

## Роль электрон-электронного отталкивания в задаче об эпитаксиальном графене на металле: простые оценки

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
 Санкт-Петербург, Россия  
 Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
 информационных технологий, механики и оптики,  
 Санкт-Петербург, Россия  
 E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 12 января 2017 г.  
 В окончательной редакции 5 февраля 2017 г.)

Для однослойного графена, находящегося на поверхности металлической подложки, в рамках расширенной теории Хартри–Фока рассмотрено влияние интра- и интератомного кулоновского отталкивания электронов ( $U$  и  $G$  соответственно) на его фазовую диаграмму. Приведено общее решение задачи, на основе которого проанализирован ряд частных случаев, допускающих аналитическое рассмотрение: свободный и эпитаксиальный графен без учета и с учетом энергии перехода электрона между соседними атомами графена. Рассмотрены три области фазовой диаграммы: волны спиновой и зарядовой плотностей (ВСП и ВЗП соответственно) и однородное по спину и заряду состояние полуметалла (ПМ). Основное внимание уделено недопированному графену. Показано, что учет взаимодействия с металлической подложкой расширяет область существования ПМ. Для всех рассмотренных случаев, однако, граница между состояниями ВСП и ВЗП описывается уравнением  $U = zG$ , где  $z = 3$  — число ближайших соседей в графене. К уширению области ПМ-состояния приводит и допирование графена, причем эффект не зависит от знака свободных носителей, вносимых в эпитаксиальный графен подложкой. Согласно сделанным оценкам, в буферном слое возможно только ПМ-состояние металлического типа, тогда как в квазисвободном эпитаксиальном графене может быть реализовано ВЗП-состояние. Обсуждается влияние температуры на фазовую диаграмму эпитаксиального графена.

DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44772.02

### 1. Введение

Роль межэлектронного взаимодействия в теории графена всегда вызывала большой интерес [1,2]. Из недавних публикаций в этой области отметим работы [3–8], где для описания электронного спектра свободного однослойного графена использовались два варианта модели Хаббарда: стандартный, в рамках которого учитывается только внутриатомная корреляция электронов  $U$ , и расширенный, где дополнительно включено межатомное взаимодействие электронов  $G$ . В этих работах обсуждается возможность переходов между стандартным состоянием дираковского полуметалла (ПМ), в котором каждому атому углерода соответствует один электрон с нулевым результирующим спиновым моментом, в состоянии с неоднородным спиновым и зарядовым распределением электронов по подрешеткам. Рассматриваются антиферромагнитное распределение электронов, когда числа заполнения  $n_A$  и  $n_B$  подрешеток  $A$  и  $B$  одинаковы, а спиновые моменты противоположно направлены, и состояние с  $n_A \neq n_B$  и нулевыми спиновыми моментами. В первом случае говорят о волне спиновой плотности (ВСП), во втором — о волне зарядовой плотности (ВЗП). В отличие от бесщелевого электронного спектра дираковского ПМ ВСП- и ВЗП-состояния в свободном графене обладают щелью (запрещенной зоной) и являются моттовскими изоляторами.

В настоящей работе обратимся к эпитаксиальному графену (ЭГ) на металлической подложке. Рассмотрим общую задачу о влиянии корреляций  $U$  и  $G$  на электронную структуру ЭГ. Для этого воспользуемся, во-первых, приближением, впервые введенным в [9] для описания адсорбированных слоев. Сущность этого приближения состоит в том, что мы строим гексагональную решетку ЭГ не из атомов углерода, учитывая затем взаимодействие этой решетки с подложкой, а сразу из адатомов углерода, что схематически показано на рис. 1 (см. подробнее [10,11]). Во-вторых, мы используем

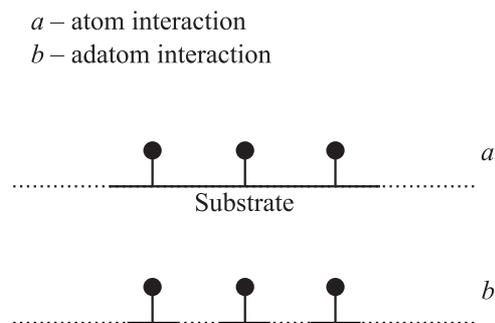


Рис. 1. Схема замены адсорбированной на подложке решетки атомов (a) на решетку адатомов (b).

некоторые подходы работы [12], в которой рассматривалась задача о неоднородном распределении заряда и намагнитченности в адсорбированном на металлической подложке слое и применялась модель с хаббардовской решеткой андерсоновских примесей [13–15]. Мы также рассмотрим ряд частных случаев, для которых в аналитическом виде получим критерии существования областей неоднородных распределений спина и заряда, и обсудим роль температуры.

## 2. Общее рассмотрение

Представим гамильтониан системы  $H$  в виде

$$H = H_{\text{sub}} + H_{\text{Gr}} + H_{\text{int}}. \quad (1)$$

Здесь гамильтониан, отвечающий субстрату, есть

$$H_{\text{sub}} = \sum_{\mathbf{q}, \sigma} \varepsilon_{\text{sub}}(\mathbf{q}) \hat{n}_{\mathbf{q}, \sigma}, \quad (2)$$

гамильтониан, описывающий графен, равен

$$\begin{aligned} H_{\text{Gr}} &= H_{\text{Gr}}^0 + H_{\text{Gr}}^{\text{int}}, \\ H_{\text{Gr}}^0 &= \varepsilon_0 \sum_i \hat{n}_i + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \\ H_{\text{Gr}}^{\text{int}} &= -t \sum_{\langle i, j \rangle, \sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + \text{h.c.}) + G \sum_{\langle i, j \rangle} \hat{n}_i \hat{n}_j \end{aligned} \quad (3)$$

и гамильтониан взаимодействия находящихся в узлах  $i$  изолированных атомов графена с субстратом имеет вид

$$H_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{q}, i, \sigma} V_{i\mathbf{q}} (c_{\mathbf{q}\sigma}^+ a_{i\sigma} + \text{h.c.}), \quad (4)$$

где  $\hat{n}_{\mathbf{q}\sigma}$  — оператор числа заполнения состояния  $|\mathbf{q}, \sigma\rangle$  с волновым вектором  $\mathbf{q}$  и проекцией спина  $\sigma = (\uparrow, \downarrow)$ ,  $c_{\mathbf{q}\sigma}^+$  ( $c_{\mathbf{q}\sigma}$ ) — соответствующий оператор рождения (уничтожения) электрона подложки,  $\hat{n}_{i\sigma} = a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}$  — оператор числа заполнения состояния  $i$ -го узла решетки графена  $|i, \sigma\rangle$ ,  $a_{i\sigma}^+$  ( $a_{i\sigma}$ ) — соответствующий оператор рождения (уничтожения) электрона графена,  $n_i = \sum_{\sigma} \hat{n}_{i\sigma}$ ,

$\varepsilon_{\text{sub}}(\mathbf{q})$  — закон дисперсии электронов подложки,  $\varepsilon_0$  — энергия состояния  $|p_z\rangle$  изолированного атома углерода (точка Дирака),  $t$  — энергия перехода электрона между ближайшими соседями (БС) в графене,  $V_{i\mathbf{q}}$  — матричный элемент взаимодействия, спаривающий состояния  $|\mathbf{q}, \sigma\rangle$  и  $|i\sigma\rangle$ , который в дальнейшем принимается равным константе  $V$  [11–16],  $\langle i, j \rangle$  обозначает суммирование по БС в графене,  $\text{h.c.}$  — эрмитово сопряженные слагаемые.

