

18,12

## О магнитных состояниях зигзагообразной кромки графеновой наноленты

© С.Ю. Давыдов

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

E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 июля 2019 г.

В окончательной редакции 13 июля 2019 г.

Принята к публикации 16 июля 2019 г.

В рамках простой структурной модели и многоцентрового гамильтониана Андерсона получены функции Грина для атомов зигзагообразной кромки эпитаксиальной графеновой наноленты. Подробно обсуждается электронная структура свободной наноленты: найдены точные выражения для зонного спектра и плотности состояний и приведены оценки чисел заполнения и магнитных моментов. Для наноленты, сильно связанной с металлической подложкой, определены критерии возникновения магнитных моментов. Как для свободной, так и для эпитаксиальной наноленты показано, что вероятность появления магнитных моментов и их величина для атомов зигзагообразной кромки, имеющих двух ближайших соседей, выше, чем для атомов с тремя ближайшими соседями.

**Ключевые слова:** магнитный момент, цепочечная модель, электронная структура, плотность состояний, числа заполнения.

DOI: 10.21883/FTT.2020.01.48757.502

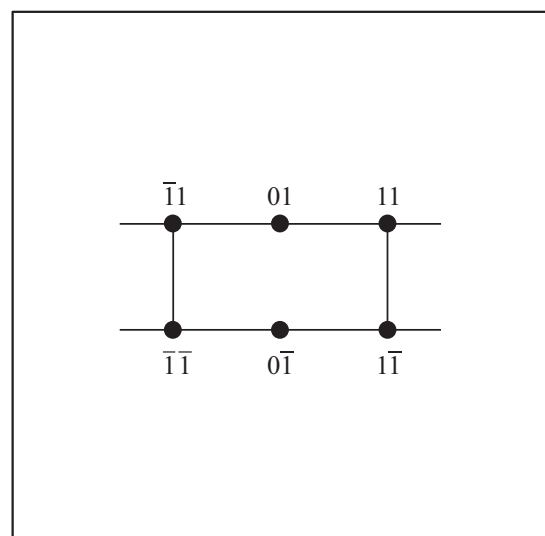
### 1. Введение

В недавно вышедшей статье [1] (см. также [2]) впервые экспериментально подтверждено наличие спинового момента на зигзагообразной кромке графеновой наноленты, хотя возможность такого состояния была теоретически предсказана для кромок графита более 20 лет назад [3]. Обзор ранних публикаций по данной тематике, являющихся, во многом, продолжением предшествующих работ по фуллеренам и углеродным нанотрубкам, приведен в [4,5]. После появления пионерской публикации Новоселова, Гейма и др. [6], встал вопрос о возможности магнитного упорядочения в графеновых структурах [7,8]. Современное состояние проблемы обсуждается в обзоре [9] и, кратко, в Sec. IV обзора [10]. Следует отметить, что вопросу о магнитных состояниях в графене (важных, в частности, для спинтроники [11] и квантовых компьютеров [12]) уделялось гораздо меньше внимания, чем, например, электронным и фононным свойствам, что понятно, так как экспериментального доказательства магнетизма в углеродных структурах не существовало. Что же касается теории, то все перечисленные выше работы представляют собой численные расчеты. Здесь же предлагается модельный подход к проблеме, основы которого заложены в [13]. Цель настоящей работы состоит в выяснении двух вопросов: 1) при каких условиях атомы зигзагообразной кромки графеновой наноленты могут обладать спиновым магнитным моментом и 2) чем в этом плане отличаются атомы кромки, имеющие двух и трех ближайших соседей. Более того, здесь мы рассмотрим не только свободную, но и эпитаксиальную наноленту, так как

именно последняя является элементом реальной приборной структуры.

### 2. Цепочечная модель

В качестве модели графеновой наноленты с зигзагообразными кромками рассмотрим структуру, изображенную на рис. 1, заимствованную из работы [13], где атомы типа  $\bar{1}1$ ,  $11$ ,  $\bar{1}\bar{1}$ ,  $1\bar{1}$ , имеющие двух ближай-



**Рис. 1.** Структурная модель наноленты. Атомы типа  $\bar{1}1$ ,  $11$ ,  $\bar{1}\bar{1}$ ,  $1\bar{1}$  представляют внешние атомы зигзагообразной кромки; атомы типа  $01$  и  $0\bar{1}$  — внутренние атомы наноленты.

ших соседей (б.с.), имитируют внешние атомы зигзагообразной кромки, а атомы типа 01 и 0 $\bar{1}$ , имеющие трех б.с., представляют внутренние атомы наноленты. Аналитическое рассмотрение начнем с самой общей постановки проблемы, считая, что нанолента находится на поверхности твердотельной подложки, так что все ее атомы являются, по сути, адатомами.

Для описания изолированного адатома углерода воспользуемся гамильтонианом Андерсона [14,15], где в качестве корреляции учитывается только внутриатомное кулоновское отталкивание  $U$  электронов с противоположными спинами. Гамильтониан системы имеет вид

$$H = H_{\text{sub}} + H_C + H_{\text{int}}, \quad (1)$$

где гамильтонианы, отвечающие субстрату, атому углерода и взаимодействию между ними равны соответственно

$$H_{\text{sub}} = \sum_{\mathbf{q}, \sigma} \varepsilon_{\text{sub}}(\mathbf{q}) \hat{n}_{\mathbf{q}\sigma}, \quad (2)$$

$$H_C = \varepsilon \hat{n}_{\uparrow} \hat{n}_{\downarrow}, \quad (3)$$

$$H_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{q}, \sigma} V_{\mathbf{q}} (c_{\mathbf{q}\sigma}^+ a_{\sigma} + h.c.). \quad (4)$$

