

PACS numbers: 71.23.An, 71.30.+h, 71.55.Ak, 71.55.Jv, 72.10.-d

Вплив упорядкування домішки на енергетичний спектр та електропровідність графену

С. П. Репецький, І. Г. Вишивана, С. П. Кручинін*,
О. Я. Кузнєцова**, Р. М. Мельник***

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Інститут високих технологій,
вул. Володимирська, 60,
01033 Київ, Україна*

**Інститут теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України,
вул. Метрологічна 14^б,
03143 Київ, Україна*

***Національний авіаційний університет,
Навчально-науковий аерокосмічний інститут,
просп. Космонавта Комарова, 1,
03058 Київ, Україна*

****Національний університет «Києво-Могилянська академія»,
вул. Г. Сковороди, 2,
04070 Київ, Україна*

В однозонній моделі сильного зв'язку досліджено вплив домішки заміщення на енергетичний спектр та електропровідність графену. Встановлено, що впорядкування атомів заміщення на вузлах кристалічної ґратки

Corresponding author: Stanislav Petrovych Repetsky
E-mail: srepetsky0208@gmail.com

*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Institute of High Technologies,
60 Volodymyrska Str., UA-01033 Kyiv, Ukraine*

**Bogolyubov Institute for Theoretical Physics, N.A.S. of Ukraine,
14-b Metrologichna Str., UA-03143 Kyiv, Ukraine*

***National Aviation University, Educational and Research Aerospace Institute,
1 Cosmonaut Komarov Ave., UA-03058 Kyiv, Ukraine*

****National University of Kyiv-Mohyla Academy, 2 H. Skovoroda Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine*

Citation: S. P. Repetsky, I. G. Vyshyvana, S. P. Kruchinin, O. Ya. Kuznetsova, and R. M. Melnyk, Influence of the Impurity Ordering on the Energy Spectrum and Electrical Conductivity of Graphene, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 4: 427–443 (2019), DOI: [10.15407/mfint.41.04.0427](https://doi.org/10.15407/mfint.41.04.0427).

приводить до виникнення щілини в енергетичному спектрі графену шириною $\eta|\delta|$ з центром в точці $y\delta$, де η — параметр впорядкування, δ — різниця потенціалів розсіяння атомів домішки і вуглецю, y — концентрація домішки. Якщо рівень Фермі потрапляє в область зазначеної щілини, то при упорядкуванні графену електропровідність $\sigma_{\alpha\alpha} \rightarrow \infty$, тобто виникає перехід метал–діелектрик. Якщо рівень Фермі лежить поза щілиною, то при збільшенні параметру порядку η електропровідність збільшується за законом $\sigma_{\alpha\alpha} \sim (y^2 - (1/4)\eta^2)^{-1}$. При концентрації $y = 1/2$ з впорядкуванням атомів домішки ($\eta \rightarrow 1$) електропровідність графену $\sigma_{\alpha\alpha} \rightarrow \infty$, тобто виникає перехід графену в стан ідеальної провідності. Досліджено області локалізації електронних домішкових станів, які виникають на краях спектру та краях енергетичної щілини.

Ключові слова: графен, енергетична щілина, густина станів, концентрація домішки, параметр впорядкування, функція Гріна, перехід метал–діелектрик, область локалізації електронних домішкових станів.

In the one-band tight-binding model, the influence of substitutional impurities on the energy spectrum and electrical conductivity of graphene is studied. As determined, the ordering of substitutional impurity atoms on nodes of the crystal lattice causes the appearance of a gap in the energy spectrum of graphene with width $\eta|\delta|$ centred at the point $y\delta$, where η is the parameter of ordering, δ is the difference of the scattering potentials of impurity and carbon atoms, and y is the impurity concentration. If the Fermi level falls in the region of the mentioned gap, then the electrical conductivity $\sigma_{\alpha\alpha} \rightarrow \infty$ at the ordering of graphene, *i.e.*, the metal–dielectric transition arises. If the Fermi level is located outside the gap, then the electrical conductivity increases with the parameter of order η by the relation $\sigma_{\alpha\alpha} \sim (y^2 - (1/4)\eta^2)^{-1}$. At the concentration $y = 1/2$, when the ordering of impurities $\eta \rightarrow 1$, the electrical conductivity of graphene $\sigma_{\alpha\alpha} \rightarrow \infty$, *i.e.*, the transition of graphene in the state of ideal electrical conductance arises. The localization region of impurity electronic states, which arise at the edges of the spectrum and edges of the energy gap, is investigated.

Key words: graphene, energy gap, density of state, impurity concentration, ordering parameter, Green's function, metal–insulator transition, region of localization of impurity electronic states.

В однозонной модели сильной связи исследовано влияние примеси замещения на энергетический спектр и электропроводность графена. Установлено, что упорядочение атомов замещения на узлах кристаллической решётки приводит к возникновению щели в энергетическом спектре графена шириной $\eta|\delta|$ с центром в точке $y\delta$, где η — параметр упорядочения, δ — разность потенциалов рассеяния атомов примеси и углерода, y — концентрация примеси. Если уровень Ферми попадает в область указанной щели, то при упорядочении графена электропроводность $\sigma_{\alpha\alpha} \rightarrow \infty$, т.е. возникает переход металл–диелектрик. Если уровень Ферми находится вне щели, то при увеличении параметра порядка η электропроводность возрастает по закону $\sigma_{\alpha\alpha} \sim (y^2 - (1/4)\eta^2)^{-1}$. При концентрации $y = 1/2$ с упорядочением атомов примеси ($\eta \rightarrow 1$) электропроводность графена $\sigma_{\alpha\alpha} \rightarrow$

$\rightarrow \infty$, т.е. графен переходить в состояние идеальной проводимости. Исследована область локализации электронных примесных состояний, которые возникают на краях спектра и энергетической щели.

Ключевые слова: графен, энергетическая щель, концентрация примеси, параметр упорядочения, функция Грина, переход металл–диэлектрик, область локализации электронных примесных состояний.

(Отримано 21 грудня 2018 р.; остаточн. варіант — 15 січня 2019 р.)

Останнім часом особливу увагу привертає можливість спрямованої модифікації графену за допомогою навмисно введених домішок, створених дефектів, висаджених на поверхні атомів або хімічно-функціональних груп. При цьому, широкі можливості у зміні фізичних властивостей графену відкриваються завдяки контрольованому введенні домішок методом іонної імплантації. Графен, таким чином, стає базовою системою, що породжує новий клас функціональних матеріалів. Такі матеріали знаходять інколи несподівані застосування — від наноелектромеханічних систем до систем накопичування водню. Безумовно, основні надії покладаються на графен у зв'язку з тим, що він має всі можливості стати у недалекому майбутньому наступником кремнію в електронних приладах, що дозволить суттєво підвищити рівень їх мініатюризації та робочі частоти. Квазірелятивістський спектр носіїв заряду, який обумовлює унікальність графену, у той же самий час стає на заваді використанню графену у польових транзисторах завдяки відсутності щілини у його спектрі. Відомо, що домішки можуть призводити до появи такої щілини, причому її ширина залежить від типу домішок та їх концентрації.

