

# Плотность состояний неупорядоченного эпитаксиального графена

© С.Ю. Давыдов<sup>†</sup>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики,  
197101 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 18 сентября 2014 г. Принята к печати 20 сентября 2014 г.)

Исследуются два типа разупорядоченности эпитаксиального графена (ЭГ): 1) случайно расположенные углеродные вакансии, 2) аморфная структура листа графена. Первый случай рассмотрен с помощью приближения когерентного потенциала, для второго случая предложена модель плотности состояний. Учтены два типа подложек: металлическая и полупроводниковая. Анализируются особенности плотности состояний эпитаксиального графена в точке Дирака и на границах сплошного спектра. Показано, что наличие вакансий в эпитаксиальном графене, сформированном на металле, приводит к логарифмическому обнулению его плотности состояний на границах сплошного спектра и в точке Дирака. В случае полупроводникового субстрата при попадании точки Дирака в центр запрещенной зоны линейное стремление плотности состояний эпитаксиального графена к нулю вблизи точки Дирака, имеющее место в бездефектном случае, переходит в логарифмический спад при наличии вакансий. В обоих случаях связь графен–подложка считается слабой (квазисвободный графен). Для изучения аморфного эпитаксиального графена в качестве исходной предлагается простая модель свободного аморфного графена, в рамках которой учитывается отличная от нуля плотность состояний в точке Дирака. Затем включается взаимодействие листа графена с подложкой. Показано, что вблизи точки Дирака квадратичная зависимость плотности состояний свободного аморфного графена переходит для аморфного эпитаксиального графена в линейную зависимость. На протяжении всей работы плотность состояний свободного графена соответствует низкоэнергетической аппроксимации электронного спектра.

## 1. Введение

Интерес к эпитаксиальному графену (ЭГ) [1–4] не случаен: во-первых, графен, как правило, формируют на твердотельной подложке; во-вторых, ЭГ является элементом планарной технологии приборных структур. Взаимодействие с подложкой может существенно изменить свойства свободного однослойного графена (ОГ), в частности, навести щель в его плотности состояний (полупроводниковый субстрат), нарушить электронно-дырочную симметрию за счет перехода электронов между подложкой и графеном, создать механические напряжения с последующим искажением энергетического спектра и т.д. С другой стороны, в силу наличия дефектов, присущих любой реальной структуре, имеется интерес к разупорядоченному ОГ, содержащему, например, конечное число вакансий (см. работы [5–7] и ссылки, приведенные там), т.е. к частному случаю так называемого беспорядка замещения [8]. Внимание исследователей привлекает также аморфный графен [9,10]. В настоящей работе выясняется влияние вакансионного и структурного беспорядков на плотность состояний ЭГ. Рассмотрение носит модельный характер.

## 2. Вакансионное разупорядочение эпитаксиального графена

### 2.1. Общие соотношения

В настоящем разделе мы применим приближение когерентного потенциала, которое использовалось ранее в задаче об адсорбции на металле в работах [11,12], последней из которых мы и будем здесь следовать.

Пусть функция Грина атома углерода, связанного с твердотельной подложкой, есть

$$g_C^{-1}(\omega) = \omega - \varepsilon_C - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega). \quad (1)$$

Здесь  $\omega$  — энергетическая переменная,  $\varepsilon_C$  — энергия свободной  $|p\rangle$ -орбитали атома углерода,  $\Gamma(\omega) = \pi V_{CS}^2 \rho_s(\omega)$  — функция уширения квазиуровня углерода ( $V_{CS}$  — матричный элемент взаимодействия  $|p_z\rangle$  — орбитали углерода с субстратом,  $\rho_s(\omega)$  — плотность состояний субстрата),  $\Lambda(\omega)$  — функция сдвига квазиуровня углерода, связанная с  $\Gamma(\omega)$  соотношением

$$\Lambda(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'}, \quad (2)$$

где  $P$  — символ главного значения. Воспользовавшись результатами работы [12], можно показать, что усредненная функция Грина атома углерода в разупорядоченном

<sup>†</sup> E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

слое ЭГ  $\langle \tilde{G}_{eg}(\omega) \rangle$  определяется уравнением

$$\langle \tilde{G}_{eg}(\omega) \rangle = [g_C^{-1}(\omega) - L(\omega) + \tilde{F}^{-1}(\omega)]^{-1},$$

$$\tilde{F}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [L(\omega) - \varepsilon(\mathbf{k})]^{-1}, \quad (3)$$

где  $\varepsilon(\mathbf{k})$  — энергия электрона идеального ОГ в состоянии с двумерным волновым вектором  $\mathbf{k}$ ,  $N$  — число атомов в идеальном листе графена,  $L(\omega)$  — локалатор, определяемый из самосогласованного уравнения

$$L(\omega) = g_C^{-1}(\omega) + \alpha \tilde{F}^{-1}(\omega), \quad (4)$$

где  $\alpha$  — безразмерная концентрация вакансий в ЭГ. Здесь и в дальнейшем тильда относится к разупорядоченному ЭГ.

