_y^*}^{\xi_y^*} G(\omega, \xi_y) d\xi_y,$$

где ξ_y^* — энергия обрезания по ξ_y . К сожалению, такое интегрирование может быть выполнено только численно даже после достаточно радикальных упрощений, сделанных в п.1 Приложения. Поэтому, исходя из низкоэнергетического приближения, справедливого лишь для малых энергий в окрестности точки Дирака, и воспользовавшись часто применяемым в теории адсорбции упрощением [11], заменим функции $\Lambda_a(\omega)$ и $\Delta_a(\omega)$ значениями $\Lambda_a(0) = 0$ и $\Delta_a(0) \equiv \Delta_{0a} = V^2/\Gamma$, так что $G_a^{-1}(\omega) \approx \omega - \varepsilon_a + i\Delta_{0a}$. Такой функции Грина отвечает плотность состояний на адчастице (на одну проекцию спина) вида

$$\rho_a(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta_{0a}}{(\omega - \varepsilon_a)^2 + \Delta_{0a}^2}. \quad (7)$$

Если экстраполировать плотность состояний (7) на всю энергетическую ось, то для числа заполнения квазиуровня адчастицы n_a получим следующую оценку:

$$n_a = \frac{2}{\pi} \text{arccctg} \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_F}{\Delta_{0a}}, \quad (8)$$

где ε_F — энергия Ферми системы. Отсюда приходим к известному результату теории адсорбции [11]: если $\varepsilon_a > \varepsilon_F$, то заряд адчастицы $Z_a = 1 - n_a > 0$, в результате чего локальная работа выхода системы в области расположения адчастицы понижается; при $\varepsilon_a < \varepsilon_F$ имеем $Z_a < 0$ и соответствующее увеличение работы выхода системы. С качественной точки зрения те же результаты имеют место и при учете взаимодействия между адчастицами при их конечной концентрации [11], что в нашем случае соответствует цепочке, образованной адчастицами, выстроившимися вдоль кромки графена (см. п.4).