Більшість досліджень енергетичного спектру графену базується на теорії функціоналу густини. Найбільш суттєві досягнення стосуються самоузгодженого мета-градієнтного наближення з методом проектора приєднаних хвиль [1], який реалізований в пакетах програм WASP і GAUSSIAN [1]. Числові розрахунки, що виконані зазначеним методом, демонструють відкриття щілини в енергетичному спектрі графену, зумовлене наявністю домішки. Однак, для з'ясування природи цього ефекту є необхідними, крім зазначених числових розрахунків, провести аналітичні дослідження впливу домішки на енергетичний спектр і властивості графену.

В роботі [2] в рамках теорії функціоналу густини з використанням методу псевдопотенціалу розраховано електронну структуру ізольованого моношару, подвійного шару і тришарового графену та графену, вирощеного на ультра тонких шарах гексагонального нітриду бору (h-BN). Показано, що для графену, вирощеного на моношарі h-BN, з'являється заборонена зона шириною 57 меВ.

В роботі [3] аналогічним вказаному методом досліджено графен з

домішками алюмінію, кремнію, фосфору і сірки. Показано [3], що графен з 3% домішки фосфору має щілину шириною 0,67 еВ. В роботі [4], використовуючи пакет програм QUANTUM-ESPRESSO, показана можливість відкриття щілини в енергетичному спектрі графену при внесенні домішок атомів бору і азоту (ширина щілини — 0,49 еВ), а також домішки атомів бору і адсорбованих на поверхні атомів літію (ширина щілини становить 0,166 еВ).

Стає очевидним, що для з'ясування природи впливу домішок на енергетичний спектр та властивості графену недостатньо обмежитися числовими розрахунками, виконаними зазначеними вище методами. Необхідно в рамках простої, але адекватної моделі, що дозволяє одержати точні аналітичні розв'язки, описати енергетичний спектр та властивості графену.

В роботах [5–7] в однозонній моделі Ліфшиця розвинено теорію перебудови спектру графену, що відбувається за підвищення концентрації точкових домішок, і передбачено можливість переходу метал–діелектрик у такій системі. Описаний на основі аналітичного розгляду перебіг перебудови спектру був підтверджений за допомогою числового експерименту, який дозволив переконатися в існуванні квазіщілини, заповненої локалізованими станами, і продемонстрував домінуючу роль у локалізації розсіювання на парах та трійках домішкових центрів.

В роботах [8–13] для дослідження впливу на електронну структуру й електропровідність графену домішкових атомів чи атомів, що адсорбовані на поверхні, в зазначеній вище моделі виконано числові розрахунки в рамках квантово-механічного формалізму Кубо–Грінвуда. Розвинений в роботах [8–13] метод зведення гамільтоніану системи до тридіагонального вигляду застосовано для дослідження впливу повністю упорядкованих атомів домішки на енергетичний спектр та електропровідність графену в балістичному і дифузійному режимах провідності. В роботі [10] електронними розрахунками встановлено, що в графені, який висаджено на підкладці калію, в енергетичному спектрі електронів відкривається щілина шириною 0,45 еВ. В роботі [10] зроблено припущення, що виникнення даної щілини зумовлено зміною симетрії кристалу. Це припущення підтверджується результатами виконаної раніше роботи [14], в якій в однозонній моделі Ліфшиця аналітично досліджено вплив атомного впорядкування на енергетичний спектр та електропровідність сплаву.

В роботі [14] встановлено, що при далекому впорядкуванні сплаву в енергетичному спектрі електронів виникає щілина, ширина якої дорівнює різниці потенціалів розсіяння компонентів сплаву. Встановлено, що у випадку, коли рівень Фермі потрапляє в область зазначеної щілини, при далекому атомному впорядкуванні в сплаві виникає перехід метал–діелектрик.

Слід зауважити, що при виникненні щілини в енергетичному спектрі графену у випадку, коли рівень Фермі потрапляє в область зазначеної щілини, швидкість електрона на рівні Фермі може зменшуватись. Це призводить до зменшення рухливості електронів та електропровідності, що може привести до погіршення функціональних характеристик графену, як матеріалу для польових транзисторів, в порівнянні з традиційними матеріалами на основі кремнію та германію.

Для з'ясування природи впливу впорядкування домішок на енергетичний спектр та електропровідність графену в роботі [15] використано однозонну модель Ліфшиця. Встановлено, що впорядкування атомів заміщення на вузлах кристалічної ґратки приводить до виникнення щілини в енергетичному спектрі графену шириною $\eta|\delta|$ з центром в точці $y\delta$, де η — параметр впорядкування, δ — різниця потенціалів розсіяння атомів домішки і вуглецю, y — концентрація домішки. Якщо рівень Фермі потрапляє в область зазначеної щілини, то при упорядкуванні графену електропровідність $\sigma_{\alpha\alpha} \rightarrow \infty$, тобто виникає перехід метал-діелектрик. Якщо рівень Фермі лежить поза щілиною, то при збільшенні параметру порядку η електропровідність збільшується за законом $\sigma_{\alpha\alpha} \sim (y^2 - \eta^2/4)^{-1}$. При концентрації $y = 1/2$ та впорядкуванні атомів домішки ($\eta \rightarrow 1$) електропровідність графену $\sigma_{\alpha\alpha} \rightarrow \infty$, тобто виникає перехід графену в стан ідеальної провідності. Однак зроблені в роботі [15] висновки ґрунтуються на результатах аналітичного дослідження енергетичного спектру та електропровідності графену, виконаного в наближенні когерентного потенціалу. Залишилась поза увагою область збіжності застосованого в роботі [15] кластерного розкладу для функції Гріна та область застосування наближення когерентного потенціалу, що і є предметом дослідження даної роботи.

Гамільтоніан в однозонній моделі Ліфшиця, яка описує одноелектронні стани графену з домішкою атомів заміщення, можна представити у вигляді [15]:

$$H = \sum_{in} |in\rangle v_{in} \langle in| + \sum_{in, i'n' \neq in} |in\rangle h_{in, i'n'} \langle i'n'|, \quad (1)$$

де $h_{in, i'n'}$ — недіагональний у представленні Ван'є матричний елемент гамільтоніана (інтеграл перескоку), котрий у прийнятому нами наближенні діагонального безладу не залежить від випадкового розподілу атомів, v_{in} — діагональний матричний елемент, що приймає значення v^A або v^B в залежності від того, який атом — A чи B знаходиться у вузлі in , i — номер підґратки, n — номер вузла підґратки.