Здесь  $\hat{n}_{\mathbf{q}\sigma} = c_{\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{q}\sigma}$  — оператор числа заполнения состояния  $|\mathbf{q}\sigma\rangle$  электрона в подложке с волновым вектором  $\mathbf{q}$  и проекцией спина  $\sigma = (\uparrow, \downarrow)$ ,  $c_{\mathbf{q}\sigma}^+$  ( $c_{\mathbf{q}\sigma}$ ) — соответствующий оператор рождения (уничтожения);  $\hat{n}_{\sigma} = a_{\sigma}^+ a_{\sigma}$  — оператор числа заполнения состояния атома углерода  $|a_{\sigma}\rangle$ ,  $a_{\sigma}^+$  ( $a_{\sigma}$ ) — соответствующий оператор рождения (уничтожения);  $\hat{n} = \sum_{\sigma} \hat{n}_{\sigma}$ ;  $\varepsilon_{\text{sub}}(\mathbf{q})$  — закон дисперсии электронов в подложке;  $\varepsilon$  — энергия состояния  $|p_z\rangle$  атома углерода,  $V_{\mathbf{q}}$  — матричный элемент взаимодействия, спаривающий состояния  $|\mathbf{q}, \sigma\rangle$  и  $|a_{\sigma}\rangle$ , который в дальнейшем принимается равным константе  $V$  [14,15];  $h.c.$  — эрмитово сопряженные слагаемые. В рамках расширенного метода Хартри–Фока [14,15] легко показать, что функция Грина, отвечающая гамильтониану Андерсона (1), имеет вид

$$g_{\sigma}^{-1}(\omega) = \omega - \varepsilon_{\sigma} - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega). \quad (5)$$

Здесь  $\omega$  — энергия,  $\varepsilon_{\sigma} = \varepsilon + Un_{-\sigma}$ , где  $n_{\sigma} = \langle \hat{n}_{\sigma} \rangle$  — число заполнения адатома углерода в состоянии  $|a_{\sigma}\rangle$ , скобки  $\langle \dots \rangle$  означают усреднение по основному состоянию;  $\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_{\text{sub}}(\omega)$  — функция уширения квазиуровня адатома углерода, где  $\rho_{\text{sub}}(\omega)$  — плотность состояний подложки;  $\Lambda(\omega) = \pi^{-1} P \times \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma(\omega') d\omega' / (\omega - \omega')$  — функция сдвига квазиуровня адатома углерода, где  $P$  — символ главного значения интеграла.

Включая взаимодействия  $t$  между б.с. в графене и обобщая результаты работы [13], получим соответственно для внутренних адатомов, имеющих трех б.с., и адатомов кромки, имеющих двух б.с., функции Грина вида

$$G_{01,01\sigma} \equiv G_{0\sigma}(\omega, k) = g_{0\sigma} \frac{1 - g_{0\sigma} g_{1\sigma} t^2 \Phi(k)}{D_{\sigma}(\omega, k)}, \quad (6)$$

$$G_{11,11\sigma} \equiv G_{1\sigma}(\omega, k) = g_{1\sigma} \frac{1 - g_{0\sigma} g_{1\sigma} t^2 [1 + \Phi(k)]}{D_{\sigma}(\omega, k)}, \quad (7)$$

$$D_{\sigma}(\omega, k) = [1 - g_{0\sigma} g_{1\sigma} t^2 \Phi(k)]^2 - g_{0\sigma} g_{1\sigma} t^2. \quad (8)$$

Здесь затравочные функции Грина равны  $g_{0\sigma} g_{1\sigma}^{-1}(\omega) = \omega - \varepsilon_{0\sigma,1\sigma} - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega)$ , где  $\varepsilon_{0\sigma,1\sigma} = \varepsilon + Un_{0-\sigma,1-\sigma}$ ;  $\Phi(k) = 4 \cos^2(ka)$ , где  $a$  — расстояние между б.с. в графене,  $|k| \leq \pi/2$  — волновой вектор. Соответствующие функциям Грина (6) и (7) плотности состояний есть  $\rho_{j\sigma}(\omega) = -\pi^{-1} \text{Im} G_{j\sigma}(\omega)$ , где  $G_{j\sigma} = N^{-1} \sum_k G_{j\sigma}(\omega, k)$ ,  $j = 0, 1$  и  $N$  — число  $k$ -состояний в зоне Бриллюэна, а числа заполнения при нулевой температуре равны  $n_{j\sigma} = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_{j\sigma}(\omega) d\omega$ , где  $E_F$  — уровень Ферми. Введем теперь магнитные моменты адатомов  $m_j = n_{j\uparrow} - n_{j\downarrow}$ . Основная задача настоящей работы состоит в определении условий, при которых  $m_j \neq 0$  и ответа на вопрос, есть ли и чем обусловлены различия между моментами  $m_0$  и  $m_1$ .

### 3. Свободная нанолента

#### 3.1. Энергетические зоны и плотности состояний

Рассмотрим свободную (не связанную с подложкой) наноленту, которой отвечает функция Грина  $g_j^{-1}(\omega) = \Omega_{j\sigma} + i0^+$ , где  $\Omega_{j\sigma} = \omega - \varepsilon_{j\sigma}$ . Положим  $\varepsilon_{0\sigma} + \varepsilon_{1\sigma} = 2\varepsilon_{\sigma}$ ,  $\varepsilon_{0\sigma} - \varepsilon_{1\sigma} = 2\Delta_{\sigma}$ , так что  $\varepsilon_{0\sigma,1\sigma} = \varepsilon_{\sigma} \pm \Delta_{\sigma}$ .

