Приграничные состояния в графеновых гетеропереходах

© П.В. Ратников, А.П. Силин

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Москва, Россия

E-mail: ratnikov@lpi.ru

(Поступила в Редакцию 8 декабря 2009 г.
В окончательной редакции 20 января 2010 г.)

В рамках приближения огибающей волновой функции исследованы приграничные состояния нового типа в планарных гетеропереходах на основе графена. Условием возникновения таких состояний является пересечение дисперсионных кривых графена и его щелевой модификации. Подобные состояния могут также возникать в плавных гетеропереходах на основе графена.

Работа частично финансирована фондом „Династия“, учебно-научным центром ФИАН и целевой программой Президиума РАН поддержки молодых ученых.

Графен является перспективным материалом для будущей углеродной наноэлектроники. Он привлек к себе пристальное внимание как экспериментаторов, так и теоретиков из-за своих уникальных электронных свойств. Например, подвижность носителей тока в графене достигает $2 \cdot 10^5\,\mathrm{cm^2/V \cdot s}$, а транспорт в субмикронных образцах может быть баллистическим [1,2].

Мы рассматриваем планарный гетеропереход графен–щелевая модификация графена. Под щелевой модификацией графена мы подразумеваем графен с энергетической щелью в дираковском спектре носителей тока. Существует несколько щелевых модификаций графена.

Во-первых, энергетическая щель может открываться за счет того, что лист графена находится на подложке не из SiO_2, а из какого-нибудь другого материала, например, гексагонального нитрида бора (h-BN), когда две треугольные подрешетки графена становятся неэквивалентными и образуется щелевая модификация с энергетической щелью 53 meV [3]. Во-вторых, в графене, эпитаксиально выращенном на подложке SiC, открывается энергетическая щель [4], которая, согласно экспериментальным результатам, полученным с использованием фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением, равна 0.26 eV [5]. В-третьих, недавно гидрогенизацией синтезирована еще одна модификация графена — графан [6], в которой, согласно расчетам, прямая энергетическая щель в Γ-точке равна 5.4 eV [7]. В первых двух случаях можно использовать пленку графена, нанесенную на неоднородную подложку SiO_2–h-BN или SiO_2–SiC (на рис. 1, a изображен вариант с h-BN). В третьем случае берется неоднородно гидрогенизированный графен (не гидрогенизируется часть графенового образца, рис. 1, b).

Мы считаем, что энергетическая щель в щелевых модификациях графена открывается в точках K и K' первой зоны Бриллюэна, которые соответствуют дираковским точкам бесщелевого графена.

Направим ось x в плоскости гетероперехода перпендикулярно границе раздела графена и его щелевой модификации, а ось y — вдоль нее. Ось z направлена перпендикулярно плоскости гетероперехода. Полуплоскость $x < 0$ занимает бесщелевой графен, а полуплоскость $x > 0$ — щелевая модификация графена.

Уравнение на огибающую волновой функции, описывающую носители тока в рассматриваемом планарном гетероконтакте на основе графена, запишем в виде [8,9]

$$\Big[u_j(\tau_0 \otimes \sigma_x \hat{p}_x + \tau_z \otimes \sigma_y \hat{p}_y) + \tau_0 \otimes \sigma_z \Delta_j + \tau_0 \otimes \sigma_0 (V_j - E)\Big]\Psi(x, y) = 0. \qquad (1)$$

Здесь параметры с $j = 1$ относятся к бесщелевому графену, а параметры с $j = 2$ — к щелевой модификации графена: u_1 и u_2 — скорости Ферми (в общем случае $u_2 \neq u_1$, причем $u_1 \approx 10^8$ cm/s); $\Delta_1 = 0$ и $\Delta_2 \neq 0$ — величины полуширины энергетической щели; V_1 и V_2 —

