

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 71.15.Ap, 71.20.Tx, 71.27.+a, 72.10.-d, 72.80.Vp, 73.22.Pr, 81.05.ue

Електропровідність графену з домішкою азоту

С. П. Репецький, О. В. Третьак*, І. Г. Вишивана*, В. А. Скотников,
А. А. Яценюк

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

**Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Інститут високих технологій,
просп. Академіка Глушкова, 4,
02033 Київ, Україна*

На основі моделі сильного зв'язку досліджено електронну структуру графену з домішкою атомів азоту. Як базис обрано хвильові функції $2s$ -, $2p$ -станів нейтральних невзаємодійних атомів вуглецю. При розрахунках матричних елементів Гамільтоніана враховано перші три координаційні сфери. Показано, що гібридизація зон призводить до розщеплення енергетичного спектру електронів в області енергії Фермі. Встановлено, що зі збільшенням концентрації азоту електропровідність графену зменшується. Оскільки зі збільшенням концентрації азоту густина електронних станів на рівні Фермі збільшується, то зменшення електропровідності пояснюється більш різким зменшенням часу релаксації електронних станів.

На основе модели сильной связи исследована электронная структура графена с примесью азота. В качестве базиса выбраны волновые функции $2s$ -, $2p$ -состояний нейтральных невзаимодействующих атомов углерода. При расчёте матричных элементов гамильтониана учитывались первые три координационные сферы. Показано, что гибридизация зон приводит к расщеплению энергетического спектра электронов в области энергии Ферми. Установлено, что с увеличением концентрации азота электропроводность графена уменьшается. Поскольку с увеличением концентрации азота плотность электронных состояний на уровне Ферми растёт, то уменьшение электропроводности обусловлено более резким уменьшением времени релаксации электронных состояний.

Based on the tight-binding model, the electronic structure of graphene doped

with N atoms is investigated. Wave function of 2s-, 2p-states of non-interacting neutral C atoms are chosen. Within the calculation of the Hamiltonian matrix elements, the first three co-ordination spheres are taken into account. As found, the zones' hybridization leads to a splitting of the energy spectrum of electrons in the Fermi energy region. With increasing of nitrogen-atoms' concentration, the conductivity of graphene decreases. As the nitrogen atoms concentration increases, the electron density of states at the Fermi level increases; so, decreasing of conductivity is caused by much greater decrease of relaxation time of electron states.

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

(Отримано 15 травня 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 до 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 даній 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 Гамільтоніяна враховувалися перші три координаційних сфери.

Використовуючи запропонований в роботах [3–8] 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 певним параметром, для густини електронних станів одержуємо:

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

$$g_{0i\gamma\sigma}^{\lambda}(\epsilon) = -\pi^{-1} \text{Im} \left\{ \tilde{G} + \tilde{G} t_{0i}^{\lambda} \tilde{G} + \sum_{(nj) \neq (0i), \lambda'} P_{nj\ 0i}^{\lambda'/\lambda} \times \right. \\ \left. \times \tilde{G} \left[t_{nj}^{\lambda'} + T^{(2)\ \lambda 0i, \lambda' nj} + T^{(2)\ \lambda' nj, \lambda 0i} \right] \tilde{G} \right\}^{0i\gamma\sigma, 0i\gamma\sigma},$$

де i — номер підґратниці, v — число підґратниць, γ — номер енергетичної зони, σ — квантове число проекції спіну електрона на вісь z .

У виразі (1)

$$T^{(2) n_1 i_1, n_2 i_2} = [I - t^{n_1 i_1} \tilde{G} t^{n_2 i_2} \tilde{G}]^{-1} t^{n_1 i_1} \tilde{G} t^{n_2 i_2} [I + \tilde{G} t^{n_1 i_1}],$$

$t^{n_1 i_1}$ — оператор розсіяння на одному вузлі, що визначається виразом:

$$t^{n_1 i_1} = [I - (\Sigma^{n_1 i_1} - \sigma^{n_1 i_1}) \tilde{G}]^{-1} (\Sigma^{n_1 i_1} - \sigma^{n_1 i_1}). \quad (2)$$

У формулі (1) P_{0i}^λ — імовірність заповнення вузла (0i) атомом сорту λ , $P_{nj0i}^{\lambda'/\lambda}$ — умовна імовірність знайти у вузлі (nj) атом сорту λ' за умови, що у вузлі (0i) розташований атом сорту λ .

