

18,12

## ***Ab initio* расчеты электронных свойств и явления переноса в графеновых материалах**

© М.М. Асадов<sup>1</sup>, С.Н. Мустафаева<sup>2</sup>, С.С. Гусейнова<sup>2</sup>, В.Ф. Лукичев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Институт физики НАНА, Баку, Азербайджан

<sup>3</sup> Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Москва, Россия

E-mail: mirasadov@gmail.com

Поступила в Редакцию 7 июня 2020 г.

В окончательной редакции 19 июня 2020 г.

Принята к публикации 20 июня 2020 г.

На основе теории функционала плотности (DFT) исследованы электронные свойства и энергетическая структура монослоев графеновых суперячеек, состоящих из 18 и 54 атомов углерода с легированными атомами Ge и Si. В рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) изучены свойства графеновых суперячеек. В Ge-легированных графеновых суперячейках с вакансиями атомов углерода выявлено антиферромагнитное спиновое упорядочение и оценены формируемые локальные магнитные моменты в атомах углерода. Аппроксимированы плотность состояний (DOS) и зонная структура суперячеек. Показано, что легирование графена Ge по сравнению с Si-легированием заметно открывает энергетическую щель в графене. Изучены физические закономерности переноса заряда с учетом температурной зависимости электропроводности гидрогенизированного графена (ГГГ). Показано, что при температурах 4–125 К проводимость ГГГ соответствует прыжковому механизму переноса заряда с переменной длиной прыжка. Определена плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, расстояние прыжков, энергетический разброс ловушечных состояний вблизи уровня Ферми. Оценена концентрация локализованных состояний в запрещенной зоне ГГГ.

**Ключевые слова:** *ab initio* расчет, теория функционала плотности, суперячейки графена, Ge- и Si-легированные графены, зонная структура, плотность электронных состояний, магнитный момент, модифицированный графен, перенос заряда.

DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50078.122

### **1. Введение**

Преобразование структуры, в частности, микроструктуры в состояние наноструктуры может привести к заметным изменениям физических свойств 2D-материалов для нанoeлектроники. Увеличение отношения площади поверхности к объему и перенос частиц в область с квантовыми эффектами являются важными факторами изменения физических характеристик 2D-материалов [1–3], в частности графена [4]. К таким характеристикам относятся электронная проводимость, термическая стабильность, структурная гибкость и большая удельная площадь поверхности.

Структурные особенности монослойного графена позволяют носителям заряда свободно перемещаться в плоскостях, что важно для миниатюризации современных устройств. Исследования указывают на возможность изменения энергетической щели и концентрации носителей заряда в графене и наблюдать квантовый эффект Холла при комнатной температуре [5,6]. Для изменения свойств графена применяются как химические, так и физические методики модифицирования структуры, например, внедрение легирующих примесей [7–12]. Как легирующие примеси, 2*p*-элементы относительно легко

внедряются в графеновый лист, поскольку они имеют размер, близкий размеру атомов углерода. Синтез и изучение свойств графена, легированного 3*p*-элементами, оказались сложными.

Благодаря двумерности кристаллической структуры, свойства графена можно варьировать введением различных веществ, т.е. присутствие примесей и дефектов оказывает влияние на характеристики материала. Примеси 4*p*-элементов, в частности, германий и кремний могут придать графену полупроводниковые свойства. Свойствам графена, содержащего германий, в литературе [13–16] уделено еще меньше внимания, чем графена, включающего 2*p*- и 3*p*-элементы периодической системы. С учетом указанного ниже на примере легирующего компонента германия Ge рассмотрим результаты работ, посвященных изучению влияния Ge на свойства и структуру графена.

В работе [13] приведены результаты влияния легирования атомами лития, кремния и германия на дефектную структуру графена. Методом теории функционала плотности показано, что при адсорбции лития на поверхность графена с дивакансиями энергетическая щель графена увеличивается. Ширина запрещенной зоны материала остается неизменной с добавлением герма-

ния и уменьшается с добавлением кремния. Разница между минимальными и максимальными значениями запрещенной зоны графена незначительна. Добавление кремния и германия приводит к увеличению скорости адсорбции лития на графен, что позволяет повысить зарядно-разрядную емкость графена. Таким образом, легированный графен обладает высокой способностью заряда-разряда.

Используя метод функционала плотности в работе [14] изучена адсорбция Si и Ge на графене. Указано, что атомы Si и Ge связываются с атомами углерода в графене со значительной энергией связи. За счет адсорбции Si и Ge полиметаллический графен становится металлизированным и приобретает магнитный момент. За этот эффект ответственна комбинация адатомных орбиталей с орбиталями  $sp^2$ -состояний графена.

В работе [15] сообщается, что германий–графеновый наноккомпозит обладает высокой кулоновской эффективностью — 80.4% в первом цикле и сохранением емкости — 84.9% после 400 полных циклов — как анод ионно-литиевых батарей. Такой наноккомпозит можно формировать путем термического испарения германия при низком давлении. При этом кристаллические частицы германия равномерно осаждаются на поверхности графена с гибкой структурой или внедряются в графеновые вакансии.

