

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 ε_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 $\varepsilon_{1,4}(q) \approx \pm t(1 + 4q^2a^2)$ и $\varepsilon_{2,3}(q) \approx \pm 4tq^2a^2$, где $q = k - \pi/2a$. Низкоэнергетическим зонам $\varepsilon_{2,3}(q)$ отвечает приведенная эффективная масса $m^* = m_e/m_0 = -m_h/m_0 = \hbar^2/8ta^2m_0 \approx 0.17$, 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

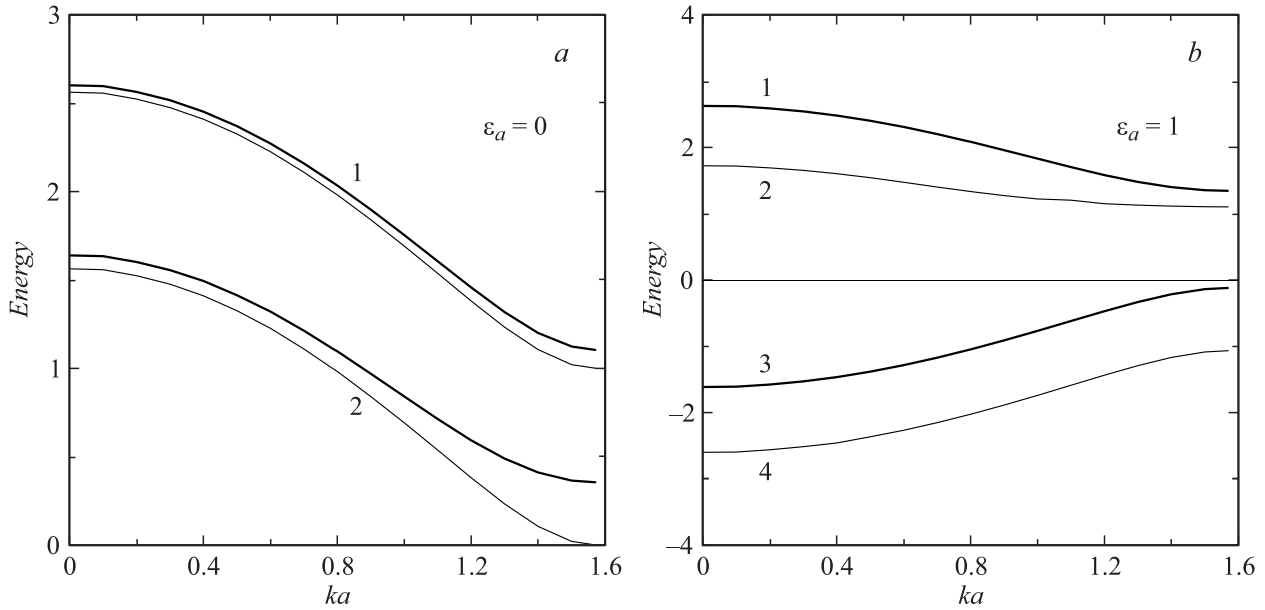


Рис. 1. Энергетические зоны $E_p(k)$ (жирные линии): $\varepsilon_a = 0$ (a) и 1 (b); $4\Theta V^2 = 0.5$. На части a тонкими линиями показаны зоны $\varepsilon_p(k)$ в отсутствие адсорбции. За нуль энергии принята точка Дирака, все энергетические величины измеряются в единицах t . Цифры соответствуют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

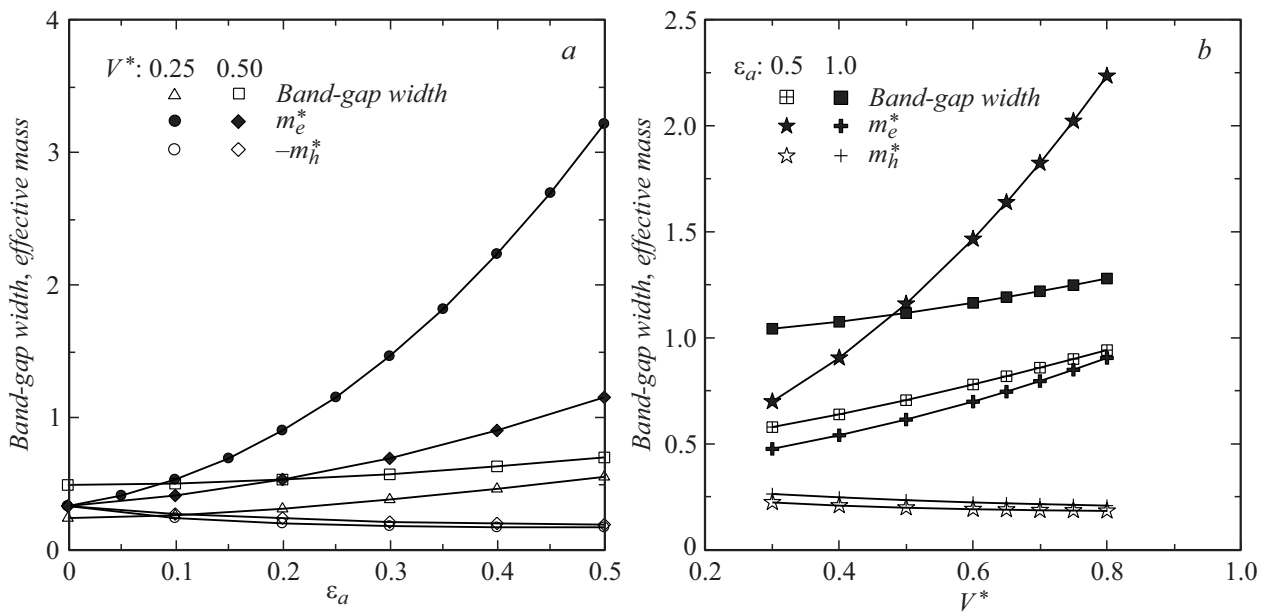


Рис. 2. Зависимости ширины щели Δ и эффективных масс электронов m_e^* и дырок $|m_h^*| = -m_h^*$ от энергии уровня адчастицы ε_a (a) и параметра взаимодействия $V^* = 2V\sqrt{\Theta}$ (b). Приведены данные только для $\varepsilon_a > 0$, так как $\Delta(-\varepsilon_a) = \Delta(\varepsilon_a)$ и $m_e^*(-\varepsilon_a) = |m_h^*(\varepsilon_a)|$. 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 ε_a , n_i , γ и E_g работы [18] на ε_a , Θ , V и Δ). 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 Θ , 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 Θ щель отсутствует, но с ростом Θ появляется. Для проверки справедливости этого утверждения будем, как и в [18], полагать, что значения ε_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 Θ 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/
- [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