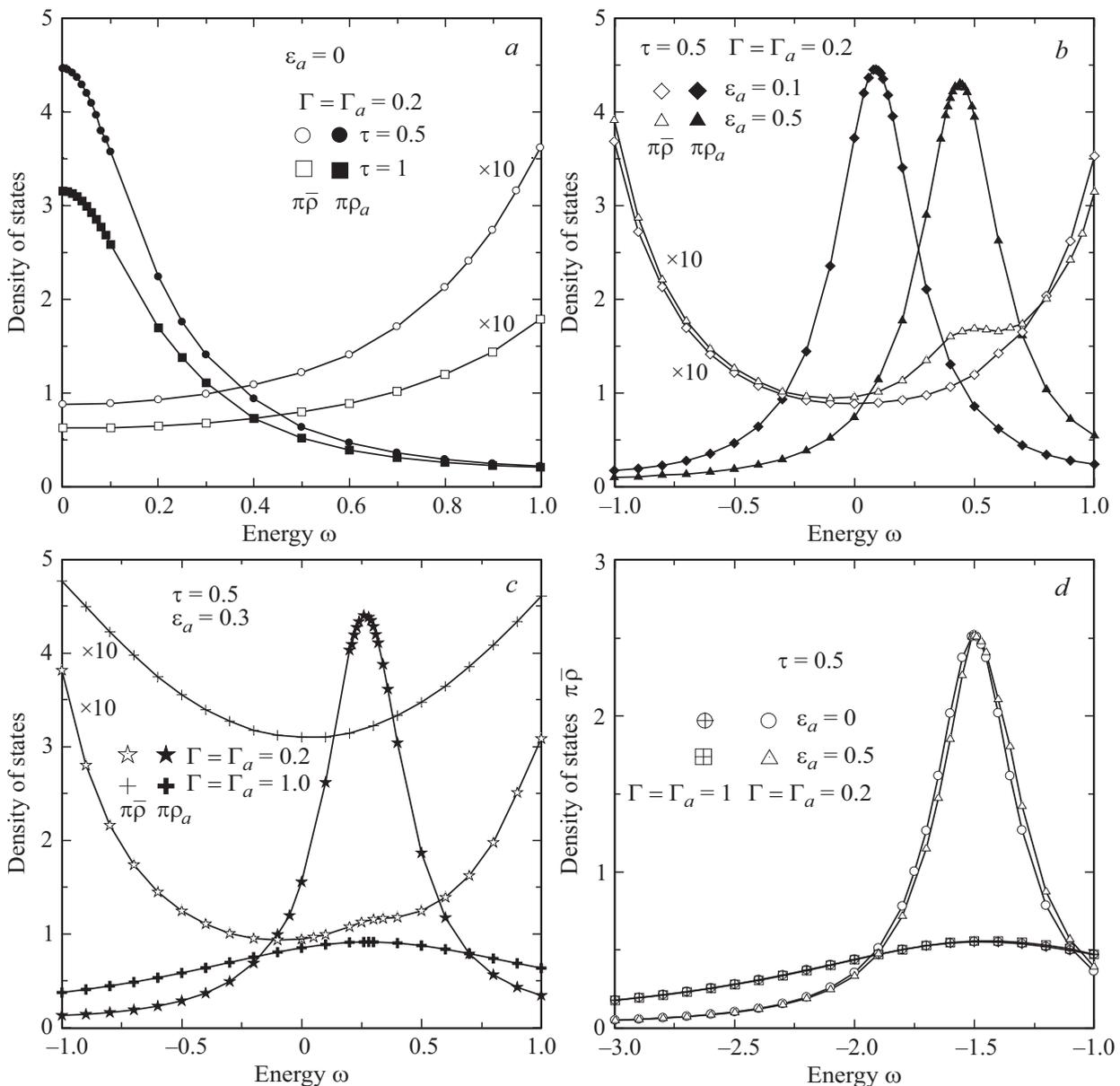


Рис. 2. Плотности состояний на адчастице $\rho_a(\omega)$ и связанном с ней адатоме графена $\bar{\rho}(\omega)$ (темные и светлые символы соответственно) для различных значений параметров задачи ε_a , $\tau = \tilde{t}/t$, $\Gamma = \Gamma_a$. Все энергетические величины измеряются в ед. t , плотности состояний — в ед. t^{-1} . На рис. 2, *a* изображены только правые половины функций $\rho_a(\omega)$ и $\bar{\rho}(\omega)$, симметричных относительно $\omega = 0$. График функции $\bar{\rho}(\omega)$ увеличен на рисунках *a, b, c* в 10 раз.

3. Кластерная модель

Рассмотрим моделирующий зигзагообразную кромку эпиграфена кластер-тример, состоящий из адатомов 0, 1 и 2 (рис. 1). Как показано в работе [16] (см. вторую из формул (8)), функция Грина для адатома 0 углерода имеет вид

$$G(\omega) = g(\omega)(1 - 2g^2(\omega)t^2)^{-1}, \quad (9)$$

где для металлической подложки функция Грина изолированного (одиночного) адатома углерода есть $g^{-1} = \omega + i\Gamma$ (как и в предыдущем разделе, ноль энер-

гии совмещен с точкой Дирака). Легко показать, что функцию Грина (9) можно представить как

$$G(\omega) = (g(\omega)/2) \left((1 - g(\omega)t\sqrt{2})^{-1} + (1 + g(\omega)t\sqrt{2}) \right),$$

так что соответствующая плотность состояний $\rho(\omega) = -\pi^{-1} \text{Im} G(\omega)$ равна

$$\rho(\omega) = \frac{\Gamma}{2\pi} \left(\frac{1}{(\omega + t\sqrt{2})^2 + \Gamma^2} + \frac{1}{(\omega - t\sqrt{2})^2 + \Gamma^2} \right), \quad (10)$$

т.е. представляет собой полусумму двух лоренцевых контуров, centered при энергиях $\omega_{\pm} = \pm t\sqrt{2}$.

Выражение (10), полученное для адсорбированного тримера, с качественной точки зрения вполне адекватно плотности состояний эпиграфена на металле [11,17]. При этом первое и второе слагаемые в скобках отвечают соответственно плотностям состояний валентной зоны и зоны проводимости свободного графена, размытым по энергии вследствие взаимодействия с металлом.

Предположим далее, что адчастица расположена в узле 3 (рис. 1). Включая между „нулевым“ адатомом углерода и декорирующей адчастицей взаимодействие \tilde{t} и воспользовавшись уравнением Дайсона, получим для адчастицы функцию Грина

$$G_a(\omega) = g_a(\omega)(1 - g_a(\omega)G(\omega)\tilde{t}^2)^{-1}, \quad (11)$$

где в случае металлической подложки $g_a^{-1} = \omega - \varepsilon_a + i\Gamma_a$ и Γ_a — полуширина квазиуровня адчастицы. Общее выражение для плотности состояний на адчастице $\rho_a(\omega) = -\pi^{-1} \text{Im} G_a(\omega)$ приведено в Приложении, п.2, а на рис. 2 представлены зависимости функции $\rho_a(\omega)$ от параметров модели. Отметим, что на рис. 2 отображены только случаи, когда $\varepsilon_a > 0$. Можно показать, что функция $\rho_a(\omega)$ инвариантна относительно замены ε_a на $-\varepsilon_a$ и ω на $-\omega$.

На рис. 2, *a, b* и *c* отображены некоторые зависимости плотности состояний $\rho_a(\omega)$ от параметров задачи. Так, например, при $\varepsilon_a = 0$ (рис. 2, *a*) имеем $\pi\rho_a(0) = w^2/(\Gamma_a w^2 + \Gamma\tilde{t}^2)$, где $w^2 = 2\tilde{t}^2 + \Gamma^2$ (см. (П5)), откуда следует, что с ростом $\tau = \tilde{t}/t$ плотность состояний $\rho_a(\omega)$ понижается. Далее, рис. 2, *a, b, c* показывают, что максимальное значение $\rho_a(\omega)$ отвечает энергиям $\omega \sim \varepsilon_a$, причем с ростом Γ и Γ_a высота пика уменьшается. При этом, согласно расчетам, можно положить $[a] \approx 0$ (см. (П4)), так что получим

$$\pi\rho_a(\varepsilon_a) \sim (\varepsilon_a^2 - w^2) / [(\varepsilon_a^2 - w^2)\Gamma_a - \Gamma\tilde{t}^2]. \quad (12)$$

Отсюда следует, во-первых, что максимум плотности состояний сравнительно слабо зависит от величины ε_a (рис. 2, *a, b, c*) и, во-вторых, что с ростом Γ и Γ_a этот максимум понижается (рис. 2, *c*).

