



Получена: 17.02.2017 г.

Приета: 24.02.2017 г.

## ВЛИЯНИЕ НА ПОДЛОЖКАТА ВЪРХУ ЗОННАТА СТРУКТУРА И ДИСПЕРСИЯТА НА ЕНЕРГИЯТА НА ЕЛЕКТРОНИТЕ В ЕДНОСЛОЕН ГРАФЕН

А. Апостолов<sup>1</sup>, И. Апостолова<sup>2</sup>

*Ключови думи:* еднослоен графен, електронна корелация, функции на Грийн

### РЕЗЮМЕ

Идеалният еднослоен графен има нулева забранена зона при точката на Дирак. Забранени зони са появяват, когато графен е изграден върху подложка, например от силиконов карбит, силиконов диоксид, злато, рутений и др. Това позволява да се инжектират електрони, както в графена, така и в подложките, като се образуват слоеве на обединяване или обогатяване в графена. Същите ефекти се наблюдават при химически модифициран графен (примеси на заместване). Тези процеси на микроскопично ниво са моделирани с отчитане на електронната колерация, като се изследва влиянието на Кулоновото взаимодействие върху ширината на забранената зона. За изследване на тези ефекти е използван методът на функциите на Грийн на базата на електрон-електронното взаимодействие (т.нар. tight binding model) с отчитане на хопинг интегралите само между най-близките съседи с различна потенциална енергия на мястото. Кулоновото взаимодействие е разгледано в рамките на приближението на средното поле (mean-field approximation).

### 1. Въведение

Особено място сред наноматериалите заема графенът, който е първият материал със стабилна 2D структура. Той има уникални свойства, произтичащи от квантовата физика: един от видовете с най-голяма подвижност на електроните при стайна темпе-

<sup>1</sup> Ангел Апостолов, доц. д-р, кат. „Физика“, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: angelapos@abv.bg

<sup>2</sup> Илиана Апостолова, доц. д-р, кат. „Математика и физика“, Лесотехнически университет, бул. „Кл. Охридски“ № 10, 1756 София, e-mail: inaapos@abv.bg

ратура, малка дисипация във форма на топлина, нарушаване на адиабатичността. Това го прави уникален материал за създаване на бързи електронни устройства, газови сензори, за „тин-филм“ транзистори и др. Откривателите на графена получават Нобелова награда за физика през 2010 г.

Графенът [1, 2] е еднослоен, двуизмерен (2D) кристал от въглеродни атоми, подредени по върховете на шестоъгълна кристална решетка тип пчелна пита, която съдържа два атома на елементарна клетка. Електронните свойства на графена са добре описани в [3, 4]. Валентните зони и зоните на проводимост се докосват в шестте края на зоната на Брилюен (K) на двумерната Брилюенова зона (BZ) и се дефинират като точки на Дирак. Нивото на Ферми  $E_F$  на недотиран графен се намира в точката на Дирак подобно на полуметалите. В слоеве на недотиран графен електронните зони са линейни в  $k$ -пространството и върхът на два конуса, свързани с валентната и проводящата зона се допират в точките на Дирак. В основата за разбирането на физиката на графена е електрон-електронното взаимодействие. Дългодействащото Кулоново взаимодействие в свободен дотиран графен може има свойства на изолатор в случай на силна корелация, а при слаба корелация се наблюдава преход метал–изолатор или магнетизъм.

Целта на настоящата статия е да се изследва влиянието на Кулоновото взаимодействие върху плътността на състоянията (DOS), дисперсия на електронна енергия и разлика в запълването на зоните в еднослоен графен. За тази цел ние използваме Хамилтониан, отчитащ енергията на валентните електрони на въглеродния атом в две нееквивалентни позиции (подрешетки) А и В, прехода на електрони между най-близките съседи без промяна на посоката на спина им и влияние на подложката или химическото модифициране посредством ренормирането на енергията на А и В позициите.

