Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 12, с. 787 – 791

О возможности формирования области с аномальной дисперсией в электронном спектре примесного графена

Ю. В. Скрипник[△1)], *В. М. Локтев*[□]

[△]*Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, 03680 Киев, Украина*

[□]*Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова НАН Украины, 03680 Киев, Украина*

Поступила в редакцию 7 апреля 2011 г.

После переработки 5 мая 2011 г.

Обнаружено, что с превышением определенного порогового значения концентрацией слабосвязанных резонансных дефектов в электронном спектре графена может образовываться новая нодальная точка и появляться область с аномальной дисперсией носителей тока.

1. Одним из актуальных направлений физики графена является его функциализация различными адсорбированными атомами, молекулами и химически активными группами. Как следствие, модифицированный графен может приобретать новые свойства, необходимые для его использования в конкретных технических целях. При этом именно транспортные свойства графена являются наиболее существенными для его применения в качестве базового элемента приборов микроэлектроники нового поколения. Было убедительно экспериментально продемонстрировано, что в результате ионной бомбардировки графена [1], осаждения на него атомарного водорода [2] или фтора [3] удается открыть в его электронном спектре транспортную квазищель, находящуюся в ближайшей окрестности точки Дирака. Это в свою очередь может инициировать в такой системе переход металл–диэлектрик подобно тому, как это имеет место в неупорядоченных системах с массивными носителями [4]. Появление упомянутой квазищели связывается с тем, что перечисленные дефекты приводят к появлению примесных резонансных состояний вблизи точки Дирака. Более того, в некотором количестве такого рода резонасные дефекты, как оказалось, всегда присутствуют в графене, полученном, например, методом микромеханического скалывания [5]. Теоретический анализ, основанный на простейших моделях адсорбированных атомов, показал, что данные дефекты действительно должны существенно влиять на плотность электронных состояний и проводимость графена [6–8]. Однако достаточно подробно был изучен лишь случай, когда примесный уровень, связанный с наличием адсорбента, сильно гибридизуется с исходным спектром. В настоящей работе рассматриваются возможные изменения, происходящие в электронном спектре графена под воздействием дефектов такого же рода, но для противоположного случая слабой гибридизации примесного уровня.

2. Если в качестве дефектов выступают хемосорбированные атомы на поверхности некоторой двумерной кристаллической структуры, то примесная часть соответствующего гамильтониана H_{im} в общем случае должна как минимум учитывать возможность перехода электрона из исходного двумерного кристалла на энергетический уровень, принадлежащий адатому. Также предполагается, что наличие примеси на некотором узле никак не сказывается ни на уровнях атомов, соседствующих с примесным, ни на интегралах перекрытия, $t \approx 2.7$ эВ, ни на самой структуре исходной кристаллической решетки. Сами же примеси в свою очередь располагаются по узлам решетки абсолютно хаотично, без какой-либо взаимной пространственной корреляции. Кроме того, как хорошо известно, при анализе свойств π-электронной подсистемы графена в рамках метода сильной связи обычно достаточно учитывать только матричные элементы между ближайшими соседями по сотовой решетке. Тогда результирующий гамильтониан неупорядоченной системы имеет вид

$$H = H_0 + H_{im}, \quad H_0 = t\sum{}' c^\dagger_{\mathbf{n}\alpha} c_{\mathbf{m}\beta},$$
$$H_{im} = \sum_{\mathbf{n}\alpha} \eta_{\mathbf{n}\alpha}\left[E_0 d^\dagger_{\mathbf{n}\alpha} d_{\mathbf{n}\alpha} + (t' c^\dagger_{\mathbf{n}\alpha} d_{\mathbf{n}\alpha} + \text{h.c.})\right], \quad (1)$$

где H_0 – трансляционно инвариантный гамильтониан исходной системы, $\mathbf{n}$ пробегает по ячейкам кристаллической решетки, индекс α нумерует ее подрешетки, $c^\dagger_{\mathbf{n}\alpha}$ и $c_{\mathbf{n}\alpha}$ – узельные операторы рождения и уничтожения электронов, $d^\dagger_{\mathbf{n}\alpha}$ и $d_{\mathbf{n}\alpha}$ – операторы рождения и уничтожения электрона на добавочном энергетическом уровне хемосорбированного атома, переменная $\eta_{\mathbf{n}\alpha}$ принимает значение, равное единице, с

[1)]e-mail: yuriy.v.skrypnyk@gmail.com

вероятностью c и значение, равное нулю, с вероятностью $1-c$, c – относительная концентрация примесей, E_0 – затравочная энергия примесного уровня, t' – постоянная гибридизации между состояниями, принадлежащими адатому и подложке. По сути данный гамильтониан аналогичен модели Фано–Андерсона [9].

