

18,12

## О декорировании зигзагообразных краев наноленты 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 8 октября 2018 г.)

Предложена двухцепочечная модель наноленты эпитаксиального графена, зигзагообразные края которой декорированы чужеродными адчастицами. В качестве подложки рассматривается металл. Получены аналитические выражения для функций Грина адатомов углерода и адчастиц. Для свободного состояния определен зонный спектр и предложена аппроксимация плотностей состояний. Приведены аналитические выражения для чисел заполнения в режиме сильной связи адсорбционного комплекса с подложкой. Рассмотрена также декорированная адчастицами цепочка адатомов углерода — эпикарбин.

DOI: 10.21883/FTT.2019.03.47259.273

### 1. Введение

Декорирование графеновых образований путем присоединения к их краям чужеродных частиц (атомов, молекул, функциональных групп) продиктовано желанием управлять характеристиками таких объектов. В соответствующих теоретических работах рассматриваются наноленты [1,2], квадратные и треугольные островки [3]. Сходные во многом задачи возникали ранее при изучении кромок графита [4–6] и контактов латеральных графеноподобных структур [7–10]. Во всех цитированных работах отмечалось, что особый интерес представляют зигзагообразные кромки, электронный спектр которых характеризуется пиком плотности состояний вблизи точки Дирака. В этих работах, однако, рассматривались только свободные графеновые образования, хотя условием их реального существования в приборных структурах является наличие подложки. В настоящей работе мы рассмотрим декорирование наноленты эпитаксиального графена (эпиграфена), сформированного на металлической подложке. Поэтому в дальнейшем мы будем говорить об адатомах углерода графена и адчастицах. Для построения модели графеновой наноленты воспользуемся двумерной решеткой типа кирпичной стенки [11,12], топологически эквивалентной решетке графена. Отметим, что подобный подход уже использовался нами для построения моделей декорирования кромки полубесконечного листа графена [13] и гетероконтакта латеральных структур [14]. Основной целью настоящей работы является оценка перехода заряда между адатомами графена, адчастицами и металлической подложкой, причем, в отличие от [13,14] основное внимание уделяется режиму сильной связи адсорбированного комплекса с субстратом. Рассмотрена также задача о декорировании цепочки адатомов углерода (эпикарбина).

### 2. Функции Грина и зонная структура

Модель декорированной наноленты представлена на рис. 1. Имеем, таким образом, две сцепленные цепочки адатомов углерода с присоединенными к ним чужеродными адчастицами. Адчастицы связаны с каждым вторым адатомом края эпиграфена, что отвечает декорированию зигзагообразной кромки. Изолированным адатому углерода и адчастице припишем соответственно затравочные функции Грина

$$g = (\omega + i\Gamma)^{-1}, \quad g_a = (\omega - \varepsilon_a + i\Gamma_a)^{-1} \quad (1)$$

где энергия  $p$ -состояния адатома углерода принята за нуль,  $\varepsilon_a$  — энергия уровня адчастицы,  $\Gamma$  и  $\Gamma_a$  — полуширины квазиуровней адатома углерода и адчастицы [15,16]. Воспользовавшись нумерацией адатомов и адчастиц  $(m, n)$ , представленной на рис. 1, и считая энергию перехода между ближайшими соседями (NN) в графене равной  $t$ , а между атомами графена и частицами

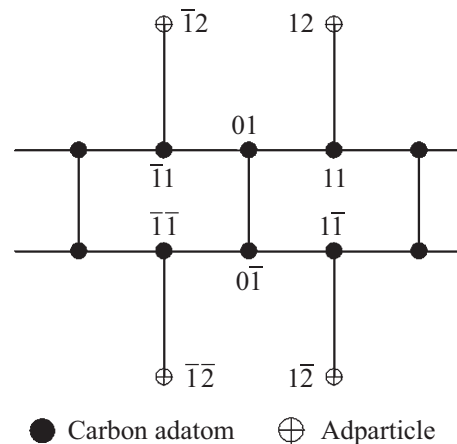


Рис. 1. Модель декорированной наноленты и нумерация атомов графена и декорирующих частиц.

равной  $\tilde{t}$ , запишем цепочку уравнений Дайсона для функций Грина  $G_{mn,kl}$  [15,16]

$$G_{11,12} = g\tilde{t}G_{12,12} + gt(G_{01,12} + G_{21,12}),$$

$$G_{12,12}(1 - gg_a\tilde{t}^2) = g_a + gg_a\tilde{t}(G_{01,12} + G_{21,12}),$$

$$(G_{01,12} + G_{21,12}) \left( 1 - \frac{g^2\tilde{t}^2}{1 - \frac{g^2\tilde{t}^2\Phi(k)}{1 - gg_a\tilde{t}^2}} \right) = gt\Phi(k)G_{11,12},$$

где  $\Phi(k) = 4 \cos^2(ka)$ ,  $a$  — расстояние между NN графена,  $k$  — волновой вектор,  $|k| \leq \pi/2$ . Тогда получим

$$G_{01,01}(\omega, k) \equiv G_0(\omega, k) = g \left( 1 - \frac{g^2\tilde{t}^2\Phi(k)}{1 - gg_a\tilde{t}^2} - \frac{g^2\tilde{t}^2}{1 - \frac{g^2\tilde{t}^2\Phi(k)}{1 - gg_a\tilde{t}^2}} \right)^{-1} \quad (2)$$

Аналогичным образом определим функции Грина

$$G_{11,11}(\omega, k) \equiv G_1(\omega, k) = g \left( 1 - gg_a\tilde{t}^2 - \frac{g^2\tilde{t}^2\Phi(k)}{1 - \frac{g^2\tilde{t}^2\Phi(k)}{1 - gg_a\tilde{t}^2}} \right)^{-1}, \quad (3)$$

$$G_{12,12}(\omega, k) \equiv G_a(\omega, k) = g_a \left( 1 - \frac{gg_a\tilde{t}^2}{1 - \frac{g^2\tilde{t}^2\Phi(k)}{1 - gg_a\tilde{t}^2}} \right)^{-1} \quad (4)$$