Электронный спектр свободной наноленты определяется корнями уравнения  $D_{\sigma}(\omega, k) = 0$ , равными

$$\begin{aligned} \Xi_{\sigma p}(k) &\equiv \sqrt{(\omega_{\sigma p}(k) - \varepsilon_{\sigma})^2 - \Delta_{\sigma}^2} \\ &= \pm t \left[ \sqrt{1 + 4\Phi(k)} \pm 1 \right] / 2, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $(\omega - \varepsilon_{\sigma})^2 > \Delta_{\sigma}^2$ . Имеются, таким образом, четыре зоны  $\Xi_{\sigma 1}(k) = -\Xi_{\sigma 4}(k)$ ,  $\Xi_{\sigma 2}(k) = -\Xi_{\sigma 3}(k)$  для каждой проекции спина. Переходя к реальному спектру  $\omega_{\sigma p}(k)$ , отметим, что на границе зоны Бриллюэна имеем  $\omega_{\sigma 1,4}(\pi/2a) = \varepsilon_{\sigma} \pm \sqrt{\Delta_{\sigma}^2 + t^2}$  и  $\omega_{\sigma 2,3}(\pi/2a) = \varepsilon_{\sigma} \pm |\Delta_{\sigma}|$ , в центре зоны  $\omega_{\sigma 1,4}(0) = \varepsilon_{\sigma} \pm \sqrt{\Delta_{\sigma}^2 + t^2(\sqrt{17} + 1)^2/4}$  и  $\omega_{\sigma 2,3}(0) = \varepsilon_{\sigma} \pm \sqrt{\Delta_{\sigma}^2 + t^2(\sqrt{17} - 1)^2/4}$ . Электронный спектр для немагнитного случая ( $\Delta_{\sigma} = 0$ ) представлен на рис. 2, где нулю энергии соответствует точка Дирака.

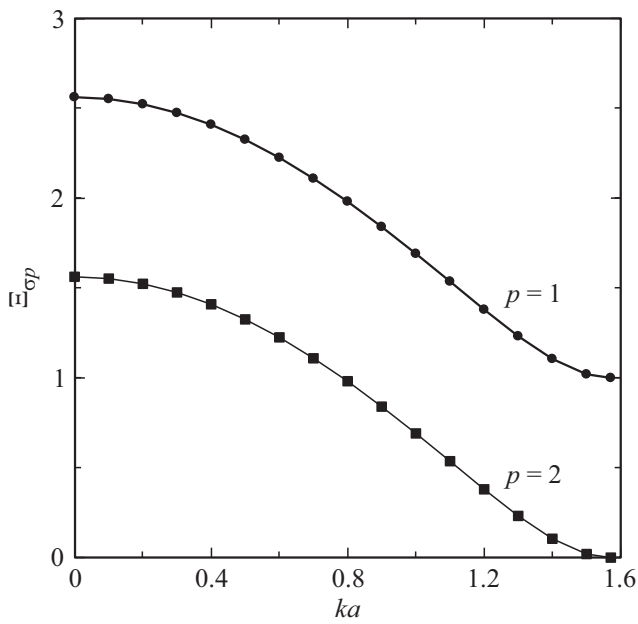
Обобщая результаты [13], перепишем функции Грина (6) и (7) в виде

$$G_{0\sigma}(\Omega_{\sigma}) = \frac{\Omega_{1\sigma}}{2} (I_{\sigma-} + I_{\sigma+}), \quad (10)$$

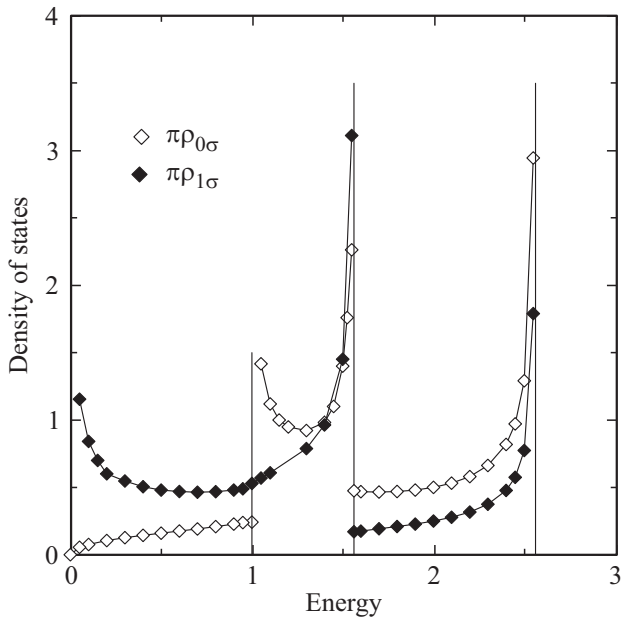
$$G_{1\sigma}(\Omega_{\sigma}) = \frac{\Omega_{0\sigma}}{\Omega_{1\sigma}} G_{0\sigma}(\Omega_{\sigma}, k) + \frac{\Omega_{0\omega} t}{2\varepsilon_{\sigma}} (I_{\sigma+} - I_{\sigma-}), \quad (11)$$

где

$$I_{\sigma\pm}(\Omega_{\sigma}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{d_{\sigma\pm}^2 - 4t^4}}, & d_{\sigma\pm}^2 > 4t^4, \\ \frac{-i}{\sqrt{4t^4 - d_{\sigma\pm}^2}}, & d_{\sigma\pm}^2 < 4t^4, \end{cases} \quad (12)$$



**Рис. 2.** Свободная нанолента: энергетические зоны  $E_{\sigma p}(k)$  для немагнитного случая. Ноль энергии соответствует точке Дирака, энергия измеряется в ед.  $t$ . Приведены только зоны, отвечающие положительной энергии.



