

Электронные свойства графена с точечными дефектами

(Обзор)

Ю.В. Скрипник¹, В.М. Локтев^{1,2}

¹*Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова НАН Украины
ул. Метрологическая, 14-б, г. Киев, 03143, Украина*

²*Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт
им. Игоря Сикорского», пр. Победы, 37, г. Киев, 03056, Украина
E-mail: vloktev@bitp.kiev.ua*

Статья поступила в редакцию 9 июля 2018 г., опубликована онлайн 26 сентября 2018 г.

Предпринята попытка последовательного рассмотрения электронного спектра графена, содержащего дефекты (адсорбированные атомы, атомы замещения, вакансии), которые могут быть адекватно описаны в рамках модели Лифшица. В этой связи для случая двумерных релятивистских электронов выбирается известный для данной модели гамильтониан и приводятся критерии появления вблизи точки Дирака примесного резонанса. Излагается теория концентрационной трансформации зонной структуры графена, из которой следует, что по достижении строго определенного значения концентрации примеси в окрестности энергии примесного резонанса открывается транспортная щель. Попутно анализируется вопрос о возможности (либо невозможности) локализации в такой пространственно неупорядоченной системе дираковских квазичастиц. На этой основе удается дать объяснение и провести описание недавно наблюдавшегося в примесном графене явления — перехода металл–диэлектрик, который оказывается прямым следствием попадания энергии Ферми системы в область транспортной щели. Вводится и обосновывается концепция перестройки локального спектра графена, которая также может осуществляться по мере роста в нем концентрации дефектов. Формулируются физические причины, по которым положение минимума низкотемпературной проводимости графена как функции энергии Ферми электронов соответствует именно энергии примесного резонанса, а не точке Дирака, как это утверждалось в ряде теоретических и экспериментальных исследований. При этом само минимальное значение, как оказывается, универсальной величиной не является, а зависит от концентрации дефектов. Аналитическое рассмотрение примесных эффектов сопровождается численным моделированием рассматриваемой системы, в результате которого установлено полное соответствие между этими двумя подходами. В частности, подтверждаются общая картина перестройки спектра, локализация электронных состояний, а также эффекты, имеющие локальную природу.

Ключевые слова: примесь, резонансное состояние, перестройка спектра, переход Андерсона, порог подвижности, локализация, графен.

Содержание

1. Введение	1418
2. Трансформация электронного спектра графена при повышении концентрации примеси ..	1420
2.1. Функция Грина для электронной подсистемы при отсутствии возмущения	1420
2.2. Изолированная примесь замещения	1422
2.3. Критическая концентрация примеси в неупорядоченных системах различной размерности	1424
2.4. Общая картина перестройки электронного спектра графена	1424
2.5. Особенности поведения спектра вблизи нодальных точек	1426
3. Критическое поведение локальной плотности состояний	1428
3.1. Перестройка локального спектра в области примесного резонанса	1429
3.2. Перестройка локального спектра вблизи точки Дирака	1430
3.3. Перестройка локального спектра как концентрационный эффект	1431
4. Численное моделирование процесса перестройки спектра в графене	1431

5. Спектральная функция неупорядоченного графена.....	1437
6. Проводимость графена с примесями	1441
6.1. Проводимость в случае слабого примесного рассеяния	1443
6.2. Проводимость в случае сильного примесного рассеяния.....	1444
6.3. Асимметрия проводимости	1446
7. Переход металл–диэлектрик при осаждении атомарного водорода на графен	1447
7.1. Взаимосвязь между перестройкой спектра и переходом Андерсона.....	1448
7.2. Спектр зоны проводимости.....	1449
8. Заключение	1451
Литература.....	1453

1. Введение

Фактически минуло полтора десятилетия с тех пор, как, не без помощи обыкновенной липкой ленты, был впервые получен графен [1,2] — первая истинно двумерная кристаллическая система. На протяжении всего этого времени графен и его свойства продолжают озадачивать ученых. Центральной особенностью графена, повсеместно находящейся на слуху, является необычная дираковская дисперсия носителей тока [3–6]. По отношению к линейности закона дисперсии графен можно считать прародителем целого класса новых материалов, число которых год за годом неуклонно растет. Необычный электронный спектр делает графен многообещающим материалом для различных областей применения, например, в области информационных технологий с целью миниатюризации элементов и самой вычислительной электроники или создания химических сенсоров нового поколения. Хотя и известно, что графен обладает высокой структурной стабильностью, существующие методы получения монослоев графита с необходимостью приводят к наличию в них определенного количества дефектов. Более того, примеси могут вводиться в графен и целенаправленно, с целью контролируемого изменения его физических свойств. Несмотря на то, что некоторые из его практических применений могут быть реализованы лишь в достаточно отдаленном будущем, уже сейчас необходимо уметь функционализировать графен таким образом, чтобы выполнялись требования, соответствующие конкретным условиям его использования. При этом желательно стремиться к осмысленности выбора функциональных групп для повышения предсказуемости его результатов. Уже одно это дает достаточные основания для углубленного изучения примесных эффектов в данном материале.

Что касается влияния примесей на электронные свойства графена, ключевым вопросом является выяснение принципиальной возможности пространственной локализации в нем носителей тока. Действительно, только при наличии в электронном спектре транспортной щели возможно эффективное использование полевого транзистора, изготовленного на основе графена, в качестве ключевого электронного прибора. У данной

проблемы имеется два аспекта. Поскольку графен — двумерный материал, то, с одной стороны, не стоит полностью игнорировать хорошо известный факт, что локализирующее действие примесных центров, вообще говоря, более отчетливо выражено именно в низкоразмерных системах. С другой — зачастую представляется, что задача о создании необходимых условий для локализации квазичастиц, обладающих линейным законом дисперсии, таит в себе почти непреодолимые трудности. Заметим, что вопреки двумерности графена ряд экспериментов убедительно демонстрировал его завидную устойчивость к воздействию примесей. Данная дилемма, собственно, и является основным стержнем дальнейшего изложения.

Уровень Ферми в экспериментальных образцах графена обычно располагается вблизи точки Дирака, отделяющей зону проводимости от валентной зоны. Поэтому, с точки зрения практического применения, наиболее привлекательным представляется поиск локализованных состояний именно в непосредственной окрестности этой точки, где закон дисперсии заведомо близок к линейному. Следует прежде всего подчеркнуть, что точку Дирака в электронном спектре графена следует в данном контексте рассматривать как особенность ван Хова. В основополагающей работе И.М. Лифшица [7] было отмечено, что в окрестностях особых точек спектра систематика электронных состояний подвергается сильным изменениям даже при низкой относительной концентрации примесей. Там же было показано, что с изменением концентрации примеси происходят кардинальные изменения в характере систематики состояний, что позволяет выделять различные концентрационные режимы.

Несколько позднее М.А. Ивановым [8] было предложено исследовать свойства ряда, получающегося в результате кластерного разложения одночастичной функции Грина неупорядоченной системы, для определения уместной систематики состояний на различных энергетических интервалах спектра и была, в частности, высказана идея о возможности использования полученной в ходе этого анализа информации для предсказания положения порога подвижности. Одновременно была разработана концепция перестройки спектра как способа характеристики процессов, разви-

вающихся в спектре неупорядоченной системы при повышении концентрации дефектов.

В общем случае под перестройкой (трансформацией) спектра неупорядоченной системы необходимо понимать качественные изменения ее зонной структуры, происходящие в окрестностях особенностей ван Хова чистого кристалла при переходе от слабодопированного к сильнодопированному режиму, который осуществляется либо за счет изменения концентрации дефектов, либо за счет изменения величины или характера примесного возмущения при внешних воздействиях на рассматриваемую систему. Перестройка спектра обычно протекает пороговым образом и сопровождается изменениями степенных показателей в концентрационных зависимостях положений порогов подвижности, что включает в себя появление новых порогов подвижности в неупорядоченной системе, которые ограничивают либо открывающуюся в спектре транспортную щель, либо же зарождающуюся новую область делокализованных состояний.

Как оказалось, критерий применимости приближения когерентного потенциала, разработанный Ф. Дюкастелли [9,10], критерий локализации электронных состояний Иоффе–Регеля [11] и малый параметр кластерного ряда для собственной энергии могут быть выражены друг через друга [12,13]. Это позволило сформировать единый теоретический подход к изучению спектров неупорядоченных систем, составная часть которого — оценка положений имеющихся порогов подвижности. Данная методика успешно применялась не только к примесным трехмерным системам, но и к неупорядоченным системам пониженной размерности. Ниже на примере графена с точечными дефектами мы продемонстрируем, как концепция перестройки спектра может быть распространена и на дираковские материалы.

Заметим, что в рамках излагаемого подхода свойства исходной невозмущенной системы задаются, в основном, поведением ее одночастичной функции Грина. Поэтому общий характер перестройки спектра и сценарий ее протекания в значительной степени определяются отношением показателя степени в законе дисперсии квазичастиц к размерности исходной системы. Это сразу же ставит имеющий линейный закон дисперсии двумерный графен в особое положение.

Хотя графену и присущи дефекты разного типа, ниже на модельном уровне будут рассматриваться исключительно точечные дефекты замещения. Эта часто используемая примесная модель применима не только к замещенному атому углерода или к его полному отсутствию (вакансии), но также, до определенной степени, и к адсорбированному на графене атому, молекуле или радикалу [14]. Что же касается собственно примесей замещения в графене, то пристальное внимание уделялось как однопримесной задаче, в которой

определялась волновая функция для единичного дефекта, так и эволюции плотности электронных состояний, происходящей с увеличением концентрации примеси [15–17]. Однако такие критические явления, как трансформации спектра, продолжительное время упускались из виду.

Основная идея перестройки спектра как таковой состоит в том, что можно указать некоторую критическую концентрацию примеси, при которой в спектре неупорядоченной системы происходят кардинальные качественные изменения. Как правило, наличие перестройки спектра тесно связано с появлением локального уровня или резонансного примесного состояния. Такие характеристики примесного состояния, как его энергия и затухание, которые рассчитываются в рамках однопримесной задачи, во многом предопределяют тип последующей перестройки спектра. Несмотря на то, что единичный точечный дефект, по предположению, вносит возмущение только на том узле решетки, на котором он расположен, или, в лучшем случае, захватывает также и несколько близлежащих узлов, что позволяет его классифицировать как дефект малого радиуса, эффективный радиус соответствующего примесного состояния может намного превосходить постоянную решетки. Это имеет место, в частности, когда энергия примесного состояния близка к особенности ван Хова в спектре. Поскольку перестройке спектра дает начало взаимное пространственное перекрытие отдельных примесных состояний, образующееся с повышением концентрации примеси, наличие даже следов примеси может приводить к перестройке спектра. Здесь важно отметить, что для примесей замещения появление хорошо определенных резонансных состояний в низкоразмерных системах сильно затруднено. Как будет видно из нижеследующего, ситуация с резонансными состояниями в графене принципиально отличается, а значит, следует ожидать значительных изменений в его электронном спектре при повышении концентрации примеси.

Структура, содержание и последовательность изложения обзора видны из его оглавления, поэтому на них останавливаться не будем. Разве что стоит отметить, что если отдельные примесные вопросы, касающиеся графена, так или иначе затрагивались в ряде обзорных статей, а также некоторых монографиях, то специального освещения с единых позиций примесной проблемы в целом, насколько нам известно, для графена не проводилось. В этой связи будет уместным, на наш взгляд, упомянуть следующее, отчасти случайное, но знаменательное обстоятельство: предлагаемая читателю обзорная статья выходит в выпуске № 11 журнала «Физика низких температур» за 2018 год. Другими словами, ее выход соответствует ноябрю — месяцу, в котором ровно 100 лет назад была создана Национальная академия наук Украины. Это тем более символично,

что именно украинским теоретикам, представляющим, как и авторы, эту академию, принадлежит предсказание совершенно неожиданных особенностей эффекта Холла в графене. Как известно, его экспериментальное подтверждение стало неопровержимым свидетельством существования в графене — и тем самым в графеноподобных дираковских и вейлевских, считавшихся экзотикой, но превратившихся в реальность, материалах — безмассовых фермионов [5].

2. Трансформация электронного спектра графена при повышении концентрации примеси

2.1. Функция Грина для электронной подсистемы при отсутствии возмущения

Поскольку ниже будет рассматриваться примесная задача, то в качестве первого шага необходимо задать модельную функцию Грина для невозмущенной системы, причем эту функцию необходимо выбрать достаточно простой, чтобы по меньшей мере часть результатов можно было бы получить аналитическим способом. С другой стороны, такая модельная функция Грина должна отражать специфику электронной подсистемы графена, существенную для понимания физики исследуемых примесных эффектов.

Будем основываться на двух установленных фактах, касающихся электронной подсистемы графена. Во-первых, эксперименты по фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением [18,19] наглядно подтверждают, что в окрестности точки Дирака, в которой соприкасаются валентная зона и зона проводимости, закон дисперсии электронов в графене имеет линейный характер, при котором скорость Ферми v_F не зависит от положения уровня Ферми. В силу двумерности рассматриваемой системы отсюда непосредственно следует, что вблизи точки Дирака плотность состояний $\rho(E)$ в беспримесном графене линейно зависит от энергии E , т.е. $\rho(E) \sim |E|$. Этот результат косвенно подтверждается наличием в графене аномального квантового эффекта Холла [20–23], который наблюдался в экспериментах [18]. Во-вторых, хорошо известно, что следующий из измерений линейный закон дисперсии может быть достаточно легко воспроизведен в рамках приближения сильной связи при учете только лишь взаимодействия между соседними p -орбиталями на сотовой решетке.

Примем также, что приведенная выше линейная зависимость плотности состояний сохраняется для всех энергий, лежащих внутри двух соприкасающихся зон, что учитывает симметрию между валентной зоной и зоной проводимости, присутствующую в исходной системе (так называемая «треугольная» модель). Кроме того, из-за симметрии сотовой кристаллической решетки графена диагональные элементы $g_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{n}\alpha}(E)$ невозмущенной функции Грина $\mathbf{g} = (\mathbf{E} - \mathbf{H}_0)^{-1}$ должны

быть одинаковыми на обеих подрешетках: $g_{\mathbf{n}\mathbf{1}\mathbf{n}\mathbf{1}}(E) = g_{\mathbf{n}\mathbf{2}\mathbf{n}\mathbf{2}}(E)$, где подрешетки обозначены числами, вектор \mathbf{n} пробегает по ячейкам решетки, а \mathbf{H}_0 — невозмущенный гамильтониан электронной подсистемы графена. Поскольку полная плотность состояний $\rho(E)$ является суммой двух идентичных парциальных плотностей состояний для подрешеток $\rho_\alpha(E)$, необходимо потребовать, чтобы

$$\rho_\alpha(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} g_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{n}\alpha}(E) = \xi |E|, \quad \rho(E) = \sum_{\alpha=1}^2 \rho_\alpha(E), \quad (2.1)$$

где ξ — некоторая постоянная, определяемая из условия нормировки. Действительно, из этого условия, записанного для плотности состояний в зоне проводимости, следует, что

$$\int_0^W \sum_{\alpha=1}^2 \rho_\alpha(E) dE = 1, \quad (2.2)$$

где W — ширина зоны, а энергия отсчитывается от точки Дирака. Подобное равенство справедливо и для плотности состояний в валентной зоне. Эти соотношения однозначно определяют значение введенного выше коэффициента ξ :

$$\int_{-W}^0 \rho_\alpha(E) dE = \int_0^W \rho_\alpha(E) dE = \xi \frac{W^2}{2} = \frac{1}{2}, \quad \rho_\alpha(E) = \frac{|E|}{W^2}. \quad (2.3)$$

В свою очередь, диагональные элементы невозмущенной функции Грина должны удовлетворять соотношению Крамерса–Кронига:

$$\text{Re} g_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{n}\alpha}(E) = \frac{1}{W^2} \left(\int_0^W \frac{E'}{E-E'} dE' - \int_{-W}^0 \frac{E'}{E-E'} dE' \right) = \frac{E}{W^2} \ln \frac{E^2}{E^2 - W^2}. \quad (2.4)$$

Объединяя полученные результаты, окончательно имеем

$$g_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{n}\alpha}(E) = \frac{E}{W^2} \left(\ln \frac{E^2}{W^2 - E^2} - i\pi \text{sgn} E \right). \quad (2.5)$$

Введенную выше величину W легко связать с фактической скоростью Ферми в графене без примесей. Как уже отмечалось, гамильтониан, записанный в приближении сильной связи с некоторым интегралом перескока t между ближайшими соседями, дает вполне разумное приближение для закона дисперсии электронов в графене $E(\mathbf{k})$. Простейший гамильтониан для бесспиновых фермионов в графене имеет вид

$$\mathbf{H}_0 = t \sum_{\langle \mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta \rangle} c_{\mathbf{n}\alpha}^\dagger c_{\mathbf{m}\beta}. \quad (2.6)$$

где \mathbf{n} и \mathbf{m} обозначают радиусы-векторы ячеек решетки, греческие индексы α и β нумеруют подрешетки графена, $c_{\mathbf{n}\alpha}^\dagger$ и $c_{\mathbf{n}\alpha}$ — ферми-операторы рождения и уничтожения электронов на соответствующих узлах решетки, а угловые скобки показывают, что суммирование производится только по ближайшим соседям в решетке. В силу выбранного вида гамильтониана, в окрестности одной из точек Дирака, находящейся при $\mathbf{k} = \mathbf{K}$, для закона дисперсии получаем

$$E(\mathbf{k}) \equiv E(\mathbf{K} + \mathbf{k}') \approx \pm v_F k', \quad v_F = \frac{\sqrt{3}at}{2}, \quad k'a \ll 1, \quad (2.7)$$

где волновой вектор \mathbf{k}' отсчитывается от одной из точек Дирака, a — постоянная сотовой решетки, а v_F — упомянутая выше скорость Ферми в графене [24]. Поскольку зона Бриллюэна графена содержит две неэквивалентные точки Дирака, соответствующая приближению сильной связи плотность состояний дается выражением

$$\rho_{t-b}(E) \approx \frac{4\pi}{S_{BZ}} \int dk' k' \delta(|E| - v_F k') = \frac{2|E|}{\sqrt{3}\pi t^2}, \quad |E| \ll 3t, \quad (2.8)$$

где

$$S_{BZ} = \frac{8\pi^2}{\sqrt{3}a^2} \quad (2.9)$$

— площадь зоны Бриллюэна. При этом полная плотность состояний в используемой выше модели с треугольной плотностью состояний должна при низких энергиях соответствовать последнему выражению, или $\rho(E) \equiv \rho_{t-b}(E)$. Нетрудно убедиться, что оба выражения для плотности состояний согласуются друг с другом, если

$$W = \sqrt{\sqrt{3}\pi}t. \quad (2.10)$$

Таким образом, ширины зон в модели с треугольной плотностью состояний существенно меньше, чем реальные ширины зон в графене, которые, согласно приближению сильной связи, равны $3t$. Этот результат ожидаем, поскольку треугольная плотность состояний неоправданно возрастает с приближением к внешним краям обеих зон. Тем не менее ниже мы будем пользоваться приближенным выражением для диагонального элемента функции Грина (2.5), полученным на основании треугольной модели для плотности состояний. Основанием для этого служит то обстоятельство, что все последующее изложение будет проводиться только для области сравнительно малых энергий, в которой предложенная модельная функция Грина находится во вполне удовлетворительном со-

ответствии с реальной. Таким образом, оптимальную аппроксимацию для диагонального элемента функции Грина невозмущенной системы можно записать следующим образом (ср. с (2.5)):

$$g_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{n}\alpha}(E) \approx \frac{E}{W^2} \left(\ln \frac{E^2}{W^2} - i\pi \operatorname{sgn} E \right), \quad E \ll W, \quad (2.11)$$

что и будет использоваться во всех последующих аналитических расчетах.

На рис. 1 представлено сравнение значения диагонального элемента функции Грина беспримесного графена, рассчитанного в модели сильной связи, и его аппроксимации в «треугольной» модели (2.11). Энергия на рисунке дана в единицах интеграла перескока t . Поскольку наиболее интересна и актуальна лишь сравнительно узкая окрестность точки Дирака в спектре, рисунок наглядно демонстрирует адекватность приближения.

