

18,12

Модельный подход к описанию свойств графана: аналитические результаты

© С.Ю. Давыдов

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

E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 июля 2020 г.

В окончательной редакции 25 июля 2020 г.

Принята к публикации 14 августа 2020 г.

Методом функций Грина в приближении сильной связи получены аналитические выражения для дисперсии электронных зон. Предложена параболическая аппроксимация спектра, в рамках которой определены значения эффективной массы носителей и квантовой емкости. С использованием моделей Костера–Слэттера и Халдейна–Андерсона рассмотрена задача о локальных состояниях дефектов. Приведены аналитические оценки характерных фононных частот и упругих постоянных. Полученные результаты сопоставлены с данными расчетов других авторов.

Ключевые слова: эффективная масса, квантовая емкость, моно- и бивакансия, фононы, упругие постоянные.

DOI: 10.21883/FIT.2020.12.50224.158

1. Введение

Графан — гидрогенизированный графен, все свободные p -орбитали которого пассивированы атомами водорода, расположенными поочередно по разным сторонам графенового листа, — был придуман теоретиками [1] и вскоре синтезирован [2]. В расчетах [1,3,4] показано, что графан является полупроводником с широкой запрещенной зоной $E_g \sim 3.5\text{--}6\text{ eV}$. К этим расчетам следует добавить работы [5–8], посвященные свойствам частично гидрогенизированного графена (в частности, наведенными водородными вакансиями магнитным состояниям [3,5,6,8] и сверхпроводимостью [8]). В статье [9] рассмотрена возможность использования дефектного графана для квантовых вычислений. Таким образом, интерес к графану не затухает.

Во всех цитированных работах (за исключением [8,9]) для расчетов используются различные варианты DFT (density functional theory). С точки зрения использования графана в реальных приборных структурах необходима упрощенная теория (см., например, [9]), которая, однако, адекватно описывает характерные черты графана (см. [8]). Здесь мы предложим достаточно простую модель электронного спектра графана, используя при этом результаты работы [10], посвященной графеноподобным соединениям. В рамках такой модели удастся получить аналитические выражения для эффективной массы носителей и квантовой емкости идеального графана и рассмотреть задачу о лежащих в запрещенной зоне локальных дефектных уровнях. Предложен также простой подход к оценкам характерных фононных частот и упругих постоянных.

2. Электронный спектр графана

2.1. Модель

Начнем с общей задачи о графаноподобном бинарном соединении, образованном лежащими в узлах гексагональной двумерной решетки атомами А и В, взаимодействующими как между собой, так и с атомами водорода. Рассмотрим для начала асимметричный димер, состоящий из атома А (В) и атома Н, взаимодействие между которыми описывается матричным элементом $t_{a(b)h}$. Соответствующие функции Грина такого димера имеют вид

$$G^{A(B)}(\omega) = \frac{g^{A(B)}(\omega)}{1 - t_{a(b)h}^2 g^{A(B)}(\omega) g^H(\omega)},$$

$$G^H(\omega) = \frac{g^H(\omega)}{1 - t_{a(b)h}^2 g^{A(B)}(\omega) g^H(\omega)}. \quad (1)$$

Здесь ω — энергетическая переменная, $g^{A(B)}(\omega) = (\omega - \varepsilon_{a(b)} + i0^+)^{-1}$ — функция Грина изолированного атома А (В), $g^H(\omega) = (\omega - \varepsilon_h + i0^+)^{-1}$ — функции Грина изолированного атома водорода, ε_i ($i = a, b, h$) — энергии уровней атомов А, В, Н.

Теперь построим из этих димеров гексагональную двумерную решетку, включив взаимодействие t_{ab} между ближайшими А и В компонентами „антипараллельных“ димеров. Тогда, обобщая результаты работы [10], функция Грина для графаноподобного бинарного соединения может быть представлена в виде

$$G^{AA(BB)}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{G^{A(B)}(\omega)}{1 - t_{ab}^2 G^A(\omega) G^B(\omega) f^2(\mathbf{k})}, \quad (2)$$

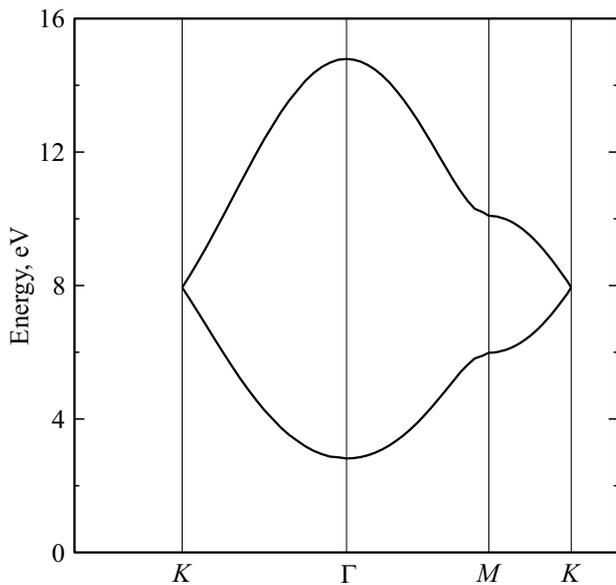


Рис. 1. Дисперсия электронов в графене, вычисленная по формулам (4) и (5). На рисунке представлены только зоны $E_1(\mathbf{k})$ и $E_C(\mathbf{k})$, отвечающие положительной энергии.

