

08

## Модельные оценки квантовой емкости графеноподобных наноструктур

© С.Ю. Давыдов<sup>1</sup>, А.А. Лебедев<sup>1</sup>, А.В. Зубов<sup>2</sup>, П.В. Булат<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Балтийский государственный технический университет „ВОЕНМЕХ“ им. Д.Ф. Устинова, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 июля 2020 г.

В окончательной редакции 7 августа 2020 г.

Принято к публикации 16 августа 2020 г.

В рамках простых моделей получены аналитические оценки квантовой емкости  $C_Q$  для бесконечного листа, наноленты и цепочки двумерных аналогов соединений  $A_N B_{8-N}$  с гексагональной структурой (графеноподобных соединений). Продемонстрирована немонотонная зависимость  $C_Q$  от электростатического потенциала.

**Ключевые слова:** бесконечный лист, наноленты, цепочка, плотность состояний.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.23.50342.18475

Понятие квантовой емкости  $C_Q$  впервые введено в работе [1] при исследовании двумерного электронного газа. Спустя полтора десятка лет в связи с появлением графеновой тематики возник интерес к квантовой емкости углеродных наноструктур [2–9]. Значения  $C_Q$  были рассчитаны для однолистного [3,5–7,9] и двухлистного [5,7] графенов, эпитаксиального графена на карбиде кремния [8], графеновой наноленты [3,4,9] и карбина [9].

В постграфеновый период начался поиск других двумерных (2D) структур, обладающих по возможности преимуществами графена, но содержащих щель в электронном спектре. В этом плане несомненный интерес представляют 2D-аналоги бинарных полупроводников  $A_N B_{8-N}$ , которые в дальнейшем будем называть графеноподобными соединениями (ГПС) [10–14]. Здесь на основе предложенных ранее простых моделей [13,14] мы приведем аналитические оценки  $C_Q$  соответственно для 2D- и одномерных (1D) наноструктур ГПС.

Определив плотность заряда  $Q(V_{el}) = e(p-n)$ , наведенного внешним электростатическим потенциалом  $V_{el}$  ( $e$  — величина заряда электрона,  $p$  и  $n$  — концентрации дырок и электронов), получим квантовую емкость  $C_Q = \partial Q(V_{el})/\partial V_{el}$ . Как показано в [2], емкость  $C_Q$  двумерной наноструктуры определяется формулой

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

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

Здесь  $\omega$  — энергетическая переменная,  $V^* = eV_{el}$  — сдвиг электронных состояний в электростатическом поле,  $\rho(\omega)$  — плотность состояний, нормированная на один атом (здесь и далее химический потенциал совпадает с центром энергетической щели, принимаемой

за начало отсчета энергии, так что  $\rho(\omega) = \rho(-\omega)$ ,  $T$  — температура в энергетических единицах,  $S$  — площадь, приходящаяся на один атом ГПС. Поскольку, во-первых,  $(C_Q)_{\min} \equiv C_Q(V^* = 0) \neq 0$ ,  $Q(V^* = 0) = 0$  и, во-вторых,  $(\partial C_Q/\partial V^*)_{V^*=0} = 0$ ,  $(\partial^2 C_Q/\partial V^{*2})_{V^*=0} < 0$ , значение  $(C_Q)_{\min}$  следует рассматривать как минимальную (затравочную) квантовую емкость при  $V^* \rightarrow 0$ . Если верхняя граница сплошного спектра ГПС равна  $\omega_{\max}$ , то при  $V^* \gg \omega_{\max} \gg T$   $C_Q \sim e^2/2TS \text{ch}^2(V^*/2T) \rightarrow 0$ , где мы учли, что для  $p$ -орбитали ГПС  $\int_0^{\omega_{\max}} \rho(\omega) d\omega = 1$ .