У виразах (1), (2) $\tilde{G} = \tilde{G}_r$ — загаяна Грінова функція ефективного середовища, що описується когерентним потенціалом $\sigma^{n_1 i_1}$.

З використанням формули Кубо в роботах [4–6] одержано вираз для електропровідності системи електронів і фононів неупорядкованого кристала. Нехтуючи внесками процесів розсіяння на кластерах з трьох і більше вузлів, для статичної електропровідності одержано вираз [6, 7]:

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} = & \frac{e^2 \hbar}{4\pi V_1} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon_1 \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_1} \sum_{s, s'=+, -} (2\delta_{ss'} - 1) \sum_{\sigma', i} \{ v_\beta \tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_\alpha, \varepsilon_1^{s'}) + \right. \\ & + \sum_{\lambda, m_{\lambda i}} P_{0i}^{\lambda m_{\lambda i}} \tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_\beta, \varepsilon_1^s) t_{0i}^{\lambda m_{\lambda i}}(\varepsilon_1^s) \tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_\alpha, \varepsilon_1^{s'}) t_{0i}^{\lambda m_{\lambda i}}(\varepsilon_1^{s'}) + \sum_{\lambda, m_{\lambda i}} P_{0i}^{\lambda m_{\lambda i}} \times \\ & \times \sum_{lj \neq 0i, \lambda', m_{\lambda' j}} P_{lj0i}^{\lambda' m_{\lambda' j} / \lambda m_{\lambda i}} \left[\tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_\beta, \varepsilon_1^s) v_\alpha \tilde{G}(\varepsilon_1^{s'}) T^{(2) \lambda m_{\lambda i} 0i, \lambda' m_{\lambda' j} lj}(\varepsilon_1^{s'}) + \right. \\ & + \tilde{K}(\varepsilon_1^{s'}, v_\beta, \varepsilon_1^{s'}) v_\alpha \tilde{G}(\varepsilon_1^{s'}) T^{(2) \lambda' m_{\lambda' j} lj, \lambda m_{\lambda i} 0i}(\varepsilon_1^{s'}) + \\ & + \tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_\alpha, \varepsilon_1^{s'}) v_\beta \tilde{G}(\varepsilon_1^s) T^{(2) \lambda m_{\lambda i} 0i, \lambda' m_{\lambda' j} lj}(\varepsilon_1^s) + \\ & + \tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_\alpha, \varepsilon_1^{s'}) v_\beta \tilde{G}(\varepsilon_1^{s'}) T^{(2) \lambda' m_{\lambda' j} lj, \lambda m_{\lambda i} 0i}(\varepsilon_1^s) + \\ & + \tilde{K}(\varepsilon_1^{s'}, v_\beta, \varepsilon_1^{s'}) \left[(t_{lj}^{\lambda' m_{\lambda' j}}(\varepsilon_1^s) \tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_\alpha, \varepsilon_1^{s'}) t_{0i}^{\lambda m_{\lambda i}}(\varepsilon_1^{s'}) + \right. \\ & + t_{lj}^{\lambda' m_{\lambda' j}}(\varepsilon_1^s) \tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_\alpha, \varepsilon_1^{s'}) T^{(2) \lambda m_{\lambda i} 0i, \lambda' m_{\lambda' j} lj}(\varepsilon_1^s) + \\ & + T^{(2) \lambda' m_{\lambda' j} lj, \lambda m_{\lambda i} 0i}(\varepsilon_1^s) \tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_\alpha, \varepsilon_1^{s'}) t_{0i}^{\lambda m_{\lambda i}}(\varepsilon_1^{s'}) + \\ & + T^{(2) \lambda' m_{\lambda' j} lj, \lambda m_{\lambda i} 0i}(\varepsilon_1^s) \tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_\alpha, \varepsilon_1^{s'}) T^{(2) \lambda m_{\lambda i} 0i, \lambda' m_{\lambda' j} lj}(\varepsilon_1^{s'}) + \\ & \left. \left. \left. + T^{(2) \lambda' m_{\lambda' j} lj, \lambda m_{\lambda i} 0i}(\varepsilon_1^s) \tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_\alpha, \varepsilon_1^{s'}) T^{(2) \lambda' m_{\lambda' j} lj, \lambda m_{\lambda i} 0i}(\varepsilon_1^{s'}) \right] \right] \right\}^{0i\gamma\sigma, 0i\gamma\sigma} + \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 f(\varepsilon_1) f(\varepsilon_2) \langle \Delta G_{\alpha\beta}^{\Pi}(\varepsilon_1, \varepsilon_2) \rangle \Bigg\}, \end{aligned} \quad (3)$$