В работе [16] применением сканирующего электронного микроскопа изучена структура монослойного графена, содержащего имплантированные ионы германия ( $^{74}\text{Ge}^+$ ). Показано, что отдельные ионы  $^{74}\text{Ge}^+$  химически связываются с тремя ближайшими соседними атомами углерода графена. Возможно также размещение  $^{74}\text{Ge}^+$  в дивакансиях структуры графена. Такое взаимодействие позволяет проводить имплантацию  $^{74}\text{Ge}^+$  ниже пороговой энергии смещения атомов углерода в решетке графена. Включение  $^{74}\text{Ge}^+$  в решетку графена позволяет изменить электронные, механические и химические свойства графена.

Из анализа вышеуказанных работ следует, что такие важные вопросы, как управление физико-химическими свойствами графена, его функционализация, модифицирование электронного состояния валентной зоны графена, обладающего нулевой запрещенной зоной, влияние Si- и Ge-допирования на электронную дисперсию вблизи уровня Ферми и перенос носителей заряда в графене до сих пор недостаточно изучены.

Одной из изученных форм модифицирования графена является ковалентная функционализация, результатом которой может быть изменение электрических свойств графена [17]. Удаление  $\pi$ -электрона из атома углерода уменьшает плотность носителей и может привести к возникновению запрещенной зоны. Функционализирующая молекула может также создавать энергетические уровни в зонной структуре ковалентно функционализированного графена, делая его полупроводником  $n$ - или  $p$ -типа. Дефицит носителей и искажение плоской

решетки вызывает уменьшение подвижности носителей заряда в графене. В графене подвижность носителей заряда при комнатной температуре составляет  $10^4 - 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ . По сравнению с таким графеном с эффективной запрещенной зоной  $\Delta E_{e,g} = 0.2 \text{ eV}$ , восстановленный оксид графена характеризуется меньшей подвижностью носителей ( $0.05 - 200 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ),  $p$ -типом проводимости и  $\Delta E_{e,g} = 2.0 \text{ eV}$ .

Функционализация графена приводит к формированию доменов. В некоторых функционализированных графенах, например оксиде графена, сосуществуют два домена, содержащих области  $sp^2$  и  $sp^3$  с узкой и широкой запрещенной зоной, соответственно [18]. Область графена  $sp^2$  обладает высокой проводимостью, а  $sp^3$  — изоляционными или полупроводниковыми свойствами. Поскольку размеры этих доменов, их формы и потенциальные барьеры различны, перенос носителей заряда из одной  $sp^2$ -области в другую осуществляется за счет прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

Переход от полуметаллического высокопроводящего состояния в изолятор наблюдался также при гидрогенизации графена [19]. Электронная микроскопия показала, что полученный гидрогенизированный графен (ГГГ) кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии и имеет меньший по сравнению с графеном период решетки. Авторы [19] приводят также экспериментально полученную температурную зависимость удельного сопротивления ГГГ в координатах  $\lg \rho$  от  $T^{-1/3}$ . При этом они лишь ограничиваются голословным утверждением того, что в ГГГ имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. Никаких количественных оценок физических параметров изученных объектов не проведено. Однако, установление физических закономерностей температурных зависимостей электропроводности и оценка параметров локализованных состояний с применением моделей проводимости и экспериментальных методов являются актуальными.

Вышеуказанные позволяют сделать вывод о том, что исследование влияния Ge- и Si-легирования на модифицирование электронных свойств графена путем открытия и/или расширения ширины запрещенной зоны графена, является актуальной задачей.

В настоящей работе с использованием метода теории функционала плотности (DFT) из первых принципов в рамках метода обобщенного градиентного приближения (GGA), нами проведено исследование влияния Ge- и Si-легирования на электронные и физические свойства 18 и 54-х атомных суперячеек монослоев графена. Поставлена также цель проанализировать температурную зависимость сопротивления в гидрогенизированном графене.

## 2. Модель и метод расчета

Расчеты были выполнены с использованием программы Atomistix Tool Kit (ATK) [20], в котором реализовано

вана теория функционала спин-поляризованной плотности (ТФП) [21–24], методом проектно-волновых функций (PAW) и обменно-корреляционного функционала Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [25].

Расчеты выполнены для 18 и 54 атомных суперячеек графена. Метод ТФП использовали с обобщенным градиентным приближением (GGA) [26]. В дополнение к обменно-корреляционному функционалу (PBE) в расчетах использовали поляризованные базисы Double Zeta. Кинетическая энергия отсечки составляла 150 Ry. В расчетах первичная ячейка графена была расслаблена и оптимизирована с допуском силы и напряжения 0.01 eV/Å и 0.01 eV/Å<sup>3</sup> соответственно.

