Письма в ЖЭТФ, том 103, вып. 9, с. 679 – 683

Электронный спектр бислоя графена с нарушенной эквивалентностью подрешеток внутри слоев

З. З. Алисултанов[1)]

Институт общей физики им. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

Институт физики им. Амирханова ДНЦ РАН, 367003 Махачкала, Россия

Дагестанский государственный университет, 367000 Махачкала, Россия

Поступила в редакцию 9 марта 2016 г.
После переработки 4 апреля 2016 г.

Рассчитан электронный спектр двухслойного графена, состоящего из слоев с нарушенной эквивалентностью между подрешетками, т.е. из щелевых (с шириной щели 2Δ) графеновых слоев. В спектре такой системы имеется запрещенная щель шириной 2Δ. Исследовано влияние перпендикулярного электрического поля на электронный спектр такой системы. Показано, что при наличии электрического поля ширина запрещенной щели пропорциональна разности $|U-\Delta|$. Последнее означает, что щель исчезает при $U=\Delta$. Этот эффект можно предложить как эффективный метод для избавления от нежелательной щели в спектре.

DOI: 10.7868/S0370274X16090095

Несмотря на открытие новых дираковских материалов [1–4], исследование графена все еще остается одной из актуальных проблем современной физики конденсированного состояния [5]. Этот материал, обладая уникальными свойствами, интересен не только для фундаментальной физики, но также представляет большой практический интерес. Не в меньшей мере последнее связано с тем, что наша планета располагает неограниченными запасами углерода, а графен есть простейший аллотроп углерода. Дираковский спектр носителей и двумерность графена приводят к необычным электронным, оптическим и др. свойствам [6–11].

Одной из важных задач физики графена является исследование электронного спектра этого материала и различных гибридных структур на его основе. Прежде всего это связано с тем, что для реального приложения графена в электронике необходимы некоторые перестройки спектра, например, открытие запрещенной щели. В частности, двухслойный графен (см. рис. 1) в перпендикулярном электрическом поле является одним из основных кандидатов для использования в наноэлектронике. С другой стороны, для некоторых приложений и фундаментальных исследований чрезвычайно важно избавиться от искажений спектра, вызванных различными неконтролируемыми факторами, например, дефектами решетки, примесями и т.д.

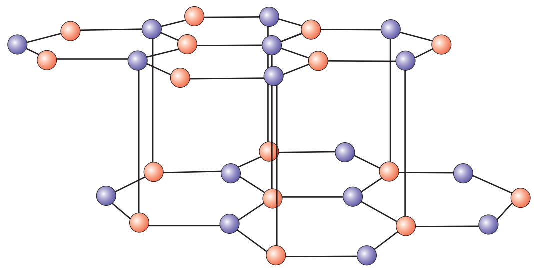

Рис. 1. (Цветной онлайн) Кристаллическая структура бислоя графена. Линии, соединяющие два слоя, обозначают взаимодействие $t_{\perp}$, которое является наиболее существенным из всех возможных интегралов перекрытия при берналловской упаковке слоев

В настоящей работе мы исследовали электронный спектр бислоя графена, состоящего из щелевых монослоев, т.е. монослоев, в которых нарушена эквивалентность подрешеток. Одной из причин, по которой может иметь место последнее является наличие примесей и других дефектов решетки. Реальные образцы всегда содержат дефекты. Это могут быть как контролируемые (адсорбция, интеркалляция и т.д.), так и не контролируемые дефекты. Следует отметить, что электронный спектр бислоя графена подробно исследовался в работах [12, 13]. В этих работах были рассмотрены случаи нарушения как межподрешеточной, так и межслойной (за счет напряжения на затворе) эквивалентностей. Здесь мы рассматриваем бислой, в котором одновременно имеются оба типа нарушения эквивалентности. Мы показываем, что при некотором значении напряжения на затворе щель в спектре исчезает.

