

Органическая макромолекула на свободном и эпитаксиальном графене: модель НОМО–LUMO

© С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев

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

E-mail: sergei_davydov@mail.ru; shura.lebe@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 24 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 17 августа 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Предложена двухуровневая модель органической макромолекулы, изначально содержащая полностью заполненный (НОМО) и пустой (LUMO) уровни. В рамках стандартного адсорбционного подхода рассмотрено взаимодействие этих уровней со свободным и эпитаксиальным графеном. В качестве подложки рассмотрены политипы карбида кремния. Оценки показали, что максимальный переход электронов на графен имеет место для подложки 3C-SiC.

Ключевые слова: двухуровневая модель макромолекулы, однослойный графен, металлические и полупроводниковые подложки.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56719.4910k

1. Выявленная в работе [1] уникальная способность графена детектировать адсорбцию одиночной молекулы сделала графен одним из самых привлекательных материалов для резистивных газовых сенсоров [2–5], а в последнее время и для биосенсоров [6–10]. Характерные объекты исследования в последнем случае — макромолекулы (ММ), — представляют собой системы (бляшки — plaques) с большим количеством атомов и линейными размерами порядка сотни Å. Причем ни геометрия такой бляшки, ни площадь ее контакта с подложкой не только неизвестны, но и не являются строго фиксированными. Ясно, что прямое применение методов DFT (density functional theory) в данном случае затруднительно. Поэтому в работе [11] для описания связи (адгезии) ММ с однолистным графеном (SLG) была предложена модель оборванных связей (DBM — dangling bonds model), которые как раз и считались ответственными за сшивку (stitching) ММ с SLG. В рамках DBM благодаря упрощенной схеме рассмотрения задачи удалось получить аналитические выражения для перехода заряда и энергии адгезии. В настоящей работе для тех же целей предлагается двухуровневая модель макромолекулы, нижний полностью заполненный уровень которой обозначается как НОМО (higher occupied molecular orbital), а пустой верхний уровень — как LUMO (lower unoccupied molecular orbital) [12–15]. Такую модель мы в дальнейшем будем именовать HLM (НОМО–LUMO model).

2. Рассмотрим для начала в рамках HLM адсорбцию ММ на SLG. Обозначим ε_-^0 и ε_+^0 энергии НОМО и LUMO свободной ММ, числа заполнения которых при нулевой температуре по определению равны $n_-^0 = 2$ и $n_+^0 = 0$. Для ММ, адсорбированной на SLG с работой выхода ϕ_{SLG} , энергии НОМО и LUMO положим равными $\varepsilon_{\mp} = \varepsilon_{\mp}^0 + \phi_{SLG}$. Щель между LUMO и НОМО

есть $\Delta_{LH} = \varepsilon_+ - \varepsilon_-$. В соответствии с [11], плотности состояний (DOSs) на взаимодействующих с графеном НОМО и LUMO на одну проекцию спина есть

$$\rho_m(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_m(\omega)}{(\omega - \varepsilon_m - \Lambda_m(\omega))^2 + \Gamma_m^2(\omega)}. \quad (1)$$

Здесь функция уширения $\Gamma_m(\omega) = \pi V_m^2 \rho_{SLG}(\omega)$, а функция сдвига $\Lambda_m(\omega)$ является гильберт-трансформантой $\Gamma_m(\omega)$, где ω — энергетическая переменная, V_m — матричный элемент связи НОМО и LUMO с электронным спектром SLG. В низкоэнергетическом приближении $\rho_{SLG}(\omega) = |\omega|/\xi^2$ при $|\omega| < \xi$ и нулю при $|\omega| \geq \xi$, где $\xi = \sqrt{\pi\sqrt{3}/4t}$ — энергия обрезания и $t \sim 3$ eV — энергия перехода электрона между ближайшими соседями в графене. Тогда

$$\Gamma_m(\omega) = \pi V_m^2 \rho_{SLG}(\omega),$$

$$\Lambda_m(\omega) = (V_m^2 \omega / \xi^2) \ln[\omega^2 / (\xi^2 - \omega^2)].$$

Как и в [11], представим DOSs (1) в виде

$$\rho_{\pm}(\omega) \approx \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_m}{(\omega - \bar{\varepsilon}_m)^2 + \Gamma_m^2}, \quad (2)$$

где

$$\bar{\varepsilon}_{\mp} = \varepsilon_{\mp} + \Lambda_{\mp},$$

$$\Lambda_{\mp} = \bar{\varepsilon}_{\mp} (V_{\mp} / \xi)^2 \ln[\bar{\varepsilon}_{\mp}^2 / (\xi^2 - \bar{\varepsilon}_{\mp}^2)]$$

и

$$\Gamma_m = \pi V_m^2 \rho_{SLG}(\bar{\varepsilon}_m) [11].$$

Уравнение $\omega - \varepsilon_{\mp} - \Lambda_{\mp}(\omega) = 0$ определяет значения $\bar{\varepsilon}_{\mp}$. Положив $V_- = V_+ = V$, можно показать, что достаточным условием замены (1) на (2) является выполнение неравенства $|\varepsilon_{\pm}| < \xi/e$. При нулевой температуре