де $\tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_\alpha, \varepsilon_1^s) = \tilde{G}(\varepsilon_1^s) v_\alpha \tilde{G}(\varepsilon_1^s)$, $\tilde{G}(\varepsilon_1^+) = \tilde{G}_r(\varepsilon_1)$, $\tilde{G}(\varepsilon_1^-) = \tilde{G}_a(\varepsilon_1) = (\tilde{G}_r(\varepsilon_1))^*$, V_1 — об'єм примітивної комірки, e — заряд електрона, \hbar — Планкова стала.

У формулі (3) $\Delta G_{\alpha\beta}^{\Pi}(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ — складова двочастинкової Грінової функції, що виражається через вершинну функцію масового оператора електрон-електронної взаємодії. Як показують числові розрахунки, внесок останнього члена у виразі (3) не перевищує декількох відсотків, тому в наших розрахунках цим внеском нехтували.

Оператор α -проекції швидкості електрона v_α у формулі (3) дорівнює:

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

де $h_{i\gamma, i'\gamma'}$ — зображення Фур'є матричного елемента Гамільтоніяна електрона в чистому кристалі.

На рисунку 1 наведено енергетичну залежність густини електронних станів $g(\varepsilon)$ (1) графену з домішкою атомів азоту. Вертикальною лінією зображено положення рівня Фермі. Представлена частина енергетичного спектра, що близька до положення рівня Фермі.

Як видно з рисунка 1 і результатів роботи [9], в якій наведено залежність енергії електрона в чистому графені від хвильового вектора, гібридизація зон призводить до появи енергетичної щілини в енергетичній зоні, що утворена (*rrp*)-зв'язком [10]. Рівень Фермі знаходиться посередині щілини і його значення відповідає положенню Діракової точки. Ширина щілини дорівнює $0,08 \text{ Рід} \cong 1 \text{ еВ}$.

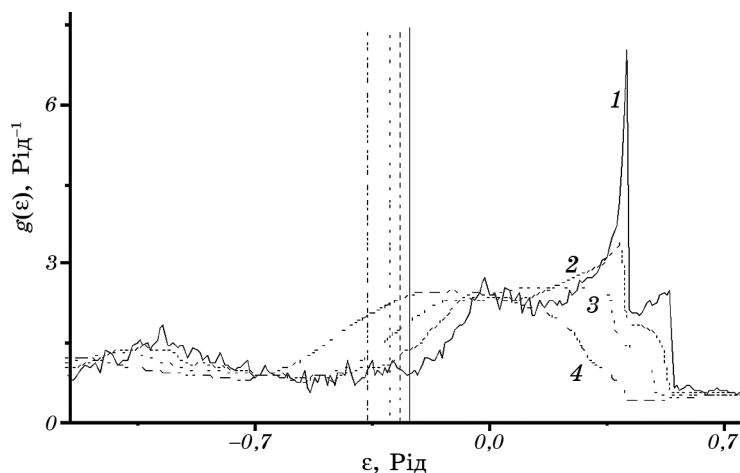


Рис. 1. Енергетична залежність густини електронних станів $g(\varepsilon)$ графену з домішкою азоту: 1 — 1 ат.%, 2 — 5 ат.%, 3 — 10 ат.%, 4 — 20 ат.%.

