

## 08 Зависимость электронной структуры графеновой наноленты от концентрации адсорбированных частиц

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 18 марта 2020 г.  
В окончательной редакции 26 марта 2020 г.  
Принято к публикации 26 марта 2020 г.

Рассмотрено влияние косвенного обмена адсорбированных на графеновой наноленте частиц на ширину наведенной энергетической щели и эффективную массу носителей. Получены аналитические зависимости этих характеристик от концентрации адчастиц энергии связи адсорбат–подложка и энергии уровня адсорбируемой частицы.

**Ключевые слова:** нанолента графена с зигзагообразными кромками, косвенное взаимодействие адчастиц, энергетическая щель, эффективная масса.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.13.49581.18292

Уникальные свойства графена, позволяющие использовать его в экстремальных условиях, делают этот материал весьма перспективным для наноэлектроники [1–3]. Определенным препятствием на этом пути является отсутствие энергетической щели в спектре идеального (беспримесного, бездефектного, механически ненапряженного) бесконечного свободного (т.е. в отсутствие подложки) листа графена. Для того чтобы создать щель, нужно нарушить условия идеальности [4,5]. Одним из способов является адсорбция чужеродных атомов [6–8]. Подавляющее число теоретических работ по адсорбции на графене выполнено в рамках DFT (density functional theory) [6–10]. Здесь мы рассмотрим взаимодействующие между собой адчастицы при различных их концентрациях, воспользовавшись для этого методом функций Грина [11,12].

Как известно [12,13], между адатомами имеется три основных канала взаимодействия. Первый канал — это электростатическое отталкивание параллельных диполей, образованных адатомами и их изображениями в подложке при условии перехода заряда. Второй канал — прямой обмен, т.е. непосредственный переход электронов между адатомами при их высокой концентрации, когда имеет место перекрытие орбиталей ближайших соседей. И наконец, третий канал предстает собой косвенный (непрямой) обмен адатомов электронами через зонные состояния подложки. Косвенный обмен, являясь, как и дипольное взаимодействие, дальнедействующим, проявляется уже при малых покрытиях. Влияние диполь-дипольного отталкивания и косвенного обмена на заряд адатомов рассматривалось нами в работе [14]. Роль прямого обмена легко понять из рассмотрения малых атомных кластеров на поверхности графена [14,15].

В работах [14,15] показано, что диполь-дипольное отталкивание и прямой обмен не приводят к возникновению щели. Косвенный обмен наводит в электронном

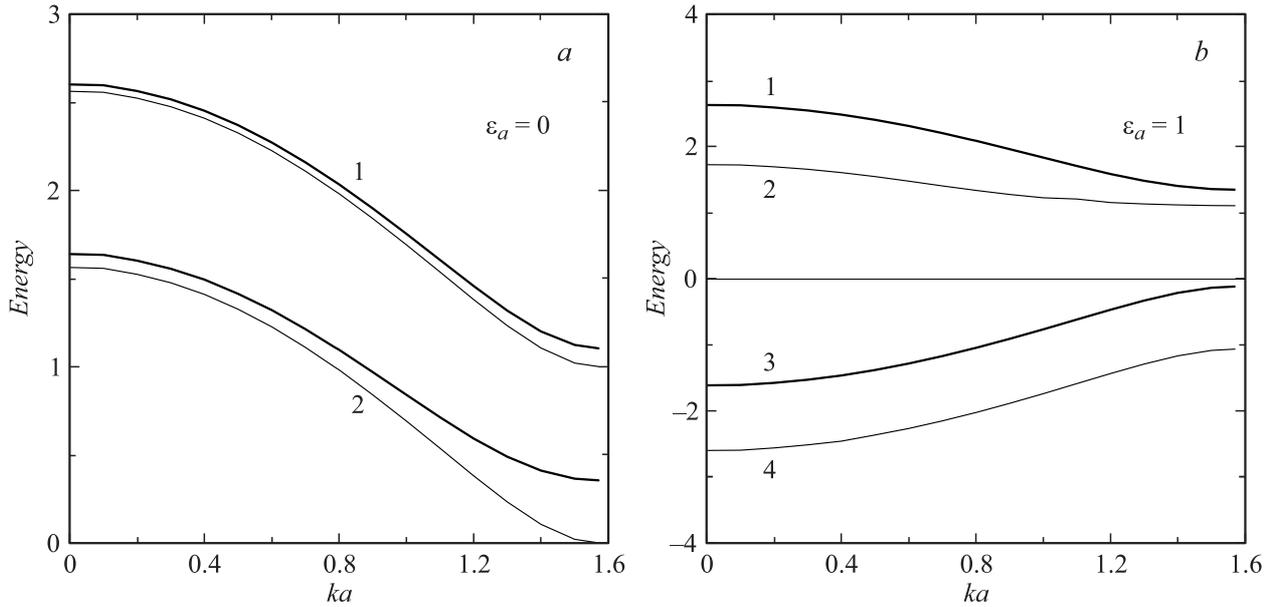
спектре графенового листа щель  $\Delta_L = \sqrt{\varepsilon_a^2 + 4\Theta V^2}$  [16], где  $\varepsilon_a$  — энергия уровня адсорбированной частицы, отсчитываемая от точки Дирака;  $V$  — усредненный по зоне Бриллюэна графена матричный элемент связи адсорбат–подложка;  $\Theta = N_a/N_{ML}$  — степень покрытия поверхности адсорбатом ( $N_a \neq 0$  и  $N_{ML}$  — концентрации адатомов в субмонослое и монослое соответственно,  $0 < \Theta \leq 1$ ).