[1)]e-mail: zaur0102@gmail.com

В общем случае, гамильтониан задачи записывается в следующем виде

$$\mathcal{H} = \sum_i (E_{A1}\, \overset{1}{a}{}_i^{+}\, \overset{1}{a}{}_i E_{B1}\, \overset{1}{b}{}_i^{+}\, \overset{1}{b}{}_i) +$$

$$+ \sum_i (E_{A2}\, \overset{2}{a}{}_i^{+}\, \overset{2}{a}{}_i E_{B2}\, \overset{2}{b}{}_i^{+}\, \overset{2}{b}{}_i) + \sum_{i,j} t(\overset{1}{a}{}_i^{+}\, \overset{1}{b}{}_i + \mathrm{h.c.}) +$$

$$+ \sum_{i,j} t(\overset{2}{a}{}_i^{+}\, \overset{2}{b}{}_i + \mathrm{h.c.}) + \sum_i t_\perp(\overset{1}{a}{}_i^{+}\, \overset{2}{b}{}_i + \mathrm{h.c.}), \qquad (1)$$

где $\overset{n}{a}$ и $\overset{n}{b}$ – это операторы рождения и уничтожения электронов подрешеток A и B n-го слоя ($n = 1, 2$), t – энергия перескока между ближайшими соседними атомами (между подрешетками A и B) внутри слоя, $t_\perp$ есть энергия перескока между слоями, E_{An}, E_{Bn} – энергии атомов подрешеток A и B n-го слоя. Т.к. эквивалентность подрешеток внутри слоев нарушена, то $E_{An} \neq E_{Bn}$. Полагая, что $E_{A1,2} - E_{B1,2} = 2\Delta_{1,2}$ или $E_{A1,2} = E_0 + \Delta_{1,2}$, $E_{B1,2} = E_0 - \Delta_{1,2}$, получаем

$$\mathcal{H} = \sum_i \left((E_0 + \Delta_1)\, \overset{1}{a}{}_i^{+}\, \overset{1}{a}{}_i + (E_0 - \Delta_1)\, \overset{1}{b}{}_i^{+}\, \overset{1}{b}{}_i \right) +$$

$$+ \sum_i \left(E_0 + \Delta_2)\, \overset{2}{a}{}_i^{+}\, \overset{2}{a}{}_i + (E_0 - \Delta_2)\, \overset{2}{b}{}_i^{+}\, \overset{2}{b}{}_i \right) +$$

$$+ \sum_{i,j} t(\overset{1}{a}{}_i^{+}\, \overset{1}{b}{}_i + \mathrm{h.c}) + \sum_{i,j} t(\overset{2}{a}{}_i^{+}\, \overset{2}{b}{}_i + \mathrm{h.c}) +$$

$$+ \sum_i t_\perp(\overset{1}{a}{}_i^{+}\, \overset{2}{b}{}_i + \mathrm{h.c}). \qquad (2)$$

В матричной форме фурье-образ этого гамильтониана запишется так:

$$\mathcal{H}_k = \begin{pmatrix} E_0 + \Delta_1 & f(\mathbf{k}) & 0 & t_\perp \\ f^*(\mathbf{k}) & E_0 - \Delta_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_0 + \Delta_2 & f(\mathbf{k}) \\ t_\perp & 0 & f^*(\mathbf{k}) & E_0 - \Delta_2 \end{pmatrix}, \qquad (3)$$

где $f(\mathbf{k}) = \sum_j t e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\delta}_j}$, $\boldsymbol{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3})$, $\boldsymbol{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3})$, $\boldsymbol{\delta}_3 = \frac{a}{2}(-1, 0)$ есть векторы расстояний между ближайшими соседними атомами, $a \approx 1.42\,$Å есть расстояние между ближайшими атомами углерода. Далее, мы можем положить $E_0 = 0$ и отсчитывать энергии от точки Дирака. Гамильтониан (3) дает следующее уравнение для энергетического спектра

$$(E^2 - \Delta_1^2 - |f(\mathbf{k})|^2)(E^2 - \Delta_2^2 - |f(\mathbf{k})|^2) -$$

$$- T_\perp^2 (E + \Delta_1)(E - \Delta_2) = 0. \qquad (4)$$

В простейшем случае, когда $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta$, получаем

$$E = \pm\sqrt{\Delta^2 + |f(\mathbf{k})|^2 + \frac{t_\perp^2}{2} \pm t_\perp \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2 + \frac{t_\perp^2}{4}}}. \qquad (5)$$

