

08
Модельные оценки квантовой емкости графеновых наноструктур

© С.Ю. Давыдов¹, А.А. Лебедев¹, П.В. Булат^{2,3}, А.В. Зубов²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

³ Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия
 E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 марта 2020 г.

В окончательной редакции 27 марта 2020 г.

Принято к публикации 16 апреля 2020 г.

В рамках простых моделей получены аналитические оценки квантовой емкости C_Q для бесконечного листа графена, графеновой наноленты и цепочки атомов углерода (карбина). Продемонстрирована немонотонная зависимость C_Q от электростатического потенциала. Полученные результаты сопоставлены с расчетами других авторов.

Ключевые слова: однолистный графен, графеновая нанолента, карбин, плотность состояний.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.15.49739.18317

Понятие квантовой емкости C_Q было впервые сформулировано для двумерного электронного газа в работе [1]. Среди ранних оценок C_Q для графеновых наноструктур отметим работы [2–4]; современное состояние проблемы отражено в обзорах [5–7]. К настоящему времени значения C_Q рассчитаны для двумерного электронного газа [1,2], однолистного [3,5–7] и двухлистного [5,7] графенов, эпитаксиального графена на карбиде кремния [8] и графеновой наноленты [3,4]. В настоящей работе на основе предложенных ранее простых моделей [9–11] мы приведем альтернативные аналитические оценки C_Q для однолистного графена (SLG), графеновой наноленты с зигзагообразными краями (ZNR) и одномерной цепочки атомов углерода (карбина).

Вычисление квантовой емкости объекта начинается с определения плотности заряда $Q(V^*) = e(p - n)$, наведенной на этом объекте (здесь $V^* = eV_{el}$ — сдвиг электронных состояний в электростатическом поле, V_{el} — внешний электростатический потенциал, e — величина заряда электрона, p и n — концентрации дырок и электронов). Затем в соответствии со стандартным определением полагают $C_Q = \partial Q(V^*)/\partial V_{el}$. Как показано в [2], емкость C_Q двумерной наноструктуры определяется формулой

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

$$A(\omega, V^*) = \text{sch}^2[(\omega - V^*)/2T] + \text{sch}^2[(\omega + V^*)/2T], \quad (1)$$

где ω — энергетическая переменная, $\rho(\omega)$ — плотность состояний, нормированная на один атом (здесь и далее при $V^* = 0$ химический потенциал совпадает с точкой Дирака, принимаемой за начало отсчета энергии, так что $\rho(\omega) = \rho(-\omega)$), T — температура в энергетических единицах, S — площадь, приходящаяся на

один поверхностный атом. Интересно отметить следующее. Во-первых, $C_Q^0 \equiv C_Q(V^* = 0) \neq 0$, $Q(V^* = 0) = 0$. Во-вторых, $(\partial C_Q/\partial V^*)_{V^*=0} = 0$ и $(\partial^2 C_Q/\partial V^{*2})_{V^*=0} < 0$. Поэтому значение C_Q^0 следует рассматривать как минимальную (затравочную) квантовую емкость при $V^* \rightarrow 0$. И наконец, если верхняя граница сплошного спектра структуры равна ω_{\max} , то при $V^* \gg \omega_{\max} \gg T$ получаем $C_Q \sim e^2/2ST \text{ch}^2(V^*/2T) \rightarrow 0$, где мы учли, что для графеновых структур (точнее, для p -орбитали) имеем $\int_0^{\omega_{\max}} \rho(\omega) d\omega = 1$.

Начнем с бесконечного листа графена, для которого в [9] предложена следующая модель плотности состояний: $\rho_{\text{SLG}}(\omega) = c|\omega|/t^2$ при $|\omega| \leq t$, $\rho_{\text{SLG}}(\omega) = c|\omega|$ при $t < |\omega| \leq 3t$ и $\rho_{\text{SLG}}(\omega) = 0$ при $|\omega| > 3t$, где t — энергия перехода электрона между ближайшими соседями, $c = 2/(1 + 2 \ln 3)$ — нормировочный множитель, определяемый исходя из условия $\int_0^{3t} \rho_{\text{SLG}}(\omega) d\omega = 1$. Подставляя $\rho_{\text{SLG}}(\omega)$ в (1), получим

$$C_Q^{\text{SLG}} = C_{Q1}^{\text{SLG}} + C_{Q2}^{\text{SLG}}, \quad C_{Q1,2}^{\text{SLG}} = (e^2/4TS) I_{1,2}(\tau, v^*),$$