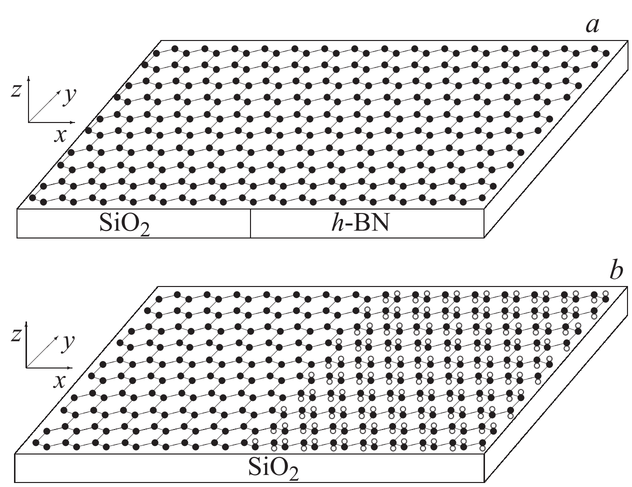

Рис. 1. Два варианта рассматриваемой системы. a — слой графена на подложке, составленной из h-BN и SiO_2; b — неоднородно гидрогенизированный графен на подложке из SiO_2, светлые кружки — атомы водорода, располагающиеся так, что с одной стороны графенового листа они соединены с атомами углерода одной подрешетки, а с другой стороны — с атомами углерода другой подрешетки.

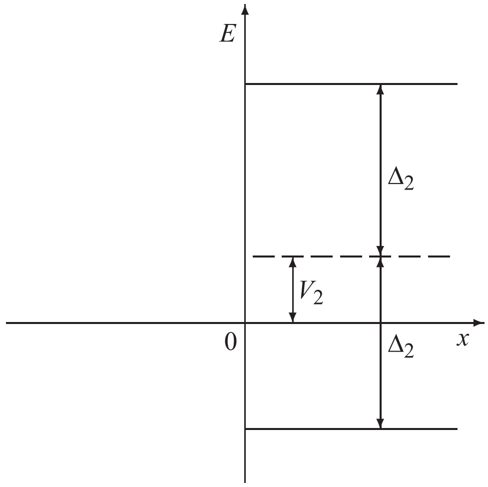

Рис. 2. Рассматриваемый гетеропереход на основе графена.

работы выхода (V_2 определяет положение середины запрещенной зоны щелевой модификации графена по отношению к дираковским точкам бесщелевого графена, а $V_1 = 0$ выбрано для начала отсчета, рис. 2). Матрицы Паули $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ и единичная матрица 2×2 σ_0 действуют в пространстве подрешеток (A и B подрешетки гексагональной решетки графена). Матрицы Паули τ_x, τ_y, τ_z и единичная матрица 2×2 τ_0 действуют в пространстве долин (K- и K'-точки первой зоны Бриллюэна). Знак $\times$ означает прямое произведение матриц. Операторы $\hat{p}_x = -i\,\frac{\partial}{\partial x}$ и $\hat{p}_y = -i\,\frac{\partial}{\partial y}$ — операторы импульса ($\hbar = 1$).

Чтобы избежать спонтанного рождения электронно-дырочных пар, мы считаем, что рассматриваемый гетероконтакт является контактом первого рода, т.е. дираковские точки бесщелевого графена попадают по энергии в запрещенную зону его щелевой модификации. Это накладывает ограничение на величину работы выхода $|V_2| < \Delta_2$.