где

$$f(\mathbf{k}) = \sqrt{3 + 2 \cos(k_x a \sqrt{3}) + 4 \cos(k_x a \sqrt{3}/2) \cos(3k_y a/2)}$$

(ось x направлена вдоль зигзагообразной кромки), $a = 1.542 \text{ \AA}$ — расстояние между ближайшими атомами А и В, $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ — волновой вектор для движения электрона в плоскости графенового листа. Соответствующий электронный спектр определяется из уравнения $\text{Re}D(\omega, \mathbf{k}) = 0$, где

$$D(\omega, \mathbf{k}) = [1 - t_{ah}^2 g^A(\omega) g^H(\omega)][1 - t_{bh}^2 g^B(\omega) g^H(\omega)] - t_{ab}^2 g^A(\omega) g^B(\omega) f^2(\mathbf{k}). \quad (3)$$

Переходя к графану, для которого атомы А и В являются атомами углерода и характеризуются энергией p -орбитали ε_c , а атомы водорода Н — энергией s -орбитали ε_h , и положив $\varepsilon_c = -\varepsilon_h = \varepsilon$, $t_{a(b)h} = t_{\perp}$, $t_{ab} = t$, получим электронный спектр графана в виде

$$E_1(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{[|\varepsilon| + t f(\mathbf{k})]^2 + 4t_{\perp}^2} + t f(\mathbf{k}) \right) = -E_4(\mathbf{k}), \quad (4)$$

$$E_2(\mathbf{k}) = E_C(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{[|\varepsilon| - t f(\mathbf{k})]^2 + 4t_{\perp}^2} - t f(\mathbf{k}) \right) = -E_3(\mathbf{k}) = -E_V(\mathbf{k}), \quad (5)$$

где индексы 1–4 нумеруют зоны, расположенные по убыванию их энергии, а индексы C и V отвечают соответственно зоне проводимости и валентной зоне. Характерные энергетические интервалы равны

$$\Delta_K = E_C(K) - E_V(K) = r_0,$$

$$\Delta_M = E_C(M) - E_V(M) = r_{2-} - 2t,$$

$$\Delta_{\Gamma} = E_g = E_C(\Gamma) - E_V(\Gamma) = r_{3-} - 3t, \quad (6)$$

где K, M, Γ — точки зоны Бриллюэна графана, $r_0 = \sqrt{\varepsilon^2 + 4t_{\perp}^2}$,

$$r_{2\pm} = \sqrt{(\varepsilon \pm 2t)^2 + 4t_{\perp}^2}, \quad r_{3\pm} = \sqrt{(\varepsilon \pm 3t)^2 + 4t_{\perp}^2}.$$

Для определения параметров модели воспользуемся результатами работы [4] (см. GW-вариант расчета), согласно которым $\Delta_K = 15.9 \text{ eV}$, $\Delta_M = 13.7 \text{ eV}$, $E_g = 5.6 \text{ eV}$. Тогда, полагая $t = 2.8 \text{ eV}$ [9,11], приближенно найдем: $t_{\perp} = 7 \text{ eV}$ и $|\varepsilon| = 7.5 \text{ eV}$. Используя эти значения параметров, получим зоны, представленные на рис. 1.

2.2. Аппроксимация зонного спектра

Исходя из выражения (5), для приведенных эффективных масс электронов m_e и дырок $m_h = -m_e$ имеем

$$m_e = \frac{4\hbar^2}{3a^2 t} \left(1 - \frac{3t - |\varepsilon|}{r_{3-}} \right)^{-1}, \quad (7)$$

так что $m_e^* = m_e/m_0 \approx 1.9$, где m_0 — масса свободного электрона.

Для решения задачи о дефектах нужно найти аналитическое выражение для зонных плотностей состояний $\rho_C(\omega)$ и $\rho_V(\omega)$. Поэтому аппроксимируем дисперсию зоны проводимости и валентной зоны выражением

$$E_C(\mathbf{k}) = -E_V(\mathbf{k}) = \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad (8)$$

где $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$. Для зон $E_1(\mathbf{k}) = -E_4(\mathbf{k})$ запишем

$$E_1(\mathbf{k}) = \frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_1}, \quad (9)$$

где

$$m_1 = \frac{4\hbar^2}{3a^2 t} \left(1 + \frac{3t + |\varepsilon|}{r_{3+}} \right)^{-1}, \quad (10)$$

откуда получаем $m_1^* = m_1/m_0 \approx 1.2$. Графики функций (8) и (9) представлены на рис. 2 (отмечены темными кружками) в сопоставлении с зависимостями $E_1(\mathbf{k})$ и $E_C(\mathbf{k})$, рассчитанными по формулам (4) и (5) (жирные линии). Аппроксимацию следует признать вполне удовлетворительной, имея в виду, что в дальнейшем нас будут интересовать интегральные характеристики. Отметим, однако, что, согласно (4) и (5), $E_1(\mathbf{k}) \propto |\mathbf{k}|$ при $\mathbf{k} \rightarrow K$ (как и в случае листа графена), тогда как согласно аппроксимации $E_1(\mathbf{k}) \propto k^2$.

