

01;07

Цепочечная модель зигзагообразного контакта латеральных графеноподобных гетероструктур

© С.Ю. Давыдов^{1,2}¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 марта 2018 г.

Предложена простая структурная модель зигзагообразного интерфейса, образованного при контакте двумерных графеноподобных соединений AB и CD (как свободных, так и сформированных на металле). Для системы графен–гексагональный нитрид бора получены аналитические выражения для электронного спектра, плотности состояний и чисел заполнения атомов на интерфейсе. Результаты расчетов плотностей состояний и чисел заполнения, выполненных в рамках двух альтернативных приближений, хорошо согласуются.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.21.46856.17305

Имеющиеся в настоящее время теоретические исследования латеральных графеноподобных структур (ЛГПС) [1–8] сводятся к численным расчетам, выполненным для системы графен (Gr) — гексагональный нитрид бора (h -BN). Эта система выбрана, в частности, в связи с тем, что постоянные решетки Gr и h -BN различаются менее чем на 2%, т.е. это различие можно игнорировать, что существенно упрощает задачу. Подобное упрощение может быть принято и для ряда бинарных структур, построенных, например, из таких соединений, как 1) AlN, BP и GaN; 2) SnC, InN и BSb; 3) AlAs и GaAs; 4) InAs, AlSb и SnGe, для которых значения расстояний a между ближайшими соседями приведены в [9].

В работе [10] была предложена кластерная модель зигзаго- и креслообразного интерфейсов двухкомпонентной ЛГПС. Здесь рас-

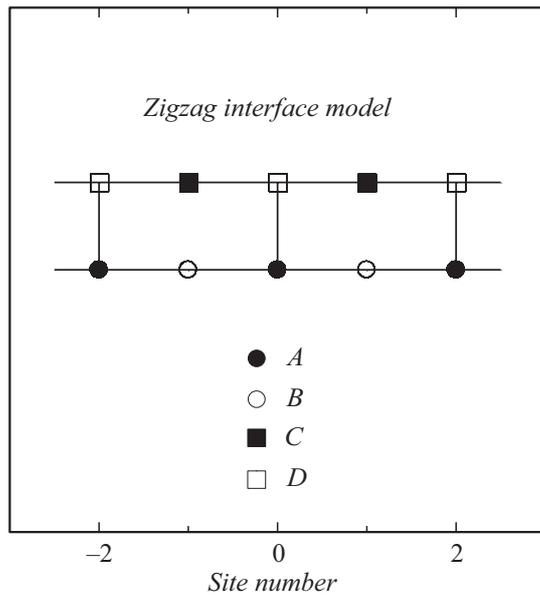


Рис. 1. Структурная модель зигзагообразного контакта графеноподобных структур AB и CD .

смотрим простую зонную модель ЛГПС, образованной при контакте двух бинарных структур типа $A_N B_{8-N}$, воспользовавшись упрощенными структурными моделями 2D-решетки и зигзагообразного интерфейса. Отметим, что в случае графена именно зигзагообразные кромки вызывают в настоящее время повышенный интерес [11,12].

Воспользовавшись решеткой типа „кирпичной стенки“, топологически эквивалентной гексагональной 2D-решетке [13,14], представим зигзагообразный контакт графеноподобных бинарных соединений AB и CD в виде двух связанных цепочек (рис. 1). В общем случае под атомами A и C будем понимать катионы с энергиями p -состояний ε_a и ε_c , под атомами B и D — анионы с энергиями p -состояний ε_b и ε_d .