Движение носителей тока вдоль оси y является свободным:

$$\Psi(x, y) = \Psi(x)e^{ik_y y}. \tag{2}$$

Волновая функция $\Psi(x)$ представляет собой биспинор

$$\Psi(x) = \begin{pmatrix} \Psi_K(x) \\ \Psi_{K'}(x) \end{pmatrix},$$

где спиноры $\Psi_K(x)$ и $\Psi_{K'}(x)$ описывают носители тока соответственно в долине K и K':

$$\Psi_K(x) = \begin{pmatrix} \psi_{KA}(x) \\ \psi_{KB}(x) \end{pmatrix}, \quad \Psi_{K'}(x) = \begin{pmatrix} \psi_{K'A}(x) \\ \psi_{K'B}(x) \end{pmatrix}.$$

Рассмотрим оператор четности

$$\hat{P} = \tau_z \otimes \sigma_0, \tag{3}$$

являющийся произведением оператора инверсии $i\gamma_4' = i\tau_z \otimes \sigma_z$ и оператора вращения на угол π вокруг оси z $\hat{\Lambda}_z = -i\tau_0 \otimes \sigma_z$. Очевидно, что оператор (3) коммутирует с гамильтонианом в уравнении (1).

Будем решать уравнение (1) в классе собственных волновых функций $\Psi_\lambda(x)$ оператора четности (3):

$$\hat{P}\Psi_\lambda(x) = \lambda\Psi_\lambda(x), \qquad \lambda = \pm 1,$$

$$\Psi_{+1}(x) = \begin{pmatrix} \psi_{+1,K}(x) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \Psi_{-1}(x) = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{-1,K}(x) \end{pmatrix}. \tag{4}$$

Уравнение (1) нетрудно представить в виде двух матричных уравнений 2×2

$$\left(-iu_j\sigma_x\,\frac{d}{dx} + u_jk_y\sigma_y + \lambda\Delta_j\sigma_z + V_j\right)\Psi_{\lambda K}(x) = E_\lambda\Psi_{\lambda K}(x), \tag{5}$$

$$\left(-iu_j\sigma_x\,\frac{d}{dx} - u_jk_y\sigma_y - \lambda\Delta_j\sigma_z + V_j\right)\Psi_{\lambda K'}(x) = E_\lambda\Psi_{\lambda K'}(x). \tag{6}$$

Причем в уравнении (5) $\lambda = +1$, а в уравнении (6) $\lambda = -1$.

Легко видеть, что при $\Delta_j = 0$ и $V_j = 0$ мы возвращаемся к спинорным волновым функциям, описывающим киральные состояния либо в K-, либо в K'-точке. В этом случае можно ввести оператор спиральности $\hat{h} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}/(2|\mathbf{p}|)$. Его собственное число (спиральность) определяет принадлежность носителей тока к одной из двух долин [10]. Однако при $\Delta \neq 0$ киральная симметрия нарушается, поэтому вместо спиральности вводится квантовое число λ (четность), которое, согласно (4), определяет принадлежность носителей тока к одной из двух долин.

Мы используем следующее условие сшивания огибающих волновых функций [11,12]:

$$\sqrt{u^{(-)}}\Psi_\lambda^{(-)} = \sqrt{u^{(+)}}\Psi_\lambda^{(+)}, \tag{7}$$

где знаком „$-$“ помечены величины, относящиеся к материалу, находящемуся слева от границы раздела, знаком „$+$“ — справа от границы.

Решение уравнения (5) для приграничных состояний

$$\Psi_{\lambda K}(x) = \begin{cases} C\begin{pmatrix} 1 \\ a \end{pmatrix}\exp(\kappa_1 x), & x < 0, \\ C\begin{pmatrix} b \\ qb \end{pmatrix}\exp(-\kappa_2 x), & x > 0, \end{cases} \tag{8}$$

где

$$a = i\,\frac{u_1(k_y - \kappa_1)}{E_\lambda}, \qquad q = i\,\frac{u_2(k_y + \kappa_2)}{E_\lambda - V_2 + \lambda\Delta_2}.$$