числа заполнения НОМО и LUMO определяются выражениями

$$n_{\mp} = \frac{2}{\pi} \operatorname{arccot} \frac{\operatorname{sgn}(\bar{\varepsilon}_{\mp}) - \varepsilon_F / |\bar{\varepsilon}_{\mp}|}{\pi(V_{\mp}/\xi)^2}. \quad (3)$$

Здесь ε_F — энергия уровня Ферми. При $\varepsilon_F = -\phi_{SLG} = 0$ (недопированный SLG), где за нуль энергии принята энергия точки Дирака ε_D , получаем соответствующие заряды $Z_- = 2 - n_-$ и $Z_+ = -n_+$. При $\varepsilon \equiv \bar{\varepsilon}_+ = -\bar{\varepsilon}_-$ имеем

$$Z_{\mp} = \pm [1 - (2/\pi) \arctan(\xi^2/\pi V^2)].$$

Суммарный заряд, переходящий с MM на SLG, равен $Z_{SLG} = -(Z_- + Z_+)$, т.е. переход заряда между MM и SLG отсутствует. При $\phi_{SLG} > 0$ величина Z_- возрастает, а $|Z_+|$ убывает, в результате чего SLG обогащается электронами и обретает n-тип проводимости. При $\phi_{SLG} < 0$ картина обратная, и SLG имеет p-тип проводимости. Ширина щели при $e\varepsilon/\xi < 1$ равна

$$\Delta_{LN} = \Delta_{LN}[1 + (V/\xi)^2 \ln(\varepsilon/\xi)] < \Delta_{LN} = 2\varepsilon.$$

В [11] в качестве источников оборванных связей рассматривались молекулярные фрагменты O_2 , NO, NH, CH_2 , NH_2 и CH_3 . Если для оценки значений ε_-^0 и ε_+^0 положить $\varepsilon_-^0 = \min\{I_{mol}\}$ и $\varepsilon_+^0 = \max\{A_{mol}\}$, где I_{mol} и A_{mol} — энергия ионизации и сродство к электрону (для перечисленных молекул значения этих энергий приведены в [16]) и учесть, что для свободного однослойного графена $\phi_{SLG} = 4.5$ eV и $V/\xi \sim 1$ [11], то для NO и NH получим $\varepsilon_+/\varepsilon_- \sim \bar{\varepsilon}_+/\bar{\varepsilon}_- \sim 1$, так что использованное для оценок равенство $\varepsilon \equiv \bar{\varepsilon}_+ = -\bar{\varepsilon}_-$ по порядку величины справедливо. Для остальных рассмотренных в [11] молекул — $\varepsilon_+/\varepsilon_- \sim 0.6$.

3. Перейдем к рассмотрению адсорбции MM на эпитаксиальном графене, воспользовавшись тем же подходом, что и в предыдущем разделе, и используя режим слабой связи графена с подложкой, когда $\Gamma'_m(\omega)/t \ll 1$, т.е. квазисвободный графен (quasi-free-standing graphene). Такой режим реализуется технологически и гарантирует, что уникальные свойства свободного графена в значительной степени сохраняются. Тогда, прибегая к тем же упрощениям, что и выше, получим числа заполнения LUMO и НОМО вида

$$\tilde{n}_{\mp} \approx \frac{2}{\pi} \operatorname{arccot} \frac{\tilde{\varepsilon}_{\mp} - \varepsilon_F}{\tilde{\Gamma}_{\mp}}, \quad (4)$$

где

$$\tilde{\varepsilon}_{\mp} = \bar{\varepsilon}_{\mp} + \Lambda'_{\mp}(\bar{\varepsilon}_{\mp}), \quad \Gamma_m^{\%} = \pi V_m^2 \rho_{SLG}(\varepsilon_m^{\%}).$$

В случае полупроводниковой подложки DOS с запрещенной зоной E_g может быть представлена в виде $\rho_{sc}(\omega) = \bar{\rho}_{sc} = \text{const}$ при $|\Omega_{sc}| \geq E_g/2$ и $\rho_{sc}(\omega) = 0$ при

Степень гексагональности политипа D и энергетические характеристики структуры MM/SLG/политип SiC: ширина запрещенной зоны E_g , электронное сродство χ , $\omega_{sc} - \varepsilon_D$

Политип	D	E_g , eV	χ , eV	$\omega_{sc} - \varepsilon_D$, eV
3C	0	2.40	4.00	-0.70
8H	0.25	2.86	3.58	-0.51
21R	0.29	2.96	3.52	-0.50
6H	0.33	3.00	3.45	-0.45
15R	0.40	3.06	3.33	-0.37
27R	0.44	3.13	3.27	-0.34
4H	0.50	3.23	3.17	-0.29