Для нахождения функций Грина G , отвечающих атомам, образующим интерфейс (рис. 1), воспользуемся уравнением Дайсона, которое в

операторной форме имеет вид

$$G = g + gTG,$$

где g — функция Грина изолированного адатома, T — оператор перехода (перескока) электрона между ближайшими соседями [15]. Отсюда находим следующие соотношения:

$$\begin{aligned} G_{00}^{AA} &= g_{AA} + g_{AA}t(G_{10}^{BA} + G_{-10}^{BA}) + g_{AA}\tilde{t}G_{00}^{DA}, & G_{10}^{BA} &= g_{BB}t(G_{20}^{AA} + G_{00}^{AA}), \\ G_{-10}^{BA} &= g_{BB}t(G_{-20}^{AA} + G_{00}^{AA}), & G_{00}^{DA} &= g_{DD}\tilde{t}G_{00}^{AA} + g_{DD}t(G_{-10}^{CA} + G_{10}^{CA}), \\ & & (G_{-10}^{CA} + G_{10}^{CA}) &= 4g_{CC}tG_{00}^{DA} \cos^2 ka, \end{aligned}$$

где $t(\tilde{t})$ — энергия перескока внутри цепочек (между цепочками), k — волновой вектор ($|k| \leq \pi/2a$), нижние индексы отвечают узлам решетки (рис. 1). В результате получим

$$G_A = g_A(P - g_{AGD}Q^{-1}\tilde{t}^2)^{-1}, \quad G_D = g_D(Q - g_{AGD}P^{-1}\tilde{t}^2)^{-1}. \quad (1)$$

Здесь $P = 1 - 4g_{AGB}t^2 \cos^2 ka$, $Q = 1 - 4g_{CGD}t^2 \cos^2 ka$, $g_{A,D}^{-1}(\omega) = \omega - \varepsilon_{a,d} + i\Gamma$, где ω — энергия, Γ — уширение квазиуровня адатома, вносимое подложкой [15]. Соответствующие (1) плотности состояний и числа заполнения при нулевой температуре равны $\rho_{A,D}(\omega) = \pi^{-1} \text{Sp Im } G_{A,D}(\omega, k)$ и $n_{A,D} = 2 \int_{-\infty}^{E_F} \rho_{A,D}(\omega) d\omega$, где E_F — уровень Ферми.

Рассмотрим в качестве примера систему Gr-h-BN, введя безразмерные величины $x = \omega/t$, $\tau = \tilde{t}/t$, $\gamma = \Gamma/t$, $e_{a,b,c,d} = \varepsilon_{a,b,c,d}/t$, $e_F = E_F/t$, $f_{A,D} = \rho_{A,D}t$, $\varphi = ka$, $E^*(\varphi) = E(k)/t$. Согласно оценкам работы [10], можно положить $e_a = e_b = 0$ (энергия точки Дирака графена), $e_c = e = 1$ (атом В), $e_d = -e = -1$ (атом N).

В отсутствие взаимодействия ЛГПС с подложкой ($\Gamma \rightarrow 0^+$) из полюсов функций Грина (1) получаем четыре зоны вида

$$E_j^*(\varphi) = \pm \left(1 + \tau^2 + 2\Phi(\varphi) \pm \sqrt{(1 + \tau^2)^2 + 4\tau^2\Phi(\varphi)} \right)^{1/2} / \sqrt{2}. \quad (2)$$

Здесь $\Phi(\varphi) = 4 \cos^2 \varphi$, знаки $(+, +)$ отвечают $j = 1$, $(+, -)$ соответствуют $j = 2$, где первый знак — это знак перед скобками,