## 2. Модел

Хамилтонианът, който описва електронната структура на еднослоен графен при отчитане на Кулоновото взаимодействие, има вида:

$$H = H_0 + H_t + H_{sub} + H_I, \quad (1)$$

където:

$$H_0 = \sum_{i,\sigma} \epsilon_a a_{i,\sigma}^+ a_{i,\sigma} + \sum_{i,\sigma} \epsilon_b b_{j,\sigma}^+ b_{j,\sigma}; \quad (2)$$

$$H_t = t \sum_{i,j,\sigma} [a_{i,\sigma}^+ b_{j,\sigma} + b_{j,\sigma}^+ a_{i,\sigma}]; \quad (3)$$

$$H_{sub} = \Delta \sum_{i,j,\sigma} [a_{i,\sigma}^+ a_{i,\sigma} - b_{j,\sigma}^+ b_{j,\sigma}]; \quad (4)$$

$$H_{int} = U \sum_{(i,j)} [n_{i\uparrow}^a n_{i\downarrow}^a + n_{j\uparrow}^b n_{j\downarrow}^b] \quad (5)$$

$H_0$  и  $H_t$  представят енергия на невзаимодействащите си електрони на въглеродните атоми във всяка от подрешетките А и В, както и взаимодействие на атомите между двете подрешетки на базата на обмен на валентни електрони.  $t$  е хопинг интегралът между най-близките съседи.  $a_{i,\sigma}^+$  ( $a_{i,\sigma}$ ) и  $b_{j,\sigma}^+$  ( $b_{j,\sigma}$ ) са операторите на раждане и унищожение на електрони от А и В атом с енергия  $\epsilon_a$  и  $\epsilon_b$ .  $H_{sub}$  определя влиянието на под-

ложката или химическото модифициране на графена. Орбиталите на електроните в А-позициите са ренормирани с енергия  $\Delta$ , а на В-позициите, с  $-\Delta$ , което предизвиква отместване  $2\Delta$ .  $H_{\text{int}}$  представя ефектите на електронната корелация в графена в Хаббард приближение. В него се използва взаимодействието между електрони, които се намират във Вание състояние към едно и също място на решетката. На всяко решетъчно място има само две електронни състояния които се различават по спина  $\sigma$ .  $U$  е Кулоновият потенциал,  $n_{i\uparrow}^a (n_{i\downarrow}^a)$  са функциите на разпределение на електрони със спин-нагоре (спин-надолу) в подрешка А,  $n_{j\uparrow}^b (n_{j\downarrow}^b)$  са функциите на разпределение на електрони със спин-нагоре (спин-надолу) в подрешка В. Намилтонианът  $H_{\text{int}}$  разцепваме използвайки Хартри-Фок приближението  $Un_{i\uparrow}^a n_{i\downarrow}^a \approx U \langle n_{i\uparrow}^a \rangle \langle n_{i\downarrow}^a \rangle + Un_{i\uparrow}^a \langle n_{i\downarrow}^a \rangle - \langle n_{i\uparrow}^a \rangle \langle n_{i\downarrow}^a \rangle$ , където  $\alpha = a, b$  съответства на позиция в А и В подрешетките. Въвеждаме равенства:  $n = (n_{i\uparrow}^a + n_{i\downarrow}^a) / 2$  и  $m = (n_{i\uparrow}^a - n_{i\downarrow}^a) / 2$ , където  $n$  определя запълването на зоните, а  $m$  е разликата в запълване на зоните.

За пресмятанията извършваме двумерна Фурие трансформация, като за дисперсията на взаимодействието между най-близките съседи имаме

$$\gamma(k) = e^{-ik_x a_0} + 2e^{-ik_x a_0} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a_0,$$

където  $a_0 = 1,42 \cdot 10^{-10}$  m е разстоянието между най-близките въглеродни атоми.