В двумерных системах спектрам (8) и (9) в определенном энергетическом интервале отвечает плотности состояний $\rho(\omega) = \text{const}$ (модель типа „пьедестал“). Тогда положим $\rho_C(\omega) = \rho_V(\omega) = 2/W_C$ при $E_C(\Gamma) \leq |\omega| \leq E_C(K)$, где $W_C = W_V = (3t + r_0 - r_{3-})/2 = 5.1 \text{ eV}$ — ширина

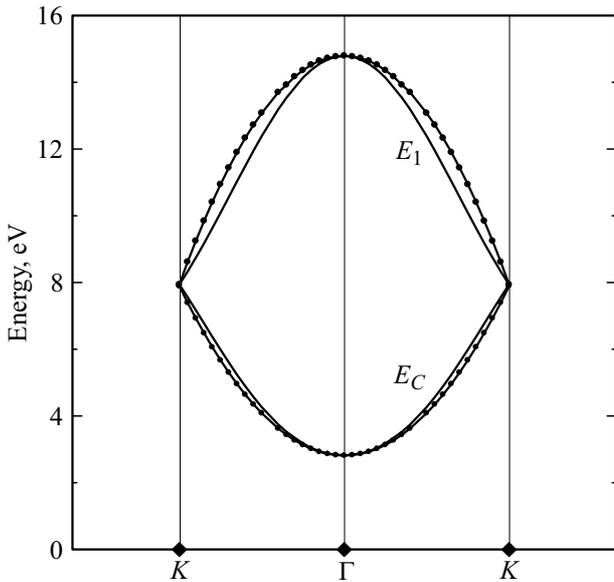


Рис. 2. Параболическая аппроксимация (линии с жирными точками) зон $E_1(\mathbf{k})$ и $E_C(\mathbf{k})$ (жирные линии), рассчитанная по формулам (8) и (9).

зон проводимости и валентной, множитель 2 соответствует числу заполнения зон электронами. Аналогичным образом плотности состояний для зон $E_1(\mathbf{k}) = -E_4(\mathbf{k})$ при $E_1(K) = E_C(K) \leq |\omega| \leq E_1(\Gamma)$ могут быть представлены в виде $\rho_1(\omega) = \rho_4(\omega) = 2/W_1$, $W_1 = W_4 = (3t + r_{3+} - r_0)/2 = 6.9 \text{ eV}$. Полная плотность состояний графана равна $\rho(\omega) = \rho_C(\omega) + \rho_1(\omega)$.

2.3. Квантовая емкость

Понятие квантовая емкость C_Q было введено в работах [12,13]. Применяя к графану выражение для C_Q , предложенное в [14] для двумерной наноструктуры, запишем:

$$C_Q = (e^2/4TS) \int_0^\infty \rho(\omega)A(\omega, V^*)d\omega,$$

$$A(\omega, V^*) = \text{sch}^2[(\omega - V^*)/2T] + \text{sch}^2[(\omega + V^*)/2T], \quad (11)$$

где $V^* = eV_{el}$ — сдвиг электронных состояний в электростатическом поле, V_{el} — внешний электростатический потенциал, e — величина заряда электрона, T — температура в энергетических единицах, S — площадь графенового листа, приходящаяся на один атом углерода; считаем, что при $V^* = 0$ химический потенциал совпадает с центром запрещенной зоны графана. Вводя безразмерные параметры

$$x = \omega/2T, \quad v^* = V^*/2T, \quad e_g = E_g/2T,$$

$$e_1 = E_1(\Gamma)/2T \quad \text{и} \quad e_2 = E_C(K)/2T = E_1(K)/2T,$$

из (11) получим

$$C_Q(V^*) = (e^2/2S)I, \quad I = (I_1 + I_2),$$

$$I_1 = \frac{2}{W_1} \int_{e_2}^{e_1} A(x, v^*)dx, \quad I_2 = \frac{2}{W_C} \int_{e_g/2}^{e_2} A(x, v^*)dx, \quad (12)$$

Легко показать, что

$$I_1 = (2/W_1) [\text{th}(e_1 + v^*) + \text{th}(e_1 - v^*) - \text{th}(e_2 + v^*) - \text{th}(e_2 - v^*)], \quad (13)$$

$$I_2 = (2/W_C) [\text{th}(e_2 + v^*) + \text{th}(e_2 - v^*) - \text{th}(e_g/2 + v^*) - \text{th}(e_g/2 - v^*)]. \quad (14)$$

Так как при комнатной температуре $e_1 \gg 1$ и $e_g/2 \gg 1$, то при $v^* \ll e_g/2$ получим

$$I_1 \approx \frac{8 \text{ch}(2v^*)}{W_1} [\exp(-2e_2) - \exp(-2e_1)],$$

$$I_2 \approx \frac{8 \text{ch}(2v^*)}{W_C} [\exp(-e_g) - \exp(-2e_2)]. \quad (15)$$

Считая для простоты, что $W_1 \approx W_C = W$, окончательно находим

$$I \approx \frac{8 \text{ch}(V^*/T)}{W} \exp(-E_g/2T). \quad (16)$$

Квантовая емкость $C_Q^0 \equiv C_Q(0) \approx (16/3\sqrt{3})(e^2/Wa^2) \times \exp(-E_g/2T)$, так что для комнатной температуры получаем $C_Q^0 = 0$ (для графена $C_Q^0 = 1.6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [15]); $C_Q(E_g/2) \approx (8/3\sqrt{3})(e^2/Wa^2) = 0.2 \text{ mF}/\text{cm}^2$.

3. Локальные состояния дефектов

3.1. Модель Костера–Слэтера

Перейдем теперь к задаче о точечном дефекте в графане, воспользовавшись моделью Костера–Слэтера [16–18], удобной для описания вакансий и примесей внедрения и применявшейся нами для листа [19] и наноленты [20] графена.