Полагая  $L = L_1 + iL_2$  и  $\tilde{F} = \tilde{F}_1 - i\tilde{F}_2$ , где индекс 1 соответствует действительной, а индекс 2 — мнимой части, получим

$$L_1(\omega) - \Omega = \alpha A_1,$$

$$L_2(\omega) - \Gamma(\omega) = \alpha A_2,$$

$$A_{1,2} = \frac{\tilde{F}_{1,2}(\omega)}{\tilde{F}_1^2(\omega) + \tilde{F}_2^2(\omega)},$$

$$\Omega = \omega - \varepsilon_C - \Lambda(\omega). \quad (5)$$

Тогда вместо (3) запишем

$$\langle \tilde{G}_{eg}(\omega) \rangle = \frac{1}{1 - \alpha} [\tilde{F}_1(\omega) - i\tilde{F}_2(\omega)]. \quad (6)$$

Вводя локальную плотность состояний  $\langle \tilde{\rho}_{eg}(\omega) \rangle = -\pi^{-1} \text{Im} \langle \tilde{G}_{eg}(\omega) \rangle$  на атоме углерода, входящего в разупорядоченный лист ЭГ, получим

$$\langle \tilde{\rho}_{eg}(\omega) \rangle_{\text{atom}} = \frac{\tilde{F}_2(\omega)}{\pi(1 - \alpha)}. \quad (7)$$

Отметим, что интегральная плотность состояний всего разупорядоченного слоя ЭГ

$$\langle \tilde{\rho}_{eg}(\omega) \rangle_{\text{layer}} = (1 - \alpha) \langle \tilde{\rho}_{eg}(\omega) \rangle_{\text{atom}}. \quad (8)$$

Перепишем  $\tilde{F}_1$  и  $\tilde{F}_2$  в явном виде:

$$\tilde{F}_1(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Omega - \varepsilon(\mathbf{k}) + \alpha A_1}{(\Omega - \varepsilon(\mathbf{k}) + \alpha A_1)^2 + (\Gamma(\omega) + \alpha A_2)^2},$$

$$\tilde{F}_2(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Gamma(\omega) + \alpha A_2}{(\Omega - \varepsilon(\mathbf{k}) + \alpha A_1)^2 + (\Gamma(\omega) + \alpha A_2)^2}. \quad (9)$$

При  $\alpha = 0$  функция  $\tilde{F}(\omega)$  представляет собой функцию Грина  $G_{eg}(\omega)$  бездефектного ЭГ вида

$$G_{eg}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [\Omega - \varepsilon(\mathbf{k}) + i\Gamma(\omega)]^{-1} \quad (10)$$

(см., например, [13]). К сожалению, выражения (9) нельзя разложить по малому параметру  $\alpha$ , так как при

определенных энергиях и волновых векторах величины  $\Omega$ ,  $\Gamma(\omega)$  и  $\varepsilon(\mathbf{k})$  обращаются в нуль.

В дальнейшем для вычисления  $\tilde{F}_1(\omega)$  и  $\tilde{F}_2(\omega)$  прибегнем к низкоэнергетическому приближению [1], линеаризовав закон дисперсии  $\varepsilon(\mathbf{k})$  около точки Дирака с волновым вектором  $\mathbf{K}$  и энергией  $\varepsilon_D = \varepsilon_C$ :

$$\varepsilon_{\pm}(|\mathbf{q}|) = \varepsilon_D \pm \varepsilon_q,$$

$$\varepsilon_q = 3ta|\mathbf{q}|/2. \quad (11)$$

Здесь  $\mathbf{q}$  — волновой вектор, отсчитываемый от точки  $\mathbf{K}$ ,  $t$  — энергия перескока электрона между ближайшими соседями в ОГ, разделенными расстоянием  $a = 1.42 \text{ \AA}$ , знак плюс относится к зоне проводимости ( $\pi^*$ -зоне), знак минус — к валентной зоне ( $\pi$ -зоне). В дальнейшем положим  $\varepsilon_D = 0$ .