$$I_1(\tau, v^*) = (c/t^2) \int_0^\tau x A(x, v^*) dx,$$

$$I_2(\tau, v^*) = c \int_\tau^{3\tau} A(x, v^*) \frac{dx}{x}, \quad (2)$$

где $x = \omega/2T$, $\tau = t/2T$, $v^* = V^*/2T$. Интеграл $I_1(\tau, v^*)$ вычисляется точно:

$$I_1(\tau, v^*) = c\tau^{-2} B(\tau, v^*),$$

$$B(\tau, v^*) = \left(\tau [\text{th}(\tau - v^*) + \text{th}(\tau + v^*)] - \ln \frac{\text{ch}(\tau - v^*) \text{ch}(\tau + v^*)}{\text{ch}^2 v^*} \right). \quad (3)$$

Перейдем теперь к оценке интеграла $I_2(\tau, v^*)$. Полагая $I_2(\tau, v^*) = I_2^{(-)}(\tau, v^*) + I_2^{(+)}(\tau, v^*)$, где $I_2^{(\pm)} = \int_{-3t}^{3t} dx/x \operatorname{ch}^2(x \pm v^*)$, и интегрируя по частям, получим ряды

$$I_2^{(\pm)}(\tau, v^*) = c \left(\frac{\operatorname{th}(3\tau \pm v^*)}{3\tau} - \frac{\operatorname{th}(\tau \pm v^*)}{\tau} \right) \mp c \sum_{n=2}^{\infty} [(n-1)!] \left(\frac{\ln \operatorname{ch}(3\tau \pm v^*)}{(3\tau)^n} - \frac{\ln \operatorname{ch}(\tau \pm v^*)}{\tau^n} \right).$$

Полагая $T \sim 300$ К, $t \sim 3$ эВ и сохраняя первые два члена в $I_2^{(\pm)}(\tau, v^*)$, получаем $I_2(\tau, 0) \approx -0.04c$, так что $|I_2(\tau, 0)| \ll I_1(\tau, 0) \approx 0.28c$. В пределе $\tau \gg v^*$ имеем $I_2(\tau, v^*) \sim 8c \operatorname{ch}(2v^*)I(\tau)$,

$$I(\tau) = \int_{\tau}^{3\tau} (e^{-2x}/x) dx = \operatorname{Ei}(6\tau) - \operatorname{Ei}(3\tau) \approx \exp(-2\tau)/2\tau,$$

где $\operatorname{Ei}(\dots)$ — интегральная показательная функция [12]. Тогда

$$I_2(\tau, v^*) \approx 4c\tau^{-1} \operatorname{ch}(2v^*) \exp(-2\tau) \ll I_1(\tau, v^*) \approx 2c/\tau.$$

Пренебрегая вкладом $I_2(\tau, v^*)$, запишем

$$C_Q^{\text{SLG}} \approx \frac{4ce^2T}{3\sqrt{3}a^2t^2} B(t, V^*), \quad (4)$$

где $B(t, V^*)$ дается выражением (3) и учтено, что $S = 3\sqrt{3}a^2/4$, $a = 1.42$ Å — расстояние между ближайшими соседями в графене. Отсюда при комнатной температуре получаем $C_Q^0 \approx 1.6$ μF/cm².

Сравним (4) с выражением для квантовой емкости \bar{C}_Q , полученным в [3,6]. Учитывая, что скорость Ферми $v_F = 3at/2\hbar$, где \hbar — приведенная постоянная Планка, в обозначениях настоящей работы имеем

$$\bar{C}_Q = (8e^2T/9\pi a^2t^2)F(V^*, T),$$

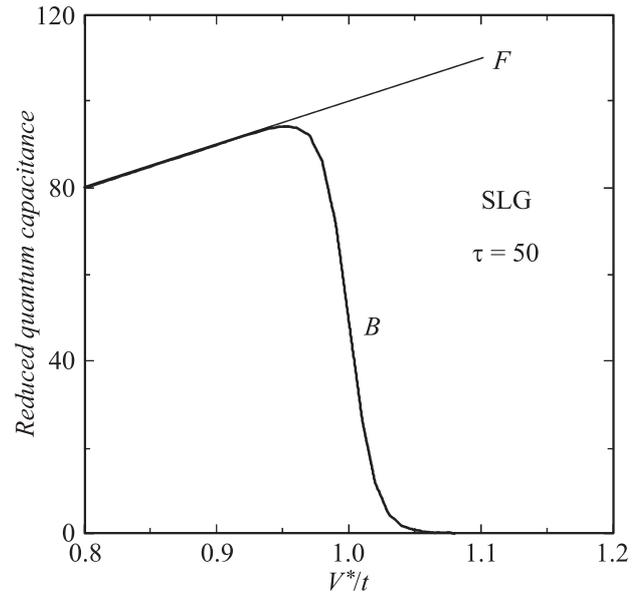
$$F(V^*, T) = \ln [2(1 + \operatorname{ch}(V^*/T))].$$