Пусть возмущение, вносимое дефектом, сосредоточено в одном узле графана и равно V . Тогда, как показано в [19], плотность состояний на дефекте $\rho_d(\omega)$ можно приближенно представить в виде

$$\rho_d(\omega) \approx \frac{\rho(\omega)}{[1 - VL(\omega)]^2 + [\pi V\rho(\omega)]^2},$$

$$L(\omega) = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\omega')d\omega'}{\omega - \omega'}, \quad (17)$$

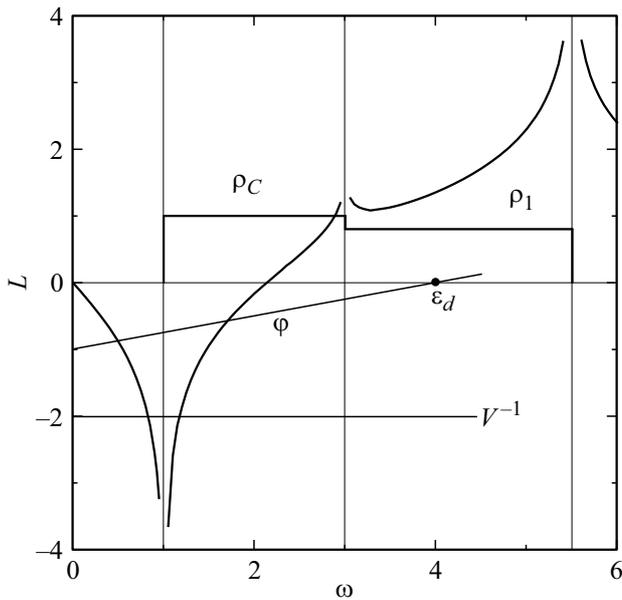


Рис. 3. Функция $L(\omega)$ для плотностей состояний $\rho_C(\omega)$ и $\rho_I(\omega)$ (жирные линии). Вертикальными штриховыми линиями изображены асимптоты, соответствующие краям зон $E_C(\mathbf{k})$ и $E_I(\Gamma)$. Тонкими линиями изображены функции V^{-1} (модель Костера–Слэтера) и $\varphi(\omega) = (\omega - \varepsilon_d)V_d^2$ (модель Халдейна–Андерсона); точки пересечения этих линий с $L(\omega)$ определяют положение уровней дефекта. На рисунке представлена только область положительных энергий, так как $\rho_{C,I}(\omega) = \rho_{C,I}(-\omega)$, $L(\omega) = -L(-\omega)$. Энергетические величины измерены в ед. t , функции $L(\omega)$ и $\rho_{C,I}(\omega)$ — в ед. t^{-1} .

где P — символ главного значения интеграла. Легко показать, что

$$L(\omega) = \frac{2}{W_1} \ln \left| \frac{[E_C(\mathbf{K}) - \omega][E_I(\Gamma) + \omega]}{[E_C(\mathbf{K}) + \omega][E_I(\Gamma) - \omega]} \right| + \frac{2}{W} \ln \left| \frac{[E_C(\mathbf{K}) + \omega][E_g/2 - \omega]}{[E_C(\mathbf{K}) - \omega][E_g/2 + \omega]} \right|. \quad (18)$$

Функция $L(\omega)$ представлена на рис. 3. Энергии уровней дефекта определяется корнями уравнения

$$L(\omega) = V^{-1}. \quad (19)$$

Далее мы будем рассматривать только локальные состояния ω_l , лежащие в запрещенной зоне ($-E_g/2 \leq \omega_l \leq E_g/2$). Плотности состояний таких уровней $\rho_l(\omega)$, числа заполнения при нулевой температуре n_l и фактор заполнения ν_l определяются соответственно выражениям

$$\rho_l(\omega) = \nu_l \delta(\omega - \omega_l), \quad n_l = \nu_l \Theta(E_F - \omega_l), \quad \nu_l \approx |V^2 dL(\omega)/d\omega|_{\omega_l}^{-1}, \quad (20)$$

где $\Theta(\dots)$ — функция Хэвисайда, E_F — уровень Ферми. Из (18) получаем

$$\frac{dL(\omega)}{d\omega} = -\frac{2E_g}{W_C[(E_g/2)^2 - \omega^2]} + \frac{4E_I(\Gamma)}{W_1[E_I^2(\Gamma) - \omega^2]} + \frac{4E_C(\mathbf{K})}{E_C^2(\mathbf{K}) - \omega^2} \left(\frac{1}{W_C} - \frac{1}{W_1} \right). \quad (21)$$

Так как в данной работе мы используем достаточно простые модели и не стремимся получить строгие результаты, будем считать, что $E_I(\Gamma) \gg E_g/2$ и вновь полагать $W_1 \approx W_C = W$. Тогда для области запрещенной зоны получим

$$L(\omega) \approx \frac{2}{W} \ln \left(\frac{E_g/2 - \omega}{E_g/2 + \omega} \right), \quad \frac{dL(\omega)}{d\omega} \approx -\frac{2E_g}{W[(E_g/2)^2 - \omega^2]}. \quad (22)$$

Рассмотрим два предела: $|V| \ll E_g/2, W$ и $|V| \gg E_g/2, W$. В первом случае для $V > 0$ и $V < 0$ получаем соответственно

$$\omega_l \approx \mp(E_g/2) [1 - 2 \exp(-W/2|V|)]$$

и

$$\nu_l \approx (WE_g/2V^2) \exp(-W/2|V|).$$

Во втором случае имеем $\omega_l \approx -WE_g/2V$ и $\nu_l \approx WE_g/2V^2$. Таким образом, при $|V| \ll E_g/2, W$ рост $|V|$ приводит к сдвигу уровней к границам запрещенной зоны и увеличению фактора заполнения ν_l , во втором случае — к сдвигу уровня к центру зоны и уменьшению ν_l .