В приближении Хартри–Фока два последних слагаемых выражения (3) можно записать в виде

$$\begin{aligned} U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} &= U(n_{A\uparrow} \hat{n}_{A\downarrow} + n_{A\downarrow} \hat{n}_{A\uparrow} - n_{A\uparrow} n_{A\downarrow} \\ &+ n_{B\uparrow} \hat{n}_{B\downarrow} + n_{B\downarrow} \hat{n}_{B\uparrow} - n_{B\uparrow} n_{B\downarrow}), \end{aligned} \quad (5)$$

$$G \sum_{\langle i, j \rangle} \hat{n}_i \hat{n}_j = zG(n_A \hat{n}_B + n_B \hat{n}_A - n_A n_B), \quad (6)$$

где  $z = 3$  — число БС в гексагональной решетке,  $n_{i\sigma} = \langle \hat{n}_{i\sigma} \rangle$ ,  $n_i = \langle \hat{n}_i \rangle$ ,  $\langle \dots \rangle$  — усреднение по основному

состоянию<sup>1</sup>. Вводя энергии

$$\begin{aligned} \varepsilon_{A\uparrow, \downarrow} &= \varepsilon_0 + U n_{A\downarrow, \uparrow} + zG n_B, \\ \varepsilon_{B\uparrow, \downarrow} &= \varepsilon_0 + U n_{B\downarrow, \uparrow} + zG n_A, \end{aligned} \quad (7)$$

запишем гамильтониан  $H_{\text{Gr}}$  в приближении Хартри–Фока:

$$\begin{aligned} H_{\text{Gr}}^{\text{HF}} &= -t \sum_{\langle i, j \rangle, \sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + \text{h.c.}) + \sum_{\alpha, \sigma} \varepsilon_{\alpha, \sigma} \hat{n}_{\alpha, \sigma} \\ &- U \sum_{\alpha} n_{\alpha\uparrow} n_{\alpha\downarrow} - zG n_{A n_B}, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\alpha = A, B$  — индекс подрешетки.

Как уже отмечалось выше, для нахождения функции Грина, соответствующей гамильтониану (1)–(3), воспользуемся адсорбционным приближением [9–12], а также результатами работы [17], где рассматривались эпитаксиальные графеноподобные слои бинарных соединений<sup>2</sup>. Тогда с учетом (7) и (8) получим следующие выражения для диагональных функций Грина подрешеток  $A$  и  $B$ :

$$G_{AA(BB)}^{\sigma}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{\Omega_{B(A)}^{\sigma} + i\Gamma(\omega)}{(\Omega_A^{\sigma} + i\Gamma(\omega))(\Omega_B^{\sigma} + i\Gamma(\omega)) - t^2 f^2(\mathbf{k})}, \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k}) &= \\ &= \sqrt{3 + 2 \cos(k_x a_0 \sqrt{3}) + 4 \cos(k_x a_0 \sqrt{3}/2) \cos(3k_y a_0/2)}. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$  — волновой вектор для движения электрона в плоскости листа графена,  $a_0$  — расстояния между БС в графене,  $\omega$  — энергетическая переменная,

$$\begin{aligned} \Omega_{A(B)}^{\sigma} &= \omega - \varepsilon_{\sigma}(\omega) \mp \Delta_{\sigma}(\omega), \quad \varepsilon_{\sigma}(\omega) = (\tilde{\varepsilon}_{A\sigma} + \tilde{\varepsilon}_{B\sigma})/2, \\ \Delta_{\sigma}(\omega) &= (\tilde{\varepsilon}_{A\sigma} - \tilde{\varepsilon}_{B\sigma})/2, \quad \tilde{\varepsilon}_{A(B)\sigma} = \varepsilon_{A(B)\sigma} + \Lambda(\omega), \\ \Gamma(\omega) &= \pi V^2 \rho_{\text{sub}}(\omega), \quad \Lambda(\omega) = V^2 P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{\text{sub}}(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'}, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $\rho_{\text{sub}}(\omega)$  — плотность состояния подложки, и  $P$  — символ главного значения. Электронный спектр системы определяется из уравнения  $\Omega_A^{\sigma} \Omega_B^{\sigma} = t^2 f^2$ , что дает

$$\begin{aligned} E_{\pm}^{\sigma}(\omega, \mathbf{k}) &= \varepsilon_{\sigma}(\omega) \pm R_{\sigma}(\omega, \mathbf{k}), \\ R_{\sigma}(\omega, \mathbf{k}) &= \sqrt{\Delta_{\sigma}^2(\omega) + t^2 f^2(\mathbf{k})}. \end{aligned} \quad (12)$$

<sup>1</sup> Следует отметить, что последний член в (3) отличается от выражения, использованного в [12]. Однако в приближении Хартри–Фока операторная структура гамильтонианов здесь и в [12] идентична, а различия сводятся лишь к сдвигу энергии  $\varepsilon_0$ .

<sup>2</sup> Адсорбционный подход позволяет не учитывать косвенный обмен атомов углерода через состояния подложки, порождаемый взаимодействием (4).

Отметим, что знак „минус“ соответствует валентной  $\pi$ -зоне, знак „плюс“ —  $\pi^*$ -зоне проводимости. Плотности состояний в расчете на элементарную ячейку, отвечающие функциям Грина (9), равны

$$\rho_{AB}^{\sigma}(\omega) = \rho_A^{\sigma}(\omega) + \rho_B^{\sigma}(\omega),$$

$$\rho_{A(B)}^{\sigma}(\omega) = -\frac{1}{\pi N} \sum_{\mathbf{k}} \text{Im} G_{AA(BB)}^{\sigma}(\omega, \mathbf{k}), \quad (13)$$

где  $\rho_{A(B)}^{\sigma}(\omega)$  — плотность состояний на узле подрешетки  $A(B)$ ,  $N = N_A = N_B$  — число атомов в подрешетках  $A$  и  $B$ , суммирование ведется по первой зоне Бриллюэна. Энергия системы есть

$$E = \sum_{\alpha, \sigma} \varepsilon_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\alpha\sigma} - U \sum_{\alpha} n_{\alpha\uparrow} n_{\alpha\downarrow} - zG n_A n_B + \sum_{\alpha, \sigma} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F - \varepsilon_{\alpha\sigma}} \Omega_{\sigma} \rho_{\alpha}^{\sigma}(\Omega_{\sigma}) d\Omega_{\sigma} + E_{\text{sub}}, \quad (14)$$

где  $\varepsilon_F$  — уровень Ферми,  $\rho_{\alpha}^{\sigma}(\Omega_{\sigma})$  — плотность состояний для  $\alpha$ -подрешетки (на атом),  $E_{\text{sub}}$  — вклад субстрата в энергию системы.

### 3. Свободный графен

Рассмотрим частные случаи, полезные для дальнейшего анализа. Начнем со свободного графена, описываемого гамильтонианом (8), в пределе сильной корреляции  $U, G \gg t$ . Полагая в нулевом приближении  $t = 0$ , получим для энергии  $E_{\text{Gr}}^{\text{HE}}(n_{A\uparrow}, n_{A\downarrow} | n_{B\uparrow}, n_{B\downarrow}) \equiv \langle H_{\text{Gr}}^{\text{HE}} \rangle$  выражение

$$E_{\text{Gr}}^{\text{HE}}(n_{A\uparrow}, n_{A\downarrow} | n_{B\uparrow}, n_{B\downarrow}) = \varepsilon_0(n_A + n_B) + U(n_{A\uparrow}n_{A\downarrow} + n_{B\uparrow}n_{B\downarrow}) + zG n_A n_B. \quad (15)$$

Если на одну элементарную ячейку приходится два электрона, для случая антиферромагнитного спинового упорядочения, или при наличии ВСП, имеем  $E_{\text{Gr}}^{\text{HE}}(1, 0 | 0, 1) \approx 2\varepsilon_0 + zG$ . В том случае, когда на узлах подрешетки  $A$  находятся два электрона, а узлы подрешетки  $B$  пусты, имеет место ВЗП, характеризующая энергией  $E_{\text{Gr}}^{\text{HE}}(1, 1 | 0, 0) \approx 2\varepsilon_0 + U$ . Таким образом, при  $zG < U$  имеем ВСП-состояние, при  $zG > U$  — ВЗП-состояние. Это хорошо известный результат, не связанный непосредственно ни с приближением Хартри-Фока, ни с геометрией и размерностью решетки (при одинаковых значениях  $z$ ) [18–22]. Более того, численные расчеты [18–22] показывают, что граница, разделяющая ВСП- и ВЗП-состояния, с хорошей точностью описывается уравнением  $zG = U$ . Далее на примере простых моделей, допускающих аналитическое рассмотрение, продемонстрируем справедливость этого вывода в том числе и для ЭГ.