В пределе $\tau \gg v^*$ имеем $B(\tau, v^*) \approx \ln 2(1 + \operatorname{ch}(2v^*))$, откуда

$$C_Q^{\text{SLG}}/\bar{C}_Q = \pi\sqrt{3}/(1 + 2\ln 3) \approx 1.7.$$

Подчеркнем, однако, что при выводе выражения для \bar{C}_Q в [3,6] допущена известная непоследовательность. Действительно, с одной стороны, низкоэнергетическое приближение распространяется на всю область интегрирования от 0 до ∞ (см. (1)), что равносильно переходу к пределу $t \rightarrow \infty$, так как плотность состояний графена занимает интервал $(-3t, 3t)$. С другой стороны, величина $v_F = 3at/2\hbar$ считается постоянной.

При $v^* \sim \tau$ и $v^* \geq \tau$ ситуация меняется кардинальным образом (см. рисунок). При комнатной температуре $F(V^*, T) = V^*/T$, а $B(V^*, T) \propto \exp(-(V^* - t)/T)$



Зависимость функций $B(V^*, T)$ (жирная линия) и $F(V^*, T)$ (тонкая линия) для однолистного графена (SLG) от отношения V^*/t при $\tau = t/2T = 50$. Изображен только ограниченный участок графика, демонстрирующий расхождение между $B(V^*, T)$ и $F(V^*, T)$. При $V^*/T \leq 90$ ($V^*/t \leq 0.9$) имеем $B(V^*, T) = F(V^*, T)$.

(последняя зависимость уже обсуждалась в замечаниях к формуле (1)).

Перейдем к оценкам квантовой емкости C_Q^{ZNR} графеновой 2D-наноленты с зигзагообразными краями, электронный спектр которой не имеет щели и занимает энергетический интервал $(-\omega_{\max}, \omega_{\max})$, где $\omega_{\max} = t(\sqrt{17} + 1)/2$ [10]. ZNR содержит два сорта атомов углерода (см. рис. 1 работы [10]): внешние атомы, принадлежащие кромкам наноленты и имеющие двух ближайших соседей, плотность состояний которых будем обозначать как $\rho_0(\omega)$, и внутренние атомы, имеющие трех ближайших соседей, плотность состояний которых равна $\rho_1(\omega)$. Тогда плотность состояний элементарной ячейки $\rho_{\text{ZNR}}(\omega) = \rho_0(\omega) + \rho_1(\omega)$, где значения $\rho_0(\omega)$ и $\rho_1(\omega)$ приведены в [10]. Из рис. 3, а работы [10] следует, что при $|\omega/t| \ll 1$ выполняется неравенство $\rho_1(\omega) \gg \rho_0(\omega)$. Тогда $\rho_{\text{ZNR}}(\omega) \approx 1/4\pi tT\sqrt{x\tau}$ ($x \ll \tau$) и

$$C_Q^{\text{ZNR}} \approx \frac{e^2}{8\pi S t \sqrt{\tau}} J(v^*), \quad J(v^*) = \int_0^{\tau} A(x, v^*) \frac{dx}{\sqrt{x}}, \quad (5)$$

где учтено, что площадь элементарной ячейки ZNR равна $2S$ и значения $\rho_0(\omega)$ и $\rho_1(\omega)$ в (5) в 2 раза больше, чем в [10], так как здесь мы нормируем плотность состояний на два спиновых состояния. Тогда $A(x, v^*) \sim 8 \operatorname{ch}(2v^*) \exp(-2x)$. При $\tau \gg 1$, $v^* \ll \tau$ находим $J(v^*) \sim 8\sqrt{\pi/2} \operatorname{ch}(2v^*)$ [11], откуда получаем

$$C_Q^{\text{ZNR}} \sim \frac{4e^2 \operatorname{ch}(V^*/T)}{3\sqrt{6}\pi a^2 t} \sqrt{T/t}. \quad (6)$$

При $v^* \gg \tau$ получаем $J(v^*) \sim 4\sqrt{\tau}/\text{ch}^2(v^*)$ и

$$C_Q^{\text{ZNR}} \sim \frac{2e^2}{3\pi\sqrt{3}a^2t\text{ch}^2(V^*/2T)}. \quad (7)$$

Таким образом, при $v^* \sim \tau$ рост C_Q^{ZNR} с увеличением V^* сменяется спадом.

