

“Резонанс” скорости Ферми в слабонеидеальном графене

Ю. В. Скрипник¹⁾, 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 11 августа 2011 г.

Установлено, что зависимость скорости Ферми от числа носителей тока в примесном графене содержит резкий пик, в максимуме которого скорость Ферми может увеличиваться более чем в полтора раза. Показано, что этот пик, появляющийся при прохождении энергией Ферми энергии однопримесного резонанса, присутствует при концентрациях примесей, меньших, чем соответствующая критическая концентрация перестройки спектра системы.

Визитной карточкой графена, несомненно, является присущий ему линейный закон дисперсии носителей тока. Во многом именно он и определяет уникальные свойства этого материала. Хорошо известно, что вблизи точки Дирака закон дисперсии электронов в графене является достаточно устойчивым по отношению к разного рода возмущениям. Тем не менее согласно недавней экспериментальной работе А.К. Гейма и др. [1] на свободно подвешенных образцах графена наблюдается постепенное увеличение скорости Ферми по мере приближения энергии Ферми к точке Дирака в спектре. При варьировании энергии Ферми путем изменения величины потенциала на затворе соответствующая скорость Ферми, согласно проведенным измерениям, выросла более чем в два раза. Заметим, что авторы этой работы высказали категорическое утверждение относительно того, что увеличение скорости Ферми не может быть результатом воздействия примесей, находящихся в экспериментальных образцах. Действительно, в то время как обычные образцы графена обязательно содержат некоторое неконтролируемое количество дефектов, приводящих к наличию резонансных примесных состояний [2], в данном случае образцы графена находились в подвешенном состоянии, что, по крайней мере, устраняет влияние дефектов, присутствующих в подложке. Поэтому возникает естественный вопрос: может ли в принципе существенно увеличиваться скорость Ферми под влиянием примесей? Если да, то насколько условия, необходимые для такого увеличения, согласуются с указанной экспериментальной ситуацией?

Известно, что точечные дефекты в графене могут приводить к появлению резонансных состояний, энергии которых лежат вблизи точки Дира-

ка [3]. Вследствие этого характерный радиус примесных состояний намного превосходит постоянную кристаллической решетки. Когда с увеличением концентрации примесей среднее расстояние между ними становится порядка характерного радиуса примесного состояния, происходит кардинальная перестройка спектра [4]. В графене такая перестройка сопровождается появлением в электронном спектре транспортной щели, заполненной локализованными состояниями [3]. Щель открывается на энергии однопримесного резонанса, а ее ширина постоянно увеличивается с ростом концентрации примесей. Следовательно, при концентрациях примеси, значительно превышающих критическую концентрацию перестройки спектра, уже нельзя говорить о скорости Ферми в достаточно широкой области спектра, включающей в себя и точку Дирака. Очевидно, что при наличии столь высоких концентраций примесей объяснить эксперимент по наблюдению увеличенной скорости Ферми действительно вряд ли возможно. С другой стороны, не следует ожидать существенных изменений в законе дисперсии квазичастиц и при концентрациях дефектов, более чем на порядок меньших критической. Таким образом, можно утверждать, что для наблюдения аномалий в поведении скорости Ферми концентрация дефектов должна быть сравнимой с критической, но не превышать ее.

В процессе анализа поведения спектральной функции в примесном графене было замечено, что вблизи энергии примесного резонанса на законе дисперсии присутствует характерный перегиб при концентрациях, в несколько раз меньших критической [5]. Подобный перегиб (или кинк) наблюдался на дисперсионных кривых, полученных в экспериментах по фотоэмиссионной спектроскопии графена [6]. При этом для допирования графена на его поверхность осаждались ионы калия, которые, несомненно, следует рас-