В общем случае характер зависимостей $|\omega_l|$ от $|V|$ легко понять, исходя из уравнения (19) и рис 3: с ростом $|V|$ функция $|L(\omega)|$ должна уменьшаться, что происходит при сдвиге $|\omega_l|$ к центру запрещенной зоны. С функцией $\nu_l(V)$ дело обстоит сложнее. Действительно, с ростом $|V|$ величина $|dL(\omega)/d\omega|_{\omega_l=0}$ уменьшается. При малых потенциалах возмущения уменьшение $|dL(\omega)/d\omega|_{\omega_l=0}$ превышает увеличение V^2 , так что ν_l растет. При больших $|V|$ имеем обратную ситуацию: с ростом $|V|$ величина ν_l убывает. Необходимо, однако, учесть следующее обстоятельство. В настоящей работе для плотности состояний принята модель типа „пьедестал“ или ступеньки (22). Именно скачки $\rho(\omega)$, характерные для таких моделей, приводят к расходимостям функции $L(\omega)$, в результате чего мы получаем локальные уровни при сколь угодно малом значении возмущения $|V|$. Если же скачки $\rho(\omega)$ отсутствуют, то при $\omega = \pm E_g/2, \pm E_C(\mathbf{K}), \pm E_I(\Gamma)$ функция $L(\omega)$ имеет в этих точках экстремальные, но конечные значения L_{extr} . При этом, когда $|V| < V_{\text{min}} = |L_{\text{extr}}^{-1}(\pm E_g/2)|$ локальные состояния в запрещенной зоне отсутствуют. Таким образом, восходящая ветвь функции $\nu_l(|V|)$ является артефактом использованной модели.

Предел $|V| \rightarrow \infty$, когда $\omega_l \rightarrow 0$ и $\nu_l \rightarrow 0$, соответствует наличию вакансии в матрице. Для графана такая вакансия отвечает удалению одного димера, энергия sp -орбитали которого $\varepsilon_{\text{dim}} = (\varepsilon_c + \varepsilon_h)/2 = 0$. Водородным и углеродным вакансиям, а также примесям замещения соответствуют конечные значения потенциала V . При этом возникает вопрос о величине и знаке такого возмущения. (Именно эта особенность модели Костера–Слэтера затрудняет ее использование для конкретных дефектных структур). Согласно результатам расчета [4], энергетический уровень водородной вакансии ω_l^h расположен на 2 eV выше потолка валентной зоны, что в нашей системе отсчета энергии соответствует $\omega_l^h = -0.8$ eV. Подставляя это значение в (22), получим $V \approx 5$ eV и $\nu_l \approx 0.3$.

3.2. Модель Халдейна–Андерсона

Рассмотрим теперь модель Халдейна–Андерсона [21], которая использовалась для описания примесей в полупроводниках и для чужеродных атомов, на них адсорбированных [22]. Без учета кулоновского отталкивания, плотность состояний на точечном дефекте в графане равна

$$\rho_d(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{(\omega - \varepsilon_d - \Lambda(\omega))^2 + \Gamma(\omega)^2}, \quad (23)$$

где полуширина и энергетический сдвиг уровня дефекта ε_d равны соответственно $\Gamma(\omega) = \pi V_d^2 \rho(\omega)$ и $\Lambda(\omega) = V_d^2 L(\omega)$, V_d — потенциал взаимодействия дефекта с матрицей-графаном. Энергии примесных состояний определяются корнями уравнения

$$\omega - \varepsilon_d - \Lambda(\omega) = 0. \quad (24)$$

Плотности состояний лежащих в запрещенной зоне локальных уровней и их числа заполнения определяются выражениями (14), факторы заполнения, однако, равны $\nu_l = |1 - d\Lambda(\omega)/d\omega|_{\omega_l}^{-1}$, откуда, вновь прибегая к упрощениям (16), получаем

$$\nu_l = \left(1 + \frac{2E_g V_d^2}{W[(E_g/2)^2 - \omega_l^2]}\right)^{-1}. \quad (25)$$

Таким образом, по сравнению с моделью Костера–Слэтера, модель Халдейна–Андерсона, во-первых, содержит дополнительный параметр ε_d . Во-вторых, потенциал V_d кардинальным образом отличается от возмущения V : первый отвечает туннелированию электрона между уровнем дефекта и зонными состояниями матрицы, тогда как второй описывает возмущение, вызванное заменой атома матрицы на чужеродный атом.

Рассмотрим два частных случая: $|\varepsilon_d| \ll E_g/2$, W и $|\varepsilon_d| \gg E_g/2$, W .

В первом случае получим $\omega_l \approx \nu_l \varepsilon_d$, где $\nu_l \approx (1 + 8V_d^2/WE_g)^{-1} \sim 1$. Во втором случае при $\varepsilon_d > 0$ и $\varepsilon_d < 0$ имеем соответственно

$$\omega_l \approx \pm(E_g/2)[1 - 2\exp(-|\varepsilon_d|W/2V_d^2)]$$

и

$$\nu_l \approx (WE_g/8V_d^2) \exp(-|\varepsilon_d|W/2V_d^2).$$

В общем случае, качественный характер зависимостей $\omega_l(\varepsilon_d)$ и $\omega_l(V_d)$ можно усмотреть из рис. 3, представив уравнение (24) в виде $\varphi(\omega) \equiv (\omega - \varepsilon_d)/V_d^2 = L(\omega)$: сдвиг ε_d в направлении больших энергий приводит к аналогичному сдвигу уровней ω_l ; увеличение V_d смещает уровни ω_l к центру запрещенной зоны. Согласно (19), максимальное значение фактора заполнения $(\nu_l)_{\text{max}} = (1 + 8V_d^2/WE_g)^{-1}$ достигается при $\omega_l = 0$, тогда как минимальное значение $(\nu_l)_{\text{min}} = 0$ отвечает $\omega_l = \pm E_g/2$.

