

Об эквивалентности двух моделей вакансии в применении к электронному спектру материалов с сотовой решеткой

Ю.В. Скрипник¹, В.М. Локтев^{2,3}

¹*Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
бульвар Акад. Вернадского, 36, г. Киев, 03680, Украина
E-mail: yuriy.v.skrypyk@gmail.com*

²*Институт теоретической физики им. М.М. Боголюбова НАН Украины
ул. Метрологическая, 14-б, г. Киев, 03680, Украина*

³*Национальный технический университет Украины «КПИ», проспект Победы, 37, г. Киев, 03056, Украина
E-mail: vloktev@bitp.kiev.ua*

Статья поступила в редакцию 1 мая 2016 г., опубликована онлайн 24 июня 2016 г.

На основе метода сильной связи рассмотрена задача о функции Грина для содержащего вакансии материала с сотовой структурой кристаллической решетки. Проанализированы известные и сравнительно часто используемые модели для описания единичной вакансии и аналитически продемонстрирована их эквивалентность. Показано также, что вклады в плотность квазичастичных состояний от обеих подрешеток сотовой решетки совершенно одинаковы, за исключением нулевой энергии, независимо от того, в какой из подрешеток находится вакансия.

На основі методу сильного зв'язку розглянуто задачу про функцію Гріна для матеріалу зі стільниковою структурою кристалічної ґратки, який містить вакансію. Проаналізовані відомі та відносно часто використовувані моделі для опису поодинокі вакансії та аналітично продемонстрована їхня еквівалентність. Показано також, що внески до густини квазічастинкових станів від обох підґраток стільникової ґратки абсолютно однакові, окрім нульової енергії, незалежно від того, в якій з підґраток знаходиться вакансія.

PACS: 73.22.Pt Электронная структура графена;
71.23.-k Электронная структура неупорядоченных твердых тел.

Ключевые слова: графен, вакансия, электронная структура, плотность состояний.

1. Введение

Как известно, большим достижением физики твердого тела было получение в 2004 г. нового двумерного материала — графена, или монослоя графита, чьи электронные свойства описываются не привычным уравнением Шредингера, а уравнением Дирака, в котором роль скорости света играет скорость Ферми. Оказалось, что твердотельные задачи для подобных графену систем, которые были названы *дираковскими*, требуют тщательного анализа, включающего проверку существования (или не существования) в этих материалах эффектов и явлений, присущих обычным твердым телам. Одной из таких задач, причем важной для всевоз-

можных приложений, оказалась необходимость изучения графена и родственных ему материалов с сотовой структурой кристаллической решетки — например силицена, германена и др. — с примесями, практически неизбежно присутствующими в любом реально существующем кристалле.

Уместно при этом заметить, что получение идеально чистых образцов графена представляет собой труднодостижимую задачу. В особенности это касается слоев, отщепленных от обычного графита в процессе использования так называемого метода микромеханического скалывания. Экспериментально измеренные рамановские спектры отчетливо свидетельствуют: полученные таким способом образцы всегда содержат некоторое

количество точечных дефектов, ответственных за междолинное рассеяние носителей тока [1]. Как показано в ряде работ (см., например, [2,3]), в случае достаточно сильных рассеивающих потенциалов точечных дефектов в электронном спектре графена возникают резонансные состояния, энергии которых находятся вблизи точки Дирака, а значит — и по соседству с уровнем Ферми. В результате, сравнительно невысокие концентрации примесей могут оказаться такими, которые способны вызвать значительные изменения электронных, в том числе проводящих, свойств графена. Даже при соблюдении особой аккуратности в процедуре механического отрыва слоев графена от исходных образцов графита и дальнейшей скрупулезной их (слоев) очистке от адсорбатов, получить идеально чистые монослойные графеновые пленки практически не удается. Подтверждением этого факта является наблюдавшийся в таких образцах при низких температурах переход металл–диэлектрик Андерсона [4]. Из сказанного следует, что реальный графен, в силу наблюдаемого поведения его образцов, действительно следует рассматривать исключительно как трансляционно-неинвариантную среду.