¹⁾ e-mail: yuriy.v.skrypnyk@gmail.com

смагивать в качестве дефектов. Осаждение на поверхность графена атомарного водорода также приводит к “задиранию вверх” кривой закона дисперсии, которое отчетливо выражено еще до наблюдавшегося в этой системе перехода металл–диэлектрик [7]. Такое поведение закона дисперсии достаточно убедительно воспроизводится, в частности, при использовании примесной модели Лифшица для атомов водорода [8]. В обоих приведенных примерах наличие перегиба на законе дисперсии свидетельствует о присутствии в спектре энергетического интервала, на котором скорость Ферми имеет повышенное значение. Необходимо подчеркнуть, что указанное повышение скорости Ферми происходит в окрестности энергии однопримесного резонанса. В рамках модели Лифшица минимум проводимости также находится на энергии однопримесного резонанса, а не в точке Дирака, как это обычно негласно предполагается [9]. Ввиду близости энергии однопримесного резонанса и точки Дирака в электронном спектре графена рост скорости Ферми вблизи энергии примесного резонанса может ошибочно приписываться точке Дирака.

Из сказанного выше следует, что предположение о присутствии в графене относительно малого числа дефектов (или, другими словами, допущение о слабой неидеальности реальных образцов чистого графена) позволяет дать интерпретацию “резонансному” поведению фермиевской скорости, отличную от высказанной в [1]. Кроме того, явление “резонансного” увеличения скорости Ферми за счет примесей заслуживает внимания и само по себе, поскольку ему до настоящего времени не придавалось значения, несмотря на то что оно, по-видимому, является в достаточной степени характерным для неупорядоченных систем.

Рассмотрим описанный эффект повышения скорости Ферми подробнее на примере примесной модели Лифшица. Хотя эта модель и является одной из наиболее простых, она тем не менее верно схватывает основную физику влияния примесей на спектр системы (по крайней мере на качественном уровне). В рамках этой модели связанное с наличием примеси возмущение соответствующего гамильтониана сильной связи ограничено лишь изменением величины эффективного потенциала на единственном узле кристаллической решетки. Иными словами, наличие примеси на некотором узле, по предположению, никак не сказывается ни на уровнях атомов, соседствующих с примесным, ни на интегралах перекрытия t , ни на самой структуре исходной кристаллической решетки. При этом считается, что сами примеси располагаются по узлам решетки абсолютно хаотично, без

какой-либо взаимной пространственной корреляции, что, как известно, соответствует модели бинарного сплава с диагональным беспорядком. Следовательно, результирующий гамильтониан неупорядоченной системы имеет вид

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{im}, \quad \mathbf{H}_{im} = V_L \sum_{\mathbf{n}\alpha} \eta_{\mathbf{n}\alpha} c_{\mathbf{n}\alpha}^\dagger c_{\mathbf{n}\alpha}, \quad (1)$$

где \mathbf{H}_0 – трансляционно инвариантный гамильтониан исходной системы, \mathbf{H}_{im} – возмущение, вносимое примесями, \mathbf{n} пробегает по ячейкам кристаллической решетки, индекс α нумерует ее подрешетки, $c_{\mathbf{n}\alpha}^\dagger$ и $c_{\mathbf{n}\alpha}$ – узельные операторы рождения и уничтожения электронов, переменная $\eta_{\mathbf{n}\alpha}$ принимает значение, равное единице, с вероятностью c или значение, равное нулю, с вероятностью $1 - c$, c – относительная концентрация примесей, V_L – упомянутое изменение величины потенциала на узле, занятом примесью. Исходный же гамильтониан запишем, как обычно, в приближении ближайших соседей:

$$\mathbf{H}_0 = t \sum_{\langle \mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta \rangle} c_{\mathbf{n}\alpha}^\dagger c_{\mathbf{m}\beta}, \quad (2)$$

где $t \approx 2.7$ эВ. Относительную концентрацию c трудно соотнести с поверхностной плотностью дефектов, т.е. с так называемым покрытием:

$$n_{im} = n_0 c, \quad (3)$$

где

$$n_0 = \frac{4}{\sqrt{3}a^2} \quad (4)$$

является величиной, обратной площади, приходящейся на один атом углерода, а $a = 0.246$ нм – постоянная решетки графена.