Насколько известно автору, до сих пор модель Халдейна–Андерсона не применялась для описания вакансий. Так как эта модель бесструктурна (с кристаллографической точки зрения), то в случае графана водородную вакансию можно представить в виде взаимодействующего с матрицей одиночного атома углерода. Вновь воспользовавшись значением энергетического уровня водородной моновакансии $\omega_l^h = -0.8$ eV [4], получим, согласно (25), фактор заполнения $\nu_l^h \approx 0.29$ и $\varepsilon_d \approx -2.7$ eV, где мы положили $V_d = t$ (по поводу последнего равенства см. [23]).

Рассмотрим теперь водородную бивакансию, которую можно представить как взаимодействующий с графаном C–C-димер. Функция Грина такого димера равна $G_{\text{dim}}(\omega) = g_d(\omega)[1 - g_d^2(\omega)]^{-1}$, где функция Грина моновакансии $g_d^{-1}(\omega) = \omega - \varepsilon_d - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega)$. Согласно [24], соответствующая плотность состояний углеродного димера равна

$$\rho_{\text{dim}}(\omega) = \frac{1}{2} [\rho_-(\omega) + \rho_+(\omega)],$$

$$\rho_{\pm} = \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{[\omega - \varepsilon_d - \Lambda(\omega) \pm t]^2 + \Gamma^2(\omega)}, \quad (26)$$

а энергетические уровни бивакансии определяются корнями уравнений

$$\omega - \varepsilon_d - \Lambda(\omega) \pm t = 0. \quad (27)$$

Для локальных уровней $\omega_{l\pm}^h$, лежащих в запрещенной зоне получим $\omega_{l-}^h \approx -1.6$ eV, $(\nu_{l-}^h \approx 0.23)$ и $\omega_{l+}^h \approx 0$, $(\nu_{l+}^h \approx 0.31)$. Таким образом, уровень моновакансии $\omega_l^h = -0.8$ eV [4] расщепляется на два уровня, являющихся аналогами связывающего и антисвязывающего состояний двухатомной молекулы. В [9] задача о водородной бивакансии в графане рассматривалась с учетом внутриаомного кулоновского отталкивания $U = 6$ eV на атомах углерода графана с шириной запрещенной зоны ~ 5 eV (см. рис. 1, *a* в [9]). Численный расчет показал, что уровни бивакансии лежат на расстояниях, равных приблизительно ± 1.5 eV от центра запрещенной зоны (см. рис. 2, *c* в [9]).

4. Фононные частоты и упругие постоянные

Для оценок фононных характеристик графана воспользуемся методом связывающих орбиталей Харрисона [25,26]. Энергию E_b связи С–Н и соответствующую силовую константу центрального взаимодействия $k_{0\perp}$ можно представить в виде

$$E_b = 2V_2\alpha_c^{-1}(1 - 2\alpha_c/3), \quad (28)$$

$$k_{0\perp} = 4\alpha_c V_2(1 - 2\alpha_p^2)/a_{\perp}^2, \quad (29)$$

где V_2 — ковалентная энергия, $\alpha = V_2/\sqrt{V_2^2 + V_3^2}$ и $\alpha_p = \sqrt{1 - \alpha_c^2}$ — ковалентность и полярность связи С–Н, длина которой равна $\alpha_{\perp} = 1.11 \text{ \AA}$, V_3 — полярная энергия (см. подробнее [25–27]). Полагая, что имеет место σ -связь s -орбитали атома Н с p -орбиталью атома С, имеем $V_2 = V_{sp\sigma} = \eta_{sp\sigma}(\hbar^2/m_0a_{\perp}^2)$, где $\eta_{sp\sigma} = 1.42$ [26], так что $V_2 = 8.78 \text{ eV}$. Полярная энергия $V_3 = (\varepsilon_{cp} - \varepsilon_{hs})/2$, где $\varepsilon_{cp} = -11.07 \text{ eV}$ есть энергия p -состояния атома С (использованы таблицы атомных термов Манна [28]) и $\varepsilon_{hs} = -13.60 \text{ eV}$ — энергия s -состояния атома Н (взятый с обратным знаком потенциал ионизации) равна $V_3 = 0.765 \text{ eV}$, так что $\alpha_c \approx 0.996$ и $\alpha_p \approx 0.087$. Полагая $\alpha_c = 1$ и $\alpha_p = 0$, из выражения (28) получим $E_b \approx 2V_2/3 = 5.85 \text{ eV}$, тогда как расчет [3] дает 4.79 eV . Силовая константа $k_{0\perp} \approx 4V_2/a_{\perp}^2 = 28.5 \text{ eV/\AA}$, а соответствующая частота $\Omega_{\perp} = \sqrt{k_{0\perp}/m_p}$ (m_p — масса протона) равна 0.344 eV , или 2774 cm^{-1} . Эта частота на 145 cm^{-1} ниже вычисленного из первых принципов значения $\Omega_{\perp} = 2919 \text{ cm}^{-1}$ [1] (практически тот же результат для Ω_{\perp} получен в расчетах [3]). Отметим, что при оценке Ω_{\perp} мы учитывали, что атом водорода связан не со свободным атомом углерода, а с атомом, находящимся в узле графенового листа. Поэтому формально можно положить $m_p \ll M_C^*$, где M_C^* — „эффективная масса“ атома углерода графана, т. е. атом водорода привязан к неподвижному листу.