Изучение свойств немодифицированного графена методами электронной микроскопии показывает, что в подавляющем числе случаев присутствующие в нем дефекты представляют собой, в первую очередь, единичные вакансии [5]. Следует подчеркнуть, что последние не только существуют в графене в качестве термодинамически равновесных естественных образований, но и могут быть созданы в нем преднамеренно. Одним из способов такого «принудительного» создания вакансий в графене является ионная бомбардировка образцов [6,7]. При этом концентрацию вакансий удается контролировать, изменяя величину ионной дозы, получаемой образцом при его облучении сфокусированным пучком. Наличие конечного числа вакансий также приводит к андерсоновской локализации электронных состояний вблизи точки Дирака. Поэтому при варьировании уровня Ферми в образце с помощью напряжения на затворе можно наблюдать переход металл–диэлектрик. Интересно, что при концентрации вакансий всего 0,5% переход металл–диэлектрик уверенно наблюдается даже при комнатной температуре [7]. С другой стороны, численное моделирование электронных свойств графена с вакансиями тоже предсказывает присутствие в спектре широкой транспортной щели, что находится в полном согласии с экспериментальными результатами [8]. На основе графена с искусственно созданными вакансиями уже предложены и реализованы ключевые приборы нового типа.

Теоретический анализ влияния примесей на элементарные возбуждения в какой-либо неупорядоченной системе обычно начинается с рассмотрения простейшей задачи о спектре кристалла с единичным дефектом. На первом этапе для достижения понимания ос-

новных тенденций качественного характера исследуются наиболее простые модели примесных центров. В этом отношении графен, содержащий вакансии, не является исключением [9–14]. Так, например, были обнаружены интересные особенности локальной плотности состояний вблизи точки Дирака на узлах, находящихся на некотором удалении от единичной вакансии. Как оказалось, характер поведения локальной плотности состояний зависит от подрешетки, которой принадлежит выбранный узел [9,10]. Следует особо отметить подробный анализ задачи о единичной вакансии в графене, выполненный в работе [13]. В этой работе, как и в целом ряде других, вакансия моделировалась бесконечно большим потенциалом на примесном узле, исключающем попадание на него электрона. Помимо простых моделей, основанных на гамильтониане сильной связи, проводились также и расчеты из первых принципов как для единичных вакансий, так и для их комплексов [14].

Ниже на примере графена будут теоретически рассмотрены некоторые аспекты задачи о единичной вакансии в двумерном материале с сотовой структурой кристаллической решетки, которые на настоящий момент не были удостоены должного внимания.

2. Две модели вакансии для рассматриваемой в приближении сильной связи системы с сотовой решеткой

Выберем для невозмущенной системы гамильтониан в приближении сильной связи, в котором ограничимся взаимодействием между соседними узлами:

$$\hat{H}^{(0)} = \frac{t}{2} \sum_{\langle \mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta \rangle} (c_{\mathbf{n}\alpha}^\dagger c_{\mathbf{m}\beta} + c_{\mathbf{m}\beta}^\dagger c_{\mathbf{n}\alpha}), \quad (1)$$

где t — величина интеграла перескока между ними, $c_{\mathbf{n}\alpha}^\dagger$ и $c_{\mathbf{m}\alpha}$ — ферми-операторы рождения и уничтожения соответственно на узле, который принадлежит α -й ($\alpha = 1, 2$) подрешетке и находится в ячейке, имеющей радиус-вектор \mathbf{n} , а угловые скобки предполагают суммирование по ближайшим соседям.

Рассмотрим задачу об изолированном примесном центре в сотовой решетке, являющейся характерной для двумерных дираковских материалов, предполагая, что примесь описывается моделью И.М. Лифшица. По определению, влияние примеси в рамках данной модели сводится исключительно к изменению величины потенциала на занятом ею узле. В результате, гамильтониан электронной подсистемы двумерного кристалла с изолированным дефектом легко разбивается на два очевидных слагаемых:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}_{\text{imp}}, \quad \hat{V}_{\text{imp}} = V_L c_0^\dagger c_0, \quad (2)$$

где предположено, что примесь располагается на некотором узле, принятом (без ограничения общности) за

нулевой, для которого вследствие эквивалентности подрешеток номер подрешетки можно не конкретизировать, а V_L — упомянутое изменение потенциала на данном узле. Как видно из выражения (1), регулярное значение потенциала на узлах решетки положено, как это обычно делается, равным нулю.

Выразим функцию Грина системы с одной примесью $\hat{G}(E)$ при помощи T -матрицы рассеяния:

$$\hat{G}(E) = \hat{g}(E) + \hat{g}(E)\hat{T}(E)\hat{g}(E), \quad (3)$$

где $\hat{g}(E) \equiv G^{(0)}(E)$ — функция Грина невозмущенной системы. Хорошо известно, что эта функция удовлетворяет уравнению

$$(E - \hat{H}^{(0)})\hat{g}(E) = 1. \quad (4)$$

Тогда, используя стандартное выражение

$$\hat{T} = \hat{V}_{\text{imp}} \left(1 - \hat{g}(E)\hat{V}_{\text{imp}} \right)^{-1} \quad (5)$$

для T -матрицы, нетрудно убедиться, что в так называемом узельном представлении она имеет лишь один ненулевой элемент, а именно:

$$T_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}(E) = \delta_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} \delta_{\mathbf{n}\alpha, 0} \frac{V_L}{1 - g_0(E)V_L}, \quad (6)$$

где $g_0(E) \equiv g_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{n}\alpha}(E)$ — диагональный элемент невозмущенной функции Грина в узельном представлении, а $\delta_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}$ — символ Кронекера.