В соответствии с (9) и результатами работы [13] в низкоэнергетическом приближении получим

$$\tilde{F}_2(\omega) = \frac{1}{\xi^2} \left[ \Gamma_{\alpha}(\omega) \ln \frac{(\Omega_{\alpha} \mp \xi)^2 + \Gamma_{\alpha}^2(\omega)}{\Omega_{\alpha}^2 + \Gamma_{\alpha}^2(\omega)} + 2\Omega_{\alpha} \left( \arctan \frac{\Omega}{\Gamma_{\alpha}(\omega)} - \arctan \frac{\Omega_{\alpha} \mp \xi}{\Gamma_{\alpha}(\omega)} \right) \right], \quad (12)$$

где  $\Omega_{\alpha} = \Omega + \alpha A_1$ ,  $\Gamma_{\alpha}(\omega) = \Gamma(\omega) + \alpha A_2$ . Знак минус относится к зоне проводимости ( $\pi^*$ -зоне), знак плюс — к валентной зоне ( $\pi$ -зоне).

## 2.2. Разупорядоченный графен на металле

Для дальнейших оценок будем считать  $\alpha \ll 1$ . Положим также  $\nu = \Gamma(\omega)/\xi \ll 1$ , что отвечает слабой связи атомов углерода с подложкой по сравнению с их взаимодействием в графене (квазисвободный графен). Пренебрегая членами  $\sim \alpha\nu$ , заменим для простоты в выражениях (8)  $A_{1,2}$  на  $A_{1,2}^0$ , где

$$A_{1,2}^0 = \frac{F_{1,2}^0(\omega)}{(F_1^0(\omega))^2 + (F_2^0(\omega))^2} \quad (13)$$

и  $F^0(\omega)$  представляет собой функцию Грина  $G_g(\omega)$  бездефектного свободного ОГ вида

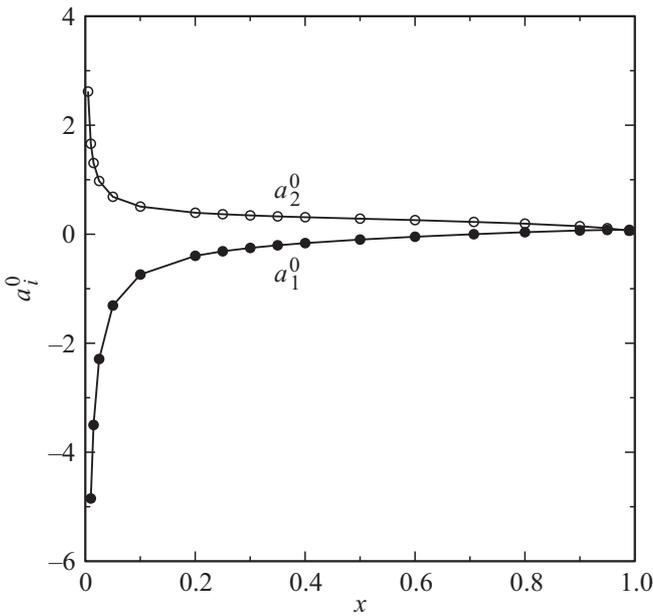
$$G_g(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [\omega - \varepsilon(|\mathbf{q}|) + is]^{-1}, \quad s = 0^+. \quad (14)$$

Так как в низкоэнергетическом приближении плотность состояний свободного ОГ есть

$$\rho_g(\omega) = \frac{2|\omega|}{\xi^2}, \quad (15)$$

где  $|\omega| \leq \xi$ ,  $\xi = 3taq_c/2$  — энергия обрезания,  $q_c$  — вектор обрезания (см. подробнее [13]), получим  $F_2^0(\omega) = \text{Im} G_g(\omega) = \pi\rho_g(\omega)$  и

$$F_1^0(\omega) = \frac{2\omega}{\xi^2} \ln \frac{\omega^2}{|\xi^2 - \omega^2|}, \quad (16)$$



**Рис. 1.** Зависимости безразмерных параметров  $a_{1,2}^0 = A_{1,2}^0/\xi$  от приведенной энергии  $x = \omega/\xi$ . Так как  $a_1^0(x) = -a_1^0(-x)$  и  $a_2^0(x) = a_2^0(-x)$ , на рисунке изображена только область  $\omega > 0$ .

где мы использовали соотношение

$$F_1^0(\omega) = \text{Re } G_g(\omega) = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_g(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'}. \quad (17)$$

Подчеркнем также, что функция  $\tilde{F}_2(\omega)$  задана только в области  $|\omega| \leq \xi$ , тогда как функция  $\tilde{F}_1(\omega)$  задана во всем энергетическом пространстве. То же относится и к  $F_{1,2}^0(\omega)$ . Следовательно, в области  $|\omega| > \xi$  функция  $A_2^0(\omega) = 0$ . Легко показать, что при  $\omega \rightarrow 0$  функции  $A_1^0 \approx \xi^2/2\omega \ln(\omega^2/\xi^2)$  и  $A_2^0 \approx \pi\xi^2/2|\omega| \ln^2(\omega^2/\xi^2)$ ; при  $\omega \rightarrow \mp\xi$  получаем  $A_1^0 \approx \pm\xi/2 \ln(|\xi^2 - \omega^2|/\xi^2)$  и  $A_2^0 \approx \pi\xi/2 \ln^2(|\xi^2 - \omega^2|/\xi^2)$ . Следовательно, в обоих рассмотренных пределах  $|A_1^0| \gg A_2^0$ . В пределе  $\omega \rightarrow \mp\infty$  получаем  $A_1^0(\omega) \rightarrow \omega/2$ .

