

## К теории электронных состояний эпитаксиального бислоя графена

© Г.О. Абдуллаев<sup>1</sup>, З.З. Алисултанов<sup>1,2,¶</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

¶ E-mail: zaur0102@gmail.com

(Поступила в Редакцию 23 октября 2018 г.)

Исследован энергетический спектр эпитаксиального бислоя графена. Рассмотрен наиболее общий случай произвольного нарушения  $P$ -симметрии внутри слоев и между слоями. Исследовано влияние напряжения на затворе на энергетический спектр. Показано, что картина такого влияния существенно зависит от соотношения между запрещенными зонами, соответствующими различным слоям. При некотором значении кулоновского потенциала, вызванного переходом заряда из подложки происходит схлопывание запрещенной зоны. Эти исследования проведены для двух типов упаковок слоев в бислое:  $AB$  и  $AA$ .

Работа поддержана грантами: РФФИ 18-02-01022а, РФФИ 18-32-00205 мол\_а, грант Президента РФ (МК-2130.2017.2).

DOI: 10.21883/FTT.2019.03.47260.289

### 1. Введение

На сегодняшний день одной из актуальных задач физики графена остается поиск различных методов перестройки его электронного спектра. В самом деле, благодаря дираковскому закону дисперсии носители тока в графене преодолевают традиционные барьеры с вероятностью, близкой к единице (клеиновское туннелирование), и создание на его основе полупроводниковых приборов затруднительно [1,2]. Решение данной задачи сводится к разработке различных методов открытия запрещенной щели в спектре. Существуют различные пути решения данной проблемы. Это использование нанолитов графена, скрученного графена, нанесение (выращивание) его на подложку и т.д. Одним из наиболее эффективных и перспективных способов управляемого открытия щели в спектре является приложение поперечного электрического поля к бислою графена. Другим известным методом является нанесение слоя графена на подложку. Открытие щели в спектре графена за счет подложки SiC было экспериментально продемонстрировано в работе [3]. Авторы данной работы делают вывод, что открытие щели в спектре вызвано нарушением симметрии между подрешетками графена вследствие неодинакового взаимодействия с подложкой. Бислою графена с адсорбированными атомами калия рассмотрен в [4]. В такой системе величина щели сильно зависит от концентрации адатомов. В работе [5] предложен другой механизм открытия щели в спектре эпитаксиального бислоя. Здесь причиной возникновения щели является нарушение симметрии между слоями бислоя за счет взаимодействия нижнего слоя с субстратом и соответствующей деформации  $2p_z$ -орбиталей. Кроме этого, нарушение эквивалентности слоев может

быть индуцировано благодаря зарядовому обмену между нижним слоем и подложкой [3,5]. Этот процесс сопровождается накоплением заряда на нижнем слое, причем знак заряда определяется относительным положением точки Дирака графена и уровня Ферми для подложки.

В данной работе мы рассматриваем спектр эпитаксиального бислоя с учетом всех трех механизмов, а именно: нарушение симметрии между слоями из-за деформации орбиталей нижнего слоя, нарушение эквивалентности подрешеток внутри каждого слоя и зарядового обмена между нижним слоем и подложкой. В основном, нас будет интересовать бислою с  $AB$ -упаковкой слоев. А в конце, мы кратко остановимся и на случае  $AA$ -упаковки, интерес к которой в последнее время растет (см. [6,7]). Стоит отметить, что результаты настоящей работы нетрудно обобщить на различные двумерные графеноподобные материалы (см. [8–10]). Следует также отметить, что интерес к бислою графена в последнее время существенно возрос благодаря работам [11,12]. Наиболее интересный результат этих работ состоит в том, что некоторые модификации бислоя графена имеют необычный спектр и проявляют сверхпроводящие свойства нового типа. Важные дискуссии этих результатов приведены в работах [13–15].

### 2. Модель эпитаксиального бислоя графена

Эффективную модель для описания эпитаксиального графена предложил Давыдов. Здесь мы приводим обобщение этой модели на случай бислоя графена. Рассмотрим систему, приведенную на рис. 1. Будем считать, что взаимодействие нижнего слоя с подложкой происходит

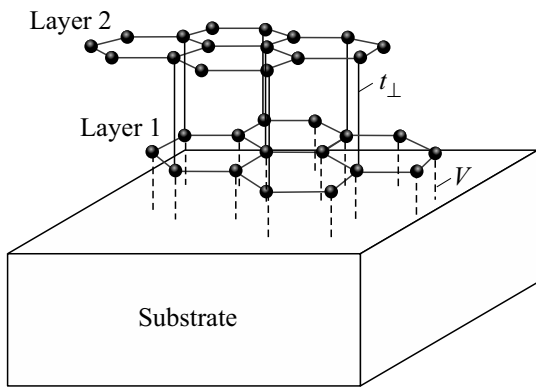


Рис. 1. Схематическое изображение исследуемой системы.