Пусть абсолютная величина примесного потенциала V_L является столь большой, что намного превышает ширину зоны исходной системы: $|V_L| \gg 3t$. В этом случае следует ожидать присутствия в спектре «удаленного» примесного уровня, т.е. такого, энергия которого удалена от невозмущенной зоны. Если по абсолютной величине энергия E существенно превышает ширину электронной зоны ($|E| \gg 3t$), то имеет место приближенное равенство $g_0(E) \approx 1/E$. Тогда из него, а также из выражения (6), непосредственно следует, что энергия локального примесного уровня $E_{\text{loc}} \approx V_L$. Устремим примесный потенциал к плюс (или минус) бесконечности (*унитарный* предел); в этом пределе энергия локального уровня формально математически также уйдет на бесконечность, что физически прямо соответствует недоступности занятого примесью узла для носителей тока. При этом матричные элементы T -матрицы приобретают особенно простой вид:

$$T_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}(E) = -\delta_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} \delta_{\mathbf{n}\alpha, 0} g_0^{-1}(E). \quad (7)$$

Заметим, что подобный модельный дефект принято называть *унитарной* точечной примесью. По причине простоты соответствующей модели примеси такого типа чаще всего и рассматривают при теоретическом исследовании влияния вакансий на электронный спектр

неупорядоченных систем вообще и графена в частности.

В то же время некоторыми авторами неоднократно высказывалось соображение, что унитарная примесь не соответствует реальной ситуации в графене с вакансией даже на качественном уровне. Сомнения в достаточности унитарной модели вакансии часто находятся в тесной связи с известной дискуссией о так называемых примесных щелевых состояниях, приводящих к ненулевому значению плотности состояний в точке Дирака. При этом, казалось бы, естественный вопрос об уточнении или детализации изложенной выше модели вакансии не ставится, а предлагается учитывать вакансии в решетке иным, более соответствующим реальной ситуации способом, исключив все процессы перескока между отсутствующим в кристалле узлом и его ближайшим окружением. Другими словами, интегралы перескока между пустым узлом и его ближайшими соседями должны быть положены равными нулю. В результате имеем гамильтониан системы с другим оператором примесного возмущения (ср. (2)):

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}_{\text{vac}}, \quad \hat{V}_{\text{vac}} = -t \sum_{\langle \mathbf{m}\beta \rangle} (c_0^\dagger c_{\mathbf{m}\beta} + c_{\mathbf{m}\beta}^\dagger c_0), \quad (8)$$

где вакансия также считается размещенной в узле, выбранном в качестве нулевого, а суммирование по узлам $\mathbf{m}\beta$ проводится, как и выше, по ближайшим к этому нулевому узлу соседям. Заметим, что при таком выборе примесного возмущения в системе сохраняется не связанное с остальным кристаллом электронное состояние, пространственно расположенное на нулевом узле решетки. Иными словами, соответствующий электронный уровень принадлежит вакантному узлу решетки. Таким образом, наличие этого уровня не совместимо с присутствием вакансии, он является для рассматриваемой системы лишним и с необходимостью подлежит исключению из конечных результатов. Фактически выяснение наличия или отсутствия эквивалентности результатов, полученных на основании обеих моделей, и составляет содержание следующих ниже аналитических вычислений.

3. Сопоставление двух моделей вакансии

Прежде чем сравнивать эти две модели вакансии, напомним некоторые основные свойства функции Грина невозмущенной системы. В узельном представлении гамильтониан (1) является действительной симметричной матрицей. Поэтому из уравнения (4) прямо следует, что

$$g_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}(E) = g_{\mathbf{m}\beta, \mathbf{n}\alpha}(E). \quad (9)$$

Кроме того, сотовая решетка графена инвариантна относительно поворотов на 120° вокруг ее узлов и отра-

жений относительно прямых, проходящих через два соседних узла. Вследствие этой симметрии (группа C_{3v}) матричные элементы функции Грина $\hat{g}(E)$, взятые между некоторым нулевым узлом и равноудаленными от него другими узлами решетки, идентичны. В дальнейшем будем обозначать такие матричные элементы одним индексом, нумерующим возможные межузельные расстояния в сотовой решетке по мере их возрастания, а именно: матричный элемент невозмущенной функции Грина, взятый между ближайшими соседями по решетке, обозначим как $g_1(E)$, между вторыми соседями — $g_2(E)$ и так далее.