Решение уравнения (4) в случае $\Delta_1 \neq \Delta_2$, но $\Delta_1 \approx \approx \Delta_2$ дает

$$E = \pm\left\{ \frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2}{2} + |f(\mathbf{k})|^2 + \frac{t_\perp^2}{2} \pm \right. \qquad (6)$$

$$\left. \pm\left[\frac{(\Delta_1^2 - \Delta_2^2)^2}{4} + t_\perp^2 \left(\frac{(\Delta_1 - \Delta_2)^2}{2} + |f(\mathbf{k})|^2 \right) + \frac{t_\perp^4}{4} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Вблизи точки Дирака с координатами $\mathbf{K} = (2\pi/3a, 2\pi/3\sqrt{3}a)$ для энергетического спектра получаем: $f(\mathbf{k}) = \nu_b v_\mathrm{F}(-ip_x - p_y)$, где $\mathbf{p} = \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{K})$, $v_\mathrm{F} = 3ta/2\hbar$ – скорость Ферми для электронов графена. На рис. 2 показан спектр (6). Как видно из рисунка, в спектре имеется запрещенная щель. Ширина щели составляет около $\Delta_1 + \Delta_2$. Этот результат полностью совпадает с результатами [12, 13].

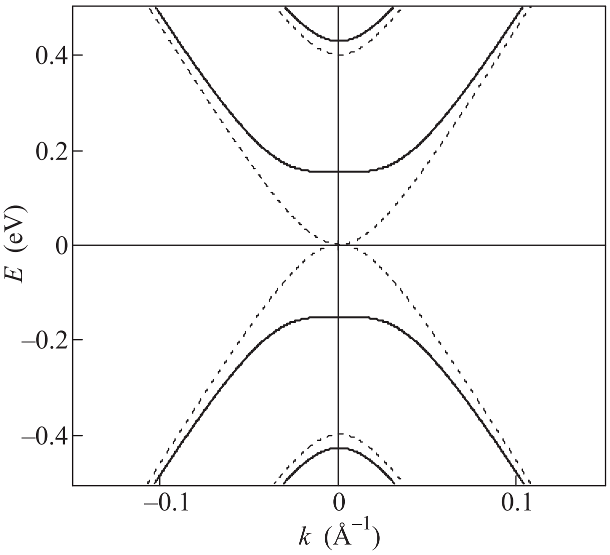

Рис. 2. Электронный спектр идеального бислоя графена (пунктирная линия) и бислоя графена из щелевых монослоев с $\Delta_1 = 150\,$мэВ и $\Delta_2 = 155\,$мэВ (сплошная линия)

В присутствии внешнего электрического поля нарушается и межслойная квивалентность. Эта ситуация описывается следующим гамильтонианом

$$\mathcal{H}_k = \begin{pmatrix} \Delta_1 + U & f(\mathbf{k}) & 0 & t_\perp \\ f^*(\mathbf{k}) & -\Delta_1 + U & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_2 - U & f(\mathbf{k}) \\ t_\perp & 0 & f^*(\mathbf{k}) & -\Delta_2 - U \end{pmatrix}, \qquad (7)$$