Положенню рівня Фермі відповідає $\varepsilon_F = -0,23 \text{ Рід} \cong -3,13 \text{ еВ}$. Завдяки перекриванню зон зазначена щілина виявляється як квазищілина в енергетичному спектрі електронів. Густина електронних станів в області даної квазищілини значно менша густини станів в іншій області спектра (рис. 1). Положення рівня Фермі в енергетичному спектрі залежить від концентрації азоту і знаходиться в інтервалі енергій $-0,36 \text{ Рід} \leq \varepsilon_F \leq -0,23 \text{ Рід}$. 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 [11].

На рисунку 2 наведено залежності компонент тензора статичної електропровідності графену $\sigma_{\alpha\beta}$ від концентрації домішки азоту, яких розраховано за формулою (3) для температури $T = 0 \text{ К}$. Вісь x спрямована в напрямку найближчого сусіднього атома.

Для порівняння наведемо експериментальне значення електропровідності графіту, що для температури 300 К дорівнює [12] $\sigma = 9,82 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Як видно з рисунка 2, зі збільшенням концентрації азоту електропровідність графену зменшується. Для з'ясування природи концентраційної залежності електропровідності наведемо граничний вираз для електропровідності у випадку слабкого розсіяння, що впливає з загальної формули (3) [7]:

$$\sigma_{\alpha\alpha} = \frac{e^2 \hbar}{3\Omega_1} \frac{g(\varepsilon_F) v^2(\varepsilon_F)}{|\Sigma''(\varepsilon_F)|},$$

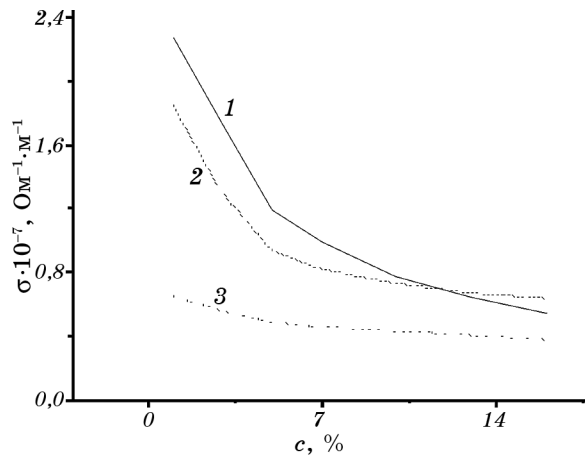


Рис. 2. Залежність компонент тензора статичної електропровідності графену σ від концентрації домішки азоту c : 1 — σ_{xx} , 2 — σ_{yy} , 3 — σ_{xy} .

де $\Sigma''(\epsilon_F) = \text{Im} \Sigma_e(\epsilon_F)$, $v(\epsilon_F)$ — швидкість електрона з енергією, що дорівнює енергії Фермі, Ω_1 — об'єм, що припадає на один атом. Час релаксації електронних станів $\tau(\epsilon_F)$ визначається співвідношенням:

$$|\Sigma''(\epsilon_F)| \tau(\epsilon_F) = \hbar.$$

На рисунку 3 наведено залежність густини електронних станів на рівні Фермі графену від концентрації домішки азоту.

На рисунку 4 зображено залежність уявної частини масового

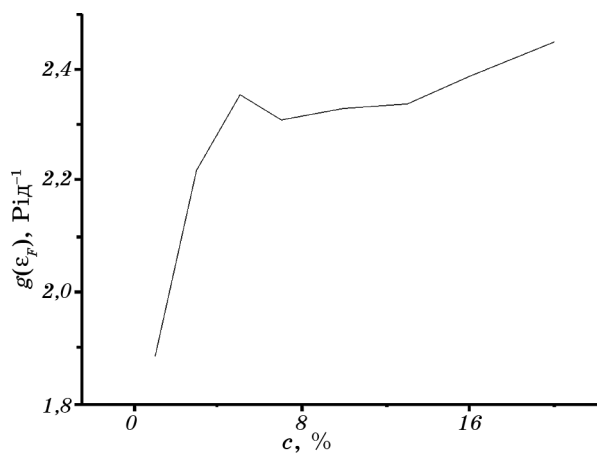


Рис. 3. Залежність густини електронних станів $g(\epsilon_F)$ на рівні Фермі від концентрації домішки азоту в графені.