Квантово-химический анализ электронной заселенности атомных орбиталей проводили по способу Малликена [27,28]. Оценили вклады различных атомных орбиталей (АО) в молекулярную орбиталь (МО) в графене. Электронную заселенность АО определяли в виде суммы электронов по всем занятым молекулярным орбиталам. Для этого учитывали диагональные элементы составленной матрицы плотности и вклады „заселенности перекрывания“. Заселенность перекрывания МО между рассматриваемой парой атомов (например, А (углерод) и В (германий или кремний)) характеризует произведения недиагональных элементов матрицы плотности на соответствующие интегралы перекрывания. Заряд на атоме по Малликену вычисляли по формуле

$$q_A = Z_A - \sum_a^{(A)} \left[ P_{aa} + \sum_{B \neq A} \sum_b^{(B)} P_{ab} S_{ab} \right], \quad (1)$$

где  $Z_A$  — число валентных электронов,  $P_{aa}$  — элемент матрицы плотности,  $P_{ab} S_{ab}$  — заселенность перекрывания молекулярной орбитали.

Допирование графена проводилось путем модифицирования электронной структуры суперячеек графена с учетом псевдопотенциалов Ge и Si в структуре монослоя. Моделирование структуры осуществляли оптимизацией псевдопотенциалов Ge и Si с помощью программы АТК. Атомы допанта помещались в одиночную вакансию в монослое, что приводило к возникновению запрещенной зоны в монослое графена. С энергетической точки зрения, по-видимому, дивакансия в графене является более стабильной, чем одиночная вакансия. Задача изучения моно- и полислоя графена с комплексом дефектов (вакансий) требует отдельного рассмотрения.

### 3. Результаты и обсуждение

Проблемы, связанные с ближним и дальним корреляционными эффектами, могут быть преодолены с помощью теории функционала плотности (DFT). DFT является одноэлектронным приближением и формально эквивалентна уравнению Хартри–Фока. В общем виде

DFT описывается следующим уравнением

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}[(\mathbf{r})](\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \lambda_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где  $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$  — кинетическая энергия электрона,  $V(r)$  — внешний электростатический потенциал ядер (эффективный одночастичный потенциал),  $\int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$  — кулоновский оператор, описывающий среднее кулоновское поле, генерируемое электронами,  $V_{XC}[(r)]$  — оператор обменной корреляции (xc-функционал), который является функционалом от общей плотности электронов  $\rho(r)$ ,  $\varphi_i(r)$  — молекулярные орбитали, по которым формируется электронная плотность исходной многочастичной системы.

Значения  $\lambda_i$  оператора KS (Kohn–Sham) [21] представляют собой одноэлектронные орбитальные энергии, а его собственные векторы  $\varphi_i(r)$  характеризуют одноэлектронные волновые функции. Орбитали  $\lambda_i$  и  $\varphi_i(r)$  при теоретической обработке позволяют связать энергию и волновую функцию с каждым электроном. Одночастичный xc-функционал позволяет описать энергию основного состояния полного уравнения Шредингера для многих тел.

**Электронные свойства.** Методом DFT зафиксировано изменение ширины энергетической щели графена в зависимости от типа и концентрации дефектов или легирующего элемента Si и/или Ge. В качестве примера на рис. 1 и 2 приведены зонная структура графена из 18 атомов углерода и зонная структура Si-легированного графена из 18 атомов углерода соответственно.

При замещении одного атома углерода графена атомом Si ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) открывается до 0.133 eV. В [29] приводится отличающееся значение  $E_g = 0.02$  eV для Si-легированного монослоя графена, которое найдено другим способом, а точнее аппроксимацией локальной плотности (LDA).

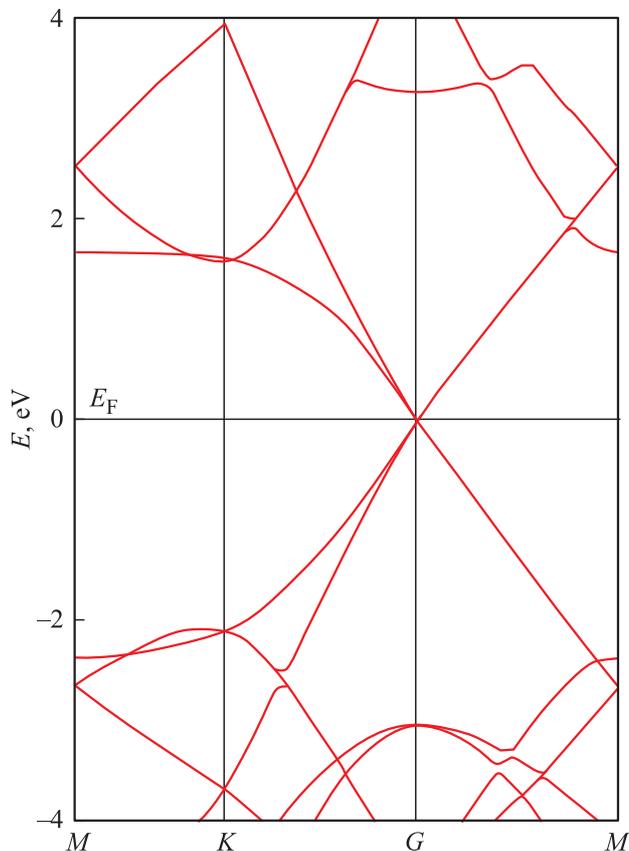
В случае Ge-легирования физико-химическая особенность германия приводит к зарядовому упорядочению и открытию энергетической щели, в отличие от случая Si-легирования, при котором наблюдается расслоение на макроскопические области, состоящие из зарядовых и магнитных центров.