Для дальнейшего анализа введем, как и в [12] (см. также [11]), следующие параметры:

$$2a = n_{A\uparrow} + n_{A\downarrow} + n_{B\uparrow} + n_{B\downarrow}, \quad 2b = n_{A\uparrow} - n_{A\downarrow} + n_{B\uparrow} - n_{B\downarrow}, \\ 2c = n_{A\uparrow} + n_{A\downarrow} - n_{B\uparrow} - n_{B\downarrow}, \quad 2d = n_{A\uparrow} - n_{A\downarrow} - n_{B\uparrow} + n_{B\downarrow}. \quad (16)$$

Величины  $2b$ ,  $2c$  и  $2d$  являются параметрами порядка, описываемыми соответственно намагниченность, ВЗП- и ВСП-состояния двухатомной элементарной ячейки ЭГ, содержащей  $2a$  электронов. Тогда

$$n_{A\uparrow, \downarrow} = (a \pm b + c \pm d)/2, \quad n_{B\uparrow, \downarrow} = (a \pm b - c \mp d)/2, \quad (17)$$

$$\varepsilon_{A\uparrow, \downarrow} = \varepsilon_0 + U(a \mp b + c \mp d)/2 + zG(a - c),$$

$$\varepsilon_{B\uparrow, \downarrow} = \varepsilon_0 + U(a \mp b + c \pm d)/2 + zG(a + c). \quad (18)$$

Положим в дальнейшем  $\varepsilon^* \equiv \varepsilon_0 + a(U/2 + zG) = 0$ . В новых обозначениях выражение (15) приобретает вид

$$E_{\text{Gr}}^{\text{HF}} = E_0 - (b^2 + d^2)U/2 + c^2(U/2 - zG), \quad (19)$$

где  $E_0 = -(U/2) + zG$ .

Будем по-прежнему рассматривать свободный графен, но учтем теперь межатомный обмен электронами, т.е.  $t$ -взаимодействие. Как показано в [17], в низкоэнергетическом приближении плотность состояний свободного графена на элементарную ячейку равна

$$\rho_{AB}^{\sigma}(\Omega_{\sigma}) = \begin{cases} \frac{2|\Omega_{\sigma}|}{\xi^2}, & \sqrt{\xi^2 + \Delta_{\sigma}^2} \geq |\Omega_{\sigma}| \geq |\Delta_{\sigma}|, \\ 0, & |\Omega_{\sigma}| < |\Delta_{\sigma}|, \quad |\Omega_{\sigma}| > \sqrt{\xi^2 + \Delta_{\sigma}^2}. \end{cases} \quad (20)$$

Здесь  $\Omega_{\sigma} = \omega - \varepsilon_{\sigma}$ ,  $\varepsilon_{\sigma} = (\varepsilon_{A\sigma} + \varepsilon_{B\sigma})/2$ ,  $\Delta_{\sigma} = (\varepsilon_{A\sigma} - \varepsilon_{B\sigma})/2$ ,  $\xi = \sqrt{2\pi\sqrt{3}}t$ .

Легко показать, что при этом  $\varepsilon^* = \varepsilon_F$ , и получаем  $a = 1$ . Это так называемый симметричный случай [11,23], когда  $n_{A,B} = 1 \pm c$  [11,12]. Положим  $b = 0$ , откуда  $m_A = -m_B = d$ , где  $m_{A,B} = n_{A\uparrow, B\uparrow} - n_{A\downarrow, B\downarrow}$ , что соответствует антиферромагнитному состоянию. Тогда возможны следующие ситуации:  $\varepsilon_{A\uparrow} = \varepsilon_{B\downarrow} = -dU/2$ ,  $\varepsilon_{A\downarrow} = \varepsilon_{B\uparrow} = dU/2$  при  $c = 0$ ,  $d \neq 0$  (ВСП);  $\varepsilon_{A\uparrow} = \varepsilon_{A\downarrow} = c(U/2 - zG)$ ,  $\varepsilon_{B\uparrow} = \varepsilon_{B\downarrow} = -c(U/2 - zG)$  при  $c \neq 0$ ,  $d = 0$  (ВЗП);  $\varepsilon_{\alpha\sigma} = 0$  при  $c = d = 0$  (ПМ). Поскольку  $\varepsilon_{\sigma} = 0$  и  $\Delta_{\uparrow, \downarrow} = U(c \mp d)/2 - czG$ , соответствующие законы дисперсии имеют вид  $E_{\pm}^{\sigma}(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{(dU/2)^2 + t^2 f^2(\mathbf{k})}$  (ВСП),  $E_{\pm}^{\sigma}(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{c^2(U/2 - zG)^2 + t^2 f^2(\mathbf{k})}$  (ВЗП),  $E_{\pm}^{\sigma}(\mathbf{k}) = \pm t|f(\mathbf{k})|$  (ПМ). Таким образом, бесщелевое дираковское ПМ-состояние качественно отличается от имеющих щели состояний ВСП и ВЗП, представляющих собой моттовский изолятор.

Энергия  $\bar{E}(a = 1, b = 0, c, d) \equiv \bar{E}(c, d)$  рассматриваемой системы определяется выражением

$$\bar{E}(c, d) = -\frac{2}{3\xi^2} \sum_{\sigma} ((\xi^2 + \Delta_{\sigma}^2)^{3/2} - |\Delta_{\sigma}|^3) + \bar{E}_{\text{Gr}}^{\text{HF}}, \quad (21)$$

где  $\bar{E}_{\text{Gr}}^{\text{HF}}$  дается формулой (19) при  $b = 0$ . Анализ показал (см. Приложение, пункт 1), что граница между состоя-

ниями ВСП и ВЗП описывается условием  $zG = U$ . При этом совпадают и соответствующие законы дисперсии.

#### 4. Эпитаксиальный графен: частные случаи

4.1. Недопированный эпитаксиальный графен при  $t = 0$ . Учтем взаимодействие атомов графена с подложкой (4), но пренебрежем их взаимодействием между собой, положив  $t = 0$ . Этот случай является нулевым приближением режима сильной связи графена с субстратом [24]. В качестве подложки рассмотрим металл, считая  $\rho_{\text{sub}}(\omega) = \rho_m = \text{const}$ , так что в приближении бесконечно широкой зоны проводимости металла получаем полуширину квазиуровня атома углерода  $\Gamma(\omega) = \Gamma_m = \text{const}$ , а гибридационный сдвиг его квазиуровня  $\Lambda(\omega) = 0$  [11,23]. Тогда приходим к системе четырех уравнений вида

$$\Gamma_m \cot(\pi n_{A\sigma(B\sigma)}) = \varepsilon_{A\sigma(B\sigma)} - \varepsilon_F, \quad (22)$$

где энергии  $\varepsilon_{A\sigma(B\sigma)}$  определяются выражениями (7). Полагая  $\varepsilon^* = \varepsilon_F$ , т.е.  $a = 1$  и  $b = 0$ , вместо (22) получим систему двух уравнений

$$\Gamma_m \tan[(\pi/2)(c + d)] = czG - (c - d)U/2,$$

$$\Gamma_m \tan[(\pi/2)(c - d)] = czG - (c + d)U/2. \quad (23)$$

Отсюда следует, что решение  $c = 0, d \neq 0$ , реализуется при выполнении неравенства  $U > \pi\Gamma_m$ , решение  $c \neq 0, d = 0$  — при  $2zG - U > \pi\Gamma_m$ , решение  $c = d \neq 0$  при  $zG = U > \pi\Gamma_m$ .