Зависимости безразмерных параметров  $a_{1,2}^0 = A_{1,2}^0/\xi$  от приведенной энергии  $x = \omega/\xi$  представлены на рис. 1. Подчеркнем, что  $A_1$  и  $A_1^0$  являются нечетными функциями  $\omega$ ,  $A_2$  и  $A_2^0$  — четными функциями  $\omega$ . Поэтому на рис. 1 графики приведены только для  $\omega > 0$ .

Для дальнейшего необходимо конкретизировать природу субстрата. Начнем с металлической подложки. Будем, следуя модели Андерсона [14], считать плотность состояний металла  $\rho_m(\omega) = \text{const}$ , откуда получаем  $\Gamma(\omega) = \Gamma = \text{const}$  и  $\Lambda(\omega) = 0$  (приближение бесконечно широкой зоны). Тогда вместо (12) получим следующее выражение:

$$\tilde{F}_2(\omega) \approx \frac{1}{\xi^2} \left[ \Gamma_\alpha \ln \frac{(\Omega'_\alpha \mp \xi)^2 + \Gamma_\alpha^2}{\Omega_\alpha^2 + \Gamma_\alpha^2} + 2\Omega'_\alpha \left( \arctan \frac{\Omega'_\alpha}{\Gamma_\alpha} - \arctan \frac{\Omega'_\alpha \mp \xi}{\Gamma_\alpha} \right) \right], \quad (18)$$

где  $\Omega'_\alpha = \omega + \alpha A_1^0$ ,  $\Gamma_\alpha = \Gamma + \alpha A_2^0$ . Легко показать, что при  $\omega \rightarrow 0$  функция  $\tilde{F}_2(\omega) \approx 2|A_2^0|/A_1^0\xi$ , т. е. имеем

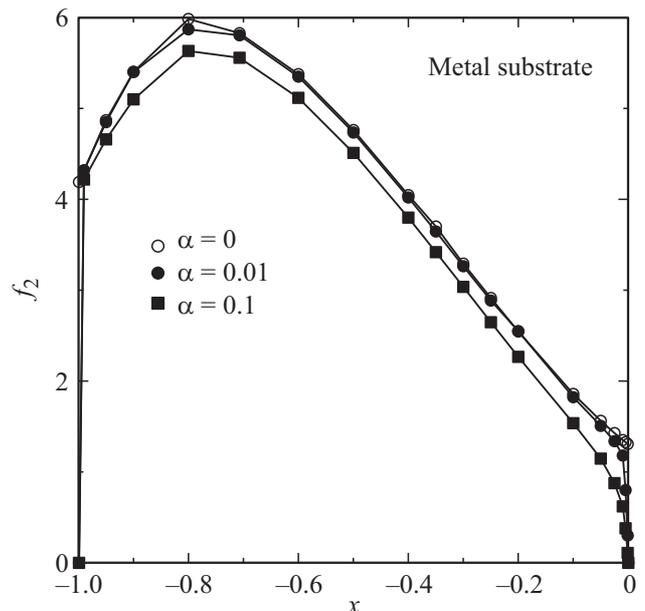
$$\tilde{F}_2(\omega) \approx \pi/\xi |\ln(\omega^2/\xi^2)|. \quad (19)$$

При  $\omega \rightarrow \mp\xi$  имеем

$$\tilde{F}_2(\omega) \approx \pi/\xi |\ln(|\xi^2 - \omega^2|/\xi^2)|. \quad (20)$$

Подчеркнем, что эти выражения получены с учетом неравенств  $\alpha|A_1^0|/\xi \gg \alpha A_2^0/\xi \gg 1$ . В этом пределе поведение функции  $\tilde{F}_2(\omega)$  не зависит от концентрации вакансий  $\alpha$ .