Добавимо і віднімемо у виразі (1) трансляційно інваріантний оператор $\sum_{in} |in\rangle \sigma_i \langle in|$, де σ_i — діагональний матричний елемент

гамільтоніану деякого ефективного впорядкованого середовища (когерентний потенціал), який залежить від номера підгратки. В результаті гамільтоніан графену можна представити у вигляді

$$\begin{aligned} H &= \tilde{H} + \tilde{V}, \\ H &= \sum_{in} |in\rangle \sigma_i \langle in| + \sum_{in, i'n' \neq in} |in\rangle h_{in, i'n'} \langle i'n'|, \\ \tilde{V} &= \sum_{in} \tilde{v}_{in}, \quad \tilde{v}_{in} = |in\rangle (v_{in} - \sigma_i) \langle in|. \end{aligned} \quad (2)$$

Запізнювальна функція Гріна графену, яка є аналітичною функцією у верхній напівплощині значень комплексної енергії z , визначається виразом

$$G(z) = (z - H)^{-1}. \quad (3)$$

Функція Гріна задовольняє рівнянню Дайсона

$$G = \tilde{G} + \tilde{G}\tilde{V}G, \quad (4)$$

де

$$\tilde{G} = (z - \tilde{H})^{-1} \quad (5)$$

— функція Гріна для ефективного гамільтоніана \tilde{H} у формулі (2). T -матриця розсіяння на випадковому потенціалі визначається співвідношенням

$$G = \tilde{G} + \tilde{G}T\tilde{G} \quad (6)$$

і задовольняє рівнянню

$$T = \tilde{V} + \tilde{V}\tilde{G}T, \quad (7)$$

яке випливає з формул (4) і (6).

Представимо T -матрицю розсіяння у вигляді

$$T = \sum_{in} T_{in}. \quad (8)$$

Підставляючи вираз (2) для потенціалу розсіяння \tilde{V} і вираз (8) для T -матриці розсіяння в рівняння (7), можна подати T -матрицю розсіяння у вигляді нескінченного ряду [14]:

$$T = \sum_{(n_1 i_1)} t^{n_1 i_1} + \sum_{(n_1 i_1) \neq (n_2 i_2)} T^{(2) n_1 i_1, n_2 i_2} + \dots \quad (9)$$

Тут

$$T^{(2) n_1 i, n_2 i_2} = \left[I - t^{n_1 i} \tilde{G} t^{n_2 i_2} \tilde{G} \right]^{-1} t^{n_1 i} \tilde{G} t^{n_2 i_2} \left[I + \tilde{G} t^{n_1 i} \right], \quad (10)$$

де

$$t^{n_1 i} = \left[I - \tilde{v}_{in} \tilde{G} \right]^{-1} \tilde{v}_{in} \quad (11)$$

— оператор розсіяння на одному вузлі, I — одиничний оператор.

Члени ряду (9) описують процеси багатократного розсіяння електронів на кластерах із одного, двох, трьох і т.д. центрів розсіяння.

Нехтуючи внеском процесів розсіяння на кластерах із трьох і більше атомів, які є малими за деяким параметром [14], густину одноелектронних станів графену можна подати у вигляді:

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) &= \frac{1}{v} \sum_{i, \lambda} P^{\lambda 0i} g^{\lambda 0i}(\varepsilon), \\ g^{\lambda 0i}(\varepsilon) &= -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \tilde{G} + \tilde{G} t^{\lambda 0i} \tilde{G} + \sum_{\substack{(lj) \neq (0i) \\ \lambda'}} P^{\lambda' lj / \lambda 0i} \times \right. \\ &\left. \times \tilde{G} \left[t^{\lambda' lj} + T^{(2) \lambda 0i, \lambda' lj} + T^{(2) \lambda' lj, \lambda 0i} \right] \tilde{G} \right\}_{0i, 0i}, \end{aligned} \quad (12)$$

де $v = 2$ — число підграшок графену.

Використовуючи формулу Кубо–Грінвуда [16] і нехтуючи внеском процесів розсіяння на кластерах із трьох і більше атомів, статичну електропровідність графену подамо у вигляді ($T = 0$ К) [14]:

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &= -\frac{e^2 \hbar}{4\pi\Omega_1} \sum_{s, s' = +, -} (2\delta_{ss'} - 1) \sum_{\sigma, i} \left\{ [v_\beta \tilde{K}(\varepsilon^s, v_\alpha, \varepsilon^{s'})] + \right. \\ &+ \sum_{\lambda} P^{\lambda 0i} \tilde{K}(\varepsilon^{s'}, v_\beta, \varepsilon^s) (t^{\lambda 0i}(\varepsilon^s) \tilde{K}(\varepsilon^s, v_\alpha, \varepsilon^{s'}) t^{\lambda 0i}(\varepsilon^{s'})) + \\ &+ \sum_{\lambda} P^{\lambda 0i} \sum_{\substack{lj \neq 0i, \\ \lambda'}} P^{\lambda' lj / \lambda 0i} \left[[\tilde{K}(\varepsilon^{s'}, v_\beta, \varepsilon^s) v_\alpha \tilde{G}(\varepsilon^{s'})] T^{(2) \lambda 0i, \lambda' lj}(\varepsilon^{s'}) + \right. \\ &+ [\tilde{K}(\varepsilon^{s'}, v_\beta, \varepsilon^s) v_\alpha \tilde{G}(\varepsilon^{s'})] T^{(2) \lambda' lj, \lambda 0i}(\varepsilon^{s'}) + \\ &+ [\tilde{K}(\varepsilon^s, v_\alpha, \varepsilon^{s'}) v_\beta \tilde{G}(\varepsilon^s)] T^{(2) \lambda 0i, \lambda' lj}(\varepsilon^s) + \\ &+ [\tilde{K}(\varepsilon^s, v_\alpha, \varepsilon^{s'}) v_\beta \tilde{G}(\varepsilon^s)] T^{(2) \lambda' m_{\lambda' lj}, \lambda m_{\lambda i} 0i}(\varepsilon^s) + \\ &+ \tilde{K}(\varepsilon^{s'}, v_\beta, \varepsilon^s) \left[(t^{\lambda' lj}(\varepsilon^s) \tilde{K}(\varepsilon^s, v_\alpha, \varepsilon^{s'}) t^{\lambda 0i}(\varepsilon^{s'})) + \right. \\ &+ t_{lj}^{\lambda'}(\varepsilon^s) \tilde{K}(\varepsilon^s, v_\alpha, \varepsilon^{s'}) T^{(2) \lambda 0i, \lambda' lj}(\varepsilon^{s'}) + \\ &+ T^{(2) \lambda' lj, \lambda 0i}(\varepsilon^s) \tilde{K}(\varepsilon^s, v_\alpha, \varepsilon^{s'}) t^{\lambda 0i}(\varepsilon^{s'}) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + T^{(2)\lambda'lj,\lambda 0i}(\varepsilon^s) \tilde{K}(\varepsilon^s, v_\alpha, \varepsilon^{s'}) T^{(2)\lambda 0i,\lambda'lj}(\varepsilon^{s'}) + \\
& + T^{(2)\lambda'lj,\lambda 0i}(\varepsilon^s) \tilde{K}(\varepsilon^s, v_\alpha, \varepsilon^{s'}) T^{(2)\lambda'lj,\lambda 0i}(\varepsilon^{s'}) \Big] \Big]_{0i,0i} \Big|_{\varepsilon=\mu}, \quad (13)
\end{aligned}$$