Таким образом, методом DFT установлено, что в графене замещение атома C атомом Si и/или Ge приводит к открытию энергетической щели графена. Это происходит из-за  $p$ -состояний Si и/или Ge, которые участвуют в гибридизации с  $p$ -состояниями углерода. Изменение концентрации легирующего элемента позволяет контролировать степень раскрытия запрещенной зоны графеновой системы. В частности, Ge-легированный графен без углеродной C-вакансии имеет ширину запрещенной зоны  $E_g = 0.505$  eV. Учет вакансии в Ge-легированном графене для ширины запрещенной зоны дает значение  $E_g = 0.21$  eV.

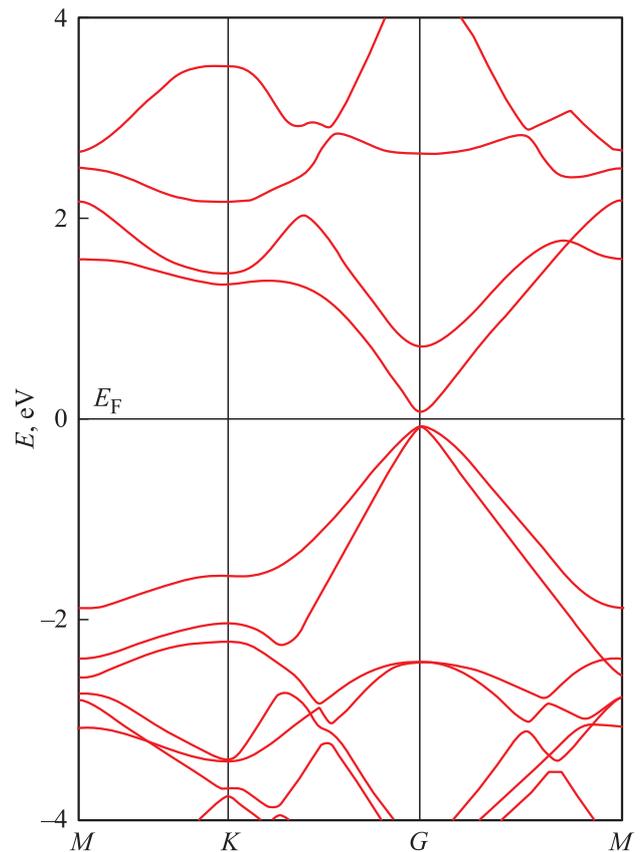
Геометрическая оптимизация графена, легированного, например, Ge, показывает, что большой ковалентный радиус Ge ( $r = 1.22 \text{ \AA}$ ) по сравнению с радиусом C ( $r = 0.75 \text{ \AA}$ ) вносит искажение в структуру графена. После оптимизации структуры происходит существенное изменение длин связей между атомами. Длина связи между разными атомами углерода варьировалась от 1.53 до 1.65  $\text{\AA}$  (C–Ge).

Многочастичные электронные взаимодействия между атомами в суперячейках графена анализировали путем разложения свойств молекулы на вклады отдельных атомов. Для разделения электронных свойств графеновых систем на атомные вклады использовали величину плотности электронных состояний (DOS). Для 18 и 54 атомных суперячеек графена, содержащих вакансии и легирующие атомы Si и/или Ge, электронные структуры вблизи уровня Ферми вычисляли с учетом электронных заселенностей атомных орбиталей.

Типичные примеры распределения полной DOS в графеновой суперячейке показаны на рис. 3, 4. На этих рисунках кривые характеризуют вклады образованных зарядов каждого атома и отдельных электронных спинов в распределение плотности электронных состояний в суперячейках графена. Верхние кривые соответствуют электронам с направлением спина вверх, а нижние — с направлением спина вниз.



**Рис. 1.** Зонная структура суперячейки графена из 18 атомов углерода.



**Рис. 2.** Зонная структура Si-легированного монослоя графена из 18 атомов углерода.

Распределения DOS, например, в монослое графен — Ge свидетельствуют об образовании новых электронных состояний вблизи уровня Ферми. Это указывает на то, что внедрение атомов германия в графен открывает энергетический зазор  $E_g$  графена. С увеличением  $E_g$  как следствие увеличивается также оптическая проводимость материалов. Появление энергетической щели на монослоях суперячеек легированного графена важно для перспективы использования графена в полевых транзисторах и устройствах спинтроники.