$|\Omega_{sc}| < E_g/2$, где $\Omega_{sc} = \omega - \omega_{sc}$, ω_{sc} — центр запрещенной зоны [17], так что

$$\tilde{\Gamma}_{sc} = \pi V_{sc}^2 \bar{\rho}_{sc}$$

и

$$\Lambda_{sc}(\omega) = (\tilde{\Gamma}_{sc}/\pi) \ln[(\Omega_{sc} - E_g/2)/(\Omega_{sc} + E_g/2)],$$

где V_{sc} — матричный элемент взаимодействия полупроводника с SLG. Числа заполнения LUMO и НОМО определяются уравнением (4). Случай $\varepsilon_F = \varepsilon_D = 0$ отвечает допированному политипу SiC и недопированному SLG, случай $\varepsilon_F = \omega_{sc}$ — недопированному политипу и допированному SLG.

В качестве примера рассмотрим адсорбцию MM на SLG, сформированном на политипах карбида кремния. Энергетические параметры политипов SiC и степень их гексагональности D взяты из работы [18] и представлены в таблице.

В случае недопированных политипов ($\varepsilon_F = \omega_{sc}$) значения \tilde{n}_{\mp} в ряду 3C → 4H возрастают, а суммарный заряд $\tilde{Z} = 2 - \tilde{n}_- - \tilde{n}_+$ на MM убывает. При этом электроны переходят в SLG, который приобретает заряд $-\tilde{Z}$. Таким образом, наибольший заряд получает SLG, сформированный на 3C-SiC. Следует добавить, что на переход заряда между MM и SLG/политип SiC влияет выбор грани политипа. Так, например, для структуры SLG/6H-SiC работы выхода электрона для Si- и C-граней различаются на ~ 1.5 eV [19]. Более строгий подход к описанию адсорбции атомов и молекул на эпитаксиальном графене представлен в работе [20]. Однако в ситуации, когда экспериментальная информация крайне ограничена, сделанные упрощения представляются вполне приемлемыми для оценок перехода заряда.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-12-00134 (С.Ю.Д) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект 075-15-2021-1349) (А.А.Л).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov. *Nature Mater.* **6**, 652 (2007).
- [2] D.J. Buckley, N.C.G. Black, E.G. Castanon, C. Melios, M. Hardman, O. Kazakova. *2D Mater.* **7**, 032002 (2020).
- [3] S.Z.N. Demon, A.I. Kamisan, N. Abdullah, S.A.M. Noor, O.K. Khim, N.A.M. Kasim, M.Z.A. Yahya, N.A.A. Manaf, A.F.M. Azmi, N.A. Halim. *Sens. Mater.* **32**, 759 (2020).
- [4] U. Yaqoob, M.I. Younis. *Sensors* **21**, 2877 (2021).
- [5] S. Dhall, B.R. Mehta, A.K. Tyagi, K. Sood. *Sens. Int.* **2**, 100116 (2021).
- [6] A.A. Lebedev, S.Yu. Davydov, I.A. Eliseyev, A.D. Roenkov, O. Avdeev, S.P. Lebedev, Y. Makarov, M. Puzyk, S. Klotchenko, A.S. Usikov. *Materials* **14**, 590 (2021).
- [7] V. Naresh, N. Lee. *Sensors* **21**, 1109 (2021).
- [8] S. Shahriari, M. Sastry, S. Panjekar, R.K. Singh Raman. *Nanotechnol. Sci. Appl.* **14**, 197 (2021).
- [9] Laxmi, B. Mahapatra, R.V. Krishna, P.K. Patel. *AIP Conf. Proc.* **2327**, 020011 (2021).
- [10] S. Wang, X. Qi, D. Hao, R. Moro, Y. Ma, L. Ma. *J. Electrochem. Soc.* **169**, 027509 (2022).
- [11] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **64**, 2050 (2022).
- [12] A. Cehovin, H. Mera, J.H. Jensen, K. Stokbro, T.B. Pedersen. *Phys. Rev. B* **77**, 195432 (2008).
- [13] Y. Huang, C. Rong, R. Zhung, S. Liu. *J. Mol. Mod.* **23**, 3 (2017).
- [14] M. Saranya, S. Ayyappan, R. Nithya, R.K. Sangeetha, A. Gokila. *Dig. J. Nanomater. Biostructures* **13**, 97 (2018).
- [15] A. Shimizu, Y. Ishizaki, S. Horiuchi, T. Hirose, K. Matsuda, H. Sato, J. Yoshida. *J. Org. Chem.* **96**, 770 (2021).
- [16] Физические величины. Справочник / Под ред. Е.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991).
- [17] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. *ФТТ* **49**, 1508 (2007).
- [18] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **53**, 706 (2019).
- [19] A. Mattausch, O. Pankratov. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 076802 (2007).
- [20] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев. *ФТТ* **57**, 200 (2015).

Редактор Е.Ю. Флегонтова