### 3. Метод и пресмятания

За теоретичните пресмятания използваме метода на двумерните температурни функции на Грийн (ФГ) [5]. Този метод намира широко приложение в изследване на многочастичните комплексни системи, чиито обособени подсистеми интензивно си влияят. Това води до възникване на нелинейни взаимодействия, в които липсва малък параметър. Функциите на Грийн са универсален подход за пресмятане на статичните и динамичните характеристики на различни системи. Формализмът е много удобен, защото при него не се разглеждат оператори, а комплексни функции, които притежават прости аналитични свойства. ФГ позволява единно решение на цялата квантово-статистическа проблематика на многочастичните системи, без да е необходимо да се развиват отделни методи. Методът е подходящ за изследване и на ниско размерни системи, понеже е приложим и за правото пространство. Изразите, които се получават, са в аналитичен вид и са удобни за числено програмиране.

Дефинираме следните четири ретардиращи функции на Грийн:

$$\begin{aligned} G^{AA}(k, \omega) &= \langle\langle a_{k,\sigma}; a_{k,\sigma}^+ \rangle\rangle; & G^{AB}(k, \omega) &= \langle\langle b_{k,\sigma}; a_{k,\sigma}^+ \rangle\rangle; \\ G^{BA}(k, \omega) &= \langle\langle a_{k,\sigma}; b_{k,\sigma}^+ \rangle\rangle; & G^{BB}(k, \omega) &= \langle\langle b_{k,\sigma}; b_{k,\sigma}^+ \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

Използвайки уравнението на движение на функциите на Грийн в рамките на метода на средното поле получаваме изрази за така дефинираните функции на Грийн. От техните полюси определяме дисперсията на електронните зони както следва:

$$\omega_{\pm k, \sigma} = 0,5 \left[ \epsilon_{a, \sigma}(k) + \epsilon_{b, \sigma}(k) \pm \sqrt{(\epsilon_{a, \sigma}(k) - \epsilon_{b, \sigma}(k))^2 + 4t^2 |\gamma(k)|^2} \right], \quad (7)$$

където:

$$\begin{aligned} \epsilon_{a, \sigma}(k) &= \epsilon_a + \Delta + U \langle n_{-\sigma}^a \rangle; \quad \epsilon_{b, \sigma}(k) = \epsilon_b - \Delta + U \langle n_{-\sigma}^b \rangle; \\ n_{\sigma}^a &= \frac{1}{N} \sum_k \langle a_{k, \sigma}^+; a_{k, \sigma} \rangle; \quad n_{\sigma}^b = \frac{1}{N} \sum_k \langle b_{k, \sigma}^+; b_{k, \sigma} \rangle; \\ \epsilon_a &= \frac{t'}{N} \sum_{\langle i, j \rangle} e^{-i\vec{k}(\vec{R}_{ai} - \vec{R}_{aj})}; \quad \epsilon_b = \frac{t'}{N} \sum_{\langle i, j \rangle} e^{-i\vec{k}(\vec{R}_{bi} - \vec{R}_{bj})}. \end{aligned}$$

Корелационните функции  $\langle a_{k, \sigma}^+; a_{k, \sigma} \rangle$  и  $\langle b_{k, \sigma}^+; b_{k, \sigma} \rangle$  се пресмятат от спектралната теорема, което ни позволява да пресметнем функциите на запълване на електроните за подрешетките А и В  $n_{\sigma}^a$  и  $n_{\sigma}^b$  съответно.

Температурната зависимост на разликата в запълването на зоните с електрони се определя от израза:

$$m = \sum_k \left[ \frac{\epsilon_a - \epsilon_b}{2} + \Delta + \frac{Um}{2} \right] \frac{\left[ f\left(\frac{\omega_{+k\uparrow}}{k_B T}\right) - f\left(\frac{\omega_{-k\uparrow}}{k_B T}\right) \right]}{(\omega_{+k\uparrow} - \omega_{-k\uparrow})}, \quad (8)$$

където  $f\left(\frac{\omega_{\pm k\uparrow}}{k_B T}\right)$  е функцията на Ферми-Дирак.