де $\tilde{K}(\varepsilon^s, v_\alpha, \varepsilon^{s'}) = \tilde{G}(\varepsilon^s) v_\alpha \tilde{G}(\varepsilon^{s'})$, $\tilde{G}(\varepsilon^+) = \tilde{G}_r(\varepsilon)$, $\tilde{G}(\varepsilon_1^-) = \tilde{G}_a(\varepsilon) = (\tilde{G}_r)^*(\varepsilon)$, $\tilde{G}_r(\varepsilon)$, $\tilde{G}_a(\varepsilon)$ — запізнювальна і випереджаюча функції Гріна відповідно, $\Omega_1 = 2\Omega_0$ — об'єм елементарної комірки графену, Ω_0 — об'єм, що припадає на один атом.

У виразах (12), (13) $P^{\lambda 0i}$ визначає ймовірність заповнення атомами сорту $\lambda = A, B$ вузла 0 кристалічної підгратки $i = 1, 2$:

$$P^{B01} = y_1 = y + \frac{1}{2}\eta, \quad P^{B02} = y_2 = y - \frac{1}{2}\eta, \quad P^{A0i} = 1 - P^{B0i}. \quad (14)$$

y — концентрація атомів домішки, η — параметр атомного впорядкування.

У тих самих виразах величина $P^{\lambda'lj/\lambda 0i}$ визначає ймовірність заповнення атомом сорту λ' вузла lj за умови, що атом сорту λ заповнює вузол $0i$ (параметр парних міжатомних кореляцій в заповненні атомами домішки вузлів кристалічної ґратки).

Когерентний потенціал визначається з умови $\langle t^{n_i} \rangle = 0$. Дужки означають усереднення за розподілом атомів домішки на вузлах кристалічної ґратки. Із зазначеної вище умови випливає рівняння для когерентного потенціалу [13]:

$$\sigma_i = \langle v_i \rangle - (v_A - \sigma_i) \tilde{G}_{0i,0i}(\varepsilon) (v_B - \sigma_i), \quad \langle v_i \rangle = (1 - y_i) v_A + y_i v_B. \quad (15)$$

Покладаючи у виразі (15) $v_A = 0$, одержимо

$$\langle v_i \rangle = y_i \delta, \quad (16)$$

де

$$\delta = v_B - v_A \quad (17)$$

— різниця потенціалів розсіяння компонентів графену з домішкою заміщення.

Для аналітичного опису енергетичного спектру і транспортних властивостей графену врахуємо лише перші складові у виразах (12) і (13), які дають основний внесок в густину станів і електропровідність.

Зазначені складові можна подати у вигляді:

$$g(\varepsilon) = -\frac{2}{\pi v} \text{Im} \sum_i \tilde{G}_{0i,0i}(\varepsilon) = -\frac{2}{\pi v N} \text{Im} \sum_{i,k} \tilde{G}_{ii}(\mathbf{k}, \varepsilon), \quad (18)$$

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha\alpha} &= -\frac{e^2\hbar}{2\pi V_1} \sum_i \left[v_\alpha(\tilde{G}(\varepsilon) - \tilde{G}^*(\varepsilon)) v_\alpha(\tilde{G}(\varepsilon) - \tilde{G}^*(\varepsilon)) \right]_{0i,0i} = \\ &= -\frac{e^2\hbar}{2\pi V_1 N} \sum_{i,\mathbf{k}} \left[v_\alpha(\mathbf{k})(\tilde{G}(\mathbf{k}, \varepsilon) - \tilde{G}^*(\mathbf{k}, \varepsilon)) v_\alpha(\mathbf{k})(\tilde{G}(\mathbf{k}, \varepsilon) - \tilde{G}^*(\mathbf{k}, \varepsilon)) \right]_{0i,0i}.\end{aligned}\quad (19)$$

Оператор α -проекції швидкості електрона у формулі (19) дається виразом:

$$v_{\alpha i i'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial h_{i i'}(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha}, \quad (20)$$

де $h_{i i'}(\mathbf{k})$ — фур'є-образ інтегралу перескоку.

Хвильовий вектор у формулах (18), (19) змінюється у межах зони Бріллюена графену.

Фур'є-образ функції Гріна дається виразами:

$$\begin{aligned}\tilde{G}_{11}(\mathbf{k}, \varepsilon) &= \frac{\varepsilon - \sigma_2}{D(\mathbf{k}, \varepsilon)}, \quad \tilde{G}_{12}(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{h_{21}(\mathbf{k})}{D(\mathbf{k}, \varepsilon)}, \\ \tilde{G}_{21}(\mathbf{k}, \varepsilon) &= \frac{h_{12}(\mathbf{k})}{D(\mathbf{k}, \varepsilon)}, \quad \tilde{G}_{22}(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{\varepsilon - \sigma_1}{\varepsilon - \sigma_2} \tilde{G}_{11}(\mathbf{k}, \varepsilon), \\ D(\mathbf{k}, \varepsilon) &= (\varepsilon - \sigma_1)(\varepsilon - \sigma_2) - h_{12}(\mathbf{k})h_{21}(\mathbf{k}).\end{aligned}\quad (21)$$

Розрахунок Фур'є-образу інтегралу перескоку $h_{i i'}(\mathbf{k})$ виконаємо в наближенні найближчих сусідів.

В даній моделі в енергетичний спектр електронів в середині зони основний внесок дають значення хвильового вектору \mathbf{k} , що лежать в областях, які знаходяться в околі точок Дірака. На зону Бріллюена припадає дві такі області. Для зазначених областей

$$h_{12}(\mathbf{k}) = h_{21}(\mathbf{k}) = \hbar v_F k, \quad (22)$$

де $v_F = 3 |\gamma_1| a_0 / (2\hbar)$ — швидкість електрона на рівні Фермі, $\gamma_1 = (pp\pi)$ та a_0 — інтеграл перескоку [17] та відстань між найближчими сусідами відповідно.