Начнем с бесконечного листа ГПС, модель плотности состояний для которого в низкоэнергетическом приближении, согласно [13], имеет вид

$$\rho_{\text{GLC}}(\omega) = \begin{cases} 2|\omega|/\xi^2, & \omega_{\max} = \sqrt{\xi^2 + \Delta^2} \geq |\omega| \geq \Delta, \\ 0, & |\omega| < \Delta, \quad |\omega| > \omega_{\max}, \end{cases} \quad (2)$$

где  $2\Delta$  — ширина энергетической щели (запрещенной зоны),  $\xi = \sqrt{2\pi\sqrt{3}t}$  — нормировочная константа,  $t$  — энергия перехода электрона между ближайшими соседями. При  $\Delta = 0$  выражение (4) соответствует плотности состояний графена в низкоэнергетическом приближении.

Подставляя (2) в (1), получим

$$C_Q^{\text{GLC}} = CI(x_{\max}, \delta; v^*), \quad C = 4e^2T/9\pi a^2 t^2,$$

$$I(x_{\max}, \delta; v^*) = \int_\delta^{x_{\max}} xA(x, v^*) dx, \quad (3)$$

где  $x_{\max} = \omega_{\max}/2T$ ,  $v^* = V^*/2T$ ,  $\delta = \Delta/2T$ ,  $S = 3\sqrt{3}a^2/4$ ,  $a$  — расстояние между ближайшими

соседями. Воспользовавшись [15], имеем

$$I(x_{\max}, \delta; v^*) = x_{\max} [\text{th}(x_{\max} + v^*) + \text{th}(x_{\max} - v^*)] - \delta [\text{th}(\delta + v^*) + \text{th}(\delta - v^*)] - \ln \frac{\text{ch}(x_{\max} + v^*) \text{ch}(x_{\max} - v^*)}{\text{ch}(\delta + v^*) \text{ch}(\delta - v^*)}. \quad (4)$$

Из таблиц работы [13] следует, что при комнатной температуре  $x_{\max} \gg 1$  и  $\delta \gg 1$  для всех рассмотренных ГПС. Пусть  $|x_{\max} - \delta| \gg |\delta - v^*| \gg 1$ . Тогда

$$I(x_{\max}, \delta; v^*) \approx 4 \text{ch}(2v^*) [\delta \exp(-2\delta) - x_{\max} \exp(-2x_{\max})] \quad (5)$$

или  $I(x_{\max}, \delta; v^*) \sim 2\delta \exp[-2(\delta - v^*)]$ , так что при  $\delta > v^*$  имеем  $I(x_{\max}, \delta; v^*) \ll 1$  и  $(C_Q^{\text{GLC}})_{\min} = C \exp(-\Delta/T)$ . С увеличением  $v^*$  имеет место квадратичный рост  $I(x_{\max}, \delta; v^*)$ , пропорциональный  $I(x_{\max}, \delta; v^*) \approx (v^*)^2 \times [\delta \exp(-2\delta) - x_{\max} \exp(-2x_{\max})]$ . Если  $v^* > \delta$  получаем  $I(x_{\max}, \delta; v^*) \gg 1$ , так что в области  $|\delta - v^*| \ll 1$  с увеличением  $v^*$  начинается линейный рост  $I(x_{\max}, \delta; v^*)$ , пропорциональный  $2(v^* - \delta)$ . Если же  $(v^* - x_{\max}) \gg 1$ , то  $I(x_{\max}, \delta; v^*) \approx [x_{\max} \text{ch}(2x_{\max}) - \delta \text{ch}(2\delta)] \exp(-2v^*)$  и в области  $|v^* - x_{\max}| \ll 1$  рост  $I(x_{\max}, \delta; v^*)$  с увеличением  $v^*$  сменяется экспоненциальным спадом. Таким образом, зависимость  $I(x_{\max}, \delta; v^*)$  от  $v^*$  для ГПС состоит из трех характерных участков: квадратичная зависимость в области щели при  $0 < v^* < \delta$ , линейная зависимость в области зоны проводимости ( $\delta < v^* < x_{\max}$ ) и экспоненциальный спад выше потолка зоны проводимости при  $v^* > x_{\max}$ . В точках  $v^* = \delta$  и  $v^* = x_{\max}$  происходят плавные переходы от режима к режиму. С качественной точки зрения такая же зависимость квантовой емкости от электростатического потенциала характерна и для графена [9].