в рамках модели Давыдова. Данная модель приводит к довольно адекватным результатам [9,10,16,17]. Она заключается в том, что лист графена, находящегося на поверхности подложки, можно представить как адсорбированные на этой поверхности атомы углерода, выстроенные в гексагональную структуру. При этом уширение и смещение квазиуровня атома углерода учитываются в рамках моделей Андерсона–Ньюнса (для металлической подложки) и Халдейна–Андерсона (для полупроводниковой подложки). Между адатомами углерода происходит обмен электронами, за счет чего формируется зона Бриллюэна эпитаксиального графена. Данные электронные перескоки между соседними атомами включаются в теорию с помощью уравнения Дайсона. В результате для функции Грина (ФГ) электронов эпитаксиального графена имеем следующее выражение

$$G_q^{-1}(\varepsilon) = G_0^{-1}(\varepsilon) - t f(q), \quad (1)$$

где  $f(q) = 2 \exp\left(\frac{iq_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{q_y a \sqrt{3}}{2}\right) + \exp(-iq_x a)$ ,  $q$  есть импульс носителей вблизи точки Дирака,  $a \approx 1.42 \text{ \AA}$  и

$$G_0(\varepsilon) = (\varepsilon - \varepsilon_c - \Lambda(\varepsilon) - i\Gamma_c(\varepsilon))^{-1} \quad (2)$$

есть ФГ одного адатома углерода,  $\varepsilon_c$ ,  $\Lambda(\varepsilon)$  и  $\Gamma(\varepsilon)$  — энергия, функция смещения и полуширина квазиуровня атома углерода соответственно. Подробно все параметры задачи описаны в указанных выше работах Давыдова (см. также [18,19]). Для дальнейшего анализа воспользуемся простейшими выражениями для функции смещения и полуширины квазиуровня, предполагая что подложка двумерная [9]

$$\Gamma_c^2 = |V|^2 \frac{m^* S_1}{\hbar^2} (\Theta(\Delta\varepsilon - \Delta - \varepsilon) - \Theta(\varepsilon - \Delta\varepsilon - \Delta)) \quad (3)$$

$$\Lambda(\varepsilon) = -|V|^2 \frac{m^* S_1}{\hbar^2} \ln \left| \frac{\varepsilon - \Delta\varepsilon + \Delta}{\varepsilon - \Delta\varepsilon - \Delta} \right|. \quad (4)$$

Здесь  $S_1 = \frac{3\sqrt{3}a^2}{4}$  — площадь одной ячейки графена,  $m^*$  — эффективная масса электрона в подложке,  $V$  —

потенциал гибридизации,  $\Delta\varepsilon$  — расстояние между точкой Дирака и центром запрещенной зоны подложки и  $\Delta$  — ширина запрещенной зоны подложки. Далее, будем все энергии отсчитывать от точки Дирака. Оценки величины  $\Delta\varepsilon$  для подложек SiC приведены в [16,17]. Величина квазиуровня адатома углерода определяется условием  $\text{Re } G(\varepsilon)^{-1} = 0$ , поэтому для энергии атомов нижнего слоя имеем

$$\bar{\varepsilon}_c = \varepsilon_c + \Lambda(\bar{\varepsilon}_c). \quad (5)$$

Смещение (5) происходит из-за взаимодействия нижнего слоя с подложкой. Учитывая данное смещение, а также нарушение симметрии внутри каждого слоя и зарядовый обмен с нижним слоем для гамильтониана бислоя имеем