Підставляючи формули (21), (22) у (18) і замінюючи підсумовування по хвильових векторах \mathbf{k} інтегруванням, одержимо:

$$\begin{aligned}\tilde{G}_{01,01}(\varepsilon) &= -\frac{S_1(\varepsilon - \sigma_2)}{\pi \hbar^2 v_F^2} \ln \sqrt{1 - \frac{w^2}{(\varepsilon - \sigma_1)(\varepsilon - \sigma_2)}}, \\ \tilde{G}_{02,02}(\varepsilon) &= -\frac{S_1(\varepsilon - \sigma_1)}{\pi \hbar^2 v_F^2} \ln \sqrt{1 - \frac{w^2}{(\varepsilon - \sigma_1)(\varepsilon - \sigma_2)}},\end{aligned}\quad (23)$$

де $w = 3|\gamma_1|$ — напівширина енергетичної зони чистого графену, $S_1 = 3\sqrt{3}a_0^2/2$ — площа елементарної комірки графену.

Розглянемо вплив впорядкування атомів на енергетичний спектр електронів графену з домішкою заміщення в граничному випадку слабого розсіяння $|\delta/w| \ll 1$.

Розв'язок системи рівнянь (15), (23) в цьому випадку має вигляд:

$$\begin{aligned}\tilde{G}_{01,01}(\varepsilon) &= -\frac{S_1(\varepsilon - \sigma'_2)}{\pi\hbar^2v_F^2} \ln \sqrt{1 - \frac{w^2}{(\varepsilon - \sigma'_1)(\varepsilon - \sigma'_2)}}, \\ \tilde{G}_{02,02}(\varepsilon) &= -\frac{S_1(\varepsilon - \sigma'_1)}{\pi\hbar^2v_F^2} \ln \sqrt{1 - \frac{w^2}{(\varepsilon - \sigma'_1)(\varepsilon - \sigma'_2)}}, \\ \sigma'_1 &= y_1\delta - y_1(1 - y_1)\delta^2 \frac{S_1(\varepsilon - y_2\delta)}{\pi\hbar^2v_F^2} \ln \sqrt{1 - \frac{w^2}{(\varepsilon - y_1\delta)(\varepsilon - y_2\delta)}}, \\ \sigma'_2 &= y_2\delta - y_2(1 - y_2)\delta^2 \frac{S_1(\varepsilon - y_1\delta)}{\pi\hbar^2v_F^2} \ln \sqrt{1 - \frac{w^2}{(\varepsilon - y_1\delta)(\varepsilon - y_2\delta)}},\end{aligned}\quad (24)$$

при $\text{sign}(\varepsilon - \sigma'_1) = -\text{sign}(\varepsilon - \sigma'_2)$ і

$$\begin{aligned}\tilde{G}_{01,01}(\varepsilon) &= -\frac{S_1(\varepsilon - \sigma'_2)}{\pi\hbar^2v_F^2} \ln \sqrt{\frac{w^2}{(\varepsilon - \sigma'_1)(\varepsilon - \sigma'_2)} - 1} - i \frac{S_1|\varepsilon - \sigma'_2|}{2\hbar^2v_F^2}, \\ \tilde{G}_{02,02}(\varepsilon) &= -\frac{S_1(\varepsilon - \sigma'_1)}{\pi\hbar^2v_F^2} \ln \sqrt{\frac{w^2}{(\varepsilon - \sigma'_1)(\varepsilon - \sigma'_2)} - 1} - i \frac{S_1|\varepsilon - \sigma'_1|}{2\hbar^2v_F^2}, \\ \sigma'_1 &= y_1\delta - y_1(1 - y_1)\delta^2 \frac{S_1(\varepsilon - y_2\delta)}{\pi\hbar^2v_F^2} \ln \sqrt{\frac{w^2}{|(\varepsilon - y_1\delta)(\varepsilon - y_2\delta)|} - 1}, \\ \sigma''_1 &= -y_1(1 - y_1)\delta^2 \frac{S_1|\varepsilon - y_2\delta|}{2\hbar^2v_F^2}, \\ \sigma'_2 &= y_2\delta - y_2(1 - y_2)\delta^2 \frac{S_1(\varepsilon - y_1\delta)}{\pi\hbar^2v_F^2} \ln \sqrt{\frac{w^2}{|(\varepsilon - y_1\delta)(\varepsilon - y_2\delta)|} - 1}, \\ \sigma''_2 &= -y_2(1 - y_2)\delta^2 \frac{S_1|\varepsilon - y_1\delta|}{2\hbar^2v_F^2},\end{aligned}\quad (25)$$

при $\text{sign}(\varepsilon - \sigma'_1) = \text{sign}(\varepsilon - \sigma'_2)$.

У рівняннях (24), (25), σ'_i і σ''_i дійсна та уявна частини когерентних потенціалів σ_i , $i = 1, 2$.

Аналіз формул (24), (25) показує, що при упорядкуванні атомів домішки в енергетичному спектрі графену виникає щілина шири-

ною $\eta|\delta|$ з центром у точці $y\delta$. Значення енергії ε , які відповідають краям енергетичної щілини, визначаються з рівнянь: $\varepsilon - \sigma'_1 = 0$, $\varepsilon - \sigma'_2 = 0$. Із рівнянь (14) випливає, що максимальне значення параметра впорядкування дорівнює $\eta_{\max} = 2y$, $y < 1/2$. При повному впорядкуванні атомів домішки, ширина щілини дорівнює $2y|\delta|$, тобто пропорційна концентрації домішки y і модулю різниці потенціалів розсіяння компонентів графену δ . При $y = 1/2$ ширина щілини приймає максимальне значення $|\delta|$. Для $\delta > 0$ і $\delta < 0$ щілина розташована відповідно праворуч і ліворуч точки Дірака на шкалі енергій. Як видно з формул (18), (24), густина електронних станів $\gamma(\varepsilon) = 0$ в наближенні когерентного потенціалу для цієї області значень енергії.

При виникненні енергетичної щілини, як випливає з виразів (18), (25), в околі краю щілини значення густини станів прямує до нескінченності. Це зумовлено наявністю других складових у виразах для когерентних потенціалів σ'_1 , σ'_2 (25). Ширина даної області енергій дорівнює:

$$\left| \frac{\Delta\varepsilon(\eta)}{w} \right| = \frac{w}{\eta|\delta|} \exp\left(-\frac{2y\pi w^2}{3\sqrt{3}\eta\delta^2(1-y+\eta/2)(y-\eta/2)}\right), \quad 0 < \eta \leq 2y. \quad (26)$$

За межами зазначеного піку густина станів збільшується за лінійним законом із збільшенням відстані до краю щілини:

$$g(\varepsilon) = \frac{S_1(\varepsilon - y\delta)}{\pi\hbar^2 v_F^2}, \quad \left| \frac{\Delta\varepsilon(\eta)}{w} \right| < \left| \frac{\varepsilon - \sigma'_i}{w} \right| \leq \left| \frac{\delta}{w} \right|. \quad (27)$$

Оцінка ширини піку (26) виконана за умови, що значення густини станів на схилі піку в два рази перевищує її значення в точці прилеглого мінімуму.

Зазначений результат одержано у випадку малого значення потенціалу розсіяння $|\delta/w| \ll 1$. Залежність густини станів від енергії для довільного значення потенціалу розсіяння має більш складний вигляд.