Для описания графеновой наноленты с зигзагообразными кромками (ZNR) воспользуемся двухцепочечной моделью [17] (см. рис. 1 в [17]), в рамках которой дисперсия электронов для свободной от адатомов ZNR дается выражением

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

где  $\Phi(k) = 4 \cos^2(ka)$ ,  $a$  — расстояние между ближайшими соседями,  $|k| \leq \pi/2a$  — волновой вектор для движения электрона вдоль цепочек. За нуль энергии вновь принята энергия точки Дирака графена, индекс  $p$  нумерует зоны (нумерация зон идет в сторону убывания энергии, так что  $\varepsilon_1(k) = -\varepsilon_4(k)$  и  $\varepsilon_2(k) = -\varepsilon_3(k)$ ). Как следует из (1), щель в спектре невозмущенной наноленты отсутствует, так как при  $|k| = \pi/2a$  (граница зоны Бриллюэна) имеем  $\varepsilon_2(k) = \varepsilon_3(k) = 0$  (см. рис. 2 в [17]). При  $|k| \rightarrow \pi/2a$  имеем дисперсионные соотношения  $\varepsilon_{1,4}(q) \approx \pm t(1 + 4q^2 a^2)$  и  $\varepsilon_{2,3}(q) \approx \pm 4tq^2 a^2$ , где  $q = k - \pi/2a$ . Низкоэнергетическим зонам  $\varepsilon_{2,3}(q)$  отвечает приведенная эффективная масса  $m^* = m_e/m_0 = -m_h/m_0 = \hbar^2/8ta^2 m_0 \approx 0.17$ , где  $t = 2.8$  eV,  $a = 1.42$  Å,  $m_{e(h)}$  — эффективная масса электронов (дырок),  $m_0$  — масса свободного электрона.

Перейдем теперь к задаче об адсорбции. Обобщая результаты работы [16], функции Грина зон ZNR и



**Рис. 1.** Энергетические зоны  $E_p(k)$  (жирные линии):  $\varepsilon_a = 0$  (a) и 1 (b);  $4\Theta V^2 = 0.5$ . На части a тонкими линиями показаны зоны  $\varepsilon_p(k)$  в отсутствие адсорбции. За нуль энергии принята точка Дирака, все энергетические величины измеряются в единицах  $t$ . Цифры соответствуют зонному индексу  $p$ .

адатомов можно представить в виде

$$G_{\text{ZNR}}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{k,p} \frac{\omega - \varepsilon_a}{D_p(\omega, k)},$$

$$G_a(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{k,p} \frac{\omega - \varepsilon_k}{D_p(\omega, k)}, \quad (2)$$

где  $D_p(\omega, k) = (\omega - \varepsilon_p(k))(\omega - \varepsilon_a) - \Theta V^2$ ,  $\omega$  — энергетическая переменная,  $N$  — число атомов ZNR (заметим, что функции Грина (2) соответствуют усредненному бесструктурному адслою). Спектр системы  $E_p(k)$  находим из уравнения  $D_p(\omega, k) = 0$ :

$$E_1(k) = \frac{1}{2} \left( \varepsilon_a + \varepsilon_1(k) + \sqrt{(\varepsilon_a - \varepsilon_1(k))^2 + 4\Theta V^2} \right), \quad (3)$$

$$E_2(k) = \frac{1}{2} \left( \varepsilon_a + \varepsilon_2(k) + \sqrt{(\varepsilon_a - \varepsilon_2(k))^2 + 4\Theta V^2} \right), \quad (4)$$

$$E_3(k) = \frac{1}{2} \left( \varepsilon_a - \varepsilon_2(k) - \sqrt{(\varepsilon_a + \varepsilon_2(k))^2 + 4\Theta V^2} \right), \quad (5)$$

$$E_4(k) = \frac{1}{2} \left( \varepsilon_a - \varepsilon_1(k) - \sqrt{(\varepsilon_a + \varepsilon_1(k))^2 + 4\Theta V^2} \right), \quad (6)$$