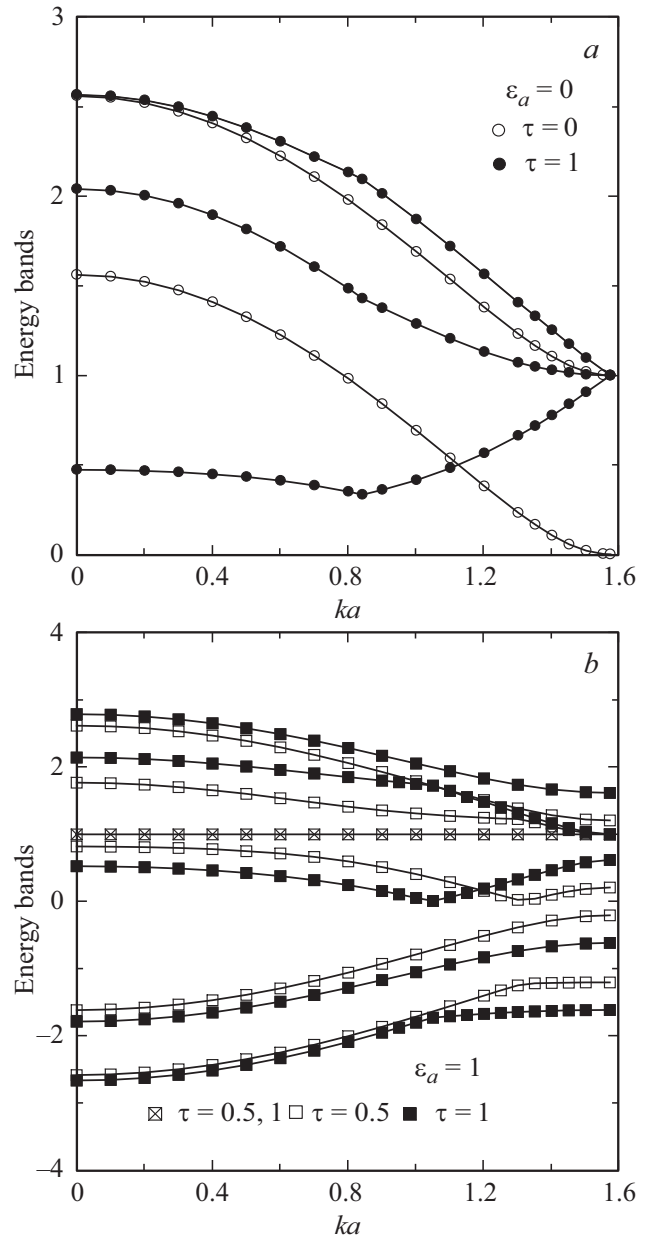
Рассмотрим зонную структуру системы нанолента — декорирующие частицы в отсутствие подложки, для чего положим  $\Gamma = \Gamma_a = s \equiv 0^+$ . Полюса функций Грина (2)–(4), определяющие дисперсию электронов, являются корнями уравнения

$$D(\omega, k) = D_+(\omega, k)D_-(\omega, k) = 0, \quad (5)$$

где

$$D_{\pm}(\omega, k) = (\omega - \varepsilon_a)[\omega^2 - \tilde{t}^2\Phi(k) - \omega\tilde{t}^2 \pm t[\omega(\omega - \varepsilon_a) - \tilde{t}^2]]. \quad (6)$$

Легко видеть, что уравнение (5) инвариантно относительно одновременной замены  $\omega$  на  $-\omega$  и  $\varepsilon_a$  на  $-\varepsilon_a$ . На границе зоны Бриллюэна (при  $|k| = \pi/2$  и  $\Phi(k) = 0$ )



**Рис. 2.** Зонная структура недекорированной (a) и декорированной (b) наноленты. Энергии зон приведены в ед. t. a):  $\varepsilon_a = 0$ ,  $\tau = 0$  (светлые кружки),  $\tau = 1$  (темные кружки). Вследствие симметрии относительно  $\omega = 0$  изображены только зоны, отвечающие положительной энергии. b):  $\varepsilon_a = 1$ ,  $\tau = 0.5$  (светлые квадраты),  $\tau = 1$  (темные квадраты). Бездисперсионная зона  $\omega(k) = \varepsilon_a = 1$ , общая для случаев  $\tau = 0.5$  и  $\tau = 1$ , обозначена квадратами с встроенными косыми крестами.

имеем  $\omega = \pm t$  и  $\omega = [\varepsilon_a \pm \sqrt{\varepsilon_a^2 + 4\tilde{t}^2}]/2$  (дважды вырожденный корень). Рассмотрим некоторые характерные частные случаи.

При  $\tau \equiv \tilde{t}/t = 0$  из (7) получаем  $\omega = \varepsilon_a$ , что отвечает уровню изолированной частицы, и зоны

$$\omega(k) = \pm t \left[ 1 \pm \sqrt{1 + 4\Phi(k)} \right] / 2. \quad (7)$$

Для положительных значений энергии эти зоны, отвечающие простой модели недекорированной свободной наноленты, изображены на рис. 2, *a* светлыми кружками. При этом на границе зоны Бриллюэна  $\omega(k) \propto \text{const} \pm (k'a)^2$ , где  $k' = (\pi/2a) - k$ . При  $\varepsilon_a = 0$  и  $\tau = 1$  зоны  $\omega(k)$  существенно изменяется: так, например, низкоэнергетическая ветвь  $\omega(k)$  приобретает немонотонный характер с экстремумами при  $ka \approx 0.84$ . При этом в спектре появляется щель  $\Delta \approx 2t/3$ . Те же зонные особенности в низкоэнергетической области уже отмечались другими авторами: см., например, fig. 3 в [1], fig. 4 в [3], fig. 2 в [4], figs. 1 в [5] и [6].

