

ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACS numbers: 68.43.Bc, 71.20.Tx, 71.27.+a, 71.28.+d, 71.30.+h, 72.10.Di, 73.22.Pr

Вплив адсорбованих атомів калію на енергетичний спектр графену

С. П. Репецький, І. Г. Вишивана, С. П. Кручинін*, В. Б. Молодкін**,
В. В. Лізунов**

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Інститут високих технологій,
вул. Володимирська, 64/13,
01033 Київ, Україна*

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

***Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

В роботі досліджено вплив адсорбованої домішки атомів Калію на електронний спектр графену. Електронні стани системи описано в рамках самоузгодженого багатозонного моделю сильного зв'язку. Показано, що при упорядкованому розташуванні атомів Калію, яке понижує енергію системи, в енергетичному спектрі графену може виникати щілина. Так, за концентрації Калію, коли на елементарну комірку приходиться два атоми Карбону і один атом Калію, який розташований на поверхні графену над атомом Карбону на віддалі у 0,286 нм, величина енергетичної щілини складає $\cong 0,25$ еВ. Така обставина реалізується, коли графен знахо-

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

*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Institute of High Technologies,
64/13 Volodymyrska Str., UA-01033 Kyiv, Ukraine*

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

***G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: S. P. Repetsky, I. G. Vyshyvana, S. P. Kruchinin, V. B. Molodkin, and V. V. Lizunov, Influence of the Adsorbed Atoms of Potassium on an Energy Spectrum of Graphene, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 8: 1017–1022 (2017) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.39.08.1017.

диться на калійовій підкладинці.

Ключові слова: Грінова функція, масовий оператор, вершинна частина масового оператора, електрон-електронна взаємодія, енергетична щілина.

The influence of adsorbed impurity of potassium atoms on the electronic spectrum of graphene is investigated. Electron states of the system are described within the framework of the self-consistent multiband tight-binding model. As shown, for the ordered arrangement of potassium atoms, which reduces energy of the system at issue, a gap can arise in the energy spectrum of graphene. As determined, at the potassium concentration such that the unit cell includes two carbon atoms and one potassium atom, the latter being placed on the graphene surface above a carbon atom at a height of 0.286 nm, the energy gap is equal to $\cong 0.25$ eV. Such a circumstance is realized, if graphene is placed on a potassium substrate.

Key words: Green function, mass operator, vertex part of mass operator, electron–electron interaction, energy gap.

В работе исследовано влияние адсорбированной примеси атомов калия на электронный спектр графена. Электронные состояния системы описаны в рамках самосогласованной многозонной модели сильной связи. Показано, что при упорядоченном расположении атомов калия, понижающем энергию системы, в энергетическом спектре графена может возникать щель. Так, при концентрации калия, когда на элементарную ячейку приходится два атома углерода и один атом калия, который расположен на поверхности графена над атомом углерода на расстоянии 0,286 нм, величина энергетической щели составляет $\cong 0,25$ эВ. Такое обстоятельство реализуется, когда графен находится на калиевой подложке.

Ключевые слова: функция Грина, массовый оператор, вершинная часть массового оператора, электрон-электронное взаимодействие, энергетическая щель.

(Отримано 15 липня 2017 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 приводити до зміни симетрії кристалічної ґратниці та появи додаткових енергетичних щілин, ширина яких залежить від типу домішок та їх концентрації. Дослідження показують, що домішки заміщення й адсорбовані атоми різним чином впливають на енергетичний спектр електронів графену [1–3]. В роботі [1] в рамках теорії функціоналу густини з використанням методи псевдопотенціалу досліджено електронну структуру ізольованого моношару, подвійного шару й тришарового графену та графену, вирощеного на ультратонких шарах гексагонального нітриду бору (h-BN). Показано, що для графену, вирощеного на моношарі h-BN, з'являється забороне-

на зона шириною у 57 меВ.

В роботі [2] аналогічною вказаній методою досліджено графен з домішкою Алюмінію, Силіцію, Фосфору та Сульфуру. Показано, що графен з 3% домішкою Фосфору має щілину шириною у 0,67 еВ.

В роботі [3] в рамках теорії функціоналу густини з використанням узагальненого градієнтного наближення для обмінно-кореляційного потенціалу досліджено електронну структуру графену. З використанням пакету програм Quantum ESPRESSO показано можливість відкриття щілини в енергетичному спектрі графену при внесенні домішок атомів Бору та Нітрогену (ширина щілини — 0,49 еВ), а також домішки атомів Бору і адсорбованих на поверхні атомів Літію (ширина щілини — 0,166 еВ).