Запишем диагональный матричный элемент уравнения (4):

$$Eg_0(E) - t \sum_{\langle n\alpha, 0 \rangle} g_{n\alpha, 0}(E) = 1. \quad (10)$$

Тогда на основании равенства (9) и свойств симметрии невозмущенной функции Грина из уравнения (10) можно получить следующее соотношение между ее матричными элементами:

$$Eg_0(E) - 3tg_1(E) = 1, \quad (11)$$

откуда имеем

$$g_1(E) = \frac{E}{3t}g_0(E) - \frac{1}{3t}. \quad (12)$$

При этом для матричного элемента, взятого между ближайшими соседями в решетке, уравнение (4) дает следующую рекуррентную связь:

$$Eg_1(E) - tg_0(E) - 2tg_2(E) = 0. \quad (13)$$

Подставив в выражение (13) полученное выше соотношение (12), найдем, что матричный элемент невозмущенной функции Грина, взятый между нулевым узлом и его вторым соседом, имеет вид:

$$g_2(E) = \left(\frac{E^2}{6t^2} - \frac{1}{2} \right) g_0(E) - \frac{E}{6t^2}. \quad (14)$$

Выразить подобным образом матричные элементы $g_j(E)$ через диагональный элемент $g_0(E)$ функции Грина для любого из последующих ($j > 2$) значений индекса j , к сожалению, не представляется возможным, и для того, чтобы найти их из подобных рекуррентных соотношений, необходимо каким-либо образом определить значение хотя бы еще одного из них.

Для сравнения между собой описанных выше моделей вакансии запишем возмущение, вносимое второй из них, в узельном представлении. После этого переставим в отвечающей оператору возмущения (8) матрице столбцы и строки так, чтобы ее диагональный по примесному узлу элемент находился в левом верхнем углу, и ограничимся только тем ее редуцированным

блоком \hat{V}_{vac} , который содержит все ненулевые матричные элементы оператора возмущения:

$$\hat{V}_{vac} = \begin{pmatrix} 0 & -t & -t & -t \\ -t & 0 & 0 & 0 \\ -t & 0 & 0 & 0 \\ -t & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Соответствующий блок матрицы невозмущенной функции Грина при такой перестановке принимает вид:

$$\hat{g}(E) = \begin{pmatrix} g_0(E) & g_1(E) & g_1(E) & g_1(E) \\ g_1(E) & g_0(E) & g_2(E) & g_2(E) \\ g_1(E) & g_2(E) & g_0(E) & g_2(E) \\ g_1(E) & g_2(E) & g_2(E) & g_0(E) \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Пользуясь выписанными матрицами (15) и (16), а также применяя соотношения (12) и (14), для ненулевого блока T -матрицы найдем:

$$\hat{T}^{(vac)}(E) = \frac{\hat{V}_{vac}}{1 - \hat{g}(E)\hat{V}_{vac}} = \begin{pmatrix} (-g_0^{-1}(E) + E) & -t & -t & -t \\ -t & \tilde{t} & \tilde{t} & \tilde{t} \\ -t & \tilde{t} & \tilde{t} & \tilde{t} \\ -t & \tilde{t} & \tilde{t} & \tilde{t} \end{pmatrix}, \quad (17)$$

$$\tilde{t} \equiv \frac{t^2}{E}.$$

Запишем разность между функцией Грина $\hat{G}_{vac}(E) = (E - \hat{H}^{(0)} - \hat{V}_{vac})^{-1}$ системы с единичной вакансией, моделируемой оператором возмущения (8), и невозмущенной функцией Грина:

$$\begin{aligned} & (\hat{G}_{vac}(E) - \hat{g}(E))_{n\alpha, m\beta} = \\ & = (\hat{g}(E)\hat{V}_{vac}(1 - \hat{g}(E)\hat{V}_{vac})^{-1}\hat{g}(E))_{n\alpha, m\beta} = \\ & = g_{n\alpha, 0}(E) \left(-g_0^{-1}(E) + E \right) g_{0, m\beta}(E) - \\ & - tg_{n\alpha, 0}(E) \left(\sum_{\langle l\gamma, 0 \rangle} g_{l\gamma, m\beta}(E) \right) - \\ & - t \left(\sum_{\langle l\gamma, 0 \rangle} g_{n\alpha, l\gamma}(E) \right) g_{0, m\beta}(E) + \\ & + \tilde{t} \left(\sum_{\langle l\gamma, 0 \rangle} g_{n\alpha, l\gamma}(E) \right) \left(\sum_{\langle p\eta, 0 \rangle} g_{p\eta, m\beta}(E) \right). \end{aligned} \quad (18)$$