Далее, положив  $\omega = t + \omega'$ , где  $|\omega'| \ll t$ , легко показать, что при  $\tau = 1$  и  $ka \rightarrow \pi/2$  для верхней и нижней ветвей спектра имеем  $\omega'_{1,2} = \sqrt{\Phi/2} \propto k'a$ , для средней ветви получим  $\omega'_2/t = \Phi/4 \propto (k'a)^2$  (здесь и далее мы нумеруем зоны сверху вниз по шкале энергии). В принципе, случай  $\varepsilon_a = 0$ ,  $\tau = 1$  можно также рассматривать в качестве модели свободной и не декорированной чужеродными частицами наноленты. Здесь краевой атом (типа  $-11, 11, -1-1, 1-1$ ) характеризуется двумя оборванными связями, в отличие от случая  $\varepsilon_a = 0$ ,  $\tau = 0$ , где краевой атом (типа  $-12, 12, -1-2, 1-2$ ) имеет одну оборванную связь,

Более общий случай для  $\varepsilon_a = t$ ,  $\tau = 0.5$  и  $1$  представлен на рис. 2, *b*. При этом симметрия зон, отвечающих положительным и отрицательным энергиям, нарушается. При переходе от центра зоны Бриллюэна к ее границе наблюдается уплощение зависимостей  $\omega(k)$ , что также отмечалось ранее [1,3-6]. Имеется и бездисперсионная зона  $\omega = \varepsilon_a = t$  как для  $\tau = 0.5$ , так и для  $\tau = 1$ . Вариация значения  $\tau$  в наибольшей степени проявляется в области границы зоны Бриллюэна. Подчеркнем, что главное отличие полученных здесь зон от зон работы [13] состоит в немонотонной зависимости  $\omega(k)$  для некоторых ветвей спектра, т.е. наличии экстремумов у функций  $\omega(k)$ .

### 3. Свободная декорированная нанолента графена

Для нахождения энергетической плотности состояний необходимо вычислить зависящие только от энергии функции Грина вида

$$G_j(\omega) = \frac{a}{\pi} \int_{-\pi/2a}^{\pi/2a} G_j(\omega, k) dk, \quad (8)$$

где  $j = 0, 1$  и  $a$ . Начнем со свободной системы нанолента — адчастицы. При этом функции Грина (2)–(4) удобно представить в виде

$$G_j(\omega, k) = C_j(\omega, k)/D(\omega, k), \quad (9)$$

где

$$C_0(\omega, k) = [\omega(\omega - \varepsilon_a) - \tilde{t}^2] \times [(\omega^2 - t^2\Phi(k))(\omega - \varepsilon_a) - \omega\tilde{t}^2], \quad (10)$$

$$C_1(\omega, k) = (\omega - \varepsilon_a) \left\{ (\omega^2 - t^2) [\omega(\omega - \varepsilon_a) - \tilde{t}^2] - \omega(\omega - \varepsilon_a)t^2\Phi(k) \right\}, \quad (11)$$

$$C_a(\omega, k) = (\omega^2 - t^2\Phi(k)) \left[ (\omega^2 - t^2)(\omega - \varepsilon_a) - \omega\tilde{t}^2 \right] - \omega t^2 [\omega(\omega - \varepsilon_a) - \tilde{t}^2] \quad (12)$$

и  $D(\omega, k)$  дается выражениями (7) и (8). Так как структура функций Грина (9) сложна, получить аналитические выражения для  $\rho_i(\omega)$  не представляется возможным. Прибегнем поэтому к следующим упрощениям. Представим функции Грина (9) в виде

$$G_j(\omega, k) = \frac{1}{2} [G_j^-(\omega, k) + G_j^+(\omega, k)],$$

$$G_j^\pm(\omega, k) = \frac{c_j(\omega, k)}{D_\pm(\omega, k)}, \quad (13)$$

где  $c_j(\omega, k) = 2C_j(\omega, k)/C^*(\omega, k)$  и  $C^*(\omega, k) = [D_+(\omega, k) + D_-(\omega, k)]$ . Из выражений (6) и (10) получим  $C_0(\omega) = \omega(\omega - \varepsilon_a) - \tilde{t}^2$ . Независимость этого коэффициента от  $k$  позволяет получить аналитическое выражение для функции Грина  $G_0(\omega)$  (см. ниже). С коэффициентами  $c_1(\omega, k)$  и  $c_a(\omega, k)$  дело обстоит сложнее вследствие их зависимости от  $k$ . Поэтому положим для простоты  $c_{1,a}(\omega, k) = c_{1,a}^0(\omega) = 2C_{1,a}^0(\omega)/(C^*)^0(\omega)$ , где верхний индекс „0“ означает, что коэффициенты  $C_{1,a}(\omega, k)$  и  $C^*(\omega, k)$  вычислены при  $\Phi(k) = 0$ . Тогда получим  $c_1^0 = (\omega - \varepsilon_a)(\omega^2 - t^2)/\omega$  и  $c_a^0(\omega) = \omega^2 - t^2$ . Такое приближение, которое в [14] называется низкоэнергетическим, представляются вполне адекватными для узких зон (см. рис. 2, *b*). Другой способ упрощения, который мы здесь не будем применять, состоит в замене функции  $\Phi(k)$  ее средним по зоне Бриллюэна значением, равным 2 (приближение бездисперсионных зон [14]).

