

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACS numbers: 71.15.Ap, 71.20.Tx, 71.27.+a, 71.28.+d, 72.10.-d, 75.30.Mb, 75.40.Cx

### Енергетичний спектр графену з домішкою азоту

С. П. Репецкий, В. А. Скотников, В. В. Шастун,  
Д. К. Чешківський, А. А. Яценюк

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
фізичний факультет,  
вул. Володимирська, 64,  
01033 Київ, Україна*

На основі моделі сильного зв'язку досліджено електронну структуру графену з домішкою атомів азоту. Як базис обираються хвильові функції  $2s$ -,  $2p$ -станів нейтральних не взаємодіючих атомів вуглецю. При розрахунках матричних елементів Гамільтоніана враховувалися перші три координаційні сфери. Встановлено, що гібридизація зон призводить до розщеплення енергетичного спектра електронів в області енергії Фермі. Завдяки перекриттю енергетичних зон, зазначена щілина проявляється як квазищілина, в області якої густина електронних станів є значно меншою в порівнянні з іншою областю спектра.

На основе модели сильной связи исследована электронная структура графена с примесью атомов азота. В качестве базиса выбираются волновые функции  $2s$ -,  $2p$ -состояний нейтральных не взаимодействующих атомов углерода. При расчёте матричных элементов гамильтониана учитывались первые три координационные сферы. Установлено, что гибридизация зон приводит к расщеплению энергетического спектра электронов в области энергии Ферми. Благодаря перекрыванию энергетических зон, упомянутая выше щель проявляется как квазищель, в области которой плотность электронных состояний имеет значительно меньшее значение в сравнении с другой областью спектра.

On the basis of tight-binding model, the electronic structure of graphene doped with N atoms is investigated. A set of wave functions of  $2s$ - and  $2p$ -states of noninteracting neutral C atoms are chosen as the basis. In a given study, the first three coordination spheres are taken into account for calculation of Hamiltonian matrix elements. As found, the hybridization of bands leads to a splitting of the energy spectrum of electrons in the Fermi energy region. Due to the overlapping of the energy bands, the above-mentioned gap manifests itself as quasi-gap, in which the electron density of states has a

much lower value in comparison with other areas of the spectrum.

**Ключові слова:** графен з домішкою азоту, енергетичний спектр електронів, модель сильного зв'язку.

(Отримано 18 лютого 2014 р.)

Одним із шляхів цілеспрямованої зміни властивостей графену з метою застосування його в наноелектроніці та спіновій електроніці є внесення домішок інших елементів. Наявність домішок може призводити до пониження симетрії кристалічної ґратниці та зняття виродження в енергетичному спектрі електронів і появи додаткових енергетичних щілин, ширина яких залежить від типу домішок та їх концентрації [1, 2]. Однак вплив домішок на електронну структуру та пов'язані з нею властивості графену досліджено недостатньо.

У нашій роботі на основі моделі сильного зв'язку досліджено вплив домішок атомів азоту на електронну структуру графену. Електронні стани в кристалі описуються в багатозонній моделі сильного зв'язку. Як базис обираються дійсні хвильові функції  $2s$ -,  $2p$ -станів нейтральних невзаємодійних атомів вуглецю. При розрахунках матричних елементів Гамільтоніана враховувались перші три координаційні сфери.

Використовуючи запропонований в роботах [3–7] метод кластерного розвинення для Грінової функції системи електронів та нехтуючи внесками процесів розсіяння електронів на кластерах з трьох і більше атомів, які є малими за деяким параметром, для густини електронних станів одержуємо:

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{v} \sum_{i,\gamma,\sigma,\lambda} P_{0i}^\lambda g_{0i\gamma\sigma}^\lambda(\varepsilon), \quad (1)$$

$$g_{0i\gamma\sigma}^\lambda(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \tilde{G} + \tilde{G} t_{0i}^\lambda \tilde{G} + \sum_{\substack{(nj) \neq (0i) \\ \lambda'}} P_{nj\ 0i}^{\lambda'/\lambda} \times \right.$$