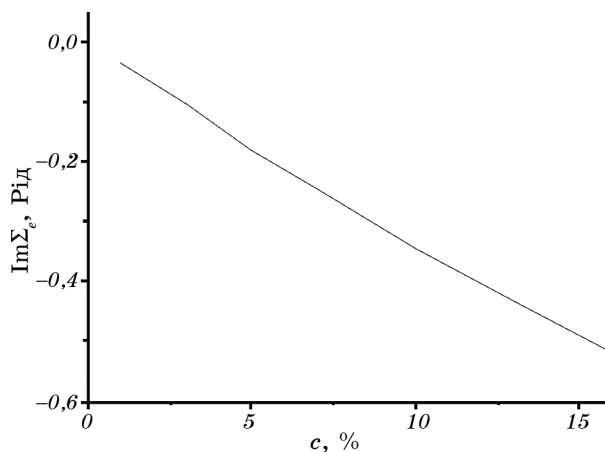


Рис. 4. Залежність уявної частини масового оператора Грінової функції електронної підсистеми $\text{Im} \Sigma_e(\epsilon_F)$ графену від концентрації домішки азоту.

оператора Грінової функції електронної підсистеми графену від концентрації домішки азоту.

Оскільки зі збільшенням концентрації азоту густина електронних станів на рівні Фермі збільшується (рис. 3), то зменшення електропровідності (рис. 2) пояснюється більш різким зменшенням часу релаксації електронних станів (рис. 4).

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. С. П. Репецкий, Т. Д. Шатний, *Теоретическая и математическая физика*, **131**: 456 (2002).
4. С. П. Репецкий, И. Г. Вышиваная, *Металлофиз. новейшие технол.*, **26**, № 7: 887 (2004).
5. S. P. Repetskii and I. G. Vyshivanaya, *The Phys. Met. Metallogr.*, **99**, No. 6: 558 (2005).
6. С. П. Репецкий, И. Г. Вышиваная, *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 5: 587 (2007).
7. С. П. Репецкий, И. Г. Вышиваная, В. В. Шастун, А. Ф. Мельник, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 4: 425 (2011).
8. S. P. Repetskii, I. G. Vyshivanaya, and D. K. Cheshkovskii, *The Phys. Met. Metallogr.*, **113**: 213 (2012).
9. С. П. Репецкий, В. А. Скотников, В. В. Шастун, Д. К. Чешківський, А. А. Яценюк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **36**, № 4: 547 (2014).
10. J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.*, **94**, No. 6: 1498 (1954).
11. 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).
12. А. Р. Убеллоде, Ф. А. Льюис, *Графит и его кристаллические соединения* (Москва: Мир: 1965).

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. Repetskii and T. D. Shatniy, *Teoreticheskaya i Matematicheskaya Fizika*, **131**: 456 (2002) (in Russian).
4. S. P. Repetskiy and I. G. Vyshyvana, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **26**, No. 7: 887 (2004) (in Russian).
5. S. P. Repetskii and I. G. Vyshivanaya, *The Phys. Met. Metallogr.*, **99**, No. 6: 558 (2005).
6. S. P. Repetskiy and I. G. Vyshivanaya, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **29**, No. 5: 587 (2007) (in Russian).
7. S. P. Repets'kyu, I. G. Vyshyvana, V. V. Shastun, and A. F. Mel'nyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 4: 425 (2011) (in Russian).
8. S. P. Repetskii, I. G. Vyshivanaya, and D. K. Cheshkovskii, *The Phys. Met. Metallogr.*, **113**: 213 (2012).

9. S. P. Repetskyi, V. A. Skotnykov, V. V. Shastun, D. K. Cheshkivskyi, and A. A. Yatsenyuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 4: 547 (2014) (in Ukrainian).
10. J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.*, **94**, No. 6: 1498 (1954).
11. 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).
12. A. R. Ubbelohde and F. A. Lewis, *Grafit i Ego Kristallicheskie Soedineniya (Graphite and Its Crystal Compounds)* (Moscow: Mir: 1965) (Russian translation).