Если, как в работах [1,3], считать, что σ -связь атомов С и Н осуществляется соответственно sp^3 - и s -орбиталями, то $V_2 = V_{s/sp^3} = \eta_{s/sp^3}(\hbar^2/m_0a_{\perp}^2)$, где $\eta_{s/sp^3} = 1.89$ [29], получим $V_2 = 11.69 \text{ eV}$. Энергия sp^3 -орбитали атома углерода $\varepsilon_{csp^3} = (\varepsilon_{cs} + 3\varepsilon_{cp})/4 = -13.15 \text{ eV}$ (таблицы Манна), так что $V_3 = 0.225 \text{ eV}$. Поэтому вновь можно положить $\alpha_c = 1$ и $\alpha_p = 0$. Получим, таким образом, $k_{0\perp} = 38.6 \text{ eV/\AA}$, $\Omega_{\perp} = 0.4 \text{ eV}$, или 3230 cm^{-1} , что на 311 cm^{-1} значительно выше $\Omega_{\perp} = 2919 \text{ cm}^{-1}$. При этом, подчеркнем, что оценки частоты Ω_{\perp} для p - s -связи ближе к результатам [1,3], чем для связи sp^3 - s . Следует отметить также, что центральная силовая константа $k_{0\perp}$ описывает реакцию графана на сжатие или растяжение связи в направлении, перпендикулярном листу, и поэтому является одномерным аналогом объемного модуля сжатия.

Оценим теперь характерную энергию электрон-фононной связи $\lambda = w^2/k_{0\perp}$, где деформационный фактор $w = -\partial V_2/\partial a_{\perp}$ [30]. Так как $-\partial V_2/\partial a_{\perp} = 2V_2/a_{\perp}$ и $k_{0\perp} \approx 4V_2/a_{\perp}^2$, получим $\lambda \approx V_2$. Эта величина гораздо выше, чем значения λ для адсорбированных на графене двух-, трех- и четырехатомных молекул газа, адсорбированных на графене [30], так как $\lambda \propto a_{\perp}^{-2}$, такой результат объясняется малой длиной связи С–Н.

Перейдем к колебаниям в плоскости листа графана. При этом допустимо, на наш взгляд, считать, что атомы водорода жестко связаны с соответствующими атомами углерода, так что смещаются вместе с ними без какой-либо деформации связей С–Н. Таким образом, отличия от соответствующих колебаний в плоскости листа графена лишь количественные: масса атомов углерода увеличивается на одну протонную массу и силовые константы уменьшаются вследствие увеличения межатомного расстояния в графене $a = 1.52 \text{ \AA}$ по сравнению с межатомным расстоянием в графене $\bar{a} = 1.42 \text{ \AA}$. Тогда для центральных силовых констант отношение $k_0/\bar{k}_0 = (\bar{a}/a)^4 \approx 0.76$, если предполагать, что σ -связи в листах графена и графана образованы орбиталями с одним и тем же типом гибридизации. Тогда $\Omega/\bar{\Omega} = (\bar{a}/a)^2\sqrt{12/13} \approx 0.84$. Если же считать, что в случае графена имеет место sp^2 -гибридизация, а для графана — sp^3 -гибридизация, то $k_0/\bar{k}_0 = (\eta_{sp^3}/\eta_{sp^2})(\bar{a}/a)^4 \approx 0.75$ и $\Omega/\bar{\Omega} = (\bar{a}/a)^2\sqrt{(12/13)(\eta_{sp^3}/\eta_{sp^2})} \approx 0.83$, где η_{spk} — коэффициенты пропорциональности для матричных элементов V_{spk} : $\eta_{sp^2} = 3.26$ и $\eta_{sp^3} = 3.22$ [26]. Так как частота длинноволновых (соответствующих точке Γ) оптических колебаний атомов углерода свободного графена равна 1580 cm^{-1} (G -пик раман-спектра) [31], для графана получим 1325 cm^{-1} при sp^2 -гибридизации и 1317 cm^{-1} при sp^3 -гибридизации. Такие значения частот хорошо согласуются с результатами численных расчетов [1,3,32]. Подчеркнем, что различие sp^2 - и sp^3 -гибридизаций играет здесь крайне малозначительную роль. Отметим также следующее: расчет [33] показал, что модуль всестороннего сжатия графана на 26% меньше, чем у графена, что отлично согласуется с нашей оценкой отношения k_0/\bar{k}_0 . Сходные результаты дают расчеты [34,35].

В работе [36] в рамках модели Китинга [37] нами были получены следующие выражения для упругих постоянных графена c_{11} и c_{12} , описывающих реакцию на деформацию в плоскости листа

$$\begin{aligned} c_{11} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(4\alpha + \beta + 18 \frac{\alpha\beta}{4\alpha + \beta} \right), \\ c_{12} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(4\alpha + \beta - 18 \frac{\alpha\beta}{4\alpha + \beta} \right), \end{aligned} \quad (30)$$

где α и β — силовые константы центрального и нецентрального взаимодействий, значения которых определим из рассчитанных в [35] модуля Юнга $E = (c_{11}^2 - c_{12}^2)/c_{11} = 246.7 \text{ N/m}$ и коэффициента Пуассона $\sigma = c_{12}/c_{11} = 0.078$ (или $c_{11} = 248.2 \text{ N/m}$

и $c_{12} = 19.4 \text{ N/m}$). Вновь полагая, что атомы водорода в процессе плоской деформации остаются жестко связанными с атомами углерода, из (30) получаем $\alpha = 43 \text{ N/m}$ и $\beta = 59.3 \text{ N/m}$. Полученный результат интересен тем, что отношение $\beta/\alpha > 1$. Действительно, для графена $\alpha = 77 \text{ N/m}$ и $\beta = 69 \text{ N/m}$ [27] (при этом использовались значения $E = 340 \pm 50 \text{ N/m}$ и $\sigma = 0.165$ [38]). Более того, для трехмерных полупроводников III-V II-VI [36,39,40] отношение $\beta/\alpha < 1$, причем с ростом полярности связи убывает.