Трансляционная инвариантность функции Грина неупорядоченной системы,

$$\mathcal{G} = (E - \mathbf{H})^{-1}, \quad (5)$$

восстанавливается после усреднения по различным распределениям примесей, что позволяет записать для нее уравнение Дайсона:

$$\mathbf{G} = \mathbf{g} + \mathbf{g}\Sigma\mathbf{G}, \quad \mathbf{G} = \langle \mathcal{G} \rangle, \quad (6)$$

где Σ – собственная энергия, а

$$\mathbf{g}(E) = (E - \mathbf{H}_0)^{-1} \quad (7)$$

является невозмущенной функцией Грина. Собственную энергию при низкой концентрации примесей,

$c \ll 1$, можно вычислять в приближении модифицированного пропагатора [10]:

$$\Sigma \approx \Sigma(E)\mathbf{I},$$

$$\Sigma(E) \equiv \Sigma_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{n}\alpha}(E) = \frac{cV_L}{1 - V_L g_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{n}\alpha}[E - \Sigma(E)]}, \quad (8)$$

где \mathbf{I} – единичная матрица. Диагональный элемент функции Грина исходной системы в узельном представлении $g_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{n}\alpha}$, присутствующий в (8), для энергий, близких к точке Дирака, аппроксимируется следующим образом:

$$W g_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{n}\alpha}(E) \equiv g_0(\epsilon) \approx 2\epsilon \ln|\epsilon| - i\pi|\epsilon|, \quad |\epsilon| \ll 1, \quad (9)$$

где $\epsilon = E/W$, а $W = \sqrt{\pi\sqrt{3}t}$ – энергетический параметр порядка ширины зоны. Для удобства произведем подстановку:

$$\tilde{\epsilon} \equiv \epsilon - \Sigma(\epsilon) = \varkappa \exp(i\varphi), \quad \varkappa > 0, \quad 0 < \varphi < \pi, \quad (10)$$

которая выделяет фазу перенормированной энергии $\tilde{\epsilon}$. Эта фаза уменьшается от $\pi/2$ до нуля внутри зоны проводимости и возрастает от $\pi/2$ до π внутри валентной зоны с удалением от точки Дирака. С помощью (9) и подстановки (10) мнимая часть (8) приводится к виду

$$cv_L^2 [2 \ln \varkappa + (2\varphi - \pi) \cot \varphi] +$$

$$+ \{1 - v_L \varkappa [2 \ln \varkappa \cos \varphi - (2\varphi - \pi) \sin \varphi]\}^2 +$$

$$+ \{v_L \varkappa [2 \ln \varkappa \sin \varphi + (2\varphi - \pi) \cos \varphi]\}^2 = 0, \quad (11)$$

где введено обозначение $v_L = V_L/W$. При фиксированных величинах примесного возмущения v_L и концентрации c уравнение (11) устанавливает связь между модулем перенормированной энергии \varkappa и ее фазой φ . Для \varkappa , превосходящих известную пороговую величину, которая в свою очередь задается как величиной возмущения, так и примесной концентрацией, это уравнение всегда имеет два корня по отношению к фазе φ . Один из них ($\varphi < \pi/2$) лежит в зоне проводимости, в то время как другой ($\varphi > \pi/2$) лежит внутри валентной зоны. Энергия же состояния определяется из действительной части (8):

$$\epsilon = \varkappa \cos \varphi +$$

$$+ cv_L \{1 - v_L \varkappa [2 \ln \varkappa \cos \varphi - (2\varphi - \pi) \sin \varphi]\} \times$$

$$\times (\{1 - v_L \varkappa [2 \ln \varkappa \cos \varphi - (2\varphi - \pi) \sin \varphi]\}^2 +$$

$$+ \{v_L \varkappa [2 \ln \varkappa \sin \varphi + (2\varphi - \pi) \cos \varphi]\}^2)^{-1}. \quad (13)$$