3. Вывод о существовании хорошо определенного резонансного состояния в системе при наличии единичного изолированного адатома можно сделать на основании одноузельной T-матрицы рассеяния [10],

$$\tau(E)=\frac{|t'|^2}{E-E_0-|t'|^2 g_0(E)}, \tag{2}$$

где $g_0(E)$ – диагональный элемент функции Грина (ФГ) невозмущенной системы,

$$\mathbf{g}=(E-H_0)^{-1}, \tag{3}$$

взятой в узельном представлении.

В случае электронов, описываемых гамильтонианом (1), необходимый ниже диагональный элемент ФГ вблизи нодальной точки спектра ($E=0$) может быть аппроксимирован следующим образом [11, 12]:

$$g_0(E)\approx\frac{2E}{W^2}\ln\left(\frac{|E|}{W}\right)-i\pi\frac{|E|}{W^2}, \qquad |E|\ll W, \tag{4}$$

где параметр

$$W=3^{1/4}\pi^{1/2}t \tag{5}$$

отвечает ширине зоны. Данное приближение имеет приемлемую точность вплоть до энергий, отстоящих от точки Дирака примерно на 0.75 эВ [13]. Везде далее будет рассматриваться именно этот достаточно узкий спектральный Интервал. Он представляет особый интерес, поскольку именно внутрь него, как правило, попадает уровень Ферми. Также в дальнейшем будем использовать параметр W в качестве масштаба для величин, имеющих размерность энергии. Введем обозначения

$$\varepsilon=E/W, \quad \varepsilon_0=E_0/W, \quad \gamma=t'/W. \tag{6}$$

Подставляя выражение для $g_0(E)$ в (2), имеем

$$\tau(\varepsilon)=\frac{|\gamma|^2}{\varepsilon\left(1-2|\gamma|^2\ln|\varepsilon|\right)-\varepsilon_0+i\pi|\gamma|^2|\varepsilon|}, \tag{7}$$

где $\tau(E)=W\tau(\varepsilon)$. Учитывая, что логарифм изменяется медленно, запишем (7) вблизи энергии однопримесного резонанса $|\varepsilon_{\rm r}|\ll 1$ следующим образом:

$$\tau(\varepsilon)=\frac{|\gamma_{\rm ef}|^2}{\varepsilon-\varepsilon_{\rm ef}+i\pi|\gamma_{\rm ef}|^2|\varepsilon|}, \tag{8}$$

где введены обозначения для эффективной гибридизации примесного уровня:

$$|\gamma_{\rm ef}|^2=\frac{|\gamma|^2}{1-2|\gamma|^2\left(\ln|\varepsilon_{\rm r}|+1\right)}, \tag{9}$$

и его эффективной энергии:

$$\varepsilon_{\rm ef}=\frac{\varepsilon_0}{1-2|\gamma|^2\left(\ln|\varepsilon_{\rm r}|+1\right)}, \tag{10}$$

из чего следует, что $\varepsilon_{\rm r}\equiv\varepsilon_{\rm ef}$.

Для существования однопримесного резонанса необходимо, чтобы его затухание было существенно меньше, чем энергетический интервал между $\varepsilon_{\rm r}$ и ближайшей сингулярностью Ван-Хова исходного спектра. Здесь в качестве нее выступает нодальная точка электронного спектра. Тогда из (8) непосредственно следует, что условие наличия резонанса сводится к неравенству

$$\delta\equiv\pi|\gamma_{\rm ef}|^2\ll 1, \tag{11}$$

где δ – параметр, который будет использован ниже. На том интервале энергий, где применима аппроксимация (4), величина $\ln(|\varepsilon_{\rm r}|)<-2$ и, следовательно, знаменатель в (9) и (10) не может стать малым. Поэтому при условии $|\gamma|\ll 1$ неравенство (11) выполняется с очевидностью. Кроме того, если выполняется и неравенство

$$\varepsilon_{\rm r}\gg\exp\left(-\frac{1}{2|\gamma|^2}-1\right), \tag{12}$$

то энергия ε_r практически не отличается от исходной энергии ε_0. Таким образом, в системе с дираковской дисперсией всегда присутствует хорошо определенное резонансное состояние, когда примесный уровень является слабосвязанным, а энергия резонанса находится в окрестности точки соприкосновения валентной зоны с зоной проводимости.