**Рис. 3.** Свободная нанолента: плотности состояний  $\rho_{0\sigma}$  (светлые ромбы) и  $\rho_{1\sigma}$  (темные ромбы) для одной проекции спина в немагнитном случае. Ноль энергии соответствует точке Дирака, энергия измеряется в ед.  $t$ , плотности состояний — в ед.  $t^{-1}$ . Приведены только правые половины симметричных плотностей состояний, отвечающие положительной энергии.

$d_{\sigma\pm} = \xi_{\sigma}^2 - \Delta_{\sigma}^2 \pm t\xi_{\sigma} - 2t^2$ ,  $\varepsilon_{\sigma} = \sqrt{\Omega_{\sigma}^2 - \Delta_{\sigma}^2}$ ,  $\Omega_{\sigma} = \omega - \varepsilon_{\sigma}$ . Так как  $\rho_{j\sigma}(\Omega_{\sigma}) = -\pi^{-1}\text{Im}G_{j\sigma}(\Omega_{\sigma})$ , из выражения (12) следует, что отличные от нуля плотности состояний существуют только при  $d_{\sigma\pm}^2 < 4t^4$ . Прделав соответ-

ствующие алгебраические преобразования, получим для  $\rho_{j\sigma}(\Omega_{\sigma})$  следующие выражения:

$$\rho_{0\sigma}(\Omega_{\sigma}) = \frac{\Omega_{1\sigma}A^+(\Omega_{\sigma})}{2\pi},$$

$$\rho_{1\sigma}(\Omega_{\sigma}) = \frac{\Omega_{0\sigma}}{\Omega_{1\sigma}}\rho_{0\sigma}(\Omega_{\sigma}) + \frac{t\Omega_{0\sigma}A^-(\Omega_{\sigma})}{2\pi\xi_{\sigma}}, \quad (13)$$

$$A^{\pm}(\Omega_{\sigma}) = \frac{\Theta(4t^4 - d_{\sigma+}^2)}{R_{\sigma+}} \pm \frac{\Theta(4t^4 - d_{\sigma-}^2)}{R_{\sigma-}}, \quad (14)$$

где  $R_{\sigma\pm} = \sqrt{4t^4 - d_{\sigma\pm}^2}$ ,  $\Omega_{0\sigma,1\sigma} = \Omega_{\sigma} \mp \Delta_{\sigma}$ . Плотности состояний для одной проекции спина в немагнитном случае ( $\Delta_{\sigma} = 0$ ) представлены на рис. 3 для положительных энергий, ноль энергии совмещен с точкой Дирака. Обратим внимание, что в области точки Дирака для атомов типа 1 плотность состояний  $\rho_{1\sigma} \rightarrow \infty$ , а для атомов типа 0 имеем  $\rho_{0\sigma} \rightarrow 0$ .

### 3.2. Числа заполнения и спиновые моменты

Теперь следует вычислить числа заполнения  $n_{j\sigma}$ . При этом получим систему четырех самосогласованных уравнений вида  $n_{0\sigma} = Q_0(n_{0\sigma}, n_{1\sigma})$  и  $n_{1\sigma} = Q_1(n_{0\sigma}, n_{1\sigma})$ , где  $Q_{0,1}(\dots)$  — некоторые функции. Это весьма сложная задача: нужно не только определить область параметров, для которых возможны магнитные решения вида  $n_{j\sigma} \neq n_{j-\sigma}$  (необходимое условие), но и выявить интервал внутри области, где такое решение энергетически выгодно (достаточное условие). Подчеркнем: в общем виде такая задача была решена лишь для случая одной магнитной примеси в немагнитной матрице [14], тогда как для двух взаимодействующих примесей получить такое решение уже не удалось [16]. Поэтому здесь мы не будем рассматривать общую задачу, а прибегнем к ряду упрощений.

Сразу же учтем, что в силу сохранения электронов в наноленте  $n_0 + n_1 = 2$ . Более того, будем считать, что наличие магнитных состояний не меняет чисел заполнения атомов наноленты  $n_0$  и  $n_1$ , так что, как и в бесконечном графеновом листе, имеем  $n_0 = n_1 = 1$ . Легко показать, что эти равенства реализуется при условии  $\varepsilon_D = \varepsilon + U/2 = 0$  (точка Дирака) и  $E_F = \varepsilon_D$  (недопированная нанолента). Отсюда вытекают тождества  $\sum_{\sigma} \varepsilon_{\sigma} = 0$  и  $\sum_{\sigma} \Delta_{\sigma} = 0$ . Положим  $\varepsilon_{\uparrow} = -\varepsilon_{\downarrow} = e \geq 0$ ,  $\Delta_{\uparrow} = -\Delta_{\downarrow} = \Delta > 0$ .

Начнем с простейшего случая, когда  $\varepsilon_{\uparrow} = \varepsilon_{\downarrow} = 0$ . При этом должны выполняться равенства  $n_{0\downarrow} + n_{1\downarrow} = 1$  и  $n_{0\uparrow} + n_{1\uparrow} = 1$ , а нетривиальное решение  $\Delta \neq 0$  возможно только при условии  $n_{0\downarrow} = n_{1\uparrow}$  и  $n_{0\uparrow} = n_{1\downarrow}$ , соответствующем антиферромагнитному упорядочению. Вводя  $n_{0\uparrow,0\downarrow} = 0.5 \mp v_0$ ,  $n_{1\uparrow,1\downarrow} = 0.5 \mp v_1$ , получим  $v_0 = -v_1 = v$  и  $\Delta_{\uparrow,\downarrow} = \pm 2Uv$ . В случае ферромагнитного упорядочения, когда  $n_{0\downarrow} = n_{1\downarrow}$  и  $n_{0\uparrow} = n_{1\uparrow}$ , имеем  $v_0 = v_1 = v$ , так что  $\Delta = 0$  и  $\varepsilon_{\uparrow,\downarrow} = \mp 2Uv$ . В обоих рассмотренных выше случаях  $|m_0| = |m_1|$ . Для нашей задачи больший интерес представляет ситуация, когда  $|m_0| \neq |m_1|$ . Пусть, например,  $m_0 = 0$ ,