Взятые вместе уравнения (11) и (13) составляют систему, из которой неявным образом следует зависимость перенормированной энергии $\tilde{\epsilon}$ от энергии со-

ответствующего состояния ϵ . В результате скорость Ферми можно получить из выражения

$$\frac{v_F(\epsilon_F)}{v_F^0} = \left(\frac{d\tilde{\epsilon}}{d\epsilon} \Big|_{\epsilon=\epsilon_F} \right)^{-1}, \quad (14)$$

где v_F^0 – скорость Ферми в исходной системе, а ϵ_F – текущая энергия Ферми. Кроме того, для сопоставления с результатами эксперимента [1] нам необходимо знать зависимость плотности носителей тока от энергии Ферми. В соответствии с вышесказанным будем отсчитывать число носителей от той энергии, на которой скорость Ферми достигает своего максимума (ϵ_{\max}):

$$n(\epsilon_F) = -\frac{2n_0}{\pi} \int_{\epsilon_{\max}}^{\epsilon_F} \text{Im}\{\tilde{\epsilon}[2 \ln(\tilde{\epsilon}) - i\pi]\} d\epsilon. \quad (15)$$

Принято считать, что для образцов графена, приготовленных на подложке из диоксида кремния, поверхностная плотность дефектов составляет порядка 10^{12} см^{-2} . Для образцов графена на подложке из нитрида бария поверхностная плотность дефектов может быть на порядок меньше, 10^{11} см^{-2} . Выберем для начала поверхностную плотность дефектов еще на один порядок ниже (10^{10} см^{-2}), а величину примесного возмущения $V_L = 200 \text{ эВ}$ для того, чтобы обеспечить присутствие хорошо определенного однопримесного резонанса в системе (см. [3]). Результаты расчета, основанного на (11)–(15), приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что на кривой зависимости скорости Ферми от поверхностной плотности носителей тока присутствует узкий, четко очерченный пик. В его максимуме скорость Ферми увеличивается примерно на четверть. Нетрудно убедиться, что резкому всплеску скорости Ферми соответствует энергия Ферми, находящаяся вблизи энергии однопримесного резонанса. Таким образом, действительно можно говорить о “резонансном” поведении скорости Ферми. Заметим, что достаточно большое выбранное значение примесного потенциала отнюдь не требует наличия в системе каких-либо экзотических дефектов. При малых энергиях примесная модель Лифшица достаточно хорошо аппроксимирует влияние адсорбированных на графене атомов. В этом случае $V_L \approx \gamma^2/E_0$, где γ – величина гибридизации, которая может, согласно имеющимся квантовохимическим расчетам, составлять 5–10 эВ в зависимости от типа адсорбента, тогда как E_0 может, скажем, располагаться в районе 0.1 эВ (максимальная абсолютная величина энергии Ферми, соответствующая рис. 1, примерно в два раза меньше этого значения).

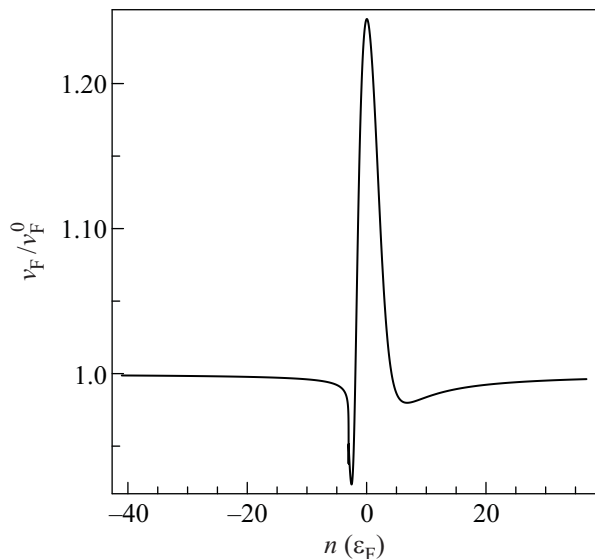


Рис. 1. Зависимость относительного изменения скорости Ферми от поверхностной концентрации носителей тока в примесном графене для $V_L = -200$ эВ и $n_{im} = 10^{10}$ см $^{-2}$