Для сравнения заметим, что в d-мерной системе с законом дисперсии $E(\mathbf{k})\sim k^m$ при выполнении условия, указывающего на ее пониженную размерность, $d<m$, для существования хорошо определенного резонансного уровня необходимо, чтобы затравочная энергия примесного состояния лежала вне так называемой припороговой области вблизи края зоны шириной [14]

$$\Delta_{\rm th}\sim|\gamma_{\rm ef}|^{2m/(2m-d)}. \tag{13}$$

Подобным образом в трехмерных системах с квадратичным законом дисперсии ширина $\Delta_{\rm th}\sim|\gamma_{\rm ef}|^4$, что воспроизводит выражение (13) [15].

4. Как известно, с повышением концентрации дефектов как в трехмерных, так и в обычных низкоразмерных ($d < m$) неупорядоченных системах имеет место кроссовая перестройка спектра (ПС) в окрестности примесного резонанса [14, 15]. При ПС такого типа измененный закон дисперсии выглядит практически так же, как и результат гибридизации ветви исходного спектра и бездисперсионной ветви, соответствующей энергии примесного состояния. Новые дисперсионные ветви при этом оказываются разделенными щелью, которая увеличивается с повышением концентрации примесей.

В случае примесной модели Лифшица, которая учитывает лишь изменение потенциала на узлах, занятых дефектами, соответствующая ПС в графене не является кроссовой, а носит аномальный характер, присущий лишь низкоразмерным системам [11–13]. При такой ПС взаимное перекрытие новых дисперсионных ветвей отсутствует, в то время как сами они разделены квазищелью, плотно заполненной сильно локализованными состояниями. Протекание ПС при достаточно сильной гибридизации во многом аналогично рассматривавшейся ранее аномальной ПС. Поэтому, как уже говорилось, ниже рассматривается противоположная возможность, $|\gamma| \ll 1$.

5. Будем считать концентрацию примесей малой: $c \ll 1$. Тогда для анализа ПС можно воспользоваться приближением модифицированного пропагатора [16]. В этом методе собственная энергия Σ, входящая в уравнение Дайсона,

$$G = g + g\Sigma G, \tag{14}$$

для усредненной по различным распределениям примесных центров ФГ неупорядоченной системы,

$$G = \left\langle (E - H)^{-1} \right\rangle, \tag{15}$$

аппроксимируется суммой одноузельных диаграмм:

$$\Sigma \approx W\sigma(\varepsilon)I = \frac{Wc|\gamma|^2}{\varepsilon - \varepsilon_0 - |\gamma|^2 g_0(\varepsilon - \sigma(\varepsilon))} I, \tag{16}$$

где I – единичная матрица, а $g_0(\varepsilon) = Wg_0(E)$.

Хорошо известно, что приближение (16) не одинаково успешно работает на различных участках спектра неупорядоченной системы [17]. Опираясь на метод разложения собственной энергии в ряд по группам взаимодействующих примесей, можно показать, что вблизи особых точек спектра возрастает вклад в собственную энергию от рассеяния на примесных парах, а также на кластерах более высокого порядка. Поэтому вблизи особых точек образуются области их концентрационного размытия, в которых приближение модифицированного пропагатора оказывается неприменимым. Существует взаимное соответствие между степенью локализации состояний в неупорядоченной системе и относительной величиной вклада в собственную энергию от рассеяния на примесных кластерах [18]. На тех участках спектра, где состояния сохраняют протяженный характер, справедлива и аппроксимация (16). Внутри же областей концентрационного размытия приближение (16) не является приемлемым и состояния носят локализованный характер. В связи с этим для определения ширин областей концентрационного размытия и их месторасположения часто достаточно использовать стандартный критерий Иоффе–Регеля [13].