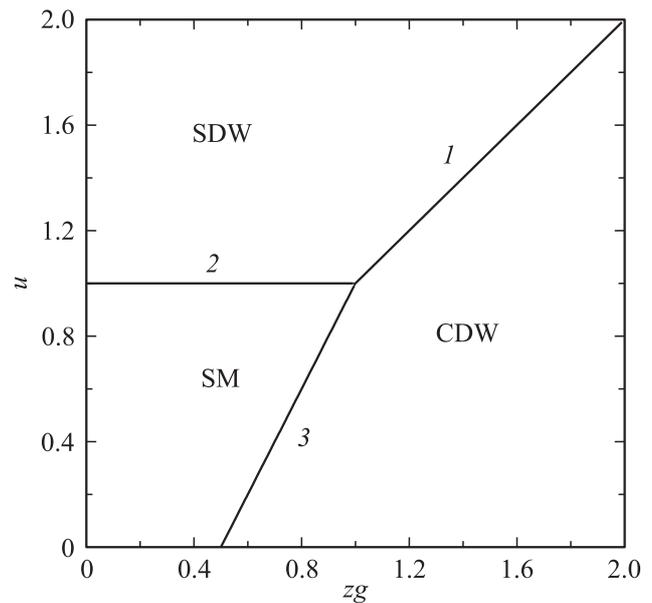
Для определения области устойчивости найденных решений требуется проанализировать энергию системы  $E'$ . Легко показать, что плотность состояний рассматриваемой системы дается выражением

$$\rho_{AB}^\sigma(\omega) = \frac{\Gamma_m}{\pi} \sum_{\alpha} \frac{1}{(\omega - \varepsilon_{\alpha\sigma})^2 + \Gamma_m^2}, \quad (24)$$

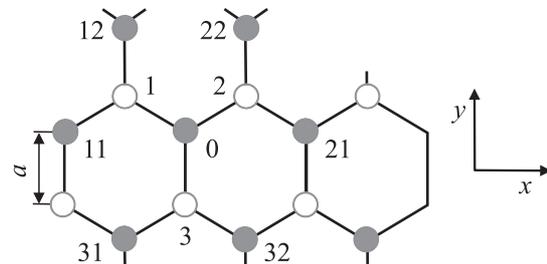
а энергия системы  $E'(a = 1, b = 0, c, d) \equiv E'(c, d)$  может быть представлена в виде

$$E'(c, d) = \frac{\Gamma_m}{2\pi} \sum_{\alpha, \sigma} \ln \frac{\varepsilon_{\alpha\sigma}^2 + \Gamma_m^2}{W^2} + \bar{E}_{\text{Gr}}^{\text{HF}} + E_m, \quad (25)$$

где значения  $\varepsilon_{\alpha\sigma}$  и  $n_{\varepsilon\sigma}$  определяются формулами (7) и (15) соответственно,  $W$  — энергия обрезания, вводимая в соответствии с приближением бесконечно широкой зоны [11,12,15,23],  $E_m$  — энергия металлической подложки, которую мы в дальнейшем опускаем, считая ее невозмущенной наличием графена (последнее обстоятельство связано с заданием плотности состояний подложки в виде не зависящей от энергии константы: см. задачу 18.3 в [23]). Анализ полученных результатов (см. Приложение, пункт 2) приводит к фазовой диаграмме,



**Рис. 2.** Фазовая диаграмма ЭГ для случая  $a = 1, b = 0$  (два электрона на элементарную ячейку с нулевой суммарной намагниченностью) при  $t = 0$ .  $g = G/\pi\Gamma_m$  и  $u = U/\pi\Gamma_m$  — приведенное межатомное и внутриатомное отталкивание электронов, SDW — ВСП-состояние ( $c = 0, d \neq 0$ ), CDW — ВЗП-состояние ( $c \neq 0, d = 0$ ), SM — ПМ-состояние ( $c = 0, d = 0$ ). Прямая 1 отвечает уравнению  $u = zg$ , прямая 2 — уравнению  $u = 1$ , прямая 3 —  $u = 2zg - 1$ .



**Рис. 3.** Решетка атомов графена с выделенным кластером 0–1–2–3–31–32. Темными кружками обозначены атомы подрешетки A, светлыми — подрешетки B.

изображенной на рис. 2. Отметим, что граница между состояниями ВСП и ВЗП вновь описывается условием  $zG = U$ .

4.2. Недопированный эпитаксиальный графен при  $t \neq 0$ . Учтем теперь прямой обмен между атомами ЭГ, для чего рассмотрим кластер из шести атомов 0–1–2–3–31–32, изображенных на рис. 3, заимствованном из работы [17]. Поскольку мы имеем дело с кластером, а не с бесконечной структурой, следует говорить не о ВЗП и ВСП, а о неоднородных зарядовой и спиновой плотностях (НЗП и НСП соответственно).

Результаты рассмотрения приведены в Приложении (пункт 3). Полагая, как и ранее,  $a = 1, b = 0$ , т.е.

$\epsilon_F = \epsilon^* = 0$ , вместо (П10) получим

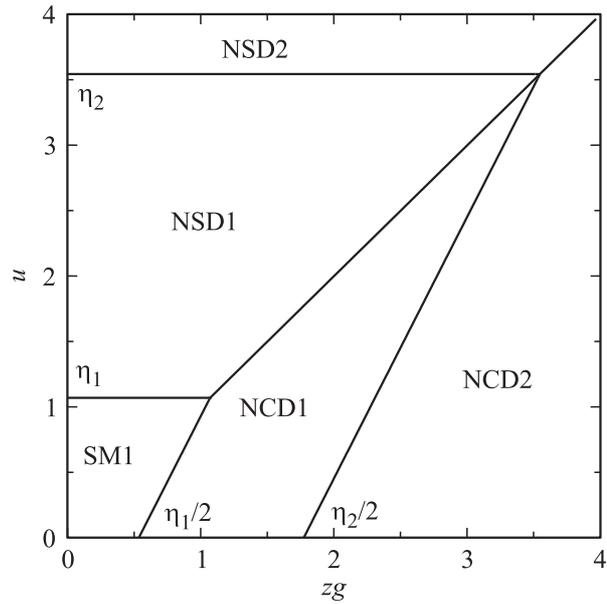
$$\begin{aligned} \pi(c - d) &= 2C_{\downarrow} \arctan(t_{\downarrow}/\Gamma_m), \\ \pi(c + d) &= 2C_{\uparrow} \arctan(t_{\uparrow}/\Gamma_m), \end{aligned} \quad (26)$$

где  $\epsilon_{\pm\sigma} = \pm t_{\sigma}$ ,  $t_{\sigma} = \pm\sqrt{\Delta_{\sigma}^2 + zt^2}$ ,  $C_{\sigma} = |\Delta_{\sigma}|/t_{\sigma}$ ,  $\Delta_{\uparrow,\downarrow} = U(c \mp d)/2 - czG$ .