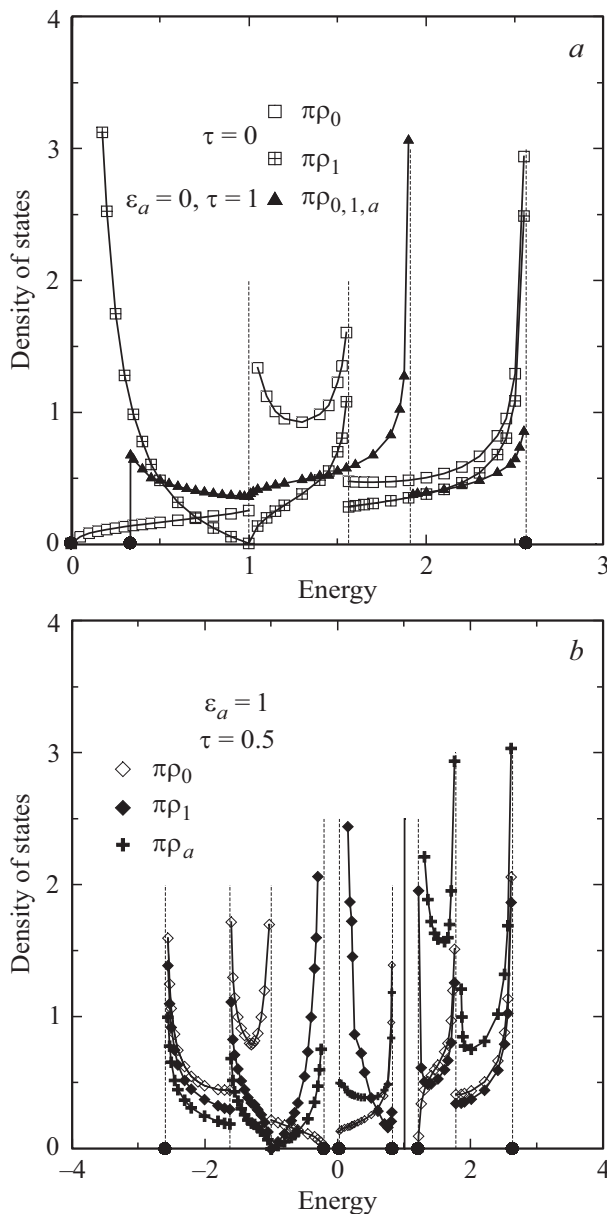
Представим  $D_\pm(\omega, k)$  в виде

$$D_\pm(\omega, k) = d_{\pm(\omega)} - d(\omega) \cos(2ka), \quad (14)$$

где  $d_{\pm(\omega)} = (\omega \pm t)[\omega(\omega - \varepsilon_a) - \tilde{t}^2] - d(\omega)$  и  $d(\omega) = 2t^2(\omega - \varepsilon_a)$ . Вычислив интеграл (8) (см., например, [17]), с учетом (13) и (14) при  $d_{\pm}^2(\omega) > d^2(\omega)$  получим,

$$G_j(\omega) = \frac{1}{2} [G_j^+ + G_j^-],$$

$$G_j^\pm(\omega) = \frac{c_j^0(\omega)}{\sqrt{d_{\pm}^2(\omega) - d^2(\omega)}}. \quad (15)$$



**Рис. 3.** Плотности состояний атомов углерода  $\rho_0(\omega)$  и  $\rho_1(\omega)$  и декорирующих частиц  $\rho_a(\omega)$  в отсутствие подложки. Все энергетические величины измеряются в ед.  $t$ , плотности состояний — в ед.  $t^{-1}$ . *a*) Недекорированная ( $\tau = 0$ , светлые пустые квадраты и квадраты с крестом) и декорированная ( $\epsilon_a = 0, \tau = 1$ , темные треугольники) наноленты. *b*) Декорированная нанолента при  $\epsilon_a = 1$  и  $\tau = 0.5$ . Штриховые линии соответствуют асимптотам (асимптота для  $\rho_1(\omega)$  при  $\tau = 0$  (светлые квадраты с крестом на рис. 3, *a*) совпадает с осью абсцисс); жирная вертикальная линия на рис. 3, *b* изображает плотность состояний  $\rho_g(\omega) \propto \delta(\omega - 1)$ , отвечающую бездисперсионной зоне (рис. 2, *b*). Темными кружками на оси энергии отмечены границы областей сплошного спектра.

При  $d_{\pm}^2(\omega) \leq d^2(\omega)$  нужно в (15) заменить радикал  $\sqrt{d_{\pm}^2(\omega) - d^2(\omega)}$  на  $i\sqrt{d^2(\omega) - d_{\pm}^2(\omega)}$ . Так как  $\rho_j(\omega) = -\pi^{-1}\Im G_j(\omega)$ , то ясно, что сплошному

спектру соответствуют области энергии, в которых  $d_{\pm}^2(\omega) \leq d^2(\omega)$ . Таким образом, имеем

$$\rho_j(\omega) = \frac{1}{2} \left[ \rho_{j0}^+(\omega)\Theta_+ + \rho_{j0}^-(\omega)\Theta_- \right],$$

$$\rho_j^{\pm}(\omega) = \frac{|c_j^0(\omega)|}{\pi\sqrt{d^2(\omega) - d_{\pm}^2(\omega)}}, \quad (16)$$

где  $\Theta_{\pm} \equiv \Theta(|d(\omega)| - |d_{\pm}(\omega)|)$  и  $\Theta(\dots)$  — функция Хэвисайда, причем нижний индекс 0 означает, что подложка отсутствует. Плотности состояний для тех же, что и на рис. 2, значений параметров  $\epsilon_a$  и  $\tau$ , представлены на рис. 3. Характерные расходимости функций  $\rho_j(\omega)$  (рис. 3) связаны с квазиодномерностью задачи о краях наноленты (аналог одномерной модели Лаббе–Фриделя [18]). Для случая  $\epsilon_a = 0, \tau = 0$  (рис. 3, *a*, пустые квадраты и квадраты с крестом) имеем  $c_1^0(\omega) = c_a^0(\omega)$ ; при  $\epsilon = 0, \tau = 1$  получаем  $c_0(\omega) = c_1^0(\omega) = c_a^0(\omega)$  (рис. 3, *a*, темные треугольники). Эти равенства являются результатом не только упрощений, связанных с переходом от коэффициентов  $c_{1,a}$  к коэффициентам  $c_{1,a}^0$ , но и выбором параметров  $\epsilon_a$  и  $\tau$ . В общем случае, представленном на рис. 3, *b*, имеем  $c_0 = \omega(\omega - t) - i^2, c_1^0(\omega - t)(\omega^2 - t^2)/\omega, c_a^0 = \omega^2 - t^2$ . Следствием равенства коэффициентов  $c_j^0$  являются равенства соответствующих чисел заполнения  $n_j$ . Отметим, что с качественной точки зрения, приведенные здесь зависимости  $\rho_j(\omega)$  аналогичны полученным в работах [13,14]. Отличием является конечные скачки функций  $\rho_0(\omega)$  и  $\rho_1(\omega)$ , возникающие вследствие наличия экстремумов у зависимостей  $\omega(k)$ .

