

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

(повне найменування вищого навчального закладу)

Фізичний факультет

(повне найменування інституту/факультету)

Кафедра теоретичної фізики та астрономії

(повна назва кафедри)

## Дипломна робота

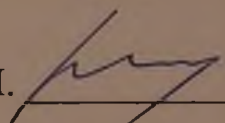
магістра

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему: «Вплив дефектів заміщення на електронну структуру епітаксiального графену»

«Effect of substitution defects on electronic structure of epitaxial graphene»

Виконала: студентка денної форми навчання  
спеціальність 8.04020301 - фізика  
Голованова Вікторія Вячеславівна

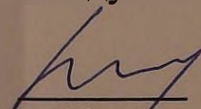
Керівник д.ф.-м.н., проф. Адамян В.М. 

Рецензент д.ф.-м.н., провідний н.с. Бондарев В.М.

Рекомендовано до захисту:  
Протокол засідання кафедри  
№ 13 від 05. 6. 2017 р.

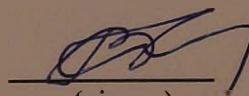
Захищено на засіданні ЕК № 1  
протокол № 2 від 19. 06. 2017 р.  
Оцінка відмінно / A / 97  
(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Завідувач кафедри

  
(підпис)

Адамян В.М.

Голова ЕК

  
(підпис)

Калінчак В.В.

Одеса – 2017

## ЗМІСТ

Вступ	3
Розділ I. Огляд	6
1.1. Методи дослідження графену та графеноподібних структур	6
1.2. Модель потенціалів нульового радіуса (ПНР)	8
Розділ II. Епітаксіальні графеноподібні структури	11
2.1. Метод ПНР для епітаксіальних структур	12
2.2. Застосування, результати та обговорення	18
Розділ III. Точкові дефекти в графені	24
3.1. Метод ПНР для атому водню, адсорбованого на графені	24
3.2. Результати для заміщення вуглецю сполукою СН та прониклого водню. Обговорення.	29
Висновки	36
Література	38

## ВСТУП

Вуглець відіграє унікальну роль у природі. Здатність вуглецю формувати складні і різноманітні структури є основою для існування живих організмів. Навіть чисто вуглецевих сполук, крім широко поширених алмазу і графіту, існує дуже багато. Менш тридцяти років тому були виявлені такі алотропні модифікації вуглецю, як фулерени і нанотрубки, які відразу ж стали і залишаються досі одними з найпоширеніших об'єктів фізико-хімічних досліджень.

До недавнього часу були відомі тільки тривимірні (алмаз, графіт), одномірні (нанотрубки) і нуль-мірні (фулерени) вуглецеві форми. Двовимірна алотропна модифікація вуглецю – так званий графен – являє собою моноатомний гексагональний шар вуглецю, який фактично є будівельним матеріалом для графіту, нанотрубок і фулеренових кульок. Незважаючи на те, що теоретичними методами його вдалося вивчити вже досить добре (більше того, вдало застосовувати отримані результати до нанотрубок і графіту), отримання цього матеріалу експериментально дуже довго представляло собою великі труднощі. Лише в 2004 році К. Новосьолову та А. Гейму вдалося отримати окремий шар графена методом механічного розщеплення [1], за вони були пагороджені Нобелівською премією вже в 2010 році.

У графені атоми вуглецю утворюють двовимірну гексагональну решітку, і пов'язані між собою в її площині ковалентними зв'язками. Такі сильні зв'язки роблять графен одним з найміцніших з існуючих матеріалів і в той же час одним з найбільш гнучких, оскільки відповідний моноатомний шар може витримувати дуже великі напруги. Додатковими характеристиками є також велике відношення поверхні до об'єму і низьке оптичне поглинання в графені. Ці та інші його дивовижні властивості дозволяють вважати графен одним з найбільш перспективних матеріалів, зокрема, для наноелектроніки. Завдяки його різноманітним властивостям пропонується безліч застосувань

на його основі: від високошвидкісних транзисторів до суперконденсаторів. На цьому шляху вже створений прототип надчутливої матриці, гнучкий дисплей і гнучкі фотоелементи. Цим пояснюється тривалий величезний потік робіт, присвячених всебічному дослідженню графена.

Поряд з вуглецем, інші елементи головної підгрупи четвертої групи також можуть утворювати структури, подібні графену. Залежно від твірного елемента, вони носять назви сіліцен, германен і станен (тінен) (silicene, germanene, stanene, tinene) і всі вони також утворюють моношарову гексагональну структуру типу «бджолиних сот».