В роботах [4, 5] в Ліфшицевому однозонному одноелектронному моделю встановлено, що для графену, який висаджено на калійовій підкладинці, в енергетичному спектрі електронів відкривається щілина шириною у 0,45 еВ. В роботах [4, 5] зроблено припущення, що виникнення даної щілини зумовлено зміною симетрії кристалу. Це припущення підтверджується результатами виконаної раніше роботи [6], в якій в Ліфшицевому однозонному моделю аналітично досліджено вплив атомового впорядкування на енергетичний спектр та електропровідність стопу. Встановлено [6], що при далекому впорядкуванні стопу в енергетичному спектрі електронів виникає щілина, ширина якої дорівнює різниці потенціалів розсіяння компонентів стопу. Також показано, що у випадку, коли рівень Фермі потрапляє в область зазначеної щілини, при далекому атомовому впорядкуванні в стопі виникає перехід метал-діелектрик. Однак з'ясування природи впливу домішок і підкладинки на виникнення енергетичної щілини до сих пір було відсутнє.

В даній роботі досліджено вплив адсорбованої домішки атомів Калію на електронний спектр графену. Електронні стани системи описано в рамках самоузгодженого багатозонного моделю сильного зв'язку. В зазначеному моделю здійснено вихід за рамки одноелектронного наближення, тобто враховано взаємодію електронів з йонними остовами та електрон-електронну взаємодію.

Залежність енергії електрона від хвильового вектора для графену розраховується з рівняння для полюсів Грінової функції електронної підсистеми [7, 8]:

$$\det \left\| \varepsilon \delta_{\gamma\gamma'} \delta_{ii'} - h_{i\gamma, i'\gamma'}(\mathbf{k}) - \Sigma_{i\gamma, i'\gamma'}(\mathbf{k}, \varepsilon) \right\| = 0. \quad (1)$$

У виразі (1) $h_{i\gamma, i'\gamma'}(\mathbf{k})$ — Фур'є-образ інтегралу перескоку, $\Sigma_{i\gamma, i'\gamma'}(\mathbf{k}, \varepsilon)$ — масовий оператор електрон-електронної взаємодії; тут i — номер вузла підгратниці в елементарній комірці, індекс γ стану електрона у невзаємодійному атомі визначається головним квантовим числом $\tilde{\varepsilon}$, орбітальним квантовим числом l , магнетним квантовим числом

m і квантовим числом σ проекції спіну електрона на вісь z .

Масовий оператор електрон-електронної взаємодії визначається із системи рівнянь:

$$G(\mathbf{k}, \varepsilon) = \left\| \varepsilon \delta_{\gamma\gamma'} \delta_{ii'} - h_{i\gamma, i'\gamma'}(\mathbf{k}) - \Sigma_{i\gamma, i'\gamma'}(\mathbf{k}, \varepsilon) \right\|^{-1}, \quad (2)$$

$$\Sigma_{i\gamma, i'\gamma'}(\mathbf{k}, \varepsilon) = \Sigma_{i\gamma, i'\gamma'}^{(1)}(\mathbf{k}, \varepsilon) + \Sigma_{i\gamma, i'\gamma'}^{(2)}(\mathbf{k}, \varepsilon), \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & \Sigma_{i\gamma, i'\gamma'}^{(1)}(\mathbf{k}, \varepsilon) = \\ & = \frac{-1}{4\pi i N} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon_1 \sum_{\mathbf{k}_1} f(\varepsilon_1) \Gamma_{i\gamma, i'\gamma'}^{(0) i_2 \gamma_2, i_1 \gamma_1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_1) [G_{i_1 \gamma_1, i_2 \gamma_2}(\mathbf{k}_1, \varepsilon_1) - G_{i_1 \gamma_1, i_2 \gamma_2}^*(-\mathbf{k}_1, \varepsilon_1)], \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Sigma_{i\gamma, i'\gamma'}^{(2)}(\mathbf{k}, \varepsilon) = & - \left(\frac{1}{2\pi i N} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} f(\varepsilon_1) f(\varepsilon_2) \Gamma_{i\gamma, i'\gamma'}^{(0) i_2 \gamma_2, i_1 \gamma_1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}, \mathbf{k}_1) \times \\ & \times \{ [G_{i_2 \gamma_2, i_5 \gamma_5}^*(-\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \varepsilon - \varepsilon_1 - \varepsilon_2) G_{i_1 \gamma_1, i_4 \gamma_4}(\mathbf{k}_1, \varepsilon_1) - \\ & - G_{i_2 \gamma_2, i_5 \gamma_5}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2, \varepsilon - \varepsilon_1 - \varepsilon_2) G_{i_1 \gamma_1, i_4 \gamma_4}^*(-\mathbf{k}_1, \varepsilon_1)] \times \\ & \times [G_{i_6 \gamma_6, i_3 \gamma_3}(\mathbf{k}_2, \varepsilon_2) - G_{i_6 \gamma_6, i_3 \gamma_3}^*(-\mathbf{k}_2, \varepsilon_2)] + [G_{i_2 \gamma_2, i_5 \gamma_5}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2, \varepsilon - \varepsilon_1 - \varepsilon_2) - \\ & - G_{i_2 \gamma_2, i_5 \gamma_5}^*(-\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \varepsilon - \varepsilon_1 - \varepsilon_2)] \times \\ & \times [G_{i_1 \gamma_1, i_4 \gamma_4}(\mathbf{k}_1, \varepsilon_1) G_{i_6 \gamma_6, i_3 \gamma_3}(\mathbf{k}_2, \varepsilon_2) - G_{i_1 \gamma_1, i_4 \gamma_4}^*(-\mathbf{k}_1, \varepsilon_1) G_{i_6 \gamma_6, i_3 \gamma_3}^*(-\mathbf{k}_2, \varepsilon_2)] \} \times \\ & \times \Gamma_{i_4 \gamma_4, i' \gamma'}^{i_5 \gamma_5, i_6 \gamma_6}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2, \varepsilon - \varepsilon_1 - \varepsilon_2; \mathbf{k}_2, \varepsilon_2; \mathbf{k}_1, \varepsilon_1). \end{aligned} \quad (5)$$