Зависимость функции  $f_2 = 2\tilde{F}_2\xi$  от приведенной энергии представлена на рис. 2 (множитель 2 введен для более наглядной демонстрации различий между приведенными на рисунке графиками). Так как  $\tilde{F}_2(\omega) = \tilde{F}_2(-\omega)$ , на рисунке изображена только область  $\omega < 0$ . Из рисунка следует, что (в отличие от упорядоченного ЭГ на металле — см., например, [15], где также использовалась модель Андерсона) основной эффект вакансионного разупорядочения сводится к логарифмическому обнулению плотностей состояний  $\langle \tilde{\rho}_{eg}(\omega) \rangle_{\text{atom}}$  и  $\langle \tilde{\rho}_{eg}(\omega) \rangle_{\text{layer}}$  на границах сплошного спектра и в точке Дирака (см. также аналитические выражения для  $\tilde{F}_2(\omega)$ , приведенные выше). Интересно отметить, что аналогичные особенности в плотности состояний наблюдались в работах [5,7] для разупорядоченного свободного ОГ. Такое сходство наводит на мысль, что обнуление плотности состояний, полученное нами, связано с использованием аппроксимаций (13), (15). Подчеркнем, что вследствие логарифмических зависимостей области спада плотности состояний чрезвычайно узкие (см. рис. 2).



**Рис. 2.** Металлическая подложка: зависимость функции  $f_2 = 2\tilde{F}_2\xi$  от приведенной энергии  $x = \omega/\xi$  при  $\Gamma/\xi = 0.2$ . Так как  $f_2(x) = f_2(-x)$ , на рисунке изображена только область  $\omega < 0$ .

Отметим, что, согласно (1), плотность состояний одиночного атома углерода, адсорбированного на металле, есть

$$\rho_C(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2}, \quad (21)$$

где, как и выше, использовано приближение бесконечно широкой зоны [14] и учтено, что  $\varepsilon_C = 0$ . При учете взаимодействия между атомами углерода центральный пик (21) расщепляется на два боковых максимума, что соответствует молекулярному расщеплению на уровни связи и антисвязи.

### 2.3. Разупорядоченный графен на полупроводнике

Здесь также будем рассматривать режим слабой связи графен–полупроводник, причем считать, что наведенная субстратом щель в плотности состояний ЭГ отсутствует.<sup>1</sup> Для простоты положим также, что центр запрещенной зоны полупроводника, ширина которой равна  $E_g$ , совпадает с точкой Дирака, принимаемой, как и выше, за нуль энергии. Для плотности состояний  $\rho_{sc}(\omega)$  полупроводника примем модель Халдейна–Андерсона [16]:  $\rho_{sc}(\omega) = \text{const}$  при  $|\omega| \geq E_g/2$  и  $\rho_{sc}(\omega) = 0$  при  $|\omega| < E_g/2$ . Тогда  $\Gamma(\omega) = \Gamma$  при  $|\omega| \geq E_g/2$  и  $\Gamma(\omega) = 0$  при  $|\omega| < E_g/2$ . При этом

$$\Lambda(\omega) = \frac{\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\omega - E_g/2}{\omega + E_g/2} \right|. \quad (22)$$

Так как в дальнейшем мы будем рассматривать только малые энергии  $|\omega| \ll E_g/2$ , перепишем (22) в виде  $\Lambda(\omega) \approx -4\omega\Gamma/\pi E_g$ .

Плотность состояний бездефектного ЭГ в области щели есть  $\rho_{eg}(\omega) = 2|\Omega|/\xi^2$ , так что при малых энергиях

$$\rho_{eg}(\omega) \approx \frac{2\eta|\omega|}{\xi^2},$$

$$\eta = \left( 1 + \frac{4\Gamma}{\pi E_g} \right). \quad (23)$$

При наличии вакансий в области  $|\omega| < E_g/2$  можно воспользоваться выражением (18), заменив в нем  $\Omega'_\alpha$  и  $\Gamma_\alpha$  на  $\Omega''_\alpha = \eta\omega + \alpha A_1^0$  и  $\Gamma''_\alpha = \alpha A_2^0$ . При  $|\omega| \ll E_g/2$  справедливо выражение (19), откуда сразу же следует, что линейная зависимость для плотности состояний в бездефектном случае (см. (23)) переходит в логарифмическую зависимость при наличии дефектов. Подчеркнем, что формула (19) справедлива как для металлической, так и для полупроводниковой подложки.

<sup>1</sup> Мы игнорируем здесь щели, всегда присутствующие в модели Халдейна–Андерсона и расположенные в узких областях энергий у краев запрещенной зоны (см. подробнее [13]).