$$\begin{aligned} H = & \sum_i (\bar{\varepsilon}_c + \Delta_1 - U) a_{1,i} + a_{1,i} \\ & + \sum_i (\bar{\varepsilon}_c - \Delta_1 - U) b_{1,i}^+ b_{1,i} + \sum_i (\varepsilon_c + \Delta_1) a_{2,3}^+ a_{2,3} \\ & + \sum_i (\varepsilon_c - \Delta_1) b_{2,i}^+ b_{2,i} + \sum_{i,j} t (a_{1,i}^+ b_{1,j} + h.c.) \\ & + \sum_{i,j} t (a_{2,i}^+ b_{2,j} + h.c.) + \sum_i t_{\perp} (a_{1,i}^+ b_{2,i} + h.c.). \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $a_2$  и  $b_2$  операторы вторичного квантования электронов для подрешеток  $A$  и  $B$  соответственно первого (нижнего) и второго (верхнего) слоев,  $t$  — матричный элемент перехода электрона с одной подрешетки на другую внутри одного слоя,  $t_{\perp}$  — эффективная энергия перехода электрона с одного слоя на другой. Используя

$$a_i = \sum_k a_k \exp(-ikR_i), \quad b_i = \sum_k b_k \exp(-ikR_i) \quad (7)$$

перейдем в импульсное пространство. Имеем

$$\begin{aligned} H = & \sum_k (\bar{\varepsilon}_c + \Delta_1 - U) a_{1,k}^+ a_{1,k} + \sum_k (\bar{\varepsilon}_c - \Delta_1 - U) b_{1,k}^+ b_{1,k} \\ & + \sum_k (\varepsilon_c + \Delta_1) a_{2,k}^+ a_{2,k} + \sum_i (\varepsilon_c - \Delta_1) b_{2,k}^+ b_{2,k} \\ & + \sum_k f(k) (a_{1,k}^+ b_{1,k} + a_k^+ b_{1,k} + h.c.) + \sum_k t_{\perp} (a_{1,k}^+ b_{2,k} + h.c.) \end{aligned} \quad (8)$$

Далее, воспользуемся этим гамильтонианом для расчета спектров.

### 3. Результаты и обсуждение

Введем следующие ФГ для рассматриваемой системы

$$\begin{aligned} G_{A1} = \langle\langle a_{1,k} | a_{1,k}^+ \rangle\rangle, \quad G_{B,1} = \langle\langle b_{1,k} | b_{1,k}^+ \rangle\rangle, \\ G_{A2} = \langle\langle a_{2,k} | a_{2,k}^+ \rangle\rangle, \quad G_{B,2} = \langle\langle b_{2,k} | b_{2,k}^+ \rangle\rangle, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $\langle\langle \dots \rangle\rangle$  означает квантовомеханическое усреднение. Для его нахождения мы пользуемся известным соотно-

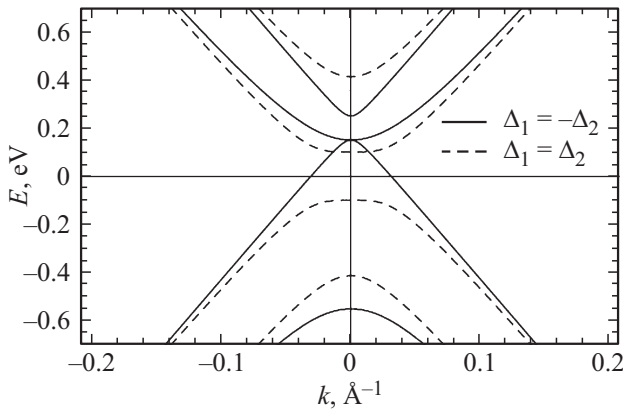


Рис. 2. Спектр бислоя при  $U = \bar{\epsilon}_c$  и  $\Delta_1 = 150 \text{ meV}$ .

шением для произвольных операторов  $A$  и  $B$

$$\epsilon \langle \langle A|B \rangle \rangle = \langle [A|B]_\eta \rangle + \langle \langle (AH - HA)|B \rangle \rangle.$$

Здесь  $[A, B]_\eta$  является коммутатором для бозонов ( $\eta = -1$ ) и антикоммутатором для фермионов ( $\eta = +1$ ). Воспользовавшись приведенными соотношениями можно найти ФГ для эпитаксиального бислоя графена

$$G_{A1}^{-1} = \epsilon - \bar{\epsilon}_c - \Delta_1 + U - \frac{|f(k)|^2}{\epsilon - \bar{\epsilon}_c + \Delta_1 + U} - t_\perp^2 \left( \epsilon - \epsilon_c + \Delta_2 - \frac{|f(k)|^2}{\epsilon - \epsilon_c - \Delta_2} \right)^{-1}. \quad (10)$$