$m_1 \neq 0$ , т.е. магнитным моментом обладает только атом кромки. Такому условию отвечают  $\Delta_{\uparrow,\downarrow} = \mp U v_1$ ,  $\varepsilon_{\uparrow,\downarrow} = \pm U v_1$ . Здесь мы рассмотрим случай, когда  $n_{0\uparrow,0\downarrow} = 0.5 \mp v_0$ ,  $n_{1\uparrow,1\downarrow} = 0.5 \mp v_1$ , т.е.  $\varepsilon_{\uparrow} = \varepsilon_{\downarrow} = 0$  и  $\Delta_{\uparrow,\downarrow} = \mp U(v_1 - v_0)$ , что соответствует ферримагнитному упорядочению. Пренебрегая величинами  $\sim (\Delta/t)^2$  и положив  $\rho_{0,1\sigma}(\omega) = \rho'_{0,1}(\omega) + \Delta_{\sigma} r_{0,1\sigma}(\omega)$ , из (13) и (14) получим следующие выражения:

$$\rho'_{0\sigma}(\omega) = \frac{\omega A^+(\omega)}{2\pi}, \quad \rho'_{1\sigma}(\omega) = \rho'_{0\sigma}(\omega) + \frac{t A^-(\omega)}{2\pi}, \quad (15)$$

$$r_{0\sigma}(\omega) = \frac{A^+(\omega)}{2\pi}, \quad r_{1\sigma}(\omega) = -r_{0\sigma} - \frac{t A^-(\omega)}{2\pi\omega}, \quad (16)$$

$$A^{\pm}(\omega) = \frac{\Theta(4t^4 - d_{\pm}^2)}{\bar{R}_{\pm}} \pm \frac{\Theta(4t^4 - d_{\mp}^2)}{\bar{R}_{\mp}}, \quad (17)$$

где  $\bar{R}_{\pm} = \sqrt{4t^4 - d_{\pm}^2}$ ,  $d_{\pm} = \omega^2 \pm t\omega - 2t^2$ , индекс  $\sigma$  в (15) означает, что плотности состояний относятся к одному спиновому состоянию.

Определим теперь значения чисел заполнения  $n_{j\sigma} = n'_{j\sigma} + \Delta_{\sigma} v_{j\sigma}$ , где  $n'_{j\sigma} = \int_{-\infty}^0 \rho'_{j\sigma}(\omega) d\omega$  и  $v_{j\sigma} = \int_{-\infty}^0 r_{j\sigma}(\omega) d\omega$ . Легко показать, что  $n'_{0\sigma} = (J_- + J_+)/2\pi$ ,  $n'_{1\sigma} = n'_{0\sigma} + t(S_+ - S_-)/2\pi$ ,  $v_{0\sigma} = (S_- + S_+)/2\pi$ ,  $v_{1\sigma} = -v_{0\sigma} - t(P_- + P_+)/2\pi$ , где значения интегралов  $J_{\pm}$ ,  $S_{\pm}$ ,  $P_{\pm}$  приведены в Приложении. Оставляя только главные члены  $\sim \sqrt{\Delta/t}$ , находим окончательно

$$n_{0\uparrow,0\downarrow} \approx \frac{1}{2} \left( 1 \mp \frac{\eta \sqrt{\Delta/t}}{\pi(1-\eta)\sqrt{1-\eta^2}} \right),$$

$$n'_{1\uparrow,1\downarrow} = \frac{1}{2} \left[ 1 \mp \frac{9\eta \sqrt{\Delta/t}}{8\pi(1-\eta)\sqrt{1-\eta^2}} \right]. \quad (18)$$

Отсюда получаем (см. Приложение)  $|m_1| > |m_0|$ . Этого, вообще говоря, и следовало ожидать, так как величина наведенного спинового момента пропорциональна  $U$  и плотности состояний системы на уровне Ферми [17,18]. В области  $E_F = \varepsilon_D$  имеем соотношение  $\rho_{1\sigma} > \rho_{0\sigma}$  (что легко усмотреть из рис. 3), откуда и получаем  $|m_1| > |m_0|$ .

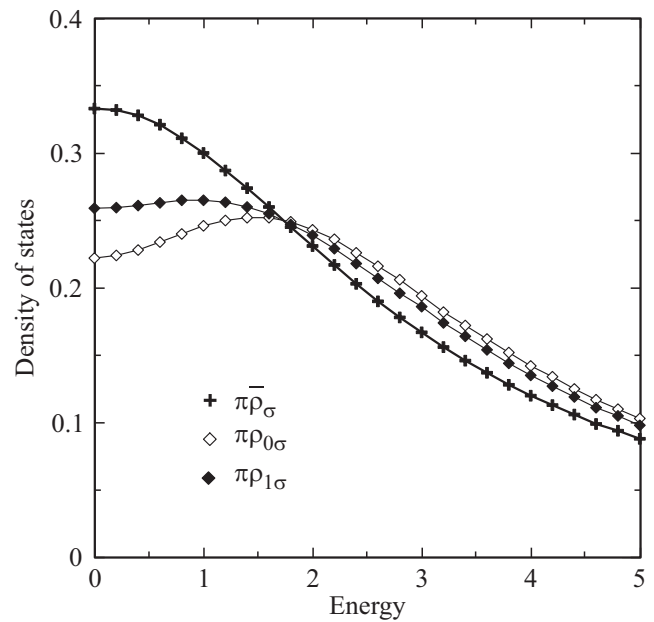
#### 4. Эпитаксиальная нанолента

Рассмотрим теперь графеновую наноленту, сформированную на металле. Полагая плотность состояний подложки  $\rho_{\text{sub}}(\omega) = \text{const}$ , получим  $\Lambda(\omega) = 0$  и  $\Gamma(\omega) = \Gamma_m = \text{const}$  [14–16]. Будем считать, что имеет место режим сильной связи наноленты с подложкой, когда  $\Gamma_m \gg t$ . Тогда, разложив функции Грина (6) и (7) с точностью до  $t^2/\Gamma_m^2$  и проинтегрировав их по  $k$ , получим