### 3. Аморфный эпитаксиальный графен

Воспользовавшись результатами расчетов [9,10] для свободного аморфного ОГ, главным результатом которых является конечная плотность состояний в точке Дирака, запишем для малых энергий плотность, нормированную на одну  $|p_z\rangle$ -орбиталь, в виде

$$\rho_{ag}(\omega) = \begin{cases} \frac{\sqrt{\omega^2 + \delta^2}}{C}, & |\omega| \leq \xi, \\ 0, & |\omega| > \xi, \end{cases} \quad (24)$$

$$C = \frac{1}{2} \left( \xi \sqrt{\xi^2 + \delta^2} + \delta^2 \ln \frac{\xi + \sqrt{\xi^2 + \delta^2}}{\delta} \right),$$

где  $\delta/\xi$  — параметр аморфности, за нуль энергии принята энергия центра плотности состояний. При  $\delta/\xi \ll 1$  нормировочный коэффициент  $C$  принимает вид

$$C \approx \frac{\xi^2}{2} \left( 1 + \frac{\delta^2}{\xi^2} \ln \frac{2\xi}{\delta} \right). \quad (25)$$

При энергиях  $|\omega| \gg \delta$  получаем

$$\rho_{ag}(\omega) \approx \frac{2|\omega|}{\xi^2} \left[ 1 + \frac{\delta^2}{\xi^2} \left( \frac{\xi^2}{2\omega^2} + \ln \frac{\delta}{2\xi} \right) \right], \quad (26)$$

что мало отличается от плотности состояний свободного идеального ОГ. При  $|\omega| \ll \delta$  имеем

$$\rho_{ag}(\omega) \approx \frac{\delta}{C} \left( 1 + \frac{\omega^2}{2\delta^2} \right). \quad (27)$$

Представим функцию Грина аморфного ЭГ в виде

$$g_{ag}^{-1}(\omega) = \omega - \lambda(\omega) - i\gamma(\omega). \quad (28)$$

Так как  $\text{Im } g_{ag}(\omega) = \pi\rho_{ag}(\omega)$ , а  $\text{Re } g_{ag}(\omega)$  связано с  $\text{Im } g_{ag}(\omega)$  соотношением (17), получим

$$\text{Re } g_{ag}(\omega) = \frac{1}{C} \left[ \sqrt{\omega^2 + \delta^2} \left( \text{arsh} \frac{\omega\xi + \delta^2}{\delta|\xi - \omega|} + \text{arsh} \frac{\omega\xi - \delta^2}{\delta|\xi + \omega|} \right) - 2\omega \text{arsh} \frac{\xi}{\delta} \right]. \quad (29)$$

Легко показать, что выражение (29) при  $\delta = 0$  переходит в

$$\text{Re } g_{ag}(\omega) = \frac{2\omega}{\xi^2} \ln \frac{\omega^2}{|\xi^2 - \omega^2|}, \quad (30)$$

что совпадает с (16). При  $|\omega| \gg \xi$  получаем  $\text{Re } g_{ag}(\omega) \approx (\delta^2/C) \ln(2\xi/\delta)/\omega$ . В области малых энергий  $|\omega| \ll \xi$ ,  $|\omega| \ll \delta^2/\xi$  имеем  $\text{Re } g_{ag}(\omega) \approx -(2\omega/C) \ln(2\xi/\delta)$ , где учтено, что  $\ln(2\xi/\delta) > 1$ . Именно эта область энергий будет нас интересовать в дальнейшем.

При  $|\omega| \ll \xi$ ,  $|\omega| \ll \delta^2/\xi$  в линейном по энергии приближении можно записать

$$\frac{\omega - \lambda}{(\omega - \lambda)^2 + \gamma^2} \approx -\frac{2\omega}{C} \ln(2\xi/\delta),$$

$$\frac{\gamma}{(\omega - \lambda)^2 + \gamma^2} \approx \frac{\pi\delta}{C}, \quad (31)$$

откуда  $\lambda \approx \omega[1 + (2C/\pi^2\delta^2) \ln(2\xi/\delta)]$ ,  $\gamma \approx C/\pi\delta$ .

Включим теперь взаимодействие аморфного графена с подложкой, описываемое усредненным матричным элементом  $\bar{V}$ . Тогда функция Грина аморфного эпитаксиального графена  $G_{aeg}(\omega)$  вида

$$G_{aeg}^{-1}(\omega) = g_{ag}^{-1}(\omega) - \bar{\Lambda}(\omega) + i\bar{\Gamma}(\omega), \quad (32)$$

где  $\bar{\Gamma}(\omega) = \pi\bar{V}^2\rho_s(\omega)$  и  $\bar{\Lambda}(\omega)$  определяется выражением (2).