Увеличение концентрации примесей в пять раз приводит к тому, что ширина пика становится большей, а скорость Ферми в его максимуме вырастает более чем в полтора раза (см. рис. 2). Если же кон-

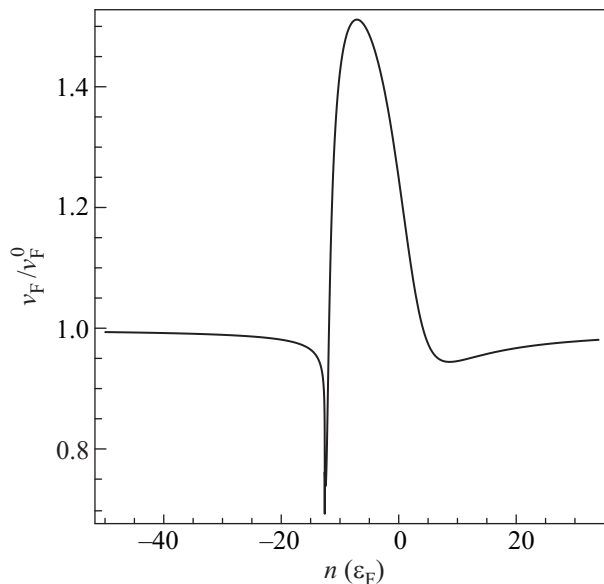


Рис. 2. Зависимость относительного изменения скорости Ферми от поверхностной концентрации носителей тока в примесном графене для $V_L = -200$ эВ и $n_{im} = 5 \cdot 10^{10}$ см $^{-2}$

центрацию примесей увеличить еще вдвое, одновременно снизив вдвое величину примесного возмуще-

ния, то относительное увеличение скорости Ферми в максимуме несколько снижается, а ширина пика растет (см. рис. 3). Отметим, что приближение (8) является применимым для рассмотренных выше слу-

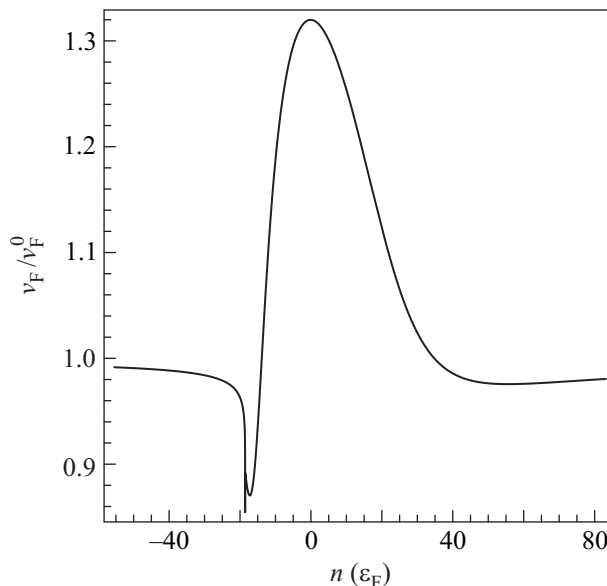


Рис. 3. Зависимость относительного изменения скорости Ферми от поверхностной концентрации носителей тока в примесном графене для $V_L = -100$ эВ и $n_{im} = 10^{11}$ см $^{-2}$