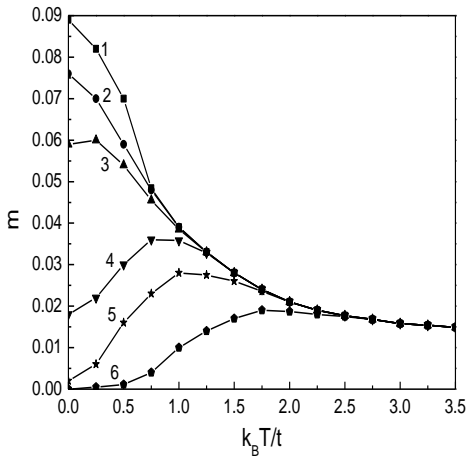
Плътноста на състоянията (*DOS*) за електронната подсистема се пресмята от израза:

$$DOS = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d\vec{k} \rho_{\sigma}(\vec{k}, \omega), \quad (9)$$

където  $\rho_{\sigma}(\vec{k}, \omega) = -2\pi \sum_{\alpha} \text{Im} G^{\alpha\alpha}(\vec{k}, \omega)$ .

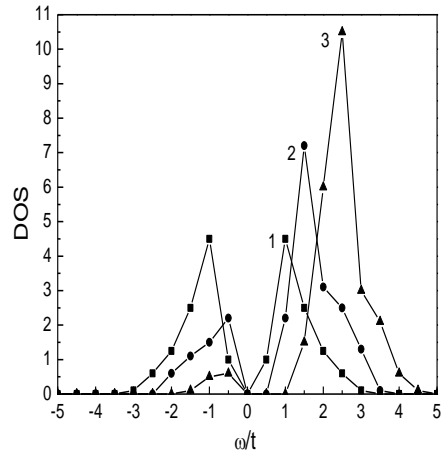
#### 4. Числени пресмятания и дискусия

Температурната зависимост на разликата на запълване на зоните с електрони  $m$ , плътността на състоянията (*DOS*) и дисперсията на електронната енергия  $\omega_{\pm k, \sigma}$  са пресметнати числено. Всички физични параметри са нормирани по отношение на стойността на хопинг интеграла  $t$ . Пресмятанията са извършени на базата на следните модели за системата параметри:  $t = -2,78eV$ ;  $t' = 0,2t$  [6]. Константата на кулоновото взаимодействие между  $\pi$ -електроните в Хаббард приближение се мени в широки граници, например: от  $U = -9,93eV$  за бензолни молекули [7] до  $U = -5,34eV$  за ацетилен [8].



**Фиг. 1.** Зависимост на разликата в запълването на двете зони  $m$  от нормираната температура  $\frac{k_B T}{t}$  за различни стойности на нормираното кулоново взаимодействие:

- 1)  $\frac{U}{t} = 1$ ; 2)  $\frac{U}{t} = 1,4$ ; 3)  $\frac{U}{t} = 2$ ; 4)  $\frac{U}{t} = 3$ ;  
 5)  $\frac{U}{t} = 3,8$ ; 6)  $\frac{U}{t} = 5,5$  при  $\frac{\Delta}{t} = 0,1$



**Фиг. 2.** Зависимост на плътността на състоянията  $DOS$  от нормираната енергия  $\frac{\omega}{t}$  за различни стойности на нормираното кулоново взаимодействие:

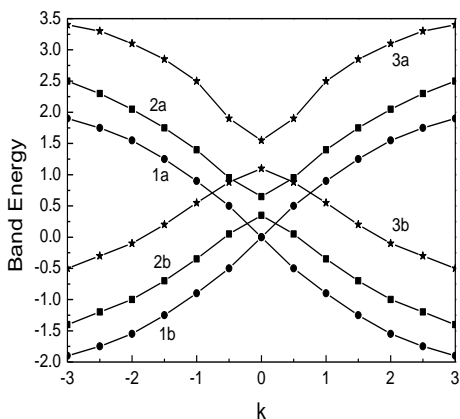
- 1)  $\frac{U}{t} = 0$ ; 2)  $\frac{U}{t} = 1,5$ ; 3)  $\frac{U}{t} = 2,5$   
 при  $\frac{\Delta}{t} = 0,1$