Предположим, что концентрация слабосвязанных примесей превышает критическую. Другими словами, допустим, что ожидаемая ПС уже произошла. Без ограничения общности будем также полагать, что $\varepsilon_{\rm r} > 0$. Для определения области концентрационного размытия примесного резонанса воспользуемся неравенством

$$|\tilde{\varepsilon}| \gg -\operatorname{Im}\sigma(\varepsilon), \tag{17}$$

где

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon - \operatorname{Re}\sigma(\varepsilon) \tag{18}$$

есть перенормированная энергия, определяющая новый закон дисперсии в неупорядоченной системе. С учетом выражений (4) и (16) в окрестности $\varepsilon_{\rm r}$ условие (17) принимает вид

$$|\tilde{\varepsilon}| \gg \frac{c\pi|\gamma_{\rm ef}|^4|\tilde{\varepsilon}|}{(\varepsilon - \varepsilon_{\rm r})^2 + (\pi|\gamma_{\rm ef}|^2|\tilde{\varepsilon}|)^2}. \tag{19}$$

Если отбросить второе слагаемое в знаменателе, то из (19) следует, что

$$|\varepsilon - \varepsilon_{\rm r}| \gg \Delta_{\rm r} = \sqrt{\pi c}|\gamma_{\rm ef}|^2. \tag{20}$$

Таким образом, ширина области коцентрационного размытия $\Delta_{\rm r}$ растет пропорционально $\sqrt{c}$, т.е. имеет ту же концентрационную зависимость, что и ширина квазищели при аномальной ПС графена с примесными центрами Лифшица [11].

Очевидно, что положение новой – *примесной* – нодальной точки $\varepsilon_{\rm nod}$ в спектре задается уравнением

$$\tilde{\varepsilon} \approx \varepsilon_{\rm nod} - \frac{c|\gamma_{\rm ef}|^2}{\varepsilon_{\rm nod} - \varepsilon_{\rm r}} = 0, \tag{21}$$

из которого нетрудно получить, что

$$\varepsilon_{\rm nod} \approx \varepsilon_{\rm r} + \Delta_{\rm n},\ \Delta_{\rm n} \approx \frac{c|\gamma_{\rm ef}|^2}{\varepsilon_{\rm r}},\ |\varepsilon_{\rm nod} - \varepsilon_{\rm r}| \ll |\varepsilon_{\rm r}|. \tag{22}$$

Данная ситуация может реализоваться именно при концентрациях, которые лишь незначительно превышают критическую. Говорить о появлении примесной нодальной точки в спектре, естественно, можно только в том случае, когда она оказывается лежащей вне области концентрационного размытия примесного резонанса, т.е. при $\Delta_{\mathrm{n}} \gg \Delta_{\mathrm{r}}$. Данное условие и определяет, в сущности, критическую концентрацию c_{sr}, при превышении которой происходит кардинальная ПС:

$$c_{\mathrm{sr}} \sim \pi \varepsilon_r^2. \qquad (23)$$

6. После того как ПС произошла, для делокализованных состояний, находящихся в окрестности примесного резонанса, энергия $\tilde{\varepsilon}$ по своему абсолютному значению имеет порядок $\sqrt{c/\pi}$ и значительно превосходит энергию ε_{r}. При переходе через точку резонанса $\tilde{\varepsilon}$ меняет свой знак. Если $\varepsilon > \varepsilon_{\mathrm{r}}$, то перенормированная энергия отрицательна и убывает по абсолютной величине с приближением к новой нодальной точке $\varepsilon_{\mathrm{nod}}$ в спектре. Таким образом формируется область спектра с *аномальной*, т.е. нелинейной вблизи нодальной точки, дисперсией (рис. 1). При этом