чаев на всем интервале изменения энергии Ферми за исключением экспоненциально узких областей вблизи сдвинутых точек Дирака. На рис. 2 и 3 таким областям соответствуют узкие (толщиной в линию) провалы на кривых, наличие которых не следует принимать во внимание. При дальнейшем (существенном) увеличении концентрации примесей для обеих величин примесного возмущения приближение (8) перестает быть справедливым в области энергии однопримесного резонанса, которая и является наиболее интересной для оценки относительного изменения скорости Ферми. Одновременно с этим состоянием вблизи энергии однопримесного резонанса начнут проявлять тенденцию к локализации. Поскольку в приведенных выше примерах мы ограничивались только такими концентрациями примеси, при которых справедливость приближения (8) не подвергается сомнению, вообще говоря, можно ожидать и больших пиковых значений скорости Ферми для примесей, описываемых моделью Лифшица.

Таким образом, если наличие изолированного дефекта приводит к появлению хорошо определенного примесного резонанса, то и на зависимости скорости Ферми от числа носителей тока в графене присут-

ствует резкий максимум. При этом скорость Ферми достигает своего максимума тогда, когда энергия Ферми находится вблизи энергии однопримесного резонанса, а сам эффект “резонансного” поведения скорости Ферми имеет место лишь для примесных концентраций, меньших, чем критическая концентрация перестройки спектра. В то же время относительное изменение скорости Ферми в ее максимуме растет с увеличением концентрации примесей, становясь существенным при концентрациях, сравнимых с критической концентрацией перестройки спектра.

Заметим, что в приложении к работе [1] предлагается критерий, при выполнении которого влиянием примесей на скорость Ферми, по мнению авторов, можно пренебречь. Нетрудно убедиться в том, что этот критерий с некоторыми оговорками подобен условию малости концентрации примесей по сравнению с критической концентрацией перестройки спектра. Обратим внимание на то, что для рассмотренных выше величин примесного возмущения и концентраций дефектов предложенный в [1] критерий выполняется с большим запасом (малость обеспечивается более чем на порядок). Тем не менее, как видно из представленных данных, вследствие наличия примесей поведение скорости Ферми не только носит “резонансный” характер, но и ее относительное изменение вполне сопоставимо с наблюдавшимся на эксперименте.

Хотя работа [1] и послужила поводом для написания настоящего письма, мы не ставили своей целью дать исчерпывающее объяснение представленным в ней результатам эксперимента. Это не в последнюю очередь вызвано грубостью выбранной примесной

модели. Напротив, на простом примере мы хотели показать, что для примесного графена, как, впрочем, и для других примесных систем, “резонансное” поведение скорости Ферми в ее зависимости от числа носителей тока является характерным. Более того, оно может реализоваться при низких концентрациях дефектов.

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. D. C. Elias, R. V. Gorbachev, A. S. Mayorov et al., *Nat. Phys.* DOI: 10.1038/NPHYS2049 (2011).
2. Z. H. Ni, L. A. Ponomarenko, R. R. Nair et al., *Nano Lett.* **10**, 3868 (2010).
3. Yu. V. Skrypnyk and V. M. Loktev, *Phys. Rev. B* **73**, 241402(R) (2006).
4. M. A. Ivanov, V. M. Loktev, and Yu. G. Pogorelov, *Phys. Rep.* **153**, 209 (1987).
5. Yu. V. Skrypnyk and V. M. Loktev, *Low Temp. Phys.* **34**, 818 (2008).
6. A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller et al., *Nature Phys.* **3**, 36 (2007).
7. A. Bostwick, J. L. McChesney, K. V. Emtsev et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 056404 (2009).
8. Yu. V. Skrypnyk and V. M. Loktev, *Phys. Rev. B* **83**, 085421 (2011).
9. Yu. V. Skrypnyk and V. M. Loktev, *Phys. Rev. B* **82**, 085436 (2010).
10. R. W. Davies and J. S. Langer, *Phys. Rev.* **131**, 163 (1963).