Поскольку, согласно (4), выполняются равенства

$$Eg_{0, m\beta}(E) - \delta_{0, m\beta} = t \sum_{\langle l\gamma, 0 \rangle} g_{l\gamma, m\beta}(E) \quad (19)$$

и

$$Eg_{n\alpha, 0}(E) - \delta_{n\alpha, 0} = t \sum_{\langle l\gamma, 0 \rangle} g_{n\alpha, l\gamma}(E), \quad (20)$$

то их подстановкой в (18) приходим к окончательному результату:

$$\begin{aligned}
 & \left(\hat{G}_{\text{vac}}(E) - \hat{g}(E) \right)_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} = \\
 & = g_{\mathbf{n}\alpha, 0}(E) \left(-g_0^{-1}(E) + E \right) g_{0, \mathbf{m}\beta}(E) - \\
 & \quad - g_{\mathbf{n}\alpha, 0}(E) \left(E g_{0, \mathbf{m}\beta}(E) - \delta_{0, \mathbf{m}\beta} \right) - \\
 & \quad - \left(E g_{\mathbf{n}\alpha, 0}(E) - \delta_{\mathbf{n}\alpha, 0} \right) g_{0, \mathbf{m}\beta}(E) + \\
 & + \frac{1}{E} \left(E g_{\mathbf{n}\alpha, 0}(E) - \delta_{\mathbf{n}\alpha, 0} \right) \left(E g_{0, \mathbf{m}\beta}(E) - \delta_{0, \mathbf{m}\beta} \right) = \\
 & = -g_{\mathbf{n}\alpha, 0}(E) g_{0, \mathbf{m}\beta}(E) g_0^{-1}(E) + \delta_{\mathbf{n}\alpha, 0} \delta_{0, \mathbf{m}\beta} E^{-1}. \quad (21)
 \end{aligned}$$

Второе слагаемое в правой части (21) как раз и соответствует электронному состоянию, локализованному на изолированном от остальной решетки узле. Как уже обсуждалось выше при введении альтернативной модели вакансии, это слагаемое следует опустить. Таким образом, для T -матрицы имеем:

$$T_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{(\text{vac})}(E) = -\delta_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} \delta_{\mathbf{n}\alpha, 0} g_0^{-1}(E). \quad (22)$$

Из сравнения последней формулы с ее аналогом (7) непосредственно следует, что альтернативная модель вакансии, основанная на обрыве связей между примесным узлом и его ближайшими соседями, приводит к тому же результату, что и унитарный дефект. Иными словами, обе модели вакансии тождественны и использование той или иной модели для описания электронной подсистемы графена (в том числе, и иных систем с сотовой структурой кристаллической решетки) с вакансиями определяется исключительно удобством расчета.

4. Вклад отдельных подрешеток в плотность электронных состояний при наличии единичной вакансии

В соответствии с общепринятым определением запишем выражение для локальной плотности состояний на некотором узле $\mathbf{n}\alpha$ при условии, что на нулевом узле решетки, как и прежде, находится вакансия, и никаких других дефектов в системе нет. Для этого воспользуемся выражением (7) (или (22)):

$$\begin{aligned}
 \rho_{\mathbf{n}\alpha}(E) & = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{n}\alpha} = \\
 & = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(g_0(E) - \frac{g_{\mathbf{n}\alpha, 0}(E) g_{0, \mathbf{n}\alpha}(E)}{g_0(E)} \right). \quad (23)
 \end{aligned}$$

Сразу же отметим, что вследствие свойств симметрии матричных элементов функции Грина исходного кристалла $\hat{g}(E)$ энергетическая зависимость локальной плотности состояний определяется, прежде всего, рас-

стоянием между выбранным узлом решетки и вакансией. Соответственно, удобно переписать выражение (23) с учетом возможных значений межузельных расстояний, пронумерованных выше индексом j :

$$\rho_j(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{g_0^2(E) - g_j^2(E)}{g_0(E)}. \quad (24)$$

Кроме того, характер поведения отдельных плотностей $\rho_j(E)$ при энергиях, лежащих в узком интервале вблизи точки Дирака, качественным образом зависит от того, в какой из подрешеток находятся узлы, расположенные на j -м расстоянии от вакансии. В том случае, когда эти узлы принадлежат той же подрешетке, что и нулевой узел, занятый вакансией, соответствующая локальная плотность состояний в точке $E = 0$ имеет минимум с нулевым значением. Если же подрешетка, которой они принадлежат, и подрешетка узла, занятого вакансией, отличаются, то соответствующая локальная плотность состояний в точке $E = 0$ расходится, формируя резкий пик [9,10].