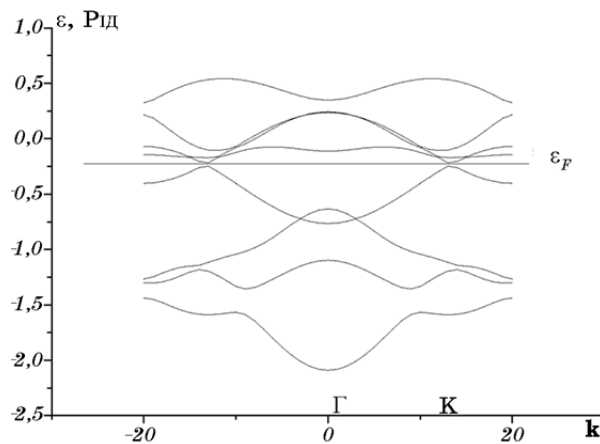
$$\left. \times \tilde{G} \left[ t_{nj}^{\lambda'} + T^{(2)\lambda\ 0i,\lambda'nj} + T^{(2)\lambda'nj,\lambda\ 0i} \right] \tilde{G} \right\}^{0i\gamma\sigma,0i\gamma\sigma},$$

де  $i$  — номер підґратниці,  $v$  — число підґратниць,  $\gamma$  — номер енергетичної зони,  $\sigma$  — квантове число проекції спіну електрона на вісь  $z$ . У виразі (1)

$$T^{(2)\ n_1i_1, n_2i_2} = \left[ I - t^{n_1i_1} \tilde{G} t^{n_2i_2} \tilde{G} \right]^{-1} t^{n_1i_1} \tilde{G} t^{n_2i_2} \left[ I + \tilde{G} t^{n_1i_1} \right],$$

$t^{n_1i_1}$  — оператор розсіяння на одному вузлі, що визначається виразом:

$$t^{n_1i_1} = \left[ I - (\Sigma^{n_1i_1} - \sigma^{n_1i_1}) \tilde{G} \right]^{-1} (\Sigma^{n_1i_1} - \sigma^{n_1i_1}). \quad (2)$$

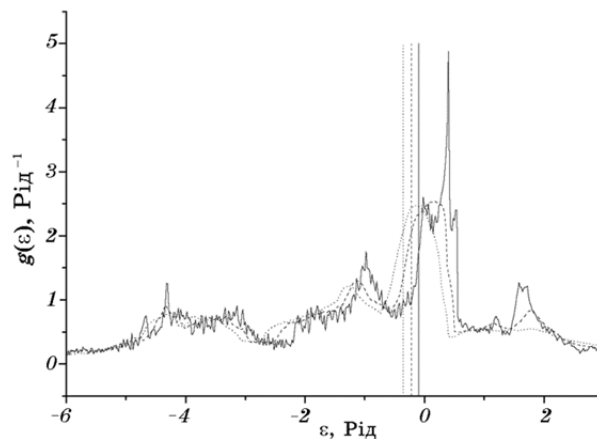


**Рис. 1.** Залежність енергії електрона  $\epsilon$  від хвильового вектора  $\mathbf{k}$  в чистому графені. Вектор  $\mathbf{k}$  спрямовано від центру (точки  $\Gamma$ ) Бріллюєнової зони до Діракової точки (точки  $K$ ).

У формулі (1)  $P_{0i}^\lambda$ ,  $P_{nj\ 0i}^{\lambda/\lambda}$  — відповідно ймовірності та умовні ймовірності розташування атомів сорту  $\lambda$ . У виразах (1), (2)  $\tilde{G}$  — Грінова функція ефективного середовища, що описується когерентним потенціалом  $\sigma^{n_i}$ .

На рисунку 1 зображено залежність енергії електрона  $\epsilon$  в чистому графені від хвильового вектора  $\mathbf{k}$ .