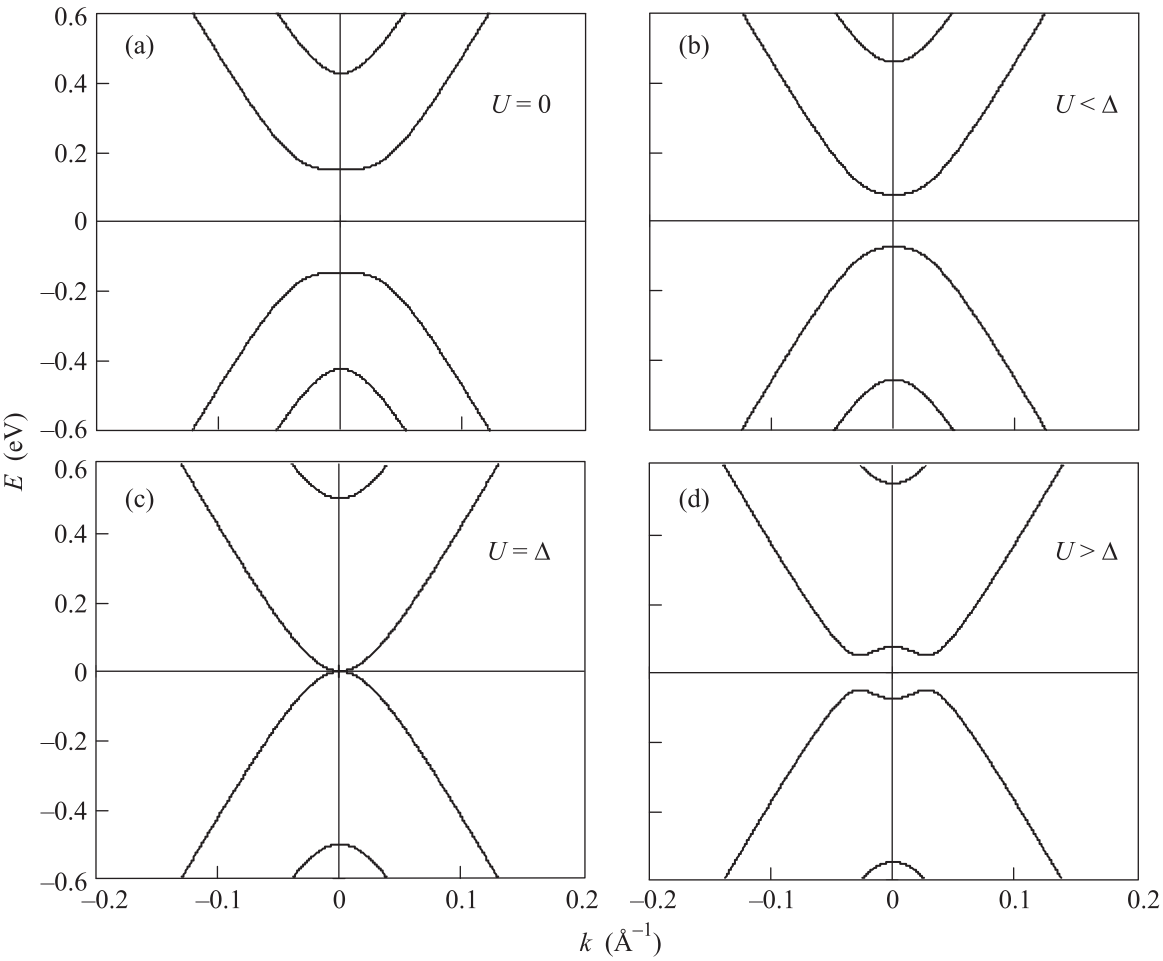

Рис. 3. Электронный спектр бислоя графена, состоящего из щелевых монослоев ($\Delta = 150$ мэВ) при различных значениях приложенного электрического поля: (a) $U = 0$, (b) $U = 75$ мэВ, (c) $U = 150$ мэВ, (d) $U = 225$ мэВ

который дает следующее уравнение для энергетического спектра

$$\left((E-U)^2 - \Delta_1^2 - |f(\mathbf{k})|^2\right)\left((E+U)^2 - \Delta_2^2 - |f(\mathbf{k})|^2\right) - $$
$$- t_\perp^2 (E + \Delta_1 - U)(E - \Delta_2 + U) = 0. \qquad (8)$$

Для простоты мы рассмотрим случай $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta$. В этом случае

$$\left(E^2 + U^2 - \Delta^2 - |f(\mathbf{k})|^2\right)^2 - $$
$$- 4E^2U^2 - t_\perp^2 \left(E^2 - (\Delta - U)^2\right) = 0. \qquad (9)$$

Отсюда получаем

$$E = \left\{ U^2 + \Delta^2 + |f(\mathbf{k})|^2 + \frac{t_\perp^2}{2} \pm \right.$$
$$\left. \pm \left[(t_\perp^2 + 4U^2)|f(\mathbf{k})|^2 + 4U^2\Delta^2 + 2t_\perp^2 \Delta U + \frac{t_\perp^4}{4} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}}. \qquad (10)$$

Спектр (10) вблизи точки Дирака приведен на рис. 3. Видно, что спектр принимает т.н. форму "*mexican hat*" только при $U > \Delta$. Интересный и новый результат состоит в том, что ширина щели является функцией приложенного напряжения, причем при некотором значении этого напряжения она вовсе исчезает. Ширину щели можно определить из (10):

$$\mathcal{D} = 2\sqrt{\Delta^2 + U^2 - \frac{2}{t_\perp^2 + 4U^2}(2U^4 + 2U^2\Delta^2 + t_\perp^2 \Delta U)}. \qquad (11)$$

Однако, чтобы понять суть эффекта, достаточно рассмотреть ширину зазора между зоной проводимости и валентной зоной при $k = 0$. Для этой величины получаем простое выражение

$$\Sigma = 2|U - \Delta|. \qquad (12)$$

Отсюда получаем, что $\Sigma = 0$ при $U = \Delta$. Этот эффект, во-первых, интересен как метод идентификации и определения в бислое графена ширины запрещенной зоны, обусловленной дефектами внутри слоев. Во-вторых, этот эффект можно использовать для избавления от нежелательной запрещенной щели в спектре бислоя графена, обусловленной естественной неидеальностью слоев. Зависимость ширины запрещенной щели от величины U показана на рис. 4.