где мы учли соотношения  $\varepsilon_1(k) = -\varepsilon_4(k)$  и  $\varepsilon_2(k) = -\varepsilon_3(k)$  (при  $\varepsilon_a = 0$  те же соотношения справедливы и для  $E_p(k)$ ). На границе зоны Бриллюэна низкоэнергетические зоны  $E_2(k)$  и  $E_3(k)$  разделены щелью  $\Delta_0 \equiv \Delta(\varepsilon_a = 0) = 2V\sqrt{\Theta}$  (рис. 1, a). В случае  $\varepsilon_a > 0$  все зоны  $E_p(k)$  смещаются вверх по шкале энергий по сравнению со случаем  $\varepsilon_a = 0$ , а нумерация зон остается той же, что и при  $\varepsilon_a = 0$  (рис. 1, b).

В случае  $\varepsilon_a < 0$  зоны  $E_p(k)$  сдвигаются вниз относительно случая  $\varepsilon_a = 0$ . При этом (по сравнению со случаем  $\varepsilon_a > 0$ ) имеют место следующие равенства:  $E_1(\varepsilon_0 > 0) = -E_4(\varepsilon_0 < 0)$ ,  $E_2(\varepsilon_0 > 0) = -E_3(\varepsilon_0 < 0)$ . Щель между зонами  $E_2(k)$  и  $E_3(k)$  в общем случае равна

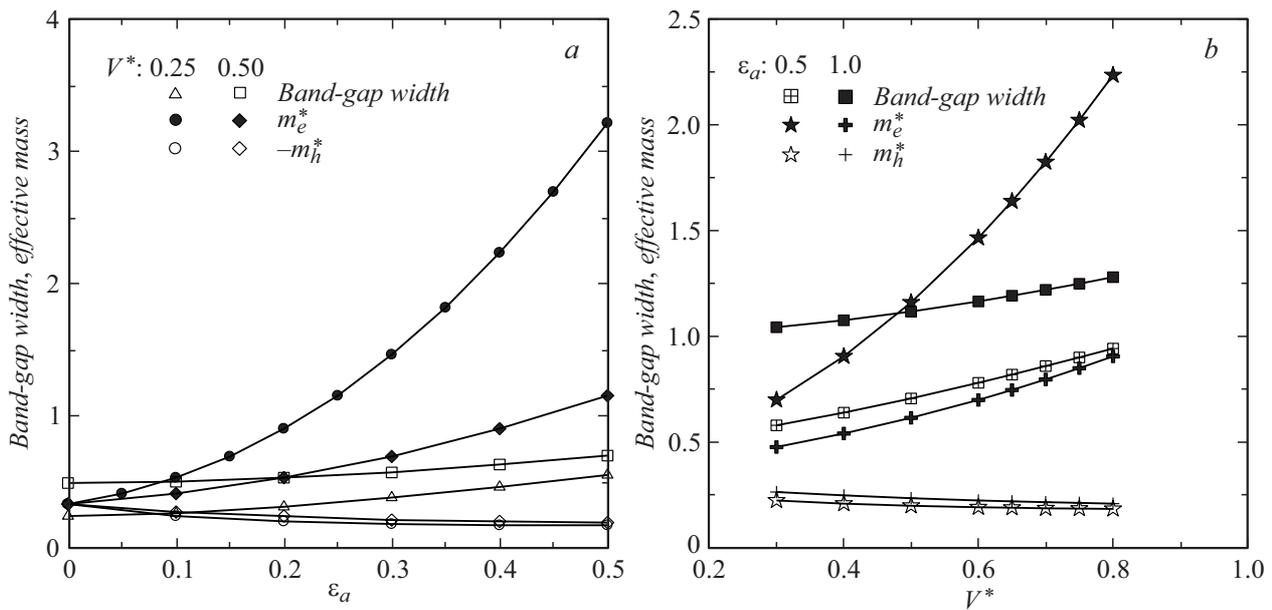
$$\Delta = \sqrt{\varepsilon_a^2 + 4\Theta V^2}, \quad (7)$$