C — нормировочная константа, $b = \sqrt{\frac{u_1}{u_2}}$ — константа, получаемая при сшивании решений для $x < 0$ и для $x > 0$ в точке $x = 0$ с условием (7),

$$E_\lambda = \pm u_1\sqrt{k_y^2 - \kappa_1^2}, \tag{9}$$

откуда следует, что необходимым условием существования приграничных состояний является неравенство

$$\kappa_1 < |k_y|. \tag{10}$$

Выражение (9) можно переписать в следующем виде:

$$\kappa_1 = \sqrt{k_y^2 - E_\lambda^2/u_1^2},$$

следовательно, также должно выполняться неравенство

$$|E_\lambda| < u_1|k_y|. \quad (11)$$

Выражение для κ_2

$$\kappa_2 = \frac{1}{u_2}\sqrt{\Delta_2^2 - (E_\lambda - V_2)^2 + u_2^2 k_y^2}.$$

Также при сшивании получается равенство

$$\frac{u_1(k_y - \kappa_1)}{E_\lambda} = \frac{u_2(k_y + \kappa_2)}{E_\lambda - V_2 + \lambda\Delta_2}. \quad (12)$$

Решение уравнения (6) получается из (8) с помощью замен в коэффициентах a и q: $k_y \to -k_y$ и $\lambda \to -\lambda$.

Отдельно рассмотрим случай нулевой моды $E_\lambda = 0$. Компоненты огибающей волновой функции в области $x < 0$ (бесщелевой графен) $\Psi_{\lambda K} = \binom{a_1}{a_2}\exp(\kappa_1 x)$ удовлетворяет равенствам:

$$(\kappa_1 - k_y)a_1 = 0,$$

$$(\kappa_1 + k_y)a_2 = 0,$$

т. е. либо $\kappa_1 = k_y$ $(k_y > 0)$ и $a_2 = 0$, либо $\kappa_1 = -k_y$ $(k_y < 0)$ и $a_1 = 0$. Тогда из условия сшивания (7) получаем, что обе компоненты огибающей волновой функции в области $x > 0$ равны нулю $(b = 0)$; следовательно, и $a_1 = 0$, и $a_2 = 0$, т. е. $\Psi_{\lambda K}(x) \equiv 0$. Поэтому для рассматриваемых приграничных состояний нулевая мода отсутствует.

Из соотношения (12) нетрудно получить следующие равенства:

$$\kappa_1\kappa_2 = \frac{E_\lambda(E_\lambda - V_2)}{u_1u_2} - k_y^2, \quad (13)$$

$$\lambda\Delta_2 E_\lambda = u_1u_2k_y(\kappa_1 + \kappa_2). \quad (14)$$

Последние два равенства верны для обоих значений λ (обеих долин), так как они не меняются при одновременной замене $k_y \to -k_y$ и $\lambda \to -\lambda$.

Поскольку $\kappa_1 > 0$ и $\kappa_2 > 0$, правая часть (13) должна быть положительной. Обозначим за $\varepsilon_0(k_y)$ значение E_λ, при котором правая часть (13) обращается в нуль,

$$\varepsilon_0(k_y) = \frac{V_2}{2} \pm \sqrt{\frac{V_2^2}{4} + u_1u_2k_y^2}, \quad (15)$$

где „+“ соответствует электронам, а „−“ — дыркам. Тогда условие $\kappa_1\kappa_2 > 0$ равносильно неравенству

$$|E_\lambda| > |\varepsilon_0(k_y)|. \quad (16)$$

Из (14) следует, что для приграничных состояний электронов $(E_\lambda > 0)$ должно выполняться неравенство $\lambda k_y > 0$, а для приграничных состояний дырок $(E_\lambda < 0)$ — $\lambda k_y < 0$. Приграничные состояния по четности не вырождены. Это означает, что для них вырождение Крамерса энергетического спектра отсутствует. Это утверждение верно и для приграничных состояний в планарной квантовой яме на основе графеновой нанополоски [13], а также для краевых состояний, локализованных на краях типа zigzag бесщелевого графена [14]. Поскольку четность определяет принадлежность носителей тока к одной из двух долин, указанное выше обстоятельство означает также, что имеется „долинная“ поляризация приграничных состояний: электроны, движущиеся вдоль границы гетероперехода с $k_y > 0$, находятся в окрестности K-точки, а электроны с $k_y < 0$ — в окрестности K'-точки, и наоборот для дырок. Вследствие этого ток, пропускаемый вдоль границы гетероперехода, будет „долинополяризованным“.