Для оценок числа заполнения адчастицы положим

$$\rho_a(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_a}{(\omega - \varepsilon_a)^2 + \gamma_a^2}, \quad (13)$$

где $\gamma_a = (\pi\rho_a(\varepsilon_a))^{-1}$ и $\rho_a(\varepsilon_a)$ дается формулой (12). Число заполнения квазиуровня адчастицы n_a есть

$$n_a = \frac{2}{\pi} \text{arcctg} \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_F}{\gamma_a}. \quad (14)$$

Заряд адчастицы, содержащей изначально (до адсорбции) один электрон, равен $Z_a = 1 - n_a$. При замене $(\varepsilon_a - \varepsilon_F)$ на $-(\varepsilon_a - \varepsilon_F)$ знак Z_a меняется. Если $Z_a > 0$, частица является донором, если $Z_a < 0$ — акцептором, $|Z_a|$ определяет переход заряда [11]. При $\Gamma^2, \Gamma_a^2, \varepsilon_a^2 \ll t^2$, \tilde{t}^2 получим $\gamma_a \approx \Gamma(1 + \tau^2)$. На рис. 3, *a* представлены

зависимости $n_a(\tau^2)$. С увеличением константы связи τ плотность состояний $\rho_a(\omega)$ расплывается, в результате чего n_a увеличивается, а Z_a уменьшается. Отметим, что значения n_a и Z_a при $\tau = 0$ относятся к частице, адсорбированной на металле.

Рассмотрим теперь влияние адчастицы на электронное состояние адатома углерода, принадлежащего кромке эпиграфена, которому отвечает функция Грина

$$\bar{G}(\omega) = G(\omega)(1 - g_a(\omega)G(\omega)\tilde{t}^2)^{-1}. \quad (15)$$

Соответствующая (15) плотность состояний $\bar{\rho}(\omega) = -\pi^{-1} \text{Im} \bar{G}(\omega)$ может быть сведена к выражению (П7) (Приложение, п.2). Графики $\bar{\rho}(\omega)$ представлены на рис. 2. Основные особенности зависимости $\bar{\rho}(\omega)$ состоят в следующем. Во-первых, имеется ненулевой и сдвинутый относительно точки Дирака $\omega = 0$ минимум (рис. 2, *a, b, c*),² величина которого возрастает с увеличением Γ и Γ_a . Так, например, при $\omega = \varepsilon_a = 0$ и $\Gamma = \Gamma_a$ имеем $\pi\bar{\rho}(0) = \Gamma/(w^2 + \tilde{t}^2)$, так что с ростом \tilde{t} плотность состояний убывает (рис. 2, *a*). Во-вторых, при $\varepsilon_a \neq 0$ в области $\omega \sim \varepsilon_a$ наблюдается плато (рис. 2, *b, c*),³ которое можно представить как результат наложения плотностей состояний эпиграфена (10) и изолированной адчастицы $\rho_a^0(\omega) = (\Gamma_a/\pi)[(\omega - \varepsilon_a)^2 + \Gamma_a^2]^{-1}$ [11]. В третьих, положение боковых пиков для рассмотренных нами значений параметров почти не зависит от энергии ε_a , а их высота уменьшается с ростом $\Gamma = \Gamma_a$ (рис.2, *d*). Напомним, что понижение боковых пиков с ростом Γ характерно для идеального (без дефектов и адсорбатов) бесконечного листа графена [11,17]. Энергии центров правого и левого боковых максимумов $\bar{\rho}(\omega)$ есть $\bar{\omega}_{\pm} \approx \pm\sqrt{2\tau^2 + \tilde{t}^2}$, так что при $\tau = 0.5$ имеем $\bar{\omega}_{\pm} \approx \pm 1.5\tilde{t}$ (рис. 2, *d*), что хорошо коррелирует с энергиями $\omega_{\pm} = \pm\sqrt{2}t$ этих максимумов в отсутствие адчастицы (см. формулу (10)).

Для оценки числа заполнения адатома кромки эпиграфена, связанного с адчастицей, удобно представить плотность состояний $\bar{\rho}(\omega)$ в виде (П8). Тогда, как показано в п.2 Приложения, для случаев $\Gamma = \Gamma_a$ и $|\varepsilon_a| = 0-0.5$ имеем

$$\bar{n} = \frac{1}{\pi} \left(\text{arcctg} \frac{\bar{\omega}_+ - \varepsilon_F}{\Gamma} + \text{arcctg} \frac{\bar{\omega}_- - \varepsilon_F}{\Gamma} \right), \quad (16)$$

где $\bar{\omega}_{\pm} = \pm\sqrt{2\tau^2 + \tilde{t}^2}$. Легко видеть, что при $\varepsilon_F = 0$ получаем $\bar{n}(\tau^2) \equiv 1$. Зависимости $\bar{n}(\tau^2)$ для трех значений $\varepsilon_F > 0$ представлены на рис. 3, *b*. При этом $\bar{n} > 1$, так что адатом графена приобретает отрицательный заряд $\bar{Z} = 1 - \bar{n}$. С ростом τ заряд адатома графена понижается. При замене ε_F на $-\varepsilon_F$ знак \bar{Z} меняется.

² Отметим, что конечное значение функции $\bar{\rho}(0)$ является стандартной характеристикой эпиграфена на металлической подложке [11,16,17].