В то же время приближенное значение для этого матричного элемента невозмущенной функции Грина можно получить и другим способом. Будем исходить из общепринятого определения

$$g_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{n}\alpha}(E) = \frac{1}{S_{BZ}} \int \frac{E}{E^2 - E^2(\mathbf{k})} d\mathbf{k}, \quad (2.12)$$

где интеграл берется по всей зоне Бриллюэна. В случае достаточно малых энергий основной вклад при интегрировании по волновому вектору в (2.12) дают узкие окрестности обеих точек Дирака, что позволяет в этих областях спектра воспользоваться линейностью дисперсии:

$$g_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{n}\alpha}(E) \approx \frac{2}{S_{BZ}} \int \frac{E}{E^2 - (v_F k')^2} dk', \quad E \ll 3t, \quad (2.13)$$

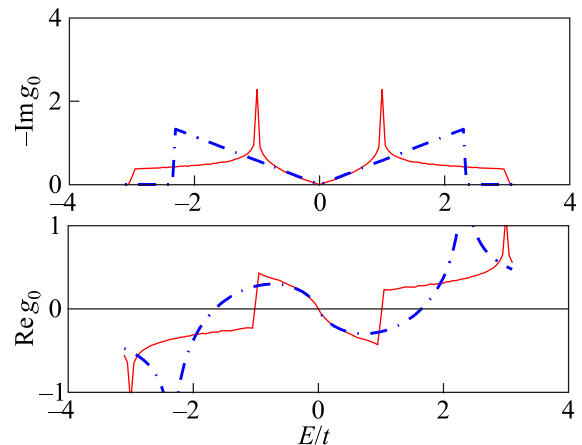


Рис. 1. Сравнение диагонального элемента функции Грина, рассчитанного в модели сильной связи (сплошная линия), с его аналитической аппроксимацией в модели с треугольной плотностью состояний (2.11) (штрихпунктирная линия).

где множитель 2 как раз и отображает наличие в спектре двух дираковских точек. При этом, как обычно, предполагается, что вклад в интеграл сравнительно больших k' несуществен. Очевидно, что в действительности закон дисперсии не является строго линейным во всей зоне Бриллюэна, а соответствующие выбранному приближению пары дисперсионных конусов с ростом k' начинают перекрываться между собой. Поэтому интегрирование в (2.13), вообще говоря, не может проводиться по всей зоне Бриллюэна, и значение модуля волнового вектора следует ограничить сверху, причем его максимальная величина k_{\max} определяется известным правилом сумм:

$$\frac{4\pi}{S_{BZ}} \int_0^{k_{\max}} k' dk' = 1, \quad (2.14)$$

что в итоге дает

$$k_{\max} = \sqrt{\frac{\pi}{\sqrt{3}}} \frac{2}{a}. \quad (2.15)$$

После того как пределы интегрирования определены, интеграл может быть взят точно:

$$g_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{n}\alpha}(E) \approx \frac{4\pi}{S_{BZ}} \int_0^{k_{\max}} \frac{E}{E^2 - (v_F k')^2} k' dk' =$$

$$= \int_0^1 \frac{E}{E^2 - \sqrt{3}\pi t^2 x} dx = \frac{E}{W^2} \left(\ln \frac{E^2}{W^2 - E^2} - i\pi \operatorname{sgn} E \right), \quad E < W, \quad (2.16)$$

что тождественно совпадает с приведенным выше и полученным из несколько иных соображений выражением (2.5).

2.2. Изолированная примесь замещения

Напомним, что примесное возмущение может быть описано в рамках хорошо известной модели бинарного сплава замещения с диагональным беспорядком. Такая модель для примесных центров была впервые предложена И.М. Лифшицем в его пионерских работах по теории неупорядоченных систем [7]. В рамках этой модели предполагается, что пространственно примеси расположены абсолютно случайно, без взаимной корреляции, занимая узлы кристаллической решетки рассматриваемой системы с некоторой вероятностью c , а узельные потенциалы, фигурирующие в методе сильной связи, могут принимать одно из двух фиксированных значений в зависимости от типа атома, занимающего соответствующий узел решетки. При этом часто выбирают асимметричную схему примесного возмущения, согласно которой узельные потенциалы или равны определенному значению V_L с вероятностью c , что соответствует примесям, или же равны нулю с вероятностью

$1-c$, что соответствует атомам исходного кристалла. Заметим, что примесную модель Лифшица можно использовать и при описании вакансий. Для этого, в первом приближении, следует полагать, что $|V_L|/W \rightarrow \infty$ (так называемая унитарная примесь) [25–27].

Таким образом, полный гамильтониан неупорядоченной системы в приближении сильной связи может быть выражен суммой трансляционно инвариантного исходного гамильтониана \mathbf{H}_0 (2.6) и примесного возмущения \mathbf{H}_{imp} :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\text{imp}}, \quad \mathbf{H}_{\text{imp}} = V_L \sum_{\mathbf{n}\alpha} c_{\mathbf{n}\alpha}^\dagger c_{\mathbf{n}\alpha}, \quad (2.17)$$

где штрих у знака суммы означает, что суммирование в (2.17) проводится по узлам, занятым примесями. В дальнейшем, если не оговорено обратное, будем проводить вычисления в безразмерных переменных и выберем единицу измерения энергии так, чтобы выполнялось равенство $W = 1$. Для удобства введем также обозначения:

$$\varepsilon \equiv \frac{E}{W}, \quad \nu \equiv \frac{V_L}{W}. \quad (2.18)$$

Рассмотрим сначала однопримесную задачу, иначе говоря — единичную изолированную примесь в не возмущенной никаким другим образом решетке графена. Очевидно, что в этом случае в сумме, входящей в определение \mathbf{H}_{imp} , остается только одно слагаемое. Нетрудно вычислить диагональный элемент функции Грина $\mathcal{G} = (\varepsilon - \mathbf{H})^{-1}$ на занятом примесью узле решетки:

$$\mathcal{G}_0(\varepsilon) = \frac{g_0(\varepsilon)}{1 - \nu g_0(\varepsilon)}, \quad g_0(\varepsilon) \equiv g_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{n}\alpha}(\varepsilon). \quad (2.19)$$

Результат, естественно, не зависит от индекса подрешетки. Соответствующее выражение для локальной плотности состояний может быть получено путем подстановки в это соотношение модельного диагонального элемента функции Грина невозмущенной системы (2.11):

$$\rho_{\text{imp}}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \mathcal{G}_0(\varepsilon) \approx \frac{|\varepsilon|}{(1 - 2\nu\varepsilon \ln |\varepsilon|)^2 + (\nu\varepsilon)^2}. \quad (2.20)$$

Легко видеть, что для достаточно большого примесного возмущения ν на локальной плотности состояний примесного узла присутствует отчетливый максимум (рис. 2). Энергия ε_r , на которой этот максимум расположен, определяется известным уравнением Лифшица:

$$1 = \nu \operatorname{Re} g_0(\varepsilon_r) \approx 2\nu\varepsilon_r \ln |\varepsilon_r|. \quad (2.21)$$

Следует обратить внимание на то, что указанный максимум находится выше точки Дирака по оси энергий, когда параметр $\nu < 0$ (притягивающий потенциал), и наоборот, максимум лежит ниже точки Дирака при

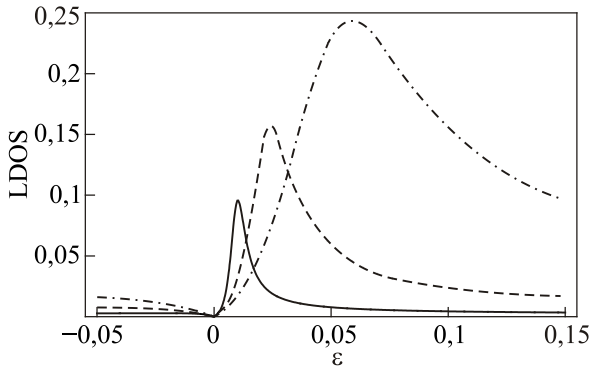


Рис. 2. Локальные плотности состояний (LDOS) на примесном узле для значений $\nu = -10, -5, -2,5$ показаны сплошной, штриховой и штрихпунктирной кривыми соответственно.

$\nu > 0$. Отметим, что такая, несколько необычная, ситуация будет реализовываться для двух произвольных зон, касающихся друг друга и симметричных относительно точки их соприкосновения, причем данная особенность расположения энергии резонанса не зависит ни от размерности системы, ни от характера закона дисперсии квазичастиц.

В окрестности энергии ϵ_r выражение (2.20) может быть аппроксимировано следующим образом:

$$\rho_{\text{imp}}(\epsilon) \approx \frac{|\epsilon| \Gamma_r^2}{[\pi \nu \epsilon_r]^2 [(\epsilon - \epsilon_r)^2 + \Gamma_r^2]}, \quad \Gamma_r = \frac{\pi |\epsilon_r|}{2|1 + \ln |\epsilon_r||}, \quad (2.22)$$

если справедливо неравенство

$$\gamma_r \equiv \frac{\Gamma_r}{|\epsilon_r|} \approx \frac{\pi}{2|1 + \ln |\epsilon_r||} \ll 1. \quad (2.23)$$

Неравенство (2.23) будет выполняться тогда, когда энергия ϵ_r находится в непосредственной близости к точке Дирака. Согласно (2.21), последнее соответствует большим по абсолютной величине значениям ν . Физический смысл условия (2.23) состоит в малости эффективного затухания примесного состояния Γ_r по сравнению с интервалом между энергией ϵ_r и ближайшей особенностью ван Хова в спектре, чью роль в данном случае играет точка Дирака. Это означает, что при выполнении условия (2.23) состояние с энергией ϵ_r может рассматриваться как хорошо определенный примесный резонанс. Одновременно (см. (2.22)) локальная плотность состояний в окрестности энергии резонанса приобретает лоренцевский вид. Поведение локальной плотности состояний в предельном случае изолированной вакансии в графене детально проанализировано в [28–31]. Заметим, что, в противоположность сказанному, хорошо определенное резонансное состояние не возникает ни при каких комбинациях параметров примеси и невозмущенного кристалла вблизи края зоны в двумерных и трехмерных системах

с квадратичным законом дисперсии электронов, когда примесь описывается моделью Лифшица (2.17).

Разность $\Delta\rho(\epsilon)$ между полной плотностью состояний системы с единичным дефектом и плотностью состояний невозмущенной системы также может быть получена аналитически:

$$\begin{aligned} \Delta\rho(\epsilon) &= \frac{\nu}{\pi N} \operatorname{Im} \left(\frac{dg_0(\epsilon)}{d\epsilon} \frac{1}{1 - \nu g_0(\epsilon)} \right) = \\ &= - \frac{\nu(1 + 2\nu\epsilon) \operatorname{sgn} \epsilon}{N[(1 - 2\nu\epsilon \ln |\epsilon|)^2 + (\nu\pi\epsilon)^2]}, \end{aligned} \quad (2.24)$$

где N — полное число ячеек в решетке рассматриваемой системы. Отметим, что электронные состояния исходного кристалла по-разному перераспределяются внутри соответствующих зон. Так, например, при $\nu < 0$, некоторая часть состояний «изымается» из валентной зоны, перемещаясь в отщепленный локальный уровень, тогда как в зоне проводимости состояния концентрируются около энергии примесного резонанса, смещаясь по направлению к ней с обеих сторон (рис. 3).

Отчетливо видна и ступенька на зависимости $\Delta\rho(\epsilon)$ при нулевой энергии. В случае притягивающего потенциала этой ступеньке в валентной зоне предшествует существенное возрастание $\Delta\rho(\epsilon)$ по абсолютной величине. При этом само изменение полной плотности состояний оказывается отрицательным. Поскольку невозмущенная плотность состояний в точке Дирака равна нулю (см. (1)) и достаточно мала в ее непосредственной окрестности, расчет плотности состояний неупорядоченного графена при конечной концентрации примесей, проводимый в предположении суперпозиции вкладов от изолированных дефектов, с неизбежностью приведет к появлению некоторого интервала энергий, внутри которого результирующая плотность состояний будет отрицательной, что не является физически оправданным. Поэтому вблизи точки Дирака спектр не может быть описан путем прямого разложения функции Грина по концентрации примеси, как это было проделано, например, в работе [32], даже если концентрация

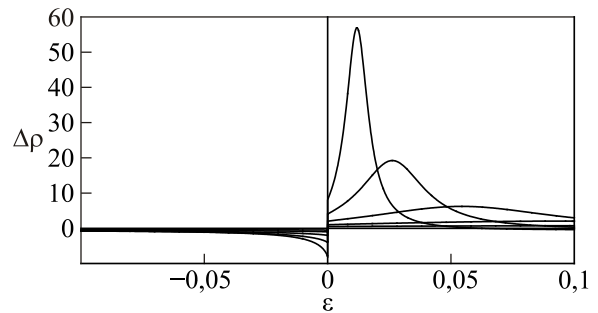


Рис. 3. Увеличенное в N раз изменение полной плотности состояний при наличии изолированного дефекта с $\nu = -8, -4, -2, -1, -0,5$.

примеси пренебрежимо мала. Следовательно, для описания влияния примесей на спектр графена в этой области энергий должны быть задействованы иные подходы.

2.3. Критическая концентрация примеси в неупорядоченных системах различной размерности

Обсудим некоторые общие спектральные свойства примесных систем произвольной размерности d и предположим для этой цели, что наличие единичной примеси приводит в них к появлению резонансного состояния с энергией $0 < \varepsilon_r \ll 1$, лежащей внутри единственной электронной зоны. При этом будем полагать, что энергия отсчитывается от края упомянутой зоны и, в соответствии с вышесказанным, безразмерна ее шириной. Примем также, что закон дисперсии электронов вблизи края этой зоны имеет достаточно общий вид: $\varepsilon(\mathbf{k}) \sim k^p$, где p — определенное число. Тогда для значений энергии $0 < \varepsilon \ll 1$ функция Грина, если отвлечься от некоторых несущественных в данном контексте деталей, в реальном пространстве будет осциллировать с характерным радиусом $r \sim \varepsilon^{-1/p}$, который выражен здесь в единицах соответствующей постоянной решетки. В том случае, когда энергия электронного состояния совпадает с энергией резонанса ε_r , эти осцилляции определяют величину эффективного пространственного радиуса примесного состояния $r_{\text{imp}} \sim \varepsilon_r^{-1/p}$. Если оказывается, что энергия примесного резонанса близка к краю зоны, то эффективный радиус примесного состояния намного превосходит период решетки.

Как отдельные пространственные объекты, примесные состояния постепенно сближаются друг с другом при повышении концентрации примеси. Следует ожидать, что при существенном взаимном перекрытии этих состояний спектр неупорядоченной системы способен претерпеть определенные качественные изменения. Поскольку среднее расстояние между примесями $\bar{r} \sim c^{-1/d}$ (где c — их относительная концентрация) постепенно уменьшается с увеличением c , на некоторой стадии данного процесса оно становится того же порядка, что и r_{imp} . Это условие общего вида и позволяет оценить величину критической концентрации $c_r \sim \varepsilon_r^{d/p}$, при достижении которой происходит перестройка спектра в соответствующей неупорядоченной системе. Уместно при этом подчеркнуть, что значение c_r может быть достаточно низким.

Графен, несомненно, является двумерной системой, так что $d = 2$, и имеет линейный закон дисперсии носителей тока: $p = 1$. Таким образом, критическая концентрация перестройки спектра в примесном графене должна быть $\sim \varepsilon_r^2$, если отсчитывать энергию от точки Дирака, в которой, собственно, и соприкасаются между собой валентная зона и зона проводимости. В случае обычного закона дисперсии с $p = 2$ такое же соотношение между ε_r и c_r характерно для четырехмерных, $d = 4$, систем. В этом смысле электронная подсистема

графена по отношению к явлению перестройки спектра может формально рассматриваться как обычная, но с увеличенной пространственной размерностью, что дополнительно подчеркивает необычность этого материала. В целом же можно составить следующую таблицу возможных сочетаний чисел d и p :

Таблица 1. Возможные сочетания чисел d и p

d	$\varepsilon(\mathbf{k})$	p
1	$\sim k^2$	1/2
2	$\sim k^2$	1
3	$\sim k^2$	3/2
4	$\sim k^2$	2
1	$\sim k$	1
2	$\sim k$	2
3	$\sim k$	3
4	$\sim k$	4

Из табл. 1 видно, что отношение d/p совпадает только в двух случаях: $d = 1, p = 1$ и $d = 2, p = 2$, а также $d = 2, p = 1$ и $d = 4, p = 2$. Системы, для которых $d/p < 1$, следует отнести к единому универсальному классу низкоразмерных и рассматривать, используя единый подход к примесной задаче. Они обладают общими особенностями формирования хорошо определенных резонансных состояний, локальных уровней, а также сходным характером протекания перестройки спектра при повышении концентрации примеси. В этом смысле двумерная система с квадратичным законом дисперсии является маргинальной (как и одномерная система с линейным законом дисперсии). Те системы, для которых $1 < d/p < 2$, ведут себя подобно традиционно изучаемым трехмерным системам с квадратичным законом дисперсии. Графен же с $d/p = 2$ открывает новый класс систем повышенной эффективной размерности.

2.4. Общая картина перестройки электронного спектра графена

Вернемся к рассмотрению основных особенностей процесса перестройки электронного спектра графена. Хорошо известно, что при вычислении усредненной по всем возможным пространственным конфигурациям дефектов функции Грина неупорядоченной системы необходимо на разных участках спектра использовать различные по своему построению приближенные методы. При этом внутри непрерывного спектра исходной системы обычно оказывается наиболее эффективным так называемое ренормированное разложение функции Грина. Перенормировка пропагатора необходима не только для того, чтобы правильно описать вызванный наличием дефектов сдвиг особенностей ван Хофа по шкале энергий и их размытие в спектре неупорядоченной системы, но также и для того, чтобы корректно

учесть неоднородный сдвиг близлежащих к ним состояний. Эти соображения сохраняют силу и в окрестности точки Дирака в графене.

Первый член такого разложения для усредненной функции Грина $\mathbf{G} = \langle \mathcal{G} \rangle$ представляет из себя хорошо известное в методе модифицированного пропагатора выражение:

$$\mathbf{G} = \mathbf{g} + \mathbf{g}\Sigma\mathbf{G}, \quad \Sigma \approx \sigma(\varepsilon)\mathbf{I},$$

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{cv}{1 - vg_0(\varepsilon - \sigma(\varepsilon))}, \quad c \ll 1. \quad (2.25)$$

Поскольку рассматривается лишь узкая окрестность точки Дирака, диагональный элемент исходной функции Грина можно взять в виде (2.11). Тогда после обычной подстановки

$$\varepsilon - \sigma(\varepsilon) = \varkappa \exp(i\varphi), \quad 0 \leq \varphi \leq \pi, \quad \varkappa \geq 0, \quad (2.26)$$

мнимая часть (2.25) принимает вид

$$cv^2 [2 \ln \varkappa + (2\varphi - \pi) \operatorname{ctg} \varphi] + [1 - v\varkappa(2 \ln \varkappa \cos \varphi - (2\varphi - \pi) \sin \varphi)]^2 + [v\varkappa(2 \ln \varkappa \sin \varphi + (2\varphi - \pi) \cos \varphi)]^2 = 0. \quad (2.27)$$

Выражение (2.27) удобно рассматривать в качестве уравнения относительно неизвестной фазы перенормированной энергии φ . Следует отметить, что, начиная с некоторого порогового значения модуля перенормированной энергии \varkappa , зависящего от c и v , данное уравнение имеет два решения для каждой выбранной величины \varkappa . Одно из них принадлежит валентной зоне, а другое — зоне проводимости. Соответствующие значения энергии ε можно, в свою очередь, определить, воспользовавшись действительной частью уравнения (2.25):

$$cv [1 - v\varkappa(2 \ln \varkappa \cos \varphi - (2\varphi - \pi) \sin \varphi)] \times \left\{ [1 - v\varkappa(2 \ln \varkappa \cos \varphi - (2\varphi - \pi) \sin \varphi)]^2 + [v\varkappa(2 \ln \varkappa \sin \varphi + (2\varphi - \pi) \cos \varphi)]^2 \right\}^{-1} + \varkappa \cos \varphi = \varepsilon, \quad (2.28)$$

которая совместно с (2.27) собственно и составляет параметрическое решение условия самосогласования (2.25).

Для определения области применимости данного приближения, как и в случае обычных трехмерных систем, следует использовать малый параметр разложения собственной энергии в ряд по примесным кластерам [8,33]. В рассматриваемой задаче имеется, однако, принципиальная трудность, связанная с необходимостью обоснования надлежащего выражения для малого

параметра ряда, образующегося при разложении собственной энергии по примесным кластерам. Действительно, примесная задача в случае графена имеет матричный характер, поскольку его сотовая решетка содержит два атома в элементарной ячейке. Так, например, двухпримесные кластеры дают вклад как в диагональные, так и в недиагональные по подрешеткам матричные элементы собственной энергии. С другой стороны, в качестве малого параметра задачи желательно иметь скалярную величину.