У виразі (5) $\Gamma_{i_1 \gamma_1, i' \gamma'}^{i_2 \gamma_2, i_3 \gamma_3}(\mathbf{k}_1, \varepsilon_1; \mathbf{k}_2, \varepsilon_2; \mathbf{k}_3, \varepsilon_3)$ — вершинна частина масового оператора електрон-електронної взаємодії, що дається виразом:

$$\begin{aligned} \Gamma_{i_1 \gamma_1, i' \gamma'}^{i_2 \gamma_2, i_3 \gamma_3}(\mathbf{k}_1, \varepsilon_1; \mathbf{k}_2, \varepsilon_2; \mathbf{k}_3, \varepsilon_3) = & \sum_{n_1, n_2, n_3} \Gamma_{n_1 i_1 \gamma_1, n i' \gamma'}^{n_2 i_2 \gamma_2, n_3 i_3 \gamma_3}(\varepsilon_1; \varepsilon_2; \varepsilon_3) \exp[-i \mathbf{k}_1(\mathbf{r}_{n_1, i_1} - \mathbf{r}_{ni}) - \\ & - i \mathbf{k}_2(\mathbf{r}_{n_2, i_2} - \mathbf{r}_{ni}) + i \mathbf{k}_3(\mathbf{r}_{n_3, i_3} - \mathbf{r}_{ni})], \end{aligned} \quad (6)$$

$$\mathbf{r}_{ni} = \mathbf{r}_n + \boldsymbol{\rho}_i, \quad (7)$$

$$\Gamma_{n_1 i_1 \gamma_1, n i' \gamma'}^{(0) n_2 i_2 \gamma_2, n_3 i_3 \gamma_3}(\varepsilon_1; \varepsilon_2; \varepsilon_3) = \tilde{v}_{n_3 i_3 \gamma_3, n i' \gamma'}^{(2) n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}, \quad (8)$$

$$\tilde{v}_{n_3 i_3 \gamma_3, n i' \gamma'}^{(2) n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2} = v_{n_3 i_3 \gamma_3, n i' \gamma'}^{(2) n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2} - v_{n i' \gamma', n_3 i_3 \gamma_3}^{(2) n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}. \quad (9)$$

Тут \mathbf{r}_n — радіус-вектор вузла n кристалічної ґратниці, $\boldsymbol{\rho}_i$ — радіус-вектор вузла підґратниці i , $v_{n_3 i_3 \gamma_3, n i' \gamma'}^{(2) n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}$ — матричний елемент Гамільтоніяна парної електрон-електронної взаємодії [8], а у виразах (4), (5) $f(\varepsilon)$ — функція Фермі та N — число вузлів кристалічної ґратниці. По індексу $i\gamma$, який зустрічається два рази у формулах (4), (5), припускається підсумовування. При цьому хвильовий вектор \mathbf{k} змінюється в межах Бріллюєнової зони упорядкованого кристалу.