что совпадает с шириной щели  $\Delta_L$ , наводимой адсорбцией в графеновом листе. Если  $\varepsilon_a^2 < 4V^2$ , то при  $\Theta < \bar{\Theta} = \varepsilon_a^2/4V^2$  имеем  $\Delta \sim |\varepsilon_a|(1 + 2\Theta V^2/\varepsilon_a^2)$ , тогда как при условии  $1 > \Theta > \bar{\Theta} = \varepsilon_a^2/4V^2$  получаем  $\Delta \sim 2V\sqrt{\Theta}(1 + \varepsilon_a^2/8\Theta V^2)$ .

Если в окрестности щели, наведенной адсорбцией в бесконечном листе графена, дисперсия остается линейной [15], то в случае ZNR ситуация другая. Действительно, вблизи границы зоны Бриллюэна имеем  $E_2(q) \approx (\varepsilon_a + \Delta)/2 + 2tq^2a^2(1 - \varepsilon_a/\Delta)$  и  $E_3(q) \approx (\varepsilon_a - \Delta)/2 - 2tq^2a^2(1 + \varepsilon_a/\Delta)$ , так что область щели соответствует энергетическому интервалу  $[(\varepsilon_a - \Delta)/2, (\varepsilon_a + \Delta)/2]$ . Эффективные массы зон  $E_2(k)$  и  $E_3(k)$  равны

$$m_{e,h}^* = \pm \frac{\hbar^2}{4ta^2m_0\beta_{e,h}}, \quad \beta_{e,h} = 1 \mp \varepsilon_a/\Delta, \quad (8)$$

где  $\beta_{e,h} > 0$ , так как  $0 \leq |\varepsilon_a|/\Delta < 1$ . При  $\varepsilon_0 = 0$  получаем  $m^* = m_e^* = |m_h^*| \approx 0.34$ , что вдвое превосходит эффективную массу свободной ZNR. Зависимости ширины щели  $\Delta$  и эффективных масс  $m_e^*$  и  $|m_h^*|$  представлены на рис. 2. Резкий рост  $m_e^*$  при  $\varepsilon_a^2 \gg 4\Theta V^2$  ( $\varepsilon_a > 0$ ) отвечает уплощению зоны проводимости:  $E_2(k) \rightarrow \varepsilon_a$ . Аналогичная ситуация при  $\varepsilon_a < 0$  имеет место для  $|m_h^*|$ :



**Рис. 2.** Зависимости ширины щели  $\Delta$  и эффективных масс электронов  $m_e^*$  и дырок  $|m_h^*| = -m_h^*$  от энергии уровня адчастицы  $\varepsilon_a$  (a) и параметра взаимодействия  $V^* = 2V\sqrt{\Theta}$  (b). Приведены данные только для  $\varepsilon_a > 0$ , так как  $\Delta(-\varepsilon_a) = \Delta(\varepsilon_a)$  и  $m_e^*(-\varepsilon_a) = |m_h^*(\varepsilon_a)|$ . Все энергетические параметры измеряются в единицах  $t$ .

$E_3(k) \rightarrow \varepsilon_a < 0$ . При этом значения  $m_h^*$  в первом и  $m_e^*$  во втором случае стремятся к эффективным массам свободной ZNR. Эти тенденции можно усмотреть уже из формул (2) в пределе  $\Theta V^2 \rightarrow 0$ . Отметим, что уплощение зон наблюдалось и в задаче о декорировании ZNR [17].