Присутствующая неоднозначность в систематике двухпримесных кластеров сродни той, которая возникла при попытках расширить приближение когерентного потенциала на пары дефектов, что в результате привело к появлению приближения блуждающего кластера. Напомним, что и это приближение не позволило рассматривать все возможные двухпримесные кластеры с единой точки зрения. В данном случае представляется разумным воспользоваться эвристическими соображениями, основанными на аналогии в поведении неупорядоченных систем, и распространить суммирование в выражении для малого параметра задачи на все узлы сотовой решетки, особо не группируя слагаемые, отвечающие различным подрешеткам. Иными словами, здесь мы позволим себе несколько отступить от последовательного рассмотрения и в качестве следствия такой нестрогости запишем малый параметр задачи в том же виде, в котором он фигурировал ранее для однозонной модельной неупорядоченной системы.

Критерий применимости используемого приближения удобно, как и выше, выразить через модуль и фазу безразмерной перенормированной энергии. В результате этот малый параметр примет форму

$$|R(\varepsilon)| \approx \left| \frac{\ln \varkappa + 1 + i(\varphi - \frac{\pi}{2})}{\ln \varkappa + (\varphi - \frac{\pi}{2}) \operatorname{ctg} \varphi} \right| \leq \frac{1}{2}. \quad (2.29)$$

Процессу перестройки спектра можно дать качественное описание, используя простые оценки. На первый взгляд, может показаться, что равенство $\varepsilon = \sigma(\varepsilon) = cv$ естественным образом служит решением уравнения (2.25). В действительности же, как легко убедиться, ни одно из аналитических решений (2.25) не проходит через эту точку. Однако в спектре всегда присутствует такая энергия, для которой $\operatorname{Re}(\varepsilon - \sigma(\varepsilon)) = 0$. Существенно, что мнимая часть собственной энергии $\operatorname{Im} \sigma(\varepsilon)$ при этом не равна нулю, а следовательно, в этой точке не равен нулю и модуль перенормированной энергии \varkappa_D . Воспользовавшись (2.25), получим уравнение для \varkappa_D :

$$1 + \frac{2cv^2 \ln \varkappa_D}{1 + (2v\varkappa_D \ln \varkappa_D)^2} = 0. \quad (2.30)$$

При низкой концентрации примеси знаменатель может быть заменен единицей, поэтому

$$\varkappa_D \approx \exp(-1/(2cv^2)). \quad (2.31)$$

Соответственно, как это следует из (2.27), $\text{Re} \sigma(\varepsilon) \approx cv$. Таким образом, точка Дирака с увеличением концентрации постепенно сдвигается в обратную от энергии резонанса сторону на величину cv . В ее окрестности, как следует из (2.29), в спектре присутствует область энергий, внутри которой критерий применимости ренормированного разложения не выполняется. Последнее свидетельствует о том, что при сколь угодно малых концентрациях примеси вблизи точки Дирака образуется область концентрационного уширения, заполненная локализованными состояниями, т.е. узкая транспортная щель. Напомним, что точка Дирака является краевой как для валентной зоны, так и для зоны проводимости. В этом смысле появление вокруг нее спектральной области, содержащей локализованные состояния, аналогично формированию областей концентрационного размывания краев зон в полупроводниках с точечными дефектами. Как видно из (2.29), ширина области концентрационного размывания точки Дирака должна быть порядка \varkappa_D .

Как величина сдвига $|cv|$, так и величина \varkappa_D растут вместе с повышением концентрации примеси. Если экстраполировать полученные для них выражения, то обе величины становятся порядка ширины энергетического интервала между примесным резонансом и точкой Дирака практически одновременно. Убедиться в этом не составляет труда, если переписать выражение (31) в виде $\varkappa_D \approx -c|v|(2|v|\varkappa_D \ln \varkappa_D)$. Поэтому соответствующая концентрация примеси $c_r = 2\varepsilon_r^2 |\ln |\varepsilon_r||$ может рассматриваться в качестве оценки для критической концентрации перестройки спектра. При концентрациях примеси, намного превышающих это значение ($c \gg c_r$), можно опустить единицу в знаменателе дроби в (2.30). В результате получаем, что размер области концентрационного размывания зависит исключительно от концентрации примеси:

$$\varkappa_D \sim \sqrt{2c/|\ln c|}, \quad c \gg c_r. \quad (2.32)$$

Ширина этой области стремительно увеличивается с ростом концентрации примеси. Поэтому при концентрациях примеси, превышающих критическую, следует не столько говорить о существовании области концентрационного размывания точки Дирака, сколько уверенно констатировать формирование между валентной зоной и зоной проводимости транспортной щели, заполненной локализованными состояниями.

2.5. Особенности поведения спектра вблизи нодальных точек

Опишем более детально спектр в окрестности точки Дирака при малых концентрациях примеси $c \ll c_r$. В

этом случае для малых \varkappa вблизи точки Дирака выражение (2.27) сводится к

$$\ln \varkappa \approx -\frac{1}{2cv^2} + \left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right) \text{ctg} \varphi. \quad (2.33)$$

Соответственно, уравнение (2.28) упрощается, приобретая вид

$$\varepsilon - cv \approx \frac{2cv^2 \left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right) \varkappa}{\sin \varphi}. \quad (2.34)$$

Объединяя два последних соотношения, получаем неявное выражение для зависимости энергии от фазы:

$$\varepsilon - cv \approx \frac{\left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right) \exp\left[\left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right) \text{ctg} \varphi\right]}{\sin \varphi} 2cv^2 e^{-1/(2cv^2)}. \quad (2.35)$$

Подобным же образом из критерия (2.29) следует, что ширина области концентрационного размывания точки Дирака экспоненциально мала по сравнению с шириной зоны:

$$\Delta_D \approx e^{-1/(4cv^2)-1}. \quad (2.36)$$

Приравнивая два основных параметра из (2.35) с некоторым произвольным коэффициентом пропорциональности ζ ,

$$cv^2 e^{-1/(2cv^2)} = \zeta c |v|, \quad (2.37)$$

можно оценить более точно величину критической концентрации перестройки спектра:

$$c_r = -\frac{1}{2v^2 \ln(\zeta/|v|)}, \quad (2.38)$$

что практически совпадает с приведенной выше оценкой c_r .

Графически проиллюстрируем результаты, которые могут быть получены из уравнений (2.27)–(2.29) (рис. 4–6). Так, на рис. 4 представлена эволюция плотности состояний при повышении концентрации примеси. Для сравнения приведена невозмущенная плотность состояний, а также показаны области концентрационного размывания. Из более детального анализа следует, что изначально присутствует только одна такая область вблизи точки Дирака. Вдобавок к ней с ростом концентрации примеси появляется и вторая — в области энергии примесного резонанса. Обе области сливаются в одну при концентрации примеси порядка критической, образуя широкую транспортную щель.

Ход кривых, отображающих энергетическую зависимость плотности состояний, непосредственно свидетельствует об исчезновении симметрии между валентной зоной и зоной проводимости. Вместе с тем, при

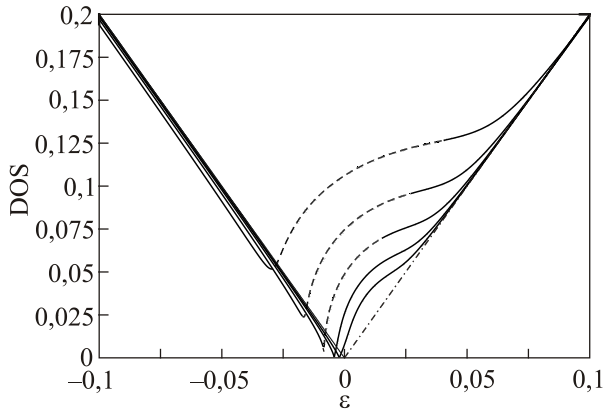


Рис. 4. Рассчитанная аналитически плотность состояний (DOS) при значении $\nu = -8$ для $c = 2^n c_r$, $n = -1 \dots 3$ ($c_r \approx 0,0005$). Пунктиром на кривых отмечены те энергетические интервалы, внутри которых используемое приближение заведомо неприменимо. Штрихпунктирной линией показана плотность состояний в исходной регулярной системе.

концентрациях, существенно превышающих критическую, спектр вне широкой транспортной щели практически не зависит от величины примесного возмущения. Пропорциональное \sqrt{c} нарастание ширины транспортной щели, характерное для данного режима, было также получено в [34] для особого случая примесного возмущения $\nu = \infty$ (упомянутое выше унитарное возмущение).

Таким образом, в случае слабого рассеяния ($|\nu| < 1$) резонансное состояние не появляется, перестройка спектра не происходит, а ширина области концентрационного размытия точки Дирака остается экспоненциально малой по сравнению с шириной исходной зоны при всех рассматриваемых концентрациях примеси. Наоборот, в случае сильного рассеяния ($|\nu| > 1$) изолированная примесь приводит к появлению вблизи точки Дирака резонансного состояния. При этом ширина области концентрационного размытия точки Дирака также остается экспоненциально малой, пока концентрация не превысит критическое значение c_r , но при превышении концентрацией примеси ее критического значения, $c > c_r$, в спектре открывается транспортная щель, ширина которой увеличивается $\sim \sqrt{c}$.

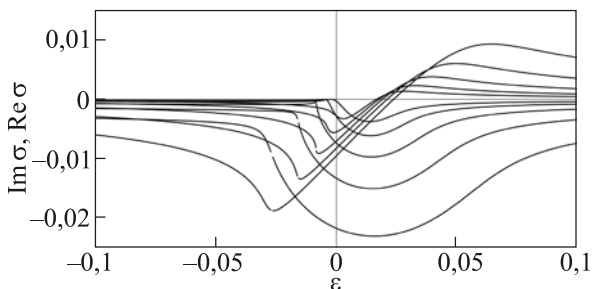


Рис. 5. Зависимости $\text{Im} \sigma(\epsilon)$ и $\text{Re} \sigma(\epsilon)$ от энергии при значении $\nu = -8$ для $c = 2^n c_r$, $n = -1 \dots 3$ ($c_r \approx 0,0005$).

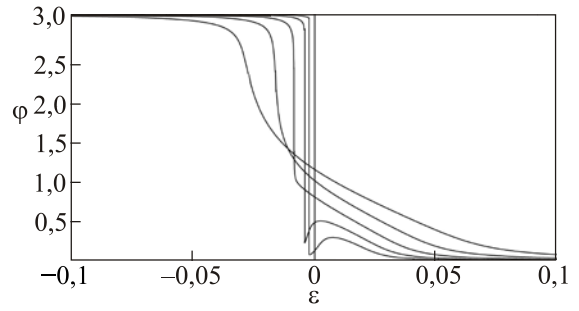


Рис. 6. Фаза ϕ перенормированной энергии при значении $\nu = -8$ для $c = 2^n c_r$, $n = -1 \dots 3$ ($c_r \approx 0,0005$).

Отметим, что в трехмерных неупорядоченных системах с квадратичным невозмущенным спектром, а также при выполнении некоторых условий и в низкоразмерных системах ($d \leq p$) перестройка спектра может осуществляться согласно кроссовому сценарию [35]. Данный тип перестройки спектра, как правило, реализуется в том случае, когда энергия примесного резонанса ϵ_r оказывается лежащей вне некоторой припороговой области, расположенной у края исходной зоны [36]. Физический смысл этого условия на расположение энергии примесного резонанса состоит в том, что при его выполнении в спектре гарантированно присутствует хорошо определенное резонансное состояние, затухание которого намного меньше, чем ширина энергетического интервала между резонансом и краем зоны. Именно присутствие такого узкого резонанса, по сути, и влечет за собой кроссовую перестройку при постепенном увеличении концентрации дефектов. При перестройке спектра такого типа измененный закон дисперсии выглядит практически так же, как и результат гибридизации исходного зонного спектра с добавочной бездисперсионной ветвью, соответствующей энергии примесного состояния. А именно в длинноволновом спектре неупорядоченной системы вместо одной ветви появляются две, так что каждому волновому вектору после кроссовой перестройки спектра будут соответствовать уже два значения энергии квазичастиц. Новые дисперсионные ветви оказываются при этом разделенными транспортной щелью, причем плотность состояний внутри нее формируется в основном за счет двухпримесных уровней, а ее ширина увеличивается с повышением концентрации примесей.

В графене с дефектами, которые описываются моделью Лифшица (2.17), вблизи точки Дирака также присутствует хорошо определенный однопримесный резонанс, если примесное возмущение по абсолютной величине превосходит ширину зоны. Однако совершенно очевидно, что процесс перестройки спектра в графене с примесями Лифшица, описанный выше, не относится к кроссовому типу, а происходит в полном соответствии с аномальным сценарием. Данная разновидность пере-

стройки является специфичной для низкоразмерных систем [37–39]. При перестройке спектра аномального типа в спектре системы тоже формируются две разделенные транспортной щелью ветви, но взаимное перекрытие новых дисперсионных ветвей отсутствует. Транспортная щель в этом случае носит диффузный характер. Она, как и выше, заполнена сильно локализованными состояниями, причем их плотность может существенно превосходить исходную [39]. В отличие от кроссовой перестройки, выделить какую-либо систематику локализованных состояний внутри транспортной щели не удастся. Подчеркнем еще раз, что аномальный характер перестройки спектра в примесном графене реализуется вопреки наличию хорошо определенного однопримесного резонанса, аналогично ситуации, которая была описана ранее в [40].

3. Критическое поведение локальной плотности состояний

Явление перестройки спектра на протяжении нескольких десятилетий не только интенсивно изучалось теоретически, но и было неоднократно подтверждено экспериментально для широкого круга неупорядоченных систем. Физическая сущность этого явления состоит в радикальном изменении спектральных свойств неупорядоченной системы, происходящем при превышении концентрацией примеси определенного критического значения. До недавнего времени термин «перестройка спектра» использовался для того, чтобы дать описание качественным изменениям, происходящим в полной плотности состояний, или же в поведении перенормированного закона дисперсии квазичастиц в неупорядоченной системе. Таким образом, неупорядоченная система характеризовалась как единое целое.

Вместе с тем, в связи с развитием техники сканирующей туннельной микроскопии (STM), стало возможным непосредственно наблюдать в эксперименте другую, не менее важную, характеристику неупорядоченного кристалла — локальную плотность состояний на занятых примесями узлах [41–43]. Очевидно, что такая плотность состояний не является самоусредняющейся величиной, поскольку детали ее поведения непосредственно определяются конкретным распределением примесей вокруг выбранного — регулярного или примесного — узла. По этой причине в реальных экспериментах локальную плотность состояний часто усредняют по нескольким узлам, занятым примесями [44]. Известно, что такое усреднение существенно сглаживает ее немонотонность, обычно имеющую осцилляционный характер [45–47]. Несомненно, что усредненная локальная плотность состояний уже является самоусредняющейся величиной и не зависит от конкретного распределения примесей в образце.

Ниже будет показано, что действительно существуют различные режимы концентрационной динамики усредненной локальной плотности состояний на примесном узле и соответствующие критические концентрации тесно связаны с взаимным пространственным перекрытием отдельных примесных состояний [48]. Иначе говоря, на качественном уровне вид локальной плотности состояний определяется отношением имеющейся концентрации примеси к критической, что, собственно, и позволяет говорить также о перестройке локального спектра как таковой.

Поскольку графен — это первый по-настоящему двумерный экспериментальный объект, определение для него электронной локальной плотности состояний при помощи сканирующего туннельного микроскопа носит совершенно естественный характер. Изменения в спектре графена, как ясно из предыдущего, наиболее сильно выражены в окрестности энергии примесного состояния, поэтому можно ожидать, что в интервале энергий, охватывающем точку Дирака и положение резонанса, перестройка спектра должна весьма заметно отражаться на качественных особенностях примесной локальной плотности состояний. Именно в этом интервале энергий обычно и находится уровень Ферми в тех экспериментальных образцах графена, которые не были намеренно допированы. Следовательно, графен с примесями является в настоящее время наиболее подходящим объектом, на примере которого может быть проверена обоснованность концепции локальной перестройки спектра. Соответствующие особенности однопримесной локальной плотности состояний как на самом примесном узле [34,37], так и на его ближайшем окружении [32,49] широко обсуждались, так же как и возможности их наблюдения [49]. Не говоря уже о том, что имеется ряд работ, посвященных сканирующей туннельной микроскопии графена (см., например, [44]).

Для анализа усредненной локальной плотности состояний на примесном узле удобно ввести условную функцию Грина неупорядоченной системы:

$$\mathcal{G}^{(\text{imp})} = v^{-1} \mathbf{H}_{\text{imp}} \mathcal{G}. \quad (3.1)$$

Особенностью этой функции Грина является то, что в узельном представлении отличными от нуля остаются лишь те ее матричные элементы, у которых левый индекс отвечает занятым примесями узлам. После усреднения по всем возможным расположениям примесей, она может быть выражена через собственную энергию системы [50,51]:

$$\mathbf{G}^{(\text{imp})} \equiv \langle \mathcal{G}^{(\text{imp})} \rangle = v^{-1} \Sigma \mathbf{G}, \quad (3.2)$$

Чтобы получить величину, сопоставимую с $\mathcal{G}_0(\varepsilon)$, диагональный по узлам решетки элемент условной функции Грина должен быть соответствующим образом взвешен:

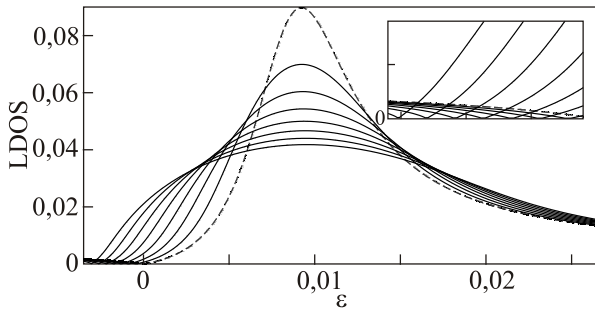


Рис. 7. Локальная плотность состояний на примесном узле при $\varepsilon_r = 0,01$ для $c = 4n \cdot 10^{-5}$, $n = 1, 2 \dots 7$. Для сравнения локальная плотность состояний изолированной примеси показана пунктирной кривой. Видно, что высота пика уменьшается с увеличением концентрации примеси.

$$c^{-1} G_0^{(\text{imp})} \approx \frac{g_0(\varepsilon - \sigma(\varepsilon))}{1 - \nu g_0(\varepsilon - \sigma(\varepsilon))}. \quad (3.3)$$

Данное соотношение напоминает выражение (2.19), в котором исходная функция Грина \mathbf{g} заменена на функцию Грина неупорядоченной системы, $\mathbf{G}(\varepsilon) \approx \mathbf{g}(\varepsilon - \sigma(\varepsilon))$. Окончательно для усредненной локальной плотности состояний на примесном узле имеем

$$\begin{aligned} \rho_{\text{loc}}(\varepsilon) &\approx -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\frac{g_0(\varepsilon - \sigma(\varepsilon))}{1 - \nu g_0(\varepsilon - \sigma(\varepsilon))} + \frac{1}{\nu} \right) = \\ &= -\frac{1}{\pi \nu} \text{Im} \frac{1}{1 - \nu g_0(\varepsilon - \sigma(\varepsilon))} = -\frac{1}{\pi} \frac{\text{Im} \sigma(\varepsilon)}{c \nu^2}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Она также может быть выражена через модуль и фазу перенормированной энергии:

$$\rho_{\text{loc}}(\varepsilon) = \frac{\varkappa \sin \varphi}{\pi c \nu^2}. \quad (3.5)$$

Рассчитанная согласно уравнению (3.5) локальная плотность состояний и соответствующая зависимость малого параметра разложения от энергии приведены для выбранного набора параметров на рис. 7–9. На врезках показан нижний левый угол графика в увеличенном масштабе.