Как нетрудно убедиться, эта вполне примечательная особенность локальной плотности состояний проистекает из хорошо известного свойства симметрии

$$g_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}(-z) = -\delta_{\alpha, \beta} g_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\alpha}(z) + (1 - \delta_{\alpha, \beta}) g_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}(z) \quad (25)$$

невозмущенной функции Грина рассматриваемой дираковской системы [13], где z — некоторая комплексная величина. Наличие такой особенности у локальной плотности состояний может создать впечатление, что при энергиях, лежащих в окрестности точки Дирака, вклад в полную плотность состояний от подрешетки, не содержащей в себе дефект, существенно превышает вклад от подрешетки, содержащей его. Поэтому, чтобы убедиться в справедливости данного утверждения или же его опровергнуть, имеет смысл рассмотреть данный вопрос несколько подробнее.

Действительно, изменение полной плотности электронных состояний вследствие наличия в решетке единичной вакансии можно представить в виде суммы парциальных изменений отдельных локальных плотностей состояний:

$$\begin{aligned}
 \Delta\rho(E) & = -\frac{1}{\pi N} \text{Im} \text{Sp} \left(\hat{G}(E) - \hat{g}(E) \right) = \\
 & = \frac{1}{\pi N} \text{Im} \left(\frac{1}{g_0(E)} \sum_{\mathbf{n}\alpha} g_{\mathbf{n}\alpha, 0}(E) g_{0, \mathbf{n}\alpha}(E) \right), \quad (26)
 \end{aligned}$$

где N — число ячеек сотовой решетки. Сгруппируем вместе локальные плотности состояний на узлах, принадлежащих той же подрешетке, что и вакансия (s), и отдельно — на тех узлах, которые принадлежат подрешетке, не содержащей вакансию (p):

$$\Delta\rho(E) = \frac{1}{\pi N} \operatorname{Im} \left(\frac{1}{g_0(E)} \sum_{\mathbf{n}} g_{\mathbf{n}s,0}(E) g_{0,\mathbf{n}s}(E) \right) + \frac{1}{\pi N} \operatorname{Im} \left(\frac{1}{g_0(E)} \sum_{\mathbf{n}} g_{\mathbf{n}p,0}(E) g_{0,\mathbf{n}p}(E) \right) = \Delta\rho_s(E) + \Delta\rho_p(E). \quad (27)$$

Следует отметить, что суммирование во вкладе $\Delta\rho_s(E)$ проводится и по нулевому узлу, занятому вакансией. В результате вклад в полную плотность состояний от нулевого узла равен нулю.

Несколько расширим общность рассматриваемой задачи. В качестве исходной выберем произвольную систему с двумя подрешетками, чему заведомо удовлетворяет сотовая решетка. Будем, однако, по-прежнему считать, что интегралы перескока имеют конечное значение только между узлами, принадлежащими разным подрешеткам. Таким образом, гамильтониан такой системы без дефектов в импульсном представлении можно записать в следующем виде:

$$\hat{H}^{(0)}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & f(\mathbf{k}) \\ f^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix}. \quad (28)$$

Соответственно, для закона дисперсии нетрудно получить:

$$\varepsilon^2(\mathbf{k}) = f(\mathbf{k})f^*(\mathbf{k}). \quad (29)$$

Очевидно, что к таким системам относится и рассмотренная выше (см. (1)) сотовая решетка с взаимодействием между ближайшими соседями. Для нее невозмущенная функция Грина в импульсном представлении имеет стандартный вид

$$\hat{g}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \frac{E}{E^2 - \varepsilon^2(\mathbf{k})} & \frac{f(\mathbf{k})}{E^2 - \varepsilon^2(\mathbf{k})} \\ \frac{f^*(\mathbf{k})}{E^2 - \varepsilon^2(\mathbf{k})} & \frac{E}{E^2 - \varepsilon^2(\mathbf{k})} \end{pmatrix}, \quad (30)$$

причем сразу договоримся, что точка $E = 0$ рассматриваться не будет.