Решение  $c \neq 0$ ,  $d = 0$  (НЗП) имеет место при выполнении неравенства  $2zG - U > \pi\Gamma_m\eta$ , где  $\eta = (t\sqrt{z}/\Gamma_m)(\arctan(t\sqrt{z}/\Gamma_m))^{-1} > 1$ . Решение  $c = 0$ ,  $d \neq 0$  (НСП) возникает при условии  $U > \pi\Gamma_m\eta$ . Граница между НЗП- и НСП-состояниями, соответствующая условию  $c = d \neq 0$ , отвечает неравенству  $U = zG > \pi\Gamma_m\eta_{\max}$ , где  $\eta_{\max} = (t_{\max}/\Gamma_m)(\arctan(t_{\max}/\Gamma_m))^{-1}$  и  $t_{\max} = \sqrt{(zG)^2 + zt^2}$ . Поскольку множитель  $\eta > 1$ , при включении обменного  $t$ -взаимодействия область однородного ПМ-состояния расширяется<sup>3</sup> (см. неравенства после выражений (23)). Соответствующая фазовая диаграмма приведена на рис. 4: в случае  $t = 2.8 \text{ eV}$  [22] и  $\Gamma_m = 10 \text{ eV}$  (буферный слой, см. далее)  $\eta_1 = 1.07$ , тогда как при  $\Gamma_m = 1 \text{ eV}$  (квасисвободный графен, см. далее) имеем  $\eta_2 = 3.55$ .

Полученные в этом подразделе результаты допускают еще одну трактовку. Пусть  $\Gamma_m \rightarrow 0$ , что означает переход к свободному графену с учетом  $t$ -взаимодействия, но не в зонном варианте (как в пункте 3), а в кластерной модели. Тогда для существования НСП необходимо выполнение неравенства  $U > 2\sqrt{z}t \approx 3.5t$ , для существования НЗП — неравенства  $2zG - U > 2\sqrt{z}t$ . Первую оценку интересно сравнить с суммированными в [3] результатами расчетов различных авторов. Так, например, область существования НСП-состояния в приближении Хартри-Фока дается неравенством  $U > 2.2t$ , а в квантовом методе Монте-Карло — неравенством  $U > (4.5 \pm 0.5)t$ . Таким образом, наша оценка  $U > 3.5t$ , полученная в рамках кластерной модели, вполне приемлема. Интересно отметить, что значение  $U = 3.5t$  является критерием, разделяющим бесщелевую квантовую спиновую жидкость и квантовую спиновую жидкость, обладающую щелью [3,25]. Справедливости ради следует упомянуть и работы [5,26–28], где оценки соотношения между  $U$  и  $t$  отличаются от приведенных выше.

4.3. Допированный эпитаксиальный графен при  $t = 0$ . Учтем теперь возможность допирования ЭГ подложкой, для чего положим  $\epsilon^* - \epsilon_F = \delta$  и  $a = 1 + \nu$ ,  $|\nu| < 1$ . Если  $\nu > 0$ , то электроны переходят из подложки на лист графена, при  $\nu < 0$  имеет место обратный процесс. Считая, как и ранее,  $b = 0$ , вместо



**Рис. 4.** Фазовая диаграмма для кластера из шести адатомов углерода (рис. 3) при  $a = 1$ ,  $b = 0$  (два электрона на два адатома в узлах 0 и 3 с нулевой суммарной намагниченностью),  $t = 2.8 \text{ eV}$ ,  $\Gamma_{m1} = 10 \text{ eV}$  (индекс 1) и  $\Gamma_{m2} = 1 \text{ eV}$  (индекс 2). Множитель  $\eta_i = (t\sqrt{z}/\Gamma_{mi})(\text{arctan}(t\sqrt{z}/\Gamma_{mi}))^{-1}$ , где  $i = 1$  и 2, определяет расширение области ПМ (SM) и соответствующее сужение областей НСП (NSD) и НЗП (NSD):  $\eta_1 = 1.07$ ,  $\eta_2 = 3.55$ . Первому случаю соответствуют области NSD, NCD1, SM1, второму — NSD2, NCD2; область SM2, находящаяся между прямыми, исходящими из точек  $u = \eta_2$  и  $zG = \eta_2/2$ , не обозначена, чтобы не перегружать рисунок. Границы областей описываются уравнениями  $u = zG$ ,  $u = \eta$  и  $u = 2zG - \eta$  (см. примечания к рис. 2).

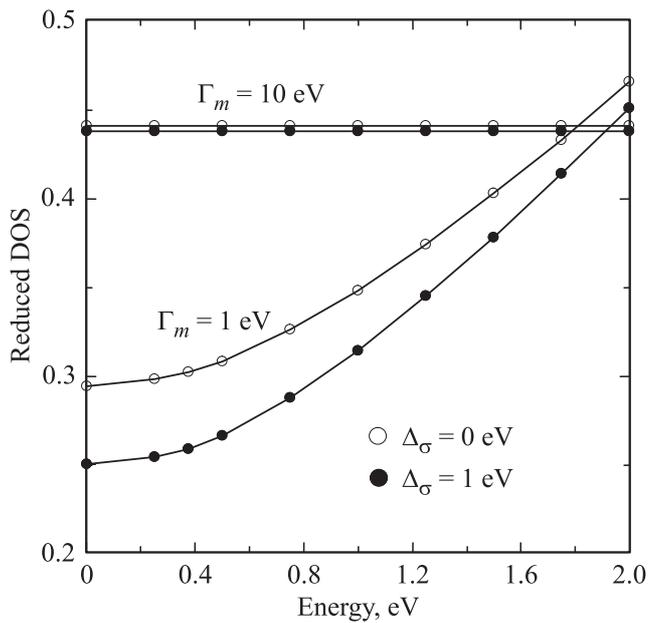
системы уравнений (22) имеем

$$\begin{aligned} -\Gamma_m \tan[\pi(\nu + c + d)/2] &= \delta + U(c - d)/2 - czG, \\ -\Gamma_m \tan[\pi(\nu + c - d)/2] &= \delta + U(c + d)/2 - czG. \end{aligned} \quad (27)$$

Полагая  $|\nu| \ll 1$ , получим  $\nu = -2\delta \cos^2(\pi d/2)/\pi\Gamma_m$  для ВСП-состояния ( $c = 0$ ,  $d \neq 0$ ),  $\nu = -2\delta \cos^2(\pi c/2)/\pi\Gamma_m$  для ВЗП-состояния ( $c \neq 0$ ,  $d = 0$ ) и  $\nu = -2\delta/\pi\Gamma_m$  для ПМ-состояния ( $c = d = 0$ ).

Легко сообразить, что в случае допированного ЭГ энергия системы дается формулой (25) с заменой  $\epsilon_{\alpha\sigma}^2$  на  $(\epsilon_{\alpha\sigma} - \epsilon_F)^2$ . Анализ энергетических характеристик, представленный в пункте 4 Приложения, показывает, что граница между состояниями ВСП и ВЗП по-прежнему описывается условием  $zG = U$ . Как продемонстрировано там же, значения энергий ВСП, ВЗП и ПМ от знака параметра  $\delta$  не зависят. Таким образом, имеется зависимость энергии системы от уровня легирования, но не от знака носителей. Следует отметить также, что в большинстве работ по данной тематике рассматривается недопированный случай. Как, однако, показано в [27,28], допирование может приводить к новым фазовым состояниям двумерной гексагональной структуры.