3.1. Перестройка локального спектра в области примесного резонанса

Положение максимума на кривой усредненной локальной плотности состояний на примесном узле, вообще говоря, зависит от концентрации дефектов. Будем считать, что абсцисса точки данного максимума определяет текущую энергию примесного резонанса. Рассмотрим тот случай, когда единичная примесь приводит к появлению хорошо определенного резонансного состояния, т.е. $\nu \gg 1$. Тогда при некоторой конечной

концентрации дефектов энергия примесного резонанса будет задаваться уравнением (ср. (2.21))

$$1 = \nu \text{Re} G_0(\varepsilon_r(c)). \quad (3.6)$$

Его можно переписать в следующем виде:

$$1 = 2\nu \varepsilon_r(c) \left[\ln \left| \frac{\varepsilon_r(c)}{\cos \varphi_r(c)} \right| + \left(\frac{\pi}{2} - \varphi_r(c) \right) \text{tg} \varphi_r(c) \right]. \quad (3.7)$$

Отсюда и далее без какой-либо потери общности будем предполагать, что энергия однопримесного резонанса $\varepsilon_r > 0$.

Когда концентрация примеси достаточно низкая, нетрудно отыскать решение уравнения (3.7) приближенно:

$$\varepsilon_r(c) \approx \varepsilon_r [1 + \gamma_r \varphi_r(c)], \quad \varphi_r(c) \ll 1. \quad (3.8)$$

Поскольку при наличии хорошо определенного однопримесного резонанса характеризующий его затухание параметр γ_r (см. (2.23)) должен быть малым, энергия резонанса слабо зависит от $\varphi_r(c)$. Концентрационная зависимость $\varphi_r(c)$ может быть получена из условия самосогласования (2.27). Отметим, что второй член в уравнении (2.27) равен нулю согласно определению величины $\varepsilon_r(c)$, а оставшиеся два приводят к следующему равенству:

$$c = -2\varepsilon_r^2(c) \text{tg} \varphi_r(c) \left(\ln \left| \frac{\varepsilon_r(c)}{\cos \varphi_r(c)} \right| \text{tg} \varphi_r(c) + \varphi_r(c) - \frac{\pi}{2} \right). \quad (3.9)$$

При низких концентрациях соотношение (3.9) существенно упрощается:

$$c \approx \pi \varepsilon_r^2(c) \varphi_r(c) \left(1 + \frac{\varphi_r(c)}{\gamma_r} \right), \quad \varphi_r(c) \ll 1. \quad (3.10)$$

Таким образом, величина γ_r , в сущности, играет роль характерной фазы резонансного состояния, что вскрывает физический смысл данного параметра. Соответствующая, также критическая по своему смыслу, концентрация c_{peak} получается из (3.10) при $\varphi_r(c) = \gamma_r$:

$$c_{\text{peak}} = -\frac{\pi^2 \varepsilon_r^2(c_r)}{1 + \ln \varepsilon_r} \approx -\frac{\pi^2 \varepsilon_r^2}{1 + \ln \varepsilon_r} \approx -\frac{\pi^2 \varepsilon_r^2}{\ln \varepsilon_r}. \quad (3.11)$$

При этой концентрации вызванное неупорядоченностью затухание на энергии резонанса становится равным затуханию однопримесного состояния $-\text{Im} \sigma(\varepsilon_r(c_{\text{peak}})) \approx \varepsilon_r(c_{\text{peak}}) \varphi_r(c_{\text{peak}}) \approx \Gamma_r$, и, соответственно, значение локальной плотности состояний на энергии резонанса уменьшается в два раза по сравнению с изолированной примесью (ср. (2.22)):

$$\begin{aligned} \rho_{\text{loc}}(\varepsilon_r(c_{\text{peak}})) &\approx \frac{\varepsilon_r(c_{\text{peak}}) \varphi_r(c_{\text{peak}})}{\pi c_r \nu^2} = \frac{1}{2\pi^2 \nu^2 \varepsilon_r} = \\ &= \frac{\rho_{\text{imp}}(\varepsilon_r)}{2}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

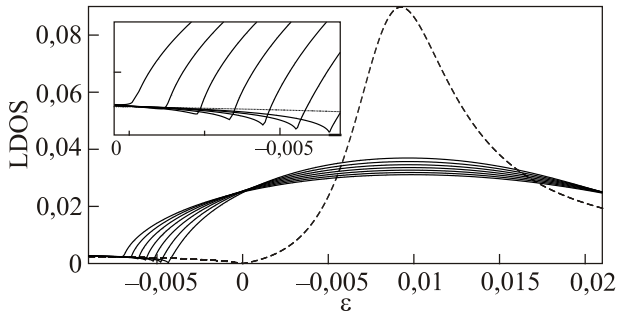


Рис. 8. Локальная плотность состояний на примесном узле для $\varepsilon_r = 0,01$ при $c = (36 + 4n) \cdot 10^{-5}$, $n = 1, 2 \dots 7$. Она же, но для изолированной примеси, показана для сравнения пунктиром. Видно, что энергия антирезонанса сдвигается влево с увеличением концентрации.

Пренебрегая концентрационным сдвигом энергии резонанса (см. (3.8)) от ее однопримесного значения, трудно разрешить уравнение (3.10) относительно фазы

$$\varphi_r(c) \approx \frac{\gamma_r}{2} \left(\sqrt{1 + 8 \frac{c}{c_{\text{peak}}}} - 1 \right). \quad (3.13)$$

Тогда концентрационная зависимость высоты максимума на локальной плотности состояний следует непосредственно из (3.5) и (3.13):

$$\rho_{\text{loc}}(\varepsilon_r(c)) \approx \frac{\sqrt{1 + 8(c/c_{\text{peak}})} - 1}{4(c/c_{\text{peak}})} \rho_{\text{imp}}(\varepsilon_r). \quad (3.14)$$

Вначале она снижается линейно с увеличением концентрации примеси,

$$\rho_{\text{loc}}(\varepsilon_r(c)) \approx \left[1 - 2 \frac{c}{c_{\text{peak}}} \right] \rho_{\text{imp}}(\varepsilon_r), \quad c \ll c_{\text{peak}}, \quad (3.15)$$

затем скорость этого уменьшения существенно замедляется:

$$\rho_{\text{loc}}(\varepsilon_r(c)) \approx \sqrt{\frac{c_{\text{peak}}}{2c}} \rho_{\text{imp}}(\varepsilon_r), \quad c \gg c_{\text{peak}}. \quad (3.16)$$

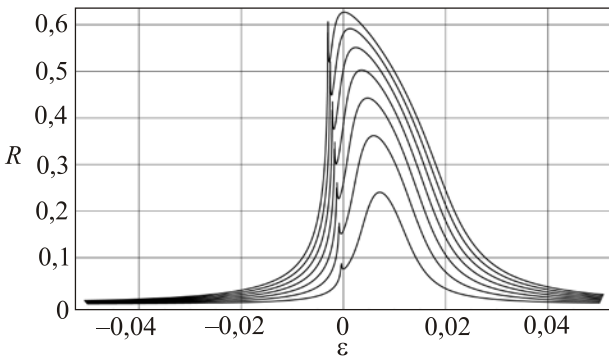


Рис. 9. Малый параметр ренормированного разложения при $\varepsilon_r = 0,01$ для $c = 4n \cdot 10^{-5}$, $n = 1, 2 \dots 7$. Видно, что высота максимума, соответствующего примесному резонансу, растет с увеличением концентрации примеси.

Качественное различие между этими двумя стадиями отчетливо видно из сравнения рис. 7 с рис. 8. Поскольку $\gamma_r = \varphi_r(c_{\text{peak}}) \ll 1$, согласно критерию применимости используемого приближения [12,13], проведенное выше рассмотрение справедливо для всех концентраций, вплоть до c_r (рис. 9). Как изменение скорости уменьшения высоты резонансного пика, так и снижение его высоты вдвое, в принципе, должны наблюдаться экспериментально.

3.2. Перестройка локального спектра вблизи точки Дирака

Помимо резонанса на кривой локальной плотности состояний присутствует еще одна характерная особенность — прогиб, или антирезонанс, в точке Дирака. При низкой концентрации примеси его положение в спектре $\varepsilon_{\text{dip}}(c)$ практически совпадает с энергией, при которой фаза перенормированной энергии $\varphi = \pi/2$. Строго говоря, из предыдущего анализа следует, что применяемый для исследования спектра неупорядоченной системы аналитический подход не является справедливым в этой области энергий [12,13]. Тем не менее ниже следующие оценки вполне допустимы для описания концентрационной динамики локальной плотности состояний, если считать, что они носят преимущественно качественный характер.

Так, при $\varphi = \pi/2$, мнимая часть (2.25) принимает вид

$$-\text{Im} \sigma(\varepsilon_{\text{dip}}(c)) = \varkappa_{\text{dip}} = -\frac{2cv^2 \varkappa_{\text{dip}} \ln \varkappa_{\text{dip}}}{1 + (2v \varkappa_{\text{dip}} \ln \varkappa_{\text{dip}})^2}, \quad (3.17)$$

а эффективный сдвиг точки Дирака, вызванный наличием примеси, дается выражением

$$\varepsilon_{\text{dip}}(c) \equiv \text{Re} \sigma = \frac{cv}{1 + (2v \varkappa_{\text{dip}} \ln \varkappa_{\text{dip}})^2}. \quad (3.18)$$

При постепенном увеличении концентрации примеси критическая концентрация для прогиба в спектре достигается тогда, когда по абсолютной величине сравниваются сдвиг и нарастающее быстрее сдвига затухание: $|\text{Re} \sigma| = |\text{Im} \sigma|$. Из этого условия следует

$$c_{\text{dip}} = -4\varepsilon_r^2 \ln |\varepsilon_r|. \quad (3.19)$$

При $c \ll c_{\text{dip}}$ значение локальной плотности состояний для энергии антирезонанса быстро увеличивается при повышении концентрации примеси:

$$\rho_{\text{loc}}(\varepsilon_{\text{dip}}(c)) \approx \frac{2}{\pi} \frac{\exp(-1/(2cv^2))}{2cv^2}, \quad (3.20)$$

достигая максимального значения при $c = c_{\text{dip}}$:

$$\rho_{\text{loc}}(\varepsilon_{\text{dip}}(c_{\text{dip}})) = \frac{1}{2\pi |v|}. \quad (3.21)$$

Пока выполняется неравенство $c \ll c_{\text{dip}}$, положение прогиба, согласно (3.18), постепенно, примерно на c , смещается с увеличением концентрации примеси, а затем сам прогиб полностью исчезает при $c \sim c_{\text{dip}}$. Отрыв кривой локальной плотности состояний от оси энергии ясно виден на рис. 8. Уместно еще раз отметить, что используемый метод модифицированного пропагатора не справедлив при $\varphi = \pi/2$. Однако поскольку ширина спектральной области, в которой этот подход не работает, экспоненциально узка по сравнению с шириной зоны при $c \lesssim c_{\text{dip}}$, а антирезонанс как особенность на локальной плотности состояний престаает существовать при $c \gtrsim c_{\text{dip}}$, можно считать, что приведенные выше оценки полностью оправданы для качественного описания локального спектра.

3.3. Перестройка локального спектра как концентрационный эффект

Критическая концентрация примеси общей перестройки спектра c_c находится в достаточно узком интервале значений, заключенном между полученными выше (3.11) и (3.19). Таким образом, существует тесная взаимосвязь между перестройкой локального спектра и взаимным перекрытием индивидуальных примесных состояний. В рамках выбранной примесной модели хорошо определенное резонансное состояние возможно только при достаточно сильном примесном возмущении. Однако это ограничение на примесный потенциал существенно облегчается для двойного (гантельного) дефекта [49,52,53]. При этом для последнего физика перестройки локального спектра должна, в основном, остаться неизменной. Ограничение на величину примесного потенциала не столь сильно в том случае, когда изменяются интегралы перескока между примесным атомом и атомами основного кристалла, чего, в принципе, избежать нельзя, когда речь идет о моделях, адекватных реальным системам.

Таким образом, можно с уверенностью констатировать, что концепция перестройки локального спектра вполне обоснованна. Взаимное перекрытие примесных состояний становится существенным при достижении критической концентрации, что и приводит к качественным изменениям в спектре, в том числе в локальной плотности состояний. А именно и максимум на энергии примесного резонанса, и минимум в точке Дирака различимы на локальной плотности состояний примесного узла только тогда, когда соответствующие критические концентрации еще не превышены. Данное обстоятельство следует учитывать при исследовании резонансных состояний с помощью сканирующего туннельного микроскопа, поскольку чем ярче выражен однопримесный резонанс, тем ниже критическая концентрация перестройки спектра, что накладывает соответствующее ограничение на общее количество допантов.

Иными словами, при известной концентрации примеси структура локального спектра дефекта может быть предсказана заранее. Следует при этом заметить, что явление перестройки локального спектра должно быть присущим не только графену и подобным ему системам, но также практически любым неупорядоченным системам с примесными состояниями, энергии которых лежат вблизи особенности ван Хова.

4. Численное моделирование процесса перестройки спектра в графене

Выше были проанализированы основные особенности процесса перестройки электронного спектра графена при условии, что воздействие примеси на рассматриваемую систему можно описать в рамках модели Лифшица. Заметим, что выбранная модель, в силу своей простоты, очень удобна для получения результатов аналитическим способом. Вместе с тем она обладает весьма ограниченными возможностями. Вследствие этого не следует особенно надеяться, что при теоретическом описании неидеального кристалла эта модель позволит количественно воспроизвести результаты реальных экспериментов с необходимой точностью. Тем не менее нелишне все же удостовериться в справедливости изложенных выше результатов. Одним из доступных способов осуществить такую непосредственную проверку является постановка численного эксперимента над модельной неупорядоченной системой, в которой примеси будут заведомо описываться в согласии с подходом, предложенным Лифшицем.

Рассмотрим неупорядоченную систему, характеризующуюся гамильтонианом (2.6) и (2.17), т.е. для невозмущенного графена ограничимся приближением ближайших соседей. Вычисление плотности состояний с примесями произведем по методу Дина [54]. Этот метод позволяет получать число собственных значений эрмитовой матрицы, меньших, чем некоторая заранее выбранная величина, что дает возможность определять энергетическую зависимость плотности состояний неупорядоченной системы с любой требуемой точностью.

Значения плотности состояний, приводимые ниже, рассчитывались для сотовой решетки, состоящей из $5,3 \cdot 10^6$ атомов, что соответствует линейным размерам образца порядка 0,3 мкм. Для того, чтобы устранить влияние краевых состояний на плотность состояний, накладывались периодические граничные условия вдоль границы типа зигзаг [55]. Численно рассчитанная плотность состояний для модельной системы без примесей представлена на рис. 10. Изрезанность кривой плотности состояний — следствие конечного размера рассматриваемой системы.

Полученную численно плотность состояний сравним с результатами, которые дают хорошо известные в теории неупорядоченных систем приближенные методы расчета. Наиболее часто для вычисления одночас-

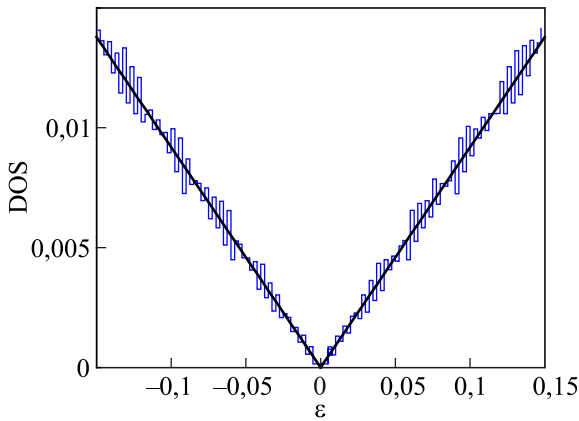


Рис. 10. Плотность состояний чистого графена, полученная методом Дина (тонкая линия) по сравнению с точной плотностью состояний бесконечной системы (жирная линия).

тичной функции Грина неупорядоченной системы используются следующие приближенные методы: приближение средней Т-матрицы,

$$\Sigma_{ATA}(E) = \frac{cV_L}{1 - (1-c)V_L g_0(E)}, \quad (4.1)$$

учитывающее многократные рассеяния на примесном узле, и приближение когерентного потенциала,

$$\Sigma_{CPA}(E) = \frac{cV_L}{1 - [V_L - \Sigma_{CPA}(E)]g_0(E - \Sigma_{CPA}(E))}, \quad (4.2)$$

которое принимает во внимание и перенормировку пропагатора. Напомним, что приближение когерентного потенциала можно получить из условия равенства нулю усредненной перенормированной одноузельной Т-матрицы.

Оба метода не учитывают вклад в собственную энергию от рассеяния на кластерах, состоящих из двух или большего числа примесей. Соответственно, ни одно из этих приближений не применимо на тех энергетических интервалах, внутри которых в изучаемой неупорядоченной системе важны кластерные эффекты. При этом на тех участках спектра, где малый параметр ряда для собственной энергии $R(E)$ принимает сравнительно большие значения, приближение когерентного потенциала «работает» неудовлетворительно, а соответствующие электронные состояния проявляют тенденцию к локализации. Подчеркнем, что в том случае, когда собственная энергия рассчитывается в приближении когерентного потенциала, максимально возможная величина параметра $R(E)$ равна единице, причем это значение достигается для энергий особенностей ван Хова спектра неупорядоченной системы. При этом порог подвижности, как ожидается, должен находиться вблизи энергии, для которой $R(E) \approx 0,5$ [12,13]. С использованием выражения для собственной энергии, следующего из приближения когерент-

ного потенциала, малый параметр при низкой концентрации примеси может быть представлен в виде

$$R(E) = \left| \frac{\Sigma_{CPA}^2(E)}{c} \left(g_0^2(E') + \frac{\partial g_0(E')}{\partial E'} \right) \right|_{E'=E-\Sigma_{CPA}(E)}. \quad (4.3)$$

В этом выражении присутствуют два множителя. Первый из них, $\Sigma_{CPA}^2(E)/c$, возрастает по абсолютной величине в окрестности энергии примесного резонанса. Второй же, заключенный в круглые скобки, возрастает в окрестности точки Дирака или любой другой особенности ван Хова. Следовательно, зависимость малого параметра от энергии имеет несколько макси-

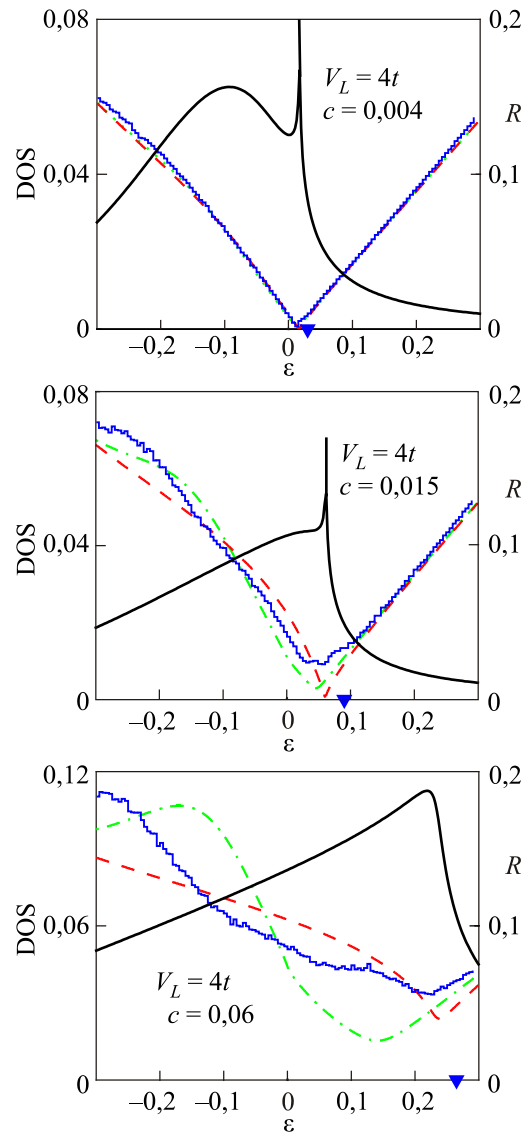


Рис. 11. (Онлайн в цвете) Плотность состояний (левая ось), полученная: численно (гистограмма), в приближении когерентного потенциала (штриховая линия), в приближении средней Т-матрицы (штрихпунктирная кривая). Сплошной кривой показан малый параметр $R(E)$ (правая ось). Треугольник на оси энергии соответствует положению уровня Ферми. Примесное возмущение $V_L = 4t$, критическая концентрация $c_c \approx 0,015$.

мумов, вблизи которых приближение когерентного потенциала может стать неприменимым.

Рисунки 11, 12 и 13 выполнены для «отталкивающих» примесных возмущений $V_L = 4t$, $8t$ и $16t$ соответственно. При «притягивающих» примесных потенциалах, $V_L < 0$, общую картину спектра следует зеркально отразить относительно нулевой энергии. Для каждой величины возмущения рассматриваются различные концентрации примеси: $c < c_r$ (до перестройки спектра), $c \approx c_r$ (в точке перестройки спектра) и $c > c_r$ (после нее).