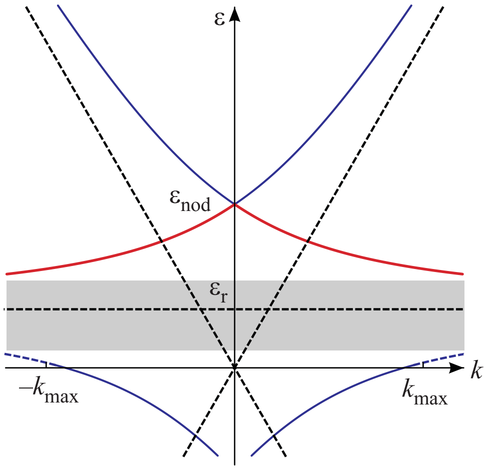

Рис. 1. Схематический вид закона дисперсии носителей тока в графене после кроссовой перестройки спектра (сплошные линии). Дисперсионная зависимость в невозмущенной системе показана штриховыми линиями. Участок с отрицательной дисперсией выделен утолщенной линией. Область концентрационного размытия примесного резонанса затенена

для обоих конусов Дирака в законе дисперсии носителей тока в графене этот процесс происходит одновременно. Если отсчитывать волновой вектор от любой из двух неэквивалентных точек Дирака в зоне Бриллюэна, то его максимальное значение $k_{\max}$ на границе области концентрационного размытия примесного резонанса имеет следующий порядок:

$$k_{\max} \sim \sqrt{\frac{c}{\pi}}\frac{W}{v_{\mathrm{F}}} = \frac{2}{a}\sqrt{\frac{c}{\sqrt{3}}}, \qquad (24)$$

где v_{F} – скорость Ферми в невозмущенном графене, а a – постоянная его кристаллической решетки. Иными словами, максимальное значение (24) волнового вектора, как и следовало ожидать, оказывается порядка обратного среднего расстояния между примесями.

Как видно из (21), при дальнейшем увеличении числа примесей изменяется и характер степенной зависимости ширины области с отрицательной дисперсией Δ_{n} от концентрации:

$$\Delta_{\mathrm{n}} \approx \sqrt{c}|\gamma_{\mathrm{ef}}|, \quad c \gg c_* \sim \frac{\varepsilon_{\mathrm{r}}^2}{|\gamma_{\mathrm{ef}}|^2}. \qquad (25)$$

Отметим, что $c_{\mathrm{sr}}/c_* \sim \delta$, или порядка малого параметра, определенного в (11). Если сначала, при $c > c_{\mathrm{sr}}$, зависимость Δ_{r} от c корневая, а Δ_{n} – линейная, что обеспечивает опережающий рост интервала с отрицательной дисперсией (область *1* на рис. 2), то

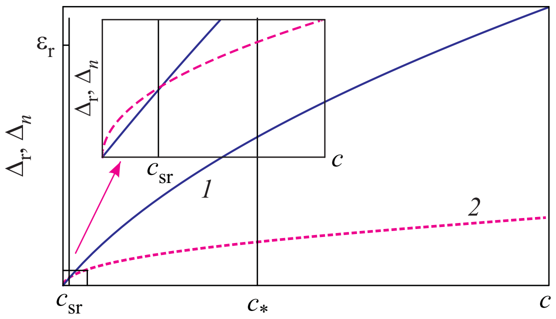

Рис. 2. Концентрационная зависимость ширины области с отрицательной дисперсией Δ_n (сплошная линия) и ширины области концентрационного размытия примесного резонанса Δ_{r} (штриховая линия). На врезке приведен выделенный участок, соответствующий низким концентрациям примесей, в увеличенном размере

при $c > c_*$ – обе зависимости являются корневыми, а $\Delta_{\mathrm{r}}/\Delta_{\mathrm{n}} \sim \sqrt{\delta}$ (область *2* на рис.2).

Можно показать, что при $c \sim c_{\mathrm{sr}}$ ширина $\Delta_{\mathrm{r}} \sim \delta|\varepsilon_{\mathrm{r}}|$, т.е. существенно меньше, чем интервал между энергией резонанса и исходной точкой Дирака. Тот же порядок величины имеет и Δ_{n}. Если $|\varepsilon_{\mathrm{r}}| > |\gamma_{\mathrm{ef}}|$, то такое соотношение между обеими ширинами и $|\varepsilon_{\mathrm{r}}|$ сохраняется при всех $c < 1$. Если же выполняется обратное неравенство, $|\varepsilon_{\mathrm{r}}| < |\gamma_{\mathrm{ef}}|$, то сначала, при $c > c_*$, ширина Δ_{n} начинает превосходить $|\varepsilon_{\mathrm{r}}|$, а затем, при

$$c > c_{\mathrm{D}} = \frac{\varepsilon_{\mathrm{r}}^2}{\pi|\gamma_{\mathrm{ef}}|^4}, \qquad (26)$$