#### 4. Нанолента эпиграфена, декорированная адчастицами

Как показано в работах [13,14], выражение (16) достаточно легко обобщить на случай слабой связи наноленты и декорирующих частиц с подложкой, когда отношения  $\Gamma^2/t^2, \Gamma_a^2/t^2, \Gamma^2/t^2$  и  $\Gamma_a^2/t^2$  можно считать малыми параметрами (режим слабой связи адсорбированного комплекса с субстратом). Тогда, по аналогии с [13,14], вместо выражений (16) можно приближенно записать  $\rho_j^*(\omega) = \sum_{\alpha} v_{j\alpha} \rho^{\alpha}(\omega)$ , где  $\rho^{\alpha}(\omega) = \Gamma/\pi [(\omega - \omega_{\alpha})^2 + \Gamma^2]$  и  $v_{j\alpha}$  — весовые множители. Таким образом, в режиме слабой связи плотность состояний  $\rho_j^*(\omega)$  представляет собой сумму лоренцевских контуров  $\rho^{\alpha}(\omega)$  с весами  $v_{j\alpha}$ . При этом в точках расходимостей плотностей состояний  $\rho_j(\omega)$  (рис. 3) у  $\rho_j^*(\omega)$  появляются конечные максимумы с полушириной  $\Gamma$  (на половине высоты), функции  $\rho_j^*(\omega)$  размываются, оставаясь ненулевыми на всей энергетической оси. В этом и состоит основной эффект, вносимый металлической подложкой.

В настоящей работе мы, однако, подробно рассмотрим противоположную ситуацию — режим сильной

связи с подложкой адсорбционного комплекса нанолента графена — декорирующие частицы. Полагая в (2)–(4) отношения  $t^2/\Gamma^2$ ,  $\tilde{t}^2/\Gamma^2$ ,  $t^2/\Gamma_a^2$ ,  $\tilde{t}^2/\Gamma_a^2$  малыми параметрами и проинтегрировав по зоне Бриллюэна, получим  $G_0(\omega) \approx (1 + 3g^2t^2)$ ,  $G_1(\omega) \approx g(1_2g^2t^2 + gg_a\tilde{t}^2)$ ,  $g_a(\omega) \approx g_a(1 + gg_a\tilde{t}^2)$ , или

$$\rho_0^*(\omega) = \bar{\rho}(\omega) \left( 1 + 3t^2 \frac{3\omega^2 - \Gamma^2}{(\omega^2 + \Gamma^2)^2} \right), \quad (17)$$

$$\rho_1^*(\omega) = \bar{\rho}(\omega) \left( 1 + 2t^2 \frac{3\omega^2 - \Gamma^2}{(\omega^2 + \Gamma^2)^2} + \tilde{t}^2 \frac{2\omega(\omega - \varepsilon_a) + \gamma_a\omega^2 - \Gamma\Gamma_a}{(\omega^2 + \Gamma^2)[(\omega - \varepsilon_a)^2 + \Gamma_a^2]} \right), \quad (18)$$

$$\rho_a^*(\omega) = \bar{\rho}_a(\omega) \left( 1 + \tilde{t}^2 \frac{2\omega(\omega - \varepsilon_a) + \gamma_a^{-1}(\omega - \varepsilon_a)^2 - \Gamma\Gamma_a}{(\omega^2 + \Gamma^2)[(\omega - \varepsilon_a)^2 + \Gamma_a^2]} \right), \quad (19)$$

где  $\gamma_a = \Gamma_a/\Gamma$  и локальные плотности состояний на изолированных адатомах графена и адчастицах равны соответственно

$$\bar{\rho}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2}, \quad \bar{\rho}_a(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_a}{(\omega - \varepsilon_a)^2 + \Gamma_a^2}. \quad (20)$$

Легко показать, что при  $\varepsilon_a = 0$  плотности состояний представляют собой двугорбые кривые с экстремумами, равными  $\rho_0^*(0) = (1 - 3t^2/\Gamma^2)/\pi\Gamma$ ,  $\rho_1^*(0) = (1 - 2t^2/\Gamma^2 - 3\tilde{t}^2/\Gamma\Gamma_a)/\pi\Gamma$  и  $\rho_a^*(0) = (1 - 3\tilde{t}^2/\Gamma\Gamma_a)/\pi\Gamma$ . При  $|\omega| \gg |\varepsilon_a|$ ,  $\Gamma$  имеем  $\rho_j^*(\omega) \propto \Gamma/\pi\omega^2$ . Из рис. 4, *a* ( $\Gamma = \Gamma_a = 2t$ ,  $\tau = 0.7$ ,  $\varepsilon_a = 0$ ) следует, что исходные одnogорбые лоренцевы распределения  $\bar{\rho}(\omega)$  и  $\bar{\rho}_a(\omega)$  преобразуются в двугорбые кривые  $\rho_0^*(\omega)$  и  $\rho_1^*(\omega)$ , тогда как для  $\rho_a^*(\omega)$  наблюдается лишь уплощение максимума. При  $\varepsilon_a = 0$  имеем  $\rho_j^*(\omega) = \rho_j^*(-\omega)$ . Если же  $\varepsilon_a \neq 0$ , эта симметрия нарушается, что и отражает рис. 4, *b* ( $\varepsilon_a = t$ ). Так, например, при  $\omega \rightarrow 0$  получаем

$$\rho_1^*(\omega) \approx (\pi\Gamma)^{-1} \left[ 1 - 2t^2/\Gamma^2 - \gamma_a\tilde{t}^2/(\varepsilon_a^2 + \Gamma_a^2) - 2\omega\varepsilon_a\tilde{t}^2/\Gamma^2(\varepsilon_a^2 + \Gamma_a^2) \right], \quad (21)$$

$$\rho_a^*(\omega) \approx (\pi\Gamma_a)^{-1} \left[ 1 - \gamma_a\tilde{t}^2/(\varepsilon_a^2 + \Gamma_a^2) - 2\omega\varepsilon_a(1 + \gamma_a^{-1})\tilde{t}^2/\Gamma^2(\varepsilon_a^2 + \Gamma_a^2) \right]. \quad (22)$$