При низких концентрациях (т.е. меньших, чем c_r) кривые, полученные при помощи обоих приближенных методов, проходят практически по рассчитанной численно гистограмме. Плотность состояний, как видно на рисунках, слабо отличается от невозмущенной. При этом общий сдвиг спектра в сторону положительных энергий выражен все же достаточно отчетливо. Параметр $R(E)$ мал по сравнению с единицей при всех энергиях, лежащих внутри рассматриваемого интервала, кроме узкой окрестности сдвинутой точки Дирака, и имеет два максимума. Наличие резкого и высокого максимума $R(E)$, находящегося в точке Дирака, свидетельствует о неприменимости обоих приближенных методов в узкой окрестности этой точки. Значительно

менее резкий максимум, как и следовало ожидать, находится вблизи энергии примесного резонанса.

Когда же концентрация примеси увеличивается примерно до ее критического значения, оба максимума параметра $R(E)$ сливаются в один, причем высота этого объединенного максимума превышает по величине 0,5 (в соответствии с аналитическими результатами, представленными выше). Момент слияния двух максимумов свидетельствует о начале перестройки спектра, что позволяет, в свою очередь, указать величину критической концентрации при данном примесном возмущении V_L . На том энергетическом интервале, где значения $R(E)$ велики, различие между плотностью состояний, полученной в приближении когерентного потенциала, и результатом численного эксперимента становится существенным.

Из рис. 11 следует, что величина $4t$ в некотором смысле близка к пороговому значению возмущения V_L по отношению к используемому аналитическому подходу, поскольку резонансное состояние появляется на периферии той области, в которой справедлива линейная аппроксимация для закона дисперсии (2.11). Из-за этого даже при низкой концентрации примеси есть некоторое расхождение между численными и аналити-

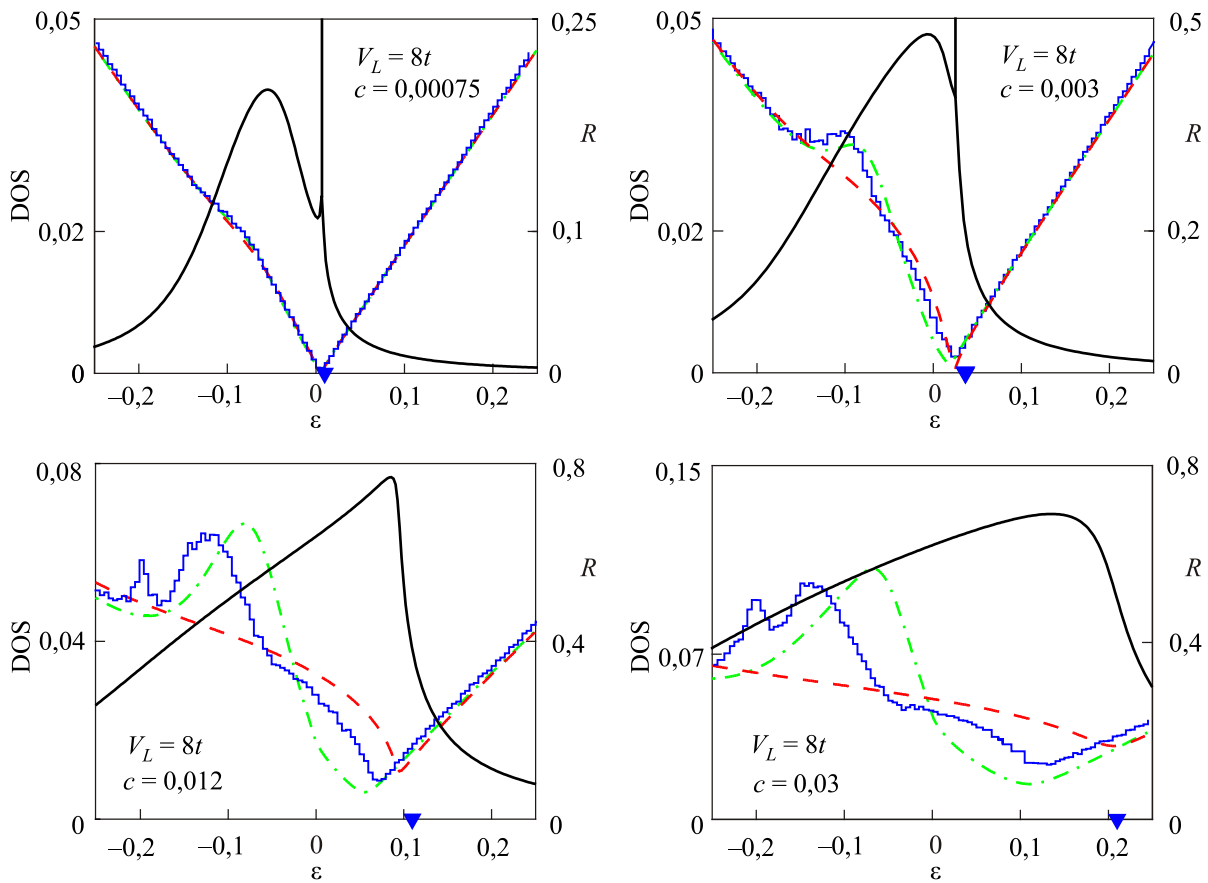


Рис. 12. То же, что на рис. 11, $V_L = 8t$, критическая концентрация $c_r \approx 0,003$.

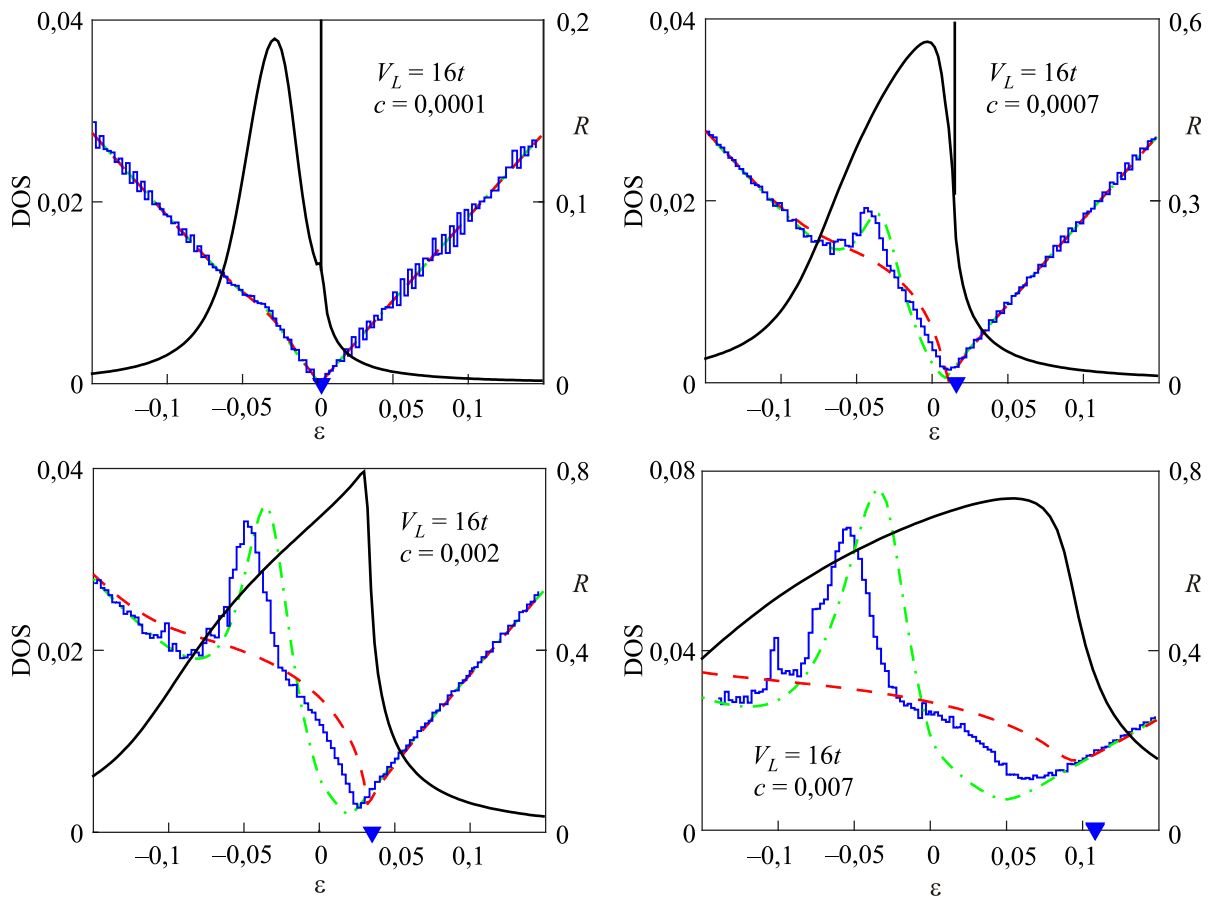


Рис. 13. То же, что на рис. 11, $V_L = 16t$, критическая концентрация $c_c \approx 0,0007$.

ческими результатами на границах изучаемого интервала энергий. Примесный резонанс при такой величине потенциала V_L в достаточной степени размыт, и поэтому его присутствие слабо различимо на кривой плотности состояний. Следует отметить, что при данном значении V_L примесный резонанс не выражен отчетливо и на локальной плотности состояний изолированной примеси. Напомним, что в случае слабого рассеяния ($|V_L| < W$) перестройка спектра не происходит вообще (как это очевидно из [56], где усредненная плотность состояний просто сдвигалась по оси энергий с увеличением концентрации примеси).

При увеличении V_L примесный резонанс сужается и становится хорошо определенным. Заранее ясно, что на кривой плотности состояний, рассчитанной в приближении когерентного потенциала, не должно присутствовать никаких резких особенностей, в отличие от плотности состояний, рассчитанной в приближении средней Т-матрицы. Из-за отсутствия самосогласования приближение средней Т-матрицы больше привязано к энергии однопримесного резонанса. Как ясно видно на рис. 12 и 13, приближение средней Т-матрицы достаточно точно воспроизводит соответствующий резонансу пик на гистограмме при концентрациях, близких к кри-

тической. Более того, чем больше примесный потенциал V_L , тем лучше приближение средней Т-матрицы согласуется с численными данными.

Это совпадение, однако, не сохраняется для концентраций дефектов, превышающих критическую. С увеличением концентрации положение максимума сдвигается из положения однопримесного резонанса в сторону отрицательных энергий и, кроме того, рядом на кривой формируется второй, дополнительный максимум. В то время как сдвиг основного максимума влево от энергии однопримесного резонанса имеет существенную величину, максимум на плотности состояний, рассчитанной в приближении средней Т-матрицы, остается лежащим на энергии однопримесного резонанса. Таким образом, нерегулярная структура полученной численно плотности состояний не может быть интерпретирована исключительно в рамках приближения когерентного потенциала или же средней Т-матрицы. Указанные максимумы на плотности состояний располагаются внутри широкого интервала энергий, на котором нарушается критерий применимости приближения когерентного потенциала ($R(E) > 0,5$), а плотность состояний, вычисленная в приближении когерентного потенциала, сильно отличается от гистограммы. Под-

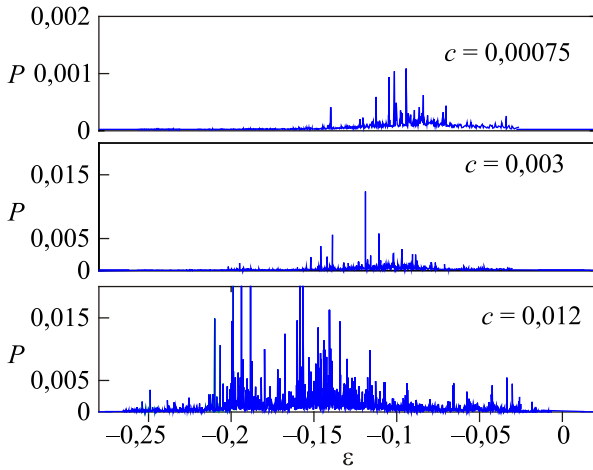


Рис. 14. Обратная доля участия для $V_L = 8t$ при разных концентрациях примеси.

черкнем, что данный энергетический интервал содержит в себе и энергию однопримесного резонанса, и сдвинутую и размытую точку Дирака.

Для того, чтобы исследовать характер состояний в этой области спектра, рассчитаем зависимость обратной доли участия $P(E)$ от энергии (см. [56]) для системы несколько меньшего размера:

$$P(E) = \sum_{\mathbf{n}\alpha} |\psi_{\mathbf{n}\alpha}|^4, \quad (4.4)$$

где $\psi_{\mathbf{n}\alpha}$ — компонента вектора волновой функции на узле из подрешетки α в ячейке с радиусом-вектором \mathbf{n} , суммирование проводится по всем узлам кристаллической решетки. Следует подчеркнуть, что в серии проведенных расчетов высота кривых $P(E)$ в рассматриваемой области спектра не уменьшалась с увеличением линейных размеров системы, что недвусмысленно свидетельствует о локализации носителей тока. Концентрационная динамика обратной доли участия представлена на рис. 14. Выбранные концентрации и значение примесного потенциала соответствуют рис. 12. Отчетливо видно радикальное усиление локализации состояний, происходящее после перестройки спектра. Отметим, что электронные состояния оказываются локализованными именно в той области спектра, где параметр $R(E)$ превышает значение 0,5, а приближение когерентного потенциала, соответственно, не применимо. Данный факт дополнительно подтверждает тесную связь между критерием применимости когерентного потенциала и критерием Иоффе–Регеля [11]. Из сравнения рис. 14 с рис. 12, в частности при $c = 0,012$, следует, что наибольшим значениям $P(E)$ соответствуют обсуждавшиеся выше максимумы на плотности состояний.

Собственные состояния, соответствующие доминирующим резким пикам на зависимости обратной доли участия от энергии, приведены на рис. 15, 16.

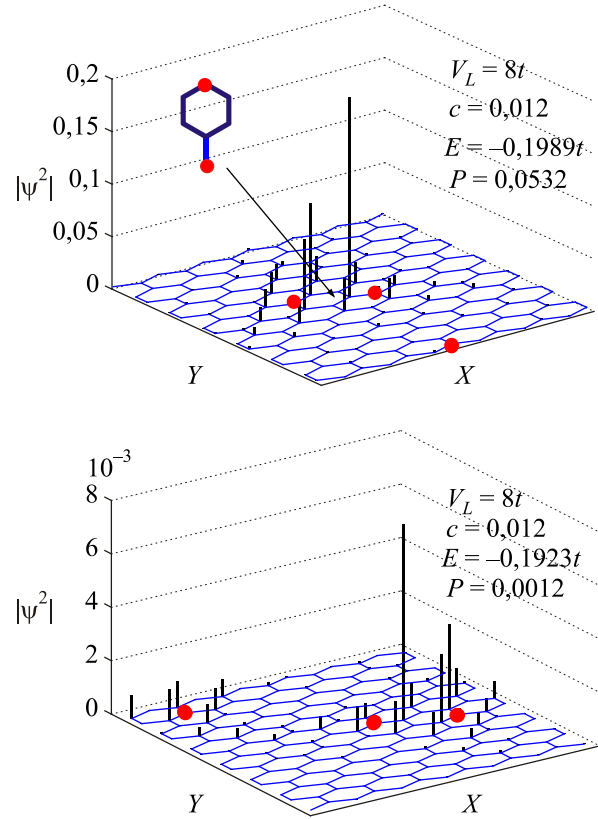


Рис. 15. Фрагменты собственных состояний при $V_L = 8t$ и $c = 0,012$. Изображенные конфигурации характерны для более удаленного от точки Дирака пика на плотности состояний.

Как свидетельствуют рисунки, электронные состояния локализованы в основном на парах примесей. Если энергия двухпримесного резонанса принадлежит ближайшему к точке Дирака максимуму при $E \approx -0,14t$ (см. рис. 16), то примеси, составляющие пару, удалены друг от друга на большее расстояние, чем в том случае, когда энергия двухпримесного резонанса относится ко второму пику, находящемуся при $E \approx -0,19t$ (см. рис. 15). В обоих случаях примеси, составляющие пару, находятся на одной и той же подрешетке и обладают специфическим взаимным расположением. При этом максимумы ψ -функции сконцентрированы на противоположной подрешетке. Заметим, что именно такие конфигурации в расположении дефектов могут оказаться преимущественными, когда на поверхность графена производится осаждение водорода в количестве, достаточном для взаимного упорядочения примесей [57]. Подчеркнем, что, согласно результатам численного эксперимента, локализация электронных состояний максимальна не на энергии однопримесного резонанса, а на энергиях указанных двухпримесных резонансов, причем на этих же энергиях находятся и доминирующие пики в плотности состояний.

Пары примесей, расположенных на разных подрешетках, тоже могут приводить к появлению резонансных состояний, причем необходимая для этого поро-

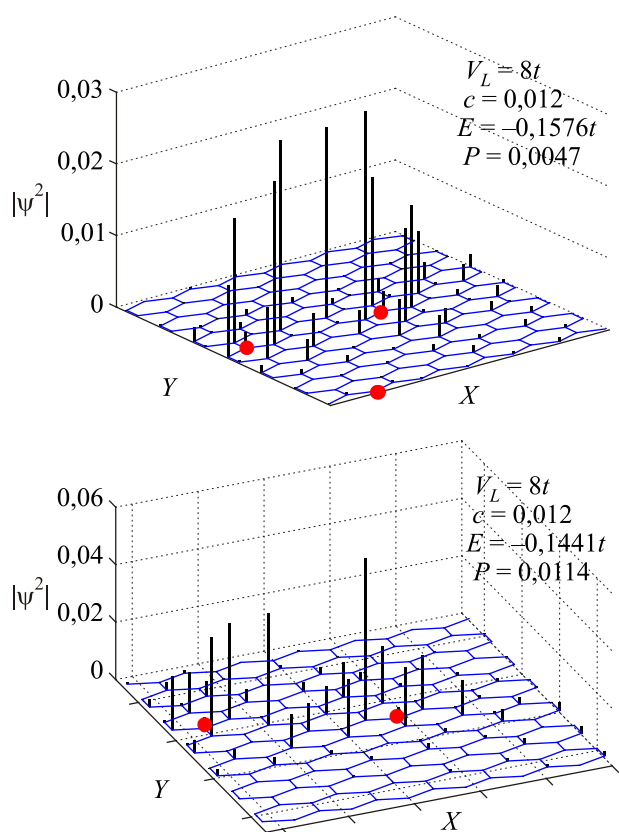


Рис. 16. Фрагменты собственных состояний при $V_L = 8t$ и $c = 0,012$. Представленные конфигурации характерны для ближайшего к точке Дирака пика на плотности состояний.

вая величина примесного возмущения существенно меньше, чем для однопримесного резонанса [49]. Для малых по сравнению с шириной зоны значений V_L такие резонансы вообще не образуются, однако с превышением примесным потенциалом порогового значения, полученного в [49], их энергии вполне могут оказаться в интересующей нас области, охватывающей точку Дирака. Заметим, что при разумных значениях примесного потенциала энергии таких резонансов расположены достаточно редко, чтобы не формировать гладкую добавочную плотность состояний. В противном случае примесное возмущение необходимо уже классифицировать как унитарное; иначе говоря, следует рассматривать систему с вакансиями. Такими резонансами будем в дальнейшем пренебрегать, хотя и существует вероятность попадания энергии отдельного резонанса в непосредственную окрестность точки Дирака, что приведет к некоторому повышению плотности состояний. Возможно, что соответствующий пик на плотности состояний как раз и удастся различить на рис. 11 при $c = 0,015$.

В качестве итога следует отметить, что численное моделирование примесного графена с убедительностью свидетельствует о качественных изменениях, происходящих в его спектре при превышении определенной кон-

центрации примеси. Сама же критическая концентрация, как показывают расчеты, в значительной степени определяется взаимным пространственным перекрытием отдельных примесных состояний. В свою очередь, кардинальное изменение спектра реализуется путем появления в окрестности энергии примесного резонанса транспортной щели, заполненной сильно локализованными состояниями, тогда как само формирование этой щели происходит за счет кластерных эффектов. Непосредственная визуализация двухпримесных состояний, являющихся характерными представителями пиков на плотности состояний, наглядно демонстрирует доминантную роль рассеяния на примесных кластерах внутри образовавшейся транспортной щели. Важно, что численное моделирование полностью подтвердило теоретически спрогнозированный сценарий протекания перестройки спектра в графене.