Возводя в квадрат (14), получим квадратное уравнение, решение которого дает зависимость энергии от k_y

$$E_\lambda(k_y) = \frac{u_1u_- k_y^2 V_2 + \lambda u_1 k_y \Delta_2\sqrt{\Delta_2^2 + u_-^2 k_y^2 - V_2^2}}{\Delta_2^2 + u_-^2 k_y^2}, \quad (17)$$

где введено обозначение $u_- = u_1 - u_2$. В (17) учтено, что знак λk_y определяет тип носителей тока в приграничных состояниях.

Легко проверить, что неравенство (11) выполняется всегда, если энергия дается выражением (17). Следовательно, также выполняется неравенство (10).

Теперь нетрудно проанализировать неравенство (16). Введем следующие обозначения:

$$k_{y1} = \frac{|V_2|}{u_-},$$

$$k_{y2,3} = \sqrt{\frac{u_2V_2^2 + 2u_-\Delta_2^2 \mp |V_2|\sqrt{u_2^2V_2^2 + 4u_1u_-\Delta_2^2}}{2u_2u_-^2}}.$$

При условии

$$u_1 < u_2 < 2u_1, \quad \frac{2}{u_2}\sqrt{u_1|u_-|}\Delta_2 < |V_2| < \Delta_2$$

приграничные состояния существуют в областях[1]

$$0 < |k_y| < k_{y2}, \qquad k_{y3} < |k_y| < k_{y1}$$

либо для электронов, если $V_2 < 0$, либо для дырок, если $V_2 > 0$.

При условии

$$u_1 < u_2 < 2u_1, \qquad |V_2| < \frac{2}{u_2}\sqrt{u_1|u_-|}\Delta_2$$

или при условии

$$u_2 > 2u_1, \qquad |V_2| < \Delta_2$$

[1] Здесь и далее мы исключаем точку $k_y = 0$, так как ей соответствует $E_\lambda = 0$.