5. Заключение

В настоящей работе мы получили аналитические оценки ряда электронных характеристик идеального и дефектного графана. При этом для определения параметров мы использовали результаты имеющихся численных расчетов. Предложенная параболическая аппроксимация электронного спектра позволила предсказать значения эффективной массы носителей и квантовой емкости. Оценки характерных фононных частот выполнены в рамках метода связывающих орбиталей Харрисона без использования каких-либо подгоночных параметров. Полученные результаты представляются вполне разумными. К сожалению, экспериментальная информация по графану практически отсутствует, не известно даже реальное значение ширины запрещенной зоны. По поводу перспектив исследования свойств графана и его применений см. краткие обзоры [32,41].

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, G.D. Barber. *Phys. Rev. B* **75**, 153401 (2007).
- [2] D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Science* **323**, 610 (2009).
- [3] H. Şahin, C. Ataca, S. Ciraci. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 222510 (2009).
- [4] S. Lebégue, M. Klintonberg, O. Eriksson, M.I. Katsnelson. *Phys. Rev. B* **79**, 245117 (2009).
- [5] D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein. *Phys. Rev. B* **77**, 35427 (2008).
- [6] M.R. Thomsen, M.M. Ervasti, A. Harju, T.G. Pedersen. *Phys. Rev. B* **92**, 195408 (2015).
- [7] H.-C. Huang, S.-Y. Lin, C.-L. Wu, M.-F. Lin. *Carbon* **103**, 84 (2016).
- [8] H.-Y. Lu, L. Hao, R. Wang, C.S. Ting. *Phys. Rev. B* **93**, 241410(R) (2016).
- [9] L. Hao, H.-Yan Lu, C.S. Ting. *Phys. Rev. Mater.* **3**, 024003 (2019). arXiv: 1812.0777v1.
- [10] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **58**, 779 (2016).
- [11] T.O. Wehling, E. Sasioglu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blügel. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 236805 (2011).
- [12] T. Ando, A.B. Fowler, F. Stern. *Rev. Mod. Phys.* **54**, 437 (1982).
- [13] S. Luryi. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 501 (1988).
- [14] D.L. John, L.C. Castro, D.L. Pulfrey. *J. Appl. Phys.* **96**, 5180 (2004).
- [15] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, П.В. Булат, А.В. Зубов. *Письма в ЖТФ* **46**, 15, 7 (2020).
- [16] Дж. Слетгер. *Диэлектрики, полупроводники, металлы.* Мир, М. 1969.
- [17] Дж. Каллуэй. *Теория энергетической зонной структуры.* Мир, М. 1969.
- [18] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. *Элементарное введение в теорию наносистем.* Изд-во „Лань“, СПб (2014).
- [19] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **50**, 816 (2016).
- [20] С.Ю. Давыдов, А.В. Зубов. *ФТП* **54**, 170 (2020).
- [21] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. *Phys. Rev. B* **6**, 2553 (1976).
- [22] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. *ФТТ* **50**, 1206 (2008).
- [23] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **46**, 204 (2012).
- [24] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **54**, 2193 (2012).
- [25] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел.* Мир, М. (1983).
- [26] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **27**, 3592 (1983).
- [27] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. *ФТТ* **57**, 819 (2015).
- [28] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **31**, 2121 (1985).
- [29] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. *Письма в ЖТФ* **37**, 11, 51 (2011).
- [30] С.Ю. Давыдов. *Письма в ЖТФ* **44**, 3, 40 (2018).
- [31] Z.H. Ni, W. Chen, X.F. Fan, J.L. Kuo, T. Yu, A.T.S. Wee, Z.X. Shen. *Phys. Rev. B* **77**, 115416 (2008).
- [32] H. Sahin, O. Leenaerts, S.K. Singh, F.M. Peeters. arXiv: 1502.05804v1.
- [33] K. Xue, Z. Xu. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 063103 (2010).
- [34] E. Muñoz, A.K. Singh, M.A. Ribas, E.S. Penev, B.I. Yakobson. *Diamond Rel. Mater.* **19**, 368 (2010).
- [35] Q. Peng, C. Liang, W. Ji, S. De. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 2003 (2013).
- [36] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **52**, 756 (2010).
- [37] P.N. Keating. *Phys. Rev.* **145**, 637 (1965).
- [38] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone. *Science* **321**, 385 (2008).
- [39] R.M. Martin. *Phys. Rev. B* **1**, 4005 (1970).
- [40] С.Ю. Давыдов, А.В. Соломонов. *Письма в ЖТФ* **25**, 15, 23 (1999).
- [41] C. Zhou, S. Chen, J. Lou, J. Wang, Q. Yang, C. Liu, D. Huang, T. Zhu. *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 26 (2014). <http://www.nanoscalereslett.com/content/9/1/26>

Редактор Т.Н. Василевская