Энергетический спектр находим из условия  $\text{Re } G(\epsilon)^{-1} = 0$ . Рассмотрим спектр системы в случае, когда  $U = \bar{\epsilon}_c$  и  $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta$ . Тогда для спектра имеем

$$\epsilon_k = \pm \sqrt{\Delta^2 + |f(k)|^2} + \frac{t_\perp^2}{2} \pm t_\perp \sqrt{|f(k)|^2 + \frac{t_\perp^2}{4}}. \quad (11)$$

Из (11) видно, что в этом случае спектр эпитаксиального бислоя совпадает со спектром свободного бислоя. В данном случае нарушение симметрии между слоями и обмен зарядом с подложкой полностью подавляют друг друга и наличие подложки отражается только в нарушении симметрии между подрешетками в одном слое и как следствие возникновение запрещенной щели с шириной  $\Sigma = 2\Delta$ .

В случае  $U = \bar{\epsilon}_c$  и  $\Delta_1 = -\Delta_2 = \Delta$  получаем

$$\epsilon_k = \alpha \frac{t_\perp}{2} + \beta \sqrt{|f(k)|^2 + \left( \frac{t_\perp}{2} + \alpha \Delta \right)^2}, \quad (12)$$

где  $\alpha, \beta = \pm 1$ . Интересно, что в этом случае результирующая щель в спектре бислоя отсутствует несмотря на то, что каждый монослой является щелевым (рис. 2). Природа этого эффекта объясняется в конце статьи.

В случае произвольных параметров выражение для электронного спектра является слишком длинным, из-за чего мы его здесь не приводим. Вместо этого на

рис. 3 приведена зависимость энергии от импульса для зоны проводимости и валентной зоны при разных значениях кулоновской энергии. Следует отметить, что из-за бернатовской упаковки смещение энергии между подрешетками для разных слоев будет иметь разные знаки [3]. Из рис. 3 видно что в случае акцепторной подложки кулоновская энергия способствует деформации спектра к так называемой форме „mexican hat“. Такая форма спектра приводит к аномальным осцилляциям при слабом допировании, которые выражаются в появлении дополнительных пиков [20]. Чем больше по модулю  $U$  тем более выраженными будут аномальные осцилляции. Таким образом, эпитаксиальный бислой графена является более подходящим объектом для наблюдения таких осцилляций, чем свободный бислой [20] или узкощелевой топологический изолятор [21]. Кроме того, как можно видеть из рис. 2, в отличие от случая свободного бислоя графена в поперечном электрическом поле здесь мы имеем дело с несимметричной относительно точки Дирака запрещенной щелью. Но самым важным эффектом здесь является то, что при определенном значении величины кулоновской энергии щель в спектре может исчезнуть. Это происходит при  $U = \bar{\epsilon}_c - \Delta_1 - \Delta_2$ .

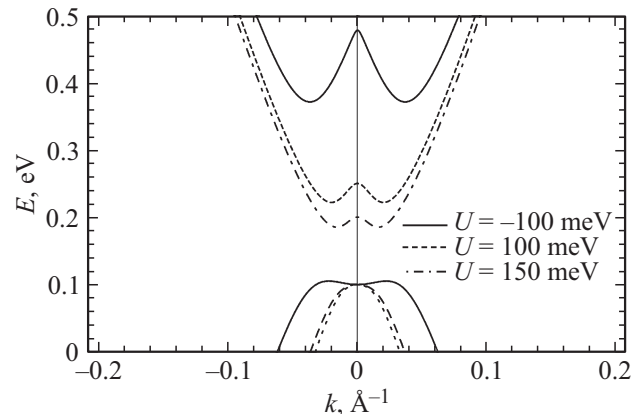


Рис. 3. Электронный спектр бислоя для разных значений кулоновской энергии,  $\bar{\epsilon}_c = 0.2 \text{ eV}$ ,  $\Delta_1 = -0.1 \text{ eV}$  и  $\Delta_2 = 0.15 \text{ eV}$ .