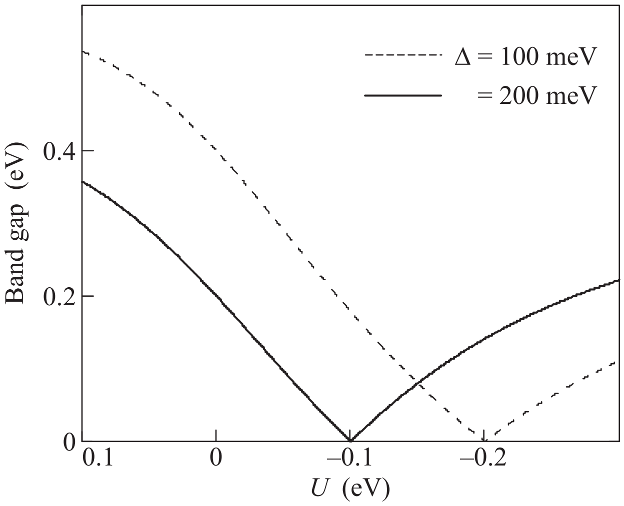

Рис. 4. Зависимость ширины запрещенной щели в бислое графена, состоящего из щелевых монослоев от приложенного электрического поля

Другой интересный результат, который следует из (10) и (11), заключается в том, что перестройка спектра, а следовательно и ширина запрещенной щели зависят от знака величины U. То, что такая зависимость действительно имеется, видно уже из (7). Действительно, при замене $U \to -U$, получаем гамильтониан

$$H = \begin{pmatrix} \Delta_1 - U & f(\mathbf{k}) & 0 & t_\perp \\ f^*(\mathbf{k}) & -\Delta_1 - U & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_2 + U & f(\mathbf{k}) \\ T_\perp & 0 & f^*(\mathbf{k}) & -\Delta_2 + U \end{pmatrix}, \tag{13}$$

который не эквивалентен гамильтониану (7). Эта эквивалентность восстанавливается только при $\Delta_1 = \Delta_2 = 0$.

Проанализируем случай, когда $U = \Delta$. Если положить $t_\perp = 0$, (7) превращается в два отдельных гамильтониана, соответствующих монослоям

$$H_1 = \begin{pmatrix} 2\Delta & f(\mathbf{k}) \\ f^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} \text{ и } H_2 = \begin{pmatrix} 0 & f(\mathbf{k}) \\ f^*(\mathbf{k}) & -2\Delta \end{pmatrix}, \tag{14}$$

в спектре которых имеются щели шириной 2Δ. С другой стороны, исходные гамильтонианы монослоев имеют вид

$$H_1^0 = \begin{pmatrix} \Delta & f(\mathbf{k}) \\ f^*(\mathbf{k}) & -\Delta \end{pmatrix} \text{ и } H_2^0 = \begin{pmatrix} \Delta & f(\mathbf{k}) \\ f^*(\mathbf{k}) & -\Delta \end{pmatrix}. \tag{15}$$

Хотя они приводят к одному и тому же энергетическому спектру, но с физической точки зрения соответствуют различным состояниям монослоев, что приводит также и к разным состояниям состоящего из них бислоя. Из (15) легко получить (14) простым добавлением Δ и $-\Delta$ к диагональным элементам, соответственно, первого и второго гамильтонианов. На самом деле, это и происходит в бислое графена за счет приложенного напряжения. Действительно, напряжение переносит заряд с одного слоя на другой, заряжая их зарядами противоположного знака, что приводит к кулоновским поправкам разного знака к энергиям атомов.

В сущности, рассмотренный эффект дает общий "рецепт", как сделать бесщелевой двухслойный графен, состоящий из щелевых монослоев. Для этого необходимо энергии подрешетки A первого слоя и подрешетки B второго слоя изменить на равные по величине и противоположные по знаку значения. Если связать такие слои энергией перескока между A1 и B2 (что соответствует обычной берналловской упаковке слоев), то в электронном спектре получившегося бислоя графена будет отсутствовать запрещенная щель.