Приведем значения параметров задачи для графена (Gr), SiC, AlN и GaN при  $T = 300$  К: для Gr  $C = 0.52 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ,  $\tau = 46.0$ ,  $\delta = 0$  [13]; для SiC  $C = 0.80 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ,  $\tau = 29.6$ ,  $\delta = 29.6$  [14]; для AlN  $C = 0.82 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ,  $\tau = 28.6$ ,  $\delta = 48.4$  [16]; для GaN  $C = 0.90 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ,  $\tau = 26.3$ ,  $\delta = 38.7$  [16].

Рассмотрим вырезанную из ГПС наноленту с зигзагообразными краями (ZNR), зонная структура которой достаточно подробно обсуждается в [14,16]. Учитывая только низкоэнергетические „плоские“ зоны, определяющие ширину запрещенной зоны  $E_g = 2t$ , плотности состояний зоны проводимости и валентной зоны можно соответственно аппроксимировать выражениями  $\rho_{\text{ZNR}}(\omega) \sim \delta(\omega - t)$  и  $\rho_{\text{ZNR}}(\omega) \sim \delta(\omega + t)$ , где  $\delta(\dots)$  — функция Дирака, начало отсчета энергии помещено в центр щели. Тогда из (1) получаем

$$C_Q^{\text{ZNR}} \sim C' \bar{A}, \quad C' = e^2/3\sqrt{3}Ta^2, \quad \bar{A} = \text{sch}^2[(t - V^*)/2T] + \text{sch}^2[(t + V^*)/2T]. \quad (6)$$

Переходя к введенным выше безразмерным единицам, при  $(\tau - v^*) \gg 1$  получаем  $\bar{A} \approx 8 \text{ch}(2v^*) \exp(-2\tau)$ ,

откуда следует, что  $\bar{A} \propto (v^*)^2$  при  $v^* \ll 1$ . Если  $(v^* - \tau) \gg 1$ , то  $\bar{A} \approx 8 \text{ch}(2\tau) \exp(-2v^*)$ . Кроссовер имеет место при  $v^* \sim \tau$ . Отметим, что для ZNR множитель  $C' \propto T^{-1}$ , тогда как для листа ГПС множитель  $C \propto T$  (см. (3)).

Рассмотрим теперь двухатомную цепочку, спектр состояний которой имеет вид  $E_{\pm}(k) = \pm\sqrt{\Delta^2 + t^2\Phi}$ , где  $\Phi = 4 \cos^2(ka)$ ,  $k$  — волновой вектор для движения электрона вдоль цепочки, за нуль энергии принят центр щели. Функция Грина элементарной ячейки двухатомной цепочки равна

$$C_{\text{chain}}(\omega, k) = \frac{2(\omega - \Delta)}{(\omega - E_+(k) + i0^+)(\omega - E_-(k) + i0^+)}. \quad (7)$$

В низкоэнергетическом приближении получаем  $E(k) \approx \pm\Delta(1 + 2t^2a^2q^2/\Delta^2)$ , где  $q = (\pi/a) - k$  и  $qa \ll 1$ . Тогда плотность состояний для элементарной ячейки можно представить в виде

$$\rho_{\text{chain}}(\omega) = \frac{2}{\pi^2\varepsilon\Delta} \left( \frac{1}{2} \ln \left| \frac{\varepsilon + y_c}{\varepsilon - y_c} \right| + \text{arctg} \frac{y_c}{\varepsilon} \right), \quad (8)$$