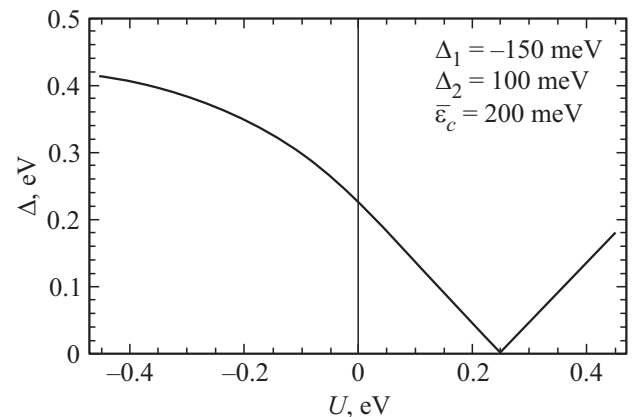
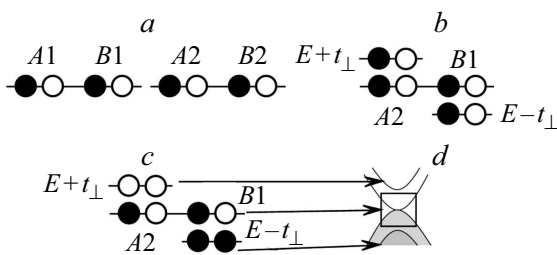


Рис. 4. Ширина щели в зависимости от кулоновской энергии.

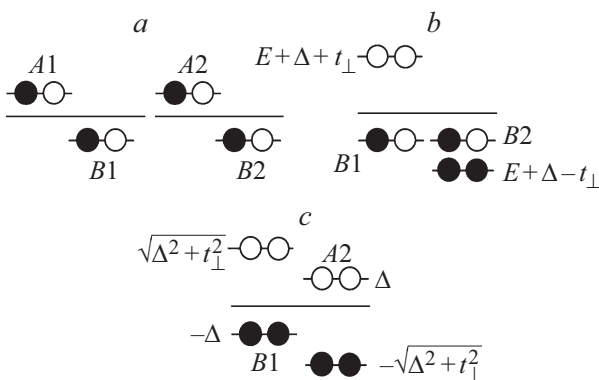
На рис. 4 приведена зависимость ширины щели от кулоновской энергии.

Описанные выше эффекты укладываются в простую качественную картину, приведенную на рис. 5 и 6. Пользуясь этой картиной нетрудно понять физическое происхождение эффектов открытия и схлопывания щелей. Обобщение этого механизма на более сложные случаи (в том числе рассмотренные здесь) нам представляется нетрудным.

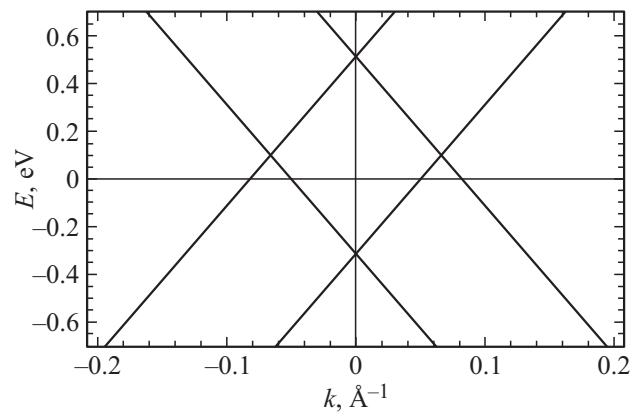
Наконец, рассмотрим эпитаксиальный бислой с AA упаковкой слоев. В последнее время наблюдается достаточно большой интерес к свойствам бислоя графена с данной структурой из-за некоторых уникальных особен-



**Рис. 5.** Схематическое изображение процесса формирования зонной структуры идеального двухслойного графена. *a)* Единичные ячейки двух нелегированных идеальных графеновых монослоев. *A1* и *B1* соответствуют первому слою, *A2* и *B2* — второму слою. Слои не возмущаются ни взаимодействием друг с другом, ни нарушением эквивалентности внутри. Связь между *A1* и *B2* приводит к смещению уровней энергии и формированию зонной структуры. После перераспределения электронов в энергетически более благоприятных состояниях получается бесщелевая зонная структура, изображенная в *c* и *d*.



**Рис. 6.** Схематическое представление образования зонной структуры двухслойного графена с запрещенной зоной, когда связывающими атомами являются *b)* *A1* и *A2*, *c)* *A1* и *B2*. *(b)* Полосовая структура, когда связывающие атомы являются *A1* и *A2*: полностью заполненное низкоэнергетическое состояние с энергией  $E - (t_{\perp} - \Delta)$ , пустое высокоэнергетическое состояние при энергии  $E + t_{\perp} + \Delta$  и полуметаллическое состояние с энергией  $-\Delta$ . *c)* зонная структура при связывании атомов *A1* и *B2*.