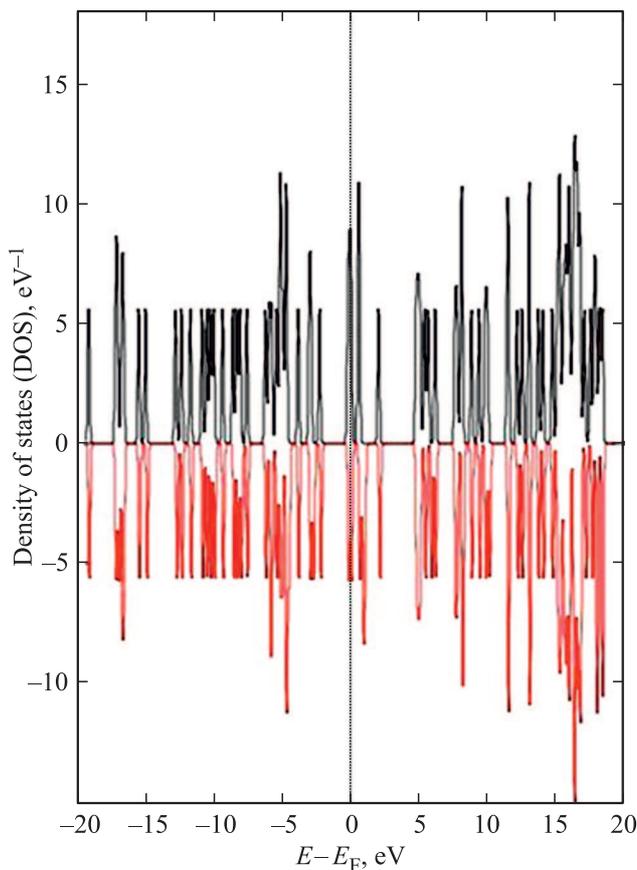
Из анализа электронной структуры вблизи уровня Ферми следует, что в графеновом монослое формируется антиферромагнитное упорядочение. Приобретенная намагниченность в легированном графене индуцируется взаимодействием негибризованных  $2p$ -электронов углерода с неспаренными  $3p$ -электронами Si и/или Ge. Антипараллельное расположение магнитных моментов является результатом взаимодействия между соседними атомами углерода в легированном графене.

В зависимости от значения энергии связи между разными атомами углерода и Si и/или Ge в суперячейках графена приобретенные магнитные моменты отличаются по величине и по направлению спина. За счет разной степени возмущения при гибридизации атомов в суперячейках легированного графена спектры DOS отличаются

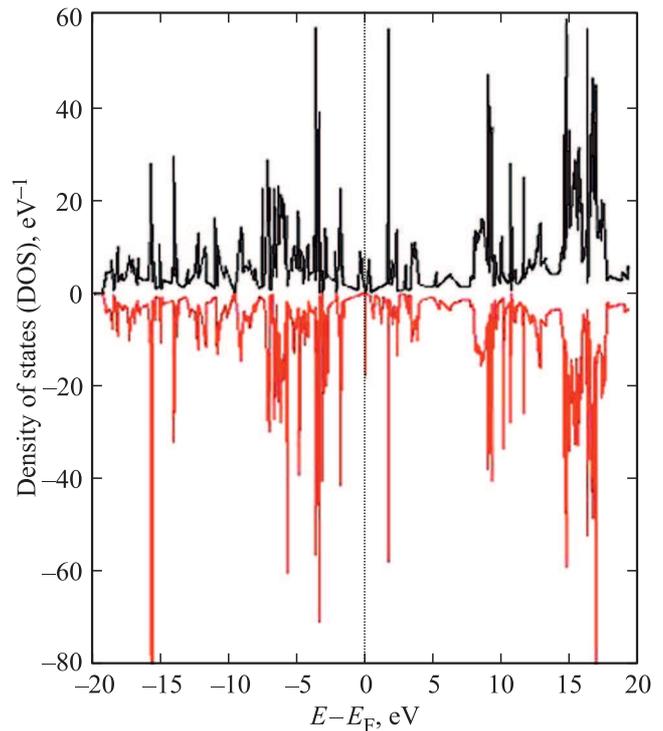
по энергии пиков парциальных DOS. Установлено, что наличие углеродных вакансий и атомов Si и/или Ge в суперячейках графена также приводит к спиновой поляризации вблизи уровня Ферми и ферромагнитному упорядочению.