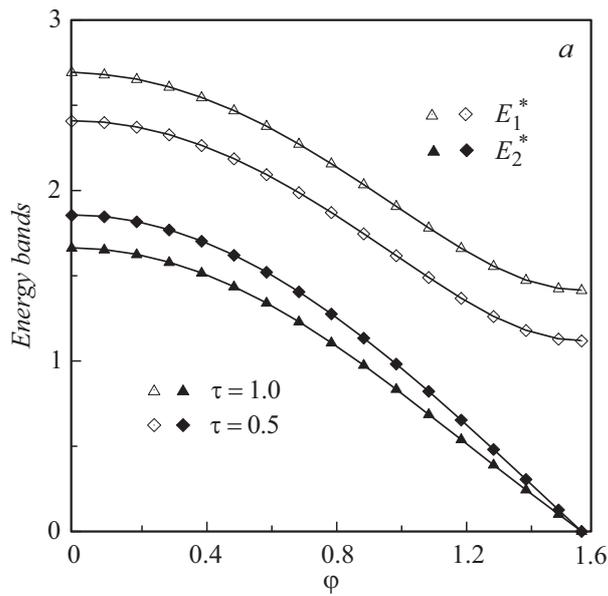


Рис. 2. Интерфейсные энергетические зоны E_1^* (светлые символы) и E_2^* (темные символы) в зависимости от $\varphi = ka$ для значений безразмерной константы связи $\tau = 1$ (треугольники) и $\tau = 0.5$ (ромбы) (а) и плотности состояний на адатомах графена, азота и бора в приближении бездисперсионных зон (светлые символы, $\Phi = 2$) и низкоэнергетическом приближения (темные символы) при $\tau = 1$ (б). Изображены только участки зон и ветви плотности состояний, соответствующие положительным энергиям.

а второй — знак в скобках в (2). Дисперсионные зависимости (2) для положительных значений энергии представлены на рис. 2, а. Зоны $E_1^* = -E_4^*$ характерны для гетерополярных соединений (здесь для VN), зоны $E_2^* = -E_3^*$ — для гомополярных соединений (здесь Gr). С ростом константы связи цепочек τ зазор между зонами $E_1^*(\varphi)$ и $E_2^*(\varphi)$ увеличивается. При $\tau = 0$ получаем две зоны для двухатомной цепочки и зону для одноатомной цепочки. В последнем случае $|k| \leq \pi/a$, т.е. ширина зоны Бриллюэна удваивается.

Для нахождения плотностей состояний $\rho_{A,D}(\omega)$ необходимо проинтегрировать (по зоне Бриллюэна) функции Грина (1), которые в

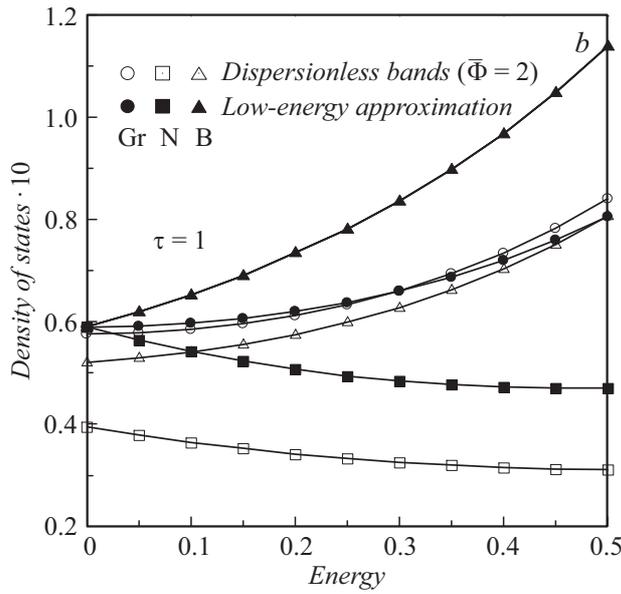


Рис. 2 (продолжение).

безразмерном виде $G_{A,D}^* = G_{A,D}t$ равны

$$G_A^*(x, \varphi) = \frac{x(x^2 - 1 - \Phi(\varphi))}{\prod_{j=1}^4 (x - E_j^*(\varphi) + is)}, \quad G_D^*(x, \varphi) = \frac{(x \pm 1)(x^2 - \Phi(\varphi))}{\prod_{j=1}^4 (x - E_j^*(\varphi) + is)}, \quad (3)$$

где в выражении для G_D^* верхний знак соответствует атому В, нижний — атому N. Прибегая к дальнейшим упрощениям и заменяя функцию $\Phi(\varphi)$ ее средним по зоне Бриллюэна значением $\bar{\Phi} = 2$, приходим к выражениям, аналогичным формулам (ПЗ) и (П4) работы [10]:

$$f_{A,D}(x) = \sum_j (v_{A,D})_j \delta(x - \bar{E}_j^*), \quad n_{A,D} = 2 \sum_j (v_{A,D})_j \Theta(e_F - \bar{E}_j^*), \quad (4)$$