На рисунку 1 показано результати числових розрахунків густини станів графену при потенціалі розсіяння $\delta/w = -0,3$, гіпотетичному значенні концентрації домішки заміщення $y = 1/2$ і значенні параметра порядку $\eta = 1/2$. Як видно з цього рисунку, при впорядкуванні домішки заміщення, $\eta = 1/2$, в енергетичному спектрі графену виникає щілина. Тонка структура залежності густини станів від енергії в околі щілини зображена на рис. 1, б-г.

Для порівняння на рис. 2 зображено залежність густини станів від енергії для потенціалу розсіяння $\delta/w = -0,3$, концентрації $y = 0,2$ і різних значень параметра порядку η . Як видно, ширина щілини зростає зі значенням параметра порядку, що якісно узгоджується з

висновками, одержаними для граничного випадку слабого розсіювання $|\delta/\omega| \ll 1$.

Якщо рівень Фермі потрапляє в область виникаючої щілини, то число вільних носіїв заряду прямує до нуля. В цьому випадку, як випливає з формул (19) і (25), електропровідність $\sigma_{\alpha\alpha} \rightarrow 0$ при упорядкуванні домішки, тобто виникає перехід метал-діелектрик.

Дослідимо електропровідність графену у випадку, коли рівень Фермі знаходиться поза щілиною. Підставляючи формули (20)–(22), (25) у формулу (19) і замінюючи підсумовування по хвильових векторах інтегруванням, отримаємо

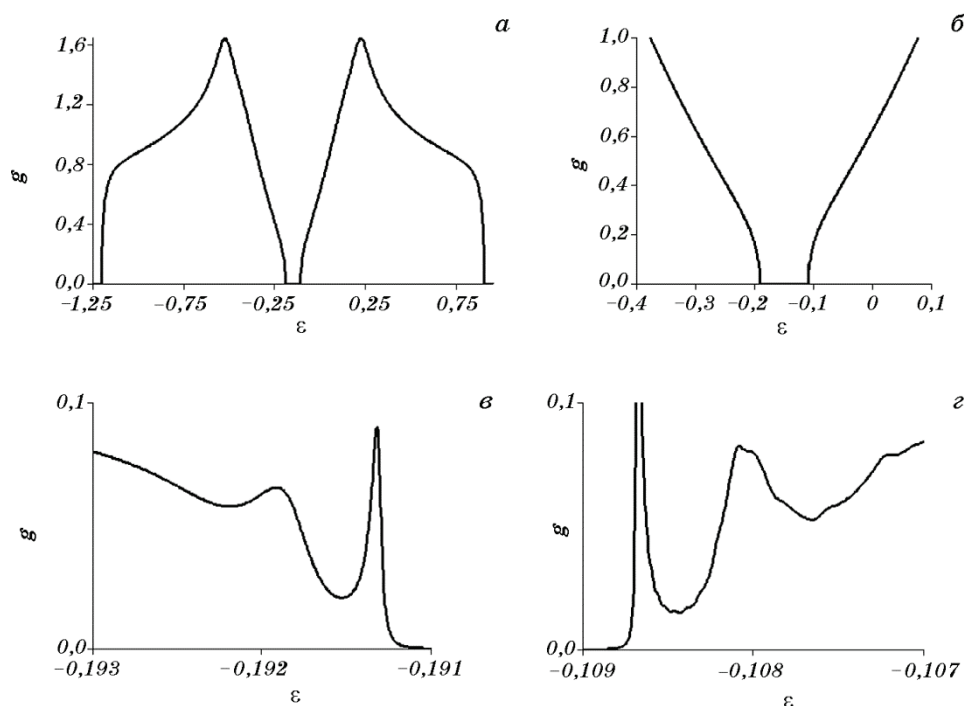


Рис. 1. Залежність густини електронних станів від енергії для графену з концентрацією домішки заміщення $y = 1/2$ при значеннях потенціалу розсіювання $\delta/w = -0,3$ і параметра порядку $\eta = 1/2$. Зображено всю область значень енергії (а), область щілини (б), області енергії в околі лівого (в) і правого (г) країв щілини.

Fig. 1. Dependence of the density of electron states on energy for graphene with the concentration of substitutional impurity $y = 1/2$, values of scattering potential $\delta/w = -0.3$, and parameter of ordering $\eta = 1/2$. A whole region of energy values (a), the gap region (б), the energy region in the vicinity of the left edge of the gap (в) and the right edge of the gap (г).

$$\sigma_{\alpha\alpha} = \frac{2e^2\hbar v_F^2}{\pi^2 a_0^2 d \left(y^2 - \frac{1}{4} \eta^2 \right) \delta^2}, \quad (28)$$

де d — товщина графену. Слід зауважити, що множник d у знаменнику правої частини формули (28) можна опустити, оскільки у виразі для електроопору графену він скорочується.

На рисунках 3–5 показано залежності енергії електрона від хвильового вектора для чистого графену (рис. 3) і для графену з повністю впорядкованою домішкою заміщення ($\eta = 1$) з гіпотетичним значенням концентрації $y = 1/2$ для двох випадків значення потенціалу розсіяння: $\delta > 0$ (рис. 4) і $\delta < 0$ (рис. 5). Залежність енергії електрона від хвильового вектора для повністю впорядкованого розташування домішки дається формулою, яка впливає з рівняння для полюсів функції Гріна (21):

$$\varepsilon_{1,2}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \delta \pm \sqrt{\frac{1}{4} \delta^2 + \gamma_1^2 \left(1 + 4 \cos\left(\frac{k_x \sqrt{3}a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right)}. \quad (29)$$

В околі точки Дірака залежність енергії від хвильового вектора має вигляд:

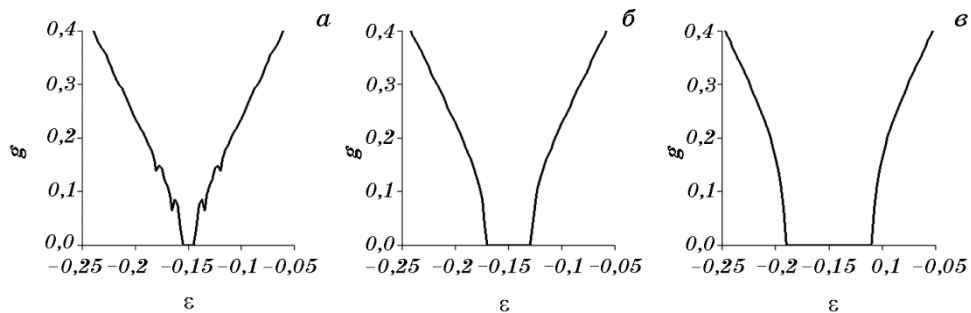


Рис. 2. Залежність густини електронних станів від енергії для потенціалу розсіяння $\delta/w = -0,3$, концентрації $y = 0,2$ і різних значень параметра порядку: $\eta = 0,1$ (а), $\eta = 0,25$ (б), $\eta = 0,5$ (в). Зображено область енергії в околі щілини.