³ В масштабе, использованном на рис. 2, *a*, а также рис. 2, *b* при $\varepsilon_a = 0, 1$, плато не проявляется.

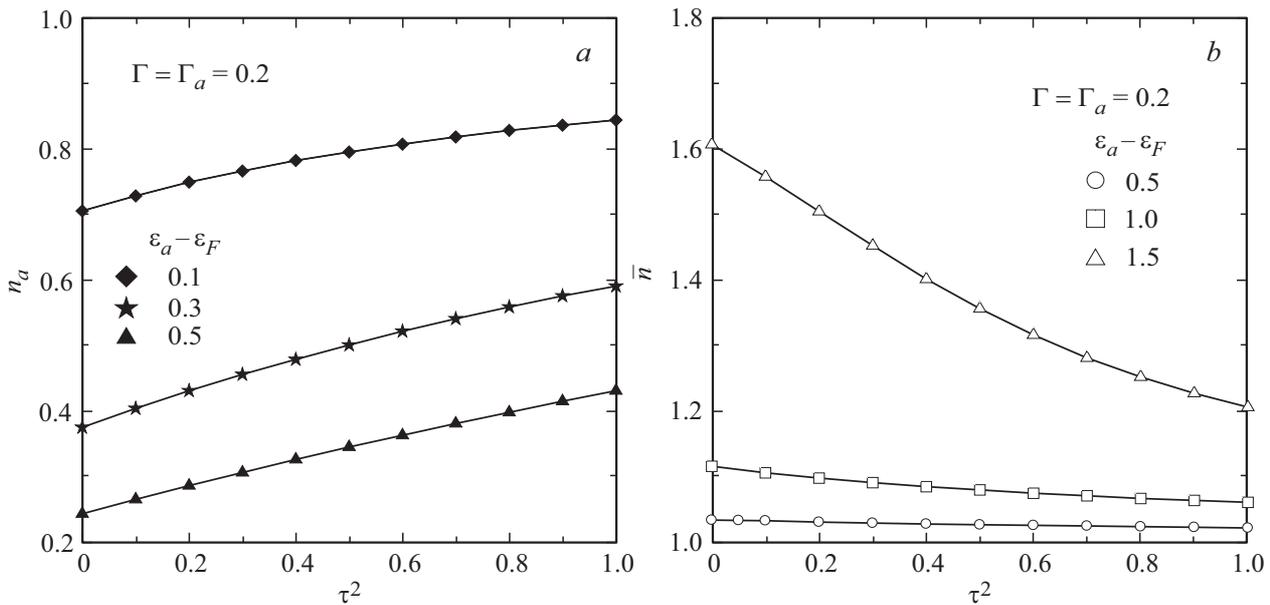


Рис. 3. Зависимости чисел заполнения адчастицы n_a и связанного с ней адатома графена \bar{n} (темные и светлые символы соответственно) от квадрата безразмерной константы связи τ^2 .

4. Обсуждение результатов и заключение

До сих пор мы рассматривали изолированную деко-рирующую частицу. Если, однако, вдоль кромки эпитрафена выстраивается цепочка взаимодействующих друг с другом адчастиц, их заряд, естественно, изменяется [11]. Если каждый адатом зигзагообразной кромки связан с адчастицей, то будем говорить о степени покрытия $\Theta = 1$. При этом расстояние между ближайшими адчастицами равно $c_0 = a\sqrt{3}$ (рис. 1). Если же только каждый второй адатом кромки взаимодействует с адчастицей, то $\Theta = 1/2$ и т.д. Считаем, таким образом, что адчастицы образуют эквидистантную цепочку с расстоянием между б.с., равным $c = c_0/\Theta$. Если адчастицы заряжены, то, учитывая их заряды изображения в металлической подложке, следует говорить о цепочке параллельных диполей. Считая диполи точечными, можно показать, что диполь-дипольное отталкивание между ними приводит к смещению квазиуровня ε_a в положение

$$\varepsilon'_a = \varepsilon_a - \xi_{\text{dip}}\Theta^3 Z_a(\Theta), \tag{17}$$

где константа диполь-дипольного отталкивания $\xi_{\text{dip}} = 2e^2 l^2 A' / c_0^3$, $Z_a(\Theta)$ — зависящее от степени покрытия значение заряда адчастицы, e — величина заряда электрона, $2l$ — плечо диполя,

$$A' = 2 \sum_{n=1}^{\infty} n^{-3} = \zeta(3) = 2.40$$

и $\zeta(\dots)$ — дзета-функция Римана. Заменяя в выражениях (8) и (14) ε_a на ε'_a , приходим к самосогласованному

уравнению

$$Z_a(\Theta) = \frac{2}{\pi} \arctg \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_F - \xi_{\text{dip}}\Theta^3 Z_a(\Theta)}{\Gamma_a}, \tag{18}$$

где Γ_a есть Δ_{0a} и γ_a в случаях выражений (8) и (14) соответственно. Отметим, что уравнение (18) является одномерным аналогом результата теории диполь-дипольного взаимодействия для двумерной решетки адатомов, где вместо Θ^3 в (18) входит $\Theta^{3/2}$ и $A' \sim 10$ [18] (см. также [11,19]).