где $(v_{A,D})_j$ — вычеты функций Грина (3) в точках $\bar{E}_j^* \equiv E_j^*(\bar{\Phi})$, $\Theta(y)$ — функция Хевисайда. При $\tau = 1$ полюса функций

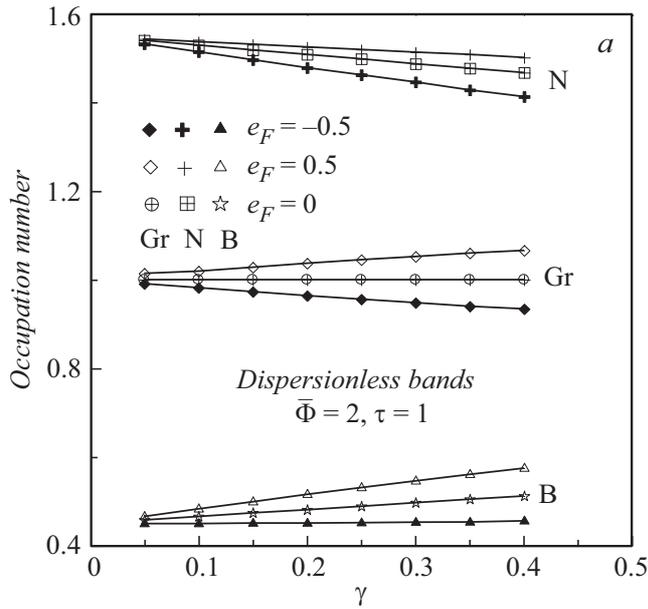


Рис. 3. Зависимости чисел заполнения адатомов графена, азота и бора на металле от параметра связи ЛГПС с подложкой γ в приближении бездисперсионных зон (а) и низкоэнергетическом приближении (б) при $\tau = 1$ и $\bar{\Phi} = 2$. Расшифровка символов приведена на рисунках.

Грина (3) равны $\bar{E}_1^* = -\bar{E}_4^* = 2.175$, $\bar{E}_2^* = -\bar{E}_3^* = 1.126$, откуда для $e_F = 0$ получаем $n_A = n_{Gr} = 1$, $n_D = n_N = 1.55$, $n_C = n_B = 0.45$ ($\nu_{A1} = \nu_{A2} = \nu_{A3} = \nu_{A4} = 0.250$; $\nu_{D1} = 0.213$, $\nu_{D2} = 0.012$, $\nu_{D3} = 0.200$, $\nu_{D4} = 0.575$; $\nu_{C1} = 0.575$, $\nu_{C2} = 0.200$, $\nu_{C3} = 0.213$, $\nu_{C4} = 0.012$). Согласно кластерной модели, $n_{Gr} = 1.03$ и 0.97 для атомов углерода, связанных с атомами бора и азота соответственно, $n_N = 1.52$ и $n_B = 0.48$ [10]. При $\tau = 0.5$ имеем $\bar{E}_1^* = -\bar{E}_4^* = 1.89$, $\bar{E}_2^* = -\bar{E}_3^* = 1.30$, так что при $e_F = 0$ имеем $n_D = n_N = 1.57$, $n_C = n_B = 0.43$ ($\nu_{A1} = 0.151$, $\nu_{A2} = 0.349$, $\nu_{A3} = 0.349$, $\nu_{A4} = 0.151$; $\nu_{D1} = 0.196$, $\nu_{D2} = 0.019$, $\nu_{D3} = 0.149$, $\nu_{D4} = 0.636$; $\nu_{C1} = 0.636$, $\nu_{C2} = 0.149$, $\nu_{C3} = 0.019$, $\nu_{C4} = 0.196$). Таким образом, в свободной системе Gr-h-BN переход электронов между Gr и h-BN практически отсутствует, а изменение