Фигура 1 показва зависимостта на  $m$  от нормирана температура  $\frac{k_B T}{t}$  за различни стойности на нормираното кулоново взаимодействие  $\frac{U}{t}$ . За  $\frac{U}{t} = 1$   $m$  има максимум при  $T = 0$  К, което определя максималната разлика в запълването на зоните. С нарастване на  $\frac{U}{t}$  стойността  $m$  намалява при  $T = 0$  К и при големи стойности на електронната корелация преходи на електрони между зоните не може да се осъществи. При  $\frac{U}{t} < 2$  с нарастване на температурата разликата в запълването на двете зони намалява. При  $\frac{U}{t} > 2$  и при ниски температури  $\frac{k_B T}{t} < 1,5m$  нараства с температурата, преминавайки през максимум. С нарастване на  $\frac{U}{t}$  пикът в кривата се отмества към по-високите температури и неговата височина намалява. След това  $m$  намалява с температурата, като при високи температури  $\frac{k_B T}{t} > 2,5$  зависимост в запълването на двете зони от стойността на

кулоновото взаимодействие няма. Този факт може да се обясни с нарастване на топлинните флуктуации които „разрушават“ електронната корелация и изравняват в енергетично отношение двете подрешетки. Преходите от А към В и обратно от В към А стават равно вероятни и разликата в запълването на двете зони намалява. При ниски температури и слаба електронна корелация  $\frac{U}{t} < 2$  преходите на електрони се извършват

към енергетично по-изгодната зона, т.е. към тази, която води до намаляване на свободната енергия на електронната подсистема.

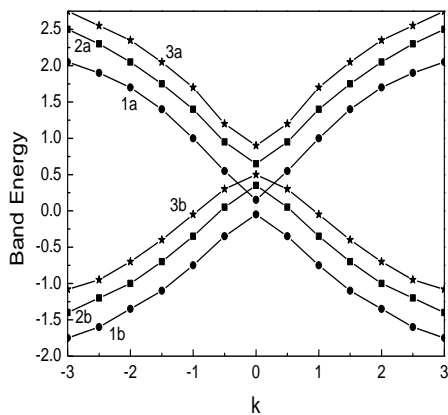
Плътноста на състоянията (*DOS*) е представена на фиг. 2. Ясно е, че при отсъствие на електронна корелация  $U = 0eV$  *DOS* показва симетрична *V-shape* форма в точката на Дирак (крива 1). С нарастване на  $U$  електронната плътност на състоянията (*DOS*) във валентната зона намалява, докато тази в зоната на проводимост нараства значително. С отчитане на електронната корелация се образува забранена зона, която нараства с нарастване на  $\frac{U}{t}$ .



Фиг. 3. Зависимост на енергията на електроните а)  $\omega_{+k,\sigma}$  в зоната на проводимост и б)  $\omega_{-k,\sigma}$  във валентната зона от вълновия вектор  $k$  за различни стойности на нормираното кулоново взаимодействие: 1)  $\frac{U}{t} = 0$  ;

2)  $\frac{U}{t} = 1$  ; 3)  $\frac{U}{t} = 3$  за свободен графен при

$$\frac{k_B T}{t} = 0,05$$



Фиг. 4. Зависимост на енергията на електроните а)  $\omega_{+k,\sigma}$  в зоната на проводимост и

б)  $\omega_{-k,\sigma}$  във валентната зона от вълновия вектор  $k$  за различни стойности  $n$ : 1)  $n = 0,5$ ; 2)  $n = 1$ ; 3)  $n = 1,5$  за свободен графен при

$$\frac{k_B T}{t} = 0,05 \text{ и } \frac{U}{t} = 1$$

Дисперсията на зоната на проводимост  $\omega_{+k,\sigma}$  и валентната зона  $\omega_{-k,\sigma}$  (т.е. зависимостта на енергията на електроните от вълновия вектор  $\vec{k}$  в двумерната зона на Брилуен) показва, че в околност на точката на Дирак се наблюдава линейна зависимост от вълновия вектор (фиг. 3). При нарастване на  $\frac{U}{t}$  енергията на електроните в зоните се