где  $\varepsilon = \sqrt{\Delta(|\omega| - \Delta)/2t^2}$ ,  $y_c = aq_c$ ,  $q_c$  — волновой вектор обрезания. Поскольку выражение в скобках сравнительно слабо зависит от параметра  $\varepsilon$ , можно приближенно аппроксимировать плотность состояний как  $\rho_{\text{chain}}(\omega) \approx B/\varepsilon\Delta$ , где  $B = (\Delta/t)\sqrt{\Delta/2W}$  — нормировочный множитель. Тогда можем записать окончательно

$$\rho_{\text{chain}}(\omega) \approx \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{W(|\omega| - \Delta)}}, & \Delta \leq |\omega| \leq W, \\ 0, & |\omega| < \Delta, \end{cases} \quad (9)$$

$$C_Q^{\text{chain}} = (e^2/8Ta)J(w, \delta; v^*),$$

$$J(w, \delta; v^*) = \int_{\delta}^{w+\delta} \rho_{\text{chain}}(x)A(x, v^*)dx, \quad (10)$$

где  $w = W/2T$  и площадь  $S$  заменена постоянной цепочки  $2a$ . При  $|\delta - v^*| \gg 1$  положим  $J(v^*) = 16 \text{ch}(2v^*) \exp(-2\delta)$ , так что

$$C_Q^{\text{chain}} \sim (4e^2/Ta) \exp(-|\Delta - V^*|/T). \quad (11)$$

Вновь при  $V^* \sim \Delta$  имеет место кроссовер. При  $V^*/2T \ll 1$  имеем

$$C_Q^{\text{chain}} \sim (4e^2/Ta)(1 + V^*/T) \exp(-\Delta/T).$$

Отметим следующее обстоятельство. Поскольку ГПС можно отнести к полупроводниковым (или диэлектрическим) соединениям, можно было бы сопоставить полученные результаты с результатами работ по емкостным характеристикам квазидвумерных объектов — тонких полупроводниковых пленок (ТПП) (см. обзор [17], а также работы [18,19] и ссылки, приведенные в них).

Однако сходство ГПС и ТПП в значительной степени иллюзорно. Во-первых, в ТПП вследствие конечной толщины пленки и пространственного квантования вдоль оси  $z$ , перпендикулярной плоскости пленки, возникает ряд  $z$ -подзон, тогда как ГПС является монослойной структурой и содержит лишь одну  $z$ -зону. Во-вторых, в ТПП электронный спектр имеет параболический или кейновский (см. [19]) характер, в то время как у ГПС спектр линеен.

Итак, в настоящей работе впервые, насколько известно авторам, сделаны оценки квантовой емкости для ГПС. Для проверки приемлемости использованных в работе моделей необходимы данные экспериментов по зависимости квантовой емкости ГПС от  $V_{el}$  и  $T$ . Определенную ясность могли бы внести и расчеты из первых принципов.

### Финансирование работы

П.В. Булат и А.А. Лебедев благодарны за финансовую поддержку Министерству 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. 5180–5184.
- [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.* // Romanian 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., Лебедев А.А., Булат П.В., Зубов А.В.* // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. В. 15. С. 7–9.
- [10] *Tong C.-J., Zhang H., Zhang Y.-N., Liu H., Liu L.-M.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. N 42. P. 17971–17978.
- [11] *Singh A.K., Zhuang H.L., Hennig R.G.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. N 24. P. 245431.
- [12] *Kecik D., Onen A., Konuk M., Gürbüz E., Ersan F., Cahangirov S., Aktürk E., Durgun E., Ciraci S.* // Appl. Phys. Rev. 2018. V. 5. N 1. P. 011105.
- [13] *Давыдов С.Ю.* // ФТТ. 2016. Т. 58. В. 4. С. 779–790.
- [14] *Давыдов С.Ю.* // ФТП. 2020. Т. 54. В. 5. С. 446–451.
- [15] *Градштейн И.С., Рыжик И.М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Наука, 1971. 1108 с.
- [16] *Давыдов С.Ю.* // ФТТ. 2020. Т. 62. В. 6. С. 955–959.
- [17] *Ando T., Fowler A.B., Stern F.* // Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54. N 2. P. 438–672.
- [18] *Цуриков Д.Е., Яфясов А.М.* // ФТП. 2013. Т. 47. В. 9. С. 1169–1174.
- [19] *Дубицкий И.С., Яфясов А.М.* // ФТП. 2014. Т. 48. В. 3. С. 327–333.