На рисунку 2 наведено енергетичну залежність густини електронних станів  $g(\epsilon)$  (1) графену з домішкою атомів азоту. Рівень Фермі позначено вертикальною прямою.



**Рис. 2.** Енергетична залежність густини електронних станів  $g(\epsilon)$  графену з домішкою атомів азоту. Концентрація азоту: 1% (—), 10% (---), 20% (···).

Як видно з рис. 1, гібридизація зон призводить до появи енергетичної щілини в області рівня Фермі, що розташований в околі точки Дірака. Ширина щілини дорівнює  $0,08 \text{ Рід} \approx 1 \text{ еВ}$ . Положення рівня Фермі визначається  $\epsilon_F = -0,23 \text{ Рід} \approx -3,13 \text{ еВ}$ . Завдяки гібридизації зон, зазначена щілина проявляється як квазищілина в енергетичному спектрі електронів. Густина електронних станів в області даної щілини значно менша густини станів в інших областях спектра (рис. 2). Положення рівня Фермі в енергетичному спектрі залежить від концентрації азоту і знаходиться в інтервалі енергій  $-0,34 \text{ Рід} \leq \epsilon_F \leq -0,23 \text{ Рід}$ . Зі збільшенням концентрації азоту ширина квазищілини зменшується, а рівень Фермі зсувається до лівого краю спектра. Теоретичні значення рівня Фермі задовільно узгоджуються з експериментальними значеннями для чистого графену [8].

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Yu. V. Skrypnyk and V. M. Loktev, *Phys. Rev. B*, **73**: 241402(R) (2006).
2. Yu. V. Skrypnyk and V. M. Loktev, *Phys. Rev. B*, **75**: 245401 (2007).
3. S. P. Repetsky and T. D. Shatnii, *Theoretical and Mathematical Physics*, **131**, Iss. 3: 832 (2002).
4. S. P. Repetskii and I. G. Vyshivanaya, *Phys. Met. Metallogr.*, **99**, No. 6: 558 (2005).
5. С. П. Репецкий, И. Г. Вышиваная, *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 5: 587(2007).
6. С. П. Репецкий, И. Г. Вышиваная, В. В. Шастун, А. Ф. Мельник, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 4: 425 (2011).
7. S. P. Repetskii, I. G. Vyshivanaya, and D. K. Cheshkovskii, *Phys. Met. Metallogr.*, **113**: 213 (2012).
8. S. Kim, I. Jo, D. C. Dillen, D. A. Ferrer, B. Fallahazad, Z. Yao, S. K. Banerjee, and E. Tutuc, *Phys. Rev. Lett.*, **108**: 116404 (2012).

## REFERENCES

1. Yu. V. Skrypnyk and V. M. Loktev, *Phys. Rev. B*, **73**: 241402(R) (2006).
2. Yu. V. Skrypnyk and V. M. Loktev, *Phys. Rev. B*, **75**: 245401 (2007).
3. S. P. Repetsky and T. D. Shatnii, *Theoretical and Mathematical Physics*, **131**, Iss. 3: 832 (2002).
4. S. P. Repetskii and I. G. Vyshivanaya, *Phys. Met. Metallogr.*, **99**, No. 6: 558 (2005).
5. S. P. Repetskii and I. G. Vyshivanaya, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **29**, No. 5: 587(2007) (in Russian).
6. S. P. Repetskii, I. G. Vyshivanaya, V. V. Shastun, and A. F. Melnik, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 4: 425 (2011) (in Russian).
7. S. P. Repetskii, I. G. Vyshivanaya, and D. K. Cheshkovskii, *Phys. Met. Metallogr.*, **113**: 213 (2012).
8. S. Kim, I. Jo, D. C. Dillen, D. A. Ferrer, B. Fallahazad, Z. Yao, S. K. Banerjee, and E. Tutuc, *Phys. Rev. Lett.*, **108**: 116404 (2012).