Для розрахунку електронного спектру графену з адсорбованими

атомами Калію в якості базису було обрано хвильові функції $2s$ -, $2p$ -станів нейтральних невзаємодійних атомів Карбону. При розрахунку матричних елементів Гамільтоніяна враховувалися перші три координаційні сфери. Розрахунки енергетичного спектру графену виконано для температури $T = 0$ К. В розрахунках нехтується перенормуванням вершини масового оператора електрон-електронної взаємодії, тобто у виразі (5) покладається

$$\Gamma_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{n_2 i_2 \gamma_2, n_3 i_3 \gamma_3}(\varepsilon_1; \varepsilon_2; \varepsilon_3) = \tilde{v}_{n_3 i_3 \gamma_3, n_1 i_1 \gamma_1}^{(2) n_2 i_2 \gamma_2}. \quad (10)$$

На рисунку 1 зображено залежність енергії електрона ε в графені з адсорбованими атомами Калію від хвильового вектору \mathbf{k} . Вектор \mathbf{k} напрямлений від центра Бріллюєнової зони (точка Γ) до Діракової точки (точка K).

Розрахунки проведено для концентрації Калію, коли на елементарну комірку приходиться два атоми Карбону і один атом Калію, який розташований на поверхні графену над атомом С на віддалі у 0,286 нм (хоча таке розташування атомів К не відповідає найглибшому мінімуму енергії системи; див. [4, 5] і бібліографію там).

Як видно з рисунку 1, при такому упорядкованому розташуванні атомів Калію в енергетичному спектрі графену виникає щілина. Встановлено, що величина цієї енергетичної щілини складає $\cong 0,25$ еВ. Положення рівня Фермі в енергетичному спектрі залежить від концентрації Калію та при концентрації $\cong 30$ ат. % знаходиться в інтервалі енергій $-0,36$ Рід $\leq \varepsilon_F \leq -0,23$ Рід. Така ситуація

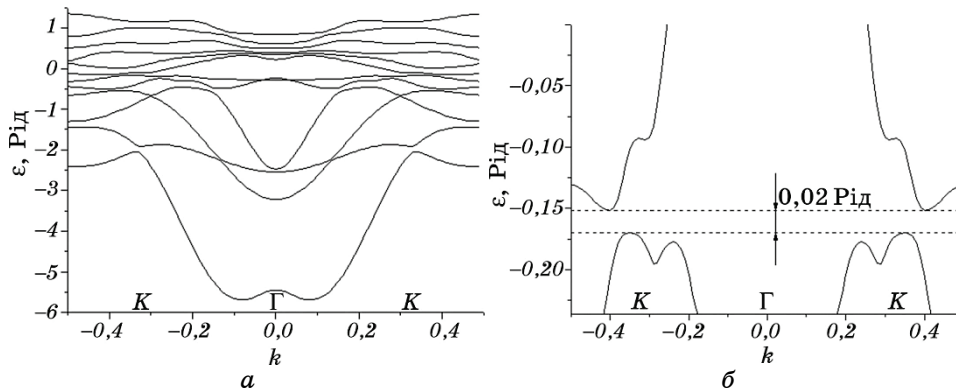


Рис. 1. Залежність енергії електрона ε в графені з домішкою Калію від хвильового вектора \mathbf{k} : зображено всю область дозволених значень енергії (а) та область енергій в околі рівня Фермі (б).

Fig. 1. Dependence of the electron energy ε in graphene with potassium impurity on the wave vector \mathbf{k} , total range of allowed energy values (a) and energy range near the Fermi level (b).

реалізується, коли графен знаходиться на калійовій підкладинці.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. C. Yelgel and G. P. Srivastava, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, Iss. 21: 8338 (2012).
2. P. A. Denis, *Chem. Phys. Lett.*, **492**, Iss. 4–6: 251 (2010).
3. X. Deng, Ya. Wu, J. Dai, D. Kang, and D. Zhang, *Phys. Lett. A*, **375**, Iss. 44: 3890 (2011).
4. Т. М. Radchenko, V. A. Tatarenko, I. Yu. Sagalyanov, and Yu. I. Prylutsky, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **13**, No. 2: 201 (2015) (in Ukrainian).
5. Т. М. Radchenko, V. A. Tatarenko, I. Yu. Sagalianov, Yu. I. Prylutsky, P. Szroeder, and S. Biniak, *Carbon*, **101**: 37 (2016).
6. V. F. Los' and S. P. Repetsky, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, No. 9: 1707 (1994).
7. S. P. Repetsky, O. V. Tretyak, I. G. Vyshivanaya, and D. K. Cheshkovskiy, *J. Modern Physics*, **5**, No. 17: 1896 (2014).
8. S. P. Kruchinin, S. P. Repetsky, and I. G. Vyshyvana, *NATO Science for Peace and Security. Series A: Chemistry and Biology. Nanomaterials for Security*. (Eds. J. Bonca and S. Kruchinin) (Dordrecht: Springer Science and Business Media: 2016), p. 67.