Fig. 2. Dependence of the density of electron states on energy for values of the scattering potential $\delta/w = -0.3$, impurity concentration $y = 0.2$, and different values of ordering parameter: $\eta = 0.1$ (a), $\eta = 0.25$ (b), $\eta = 0.5$ (c). The region of energy in the vicinity of the gap is shown.

$$\varepsilon_{1,2}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \delta \pm \left(\frac{1}{2} |\delta| + \frac{\hbar^2 v_F^2}{|\delta|} k^2 \right). \quad (30)$$

Як видно з рисунків 4 і 5, при впорядкуванні домішки заміщення з стехіометричною концентрацією $y = 1/2$, в енергетичному спектрі графену виникає щілина. При параметрі розсіяння $\delta > 0$ щілина розташована справа від точки Дірака на шкалі енергій, при $\delta < 0$ — зліва від точки Дірака.

Таким чином, вищезгадані результати вказують на те, що поява щілин в енергетичному спектрі графену пов'язана з упорядкуванням атомів домішки заміщення. Ми показали, що при упорядкуванні атомів домішки в енергетичному спектрі графену виникає щілина шириною $\eta|\delta|$ з центром в точці $y\delta$. Максимальне значення параметра впорядкування $\eta_{\max} = 2y$, $y < 1/2$. При повному впорядкуванні атомів домішки ширина енергетичної щілини дорівнює $2y|\delta|$, тобто вона пропорційна концентрації домішки y і модулю різниці потенціалів розсіювання компонентів графену δ . Для $y = 1/2$ ширина щілини приймає максимальне значення $|\delta|$. При повному впорядкуванні атомів домішки різні компоненти графену розташовані на різних підгратках. В наближенні когерентного потенціалу це описується ступінчастим потенціалом, значення якого залежить від концентрації домішки y і різниці потенціалів розсіювання ком-

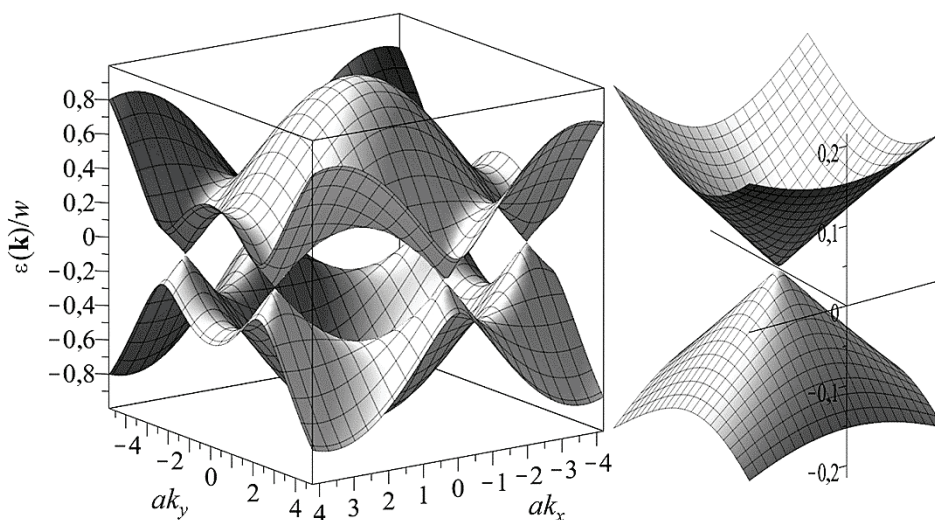


Рис. 3. Залежність енергії електрона від хвильового вектора для чистого графену. Справа зображено область точки Дірака.

Fig. 3. Dependence of the electron energy on the wave vector for pure graphene. The region of the Dirac point is shown on the right.

понентів δ . Симетрія графену з впорядкованою домішкою заміщення є нижчою від симетрії чистого графену, що є причиною появи енергетичної щілини.

Якщо рівень Фермі потрапляє в область щілини, що виникає при впорядкуванні графену, то електрична провідність $\sigma_{\alpha\alpha} \rightarrow 0$, тобто виникає перехід метал-діелектрик.

Якщо рівень Фермі знаходиться поза щілиною, то, як видно з формули (27), електрична провідність зростає з параметром порядку η згідно співвідношення

$$\sigma_{\alpha\alpha} \sim \left(y^2 - \frac{1}{4} \eta^2 \right)^{-1}. \quad (31)$$

При концентрації $y = 1/2$, якщо параметр порядку $\eta \rightarrow 1$, електрична провідність графену $\sigma_{\alpha\alpha} \rightarrow \infty$, тобто графен переходить у стан ідеальної провідності.

Аналітичне дослідження впливу впорядкування домішки на енергетичний спектр та електропровідність графену виконано в даній роботі в наближенні когерентного потенціалу. Як показано в роботі [14], внески процесів розсіяння електронів на кластерах в густину

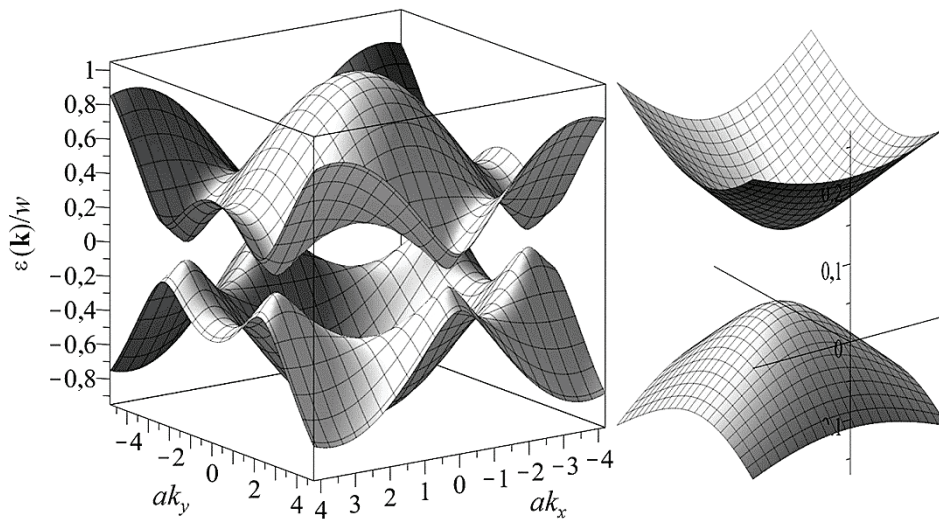


Рис. 4. Залежність енергії електрона від хвильового вектора для графену з повністю впорядкованою домішкою з концентрацією $y = 1/2$ і параметром розсіяння $\delta/w = 0,1$. Справа зображено область точки Дірака.