$$G_{0\sigma}(\omega) \approx g_{0\sigma}(1 + 3g_{0\sigma}g_{1\sigma}t^2),$$

$$G_{1\sigma}(\omega) \approx g_{1\sigma}(1 + 2g_{0\sigma}g_{1\sigma}t^2), \quad (19)$$

где  $g_{j\sigma}^{-1} = \Omega_{j\sigma} + i\Gamma_m$ ,  $\Omega_{j\sigma} = \omega - \varepsilon_{j\sigma}$ . Отметим, что численные множители перед вторыми слагаемыми в скобках равны числу б.с.  $z_j$  атомов 0 ( $z_0 = 3$ ) и 1 ( $z_1 = 2$ ).



**Рис. 4.** Нанолента на металлической подложке: плотности состояний  $\bar{\rho}_{\sigma}$  (крестики),  $\rho_{0\sigma}$  (светлые ромбы) и  $\rho_{1\sigma}$  (темные ромбы) для одной проекции спина в немагнитном случае в режиме сильной связи с подложкой  $\Gamma_m = 3t$ . Нуль энергии соответствует точке Дирака, энергия измеряется в ед.  $t$ , плотности состояний — в ед.  $t^{-1}$ . Приведены только правые половины симметричных плотностей состояний, отвечающие положительной энергии.

Функциям Грина (19) соответствуют плотности состояний вида

$$\rho_{j\sigma}(\omega) \approx \bar{\rho}_{j\sigma}(\omega) \left( 1 + z_j t^2 \frac{2\Omega_{0\sigma}\Omega_{1\sigma} + \Omega_{0\sigma}^2 - \Gamma_m^2}{(\Omega_{0\sigma}^2 + \Gamma_m^2)(\Omega_{1\sigma}^2 + \Gamma_m^2)} \right), \quad (20)$$

где

$$\bar{\rho}_{j\sigma}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_m}{\Omega_{j\sigma}^2 + \Gamma_m^2}. \quad (21)$$

является плотностью состояний изолированного  $j$ -го атома углерода. На рис. 4 представлены функции  $\rho_{0\sigma}(\omega)$  и  $\rho_{1\sigma}(\omega)$  в немагнитном случае  $\varepsilon_{0\sigma} = \varepsilon_{1\sigma} = \varepsilon_{0-\sigma} = \varepsilon_{1-\sigma} = e^*$ , там же изображена плотность состояний изолированного атома  $\bar{\rho}_{\sigma}(\omega)$ . Из рис. 4 следует, что вместо одногорбой кривой  $\bar{\rho}_{j\sigma}(\omega)$  нанолента в режиме сильной связи характеризуется двугорбными кривыми с минимумами  $(\rho_{j\sigma})_{\min} = (\pi\Gamma_m)^{-1}(1 - z_j t^2/\Gamma_m^2)$  при  $\omega = e^*$ . Сравнение со свободной нанолентой показывает (рис. 3), во-первых, что под действием металлической подложки все расходимости плотностей состояний исчезают. Во-вторых, резкие различия между функциями  $\rho_{0\sigma}(\omega)$  и  $\rho_{1\sigma}(\omega)$  нивелируются. И, наконец, понижение плотности состояний  $\rho_{1\sigma}(\omega)$  вблизи точки Дирака уменьшает вероятность возникновения намагниченности.

Переходя к числам заполнения, рассмотрим для начала задачу о спиновом моменте изолированного атома как предельном случае режима сильной связи.

Согласно (21), число заполнения такого адатома равно  $\bar{n}_\sigma = \pi^{-1} \operatorname{arccctg}[(\varepsilon_\sigma - E_F)/\Gamma_m]$  (здесь индекс  $j$  опускаем). Вновь принимая  $2\varepsilon + U = 0$ , можем записать  $\varepsilon_\sigma = Uv_{-\sigma}$ , где  $v_\sigma = n_\sigma = 0.5$ . Тогда для спинового момента  $\bar{m} = \bar{n}_\uparrow - \bar{n}_\downarrow$  получим уравнение

$$\begin{aligned} \bar{m} &= v_\uparrow - v_\downarrow \\ &= \frac{1}{\pi} \left( \operatorname{arccctg} \frac{Uv_\downarrow - E_F}{\Gamma_m} - \operatorname{arccctg} \frac{Uv_\uparrow - E_F}{\Gamma_m} \right). \end{aligned} \quad (22)$$

Полагая для простоты  $E_F = 0$ , получаем  $\bar{n} = \bar{n}_\uparrow + \bar{n}_\downarrow = 1$ ,  $v_\uparrow = -v_\downarrow = v$  и приходим к уравнению  $\operatorname{tg} \pi v = (U/\Gamma_m)v$ , которое имеет нетривиальное решение  $v \neq 0$  при

$$U/\pi\Gamma_m > 1. \quad (23)$$

Отметим, что для одиночного адатома неравенство (23) является точным [14].