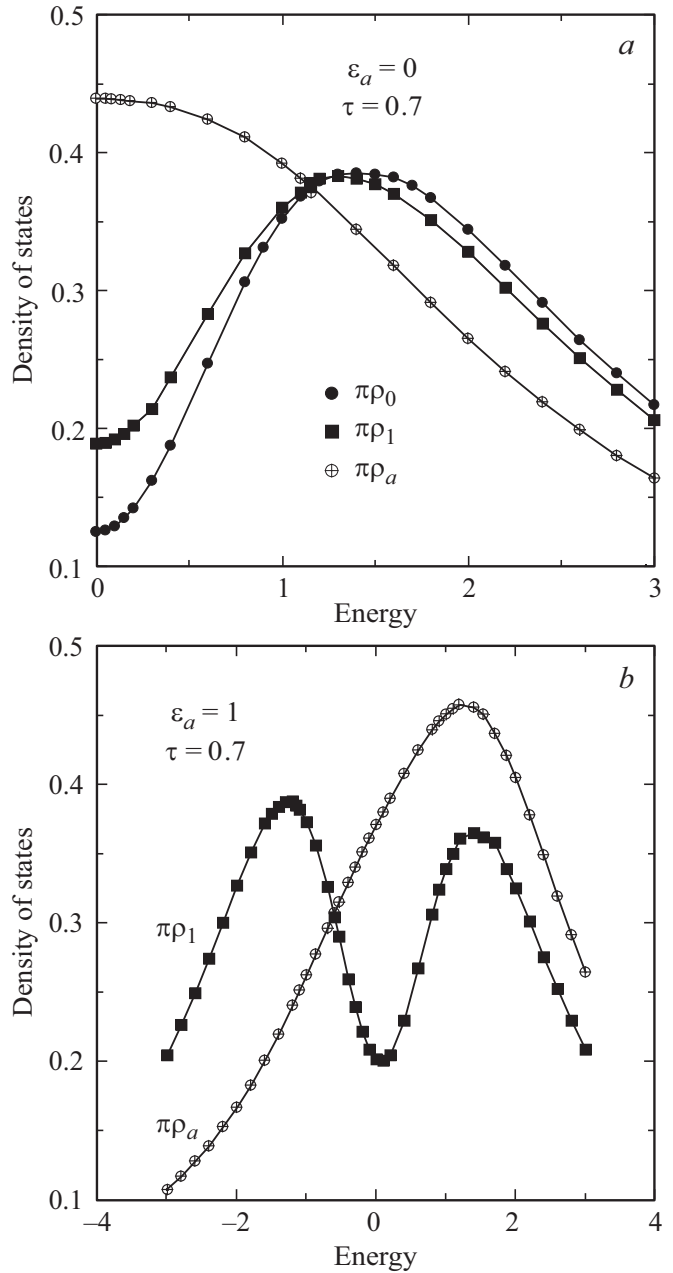
Отметим, что плотности состояний  $\rho_1^*(\omega)$  и  $\rho_a^*(\omega)$  инвариантны относительно одновременной замены  $\varepsilon_a$  на  $-\varepsilon_a$  и  $\omega$  на  $-\omega$ .

Перейдем теперь к расчету чисел заполнения  $n_j^*$ .

Так как при нулевой температуре  $n_j^* = 2 \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho_j^*(\omega) d\omega$ , получим

$$n_0^* = \bar{n} - \frac{6t^2\Gamma\varepsilon_F}{\pi(\varepsilon_F^2 + \Gamma^2)^2}, \quad (23)$$

где  $\bar{n} = (2/\pi) \arccotg(-\varepsilon_F/\Gamma)$  — число заполнения изолированного адатома графена (см. [17]). Для вычисления  $n_1^*$

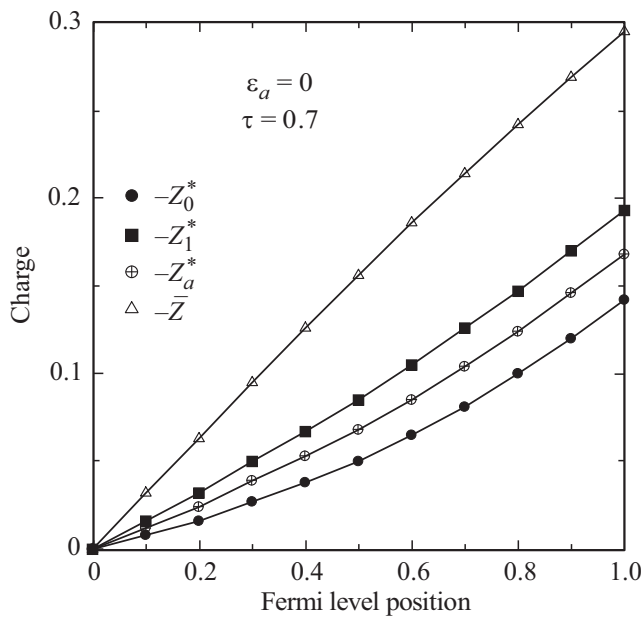


**Рис. 4.** Плотности состояний  $\rho_0^*(\omega)$  (темные кружки),  $\rho_1^*(\omega)$  (темные квадраты) и  $\rho_a^*(\omega)$  (светлые кружки с крестом) в режиме сильной связи с подложкой при  $\Gamma = \Gamma_a = 2$ ,  $\tau = 0.7$  и  $\varepsilon_a = 0$  (*a*) и 1 (*b*). Все энергетические величины измеряются в ед.  $t$ , плотности состояний — в ед.  $t^{-1}$ . На рис. 4, *a* изображены только правые (ответчающие положительной энергии) части кривых.

и  $n_a^*$  положим  $\Gamma_a = \Gamma$ . Тогда, пренебрегая для простоты членами порядка  $\varepsilon_a^2/\Gamma^2$ , найдем

$$n_1^* = \bar{n} - 4t^2\Gamma\varepsilon_F/\pi(\varepsilon_F^2 + \Gamma^2)^2 + 2\pi^{-1}\tilde{t}^2\Gamma(A + B),$$

$$n_a^* = \bar{n}_a + 2\pi^{-1}\tilde{t}^2\Gamma(A - B), \quad (24)$$



**Рис. 5.** Зависимости зарядов адатомов графена  $Z_0^*$  (темные кружки) и  $Z_1^*$  (темные квадраты), декорирующих адчастиц  $Z_a^*$  (светлые кружки с крестами) и изолированных адатома углерода и адчастицы  $\bar{Z} = \bar{Z}_a$  (светлые ромбы) от положения уровня Ферми  $\varepsilon_F > 0$  при  $\Gamma = \Gamma_a = 2$ ,  $\tau = 0.7$  и  $\varepsilon_a = 0$ . На рис. 5 область энергий  $\varepsilon_F < 0$  не отображена, так как  $|Z_j^*(\varepsilon_F)| = |Z_j^*(-\varepsilon_F)|$  и  $|\bar{Z}_j(\varepsilon_F)| = |\bar{Z}_j(-\varepsilon_F)|$ . Энергия уровня Ферми измеряется в ед.  $t$ .