Fig. 4. Dependence of the electron energy on the wave vector for graphene with a completely ordered impurity with the concentration $y = 1/2$ and scattering parameter $\delta/w = 0.1$. The region of the Dirac point is shown on the right.

станів та електропровідність зменшуються зі збільшенням числа атомів у кластері за деяким малим параметром γ . Зазначений параметр γ є малим у широкій області зміни характеристик кристалу, за виключенням вузьких інтервалів значень енергії на краях спектру та краях енергетичної щілини. Як впливає з виразу для параметру γ , ширина цього інтервалу значень енергії на краях щілини дається виразом:

$$\left| \frac{\Delta\varepsilon'(\eta)}{w} \right| = \exp\left(-\frac{\pi w^2}{3\sqrt{3}\delta^2(1-y-\eta/2)(y+\eta/2)} \right). \quad (32)$$

В області значень енергії (32) параметр $\gamma(\varepsilon)$ приймає значення $1/2 \leq \gamma(\varepsilon) \leq 1$. Таким чином, процеси розсіяння на кластерах при значеннях енергії електронів, що лежать в інтервалі (32), дають значний внесок у густину станів та електропровідність.

В наближенні когерентного потенціалу графен з домішкою описується моделлю ефективного періодичного середовища. Зазначене вище вказує на те, що наближення когерентного потенціалу неможливо застосувати для вузьких областей спектра (32), оскільки при цих енергіях електронів у графені виникають локалізовані доміш-

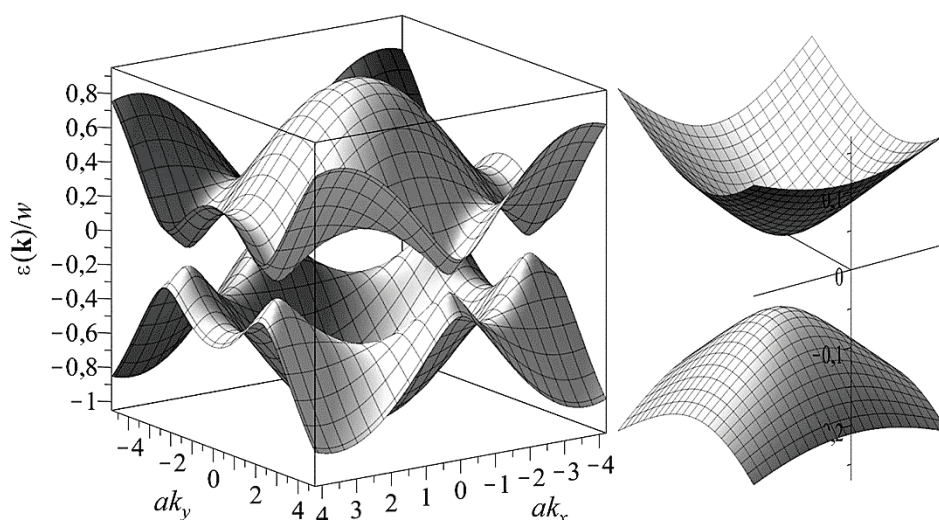


Рис. 5. Залежність енергії електрона від хвильового вектору для графену з повністю впорядкованою домішкою з концентрацією $y = 1/2$ і параметром розсіяння $\delta/w = -0,1$. Справа зображено область точки Дірака.

Fig. 5. Dependence of the electron energy on the wave vector for graphene with a completely ordered impurity with the concentration $y = 1/2$ and scattering parameter $\delta/w = -0.1$. The region of the Dirac point is shown on the right.

кові стани.

Зазначені висновки відносно появи щілини в енергетичному спектрі графену, при впорядкуванні домішки, узгоджуються з результатами числових розрахунків виконаних в роботі [18] в рамках самоузгодженої багатозонної моделі сильного зв'язку для графену на підкладинці калію. В роботі [18] розраховано енергетичний спектр графену з адсорбованими на поверхні атомами калію. Показано, що при впорядкованому розташуванні атомів калію, при якому на елементарну комірку припадає два атоми вуглецю і один атом калію, в енергетичному спектрі графену виникає щілина. В роботі [18] встановлено, що виникнення щілини зумовлене впорядкованим розташуванням графену.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. J. Sun, M. Marsman, G. I. Csonka, A. Ruzsinszky, P. Hao, Y.-S. Kim, G. Kresse, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **84**: 035117 (2011).
2. C. Yelgel and G. P. Srivastava, *Appl. Surface Sci.*, **258**: 8338 (2012).
3. P. A. Denis, *Chem. Phys. Lett.*, **492**: 251 (2010).
4. Xiaohui Deng, Yanqun Wu, Jiayu Dai, Dongdong Kang, and Dengyu Zhang, *Phys. Lett. A*, **375**: 3890 (2011).
5. Yu. V. Skrypnyk and V. M. Loktev, *Phys. Rev. B*, **73**, No. 24: 241402(R) (2006).
6. Yu. V. Skrypnyk and V. M. Loktev, *Phys. Rev. B*, **75**: 245401 (2007).
7. S. S. Pershoguba, Yu. V. Skrypnyk, and V. M. Loktev, *Phys. Rev. B*, **80**, No. 21: 214201 (2009).
8. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, *Phys. Rev. B*, **86**: 035418-1-13 (2012).
9. T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, I. Yu. Sagalianov, Yu. I. Prylutsky, P. Szroeder, and S. Biniak, *Carbon*, **101**: 37 (2016).
10. T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, I. Yu. Sagalianov, and Yu. I. Prylutsky, *Phys. Lett. A*, **378**, Nos. 30–31: 2270 (2014).
11. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, I. V. Zozoulenko, and A. Ferreira, *Phys. Rev. B*, **87**: 195448-1–14 (2013).
12. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, *Solid State Comm.*, **195**: 88 (2014).
13. T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, I. Yu. Sagalianov, and Yu. I. Prylutsky, *Configurations of Structural Defects in Graphene and Their Effects on Its Transport Properties, Graphene: Mechanical Properties, Potential Applications and Electrochemical Performance* (Ed. B. T. Edwards) (Hauppauge, N.Y. USA: Nova Science Publishers, Inc.: 2014), Chapter 7, p. 219, arXiv:1406.0783
14. V. F. Los' and S. P. Repetsky, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **6**: 1707 (1994).
15. S. P. Repetsky, I. G. Vyshyvana, S. P. Kruchinin, and Stefano Bellucci, *Scientific Reports*, **8**, Article number: 9123 (2018).
16. B. Velicky, *Phys. Rev.*, **184**: 614 (1969).
17. J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.*, **94**, No. 6: 1498 (1954).
18. S. P. Repetsky, I. G. Vyshyvana, E. Ya. Kuznetsova, and S. P. Kruchinin, *International Journal of Modern Physics B*, **32**: 1840030 (2018).