<sup>3</sup> Мы по-прежнему называем это однородное по спину и заряду состояние полуметаллом. Однако ПМ-состояние ЭГ уже не является дираковским ПМ, как в свободном графене: во-первых, плотность состояний в точке Дирака не обращается в нуль и, во-вторых, в области малых энергий плотность состояний зависит от энергии нелинейно [24]. Аналогичным образом, ВСП- и ВЗП-состояния ЭГ не являются моттовскими изоляторами, так как энергетическая щель отсутствует.



**Рис. 5.** Приведенная плотность состояний (DOS)  $F_\sigma(\omega) \equiv \rho_{AB}^\sigma(\omega)\xi$  в зависимости от энергии  $\omega$  для квазисвободного ЭГ ( $\Gamma_m = 1$  eV) и буферного слоя ( $\Gamma_m = 10$  eV) в отсутствие (светлые кружки) и при наличии (темные кружки) щели  $\Delta_\sigma$  в электронном спектре при  $a = 1$  и  $\xi = 10$  eV. Ввиду четности функции  $F_\sigma(\omega)$  изображена только ее правая часть.

## 5. Численные оценки и обсуждение полученных результатов

Перейдем к количественным оценкам параметров задачи и начнем с определения величины  $\Gamma_m = \pi V^2 \rho_{\text{sub}}$ . Если предположить, что  $p_z$ -состояния атомов углерода графена связаны с  $d$ -состояниями переходного металла, то  $V = V_{pd\sigma} = \eta_{pd\sigma} (\hbar^2 r_d^3 / m_0 l^7)^{1/2}$ , где  $\hbar$  — приведенная постоянная Планка,  $m_0$  — масса свободного электрона,  $r_d$  — радиус  $d$ -состояния,  $l$  — длина адсорбционной связи,  $\eta_{pd\sigma} = 2.95$  [29] (об оценке матричных элементов  $V$  см. подробнее [16]). Положим  $l_{\text{min}} = r_c + r_m$ , где  $r_c = 0.77$  Å — атомный радиус углерода,  $r_m$  — атомный радиус металла. Поскольку для переходных металлов  $r_d \sim 0.7$ – $1.4$  Å [30] и  $r_m \sim 1.3$ – $1.6$  Å [29], получаем  $V_{\text{max}} \sim 1$ – $2$  eV. Далее в соответствии с моделью Фриделя (см., например, [31]) положим для переходных металлов  $\rho_{\text{sub}} = N_d / W_d$ , где  $W_d$  — ширина зоны проводимости,  $N_d = 10$ . Так как для  $d$ -металлов  $W_d \sim 3$ – $11$  eV [31], получаем  $\rho_{\text{sub}} \sim 3$ – $1$  eV<sup>-1</sup>. Тогда максимальное значение  $\Gamma_m \sim 10$  eV. Эта оценка соответствует буферному углеродному слою, сильно связанному с подложкой. Для квазисвободного графена, полагая  $l \sim 3$  Å, имеем  $V_{\text{max}} \sim 0.3$ – $0.8$  eV и  $\Gamma_m \sim 1$ – $2$  eV. Принимая  $t = 2.8$  eV [22], получим  $\xi = 9.2$  eV.

Общее выражение для плотности состояний  $\rho_{AB}^\sigma(\omega)$  определяется формулой (П14) (см. Приложение, пункт 5). На рис. 5 представлены зависимости при-

веденной плотности состояний  $F_\sigma(\omega) \equiv \rho_{AB}^\sigma(\omega)\xi$  для  $\xi = 10$  eV,  $\Gamma_m = 1$  и 10 eV и  $\Delta_\sigma = 0$  и 1 eV. Поскольку при  $a = 1$  плотность состояний является четной функцией энергии, на рис. 5 изображена только отвечающая положительным энергиям часть плотности состояний. Ясно видно, что уже в случае квазисвободного ЭГ на металле ( $\Gamma_m = 1$  eV) щель в плотности состояний отсутствует, в чем и состоит главный эффект, вносимый металлическим субстратом (то же относится и к графеноподобным слоям на металлах [17]). При удалении от точки Дирака зависимость  $F_\sigma$  от  $\omega$  приближается к линейной. В случае буферного слоя (при  $\Gamma_m = 10$  eV) все характерные черты графена вообще исчезают: плотность состояний ЭГ становится практически постоянной, характерной для металлической подложки (подробнее см. работы [17,24], где обсуждаются характерные особенности плотности состояний ЭГ).

Перейдем теперь к оценкам кулоновских параметров. В работе [22] для свободного однослойного графена получены следующие эффективные (с учетом экранировки собственными электронами) значения кулоновских параметров:  $U = 9.3$  eV и  $G = 5.5$  eV. В отсутствие экранировки эти параметры равны соответственно  $U_0 = 17.0$  eV и  $G_0 = 8.5$  eV [22]. Экранировка, таким образом, весьма существенно понижает значения  $U_0$  и  $G_0$ <sup>4</sup>. Будем считать приведенные выше величины  $U$  и  $G$  максимальными значениями кулоновских параметров, отдавая себе отчет в том, что электроны металлической подложки усиливают экранировку (некоторые аспекты этой малоизученной проблемы рассматриваются в работах [4,7,32,33]). Таким образом, для буферного слоя имеем  $U \sim \xi \sim \Gamma_m > G$ , а для квазисвободного графена получаем  $U \sim \xi > G > \Gamma_m$ .

С учетом найденных параметров рассмотрим фазовую диаграмму кластера из шести углеродных адатомов, представленную на рис. 4. В случае буферного слоя имеем  $u \approx 0.3$ ,  $zg \approx 0.5$  и  $\eta \approx 1.1$ ; для квазисвободного графена  $u \approx 3.0$ ,  $zg \approx 5.3$  и  $\eta \approx 3.5$ . Отсюда следует, что условие возникновения ВСП-состояния  $u > \eta$  заведомо не выполняется для углеродного буферного слоя. Для квазисвободного ЭГ это неравенство также не выполняется, но различие между значениями  $u$  и  $\eta$  сравнительно мало, так что фазовая точка системы хоть и находится в области ПМ, но вблизи границы с состоянием ВСП. ВЗП-состояние, определяемое условием  $2zg - u > \eta$ , в буферном слое не реализуется, тогда как в квазисвободном ЭГ вполне осуществимо. Следовательно, согласно сделанным оценкам, в буферном слое возможно только спиново- и зарядово-однородное ПМ-состояние, тогда как в квазисвободном ЭГ неоднородное ВЗП-состояние может возникнуть.

В заключение этого раздела, обсудим роль температуры. Для расчета чисел заполнения  $n_{\alpha\sigma}$  (как и ранее,

<sup>4</sup> Отметим, однако, что учет экранировки сравнительно слабо влияет на соотношение между кулоновскими параметрами:  $G/U \sim 0.6$  и  $G_0/U_0 \sim 0.5$ .