Зависимости $Z_a(\Theta)$, представленные на рис. 4, а, типичны для адсорбционных систем и демонстрируют деполаризацию (уменьшение величины заряда адчастицы) с ростом степени покрытия [11,19,20]. Отметим три характерных участка этой зависимости: 1) малые покрытия ($\Theta \leq 0.1-0.2$), заряд $Z_a(\Theta) \sim Z_a(0)$ и меняется слабо; 2) промежуточные покрытия ($0.2 < \Theta \leq 1$), заряд быстро спадает с ростом Θ ; 3) высокие покрытия ($0.5 < \Theta \leq 1$), спад заряда замедляется. С увеличением $\varepsilon_a - \varepsilon_F$ и уменьшением Γ_a зависимость $Z_a(\Theta)$ обостряется.

Перейдем теперь к обсуждению изменения работы выхода в области зигзагообразного контакта $\Delta\phi$, вызванного адсорбцией частиц. Здесь непосредственная экстраполяция результатов работы [18] на рассматриваемую нами структуру затруднена в силу ее неоднородности.⁴ Тем не менее, можно утверждать, что $\Delta\phi \propto -Z_a(\Theta)\Theta$.

⁴ Вопрос о неоднородной, „пятнистой“ поверхности поднимался, однако, еще в героический период эмиссионной электроники [21,22]. Под „пятном“ понимается неоднородность типа островка адатомов или выхода „неправильной“ грани на поверхность монокристалла. Возникает также вопрос о минимальной величине островка, „замечаемого“ эмитируемыми электронами [23].

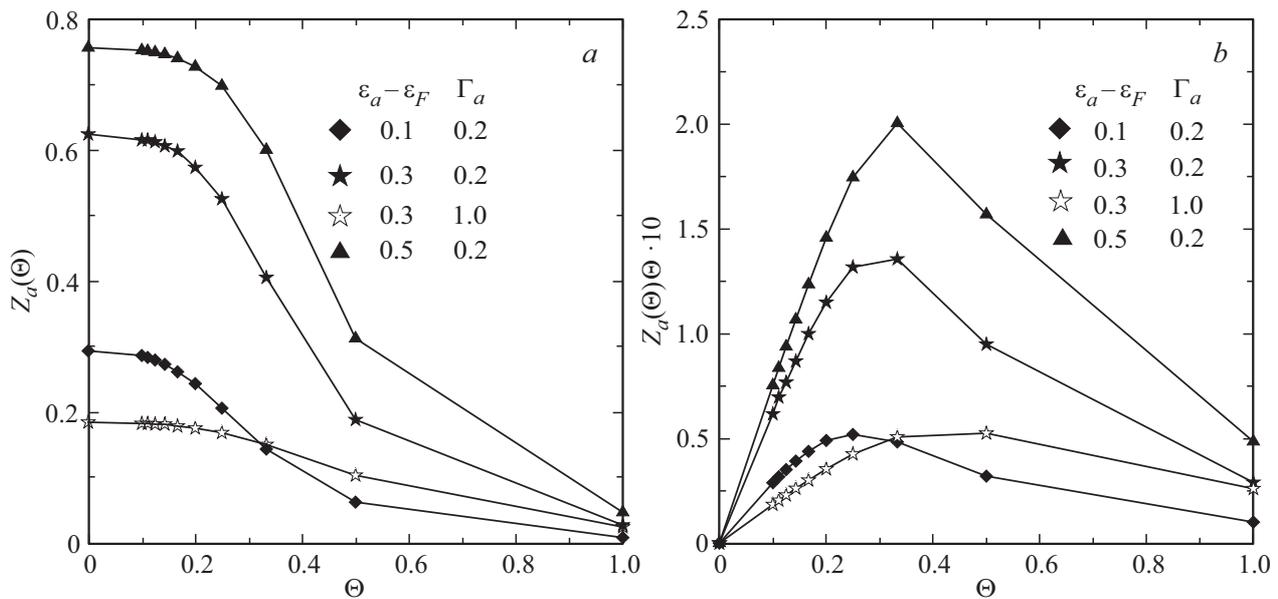


Рис. 4. Зависимости заряда адчастицы Z_a (a) и характеризующего изменение работы выхода произведения $Z_c(\Theta)\Theta$ (b) от степени покрытия графеновой кромки адчастицами Θ при $l = c_0 = a\sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA}$ и $\xi_{\text{dip}} = 10$ (в ед. t). Линии на рисунках носят вспомогательный характер, физический смысл имеют точки, отмеченные символами. Эти точки отвечают эквидистантной цепочке адчастиц с расстоянием между ближайшими соседями $c = Nc_0$, где $N = \infty, 10, 9, \dots, 2, 1$, или степеням покрытия $\Theta = 0, 1/10, 1/9, \dots, 1/2, 1$.

Зависимости $Z_a(\Theta)\Theta$, представленные на рис. 4, b, качественно совпадают с экспериментально наблюдаемыми зависимостями $\Delta\phi(\Theta)$ [24]. С ростом $\epsilon_a - \epsilon_F$ функция $\Delta\phi(\Theta)$ обостряется, а ее максимум сдвигается в сторону больших покрытий. Увеличение Γ_a сглаживает зависимость $\Delta\phi(\Theta)$. Отметим, что приведенные оценки относятся к работе выхода электрона из металлической подложки в полосу, окружающей цепочку взаимодействующих с кромкой адчастиц.