Переходя от изолированного адатома к наноленте, перепишем для начала функции Грина (19) в кластерном виде:  $G_{0\sigma}(\omega) \approx g_{0\sigma}(1 - 3g_{0\sigma}g_{1\sigma}t^2)^{-1}$  и  $G_{1\sigma}(\omega) \approx g_{1\sigma}(1 - 2g_{0\sigma}g_{1\sigma}t^2)^{-1}$ . Эти функции Грина можно приписать адсорбированным димерам с энергиями перехода между б.с., равными соответственно  $t\sqrt{3}$  и  $t\sqrt{2}$ . Задача о магнитных состояниях адсорбированного на металле димера рассматривалась нами еще в работе [19] (см. также [20]). Воспользовавшись полученными там результатами, условие возникновения конечного спинового момента на адатоме типа  $j$  можно представить в виде

$$U/\pi\Gamma_m > B_j, \quad B_j = (t\sqrt{z_j}/\Gamma_m) [\operatorname{arccctg}(t\sqrt{z_j}/\Gamma_m)]^{-1}. \quad (24)$$

Так как  $B_j > 1$ , условие появления спинового момента для адатомов наноленты (24) жестче, чем условие для изолированного адатома углерода (23). С ростом  $z_j$  значение  $B_j$  увеличивается, так что вероятность появления спинового момента у адатомов типа 1 выше, чем у адатомов типа 0. Подчеркнем, что неравенства (23) и (24) являются необходимыми условиями существования спинового момента. Интересно также отметить, что условие (24) для адсорбированного димера ( $z_j = 1$ ) получено в [19] без какого-либо ограничения, налагаемого на параметр  $\Gamma_m$ . Тогда в пределе  $\Gamma_m \rightarrow 0$  получим неравенство

$$U > t\sqrt{z_j}, \quad (25)$$

которое можно трактовать, как приближенное условие возникновения спинового момента в свободной наноленте.

В случае наноленты, сформированной на полупроводниковой подложке, возможны различные варианты, в той или иной степени близкие и свободной наноленте, и наноленте на металле. Действительно, в модели Халдейна–Андерсона [21] имеем  $\rho_{\text{sub}}(\omega) = \text{const}$ ,  $\Gamma_m = \text{const}$  при  $|\omega| \geq E_g/2$  и  $\rho_{\text{sub}}(\omega) = 0$ ,  $\Gamma_m = 0$  при  $|\omega| < E_g/2$ , где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны, центр которой совпадает с началом отсчета энергии. Тогда, если точка

Дирака перекрывается с разрешенными зонами и отстоит далеко от краев этих зон, имеем металлическую ситуацию. Если же точка Дирака попадает в область запрещенной зоны, то ситуация близка к свободному состоянию наноленты (см., например, [20,22,23]). Поэтому здесь случай полупроводниковой подложки специально не рассматривается.

## 5. Заключение

Приведем некоторые энергетические оценки. Выигрыш в энергии системы при переходе от состояния немагнитного к магнитному состоянию связан с кулоновским вкладом  $E_C = Un_\uparrow n_\downarrow$ . При  $n_\uparrow + n_\downarrow = n$  в немагнитном случае ( $n_\uparrow = n_\downarrow = n/2$ ) имеем  $E_C = Un^2/4$ , в магнитном случае ( $n_{\uparrow,\downarrow} = n/2 \pm v$ ) получаем  $E_C = Un^2/4 - Uv^2$ . Отметим, что для графена согласно [24] отношение  $t/U \approx 0.30-0.16$  при  $t = 2.8 \text{ eV}$ , так что кулоновское отталкивание  $U$  является главным параметром в задаче о свободной наноленте.

В случае эпитаксиальной наноленты появляется дополнительный параметр  $\Gamma_m$  (металлическая подложка), оценить который не так просто. Дело в том, что величина  $\Gamma_m$  зависит от способа формирования или нанесения наноленты на подложку. В случае квазисвободной наноленты  $\Gamma_m$  определяется взаимодействием Ван-дер-Ваальса ( $\sim 0.1 \text{ eV}$ ); если же нанолента сильно связана с подложкой, то в игру вступает ковалентное взаимодействие ( $\sim 10 \text{ eV}$  для  $d$ -металлов) (см. соответствующие оценки в [25]).

Подводя итоги, отметим, что любое взаимодействие атомов углерода (как между собой, так и с подложкой) понижает вероятность появления спинового момента (см. неравенства (23)–(25)). Если же спиновый момент возникает, то чем сильнее такое взаимодействие, тем меньше его величина. Так как результирующий эффект межатомного взаимодействия пропорционален числу б.с., вероятность появления магнитных моментов и их величина для атомов зигзагообразной кромки с двумя б.с. выше, чем для атомов с тремя б.с.

## Приложение

Для нахождения чисел заполнения необходимо вычислить интегралы:

$$\begin{aligned} J_- &= \int_{\omega_1(\pi/2a)}^{\omega_1(0)} \frac{\omega d\omega}{\bar{R}_-(\omega)}, & S_- &= \int_{\omega_1(\pi/2a)}^{\omega_1(0)} \frac{d\omega}{\bar{R}_-(\omega)}, \\ P_- &= \int_{\omega_1(\pi/2a)}^{\omega_1(0)} \frac{d\omega}{\omega \bar{R}_-(\omega)}, \\ J_+ &= \int_{\omega_2(\pi/2)}^{\omega_2(0)} \frac{\omega d\omega}{\bar{R}_+(\omega)}, & S_+ &= \int_{\omega_2(\pi/2)}^{\omega_2(0)} \frac{d\omega}{\bar{R}_+(\omega)}, \end{aligned}$$

$$P_+ = \int_{\omega_2(\pi/2)}^{\omega_2(0)} \frac{\omega d\omega}{\omega \bar{R}_+(\omega)},$$