$\alpha = A, B$  — индекс подрешетки) нужно умножить плотность состояний  $\rho_{\alpha}^{\sigma}(\omega)$  (см. П14) на функцию распределения Ферми–Дирака  $f_{FD}(\omega)$  и взять от этого произведения несобственный интеграл по энергии  $\omega$ . Поскольку ЭГ на металле является металлической системой, можно воспользоваться результатами работы [34] и по аналогии с приведенной там формулой (3) записать числа заполнения для адатома углерода в виде

$$\Delta n_{\alpha\sigma}(T) = n_{\alpha\sigma}(T) - n_{\alpha\sigma}(0) \approx \frac{\pi}{3} T^2 \frac{\varepsilon_{\alpha\sigma} \Gamma_m}{(\varepsilon_{\alpha\sigma}^2 + \Gamma_m^2)^2}, \quad (28)$$

где  $T$  — температура в энергетических единицах,  $\mu(0) = \varepsilon_F = 0$  — химический потенциал при нулевой температуре. В случае  $|\varepsilon_{\alpha\sigma}| \ll \Gamma_m$  получаем  $\Delta n_{\alpha\sigma}(T) \sim (T/\Gamma_m)^2 (\varepsilon_{\alpha\sigma}/\Gamma_m)$ ; при обратном неравенстве  $|\varepsilon_{\alpha\sigma}| \gg \Gamma_m$  имеем  $\Delta n_{\alpha\sigma}(T) \sim (T/\varepsilon_{\alpha\sigma})^2 (\Gamma_m/\varepsilon_{\alpha\sigma})$ ; если же  $|\varepsilon_{\alpha\sigma}| \sim \Gamma_m$ , то  $\Delta n_{\alpha\sigma}(T) \sim \text{sgn}(\varepsilon_{\alpha\sigma})(T/\Gamma_m)^2$ . Так как  $\Gamma_m \sim 1-10$  eV,  $|\Delta n_{\alpha\sigma}(T)| \ll 1$ . В настоящей работе мы в основном рассматриваем ситуацию, когда  $a = n_A + n_B = 2$ . Если  $n_A \sim n_B \sim 1$ , то температурные поправки к числам заполнения малы. Этого, однако, нельзя сказать заранее о величинах параметров порядка  $c = (n_A - n_B)/2$  при  $|n_A - n_B| \ll 1$  и  $|m_A - m_B| \ll 1$ . Таким образом, учет конечной температуры влияет лишь на сравнительно узкие полосы ВСП- и ВЗП-областей, примыкающие к границам с ПМ-областью (рис. 4).

## 6. Заключение

В настоящей работе мы рассмотрели условия существования трех областей фазовой диаграммы однослойного ЭГ, находящегося на металлической подложке: волны спиновой плотности, волны зарядовой плотности и однородное состояние (ПМ). ВСП- и ВЗП-состояния имеют место исключительно благодаря интра- и интератомному кулоновским взаимодействиям электронов графена, однородное по спине и заряду ПМ-состояние существенно отличается от состояния дираковского полуметалла. Мы показали, что учет прямого обмена  $t$  между атомами углерода графена и их взаимодействия с металлом, характеризуемого параметром  $\Gamma_m$ , ведет к сужению областей существования ВСП- и ВЗП-состояний. Установлено, что в буферном слое реализуется только спиново- и зарядово-однородное состояние металлического типа, тогда как в квазисвободном ЭГ может присутствовать ВЗП.

В заключение добавим следующее: то обстоятельство, что ряд результатов других авторов, достигнутых путем численных расчетов в рамках более строгой теории, получен нами простым образом и в аналитической форме, представляется нам достоинством модели, использованной в настоящей работе.

## Приложение

1. Для свободного графена получаем

$$\bar{E}(0, d) = E_0 - \frac{d^2 U}{2} - \frac{4}{e \xi^2} [(\xi^2 + (dU/2)^2)^{3/2} - (dU/2)^3] \quad (П1)$$

при  $c = 0, d \neq 0$  (ВСП),

$$\bar{E}(c, 0) = E_0 + \frac{c^2(U - 2zG)}{2} - \frac{4}{3\xi^2} [(\xi^2 + c^2(U/2 - zG)^2)^{3/2} - c^2|U/2 - zG|^3] \quad (П2)$$

при  $c \neq 0, d = 0$  (ВЗП),

$$\bar{E}(0, 0) = E_0 - \frac{4\xi}{3} \quad (П3)$$

при  $c = d = 0$  (дираковский ПМ). Полагая  $\bar{E}(0, d) = \bar{E}(c, 0)$  при  $c = d$ , находим условие  $U = zG$ . Уравнения (П1) и (П2) при  $d = 0$  и  $c = 0$  соответственно переходят в уравнение (П3).

2. Для недопированного ЭГ при  $t = 0$  получаем

$$E'(0, d) = E_0 - \frac{d^2 U}{2} + \frac{2\Gamma_m}{\pi} \ln \frac{(dU/2)^2 + \Gamma_m^2}{W^2} \quad (П4)$$

при  $c = 0, d \neq 0$  (ВСП),

$$E'(c, 0) = E_0 + \frac{c^2(U - 2zG)}{2} + \frac{2\Gamma_m}{\pi} \ln \frac{c^2(U/2 - zG)^2 + \Gamma_m^2}{W^2} \quad (П5)$$

при  $c \neq 0, d = 0$  (ВЗП),

$$E'(0, 0) = E_0 + \frac{2\Gamma_m}{\pi} \ln \frac{\Gamma_m^2}{W^2} \quad (П6)$$

при  $c = d = 0$  (ПМ). Полагая  $\bar{E}(0, d) = \bar{E}(c, 0)$  при  $c = d$ , находим условие  $U = zG$ . Уравнения (П4) и (П5) при  $d = 0$  и  $c = 0$  соответственно переходят в уравнение (П6).

3. Введем функции Грина невзаимодействующих адатомов и подшоток  $A$  и  $B$

$$g_{A(B)}^{\sigma}(\omega) = (\omega - \varepsilon_{A(B)\sigma} + i\Gamma_m)^{-1}. \quad (П7)$$

Рассматривая кластер, изображенный на рис. 3, включая  $t$ -взаимодействие между адатомами и воспользовавшись уравнением Дайсона, найдем функции Грина для адатомов 0 (подрешетка  $A$ ) и 3 (подрешетка  $B$ )

$$D_{00}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{2}(1 - C_{\sigma})g_{+}^{\sigma}(\omega) + \frac{1}{2}(1 + C_{\sigma})g_{-}^{\sigma}(\omega),$$

$$D_{33}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{2}(1 + C_{\sigma})g_{+}^{\sigma}(\omega) + \frac{1}{2}(1 - C_{\sigma})g_{-}^{\sigma}(\omega), \quad (П8)$$

где

$$g_{\pm}^{\sigma}(\omega) = (\omega - \varepsilon_{\pm\sigma} + i\Gamma_m)^{-1} \quad (\text{П9})$$

и  $\varepsilon_{\pm\sigma} = \varepsilon_{\sigma} \pm t_{\sigma}$ ,  $t_{\sigma} = \sqrt{\Delta_{\sigma}^2 + zt^2}$ ,  $C_{\sigma} = |\Delta_{\sigma}|/t_{\sigma}$ . После соответствующих преобразований, аналогично [12] получим

$$\pi(a + b) = \text{arccot}((\varepsilon_{+\uparrow} - \varepsilon_F)/\Gamma_m) + \text{arccot}((\varepsilon_{-\uparrow} - \varepsilon_F)/\Gamma_m),$$

$$\pi(a - b) = \text{arccot}((\varepsilon_{+\downarrow} - \varepsilon_F)/\Gamma_m) + \text{arccot}((\varepsilon_{-\downarrow} - \varepsilon_F)/\Gamma_m),$$

$$\begin{aligned} -\pi(c - d) &= C_{\downarrow} [\text{arccot}((\varepsilon_{+\downarrow} - \varepsilon_F)/\Gamma_m) \\ &\quad - \text{arccot}((\varepsilon_{-\downarrow} - \varepsilon_F)/\Gamma_m)], \\ -\pi(c + d) &= C_{\uparrow} [\text{arccot}((\varepsilon_{+\uparrow} - \varepsilon_F)/\Gamma_m) \\ &\quad - \text{arccot}((\varepsilon_{-\uparrow} - \varepsilon_F)/\Gamma_m)]. \end{aligned} \quad (\text{П10})$$