Довгий час ці матеріали існували лише теоретично, проте в 2010 році на підкладці зі срібла експериментально було отримано сіліцен [2], а в 2014 році двома незалежними групами з Китаю [3] і Німеччини [4] на підкладках з платини і золота, відповідно, був отриманий моношар германію - германен. Станен досі є чисто гіпотетичним матеріалом, проте різні теоретичні дослідження цієї структури пророкують йому видатні електронні властивості і великі перспективи в наноелектроніці: станен відносять до класу так званих «топологічних ізоляторів». Ці матеріали володіють високою провідністю на поверхні і відсутністю провідності в об'ємі, причому напрямок струму на поверхні топологічного ізолятора жорстко зв'язано зі спіном електрона. При цьому завдяки топологічним ефектам, носії заряду не можуть зазнавати розсіювання на поверхні.

Поява перших експериментальних даних по відмінних від графену графеноподібним сполукам призвело до сильного ажіотажу в області їх теоретичного дослідження. Слід зазначити, що дотепер різні дослідницькі групи продовжують отримувати суперечливі результати. Тому важливо провести теоретичне дослідження, яке дозволило б виділити як загальні властивості, характерні для цих структур, так і відмінності їх характеристик, зумовлені відмінністю хімічних елементів, що їх складають. Для виявлення загальних властивостей графеноподібних з'єднань і тенденцій при змінах

індивідуальних властивостей складових елементів необхідна максимально проста і універсальна модель, яка при можливості точного розв'язання для ідеальних структур давала б результати, що могли б бути порівнянними з експериментальними даними як для структур близьких до ідеальних, так і для відповідних сполук з дефектами. Такими властивостями могла б мати модель, в основу якої покладено так званий метод потенціалів нульового радіуса (ПНР) [5], яка вже успішно була використана по відношенню до дослідження електронних властивостей вуглецевих нанотрубок [6].

Загальною проблемою всіх перерахованих вище матеріалів є їх нестабільність і сумісність з іншими матеріалами. На повітрі вони починають активно окислюватися і швидко руйнуються. Тому відщепити ці структури від підкладки, крім графена, поки ще не вдалося. Більш того, всі основні експериментальні дослідження графена проводяться на підкладці. Саме тому важливим є вивчити властивості епітаксialного графена та подібних йому структур, в залежності від характеристик підкладки.

Ключем до зміни електронних властивостей графена є дефекти в його кристалічній структурі, які, в залежності від їх походження, можуть по-різному впливати на його характеристики. Контролюючи концентрацію тих чи інших дефектів, можна контролювати провідність матеріалу, його оптичні властивості, а також керувати наявністю і шириною забороненої зони графена, що передбачає безліч практичних застосувань цього матеріалу як вузькозонного напівпровідника з керованою щільною.

У зв'язку з вищесказаним, в даній роботі було вирішено загострити увагу на теоретичному дослідженні електронної структури графена і графеноподібних з'єднань у вільному стані, епітаксialного графена, а також розглянути зміну електронних властивостей графена при наявності таких дефектів, як адсорбовані атоми водню, з використанням уточненого підходу, заснованого на методі ПНР.

## ВИСНОВКИ

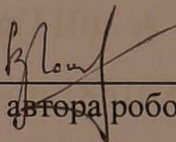
Метод потенціалу нульового радіуса (ПНР) може бути успішно застосований до епітаксіальних графена та інших графеноподібних сполук елементів головної підгрупи IV групи.

Результати, отримані на його основі не поступаються за точністю аналогічним даним, яких знайдено за допомогою таких розповсюджених методів як метод сильного зв'язку та функціоналу електронної густини (DFT), якщо замість маси вільного електрона у моделі ПНР взяти значення затравочної маси, яку вибирається так, щоб для двовимірного електронного газу той же густини, що й густина  $\pi$ -електронів заданої графено-подібної структури, у наближенні Хартрі-Фока і моделі «желе» була справедлива теорема віріалу.

Наявність підкладки суттєво впливає на електронні властивості моношару графена. Розрахунки показали, що зі збільшенням потенціалу підкладки зростає енергетична відстань між точками Ван Хофа, точка Дірака зміщується вгору, та збільшується швидкість Фермі. Ця тенденція зберігається для сіліцену, германену та станену.

Метод ПНР дозволив знайти поправку до густини станів вільного графена за наявності такого розповсюдженого дефекту як адсорбований атом водню. В залежності від концентрації адсорбованих атомів водню та їх відстані до графенової площини в межах від  $0.8\text{\AA}$  до  $1.5\text{\AA}$  рівень Фермі неідеального графену змінюється в межах 1 еВ. Ключову роль в енергії адсорбції атому водню на графені відіграє довжина C–H зв'язку, причому при її зменшенні енергія адсорбції зростає. За довжини зв'язку, близької до експериментального значення, що складає  $\approx 1.1\text{\AA}$ , енергія адсорбції дорівнює 0.9 еВ, що узгоджується з експериментальними і теоретичними літературними даними.