где  $\omega_1(0) = t(\sqrt{17} + 1)/2$ ,  $\omega_2(0) = t(\sqrt{17} - 1)/2$ ,  $\omega_1(\pi/2a) = t$ ,  $\omega_2(\pi/2a) = \Delta$ . Используя справочник [26] (формулы 3.147–3.149), получим для интегралов  $J_-$ ,  $S_-$  и  $P_-$  следующие выражения:

$$J_- = 2[(1 + \eta)\Pi(-\eta, \eta) - \eta K(\eta)],$$

$$S_- = (2/\omega_1(0))K(\eta),$$

$$P_- = (1/2t^2)[(1 + \eta)\Pi(1, \eta) - K(\eta)],$$

$$J_+ = 2[(1 + \eta)\Pi(\varphi, -\eta, \eta) - F(\varphi, \eta)],$$

$$S_+ = (2/\omega_1(0))F(\varphi, \eta),$$

$$P_+ = (1/2t^2)[(1 + \eta)\Pi(\varphi, 1, \eta) - \eta F(\varphi, \eta)],$$

где  $K(\eta)$  и  $\Pi(n, \eta)$  — полные эллиптические интегралы 1-го и 3-го рода,  $F(\varphi, \eta)$  и  $\Pi(\varphi, n, \eta)$  — неполные эллиптические интегралы 1-го и 3-го рода [26,27],

$$\eta = (\sqrt{17} - 1)/(\sqrt{17} + 1)$$

и

$$\varphi = \arcsin\left(\sqrt{[1 - \Delta/\omega_2(0)]/[1 + \Delta/\omega_1(0)]}\right).$$

Для дальнейшего нужно разложить интегралы  $J_+$ ,  $S_+$  и  $P_+$  по  $\varphi = \pi/2 - \beta$ , где  $\beta \approx \sqrt{\Delta/t}/2 \ll 1$ . Исходя из определения интегралов  $F(\varphi, \eta)$ ,  $\Pi(\varphi, n, \eta)$  и полагая

$$F(\varphi, \eta) = K(\eta) - \kappa(\beta, \eta),$$

$$\kappa(\beta, \eta) = \int_{1-\beta^2/2}^1 \frac{dx}{\sqrt{(1-x^2)(1-\eta^2x^2)}},$$

$$\Pi(\varphi, n, \eta) = \Pi(n, \eta) - \pi(\beta, n, \eta),$$

$$\pi(\beta, n, \eta) = \int_{1-\beta^2/2}^1 \frac{dx}{(1+nx^2)\sqrt{(1-x^2)(1-\eta^2x^2)}},$$

получим

$$\kappa(\beta, \eta) \approx \sqrt{\Delta/t}/4\sqrt{1-\eta^2},$$

$$\pi(\beta, n, \eta) \approx \sqrt{\Delta/t}/4(1+n)\sqrt{1-\eta^2}.$$

Таким образом, сохраняя только члены  $\sim \sqrt{\Delta/t}$  и учитывая соотношение  $\Pi(-\eta, \eta) = [\pi + 2(1 + \eta) \times K(\eta)]/4(1 + \eta)$  [27], приходим к формулам (18).

### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] M.K. Slota, A. Keerthi, W.K. Myers, E. Tretyakov, M. Baumgarten, A. Ardavan, H. Sadeghi, C.J. Lambert, A. Narita, K. Müllen, L. Bogani. *Nature* **557**, 691 (2018).
- [2] F. Luis, E. Coronado. *Nature* **557**, 645 (2018).
- [3] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, K. Kusakabe. *J. Phys. Soc. Jpn* **65**, 1920 (1996).
- [4] Т.Л. Макарова. *ФТП* **38**, 641 (2004).
- [5] E. Kan, Z. Li, J. Yang. *Nano* **3**, 433 (2006).
- [6] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 666 (2004).
- [7] Y.-W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie. *Nature* **444**, 347 (2006).
- [8] V. Barone, O. Hod, G.E. Scuseria. *Nano Lett.* **6**, 2748 (2006).
- [9] O.V. Yazyev. *Rep. Prog. Phys.* **73**, 056501 (2010).
- [10] V. Meunier, A.G. Souza Filho, E.B. Barros, M.S. Dresselhaus. *Rev. Mod. Phys.* **88**, 025005 (2016).
- [11] D. Pesin, A.H. MacDonald. *Nature Mater.* **11**, 409 (2012).
- [12] P. Recher, B. Trauzettel. *Nanotechnology* **21**, 302001 (2010).
- [13] С.Ю. Давыдов. *ФТП* (2019). В печати.
- [14] P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [15] Ч. Киттель. *Квантовая теория твердых тел*. Наука, М. (1967). Гл. 18. 492 с.
- [16] S. Alexander, P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **133**, A1594 (1964).
- [17] Дж. Займан. *Принципы теории твердого тела*. Мир, М. (1974). 472 с.
- [18] Т. Мория. *Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами*. Мир, М. (1988). 288 с.
- [19] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **21**, 2283 (1979).
- [20] С.Ю. Давыдов. *Теория адсорбции: метод модельных гамильтонианов*. Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, СПб. (2013). 235 с. [twirpx.com/file/1596114/](http://twirpx.com/file/1596114/)
- [21] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. *Phys. Rev. B* **13**, 2553 (1976).
- [22] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **54**, 2193 (2012).
- [23] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **58**, 1182 (2016).
- [24] T.O. Wehling, E. Sasioglu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blügel. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 236805 (2011).
- [25] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **60**, 808 (2018).
- [26] И.С. Градштейн, И.М. Рыжик. *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений*. Наука, М. (1971). 1108 с.
- [27] P.F. Bird, M.D. Friedman. *Handbook of Elliptic Integrals for Engineers and Scientists*. Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y. (1971). 358 p.

Редактор К.В. Емцев