В частности, в Ge-легированной графеновой суперячейке из 54 атомов углерода, например, 26-й атом углерода приобретает магнитный момент в направлении, совпадающим по знаку с магнитным моментом ближайшего атома углерода. На атоме углерода № 26 индуцированный магнитный момент составляет  $0.327 \mu\text{B}$ . Приобретенные магнитные моменты в системе графен–Ge имеют также и другие атомы углерода: 3-й атом углерода ( $0.326 \mu\text{B}$ ), 9-й ( $0.101 \mu\text{B}$ ), 15-й ( $0.101 \mu\text{B}$ ), 21-й ( $0.325 \mu\text{B}$ ), 26-й ( $0.327 \mu\text{B}$ ) в предпочтительном направлении, а атомы углерода (C № 8) = ( $-0.035 \mu\text{B}$ ), 14-й ( $-0.033 \mu\text{B}$ ), 31-й ( $-0.036 \mu\text{B}$ ), 49-й ( $-0.036 \mu\text{B}$ ) — в противоположном направлении.

В Ge-легированной суперячейке графена, содержащей углеродные вакансии, общий магнитный момент составляет  $0.998 \mu\text{B}$ . В случае замещения углерода графена атомом Ge и наличия C-вакансии, расположенной вблизи Ge, атомы германия создают магнитный момент



**Рис. 3.** Полная плотность электронных состояний (DOS) в Ge-легированной суперячейке графена с вакансией, содержащей 18 атомов углерода. Нулевая энергия берется на уровне Ферми, верхняя половина панели отображает состояние с большим спином, а нижняя — состояние с меньшим спином.



**Рис. 4.** Полная плотность электронных состояний (DOS) в Ge-легированной суперячейке графена с вакансией, содержащей 54 атома углерода. Нулевая энергия берется на уровне Ферми, верхняя половина панели отображает состояние с большим спином, а нижняя — состояние с меньшим спином.

$0.031 \mu\text{B}$ . Значение магнитного момента вблизи вакансии составляет  $0.48 \mu\text{B}$ .

На антиферромагнитное упорядочение магнитных наночастиц в материалах могут влиять характерные наноразмеры. К последним относятся критический диаметр магнитного домена, длина обменного взаимодействия, ширина доменной стенки и длина спиновой диффузии [30,31]. Критический диаметр магнитного домена является наибольшим размером, за пределами которого домен энергетически стабилен. Критический диаметр однодоменной частицы  $D_{cr}^{sd}$  варьируется от 10 nm до нескольких тысяч нанометров для разных материалов. Величина  $D_{cr}^{sd}$  задается следующим выражением [31]:

$$D_{cr}^{sd} = \frac{72\sqrt{AK_a}}{\mu_0 M_s^2}, \quad (3)$$

где  $A$  — постоянная обменной жесткости (взаимодействия),  $K_a$  — постоянная одноосной анизотропии ( $K_a > 0$ ),  $M_s$  — намагниченность насыщения, т.е. предельное значение магнитного насыщения,  $\mu_0$  — магнитная проницаемость в вакууме (магнитная постоянная), равная  $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N/m}$  в системе СИ. Оцененный критический диаметр наночастиц ( $\leq 100 \text{ nm}$ ) суперячеек графен–Ge был сопоставим с  $D_{cr}^{sd}$  однодоменной магнитной наночастицы. В этом диапазоне находятся размеры

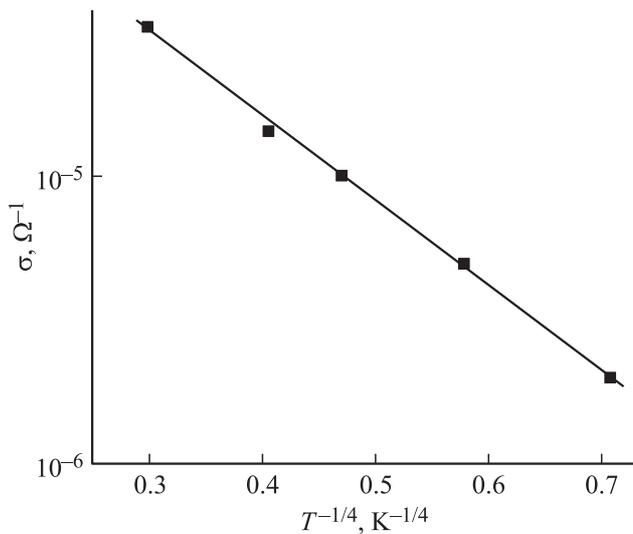


Рис. 5. Низкотемпературная проводимость гидрогенизированного графена в координатах Мотта.

компонентов интегральных схем и размеры зерен в магнитных пленочных носителях.

**Перенос заряда.** Температурная зависимость сопротивления гидрогенизированного графена (ГГГ) при низких температурах ( $T = 4-125$  К) приведена в [19]. Эта зависимость проанализирована нами в рамках прыжковой модели Мотта [32] и перестроена в координатах  $\lg \sigma$  от  $T^{-1/4}$  (рис. 5). Как видно из рис. 5 экспериментальные точки в координатах Мотта хорошо ложатся на одну прямую. Такой характер поведения проводимости в ГГГ при низких температурах присущ прыжковому механизму переноса заряда с переменной длиной прыжка [33]. В указанном случае ток переносится носителями заряда, находящимися в локализованных вблизи уровня Ферми состояниях. Температурная зависимость прыжковой проводимости подчиняется закономерности Мотта [32]:

$$\sigma \propto \exp[-(T_0/T)^{1/4}] \quad (4)$$

с наклоном

$$T_0 = \frac{16}{kN_F a^3}, \quad (5)$$

где  $N_F$  — плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми;  $a$  — радиус локализации волновой функции.