где  $\bar{n} = (2/\pi) \arccotg(-\varepsilon_F/\Gamma)$  — число заполнения изолированной адчастицы и

$$A = -\frac{\varepsilon_F}{(\varepsilon^2 + \Gamma^2)^2} - \frac{\varepsilon_a(3\varepsilon_F^2 - \Gamma^2)}{2(\varepsilon^2 + \Gamma^2)^3},$$

$$B = \frac{\varepsilon_a(3\varepsilon_F^2 - \Gamma^2)}{(\varepsilon^2 + \Gamma^2)^3}. \quad (25)$$

На рис. 5 представлены зависимости зарядов адатомов графена и декорирующих адчастиц  $Z_{ij}^* = 1 - n_j^*$ , а также изолированных (одиночных) адатомов углерода и адчастиц  $\bar{Z} = 1 - \bar{n} = \bar{Z}_a = 1 - \bar{n}_a$  от энергии уровня Ферми  $\varepsilon_F$  для  $\Gamma = \Gamma_a = 2t$ ,  $\tau = 0.7$  и  $\varepsilon_a = 0$ . При  $\varepsilon_F > 0$  все заряды отрицательны, при  $\varepsilon_F < 0$  положительны, причем,  $|Z_j^*(\varepsilon_F)| = |Z_j^*(-\varepsilon_F)|$  и  $|\bar{Z}_j(\varepsilon_F)| = |\bar{Z}_j(-\varepsilon_F)|$ . Из рис. 5 следует, что  $|\bar{Z}| > |Z_1^*| > |Z_a^*| > |Z_0^*|$  при  $\varepsilon_F \neq 0$ . Этот результат в корне отличается от случая свободной наноленты с декорирующими частицами, где, согласно предложенной нами схеме оценок, все числа заполнения равны 1, а заряды — 0. Величина заряда численно равна значению перехода заряда между адсорбатом и субстратом. При положительном заряде адсорбата имеет место переход электронов с адсорбата в подложку, при отрицательном — из подложки на адсорбат. Неравенства  $|\bar{Z}| > |Z_{0,1}^*|$  и  $|\bar{Z}_a| > |Z_a^*|$  показывают, что учет взаимодействия адатомов углерода между собой и с адчастицами

понижает величины всех зарядов, т.е. ведет к деполаризации адсорбата. Этот результат хорошо известен в теории адсорбции [15,16].

### 5. Декорирование цепочки адатомов углерода

Одномерные углеродные структуры (карбины) вызывают интерес уже достаточно долгое время (см., например, [19–22] и ссылки, приведенные там), но некоторые связанные с ними вопросы так и остаются открытыми. Различают два вида карбинов: металлический кумулен с двойными связями ( $\dots=C=C=\dots$ ) и полупроводниковый полиин с чередующимися одинарными и тройными связями ( $\dots-C\equiv C-\dots$ ), между которыми возможен пайерлсовский переход. В рамках постановки рассматриваемой здесь проблемы, карбин интересен тем, что, активно присоединяет посторонние молекулы (в частности, ДНК [22]) и может выступать в качестве сенсора. Таким образом, проблема декорирования является для карбина актуальной. Здесь мы рассмотрим кумулен, характеризуемый однородным распределением  $\pi$ -электронов вдоль цепочки [19].

Воспользуемся результатами работы [13], заменив на рис. 1 этой работы адатомы графена типа  $-2-1$ ,  $0-1$  и  $2-1$  декорирующими адчастицами. Такое расположение декорирующих частиц имеет вполне определенную аналогию с графаном, где атомы водорода расположены по обеим сторонам графенового листа, что уменьшает кулоновское межатомное отталкивание их электронов. Таким образом, имеем симметричную структуру, представляющую собой цепочку адатомов углерода (эпикарбин) с прикрепленными к ней с двух сторон адчастицами. Тогда для углеродных адатомов и адчастиц из выражений (4) и (5) из [13] получим соответственно следующие функции Грина:

$$G'(\omega, k) \equiv G'_0(\omega, k) = G'_1(\omega, k)$$

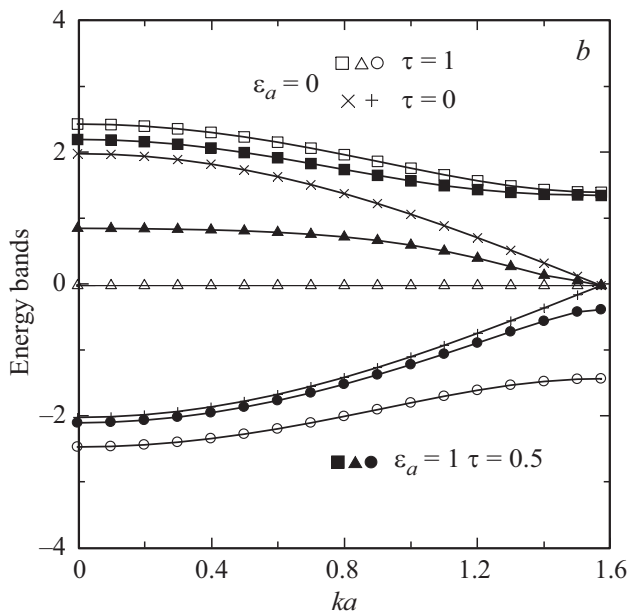
$$= g \left( 1 - gg_a \tilde{t}^2 - \frac{g^2 t^2 \Phi(k)}{1 - gg_a \tilde{t}^2} \right)^{-1}, \quad (26)$$

$$G'_a(\omega, k) = g_a \left( 1 - \frac{gg_a \tilde{t}^2}{1 - \frac{g^2 t^2 \Phi(k)}{1 - gg_a \tilde{t}^2}} \right)^{-1}, \quad (27)$$

где  $|k| \leq \pi/2a$ . Полюса функций Грина (26) и (27), определяющие закон дисперсии, являются корнями уравнения

$$(\omega - \varepsilon_a)[\omega^2 - t^2 \Phi(k)] - 2\omega \tilde{t}^2 = 0. \quad (28)$$

Соответствующие зоны изображены на рис. 6 для различных значений параметров задачи. При  $k = \pi/2a$  имеем  $\omega_0 = 0$  и  $\omega_{\pm}(\pi/2a) = (\varepsilon_a \pm \sqrt{\varepsilon_a^2 + 8\tilde{t}^2})/2$ . Если  $\varepsilon_0 = 0$ , то  $\omega_0 = 0$  и  $\omega_{\pm(k)} \pm t\sqrt{\Phi(k) + 2\tau^2}$ . В общем случае ( $\varepsilon_a = t$ ,  $\tau = 0.5$ ) симметрия зон, отвечающих положительным и отрицательным энергиям нарушается.