Поскольку приближение когерентного потенциала не учитывает кластерные эффекты, а рассеяние на примесных кластерах внутри транспортной щели является преобладающим, становится очевидным, что внутри щели данное приближение не применимо. Сравнение плотности состояний, рассчитанной в приближении когерентного потенциала, с полученной численно продемонстрировало также и действенность предложенного критерия применимости этого приближения. Численные расчеты не только подтвердили, что данный критерий может эффективно использоваться для описания хода перестройки спектра, но и помогли установить тесную взаимосвязь между критерием применимости приближения когерентного потенциала и степенью локализации носителей тока.

Из полученных численных результатов отчетливо видно, что точка Дирака, как таковая, исчезает из спектра, когда достигается концентрация c_c . Следовательно, уже при достаточно низкой концентрации нельзя говорить о присутствии точки Дирака в неупорядоченной системе. Как приближение когерентного потенциала, так и приближение средней Т-матрицы при $c > c_c$ не дают корректного описания присутствующего на плотности состояний минимума, находящегося между валентной зоной и зоной проводимости.

Обычно для чистого (не допированного) графена точка Дирака совпадает с положением энергии Ферми. Однако данная ситуация изменяется даже при низкой концентрации примеси. Численный метод Дина позволяет определять положение уровня Ферми, поскольку дает полное число состояний, расположенных ниже выбранной энергии. Отслеживание этого уровня показало, что его положение сдвигается от минимума на плотности состояний в направлении положительных энергий. Чем больше концентрация примеси, тем более явственен указанный сдвиг. В результате полное число состояний в валентной зоне и зоне проводимости графена, взятых по отдельности, не сохраняется, если

считать, что их разграничивает минимум на плотности состояний. Таким образом, без прикладывания потенциала на затворе графен фактически превращается в допированный полупроводник. Если же примесные атомы привносят в систему дополнительные электроны, то эффект допирования только увеличивается.

Сам сдвиг может быть объяснен, исходя из простых соображений. При отсутствии зоны проводимости и при потенциале $V_L > 0$ на верхнем краю валентной зоны образуется хвост плотности состояний. Поскольку зона проводимости не отделена от валентной зоны, этот хвост попадает внутрь зоны проводимости, добавляя электронные состояния выше минимума на плотности состояний. Так как общее число состояний в каждой зоне должно сохраняться ввиду известных правил сумм, указанное проникновение состояний из валентной зоны в зону проводимости приводит к дефициту состояний ниже минимума на плотности состояний. Следовательно, при постоянном числе носителей лишние электроны перетекают в зону проводимости, изменяя положение уровня Ферми. С увеличением концентрации примеси указанный хвост становится все более и более наполненным электронными состояниями, что и делает сдвиг энергии Ферми более заметным. Поскольку отталкивающая примесь Лифшица ($V_L > 0$) приводит к появлению удаленного локального уровня, расположенного выше зоны проводимости, до известной степени она моделирует действие донорного дефекта в неупорядоченной системе. Естественно, что притягивающая примесь Лифшица ($V_L < 0$) будет соответствовать акцепторному дефекту. Это свойство примесной модели Лифшица будет использовано ниже при теоретическом описании перехода металл-диэлектрик в графене, происходящего при осаждении на него атомарного водорода.

5. Спектральная функция неупорядоченного графена

Дисперсия электронов в графене непосредственно наблюдалась в ряде экспериментов по фотоэлектронной спектроскопии его образцов [18,19,58,59]. В некоторых из опубликованных работ авторы отмечали, что полученные данные содержат ряд характерных признаков, свидетельствующих о присутствии в электронном спектре примесных резонансов. В частности, в этих работах делается вывод о том, что вызванные дефектами квазилокализованные состояния могут быть причиной заметно увеличенной электронной плотности состояний в окрестности точки Дирака [18].

Результаты проведенных измерений выявили наличие интригующих особенностей в поведении спектральной функции. Так, было обнаружено, что линейная экстраполяция дисперсионных кривых, лежащих в валентной зоне, не проходит через соответствующие

кривые, лежащие в зоне проводимости, и, кроме того, сами дираковские конусы существенно искажены, вследствие чего линейный характер закона дисперсии, в строгом смысле этого термина, не соблюдается [19]. Помимо этого, на дисперсионных кривых появлялся заметный кинк, находившийся несколько выше точки Дирака.

Происхождение этого кинка приписывалось взаимодействию электронов с внутрислоевыми оптическими колебаниями решетки графена. Однако требуемая для количественного описания кинка величина постоянной электрон-фононного взаимодействия, согласно расчетам, должна в пять раз превышать имеющуюся теоретическую оценку сверху для этой постоянной. В качестве альтернативы предлагалась и теория, учитывающая электрон-электронное взаимодействие, опосредованное фононами [60]. Найденная на ее основе спектральная функция показала, что такое взаимодействие действительно может существенно влиять на закон дисперсии, но получающийся в результате кинк на дисперсионной кривой выглядит намного резче, чем наблюдавшийся в эксперименте.

Другой подход к объяснению поведения спектральной функции графена был предпринят в [61]. С использованием метода функционала плотности в этой работе была рассчитана электронная структура графена с осажденными атомами кальция — был рассмотрен случай стехиометрического состава CaC_6 . Авторы обнаружили, что в результате допирования зонная структура графена существенно изменяется, зоны кальция оказываются расположенными вблизи точки Дирака, а их гибридизация с состояниями исходного кристалла, в свою очередь, приводит к сильной нелинейности зонной дисперсии. Основываясь на этом наблюдении, авторы предложили гипотезу, что именно данный механизм, а не многочастичные эффекты, на самом деле и проявляется в экспериментах по фотоэлектронной спектроскопии.

В то же время рассеяние электронов на случайно расположенных примесях для объяснения физической природы возникновения кинка не привлекалось. Высказывалось мнение, что точечные дефекты могут приводить лишь к появлению не зависящего от энергии затухания электронных состояний, следствием чего является однородное размытие максимумов спектральной функции [19,59].

При использовании, как и раньше, примесной модели Лифшица и приближения (2.25), собственная энергия в узельном представлении представляет из себя диагональную матрицу. Как было отмечено выше, ее матричные элементы идентичны на обеих подрешетках. Поэтому после суммирования по подрешеткам, соответствующее выражение для экспериментально наблюдаемой спектральной функции примесного графена вблизи одной из точек Дирака принимает вид

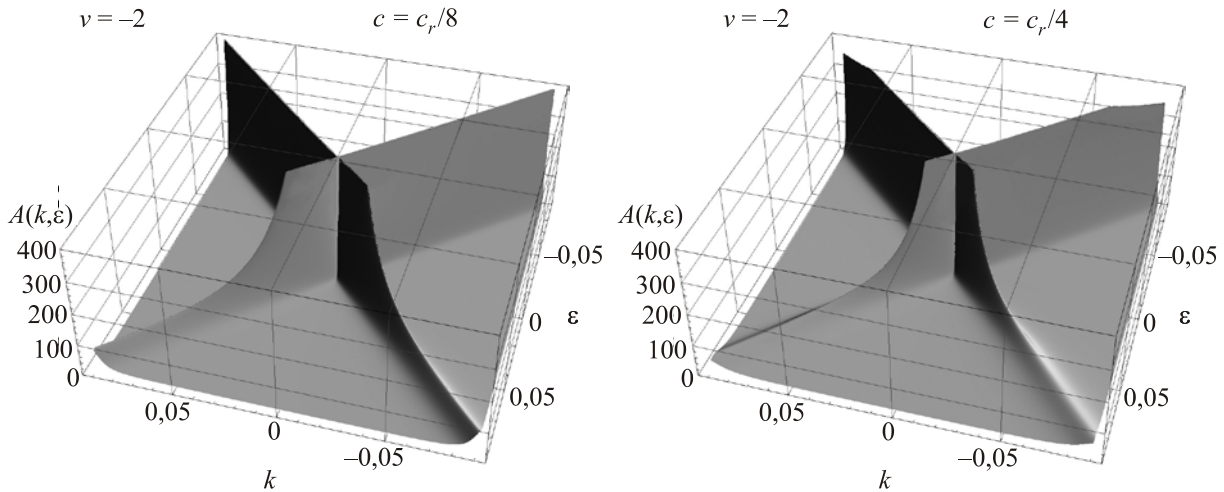


Рис. 17. Спектральная функция графена для $\nu = -2$ при $c = c_r/8$ и $c = c_r/4$, $c_r \approx 0,012$.

$$A(\mathbf{k}, \varepsilon) \approx \frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \frac{\varepsilon - \sigma(\varepsilon)}{(\varepsilon - \sigma(\varepsilon))^2 - \frac{\sqrt{3}}{4\pi} (ak')^2}, \quad (5.1)$$

где волновой вектор \mathbf{k}' имеет тот же смысл, что и в выражении (2.7). Ниже, для простоты, будем предполагать, что единица длины выбрана таким образом, чтобы выполнялось равенство $a = 2\sqrt{\pi}/\sqrt{3}$.

Согласно полученным в предыдущих разделах результатам, электронный спектр рассматриваемой неупорядоченной системы качественно изменяется при превышении критической концентрации примеси c_r . Проследим за соответствующими изменениями, происходящими со спектральной функцией (5.1) при постепенном увеличении концентрации примеси замещения [62].

Концентрационная динамика спектральной функции для сравнительно слабого примесного возмущения $\nu = -2$ показана на рис. 17 и 18 (изображен вид со стороны зоны проводимости). Согласно оценке (2.38), при

$\nu = -2$ соответствующая критическая концентрация c_r составляет около 0,01. Как уже отмечалось, примеси, имеющие потенциал, сравнимый по своей величине с шириной зоны, не приводят к появлению хорошо определенных резонансных состояний. Этим объясняется монотонное поведение спектральной функции на рис. 17 и 18. Тем не менее даже на этих рисунках хорошо видно, что при наличии точечных дефектов изначально присутствовавшая в электронной подсистеме графена симметрия между валентной зоной и зоной проводимости нарушается. Носители, находящиеся в зоне проводимости, испытывают намного большее затухание из-за рассеяния на примесных центрах, чем носители из валентной зоны, причем величина этого затухания постепенно возрастает с увеличением c . Наличие затухания непосредственно сказывается на размытии максимумов спектральной функции и уменьшении их относительных высот. Помимо этого, как и следовало ожидать, с ростом концентрации примеси происходит градиционный сдвиг точки Дирака по на-

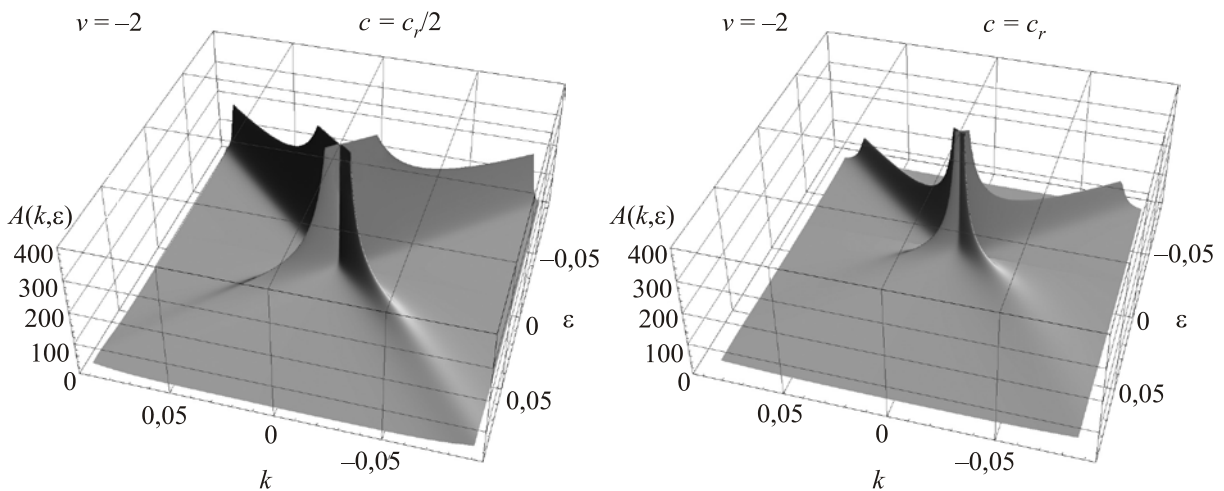


Рис. 18. Спектральная функция графена для $\nu = -2$ при $c = c_r/2$ и $c = c_r$, $c_r \approx 0,012$.

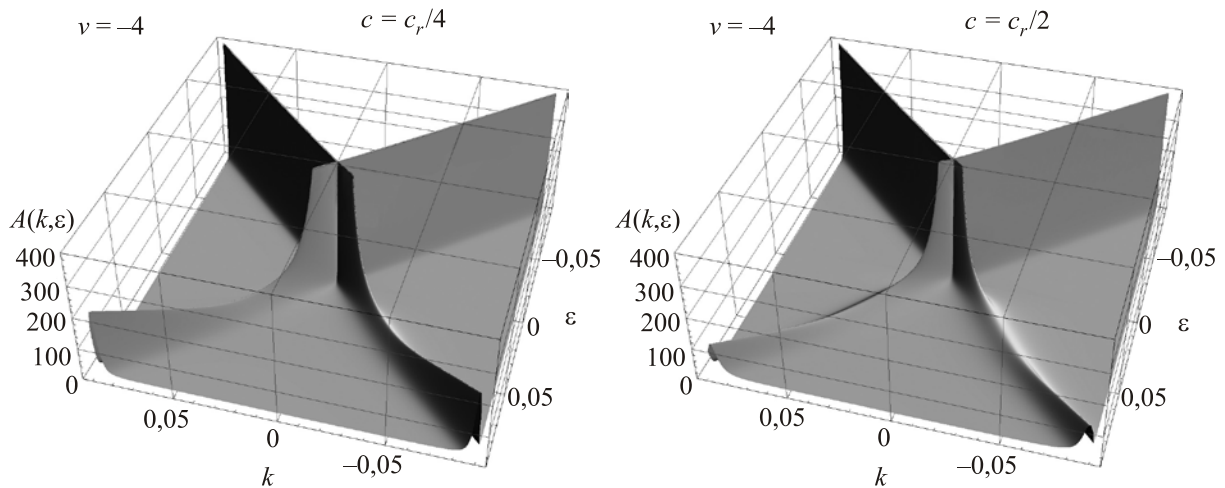


Рис. 19. Спектральная функция графена для $\nu = -4$ при $c = c_r/4$ и $c = c_r/2$, $c_r \approx 0,0024$.

правлению к отрицательным энергиям. Как упоминалось выше, при низкой концентрации примеси ($c < c_r$) в спектре присутствует область концентрационного размытия точки Дирака, внутри которой условие (4.3) не выполняется, электронные состояния локализованы, а используемое приближение не применимо. Однако ширина области концентрационного размытия при $c < c_r$ экспоненциально мала по сравнению с шириной зоны, поэтому оказывается на рисунках незаметной.

Отметим, что случай $\nu = -4$ является, в некотором смысле, промежуточным. Соответствующая концентрационная динамика спектральной функции представлена на рис. 19 и 20. При данной величине примесного возмущения критическая концентрация перестройки спектра имеет существенно меньшую величину, которая составляет примерно 0,002. Сдвиг точки Дирака, происходящий с ростом концентрации, выражен не столь отчетливо, как ранее, но в зоне проводимости уже присутствует резонанс, хотя и доста-

точно размытый. Его наличие в электронном спектре системы объясняет присутствие прогибов на хребтах спектральной функции, которые проявляются при $c = c_r/4$. Эти прогибы практически полностью исчезают при более высоких концентрациях примеси, в результате чего общий вид спектральной функции становится похожим на описанный выше и так же, как и ранее, характеризуется заметной асимметрией между валентной зоной и зоной проводимости. Если перестройка спектра уже произошла, то ширина открывшейся транспортной щели быстро растет с увеличением концентрации дефектов (приблизительно пропорционально \sqrt{c}). Хотя, строго говоря, выбранный аналитический подход не применим внутри этой щели, полученный результат для $c = 2c_r$ так же приводится. Он не лишен некоторого смысла, если принять во внимание тот факт, что внутри щели спектральная функция, так или иначе, оказывается сильно размытой и лишенной каких-либо особенностей.

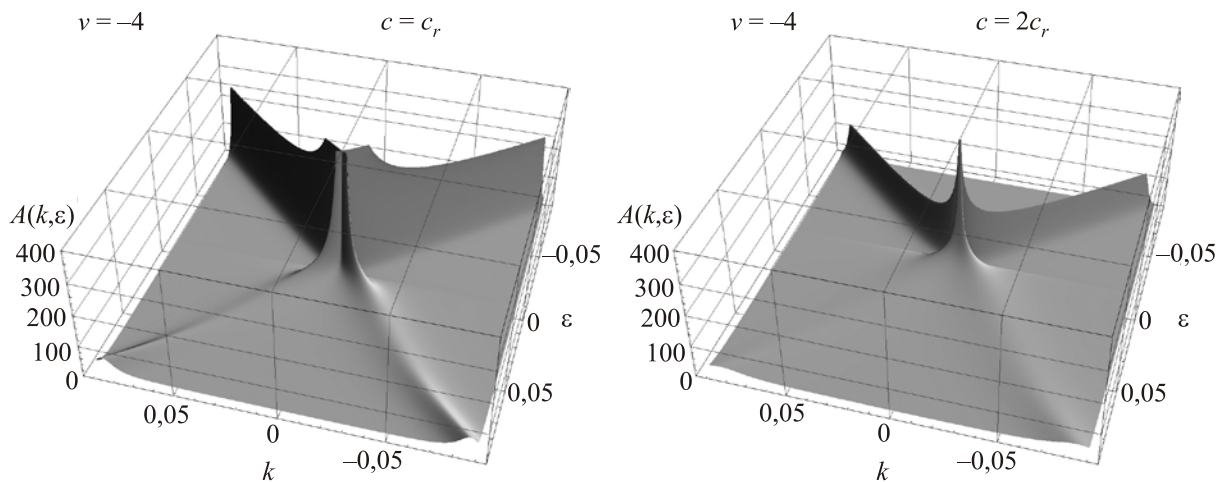


Рис. 20. Спектральная функция графена для $\nu = -4$ при $c = c_r$, $c = 2c_r$, $c_r \approx 0,0024$.

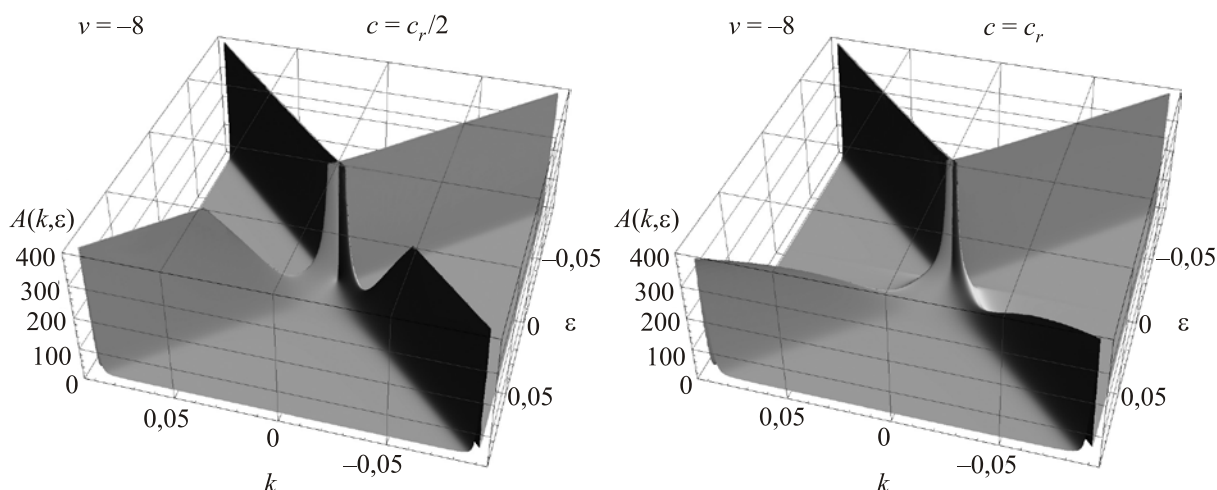


Рис. 21. Спектральная функция графена для $\nu = -8$ при $c = c_r/2$, $c = c_r$, $c_r \approx 0,00052$.