Таким образом, проводимость полупроводников на постоянном токе адекватно описывается при помощи следующих двух параметров: плотности состояний на уровне Ферми и радиуса локализации волновой функции. Из наклона зависимости  $\lg \sigma$  от  $T^{-1/4}$  определили значение  $T_0 = 2.2 \cdot 10^3$  К. По экспериментально найденному значению  $T_0$  из формулы (5) определили плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми в ГГГ:  $N_F = 2 \cdot 10^{21} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ . При этом для радиуса локализации взято значение  $a = 35 \text{ \AA}$ , которое характерно для 2D кристаллических материалов [1].

По формуле [32]:

$$R = \frac{3}{8} a (T_0/T)^{1/4} \quad (6)$$

в гидрогенизированном графене (ГГГ) определено расстояние прыжков при низких температурах. Так, при  $T = 4$  К значение  $R$  составляло  $64 \text{ \AA}$ .

По формуле [33]:

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 \cdot N_F} \quad (7)$$

оценили энергетический разброс ловушечных состояний вблизи уровня Ферми ( $\Delta E$ ). Значение  $\Delta E$  составляло  $1 \text{ meV}$ . Именно в этой энергетической полосе в запрещенной зоне ГГГ происходит прыжковый перенос заряда. При этом среднее значение энергии активации прыжков ( $\Delta W$ ) в ГГГ, определенное по формуле [34]

$$\Delta W = \frac{(kT)^{3/4}}{[N_F \cdot a^3]^{1/4}} \quad (8)$$

при  $T = 4$  К, составляло  $\Delta W = 0.8 \text{ meV}$ .

Нами оценена также концентрация локализованных состояний ( $N_t$ ), ответственных за перенос заряда в ГГГ на постоянном токе

$$N_t = N_F \cdot \Delta E. \quad (9)$$

Значение  $N_t$  составляло  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

#### 4. Заключение

DFT-расчеты равновесной атомной и зонной структуры Ge- и Si-легированных суперячеек монослоев графена, содержащих 18 и 54 атомов углерода, указывают на их стабильность. Введение легирующего Ge и Si в монослой графена приводит к открытию полосы запрещенного энергетического зазора графена. В Ge-легированном графене без вакансии ширина запрещенной зоны составляет  $E_g = 0.505 \text{ eV}$ , а учет вакансии дает значение  $E_g = 0.21 \text{ eV}$ . Рассчитанные плотности электронных состояний для Ge- и Si-легированных графеновых суперячеек, которые характеризуют вклады образованных зарядов, также показывают на формирование заметной энергетической щели.

Установлено, что введение атомов Ge и/или Si в графеновые суперячейки индуцирует локальные магнитные моменты в атомах углерода, т.е. в модифицированной энергетической щели зонной структуры легированного графена формируется ферромагнитное состояние атомов углерода. Локальные магнитные моменты на атомах углерода в монослоях графена указывают на их отличие друг от друга и на антиферромагнитное упорядочение. В Ge-легированном графене приобретенный магнитный момент углерода, например, вблизи вакансии углерода ( $0.998 \mu_B$ ), больше чем в углероде графена без вакансии ( $0.001 \mu_B$ ).

При температурах 4–125 К проводимость гидрогенизированного графена (ГГГ) соответствует прыжковому механизму переноса заряда с переменной длиной прыжка. Определена плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми в ГГГ:  $N_F = 2 \cdot 10^{21} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Вычисленное расстояние прыжков в ГГГ составляло 64 Å, а энергетический разброс ловушечных состояний вблизи уровня Ферми  $\Delta E = 1 \text{ meV}$ . Значение  $\Delta E$  согласуется с оцененным нами значением энергии активации прыжков ( $\Delta W$ ) в ГГГ, которое составляло  $\Delta W = 0.8 \text{ meV}$ . Оцененная концентрация локализованных состояний в запрещенной зоне ГГГ составляла  $N_t = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