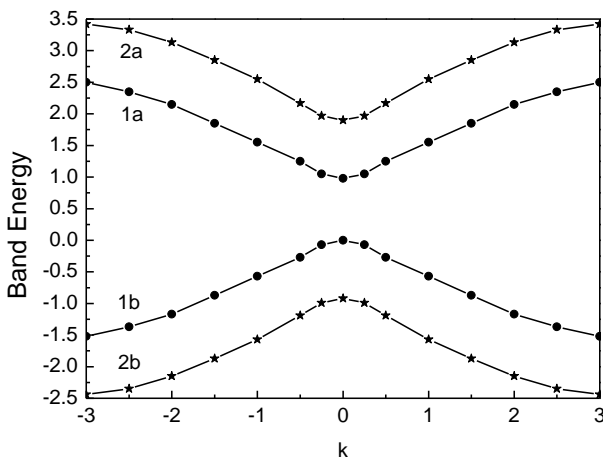
отмества към по-високи стойности (т.е. към проводящата зона), ширината на забранената зона около точката на Дирак се разширява, като също се отмества към по-високи енергии. При  $\frac{U}{t} = 0$  „gap“ между зоните не се наблюдава, което съответства на случая

на свободен и недотиран графен. Същите изводи могат да бъдат направени и за зависимостта на  $\omega_{+k,\sigma}$  и  $\omega_{-k,\sigma}$  от степента на запълване на зоните  $n$ . На фиг. 4 е представена

зависимостта на енергията на електроните от вълновия вектор  $\vec{k}$  за различни стойности на  $n$ . С нарастване на  $n$  енергията на електроните в зоните се отмества към по-високи стойности (т.е. към проводящата зона), ширината на забранената зона около точката на Дирак се разширява, като също се отмества към по-високите енергии. Качествено това на практика може да се получи при инжекция на електрони от подложка или примеси.

Фигура 5 изобразява дисперсията на проводящата и валентната зона и ширината на забранената зона, дължаща се на влиянието на подложката за различни стойности  $\frac{\Delta}{t}$

при фиксирана стойност на Кулоновото взаимодействие и температурата. Разширяването на забранената зона е очаквано, защото тя се модула от влиянието на подложката в точката на Дирак. Това е видно от уравнение (8). От сравнението на фиг. 3, 4 и 5 е ясно, че графенът е най-чувствителен към влиянието на подложката върху зонната му структура. Константата  $\Delta$ , която въведохме за отчитане на това влияние, зависи от разликата между константите на кристалните решетки на двете вещества, както и от възникналия потенциален бариер на границата графен-подложка, определящ възможността за инжекция на токови носители. Така практически може да се променят електронните свойства на графена в широки граници, което определя възможността да се създават нови електронни устройства с приложимост в различни области на човешката дейност. Химическата модификация на практика може да се разглежда като процес на заместване на въглеродни атоми с други елементи, което променя запълването на зоните и превръща графена в полупроводник от  $n$ - или  $p$ -тип. Различният йонен радиус на графеновите и примесните атоми променя разстоянието между най-близките съседи, което променя стойностите на хопинг-интеграла. Тези въпроси са подробно разгледан в статия [9]. Влиянието на подложката като ефекти на възникване на механични напрежения (свиване или разтягане) в графена е дискутирано в [10].



Фиг. 5. Зависимост на енергията на електроните в зоната на проводимост а)  $\omega_{+k,\sigma}$  и във валентната зона б)  $\omega_{-k,\sigma}$  от вълновия вектор  $k$  за

различни стойности  $\frac{\Delta}{t}$ :

$$1) \frac{U}{t} = 0,5 ; 2) \frac{U}{t} = 2,5 \text{ за}$$

$$\frac{k_B T}{t} = 0,05 \text{ и } \frac{U}{t} = 1$$

Направените изводи от числените пресмятания са наблюдавани експериментално за различни подложки като силикон, боров нитрид и рутений [11, 12, 13], както и при химически модификации на графен [14, 15].