**Рис. 6.** Энергетические зоны декорированной цепочки атомов углерода для  $\varepsilon_a = 0$  (светлые символы) и  $\varepsilon_a = 1$  (темные символы) при  $\tau = 0.5$  (темные квадраты, треугольники и кружки) и  $\tau = 1$  (светлые квадраты, треугольники и кружки). Энергетическая зона недекорированной цепочки ( $\tau = 0$ , прямые и косые кресты) сведена в зону Бриллюэна декорированной цепочки. Энергии зон приведены в ед. т.

Сравнение рис. 6 с рис. 2 показывает качественное согласие спектров за тем, однако, важным исключением, что в случае цепочки на зависимостях  $\omega(k)$  отсутствуют экстремумы в интервале  $0 < |k| < \pi/2a$ , наблюдаемые для наноленты. Ниже, как и в п. 4, мы рассмотрим режим сильной связи декорированной углеродной цепочки и адчастиц с металлической подложкой, что может быть определено как декорированный эпискарбин.

Полагая в (27) и (28) отношения  $t^2/\Gamma^2$ ,  $\tilde{t}^2/\Gamma^2$ ,  $t^2/\Gamma_a^2$ ,  $\tilde{t}^2/\Gamma_a^2$  малыми параметрами и проинтегрировав по зоне Бриллюэна, получим функции Грина  $g'(\omega) \approx g(1 + 2g^2t^2 + gg_a\tilde{t}^2)$ ,  $G'_a(\omega) \approx g_a(1 + gg_a\tilde{t}^2)$ , идентичные функциям Грина  $G_1(\omega)$  и  $G_a(\omega)$  из п. 4. Отсюда следует, что формулы (18), (19), (24) и (25) справедливы и для декорированной углеродной цепочки. Справедливы и результаты, представленные на рис. 4 и 5:  $\rho_a(\omega)$  соответствует  $\rho'(\omega)$ ,  $\rho_a(\omega) - \rho'_a(\omega)$ ,  $Z_1^* - Z'$  и  $Z_a^* - Z'_a$ . Таким образом, в приближении сильной связи с подложкой задача о декорированном эпискарбине сводится к задаче о декорированной наноленте эписграфена.

## 6. Выводы

1. Сопоставление результатов зонных расчетов в рамках использованных в настоящей работе двухцепочечной и одноцепочечной моделей показывает, помимо прочего,

что лишь первая модель правильно отражает электронную структуру наноленты графена, то есть наличие экстремумов у зависимостей  $\omega(k)$ . С другой стороны, вторая модель представляется вполне приемлемой для описания металлического карбина.

2. Из сопоставления полученных здесь зависимостей зарядов адатомов углерода и адчастиц от положения уровня Ферми в режиме сильной связи с подложкой, с соответствующими зависимостями, полученными в [14] в задаче о декорировании кромки графена в режиме слабой связи, следует, что эти зависимости качественно согласуются. Это согласие подтверждает важный результат теории адсорбции [15]: оценить величину чисел заполнения для адатомов, образующих когерентные решетки, можно в модели адсорбированного димера. Отметим, что приближенные значения функций Грина  $G_0(\omega)$ ,  $G_1(\omega)$ ,  $G_a^\omega$  (п. 4) и  $G'(\omega)$ ,  $G'_a(\omega)$  (п. 5) для режима сильной связи отвечают именно адсорбированным димерам.

Оба приведенных вывода серьезно упрощают оценки. Численные расчеты при почти полном отсутствии экспериментальной информации представляется нам преждевременным.

## 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] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus. Phys. Rev. B **54**, 17954 (1996).
- [4] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, K. Kusakabe. J. Phys. Soc. Jpn **65**, 1920 (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 Nanotechnology **8**, 119 (2013).
- [9] G.C. Loh, R. Pandey. J. Mater. Chem. C **3**, 5918 (2015).
- [10] С.Ю. Давыдов. ФТТ **60**, 1389 (2018).
- [11] J. Cserti. Am. J. Phys. **68**, 896 (2000).
- [12] G. Jose, R. Malla, V. Srinivasan, A. Sharma, S. Gangadharaiyah. arXiv: 1711.08204v1.
- [13] С.Ю. Давыдов. Цепочечная модель декорирования зигзагообразной кромки графена. ФТП **53**, 83 (2019).
- [14] С.Ю. Давыдов. Письма в ЖТФ **44** (21), 55 (2018).
- [15] С.Ю. Давыдов. Теория адсорбции: метод модельных гамильтонианов. Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, СПб. (2013). 235 с. twirpx.com/file/1596114/
- [16] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. Элементарное введение в теорию наносистем. Лань, СПб. (2014). 192 с.
- [17] Г.Б. Двайт. Таблицы интегралов и другие математические формулы. Лань, СПб. (2009). 232 с.

- [18] С.В. Вонсовский, Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев. *Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений*. Наука, М. (1977). Гл. V. 384 с.
- [19] F. Banhart. *J. Nanotechnology*, **6**, 559 (2015).
- [20] L. Shi, P. Rohringer, K. Suenaga, Y. Niimi, J. Kotakoski, J.C. Meyer, H. Peterlik, M. Wanko, S. Cahangirov, A. Rubio, Z.J. Lapin, L. Novotny, P. Ayala, T. Pichler. *Nature Mater.* **15**, 634 (2016).
- [21] L. Shi, P. Rohringer, M. Wanko, A. Rubio, S. Wassertho, S. Reich, S. Cambre, W. Wenseleers, P. Ayala, T. Pichler. *Phys. Rev. Mater.* **1**, 075601 (2017).
- [22] Z. Salman, A. Nair, S. Tung. *Proc. 12th IEEE Int. Conf. on Nano/micro Engineered and Molecular Systems (April 9–12, 2017)*, Los Angeles, USA. P. 667–681.

*Редактор К.В. Емцев*