Эволюция спектральной функции, разыгрывающаяся с увеличением концентрации примеси, в случае большого примесного возмущения $\nu = -8$ представляет наибольший интерес. Соответствующие графики представлены на рис. 21 и 22. Когда примесное возмущение столь велико, в системе присутствует хорошо определенное резонансное состояние, энергия которого ε_r находится вблизи точки Дирака, в чем можно удостовериться, воспользовавшись уравнением Лифшица (2.21). Как следствие, расположенные около энергии примесного резонанса прогибы на хребтах спектральной функции резко очерчены и остаются ярко выраженными даже при концентрациях, близких к критической. При этом, как нетрудно видеть, ширина прогибов с ростом концентрации примеси постепенно увеличивается. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, спектральная функция показана и для тех примесных концентраций, которые превышают критическую. Нетрудно видеть, что в этом случае ширина транспортной щели, внутри которой результаты не заслуживают доверия, имеет

значительную величину (подобный вопрос обсуждался выше для случая $\nu = -4$).

Критическая концентрация для $\nu = -8$ близка к 0,0005. Естественно, что сдвиг точки Дирака, о котором можно говорить только для концентраций меньших критической, существенно уменьшается по величине. Однако асимметрия между валентной зоной и зоной проводимости выражена гораздо более ярко. Чтобы акцентировать на этом внимание, на рис. 23 и 24 представлены графики плотности спектральной функции для тех же параметров, которые были использованы на рис. 21 и 22.

На этих рисунках более темный тон соответствует большему значению спектральной функции. Тонкие линии проведены для наглядности и представляют невозмущенный закон дисперсии в графене, сдвинутый таким образом, чтобы проходить через новое положение точки Дирака. Прежде всего бросается в глаза, что линейная экстраполяция дисперсионных кривых валентной зоны не проходит через дисперсионные кривые

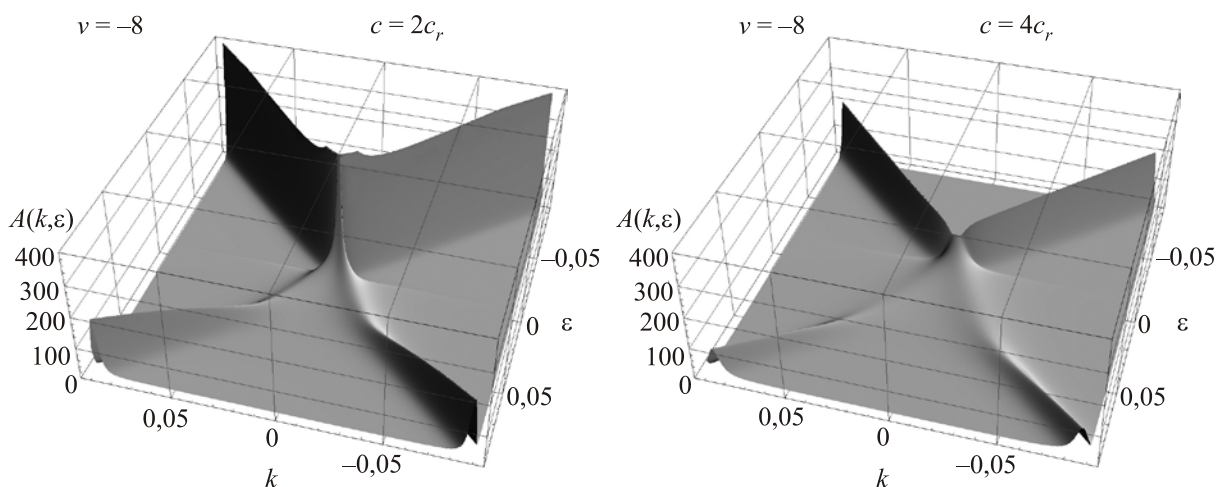


Рис. 22. Спектральная функция графена для $\nu = -8$ при $c = 2c_r$, $c = 4c_r$, $c_r \approx 0,00052$.

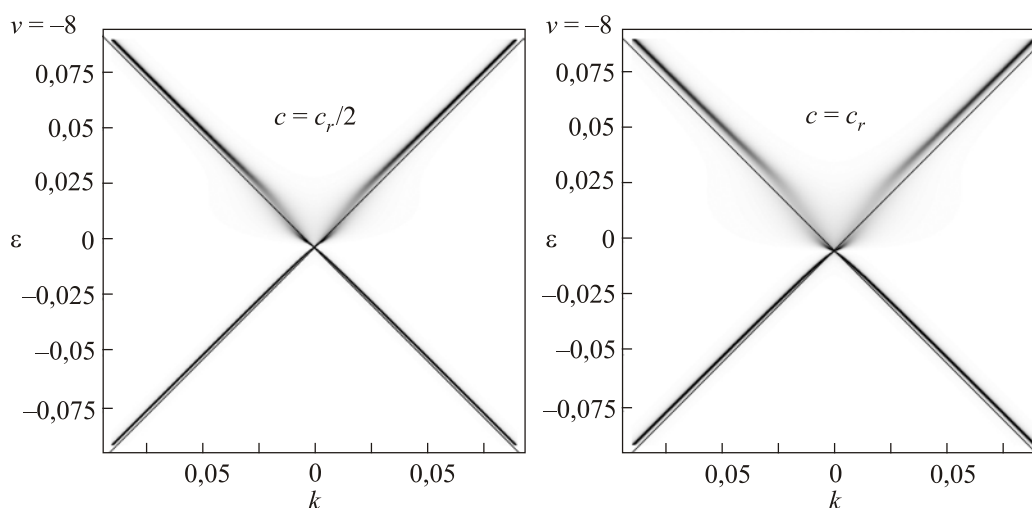


Рис. 23. Спектральная функция графена для $\nu = -8$ при $c = c_r/2$ и $c = c_r$, $c_r \approx 0,00052$.

зоны проводимости. Во-вторых, в зоне проводимости на дисперсионных кривых отчетливо виден кинк, который расположен сразу же над точкой Дирака (см. также [63]). С увеличением концентрации примеси обе эти особенности становятся более явными. Визуально они не отличаются от особенностей спектральной функции, полученных в экспериментах по фотоэлектронной спектроскопии графена [19,59].

В заключение этого раздела подчеркнем, что с возрастанием величины примесного потенциала отличия между зоной проводимости и валентной зоной неупорядоченного графена становятся более явными: при выбранном знаке примесного потенциала не только существенно усиливается затухание токовых состояний в зоне проводимости по сравнению с валентной зоной, но и продолжения линий максимумов спектральной функции валентной зоны сильнее отклоняются от соответствующих линий максимумов в зоне проводимости, кроме того, вместе с появлением вблизи точки Дирака хорошо определенного резонансного состояния, на дисперсион-

ной кривой в окрестности энергии резонанса формируется отчетливо выраженный кинк. Таким образом, модель точечных дефектов дает результаты, которые качественно соответствуют наблюдаемым в эксперименте особенностям спектральной функции [19,59].

6. Проводимость графена с примесями

Транспортные свойства занимают особое место в физике графена, поскольку именно они являются определяющими при разработке электронных приборов на основе этого и подобных материалов. Когда речь заходит о реальных кристаллах, следует принимать во внимание существенную зависимость их транспортных свойств как от степени неидеальности системы, так и от взаимодействия носителей тока с другими возбуждениями. Ниже предметом обсуждения будет служить исключительно воздействие точечных дефектов на проводимость графена, что, тем не менее, позволяет коснуться вопросов о спектре делокализованных носителей тока, о его зави-

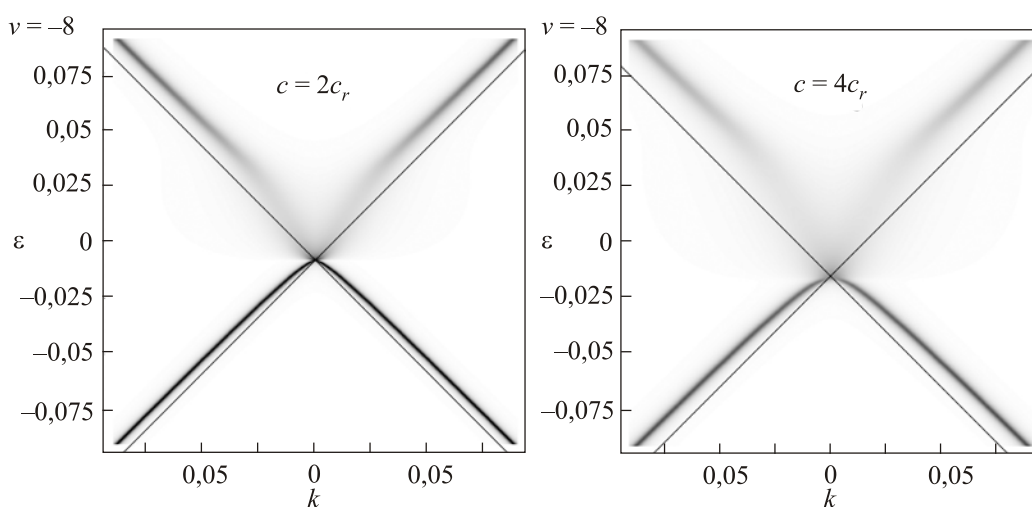


Рис. 24. Спектральная функция графена для $\nu = -8$ при $c = 2c_r$ и $c = 4c_r$, $c_r \approx 0,00052$.

симости от количества дефектов и, в конце концов, о такой интригующей величине, как минимальное значение проводимости, выяснив попутно, является ли оно универсальным.

В ранних публикациях, посвященных этой проблеме, было общепринятым выделять два основных свойства зависимости проводимости графена от положения энергии Ферми. Во-первых, ставился акцент на том, что проводимость исследуемых экспериментально образцов графена не опускается ниже некоторого определенного значения. Поскольку это значение, как казалось, в процессе измерений не изменяется от образца к образцу, предпринимались настойчивые попытки установить природу универсальной минимальной проводимости. В качестве второй особенности отмечалась наблюдавшаяся линейность зависимости проводимости от величины потенциала на затворе.

Однако довольно скоро стало очевидным, что минимальное значение проводимости существенно зависит от качества экспериментального образца [64], после чего физическая природа феномена минимальной проводимости графена стала приписываться особенностям рассеяния частиц с дираковским законом дисперсии на несовершенствах кристаллической решетки. Ввиду второго из свойств проводимости графена отмечалось качественное различие между заряженными примесями и нейтральными точечными дефектами [65]. Было показано, что заряженные примеси приводят к линейной зависимости проводимости от напряжения на затворе, а точечные дефекты — к сублинейному поведению проводимости, и, следовательно, последние были исключены из списка основных факторов, ограничивающих проводимость графена. Концепция доминирующей роли заряженных примесей среди других источников рассеяния носителей тока в графене вскоре получила свое развитие и обрела дальнейшую конкретизацию в ряде последовавших работ [66–68]. Она была с успехом применена для объяснения экспериментальных данных, полученных для графена с осажденными на него атомами калия [69,70]. При этом, в процессе подгонки теоретических кривых к экспериментальным, точечным дефектам приписывался не зависящий от энергии вклад в проводимость.

Хотя концепция доминирующей роли кулоновских рассеивающих центров и выглядит обоснованной, эксперименты, проведенные с погруженным в этанол графеном, ставят ее под сомнение [71]. К тому же в рамках этой модели не получает разумного объяснения и отчетливо наблюдавшаяся асимметрия зависимости проводимости от напряжения на затворе в образцах с осажденными на их поверхность атомами калия [69,70]. В то время как наличие умеренной асимметрии, в принципе, может быть приписано дисбалансу между концентрациями положительно и отрицательно заряженных дефектов [72], интерпретация особо ярко

выраженной асимметрии зависимости проводимости от напряжения на затворе в графене, допированном переходными металлами, не укладывается в рамки модели заряженных примесных центров [73]. Очевидный сублинейный характер поведения кривых проводимости, полученных в этих экспериментах, только усиливает общее впечатление, что в каждом из перечисленных случаев одновременно присутствуют примеси разного типа и каждый из них должен быть изучен особо, чтобы можно было описать свойства проводимости графена хотя бы на качественном уровне. Заметим, что именно совместный учет заряженных примесей и точечных дефектов вследствие различного отклика этих двух типов примеси на экранировку свободными носителями тока позволил успешно разрешить вопрос о слабо изменяющемся значении минимальной проводимости графена, помещенного в диэлектрическое окружение [74].

Следует подчеркнуть, что в упомянутых экспериментах, направленных на определение основного канала рассеяния носителей тока в графене, на поверхность образцов, которые считались в остальном бездефектными, осаждались различные адатомы. В сущности, здесь мы сталкиваемся с двумя различными аспектами проблемы. Один из них — насущная необходимость выяснить, что же в действительности ограничивает проводимость образцов графена, полученных определенным способом, а другой — необходимость проанализировать влияние на проводимость тех дефектов, которые были добавлены намеренно. Последнее тесно связано с намечающейся тенденцией функционализировать графен примесями замещения, адатомами или химически активными группами.

Обратимся к обычной в физике полупроводников модели бинарного сплава, чтобы исследовать, какие из свойств проводимости графена она способна воспроизвести. Такие примеси нарушают электрон-дырочную симметрию системы, что должно естественным образом приводить к асимметрии зависимости проводимости от энергии Ферми. Хотя эта модель и рассматривалась неоднократно как в пределе слабого рассеяния, так и в унитарном пределе, ниже будет показано, что она приводит к некоторым достойным внимания результатам, когда примесное возмущение отличается по величине от этих двух предельных случаев [75]. В частности, будет показано, что эффективный минимум проводимости, в отличие от предыдущих результатов, соответствует не точке Дирака в спектре, а энергии однопримесного резонанса.

Выше была подробно описана процедура вычисления собственной энергии для электронной подсистемы графена в случае, когда примеси описываются при помощи модели Лифшица. Эту собственную энергию можно использовать в выражении для проводимости

графена при нулевой температуре, полученном в приближении Кубо [76–78]:

$$\tilde{\sigma}_{\text{cond}} = \frac{2e^2}{\pi h} \left\{ 1 + \left[\frac{\varepsilon_F - \text{Re } \sigma(\varepsilon_F)}{-\text{Im } \sigma(\varepsilon_F)} + \frac{-\text{Im } \sigma(\varepsilon_F)}{\varepsilon_F - \text{Re } \sigma(\varepsilon_F)} \right] \times \right. \\ \left. \times \arctg \left[\frac{\varepsilon_F - \text{Re } \sigma(\varepsilon_F)}{-\text{Im } \sigma(\varepsilon_F)} \right] \right\}, \quad (6.1)$$

где ε_F — энергия Ферми. Путем подстановки (2.26), которая использовалась ранее, чтобы упростить условие самосогласования, может быть упрощено и последнее выражение:

$$\tilde{\sigma}_{\text{cond}} = \left(\frac{e^2}{h} \right) \sigma_{\text{cond}}, \\ \sigma_{\text{cond}} = \frac{2}{\pi} \left[1 + (\text{ctg } \varphi_F + \text{tg } \varphi_F) \left(\frac{\pi}{2} - \varphi_F \right) \right], \quad (6.2)$$

где φ_F — фаза перенормированной энергии на уровне Ферми, а σ_{cond} — безразмерная проводимость, которая будет использоваться в дальнейшем. Подчеркнем, что безразмерная проводимость σ_{cond} зависит исключительно от фазы перенормированной энергии φ . Напомним, что и хорошо известный критерий Иоффе–Регеля [11], который обычно используется для определения положений порогов подвижности в спектре, и критерий применимости метода модифицированного пропагатора тоже зависят лишь от фазы перенормированной энергии [12, 13].

Конечно же, концептуально неверно ожидать, что критерий Иоффе–Регеля может быть использован для того, чтобы указать положение порога подвижности в неупорядоченной системе точно. Подобным образом не существует и четких границ между областями спектра, внутри которых метод модифицированного пропагатора применим, и областями, внутри которых он не применим. Тем не менее существуют достаточно весомые аргументы в пользу того, что порог подвижности в примесном графене должен находиться на той энергии, на которой фаза перенормированной энергии близка к $\pi/6$ для зоны проводимости и соответственно к $5\pi/6$ для валентной зоны, что согласуется с условием применимости приближения модифицированного пропагатора. Как хорошо известно, для точечных примесей приближение Кубо тоже удовлетворительно работает именно на тех интервалах спектра, внутри которых электронные состояния остаются токовыми. Соответственно, внутри областей спектра, где состояния являются локализованными согласно критерию Иоффе–Регеля, ни формула Кубо (6.2), ни метод модифицированного пропагатора не применимы. И наоборот, описанный выше подход может быть с успехом применен на занятых протяженными состояниями спектральных

интервалах, внутри которых фаза перенормированной энергии φ или мала (для зоны проводимости), или близка к π (для валентной зоны).

6.1. Проводимость в случае слабого примесного рассеяния

При умеренной величине примесного возмущения ($|v| < 1$) можно использовать малость фазы перенормированной энергии (или ее близость к π) и построить соответствующее приближенное решение (2.27):

$$\theta \approx \frac{\pi c v^2}{(1 \mp 2v\kappa \ln \kappa)^2 + (\pi v \kappa)^2 + 2c v^2 (1 + \ln \kappa)}, \quad \theta \ll 1, \quad (6.3)$$

где θ заменяет φ внутри зоны проводимости и $\pi - \varphi$ внутри валентной зоны. Знак в знаменателе также изменяется с минуса на плюс при переходе из зоны проводимости в валентную зону. Очевидно, что фаза перенормированной энергии близка к $\pi/2$ в узком спектральном интервале около сдвинутой точки Дирака. Соответственно, описанный подход к вычислению проводимости примесного графена не справедлив внутри этой области. Однако переход фазы перенормированной энергии от малых значений к значениям, близким к π , происходит очень быстро. Эта переходная область экспоненциально узка по сравнению с шириной зоны и должна рассматриваться отдельно.

Нетрудно убедиться, что в режиме слабого рассеяния ($|v| < 1$) задаваемый действительной частью собственной энергии $\text{Re } \sigma(\varepsilon)$ эффективный сдвиг электронных состояний вдоль оси энергий имеет практически постоянную величину во всей рассматриваемой области ($|\varepsilon| \ll 1$). Поэтому в первом приближении положим

$$\pm \kappa \approx \varepsilon - c v, \quad (6.4)$$

где знак изменяется в соответствии с текущей зоной, как и выше, так что κ , как это и должно быть, всегда остается положительной величиной. Выражение для проводимости (6.2) можно также упростить, используя малость (или близость к π) фазы перенормированной энергии:

$$\sigma_{\text{cond}} \approx \frac{1}{\theta}, \quad \theta \ll 1, \quad (6.5)$$

где линейный член и члены более высокого порядка по θ опущены. Объединим полученные выше аппроксимации (6.3)–(6.5) в окончательное выражение для безразмерной проводимости:

$$\sigma_{\text{cond}} \approx \frac{[1 - 2v(\varepsilon_F - c v) \ln |\varepsilon_F - c v|]^2 + [\pi v(\varepsilon_F - c v)]^2}{\pi c v^2} + \\ + \frac{2}{\pi} [1 + \ln |\varepsilon_F - c v|], \quad (6.6)$$

которое на всем рассматриваемом интервале энергий $|\epsilon| \ll 1$ идеально согласуется с проводимостью, рассчитанной численно по уравнениям (2.27), (2.28) и (6.2).

Проводимость графена в режиме слабого примесного рассеяния ($|\nu| < 1$), рассчитанная при различных концентрациях точечных дефектов согласно уравнениям (2.27), (2.28) и (6.2) без каких-либо дополнительных приближений, представлена на рис. 25. В целом ход зависимости проводимости от энергии Ферми практически лишен каких-либо примечательных особенностей, хотя асимметрия относительно сдвинутой точки Дирака отчетливо выражена. Асимметрия зависимости проводимости от энергии Ферми обусловлена наличием сильно размытого примесного резонанса, в окрестности которого усиливается рассеяние на примесях. В согласии с (6.6), при отрицательном возмущении ($\nu < 0$) проводимость постепенно уменьшается с увеличением энергии Ферми ϵ_F . Единственное отличие от монотонного поведения проводимости наблюдается вблизи точки Дирака, где на графиках присутствует резкий провал, практически не различимый на кривых, соответствующих более низким концентрациям примеси. Если полностью доверять следующим из приближения модифицированного пропагатора результатам при всех энергиях вплоть до точки Дирака, то в центре провала проводимость будет снижаться до $4/\pi$. Эта величина соответствует теоретически полученному значению универсальной минимальной проводимости в примесном графене, которое часто обсуждалось в рамках дебатов о так называемом «пропавшем π ».