Начнем с металлической подложки, плотность состояний которой будем по-прежнему описывать моделью Андерсона [14]. Тогда  $\bar{\Gamma}(\omega) = \bar{\Gamma} = \text{const}$  и  $\bar{\Lambda}(\omega) = 0$ . Используя вновь выражение (12), в котором  $\Omega_\alpha$  и  $\Gamma_\alpha$  заменены на  $\Omega = -\omega(2C/\pi^2\delta^2) \ln(2\xi/\delta)$  и  $\Gamma = (C/\pi\delta) + \bar{\Gamma}$ , и рассматривая область  $|\Omega|/\xi \ll 1$  (или  $|\omega|/\xi \ll a \equiv \pi^2\delta^2/2C \ln(2\xi/\delta)$ ),  $|\Omega|/\Gamma \ll 1$ , получим из (12)

$$\rho_{aeg}(\omega) \approx \frac{1}{\pi\xi^2} \left( \Gamma \ln \frac{\xi^2 + \Gamma^2}{\Gamma^2} + 2|\Omega| \arctan \frac{\xi}{\Gamma} \right). \quad (33)$$

Проверим выполнение неравенств, на основании которых получено выражение (33). Полагая  $\bar{\Gamma}/\xi = 0.2$ , получим  $C/\xi^2 \approx 0.51$ ,  $a \approx 0.03$ ,  $\Gamma/\xi \approx 1.67$  для  $\delta/\xi = 0.1$  и  $C/\xi^2 \approx 0.56$ ,  $a \approx 0.12$ ,  $\Gamma/\xi \approx 1.08$  для  $\delta/\xi = 0.2$ . Таким образом, условие применимости формулы (33) в данном случае определяется неравенством  $|\omega|/\xi \ll a$ . Интересно отметить, что металлическая подложка линеаризует плотность состояний эпитаксиального аморфного графена (см. (33)) по сравнению с квадратичной зависимостью от  $\omega$  для свободного аморфного графена при малых энергиях (см. (27)). Похожая плотность состояний получена в рамках модели Андерсона для упорядоченного графена [15].

Перейдем теперь к полупроводниковой подложке, плотность состояний которой будем опять описывать моделью Халдейна–Андерсона [16] и рассматривать область малых энергий, совместив (для простоты) центр запрещенной зоны подложки с центром зоны свободного аморфного графена. Тогда при  $|\omega| \ll E_g/2$  имеем  $\Gamma(\omega) = 0$ ,  $\Lambda(\omega) \approx 4\omega\bar{\Gamma}/\pi E_g$ , откуда  $\Omega = -\omega[(2C/\pi^2\delta^2) \ln(2\xi/\delta) + 4\bar{\Gamma}/\pi E_g]$  и  $\Gamma = (C/\pi\delta)$ . При  $|\Omega|/\xi \ll 1$  (или  $|\omega|/\xi \ll a \equiv [(2C/\pi^2\delta^2) \ln(2\xi/\delta) + 4\bar{\Gamma}/\pi E_g]^{-1}$ ),  $2|\Omega|/E_g \ll 1$  и  $|\Omega|/\Gamma \ll 1$  получим вновь выражение (33). Принимая  $E_g/\xi = 1$ ,  $\bar{\Gamma}/\xi = 0.2$ , получим  $C/\xi \approx 0.51$ ,  $a \approx 0.03$ ,  $\Gamma/\xi \approx 1.64$  для  $\delta/\xi = 0.1$  и  $C/\xi \approx 0.56$ ,  $a \approx 0.12$ ,  $\Gamma/\xi \approx 0.88$  для  $\delta/\xi = 0.2$ . Таким

образом, при данном значении параметров область линейности практически такая же, как и в случае металлической подложки.<sup>2</sup> Более того, линейность плотности состояний при малых энергиях наблюдается и для упорядоченного графена на полупроводниковой подложке как в рамках модели Халдейна–Андерсона [17], так и в эллиптической модели [18,19].

До сих пор мы использовали кристаллические модели плотности состояний субстратов, считая аморфным лишь слой графена. Так как аморфизация, вообще говоря, сглаживает особенности плотности состояний [8], модель Андерсона для металла с постоянной плотностью состояний можно считать вполне приемлемой для аморфной подложки.<sup>3</sup> Что же касается аморфного полупроводника, то его плотность состояний может быть описана обобщенной на аморфный случай моделью Халдейна–Андерсона [21]. В этой модели вместо запрещенной зоны появляется щель подвижности с конечной, но малой и гладкой плотностью состояний  $\rho_{\text{gap}}(\omega) \approx \text{const}$  в ее центре. Наличие такой плотности состояний приводит к появлению малых аддитивных добавок в  $\Gamma$  и  $\Omega$  (точнее, в множитель  $a^{-1}$ ), что не изменит полученные выше результаты сколь-нибудь значительно.

#### 4. Заключительные замечания

Итак, в настоящей работе в рамках простых моделей, отвечающих низкоэнергетическому приближению, исследовались композиционный и структурный беспорядки ЭГ, сформированного на металлической и полупроводниковой подложках. В случае вакансионного беспорядка в ЭГ на металле выявлено обращение плотности состояний в нуль на зонных границах и в точке Дирака. Не исключено, однако, что последний результат связан с использованными в работе аппроксимациями.