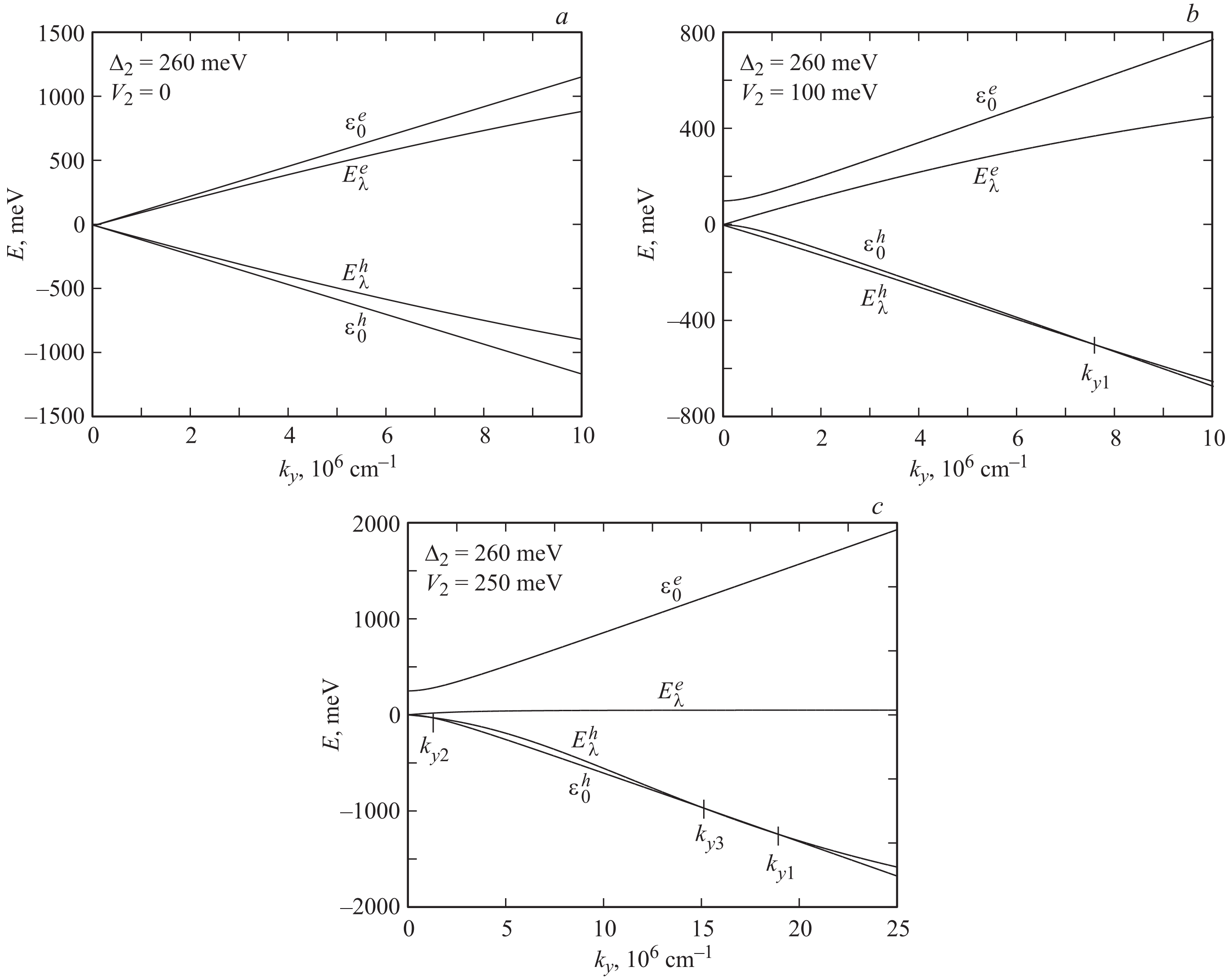

Рис. 3. Дисперсионные кривые $E_\lambda^{e,h}(k_y)$ и $\varepsilon_0^{e,h}(k_y)$. a — при $V_2 = 0$ приграничные состояния электронов и дырок отсутствуют; b — при $V_2 = 100$ meV существуют приграничные состояния только дырок в области $0 < |k_y| < k_{y1}$; c — при $V_2 = 250$ meV существуют приграничные состояния только дырок в областях $0 < |k_y| < k_{y2}$ и $k_{y3} < |k_y| < k_{y1}$.

приграничные состояния существуют в области

$$0 < |k_y| < k_{y1}$$

либо для электронов, если $V_2 < 0$, либо для дырок, если $V_2 > 0$.

При условии

$$u_1 > u_2, \qquad 0 < V_2 < \Delta_2$$

приграничные состояния электронов существуют в области

$$k_{y3} < |k_y| < k_{y1},$$

а приграничные состояния дырок существуют в области

$$0 < |k_y| < k_{y2}.$$

При условии

$$u_1 > u_2, \qquad -\Delta_2 < V_2 < 0$$

приграничные состояния электронов существуют в области

$$0 < |k_y| < k_{y2},$$

а приграничные состояния дырок существуют в области

$$k_{y3} < |k_y| < k_{y1}.$$

Рассмотрим три особых случая.