4. Для допированного ЭГ при  $t=0$  и  $\varepsilon^* - \varepsilon_F = \delta$  имеем  $\varepsilon_{A\uparrow, B\uparrow} - \varepsilon_F = \delta \pm U(c - d)/2 - czG$  и  $\varepsilon_{A\downarrow, B\downarrow} - \varepsilon_F = \delta \pm U(c + d)/2 - czG$ . Тогда при  $c = 0$ ,  $d \neq 0$  (ВСП) получаем

$$\begin{aligned} E'(0, d) &= E_0 - \frac{d^2 U}{2} \\ &\quad + \frac{\Gamma_m}{\pi} \ln \frac{[(\delta + dU/2)^2 + \Gamma_m^2][(\delta - dU/2)^2 + \Gamma_m^2]}{W^4}, \end{aligned} \quad (\text{П11})$$

при  $c \neq 0$ ,  $d = 0$  (ВЗП) имеем

$$\begin{aligned} E'(c, 0) &= E_0 + \frac{c^2(U - zG)}{2} + \frac{\Gamma_m}{\pi} \\ &\quad \times \ln \frac{[(\delta + c(U/2 - zG))^2 + \Gamma_m^2][(\delta - c(U/2 - zG))^2 + \Gamma_m^2]}{W^4}, \end{aligned} \quad (\text{П12})$$

при  $c = d = 0$  (ПМ) получаем

$$E'(0, 0) = E_0 + \frac{2\Gamma_m}{\pi} \ln \frac{\delta^2 + \Gamma_m^2}{W^2}. \quad (\text{П13})$$

Из уравнения  $\bar{E}(0, d) = \bar{E}(c, 0)$  при  $c = d$  находим условие  $U = zG$ . Выражения (П11) и (П12) при  $d = 0$  и  $c = 0$  соответственно переходят в уравнение (П13). Интересно отметить, что значения энергий (П11)–(П13) от знака параметра  $\delta$  не зависят.

5. Как и ранее, будем считать плотность состояний металлической подложки  $\rho_{\text{sub}}(\omega) = \rho_m = \text{const}$ . Тогда по аналогии с [17] для плотности состояний ЭГ (на элементарную ячейку) в рамках низкоэнергетической аппроксимации электронного спектра получим следующее выражение

$$\begin{aligned} \rho_{AB}^{\sigma}(\Omega_{\sigma}) &= \frac{\Gamma_m}{\pi\xi^2} \ln \frac{|\xi^4 + B_{\sigma}\xi^2 + C_{\sigma}|}{C_{\sigma}} \\ &\quad + \frac{2\Omega_{\sigma}}{\pi\xi^2} \left( \arctan \frac{2\xi^2 + B_{\sigma}}{4\Gamma_m\Omega_{\sigma}} - \arctan \frac{B_{\sigma}}{4\Gamma_m\Omega_{\sigma}} \right). \end{aligned} \quad (\text{П14})$$

Здесь  $B_{\sigma} = -2(\Omega_{\sigma}^2 - \Delta_{\sigma}^2 - \Gamma_m^2)$ ,  $C_{\sigma} = (\Omega_{\sigma}^2 - \Delta_{\sigma}^2)^2 + \Gamma_m^2(\Gamma_m^2 + 2\Delta_{\sigma}^2 + 2\Omega_{\sigma}^2)$ , остальные обозначения те

же, что в формуле (20). При  $a = 1$  и  $b = 0$  имеем  $\varepsilon_{\sigma} = 0$  ( $\Omega_{\sigma} = \omega$ ) и  $\Delta_{\uparrow, \downarrow} = U(c \mp d)/2 - czG$ . Отсюда при  $c = d \neq 0$  и  $U = zG$  получаем  $\Delta_{\sigma}^2(dU)^2$ , так что  $\rho_{AB}^{\uparrow}(\omega) = \rho_{AB}^{\downarrow}(\omega) \equiv \rho_{AB}(\omega)$  и уравнение  $U = zG$  определяет границу ВСП- и ВЗП-состояний.

## Список литературы

- [1] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [2] V.N. Kotov, B. Uchoa, V.M. Pereira, A.H. Castro Neto, F. Guinea. *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1067 (2012).
- [3] N. Swain, P. Majumdar. arXiv: 1610.00695.
- [4] M.V. Ulybyshev, P.V. Buividovich, M.I. Katsnelson, M.I. Polikarpov. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 056801 (2013).
- [5] L. Wang, P. Corboz, M. Troyer. *New J. Phys.* **16**, 103008 (2014).
- [6] M. Hohenadler, F.P. Toldin, I.F. Herbut, F.F. Assaad. *Phys. Rev. B* **90**, 085146 (2014).
- [7] W. Wu, A.-M.S. Tremblay. *Phys. Rev. B* **89**, 205128 (2014).
- [8] L. Classen, I.F. Herbut, L. Janssen, M.M. Scherer. *Phys. Rev. B* **92**, 035429 (2015).
- [9] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **20**, 1752 (1978).
- [10] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **48**, 49 (2014).
- [11] С.Ю. Давыдов. Теория адсорбции: метод модельных гамильтонианов. Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, СПб. (2013). 235 с.
- [12] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **21**, 2283 (1979).
- [13] Д.И. Хомский. *ФММ* **29**, 31 (1970).
- [14] Е.В. Кузьмин, Г.А. Петраковский, Э.А. Завадский. *Физика магнитоупорядоченного вещества*. Наука, Новосибирск (1976). 283 с.
- [15] Т. Мория. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами. Мир, М. (1988). 288 с.
- [16] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **46**, 204 (2012).
- [17] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **58**, 779 (2016).
- [18] J.E. Hirsch. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2327 (1984).
- [19] V. Zhang, J. Callaway. *Phys. Rev. B* **39**, 9397 (1989).
- [20] J. van den Brink, M.B.J. Meinders, J. Lorenzana, R. Eder, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4658 (1995).
- [21] P. Sengupta, A.W. Sandvik, D.K. Campbell. *Phys. Rev. B* **65**, 155113 (2002).
- [22] T.O. Wehling, E. Şaşıoğlu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blügel. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 236805 (2011).
- [23] Ч. Киттель. Квантовая теория твердых тел. Наука, М. (1967). 492 с.
- [24] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **47**, 97 (2013).
- [25] Z.Y. Meng, T.C. Lang, S. Wessel, F.F. Assaad, A. Muramatsu. *Nature* **464**, 847 (2010).
- [26] S. Sorella, Y. Otsuka, S. Yunoki. *Sci. Rep.* **2**, 992 (2012).
- [27] A.G. Grushin, E.V. Castro, A. Cortijo, F. de Juan, M.A.H. Vozmediano, B. Valenzuela. *Phys. Rev. B* **87**, 085136 (2013).
- [28] X.Y. Xu, S. Wesse, Z.Y. Meng. *Phys. Rev. B* **94**, 116105 (2016).

- [29] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). Т. 2. 334 с.
- [30] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [31] В.Ю. Ирхин, Ю.П. Ирхин. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в *d*- и *f*-металлах и их соединениях. Екатеринбург, УрО РАН (2004). 472 с.
- [32] R. Hovdena, A.W. Tsen, P. Liua, B.H. Savitzky, I.El Baggari, Y. Liu, W. Lu, Y. Sun, P. Kim, A.N. Pasupathy, L.F. Kourkoutis. Proc. Nat. Acad. Sci. USA **113**, 11420 (2016).
- [33] J.W.F. Venderbos, M. Manzardo, D.V. Efremov, J. van den Brink, C. Ortix. Phys. Rev. B **93**, 045428 (2016).
- [34] С.Ю. Давыдов. ЖТФ **86**, 7, 145 (2016).