Преобразуем сумму, входящую в слагаемое $\Delta\rho_s(E)$:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{n}} g_{\mathbf{n}s,0}(E) g_{0,\mathbf{n}s}(E) &= \\ &= \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{E^2}{[E^2 - \varepsilon^2(\mathbf{k})][E^2 - \varepsilon^2(\mathbf{k}')] } e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{n}} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{E^2}{(E^2 - \varepsilon^2(\mathbf{k}))^2} = -\frac{E}{2} \frac{d}{dE} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{E^2 - \varepsilon^2(\mathbf{k})} = \\ &= -\frac{E}{2} \frac{d}{dE} \left(\frac{g_0(E)}{E} \right), \end{aligned} \quad (31)$$

с помощью которой можно переписать и само изменение полной плотности состояний, вносимое подрешеткой, содержащей в себе вакансию. Оно имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta\rho_s(E) &= -\frac{1}{\pi N} \operatorname{Im} \left[\frac{E}{2g_0(E)} \frac{d}{dE} \left(\frac{g_0(E)}{E} \right) \right] = \\ &= -\frac{1}{\pi N} \operatorname{Im} \left[\frac{1}{2g_0(E)} \frac{dg_0(E)}{dE} - \frac{1}{2E} \right] = \\ &= -\frac{1}{\pi N} \operatorname{Im} \left[\frac{1}{2g_0(E)} \frac{dg_0(E)}{dE} \right]. \end{aligned} \quad (32)$$

Подобным же образом преобразуем и сумму, входящую в слагаемое $\Delta\rho_p(E)$:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{n}} g_{\mathbf{n}p,0}(E) g_{0,\mathbf{n}p}(E) &= \\ &= \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{f(\mathbf{k})f^*(\mathbf{k}')}{[E^2 - \varepsilon^2(\mathbf{k})][E^2 - \varepsilon^2(\mathbf{k}')] } e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{n}} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon^2(\mathbf{k})}{(E^2 - \varepsilon^2(\mathbf{k}))^2} = -\frac{1}{2E} \frac{d}{dE} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon^2(\mathbf{k})}{E^2 - \varepsilon^2(\mathbf{k})} = \\ &= -\frac{1}{2E} \frac{d}{dE} \left(-1 + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{E^2}{E^2 - \varepsilon^2(\mathbf{k})} \right) = -\frac{1}{2E} \frac{d}{dE} (Eg_0(E)). \end{aligned} \quad (33)$$

Используя полученное выражение, представим изменение полной плотности состояний, вносимое подрешеткой, не содержащей в себе вакансию, в следующем виде:

$$\begin{aligned} \Delta\rho_p(E) &= -\frac{1}{\pi N} \operatorname{Im} \left[\frac{1}{2Eg_0(E)} \frac{d}{dE} (Eg_0(E)) \right] = \\ &= -\frac{1}{\pi N} \operatorname{Im} \left[\frac{1}{2E} + \frac{1}{2g_0(E)} \frac{dg_0(E)}{dE} \right] = \\ &= -\frac{1}{\pi N} \operatorname{Im} \left[\frac{1}{2g_0(E)} \frac{dg_0(E)}{dE} \right]. \end{aligned} \quad (34)$$

Из сравнения формул (32) и (34) прямо следует, что при всех энергиях, за исключением нулевой, обе подрешетки дают одинаковый вклад в полную плотность состояний при наличии в системе единичной вакансии. Если парциальные вклады от подрешеток просуммировать, то приходим к хорошо известному выражению (см. [15]) для изменения плотности состояний единичной примесью, в котором изменение плотности состояний определяется через функцию спектрального сдвига:

$$\begin{aligned} \Delta\rho(E) = \Delta\rho_s(E) + \Delta\rho_p(E) &= -\frac{1}{\pi N} \operatorname{Im} \left(\frac{1}{g_0(E)} \frac{dg_0(E)}{dE} \right) = \\ &= -\frac{1}{\pi N} \operatorname{Im} \left(\frac{d}{dE} \ln g_0(E) \right) = -\frac{1}{\pi N} \frac{d}{dE} \arg g_0(E). \end{aligned} \quad (35)$$

5. Обсуждение результатов

Выше с использованием метода сильной связи была рассмотрена электронная подсистема двумерного дираковского материала с сотовой структурой решетки. Наиболее известным представителем данного класса материалов является графен. Соответствующий гамильтониан был записан в приближении ближайших соседей, что является общепринятой практикой и действует в подавляющем большинстве теоретических работ, поскольку учет вторых и последующих соседей по сути не сказывается на конечных результатах. В рамках этой модели были сопоставлены между собой два способа описания вакансий: при помощи скалярного бесконечного потенциала на примесном узле и при помощи обнуления интегралов перескока между примесным узлом и его ближайшими соседями. Аналитически строго было показано, что оба подхода к описанию вакансии приводят к одинаковым результатам для T -матрицы рассеяния. Таким образом, обе эти часто используемые модели являются альтернативными и взаимозаменяемыми. Иначе говоря, результаты, полученные при использовании одной из них, должны полностью повторять результаты, следующие из другой. Очевидно, что обобщение приведенного доказательства на материалы с двусоставной (*bipartite*) решеткой не должно составлять особого труда.