### Благодарности

Работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/05/1-M-13) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № Az\_a2018).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, A.A. Ismailov. Phys. (Amsterdam) B **453**, 158 (2014). <https://doi.org/10.1134/S1063783408110073>
- [2] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, A.A. Ismailov. Phys. Solid State **50**, 2040 (2008). <https://doi.org/10.1134/S1063783408110073>
- [3] S.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, A.N. Mammadov. J. Therm. An. Calorim. **133**, 2, 1135 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10973-018-6967-7>
- [4] E.L. Wolf. Applications of Graphene. Springer Science + Business Media (2014). 87 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-03946-6>
- [5] T. Gupta. Graphene. Carbon. Springer International Publishing AG (2018). P. 197–228. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-66405-7\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-66405-7_7)
- [6] H.H. Radamson. Graphene. In: Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials /Eds S. Kasap, P. Capper. Springer, Cham. (2017). P. 1173–1183. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9\\_48](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_48)
- [7] H.A. Tetlow. Theoretical Modeling of Epitaxial Graphene Growth on the Ir(111) Surface. Springer International Publishing AG. (2017). 192 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-65972-5>
- [8] D.A.C. Brownson, C.E. Banks. The Handbook of Graphene Electrochemistry. Springer-Verlag London Ltd. (2014). 208 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-6428-9>
- [9] X. Liu. Nanomechanics of Graphene and Design of Graphene Composites. Springer Nature Singapore Pte Ltd. (2019). 114 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-8703-6>
- [10] D. Van Tuan. Charge and Spin Transport in Disordered Graphene-Based Materials. Springer International Publishing Switzerland (2016). 162 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25571-2>
- [11] L. Ruitao, M. Terrones. Mater. Lett. **78**, 209 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.033>
- [12] M.Yu. Arsent'ev, A.V. Prikhodko, A.V. Shmigel, T.L. Egorova, M.V. Kalinina. J. Phys.: Conf. Ser. **661**, 012028 (2015). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/661/1/012028>
- [13] M.M. Loghavi, H. Mohammadi-Manesh, R. Egra, A. Ghasemi, M. Babaie. Phys. Chem. Res. **6**, 4, 871 (2018). <https://doi.org/10.22036/pcr.2018.148943.1543>
- [14] E. Aktürk, C. Ataca, S. Ciraci. Appl. Phys. Lett. **96**, 123112 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3368704>
- [15] J.G. Ren, Q.H. Wu, H. Tang, G. Hong, W. Zhang, S.T. Lee. J. Mater. Chem. A **1**, 1821 (2013). <https://doi.org/10.1039/C2TA01286C>
- [16] M. Tripathi, A. Markevich, R. Boöttger, S. Facsko, E. Besley, J. Kotakoski, T. Susi. ACS Nano. **12**, 4641 (2018). <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01191>
- [17] T.S. Sreepasad, V. Berry. Small. **9**, 3, 341 (2012). doi: 10.1002/sml.201202196
- [18] G. Eda, Y.-Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H.-A. Chen, I.-S. Chen, C.W. Chen, M. Chhowalla. Adv. Mater. **22**, 4, 505 (2010). doi: 10.1002/adma.200901996
- [19] D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov. Science **323**, 610 (2009). <https://doi.org/10.1126/science.1167130>
- [20] S.I. Yengejeh, S.A. Kazemi, A. Öchsner. A Primer on the Geometry of Carbon Nanotubes and Their Modifications. Springer International Publishing (2015). 73 p. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-14986-8\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-14986-8_1)
- [21] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. A **140**, 4, 1133A–A1138 (1965). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [22] W. Kohn. Rev. Mod. Phys. **71**, 5, 1253 (1999). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1253>
- [23] R.A. Evarestov. Quantum Chemistry of Solids. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (2012). 743 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-30356-2>
- [24] T. Tsuneda. Density Functional Theory in Quantum Chemistry (2014). 207 p. Springer Jpn. <https://doi.org/10.1007/978-4-431-54825-6>
- [25] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria. J. Chem. Phys. **110**, 11, 5029 (1999).
- [26] S.A. Tolba, K.M. Gameel, B.A. Ali, H.A. Almossalami, N.K. Allam. The DFT + U: Approaches, Accuracy and Applications (2018). <https://doi.org/10.5772/intechopen.72020>
- [27] R.S. Mulliken. J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955). doi: 10.1063/1.1740588
- [28] R.F.W. Bader. Atoms in Molecules. A Quantum Theory. A Clarendon Press Publication. UK (1994). 458 p. ISBN 13: 9780198551683
- [29] P.A. Denis. Chem. Phys. Lett. **492**, 51 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.04.038>
- [30] S.N. Khanna, A.W. Castleman. Quantum Phenomena in Clusters and Nanostructures. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (2003). 276 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02606-9>
- [31] A.P. Guimarães. Principles of Nanomagnetism. 2nd ed. Springer International Publishing AG (2017). 335 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-59409-5>
- [32] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. 2nd ed. N.Y., USA: Oxford University Press Inc. (1979). 605 p. ISBN 978-0-19-964533-6.
- [33] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov. Phys. Solid State **61**, 11, 1999 (2019). <https://doi.org/10.1134/S1063783419110246>
- [34] B.I. Shklovskii, A.L. Efros. Electronic Properties of Doped Semiconductors. Springer Science & Business Media (2013). 388 p. ISBN: 9783662024034

Редактор Т.Н. Василевская