Для полупроводникового субстрата рассматривался простой случай, когда точка Дирака совпадает с центром запрещенной зоны. В этом случае показано, что наличие вакансий приводит к логарифмическому спаду плотности состояний вблизи точки Дирака вместо ее линейного спада в безвакансионном ЭГ.

Интересно сопоставить полученные здесь особенности плотности состояний с результатами работ по дефектному ОГ. Так, например, в плотности состояний вакансионно разупорядоченного ЭГ отсутствует тонкая (одно- или двухпиковая) структура, характерная для плотности состояний ОГ в узкой окрестности точки Дирака [5–7].

Для свободного аморфного графена предлагается простая модель плотности состояний с ненулевым значением в точке Дирака, которая затем вследствие вклю-

<sup>2</sup> Строго говоря, область линейности плотности состояний для полупроводниковой подложки несколько уже, чем для металлической.

<sup>3</sup> Можно, однако, рассмотреть поликристаллическую металлическую подложку, воспользовавшись результатами работы [20].

чения взаимодействия с подложкой трансформируется в модель аморфного ЭГ. При этом изначально квадратичная (вблизи точки Дирака) зависимость плотности состояний свободного аморфного графена переходит в линейную.

Таким образом, в данной работе продемонстрировано, что даже небольшой беспорядок в ЭГ может качественно изменить его плотность состояний.

Работа частично выполнена в рамках программы государственной финансовой поддержки ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01).

## Список литературы

- [1] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2008).
- [2] J. Haas, W.A. deHeer, E.H. Conrad. *J. Phys: Condens. Matter*, **20**, 323 202 (2008).
- [3] Y.H. Wu, T. Yu, Z.X. Shen. *J. Appl. Phys.*, **108**, 071 301 (2010).
- [4] D.R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, V. Yu. arXiv: 1110.6557.
- [5] N.M.R. Peres, F. Guinea, A.H. Castro Neto. *Phys. Rev. B*, **73**, 125 411 (2006).
- [6] B.-L. Yuang, M.-C. Chang, C.-Y. Mou. *Phys. Rev. B*, **82**, 155 462 (2010).
- [7] З.З. Алисултанов. *ФТТ*, **55**, 1211 (2013).
- [8] Дж. Займан. *Модели беспорядка* (М., Мир, 1983).
- [9] V. Kapko, D.F. Drabold, V.F. Thorpe. arXiv: 0912.0729.
- [10] E. Holmstrom, J. Fransson, O. Eriksson, R. Lizarraga, B. Sanyal, M.I. Katsnelson. arXiv: 1104.5535.
- [11] H. Shiba. *Progr. Theor. Phys.*, **46**, 77 (1971).
- [12] С.Ю. Давыдов. *ФТТ*, **20**, 1998 (1978).
- [13] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **47**, 95 (2013).
- [14] P.W. Anderson. *Phys. Rev.*, **124**, 41 (1961).
- [15] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **45**, 618 (2011).
- [16] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. *Phys. Rev. B*, **13**, 2553 (1976).
- [17] С.Ю. Давыдов. *Письма ЖТФ* **39** (2), 7 (2013).
- [18] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **48**, 49 (2014).
- [19] С.Ю. Давыдов. *ЖТФ*, **84** (4), 155 (2014).
- [20] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. *ЖТФ*, **78** (5), 134 (2008).
- [21] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. *ФТТ*, **50**, 1206 (2008).

Редактор Т.А. Полянская

## Density of states of the disordered epitaxial graphene

S.Yu. Davydov

Ioffe Physicaltechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia  
St. Petersburg National Research University  
of Information Technologies, Mechanics and Optics,  
197101 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Two types of epitaxial graphene (EG) disorder are studied: (i) randomly distributed carbon vacancies, (ii) amorphous structure of the graphene layer. The first case is considered with the use of coherent potential approximation. For the second case density-of-state model is proposed. EG density of state (DOS) specific features near the Dirac point and at the bands boundaries are analyzed. It is shown that the presence of vacancies in EG, formed on metal substrate, leads to its DOS logarithmic vanishing at the band boundaries and the Dirac point. In the case of semiconductor substrate when the Dirac point coincides with the band gap center the linear drop of the EG DOS near the Dirac point for the defect-free case transforms to the logarithmic drop in the presence of vacancies. In both cases the regime of graphene-substrate weak coupling is considered (quasi-free-standing graphene). For the study of amorphous EG the simple model with the nonzero DOS at the Dirac point of the free one-layer amorphous graphene model is firstly proposed. Then the graphene-substrate interaction is introduced. It is demonstrated that near the Dirac point free graphene DOS quadratic energy dependence changes to the linear dependence for the amorphous EG. Through all the paper DOS for the ideal one-layer graphene corresponds to the low-energy approximation of the electron spectra.