Также было показано, что при наличии единичной вакансии обе подрешетки вносят одинаковый вклад в плотность электронных состояний при всех энергиях, кроме нулевой, или энергии дираковской точки. Вклады в плотность электронных состояний от различных структурных подрешеток при наличии дефекта в одной из них численно рассчитывались в работе [12], однако факт равенства вкладов от них для вакансии остался незамеченным.

Следует, наконец, отметить, что обычно вклад в плотность состояний от единичного дефекта (примесь, вакансия) вычисляется с целью получения результата для малой, но конечной концентрации примеси в предположении, что вклады от отдельных наличествующих в системе примесных центров аддитивны. Если же в дираковской системе имеется вакансия, то в окрестности точки Дирака всегда формируется область с полушириной, примерно пропорциональной корню из концентрации примесей, для которой предположение об аддитивности вкладов не является справедливым [3].

1. Z.H. Ni, L.A. Ponomarenko, R.R. Nair, R. Yang, S. Anissimova, I.V. Grigorieva, F. Schedin, Z.X. Shen, E.H. Hill, K.S. Novoselov, and A.K. Geim, *Nano Lett.* **10**, 3868 (2010).
2. C. Bena and S.A. Kivelson, *Phys. Rev. B* **72**, 125432 (2005).
3. Y.V. Skrypnyk and V.M. Loktev, *Phys. Rev. B* **73**, 241402(R) (2006).

4. L.A. Ponomarenko, A.K. Geim, A.A. Zhukov, R. Jalil, S.V. Morozov, K.S. Novoselov, I.V. Grigorieva, E.H. Hill, V.V. Cheianov, V.I. Falko, K. Watanabe, T. Taniguchi, and R.V. Gorbachev, *Nat. Phys.* **7**, 958 (2011).
5. M.H. Gass, U. Bangert, A.L. Bleloch, P. Wang, R.R. Nair, and A.K. Geim, *Nature Nanotechnol.* **3**, 676 (2008).
6. J.-H. Chen, W.G. Cullen, C. Jang, M.S. Fuhrer and E.D. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 236805 (2009).
7. S. Nakaharai, T. Iijima, S. Ogawa, S. Suzuki, S.-L. Li, K. Tsukagoshi, S. Sato, and N. Yokoyama, *ACS Nano* **7**, 5694 (2013).
8. A. Ferreira and E.R. Mucciolo, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 106601 (2015).
9. A. Feher, И.А. Господарев, В.И. Гришаев, К.В. Кравченко, Е.В. Манжелей, Е.С. Сыркин, *ФНТ* **35**, 862 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 679 (2009)].
10. A. Feher, E. Syrkin, S. Feodosyev, I. Gospodarev, and K. Kravchenko, *Quasi-Particle Spectra on Substrate and Embedded Graphene Monolayers, Physics and Applications of Graphene–Theory*, InTech (2011).
11. Ph. Lambin, H. Amara, F. Ducastelle, and L. Henrard, *Phys. Rev. B* **86**, 045448 (2012).
12. B.R.K. Nanda, M. Sherafati, Z.S. Popović, and S. Satpathy, *New J. Phys.* **14**, 083004 (2012).
13. F. Ducastelle, *Phys. Rev. B* **88**, 075413 (2013).
14. A.V. Pokropivny, Y. Ni, Y. Chalopin, Y.M. Solonin, and S. Volz, *Phys. Status Solidi B* **251**, 555 (2014).
15. I.M. Lifshitz, S.A. Gredeskul and L.A. Pastur, *Introduction to the Theory of Disordered Systems*, New York: Wiley (1988).

On equivalence of two vacancy models, applied to electron spectrum of materials with honeycomb lattice

Y.V. Skrypnyk and V.M. Loktev

On the basis of the tight-binding method, the Green's function for a material with the honeycomb crystal lattice structure containing a vacancy was studied. The well-known models that are relatively frequently used to describe a single vacancy were considered, and their equivalence was analytically demonstrated. It was also shown that contributions to the density of quasiparticle states from both sublattices of the honeycomb lattice are exactly the same, except the zero energy, no matter which of the sublattices contains a vacancy.

PACS: 73.22.Pr Electronic structure of graphene;
71.23.-k Electronic structure of disordered solids.

Keywords: graphene, vacancy, electronic structure, density of states.