Сопоставим полученные нами зависимости с некоторыми результатами расчетов [18], где изучалось влияние концентрации адчастиц в упорядоченных и разупорядоченных слоях на электронный спектр и контактанс графеновой ZNR. Первый вывод работы [18] гласит: при  $\Theta = 1$  и  $\varepsilon_a = 0$  ширина щели  $\Delta \propto V^2$ , тогда как, согласно нашей модели,  $\Delta_0(\Theta = 1) = 2V$  (здесь и далее мы заменяем обозначения  $\varepsilon_a$ ,  $n_i$ ,  $\gamma$  и  $E_g$  работы [18] на  $\varepsilon_a$ ,  $\Theta$ ,  $V$  и  $\Delta$ ). Второй вывод относится к малым  $\Theta \ll 1$  и большим  $\Theta = 1 - \vartheta$  ( $\vartheta \ll 1$ ) степеням покрытия при  $\varepsilon_a = 0$ . В первом случае в [18] констатируется увеличение ширины щели с ростом  $\Theta$ , во втором — уменьшение ширины щели при  $\vartheta \rightarrow 0$ . В нашей модели  $\Delta_0 = 2V\sqrt{\Theta}$ , т. е. ширина щели увеличивается во всем диапазоне изменения степени покрытия. И наконец, третий вывод [18] относится к разупорядоченному адсорбату: при малых  $\Theta$  щель отсутствует, но с ростом  $\Theta$  появляется. Для проверки справедливости этого утверждения будем, как и в [18], полагать, что значения  $\varepsilon_a$  равномерно распределены в интервале  $[\varepsilon_a - w, \varepsilon_a + w]$ . Тогда среднее значение ширины щели равно  $\bar{\Delta} = (2w)^{-1} \int_{-w}^w \sqrt{\varepsilon_a^2 + 4\Theta V^2} d\varepsilon_a$ , откуда

$$\bar{\Delta} = \frac{2\Theta V^2}{w} \ln \left| \frac{w + 2V\sqrt{\Theta}}{w - 2V\sqrt{\Theta}} \right|. \quad (9)$$

При  $\Theta \ll (w/2V)^2$  получаем  $\bar{\Delta} \approx 8\Theta^{3/2}V^3/w^2$ , так что в линейном приближении по  $\Theta$  щель отсутствует. К сожалению, сделать аналогичное сравнение для эффективных масс не представляется возможным, так как нам неизвестны соответствующие экспериментальные или теоретические данные.

Таким образом, в рамках простой модели нам удалось в аналитическом виде представить влияние косвенного обмена между адчастицами на ширину щели и эффективную массу носителей в наноленте.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Wu Y.H., Yu T., Shen Z.X. // Appl. Phys. Rev. 2010. V. 108. N 7. P. 071301.
- [2] Meunier V., Souza Filho A.G., Barros E.B., Dresselhaus M.S. // Rev. Mod. Phys. 2016. V. 88. N 2. P. 025005.
- [3] Sang M., Shin J., Kim K., Yu K.J. // Nanomaterials. 2019. V. 9. N 3. P. 374–406.
- [4] Kuila T., Bose S., Mishra A.K., Khanra P., Kim N.H., Lee J.H. // Prog. Mater. Sci. 2012. V. 57. N 7. P. 1061–1105.
- [5] Xu X., Liu C., Sun Z., Cao T., Zhang Z., Wang E., Liu Z., Liu K. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. N 9. P. 3059–3099.
- [6] Kong L., Enders A., Rahman T.S., Dowben P.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2014. V. 26. N 44. P. 443001.
- [7] Ersan G., Apul O.G., Perreault F., Karanfil T. // Water Res. 2017. V. 126. P. 385–398.

- [8] *Murata Y., Calzolari A., Heun S.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. N 21. P. 1591–1597.
- [9] *Nakada K., Ishii A.* DFT calculation for adatom adsorption on graphene // Graphene simulation / Ed. J.R. Gong. InTechOpen, 2011. Available: <http://www.intechopen.com/books/graphene-simulation/dft-calculation-for-adatom-adsorption-on-graphene>
- [10] *Dimakis N., Salas I., Gonzalez L., Vadodaria O., Ruiz K., Bhatti M.I.* // Molecules. 2019. V. 24. N 4. P. 754–781.
- [11] *Davison S.G., Sulston K.W.* Green-function theory of chemisorption. Springer Netherlands, 2006. 211 p.
- [12] *Давыдов С.Ю.* Теория адсорбции: метод модельных гамильтонианов. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2013. 235 с.; [twirpx.com/file/1596114/](http://twirpx.com/file/1596114/)
- [13] *Браун О.М., Медведев В.К.* // УФН. 1989. Т. 157. № 4. С. 631–666.
- [14] *Давыдов С.Ю.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 13. С. 52–57.
- [15] *Давыдов С.Ю.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 15. С. 25–33.
- [16] *Давыдов С.Ю.* // ФТП. 2012. Т. 46. В. 2. С. 204–209.
- [17] *Давыдов С.Ю.* // ФТТ. 2019. Т. 61. В. 3. С. 610–617.
- [18] *Chen L., Ouyang F., Ma S., Fang T.-F., Guo A.-M., Sun Q.-F.* arXiv: 1912.07986v1