В работе [1] теоретически исследовалась функционализация свободной графеновой наноленты за счет присоединения к одной из ее зигзагообразных кромок ряда органических групп (кетона, гидроксила, карбоксила, карбонила), а к другой — водорода. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности. При этом в непосредственную связь с атомом кромки графена вступали атомы O (кетон и гидроксил) и C (карбонил и карбоксил). Аналогичным образом в [2] в качестве декорирующих частиц рассматривался водород. К сожалению, подложка в [1,2] не учитывалась, так что сравнение с нашими результатами не представляется возможным. Следует добавить, что расчеты [1,2] дают информацию о работе выхода электрона из глубины наноленты через двойной электрический слой, возникающий на ее кромках вследствие декорирования.

Поясним теперь, на каком основании мы в расчетах принимали, для простоты, что $\Gamma = \Gamma_a$. В задаче об адсорбции Андерсона–Ньюнса [11,19,24] полуширина квазиуровня адатома $\Gamma = \pi V_{cs}^2 \rho_{\text{sub}}$, где V_{cs} — матричный элемент взаимодействия атом углерода — подложка, ρ_{sub} — плотность состояний подложки, в простейшем

случае аппроксимируемая для металла константой. Будем оценивать V_{cs} двухцентровым интегралом, отвечающим связи атома подложки с атомом углерода. Если воспользоваться методом связывающих орбиталей Харрисона [25], то $V_{cs} = \eta_{cs}(\hbar^2/m_e d^2)$, где \hbar — приведенная постоянная Планка, m_e — масса электрона, d_{cs} — расстояние между центрами атомов углерода и подложки, принимаемое равным сумме атомных радиусов, и η_{cs} — численный множитель, определяемый характером связи (σ или π) и орбиталями, в этой связи участвующими. Аналогично, для адчастицы имеем $\Gamma_a = \pi V_{as}^2 \rho_{\text{sub}}$. Полагая $d_{cs} = d_{as}$ и пренебрегая различием η_{cs} и η_{as} (см. сноску 4), получаем $\Gamma = \Gamma_a$.

Итак, в настоящей работе мы использовали два подхода к задаче о декорировании. Первый подход основан на схеме Калкстейна–Совена в приближении сильной связи. Это схема последовательна и логична, но, к сожалению, не позволяет простым образом получить аналитические выражения для перехода заряда между адчастицами и зигзагообразной кромкой эпитаксиального графена. Второй подход состоит в использовании простого кластера-тримера, моделирующего фрагмент зигзагообразной кромки. Такая модель позволяет получить простые аналитические оценки. Интересно отметить, что та же ситуация имеет место для гетероконтакта латеральных структур [10].

Здесь мы ограничились рассмотрением только металлической подложки. В принципе, не намного сложнее рассмотреть и полупроводниковую подложку (см. [26,27]). При этом, однако, возникает большое число возможных вариантов результирующей плотности состо-

яний системы. Так как в настоящее время какие либо латеральные гетероструктуры на таких подложках не сформированы, постановка подобной задача, по нашему мнению, преждевременна.

Приложение

1. Интегрируя выражения (2) и (3) в виде $2(\xi_x^*)^{-1} \int_{-\xi_x^*}^{\xi_x^*} (\dots) d\xi_x$, где ξ_x^* — энергия обрезания по ξ_x [11], получим

$$J_1(\omega, \xi_y) \approx \frac{1}{(\omega^2 + \Gamma^2)} \left(\omega + \frac{\text{sgn}(\omega)}{2} \frac{\omega^2 - \Gamma^2}{\omega^2 + \Gamma^2} A(\xi_y) \right), \quad (\text{П1})$$

$$J_2(\omega, \xi_y) \approx -\frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} \left(1 + \frac{|\omega|}{(\omega^2 + \Gamma^2)} A(\xi_y) \right), \quad (\text{П2})$$

$$A(\xi_y) = \sqrt{(\xi_x^*)^2 + \xi_y^2} + \frac{\xi_y^2}{\xi_x^*} \ln \frac{\xi_x^* + \sqrt{(\xi_x^*)^2 + \xi_y^2}}{\xi_y}. \quad (\text{П3})$$

Отсюда следует, что плотность состояний $\rho(\omega, \xi_y) = -\pi^{-1} J_2(\omega, \xi_y)$ имеет максимум, равный $(\pi\Gamma)^{-1}$ при $\omega = 0$, т.е. в точке Дирака. В этой же точке функция $J_2(\omega, \xi_y)$ испытывает скачок от $+(A(\xi_y)/\Gamma)$ до $-(A(\xi_y)/\Gamma)$, что является следствием приближенного интегрирования.

Для порядковой оценки выражений (П1) и (П2) положим в (П3) $\xi_y = \xi_y^* = \xi^*/\sqrt{2}$, где $\xi^* = \sqrt{(\xi_x^*)^2 + (\xi_y^*)^2}$. Отсюда получаем $A(\xi_y^*) \sim 1$. Тогда (П1) и (П2) переходят в оценочные выражения для $J_1(\omega)$ и $J_2(\omega)$.