1) При условии $V_2 = 0$, $u_- \neq 0$ приграничные состояния существуют и для электронов, и для дырок, если $u_1 > u_2$ в области

$$0 < |k_y| < \frac{\Delta_2}{\sqrt{u_1 u_-}}.$$

2) При условии $u_1 = u_2$, $0 < |V_2| < \Delta_2$ приграничные состояния существуют в области

$$0 < |k_y| < \frac{\Delta_2 \sqrt{\Delta_2^2 - V_2^2}}{u_2 |V_2|}$$

либо для электронов, если $V_2 < 0$, либо для дырок, если $V_2 > 0$.

3) При условии $u_1 = u_2$, $V_2 = 0$ приграничные состояния отсутствуют и для электронов, и для дырок, так как при этом $|E_\lambda(k_y)| = |\varepsilon_0(k_y)|$, что противоречит неравенству (16).

На рис. 3 представлены дисперсионные кривые $E_\lambda^{e,h}(k_y)$ и $\varepsilon_0^{e,h}(k_y)$ приграничных состояний электронов и дырок в модельном гетеропереходе на основе графена с параметрами щелевой модификации графена $\Delta_2 = 260\,\mathrm{meV}$ и $u_2 = 1.2 \cdot 10^8\,\mathrm{cm/s}$ для трех значений V_2.

Полученные результаты по существу не меняются, если вместо резкого гетероперехода будет плавный гетеропереход. Действительно, пусть $u(x)$ и $\Delta(x)$ плавно изменяются от значений в бесщелевом графене до значений в щелевой модификации графена в полоске шириной $d \lesssim \kappa_{1,2}^{-1}$. Тогда изменение энергии приграничных состояний $|\delta E_\lambda(k_y)| \lesssim 1\,\mathrm{meV}$. Столь несущественное изменение энергии приграничных состояний не влечет за собой каких-либо заметных качественных изменений. Аналогичный результат был получен для приграничных состояний в гетеропереходах узкощелевых полупроводников с пересечением дисперсионных кривых в работе [15].

В заключение отметим, что приграничные состояния нового типа в графеновых гетеропереходах можно исследовать экспериментально с помощью туннельной спектроскопии и фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением аналогично тому, как это было сделано для краевых состояний в бесщелевом графене [16–18].

Список литературы

[1] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E.Y. Andrei. Nature Nanotech. **3**, 491 (2008).
[2] S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak, A.K. Geim. Phys. Rev. Lett. **100**, 016 602 (2008).
[3] G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, G. Brocks, G. Brocks, P.J. Kelly, J. van den Brink. Phys. Rev. B **76**, 073 103 (2007).
[4] A. Mattausch, O. Pankratov. Phys. Rev. Lett. **99**, 076 802 (2007).
[5] 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).
[6] D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov. Science **323**, 610 (2009).
[7] S. Lebégue, M. Klintenberg, O. Eriksson, M.I. Karsnelson. Phys. Rev. B **79**, 245117 (2009).
[8] H. Suzuura, T. Ando. Phys. Rev. Lett. **89**, 266 603 (2002).
[9] T. Ando. J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 777 (2005).
[10] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
[11] A.V. Kolesnikov, A.P. Silin. J. Phys.: Cond. Matter **9**, 10 929 (1997).
[12] А.П. Силин, С.В. Шубенков. ФТТ **40**, 1345 (1998).
[13] П.В. Ратников, А.П. Силин. ЖЭТФ. В печати.
[14] G. Tkachov. ArXiv: 0811.2698.
[15] A.V. Kolesnikov, R. Lipperheide, A.P. Silin, U. Wille. Europhys. Lett. **43**, 331 (1998).
[16] Y. Kobayashi, K.I. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe, Y. Kaburagi. Phys. Rev. B **71**, 193 406 (2005).
[17] Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, H. Fukuyama. Phys. Rev. B **73**, 085 421 (2006).
[18] S.Y. Zhou, G.-H. Gweon, J. Graf, A.V. Federov, C.D. Spataru, R.D. Deihl, Y. Kopelevich, D.-H. Lee, S.G. Louie, A. Lanzara. Nature Phys. **2**, 595 (2006).