**Рис. 7.** Спектр эпитаксиального AA-бислоя графена при  $\Delta_c = 0.2$  eV.

ностей [6]. Мы примем во внимание только нарушение эквивалентности между слоями вследствие взаимодействия нижнего слоя с подложкой подобно работе [5] для AB упаковки. ФГ будет иметь вид

$$H = \sum_i \bar{\epsilon}_c (a_{1,i}^+ a_{1,i} + b_{1,i}^+ b_{1,i}) + \sum_i \epsilon_c (a_{2,i}^+ a_{2,i} + b_{2,i}^+ b_{2,i}) + \sum_{i,j} t (a_{1,i}^+ b_{1,j} + a_{2,i}^+ b_{2,j} + h.c.) + \sum_i t_{\perp} (a_{1,i}^+ a_{2,j} + b_{1,i}^+ b_{2,j} + h.c.). \quad (13)$$

Электронный спектр для системы с гамильтонианом (13) имеет вид

$$\epsilon_k = \epsilon_0 \pm \sqrt{\frac{\Delta_c^2}{4} + |f(k)|^2 + t_{\perp}^2} \pm |f(k)| \sqrt{\Delta_c^2 + 4t_{\perp}^2}, \quad (14)$$

где  $\epsilon_0 = \bar{\epsilon}_c - \Delta_c/2 = \epsilon_c + \Delta_c/2$ . На рис. 7. приведена зависимость (14) при  $\Delta_c = 0.2$  eV. Видно, что в отличие от берналовской упаковки, взаимодействие нижнего слоя с подложкой не приводит к открытию щели в спектре бислоя. По сравнению со спектром свободного бислоя, здесь учет взаимодействия приводит лишь к смещению спектра на величину  $\Delta_c/2$ .

#### 4. Заключение

В настоящей работе показано, что учет всех перечисленных выше механизмов может существенно изменить форму спектра бислоя. Причем оказывается, что кулоновская энергия может сильно изменить величину запрещенной щели, вплоть до ее полного закрытия. Отметим, что действие поперечного внешнего электрического поля сведется к перенормировке кулоновской энергии и не может изменить основные черты спектра.

## Список литературы

- [1] M.I. Katsnelson. Graphene: carbon in two dimensions. Cambridge university press (2012). 366 p.
- [2] M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, A.K. Geim. Nature Phys. **2**, 620 (2006).
- [3] S.Y. Zhou, G.-H. Gweon, A.V. Fedorov, P.N. First, W.A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A.H. Castro Neto, A. Lanzara. Nature Mater. **6**, 770 (2007).
- [4] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg. Science **313**, 951 (2006).
- [5] З.З. Алисултанов. ЖТФ **86**, 149 (2016).
- [6] A.V. Rozhkov, A.O. Sboychakov, A.L. Rakhmanov, F. Nori. Phys. Rep. **648**, 1 (2016).
- [7] А.Л. Рахманов, К.И. Кугель, М.Ю. Каган, А.В. Рожков, А.О. Сбойчаков. Письма в ЖЭТФ **105**, 768 (2017).
- [8] M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen, Chem. Rev. **113**, 3766 (2013).
- [9] С.Ю. Давыдов. ФТГ **58**, 779 (2016).
- [10] С.Ю. Давыдов. ФТГ **58**, 1182 (2016).
- [11] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, P. Jarillo-Herrero. Nature **556**, 43 (2018).
- [12] S. Fang, S.L. Tomarken, J.Y. Luo, J.D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, R.C. Ashoori, P. Jarillo-Herrero. Nature **556**, 80 (2018).
- [13] E.J. Mele. Nature **556**, 37 (2018).
- [14] G.E. Volovik. Письма в ЖЭТФ **107**, 537 (2018).
- [15] В.Ю. Ирхин, Ю.Н. Скрябин. Письма в ЖЭТФ **107**, 684 (2018).
- [16] С.Ю. Давыдов. Письма в ЖТФ **37**, 64 (2011).
- [17] С.Ю. Давыдов. ФТП **45**, 629 (2011).
- [18] З.З. Алисултанов, Р.П. Мейланов. ФТП **48**, 951 (2014).
- [19] С.Ю. Давыдов. ФТП **47**, 97 (2013).
- [20] З.З. Алисултанов. Письма в ЖЭТФ **104** 3, 187 (2016).
- [21] L. Zhang, X.Y. Song, F. Wang. Phys. Rev. Lett. **349**, 046404 (2016).

Редактор Д.В. Жуманов