2. Плотность состояний на адчастице $\rho_a(\omega) = -\pi^{-1} \text{Im} G_a(\omega)$ дается выражением

$$\rho_a(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{[b][c] - [a][d]}{[a]^2 + [b]^2}, \quad (\text{П4})$$

где

$$\begin{aligned} [a] &= (\omega^2 - w^2)(\omega - \varepsilon_a) - \omega \tilde{w}^2, \\ [b] &= (\omega^2 - w^2)\Gamma_a + 2\omega(\omega - \varepsilon_a)\Gamma - \Gamma \tilde{t}^2, \\ [c] &= \omega^2 - w^2, \quad [d] = 2\omega\Gamma, \end{aligned}$$

где $w^2 = 2t^2 + \Gamma^2$, $\tilde{w}^2 = 2\Gamma\Gamma_a + \tilde{t}^2$. В точке Дирака имеем

$$\rho_a(0) = \frac{1}{\pi} \frac{w^2(\Gamma_a w^2 + \Gamma \tilde{t}^2)}{\varepsilon_a^2 w^4 + (\Gamma_a w^2 + \Gamma \tilde{t}^2)^2}. \quad (\text{П5})$$

Знак энергии уровня адчастицы ε_a не влияет на величину $\rho_a(0)$, что объясняется симметричностью плотности состояний $\rho(\omega) = -\pi^{-1} \text{Im} G(\omega)$ относительно $\omega = 0$ (см. рис.1, *b* работы [16]). При выполнении условий $\Gamma_a \sim \Gamma \ll \tilde{t} \sim t$, $|\varepsilon_a|$ получаем $\rho_a(0) \sim \Gamma/\pi\varepsilon_a^2$. Отметим, что даже в простейшем случае $\Gamma_a = \Gamma = \tilde{t} = t$, $\varepsilon_a = 0$ выражение для $\rho_a(\omega)$ является достаточно громоздким:

$$\rho_a(\omega) = \frac{\Gamma}{\pi} \frac{\omega^4 + 5\omega^2\Gamma^2 + 12\Gamma^4}{\omega^2(\omega^2 - 6\Gamma^2)^2 + \Gamma^2(3\omega^2 - 4\Gamma^2)^2}. \quad (\text{П6})$$

Плотность состояний $\bar{\rho}(\omega) = -\pi^{-1} \text{Im} \bar{G}(\omega)$ на адатома графена, связанном с адчастицей (соответствующая функции Грина (15)), может быть представлена в виде

$$\bar{\rho}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{[b][c'] - [a][d']}{[a]^2 + [b]^2}, \quad (\text{П7})$$

где $[c'] = \omega(\omega - \varepsilon_a) - \Gamma\Gamma_a$ и $[d'] = (\omega - \varepsilon_a)\Gamma + \omega\Gamma_a$. При $\Gamma = \Gamma_a$ получим следующие функции $\bar{\rho}(\omega)$:

$$\bar{\rho}(0) = \frac{\Gamma}{\pi} \frac{\Gamma^2(w^2 + \tilde{t}^2) + \varepsilon_a^2 w^2}{\Gamma^2(w^2 + \tilde{t}^2)^2 + \varepsilon_a^2 w^4}, \quad (\text{П8})$$

$$\bar{\rho}(\varepsilon_a) = \frac{\Gamma}{\pi} \frac{\varepsilon_a^2 \tilde{w}^2 - \Gamma^2(\varepsilon_a^2 - w^2 - t^2)}{\varepsilon_a^2 \tilde{w}^4 + \Gamma^2(\varepsilon_a^2 - w^2 - t^2)^2}, \quad (\text{П9})$$

где $\tilde{w}^2 = (2\Gamma^2 + \tilde{t}^2)$. К значимым характеристикам относятся также высоты боковых максимумов $\bar{\rho}_{\pm} = \bar{\rho}(\omega_{\pm})$, отвечающих энергиям ω_{\pm} .

Для оценки числа заполнения адатома графена, взаимодействующего с адчастицей, удобно представить плотность состояний $\bar{\rho}(\omega)$ в виде, аналогичном выражению (10). Положим поэтому

$$\begin{aligned} \bar{\rho}^*(\omega) &= \frac{\Gamma^*}{2\pi} \left(\frac{1}{(\omega - \varepsilon^* + t^*)^2 + \Gamma^{*2}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{(\omega - \varepsilon^* - t^*)^2 + \Gamma^{*2}} \right), \end{aligned} \quad (\text{П10})$$

где Γ^* , t^* и ε^* — параметры. Легко показать, что центральный минимум функции (П10), имеющий место при $\omega = \varepsilon^*$, равен

$$\bar{\rho}^*(\varepsilon^*) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma^*}{t^{*2} + \Gamma^{*2}}. \quad (\text{П11})$$

Полагая $|\omega - \varepsilon^*| \ll t^*$, получим

$$\bar{\rho}^*(\omega) \approx \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma^*}{t^{*2} + \Gamma^{*2}} \left(1 + \frac{4t^{*2}(\omega - \varepsilon^*)^2}{(t^{*2} + \Gamma^{*2})^2} \right). \quad (\text{П12})$$

При $\varepsilon^* < 0$ имеем $\bar{\rho}^*(\omega < 0) > \bar{\rho}^*(\omega > 0)$, что соответствует результатам, представленным на рис. 2, *b* и *c*. В пределе $|\omega - \varepsilon^*| \gg t^*$, Γ^* , $|\varepsilon^*|$ получаем $\bar{\rho}^*(\omega) \sim \Gamma^*/\pi\omega^2$ (рис. 2, *d*).