Отметим, что сопоставление выражений (6) и (7) с полученными в [3,4] результатами затруднительно: в [3] нанолента рассматривалась как одномерная структура, в [4] квантовая емкость равна $C_Q' = e^2D(V^*)$, однако выражения для плотности состояний D не приводятся.

Обратимся теперь к одномерным карбинам [11] и рассмотрим сначала простейший случай кумулена — атомной цепочки с двойными связями атомов углерода ($\dots = \text{C} = \text{C} = \dots$) и плотностью состояний (на один атом) вида $\rho_{\text{cum}}(\omega) = 2/\pi\sqrt{4t^2 - \omega^2}$ при $\omega^2 \leq 4t^2$ и $\rho_{\text{cum}}(\omega) = 0$ при $\omega^2 > 4t^2$. Тогда

$$C_Q^{\text{cum}} = (e^2/2\pi Ta)\bar{J}(v^*), \quad \bar{J}(v^*) = \int_0^{2\tau} \rho(x)A(x, v^*)dx, \quad (8)$$

где для одномерной структуры величина C_Q^{cum} нормируется на единицу длины, т.е. на постоянную цепочки a . Полагая при $|2\tau - v^*| \gg 1$ в качестве грубой оценки $\bar{J}(v^*) \sim 8\text{ch}(2v^*)\exp(-4\tau)$, получим

$$C_Q^{\text{cum}} \sim (2e^2/\pi Ta)\exp(-|2\tau - V^*|). \quad (9)$$

Вновь имеем кроссовер при $V^* \sim 2t$.

Воспользовавшись результатами работы [11], можно показать, что для полиина (цепочки углеродных атомов с чередующимися тройными и одинарными связями ($\dots \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \dots$)) квантовая емкость $C_Q^{\text{pol}} \approx C_Q^{\text{cum}}$.

Итак, нами получены оценки квантовых емкостей $C_Q(V^*, T)$ для SLG, ZNR и карбинов. Для проверки справедливости исходных моделей и полученных в их рамках результатов необходимы дополнительные экспериментальные исследования. В заключение отметим, что в недавно появившихся работах [13–15] вопрос о квантовой емкости графеновых структур обсуждается в связи с проблемой суперконденсаторов и хранения энергии.

Финансирование работы

Один из авторов (ПВБ) признателен финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в ходе реализации проекта „Фундаментальные основы механики, систем контроля и управления беспилотных авиационных систем с формообразующими конструкциями, глубоко интегрированными с силовыми установками, и уникальными свойствами, не применяемыми сегодня в пилотируемой авиации“ (№ FEFM-2020-0001).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Luryi S. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 96. N 6. P. 501–503.
- [2] John D.L., Castro L.C., Pulfrey D.L. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. N 9. P. 5180–5164.
- [3] Fang T., Konar A., Xing H., Jena D. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. N 9. P. 092109.
- [4] Guo J., Yoon Y., Ouyang Y. // Nano Lett. 2007. V. 7. N 7. P. 1935–1940.
- [5] Kliros G.S. // Rom. J. Inform. Sci. Technol. 2010. V. 13. N 3. P. 332–341.
- [6] Cheremisin M.V. // Physica E. 2015. V. 69. N 1. P. 153–158.
- [7] Alisultanov Z.Z., Reis M.S. // EPL. 2016. V. 113. N 2. P. 28004.
- [8] Trabelsi A.B.G., Kusmartsev F.V., Forrester D.M., Kusmartseva O.E., Gajfullin M.B., Cropper P., Oueslati M. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. N 24. P. 5829–5838.
- [9] Давыдов С.Ю., Сабирова Г.И. // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 3. С. 608–616.
- [10] Давыдов С.Ю., Зубов А.В. // ФТП. 2020. Т. 54. В. 2. С. 166–170.
- [11] Давыдов С.Ю. // ФТП. 2019. Т. 53. В. 7. С. 971–977.
- [12] Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Наука, 1971. 1108 с.
- [13] Su F., Huo L., Kong Q., Xie L., Chen C. // Catalysts. 2018. V. 8. N 10. P. 444–457.
- [14] Xu Q., Yang G., Fan X., Zheng W. // ASC Omega. 2019. V. 4. N 8. P. 13209–13217.
- [15] Sruthi T., Tarafder K. // Bull. Mater. Sci. 2019. V. 42. P. 257. <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1952-8>