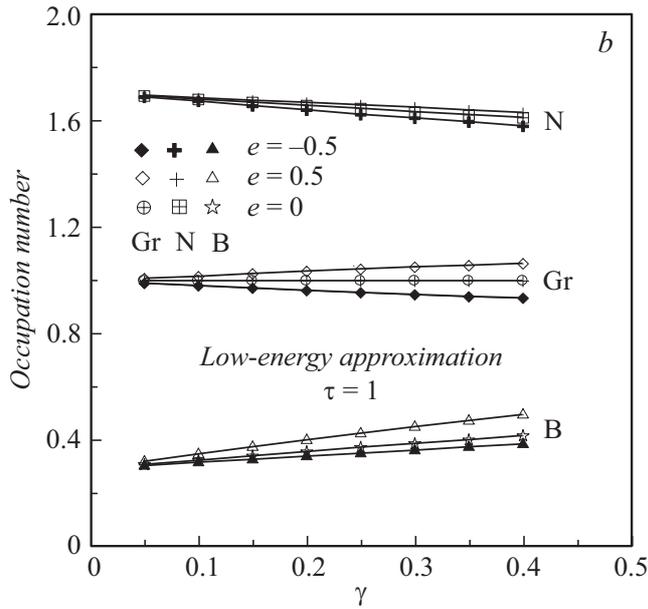


Рис. 3 (продолжение).

константы связи τ почти не сказывается на перераспределении заряда между атомами бора и азота в h -BN.

В случае эпитаксиальной ЛГПС на металле при $\gamma \ll 1$ (квазисвободная структура) вместо (4) получаем

$$f_{A,D}(x) = \sum_j (v_{A,D})_j f(x - \bar{E}_j^*), \quad n_{A,D} = 2 \sum_j (v_{A,D})_j n_j, \quad (5)$$

где $f(x - \bar{E}_j^*) = \gamma / \pi [(x - \bar{E}_j^*)^2 + \gamma^2]$ и $n_j = \pi^{-1} \text{arctg}[(\bar{E}_j^* - e_F) / \gamma]$ [10]. Легко убедиться, что в рамках использованного здесь приближения бездисперсионных зон (БДЗ) получим результаты, во многом аналогичные результатам работы [10]. Так, плотность состояний (5) представляет собой набор максимумов при $x \sim \bar{E}_j^*$, но здесь в отличие от [10] $f_{A,D}(x) = f_{A,D}(-x)$ (ср. с рис. 2 в [10]). На рис. 2, b для положительных энергий приведены функции $f_{Gr,B,N}(x)$ (светлые символы) в области

малых энергий x , что необходимо нам для дальнейшего рассмотрения. Из сопоставления рис. 3, *a* с рис. 4 из работы [10] следует, что результаты расчетов зависимости чисел заполнения от константы связи ЛГПС с подложкой близки по величине.

В качестве альтернативы приближению БДЗ рассмотрим область малых энергий. В пределе $\alpha = (\pi/2 - \varphi) \ll 1$ с точностью до $\sqrt{\Phi}$ имеем $E_1^* = -E_4^* \approx (1 + \tau^2)^{1/2}$, $E_2^* = -E_3^* \approx (\Phi/(1 + \tau^2))^{1/2} = \bar{c} \sin \alpha$, где $\bar{c} = 2/\sqrt{1 + \tau^2}$. В случае свободной ЛГПС плотности состояний $f_{2,3}(x) = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \delta(x \mp \bar{c} \sin \alpha) d\alpha = \pi^{-1} (\bar{c}^2 - x^2)^{-1/2}$ при $x^2 \leq \bar{c}^2$. Заменяя $f_{2,3}(x)$ на $\delta(x \mp \bar{c})$, получим для эпитаксиальной структуры ЛГПС $f_{2,3}(x) = \gamma/\pi [(x \mp \bar{c})^2 + \gamma^2]$. Такое приближение будем называть низкоэнергетическим (НЭП). Полученные в рамках НЭП функции $f_{Gr,B,N}(x)$ представлены для положительных энергий на рис. 2, *b* (темные символы), а числа заполнения — на рис. 3, *b*. При этом мы полагали $\tau = 1$, так что $E_1^* = -E_4^* \approx \sqrt{2}$, $x_2 = -x_3 = \sqrt{2}$; $\nu_{A1} = \nu_{A2} = \nu_{A3} = \nu_{A4} = 0.250$ (Gr); $\nu_{D1} = 0.146$, $\nu_{D2} = \nu_{D3} = 0$, $\nu_{D4} = 0.854$ (N); $\nu_{C1} = 0.854$, $\nu_{C2} = \nu_{C3} = 0$, $\nu_{C4} = 0.146$ (B). В обоих случаях (в приближениях БДЗ и НЭП) имеем очень хорошее согласие результатов для адатомов графена и вполне удовлетворительное для адатомов нитрида бора.