В настоящей работе мы использовали простейшую модель бислоя графена, когда учитывается только наиболее существенный интеграл перескока $t_\perp$ (A1↔B2). Исследование электронного спектра с учетом других интегралов перекрытия (A1↔A2, B1↔B2, B1↔A2) проведено в [12, 13]. Из этих работ можно заключить, что учет всех интегралов перекрытия в элементарной ячейке бислоя приводит к некоторой анизотропии электронного спектра. Учет вторых ближайших соседей внутри одного слоя приводит к небольшому перекрытию валентной зоны с зоной проводимости. Таким образом, более точный подход с дополнительными ненулевыми недиагональными элементами в гамильтониане (3) не приводит к открытию дополнительной запрещенной щели. Последняя возникает за счет диагональных элементов. Это дает основание думать, что предсказанный в настоящей работе эффект закрытия щели будет иметь место и при учете всех основных интегралов перекрытия, а не только $t_\perp$.

Наконец, необходимо отметить, что полученные здесь результаты представляют интерес и для других графеноподобных материалов. В работе [14] теоретически исследовалась возможность существования 2D аналогов соединений со структурой цинковой обманки типа $A_{\mathrm{N}}B_{8-\mathrm{N}}$, где $A\,(B)$ – атом металла (неметалла). Был исследован ряд структур и показано, что некоторые из них обладают гексагональной структурой. По результатам расчетов [14], такой решеткой обладают BN, BP, BAs, BSb, GaN, InN, ZnO и BeO. Низкоэнергетический спектр таких систем имеет вид $\varepsilon(k) = \pm\sqrt{\tilde{v}_{\mathrm{F}}^2 k^2 + \Delta^2}$, где $\tilde{v}_{\mathrm{F}}$ есть скорость Ферми электронов графеноподобной структуры, $\Delta = \varepsilon_a - \varepsilon_b$, $\varepsilon_{a(b)}$ – энергия p-орбитали атома $A\,(B)$. Очевидно, что результаты настоящей работы могут быть полностью обобщены на случаи бислоев таких графеноподобных материалов с берналловской упаковкой слоев. В частности, можно варьировать ширину запрещенной щели таких систем с помощью напряжения на затворе. Последнее представляет большой практический интерес.

Работа поддержана грантом РФФИ # 15-02-03311а, грантом президента РФ МК-4471.2015.2, грантом РНФ МКН-15-19-10049, а также проектом # 3.1262.2014 Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности. Автор искренне благодарен фонду Дмитрия Зимина “Династия” за финансовую поддержку.

1. S.-Y. Xu, I. Belopolski, N. Alidoust et al. (Collaboration), Science **349**, 613 (2015).
2. B. Q. Lv, N. Xu, H. M. Wenget et al. (Collaboration), Nature Phys. **11**, 724 (2015).
3. L. X. Yang, Z. K. Liu, Y. Sun et al. (Collaboration), Nature Phys. **11**, 728 (2015).
4. S.-Y. Xu, N. Alidoust, I. Belopolski et al. (Collaboration), Nature Phys. **11**, 748 (2015).
5. M. I. Katsnelson, *Graphene: Carbon in Two Dimensions*, Cambridge University Press, N.Y. (2012), 366 p.
6. A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nat. Mat. **6**, 183 (2007).
7. P. Avouris, Z. Chen, and V. Perebeinos, Nat. Nanotech. **2**, 605 (2007).
8. Л. А. Фальковский, УФН **178**, 923 (2008); ЖЭТФ **142**, 1309 (2012).
9. З. З. Алисултанов, ЖЭТФ **147**(1), 340 (2014).
10. З. З. Алисултанов, Письма в ЖЭТФ **99**(4), 258 (2014).
11. З. З. Алисултанов, ЖЭТФ **149**(2), 393 (2016).
12. M. Mucha-Kruczynski, E. McCann, and V. I. Fal’ko, Semicond. Sci. Technol. **25**, 033001 (2010).
13. E. McCann and M. Koshino, Rep. Prog. Phys. **76**, 056503 (2013).
14. C.-J. Tong, H. Zhang, Y.-N. Zhang, H. Liu, and L.-M. Liu, J. Mater. Chem. A **2**, 17971 (2014).