уже и Δ_{r} начинает превосходить $|\varepsilon_{\mathrm{r}}|$. Отметим, что выполняются следующие соотношения:

$$c_{\mathrm{sr}} \sim c_{\mathrm{D}}\delta^2, \qquad c_* \sim c_{\mathrm{D}}\delta. \tag{27}$$

Важно, что общий вид подвергнутого перестройке спектра при $c > c_{\mathrm{D}}$ практически не зависит от взаимного расположения исходной точки Дирака и примесного резонанса.

7. Таким образом, приходим к выводу о том, что при повышении концентрации слабосвязанных примесных центров, вызывающих появление резонансных состояний в окрестности точки Дирака, в электронном спектре графена происходит перестройка кроссового типа. В отличие от изученных ранее случаев такой перестройки, вызванной примесными состояниями большого радиуса, точка Дирака в спектре графена не является краем зонных состояний. Поэтому место запрещенной области в спектре занимает область с отрицательной дисперсией носителей тока. К настоящему времени выполнено достаточно большое число квантовохимических расчетов электронных спектров графена с различными атомами замещения либо с адсорбированными атомами и молекулами. Однако среди них нам не известны случаи слабосвязанных примесей. Это обстоятельство тем не менее не дает оснований для вывода о том, что таких примесей не существует вообще. Можно предполагать, что полученные результаты указывают на принципиальную возможность управления такими свойствами графена, как вид его электронного спектра, положение дираковских точек, проводимость, условия перехода металл–диэлектрик и т.п., путем специального подбора примесных атомов.

Работа выполнена при поддержке Государственной целевой научно-технической программы Украины "Нанотехнологии и наноматериалы" (# 1.1.1.3-4/10-Д) и гранта SCOPES # IZ73Z0-128026 Национального научного фонда Швейцарии.

1. J.-H. Chen, W.G. Cullen, C. Jang et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 236805 (2009).
2. A. Bostwick, J.L. McChesney, K.V. Emtsev et al., Phys. Rev. Lett. **103**, 056404 (2009).
3. F. Withers, M. Dubois, and A.K. Savchenko, Phys. Rev. B **82**, 073403 (2010).
4. В.Ф. Гантмахер, *Электроны в неупорядоченных средах*, М.: Физматлит, 2003.
5. Z.H. Ni, L.A. Ponomarenko, R.R. Nair et al., Nano Lett. **10**, 3868 (2010).
6. J.P. Robinson, H. Schomerus, L. Oroszlany, and V.I. Fal'ko, Phys. Rev. Lett. **101**, 196803 (2008).
7. T.O. Wehling1, S. Yuan, A.I. Lichtenstein et al., Phys. Rev. Lett. **105**, 056802 (2010).
8. S. Yuan, H. De Raedt, and M.I. Katsnelson, Phys. Rev. B **82**, 115448 (2010).
9. U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
10. И.М. Лифшиц, С.А. Гредескул, Л.А. Пастур, *Введение в теорию неупорядоченных систем*, М.: Наука, 1982.
11. Yu.V. Skrypnyk, and V.M. Loktev, Phys. Rev. B **73**, 241402(R) (2006).
12. Yu.V. Skrypnyk and V.M. Loktev, Low Temp. Phys. **33**, 762 (2007).
13. S.S. Pershoguba, Yu.V. Skrypnyk, and V.M. Loktev, Phys. Rev. B **80**, 214201 (2009).
14. М.А. Иванов, Ю.В. Скрипник, ФТТ **34**, 641 (1992).
15. М.А. Иванов, Ю.Г. Погорелов, ЖЭТФ **76**, 1010 (1979).
16. R.W. Davies and J.S. Langer, Phys. Rev. **131**, 163 (1963).
17. M.A. Ivanov, V.M. Loktev, and Yu.G. Pogorelov, Phys. Rep. **153**, 209 (1987).
18. Yu.V. Skrypnyk, Phys. Rev. B **70**, 212201 (2004).