Таким образом, в работе показано, что в рамках простой цепочечной модели, построенной на основе решетки типа „кирпичной стенки“, с использованием двух альтернативных приближений получены качественно одинаковые зависимости чисел заполнения от константы связи ЛГПС–подложка. Более того, полученные таким образом значения чисел заполнения хорошо согласуются с результатами кластерной модели [10].

Отметим в заключение два обстоятельства. Во-первых, в настоящей работе мы ограничились случаем слабой связи латеральных структур с подложкой ($\gamma \ll 1$) на том основании, что только в этом режиме графен, адсорбированный на металлическом субстрате, сохраняет свою специфическую электронную структуру [16]. Во-вторых, предложенная здесь схема рассмотрения контакта латеральных структур может быть применена и к полупроводниковой подложке (см., например, [17]).

Список литературы

- [1] *Ci L., Song L., Jin C., Jariwala D., Wu D., Li Y., Srivastava A., Wang Z.F., Storr K., Balicas L., Liu F., Ajayan P.M.* // *Nature Mater.* 2010. V. 9. N 5. P. 430–435.
- [2] *Levendorf M.P., Kim C.-J., Brown L., Huang P.Y., Havener R.W., Muller D.A., Park J.* // *Nature.* 2012. V. 488. P. 627–632.
- [3] *Liu Z., Ma L., Shi G., Zhou W., Gong Y., Lei S., Yang X., Zhang J., Yu J., Hackenberg K.P., Babakhani A., Idrobo J.-C., Vajtai R., Lou J., Ajayan P.M.* // *Nature Nanotechnol.* 2013. V. 8. P. 119–124.
- [4] *Loh G.C., Pandey R.* // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. N 23. P. 5918–5932.
- [5] *Zhang J., Xie W., Xu X., Zhang S., Zhao J.* // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. N 14. P. 5022–5028.
- [6] *Ong Z.-Y., Zhang G., Zhang Y.-W.* // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 93. N 7. P. 075406.
- [7] *Антонова И.В.* // *ФТП.* 2016. Т. 50. В. 1. С. 67–82.
- [8] *Sun Q., Dai Y., Ma Y., Yin N., Wei W., Yu L., Huang B.* // *2D Mater.* 2016. V. 3. N 3. P. 035017.
- [9] *Давыдов С.Ю.* // *ФТТ.* 2016. Т. 58. В. 4. С. 779–790.
- [10] *Давыдов С.Ю.* // *ФТТ.* 2018. Т. 60. В. 9. С. 1815–1823.
- [11] *Taira R., Yamanaka A., Okada S.* // *Appl. Phys. Express.* 2016. V. 9. N 11. P. 115102.
- [12] *Mananghaya M.R., Santos G.N., Yu D., Stampfl C.* // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 15727.
- [13] *Cserti J.* // *Am. J. Phys.* 2000. V. 68. N 10. P. 896–906.
- [14] *Jose G., Malla R., Srinivasan V., Sharma A., Gangadharaiyah S.* arXiv: 1711.08204v.1
- [15] *Давыдов С.Ю.* Теория адсорбции: метод модельных гамильтонианов. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2013. 235 с; twirpx.com/file/1596114/
- [16] *Давыдов С.Ю.* // *ФТП.* 2013. Т. 47. В. 1. С. 97–106.
- [17] *Давыдов С.Ю.* // *ФТТ.* 2016. Т. 58. В. 6. С. 1182–1192.