## 5. Заключение

Изследвано е влиянието на подложката и химическата модификация на графена върху електронните му свойства, посредством въвеждането на параметър, който отчита ренормирането на енергията на електроните на А-позиции с  $\Delta$  и на В-позициите с  $-\Delta$ . Това предизвиква отместване  $2\Delta$  при отчитане на електронната корелация. Кулоновото взаимодействие е необходимо условие за образуване на „gap“ между зоната на проводимост и валентната зона. Получените теоретични резултати са в добро качествено съответствие с експерименталните данни.

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Gregorieva, A. A. Firsov. *Science* **306** 666 (2004).
2. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81** 109 (2009).
3. D. S. L. Abergel, V. Apalkov, J. Berashevich, K. Ziegler and T. Charaborty. *Adv. Phys.* **59** 261 (2010).
4. M. S. Dresselhaus, A. Jorio, R. Saito. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1** 89(2010).
5. S. V. Tiablikov. *Methodi kvantaboi teorii magnetizma*, “Nauka”, Moskva (1965).
6. D-B Zhang, E. Akatyeva and T. Dumitrica. 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 255503 (2011).
7. R. G. Parr, D. P. Craig and I. G. Ross. *Chem. Phys.* **18** 1561(1950).
8. Z. Vardeny and J.Tauc. *Phys. Rev. Lett* **54** 1844 (1985).
9. A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, J. M. Wesselinowa. *Bul. Jour. Phys.* **4** 301 (2013).
10. A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, J. M. Wesselinowa. *Sol.State.Commun.* **152** 1980 (2012).
11. Gianluca Giovannetti, Petr A. Khomyakov, Geert Brocks, Paul J. Kelly, Jeroen van den Brink. *Phys. Rev.* **B76**, 073103 (2007).
12. S. Y. Zhou, G. -H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D. -H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, A. Lanzara. *Nat. Mater.* **6** 770 (2007).
13. S. Fratini and F. Guinea. *Phys. Rev.* **B77** 195415 (2007).
14. M. P. Halasall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. V. Novoselov. *Science* **323** 610 (2009).
15. P. C. Eklund, J. O. Sofo, J. Zhu. *Phys.Rev.***B81** 205435 (2009).

# INFLUENCE OF THE SUBSTRATE ON THE BAND STRUCTURE AND DISPERSION OF THE ENERGY OF THE ELECTRONS IN THE SINGLE-GRAPHENE

A. Apostolov<sup>1</sup>, I. Apostolova<sup>2</sup>

*Keywords: single-layer graphene, e-correlation functions of Green*

## ABSTRACT

The perfect single-layer graphene has a zero band gap in the Dirac's points. Forbidden areas are displayed when graphene is composed on a substrate, for example of silicon carbide, silicon dioxide, gold, ruthenium and so on. This allows to inject electrons both in the graphene and in the substrates, forming layers of depletion or enrichment in the graphene. The same effects were observed in chemically modified graphene (impurities of substitution). These processes at the microscopic level are modeled taking into account the electronic correlation by examining the influence of Coulomb's interaction on the width of the forbidden gap. In order to study these effects we use the method of Green's functions and the so-called tight binding model with taking into account the hopping integrals only between the nearest neighbours with different potential energy of the sites. Coulomb's interaction is considered within the mean-field approximation.

---

<sup>1</sup> Angel Apostolov, Assos. Prof. Dr., Dept. "Physics", UACEG, 1 H. Smirnenki Blvd., Sofia 1046, e-mail: angelapos@abv.bg

<sup>2</sup> Iliana Apostolova, Assos. Prof. Dr., Dept. "Mathematics and Physics", University of Forestry, 10 Kl. Ohridski Blvd., Sofia 1756, e-mail: inaapos@abv.bg