В общем случае получить аналитические выражения для связи параметров Γ^* , t^* , ε^* с исходными параметрами задачи Γ , Γ_a , ε_a , t и \tilde{t} возможным не представляется. Рассмотрим поэтому квазисвободный эпиграфен и слабо связанную с подложкой адчастицу, полагая $\Gamma^2 = \Gamma_a^2 \ll t^2$. Как показали расчеты, представленные на рис. 2 для $\Gamma = \Gamma_a = 0.2$, при $\tilde{\omega}_{\pm} \approx \pm 1.5t$ максимумы плотности состояний $\pi\bar{\rho}(\omega_{\pm}) \approx ([c']/[b])_{\omega_{\pm}}$, так как $[a]_{\omega_{\pm}} \approx 0$. Действительно, после перехода к безразмерным единицам последнее условие есть

$$(\omega_{\pm}^2 - w^2)(\omega_{\pm} - \varepsilon_a) - \omega_{\pm}(2\Gamma^2 + \tau^2) \approx 0, \quad (\text{П13})$$

где $w^2 = 2 + \Gamma^2$. В нулевом приближении по Γ^2 для $\varepsilon_a = 0$ получаем $\tilde{\omega}_{\pm} \approx \pm\sqrt{2 + \tau^2}$, откуда при

$\tau = 0.5$ имеем $\bar{\omega}_{\pm} \approx \pm 1.5$. Для $\varepsilon a \neq 0$ получаем поправку порядка $(2 - \omega_{\pm}^2)\varepsilon a$, которая для использованного нами максимального значения $\varepsilon a = 0.5$ равна 0.125. Поэтому при выполнении неравенства $|\varepsilon a| \ll t$ в выражении (П10) положим $\varepsilon^* = 0$ и $t^* \approx \sqrt{2 + \tau^2}$. Так как $\pi\bar{\rho}(\bar{\omega}_{\pm}) \approx (2\Gamma^*)^{-1}$, имеем $\pi\bar{\rho}(\omega_{\pm}) \approx ([c']/[b])_{\omega_{\pm}} \approx 2.5$ (см. рис. 2, d), откуда $\Gamma^* \approx 0.2$. Тогда $\pi\bar{\rho}^*(0) \approx \Gamma^*/(2 + \tau^2) \sim 0.1$, что хорошо согласуется с $\bar{\rho}(0) \approx w^{-2} \sim 0.1$ и результатами, представленными на рис. 2, a, b, c.

Список литературы

- [1] R. Taira, A. Yamanaka, S. Okada. Appl. Phys. Express **9**, 115102 (2016).
- [2] M.R. Mananghaya, G.N. Santos, D. Yu, C. Stampfl. Sci. Rep. **7**, 15727 (2017).
- [3] Z.S. Sadeq, R.A. Muniz, J.E. Sipe. Phys. Rev. Mater. **2**, 014001 (2018).
- [4] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus. Phys. Rev. B **54**, 24, 17954 (1996).
- [5] Y. Miyamoto, K. Nakada, M. Fujita. Phys. Rev. B **59**, 9858 (1999).
- [6] S. Okada, M. Igami, K. Nakada, A. Oshiyama. Phys. Rev. B **62**, 9896 (2000).
- [7] M.P. Levendorf, C.-J. Kim, L. Brown, P.Y. Huang, R.W. Haver, D.A. Muller, J. Park. Nature **488**, 627 (2012).
- [8] Z. Liu, L. Ma, G. Shi, W. Zhou, Y. Gong, S. Lei, X. Yang, J. Zhang, J. Yu, K.P. Hackenberg, A. Babakhani, J.-C. Idrobo, R. Vajtai, J. Lou, P.M. Ajayan. Nature Nanotechnol. **8**, 119 (2013).
- [9] G.C. Loh, R. Pandey. J. Mater. Chem. C **3**, 5918 (2015).
- [10] С.Ю. Давыдов. Письма в ЖТФ **44**, 21, 55 (2018).
- [11] С.Ю. Давыдов. Теория адсорбции: метод модельных гамильтонианов. Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, СПб (2013). 235 с.; twirpx.com/file/1596114/.
- [12] С.Ю. Давыдов. ФТТ **59**, 1650 (2017).
- [13] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, R.S. Novoselov, A.K. Geim. Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [14] D. Kalkstein, P. Soven. Surf. Sci. **26**, 85 (1971).
- [15] С.Ю. Давыдов. ФТТ **60**, 1389 (2018).
- [16] С.Ю. Давыдов. ФТТ **54**, 2193 (2012).
- [17] С.Ю. Давыдов. ФТП **47**, 97 (2013).
- [18] J.P. Muscat, D.M. Newns. J. Phys. C **7**, 2630 (1974).
- [19] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. Элементарное введение в теорию наносистем. Лань, СПб (2014). Гл. 9.
- [20] О.М. Браун, В.К. Медведев. УФН **157**, 631 (1989).
- [21] Л.Н. Добрецов, М.В. Гомоюнова. Эмиссионная электроника. Наука, М. (1966).
- [22] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. Поверхностная ионизация. Наука, М. (1969).
- [23] С.Ю. Давыдов. ЖТФ **49**, 211 (1979).
- [24] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. ФТТ **49**, 1508 (2007).
- [25] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **27**, 3592 (1983).
- [26] С.Ю. Давыдов. ФТТ **58**, 779 (2016).
- [27] С.Ю. Давыдов. ФТТ **58**, 1182 (2016).

Редактор Е.Ю. Флегонтова