Запропонована модель ПНР довела свою ефективність при дослідженні графено-подібних ґраток з домішками і в подальшому може бути використана як ефективний інструмент аналізу електронних, оптичних і теплових властивостей графена і графеноподібних структур, а також двох- і багат шарового графена і подібних матеріалів з урахуванням різних дефектів.

  
\_\_\_\_\_  
(підпис автора роботи)

Голованова В. В.

## ЛІТЕРАТУРА

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science*. – 2004. – V. 306 (5696). – pp.666–669.
2. B. Aufray, A. Kara, S. B. Vizzini, H. Oughaddou, C. LéAndri, B. Ealet, G. Le Lay. Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110): A possible formation of silicene // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 96 (18). – p.183102.
3. L. Li, S-z. Lu, J. Pan, Z. Qin, Y-q. Wang, Y. Wang, G.-y. Cao, S. Du, and H.-J. Gao. Buckled Germanene Formation on Pt(111) // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26. – pp. 4820–4824.
4. M. E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, G. Le Lay. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene // *New Journal of Physics*. – 2014. – V. 16 (9). – p. 095002.
5. Ю. Н. Демков, В. Н. Островский. Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике // *Издательство Ленинградского университета*. – 1975.
6. V.M.Adamyan, S.V.Tishchenko, One-electron states and interband optical absorption in single-wall carbon nanotubes. // *J.Phys.: Condensed Matter*. – 2007. – V. 19, #18. – p. 186206 (8pp).
7. J.C. Slater and G.F. Koster. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem // *Phys. Rev.* – 1954. – V. 94. – p. 1498.
8. R. G. Parr. Density Functional Theory // *Ann. Rev. Phys. Chem.* – 1983. – V. 34. – pp.631-656.
9. J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes // *Nature* – 1998. – V.391. – pp.59 -62.



10. T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber. Structure and electronic properties of carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B* – 2000. – V.104(13). – pp.2794-2809.
11. L. C. Venema, J. W. Janssen, M. R. Buitelaar, J. W. G. Wildoer, S. G. Lemay, L. P. Kouwenhoven, C. Dekker. Spatially resolved scanning tunneling spectroscopy on single-walled carbonnanotubes // *Phys. Rev. B* – 2000. – V.62. – 5238.
12. E. Fermi. Radioattivita prodotta da bombardamento di neutroni // *Nuovo Cimento* – 1934. – V.11. – 157.
13. S. Albeverio, F. Gesztesy, R. Høegh-Krohn and H. Holden. Solvable models in quantum mechanics, Springer-Verlag Berlin Hedelberg New York Tokyo, 1988
14. M. Suemitsu, S. Jiao, H. Fukidome, Y. Tateno, I. Makabe and T. Nakabayashi. Epitaxial graphene formation on 3C-SiC/Si thin films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2014. – V.47. – 094016.
15. D. Niesner and T. Fauster. Image-potential states and work function of graphene // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2014. – V.26. – 393001.
16. V. M. Adamyan, I. Yu. Popov, I. V. Blinova. Surface waveguide States and Nanocatalyst Activity // *EJTP* – 2016. – V.13(35). – 173–190.
17. F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. Ngoc Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, C. Berger, E. H. Conrad, and L. Magaud. Electronic Structure of Epitaxial Graphene Layers on SiC: Effect of the Substrate // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V.99. – 126805.
18. Yu. S. Nechaev, T. N. Veziroglu. Thermodynamic Aspects of the Graphene/Graphane/Hydrogen Systems: Relevance to the Hydrogen On-Board Storage Problem // *Adv. Mat. Phys. Chem.* – 2013. – V.3. – 255–280.

19. V. V. Ivanovskaya, A. Zobelli, D. Teillet-Billy, N. Rougeau, V. Sidis, and P. R. Briddon. Hydrogen adsorption on graphene: a first principles study // *Eur. Phys. J. B.* – 2010. – V.76. – 481–486.
20. E. J. Duplock, M. Scheffler, and P. J. D. Lindan. Hallmark of Perfect Graphene // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V.92(22). – 225502-1.
21. P. Chandrachud, B. S. Pujari, and D. G. Kanhere. From graphene to graphane: A density functional investigation of metal insulator transition, arXiv:0911.1505v1. 2010.
22. D. Haberer, L. Petaccia, M. Farjam, S. Taioli, S. A. Jafari, A. Nefedov, W. Zhang, L. Calliari, G. Scarduelli, B. Dora, D. V. Vyalikh, T. Pitchler, Ch. Woll, D. Alfe, S. Simonucci, M. S. Dresselhaus, M. Knupfer, B. Buchner, and A. Gruneis. Direct observation of a dispersionless impurity band in hydrogenated graphene // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V.83. – 165433.