Однако метод модифицированного пропагатора не применим в окрестности точки Дирака (см. (2.31)). Подобным образом на этом интервале энергий не применима также и формула Кубо, а полученное значение проводимости в точке Дирака не имеет никакого физического смысла. При этом ширина интервала энергий, внутри которого аналитические приближения не справедливы, экспоненциально мала по сравнению с шири-

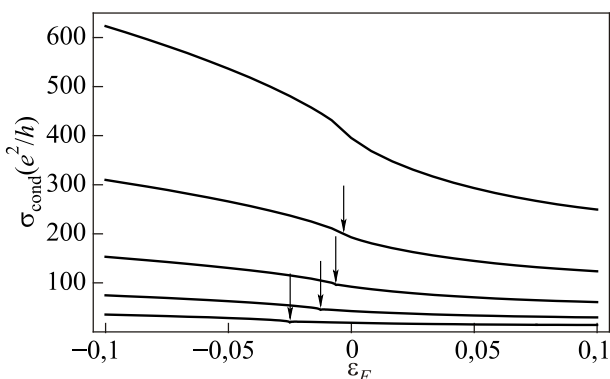


Рис. 25. Проводимость графена с точечными дефектами в зависимости от энергии Ферми при $\nu = -0,5$ и концентрациях $c = 0, 1/2^n$, $n = 1 \dots 5$. Стрелками показано положение узких провалов.

ной зоны. Поскольку соответствующий провал на кривой проводимости настолько узкий, он должен оказаться замкнутым при реалистичных температурах образца. Размытие провала может осуществляться в равной степени и за счет любого другого механизма уширения. Из чего следует заключить, что этот узкий провал на кривой проводимости не должен наблюдаться в процессе экспериментальных измерений и может не приниматься во внимание. Несомненно, гладкий характер кривой проводимости не соответствует экспериментально наблюдаемой «галочке». Однако если эта «галочка» вызвана другим доминирующим типом дефектов, то слабо рассеивающие точечные дефекты могут объяснить наблюдаемую асимметрию кривой проводимости.

6.2. Проводимость в случае сильного примесного рассеяния

Качественное отличие сильно рассеивающих примесных центров состоит не только в том, что они приводят к формированию хорошо определенных резонансных состояний, но и в том, что с повышением их концентрации происходит кардинальная перестройка электронного спектра, в результате которой в окрестности энергии примесного резонанса открывается транспортная щель, заполненная локализованными состояниями [37–39]. Несомненно, что ни метод модифицированного пропагатора, ни формула Кубо для проводимости внутри транспортной щели не работают. Поэтому в текущем подразделе рассмотрим только концентрации, меньшие критической ($c < c_r$). Отметим, что, поскольку вакансии часто моделируют точечными дефектами с бесконечным примесным потенциалом ν , величина критической концентрации c_r для них равна нулю. Иными словами, для любой конечной концентрации вакансий в графене следует считать, что перестройка спектра уже произошла.

Проводимость, рассчитанная при различных концентрациях точечных дефектов непосредственно из уравнений (2.27), (2.28) и (6.2), показана на рис. 26 и 27 для не очень большого ($\nu = -2$) и сравнительно сильного ($\nu = -8$) примесного потенциала соответственно. Сдвиг точки Дирака, который происходит при увеличении концентрации примеси, выражен не столь ярко, как в режиме слабого рассеяния, поскольку $c_r \nu \sim 1/\nu$. Как и в предыдущем случае, на кривой присутствует резкий провал в точке Дирака. На рисунках этот провал различим лишь при концентрациях, близких к критической. Согласно представленным выше аргументам, наличием этого провала следует пренебрегать.

Кривую проводимости в случае сильного примесного рассеяния характеризует наличие на ней отчетливого минимума, который располагается на энергии примесного резонансного состояния, что и очевидно, поскольку именно в ее окрестности примесное рассеяние наиболее сильное. Ширина данного минимума

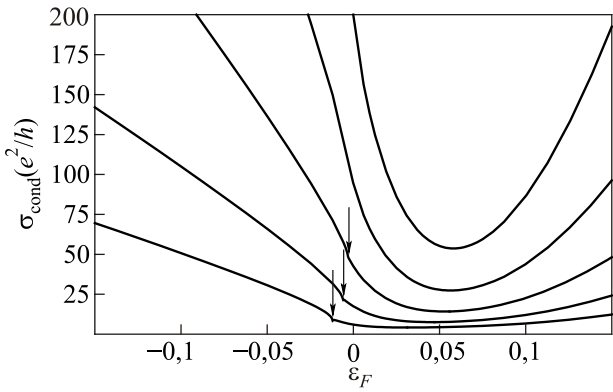


Рис. 26. То же, что на рис. 25, при $\nu = -2$ и концентрациях $c = c_r/2^n$, $n = 1 \dots 5$, $c_r \approx 0,012$.

определяется величиной затухания резонансного состояния, поэтому он не такой резкий, как минимум вблизи точки Дирака. По своему виду кривая проводимости близка к параболе, особенно при низких концентрациях примеси, причем с увеличением примесного потенциала она становится более симметричной.

Чтобы найти минимальное значение проводимости, необходимо определить значение фазы перенормированной энергии на энергии примесного резонанса. Концентрационную зависимость этой величины, $\varphi_r(c)$, можно получить из условия самосогласования (2.27) (см. (3.9) и (3.10) соответственно). Пренебрегая, как и ранее, зависимостью энергии резонанса $\epsilon_r(c)$ от концентрации при больших примесных потенциалах и полагая энергию резонанса равной ее значению в однопримесной задаче, для значения фазы перенормированной энергии в точке резонанса θ_r получаем (ср. (3.13))

$$\theta_r(c) \approx \frac{\gamma_r}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{c}{c^*}} - 1 \right), \quad c^* = \frac{\pi \epsilon_r^2 \gamma_r}{4}. \quad (6.7)$$

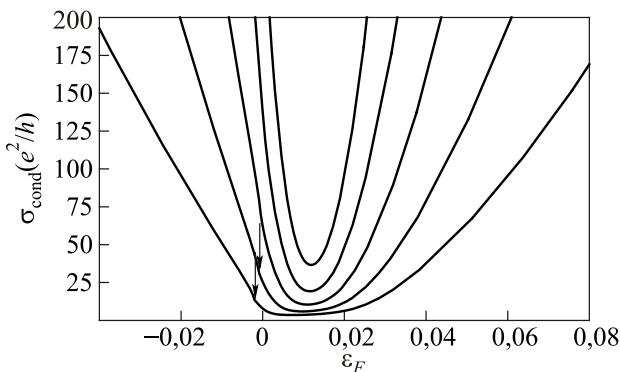


Рис. 27. То же, что на рис. 25, при $\nu = -8$ и концентрациях $c = c_r/2^n$, $n = 1 \dots 5$, $c_r \approx 0,0005$.

Из этого соотношения с очевидностью следует, что само минимальное значение проводимости, которое, в свою очередь, определяется из уравнения (6.5), не носит универсальный характер, изменяясь в зависимости от концентрации примеси. Рассчитанная численно с помощью уравнений (2.27), (2.28) и (6.2) зависимость минимального значения проводимости от концентрации примеси показана на рис. 28 для двух значений примесного потенциала. Изначально с ростом концентрации минимальное значение проводимости резко снижается, однако затем кривая выполаживается. Насыщение концентрационной зависимости минимального значения проводимости качественно соответствует экспериментально полученным данным [69]. Согласно (6.5) и (6.7), при малой концентрации примеси, $c \ll c^*$, минимальное значение проводимости в графене с точечными дефектами пропорционально $1/c$, что подобно случаю заряженных примесей [79]. Однако при более высокой концентрации примеси, $c \gg c^*$, минимальное значение проводимости для точечных дефектов снижается медленнее, а именно как $1/\sqrt{c}$. Таким образом, если заряженные и точечные примеси определенных сортов приводят к одинаковым значениям минимальной проводимости в пределе низкой концентрации, то по сравнению с заряженными примесями точечные дефекты должны давать существенно большие значения минимальной проводимости при $c \gg c^*$, что позволяет различать эти два типа дефектов на качественном уровне.

С увеличением концентрации примеси возрастает и величина концентрационного уширения резонансного состояния. При концентрациях, близких к критической, уширение резонансного состояния имеет тот же порядок, что и ширина интервала между энергией резонанса и точкой Дирака. Вследствие уширения примесного резонанса при $c \sim c_r$ происходит существенное выполаживание зависимости проводимости от

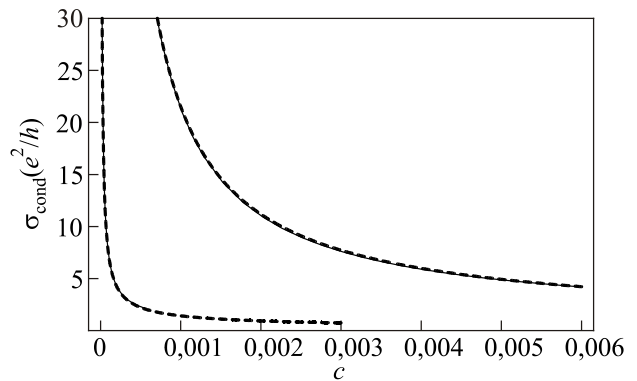


Рис. 28. Зависимость минимального значения проводимости от концентрации примеси для $\nu = -2$ (верхняя кривая) и для $\nu = -8$ (нижняя кривая). Соответствующие аналитические аппроксимации показаны штриховыми линиями.

энергии Ферми вблизи ее минимума. Уплощенный участок кривой свидетельствует о локализации электронных состояний на его протяжении.

В данном подразделе приведены аргументы в пользу того, что в примесном графене проводимость достигает своего минимума на энергии примесного резонанса. На самом же деле данное утверждение следует трактовать несколько шире. Действительно, проведенное аналитическое рассмотрение вопроса было с необходимостью основано на учете исключительно одноузельных диаграмм для свободной энергии. Однако, как показал обсуждавшийся выше численный эксперимент, при концентрациях примеси, близких к критической, доминирующим становится рассеяние электронов на двухпримесных резонансах. При таких концентрациях примеси энергии двухпримесных резонансов становятся сердцевинами тех интервалов в спектре, внутри которых происходит формирование локализованных состояний. Поэтому следует ожидать, что с приближением концентрации к критической, минимум проводимости будет постепенно перемещаться от энергии однопримесного резонанса к энергиям двухпримесных резонансов. Согласно результатам численного эксперимента, при критической концентрации примеси в спектре графена формируются две области с повышенной локализацией состояний (см. рис. 14). Имеются эксперименты по измерению сопротивления достаточно чистых образцов графена, в которых за счет приложенного внешнего электрического поля была устранена пространственная неоднородность локальной энергии Ферми [80]. Можно высказать предположение, что наблюдавшаяся в этих экспериментах двухпиковая структура зависимости сопротивления от напряжения на затворе отражает наличие в спектре именно этих двух областей.

6.3. Асимметрия проводимости

Одной из стандартно измеряемых характеристик является зависимость проводимости графена от величины потенциала на затворе полевого транзистора, в котором экспериментальный образец графена выполняет роль токопроводящего канала. Поскольку потенциал на затворе контролирует плотность носителей тока в образце графена, полученные в ходе эксперимента кривые могут быть воспроизведены путем построения графика зависимости проводимости от числа занятых состояний при заданном положении уровня Ферми. Если отбросить несущественную постоянную, то отношение числа занятых состояний (с учетом двух направлений спина) к полному количеству атомов в рассматриваемой системе можно записать следующим образом:

$$n(\varepsilon_F) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\varepsilon_F} \text{Im}(\{\varepsilon - \sigma(\varepsilon)\} \{2 \ln[\varepsilon - \sigma(\varepsilon)] - i\pi\}) d\varepsilon. \quad (6.8)$$

Изменение числа занятых состояний $\Delta n(\varepsilon_F)$ нетрудно связать с соответствующим изменением плотности носителей тока Δn_{car} :

$$\Delta n_{\text{car}} = n_C \Delta n(\varepsilon_F), \quad n_C = \frac{4}{\sqrt{3}a^2} \approx 3,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}, \quad (73)$$

где n_C — обратная площадь, приходящаяся на один атом углерода, иначе говоря — поверхностная плотность атомов углерода в графене, и $a = 0,246$ нм — постоянная решетки. Обычно в эксперименте плотность носителей линейно зависит от потенциала на затворе V^g , так что $\Delta n_{\text{car}} = \chi_V \Delta V^g$, где χ_V — некоторая постоянная. Проводимость примесного графена, вычисленная, как и раньше, при помощи уравнений (2.27), (2.28) и (6.2), представлена на рис. 29 и 30 для обеих выбранных величин возмущения в зависимости от числа занятых состояний, рассчитанного по (6.8) путем численного интегрирования.

Как видно на рис. 29 и 30, рассчитанные зависимости проводимости от напряжения на затворе сильно асимметричны. Подобный сильно асимметричный характер кривых проводимости иногда наблюдается в примесном графене экспериментально [73,81]. Выясним физическую природу столь сильной асимметрии в рассматриваемом случае графена с точечными дефектами. С этой целью разложим проводимость в ряд вблизи ее минимума. Поскольку, как было показано ранее, при сильном примесном возмущении проводимость достигает минимума на энергии резонанса ε_r ,

$$\sigma_{\text{cond}} \approx \sigma_{\text{cond}}^0 + \chi_r (\varepsilon_F - \varepsilon_r)^2, \quad \chi_r > 0, \quad (6.10)$$

где σ_{cond}^0 — минимальное значение проводимости, χ_r — некоторая константа.

При сильном примесном возмущении необходимо ограничиваться концентрациями, меньшими критической концентрации перестройки спектра c_r . В этом случае исходная плотность электронных состояний

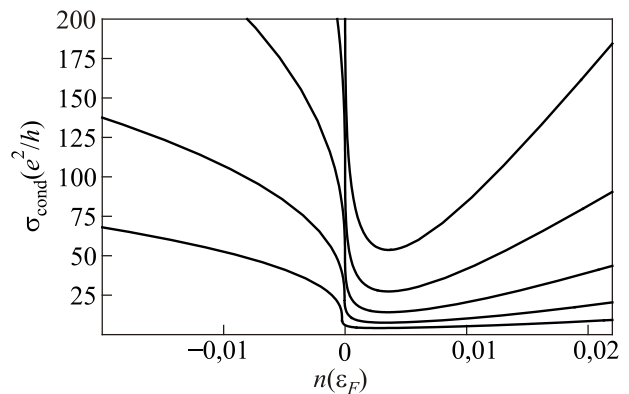


Рис. 29. Зависимость проводимости графена с точечными дефектами от числа носителей для $\nu = -2$ при концентрациях $c = c_r/2^n$, $n = 1 \dots 5$, $c_r \approx 0,012$.

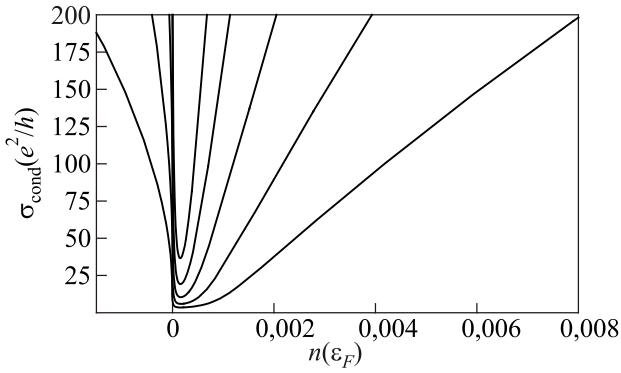


Рис. 30. То же, что на рис. 29, для $\nu = -8$ при концентрациях $c = c_r/2^n$, $n = 1 \dots 5$, $c_r \approx 0,0005$.

искажается не сильно. Вследствие оценочного характера данных выкладок, вполне достаточно предположить, что плотность состояний остается идентичной плотности состояний невозмущенной системы, за исключением жесткого сдвига обеих зон, приводящего к новому положению точки Дирака ϵ_D :

$$V^g \approx V_D^g + \chi_D (\epsilon_F - \epsilon_D)^2 \operatorname{sgn}(\epsilon_F - \epsilon_D), \quad \chi_D > 0, \quad (6.11)$$

где V_D^g — величина напряжения на затворе V^g , при которой уровень Ферми оказывается лежащим в точке Дирака, χ_D — некоторая постоянная. Это уравнение нетрудно разрешить относительно энергии Ферми:

$$\epsilon_F \approx \epsilon_D + \sqrt{\frac{|V^g - V_D^g|}{\chi_D}} \operatorname{sgn}(V^g - V_D^g). \quad (6.12)$$

Подставляя полученный результат в разложение (6.10), получаем

$$\sigma_{\text{cond}} \approx \sigma_{\text{cond}}^0 + \frac{\chi_r}{\chi_D} \left[\sqrt{|V^g - V_D^g|} \operatorname{sgn}(V^g - V_D^g) - \sqrt{\chi_D} (\epsilon_r - \epsilon_D) \right]^2. \quad (6.13)$$

На основании этого соотношения нетрудно сделать вывод, что асимметрия проводимости появляется из-за сдвига, который дает второй член в квадратных скобках. Если проводимость достигает минимума точно в точке Дирака, то зависимость проводимости от энергии Ферми будет линейной и симметричной. Однако, как было показано выше, минимум проводимости достигается на энергии примесного резонанса, которая существенным образом отличается от энергии точки Дирака. Именно это отличие и составляет основную причину значительной асимметрии проводимости.

Таким образом, имеются два режима рассеяния, которые характеризуют поведение проводимости графена с точечными дефектами. В режиме слабого рассея-

ния зависимость проводимости от энергии Ферми имеет монотонный и асимметричный характер. Следовательно, точечные дефекты могут быть причиной наблюдаемой асимметрии проводимости, даже если они не являются основным источником рассеяния в системе. Однако в случае сильного рассеяния проводимость, обусловленная точечными дефектами, имеет отчетливый минимум на ее зависимости от энергии Ферми. Этот минимум, вопреки распространенным представлениям, соответствует не точке Дирака в спектре, а энергии примесного резонанса. В этом режиме асимметрия зависимости проводимости от энергии Ферми весьма значительна. Более того, ярко выраженная асимметрия зависимости проводимости от напряжения на затворе в этом случае собственно и вызвана перемещением минимума проводимости из точки Дирака в место расположения энергии примесного резонанса. Несмотря на достаточную простоту использованной примесной модели, она на качественном уровне передает основные особенности проводимости примесного графена, наблюдавшиеся в экспериментах.

7. Переход металл–диэлектрик при осаждении атомарного водорода на графен

У образцов графена, выращенных на подложке из карбида кремния и допированных атомарным водородом, наблюдался переход металл–диэлектрик при комнатной температуре. Необходимая для перехода металл–диэлектрик концентрация атомарного водорода оказалась довольно низкой — порядка 0,1%. В процессе перехода происходило повышение сопротивления образца на четыре порядка [82]. Соответственно, данные фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением свидетельствовали об исчезновении квазичастичных возбуждений на уровне Ферми после перехода.

Хорошо известно, переход металл–диэлектрик Андерсона наступает тогда, когда уровень Ферми оказывается лежащим среди локализованных состояний. Поскольку экспериментальный образец проявлял металлические свойства до осаждения на него водорода, естественно предположить, что сравнительно небольшая концентрация адатомов оказалась достаточной для появления в спектре транспортной щели. В сущности, это краткое описание изменений в электронном спектре, приводящих к переходу металл–диэлектрик, полностью соответствует рассмотренному выше сценарию перестройки спектра [83,84]. Если транспортная щель открывается вблизи положения уровня Ферми, то переход металл–диэлектрик заведомо может происходить при низком покрытии водородом. Ниже будет установлена связь между теоретически предсказанной перестройкой спектра в графене с точечными дефектами и наблюдавшимся при осаждении водорода переходом металл–диэлектрик [85].

7.1. Взаимосвязь между перестройкой спектра и переходом Андерсона

Обратимся к экспериментальным данным, содержащимся в работе [82]. Сравнение проинтегрированного по углу спектра для чистого графена и графена с осажденным на него водородом показало, что энергия примесного резонанса E_r лежит приблизительно на 0,25 эВ ниже исходного уровня Ферми, но выше точки Дирака E_D на 0,2 эВ. Оценочное выражение для критической концентрации перестройки спектра примесного графена можно переписать в терминах покрытия водородом:

$$n_{SR} \sim n_C \frac{(E_r - E_D)^2}{W^2}, \quad (7.1)$$

где n_{SR} — критическое покрытие атомами водорода, $W \approx 6,3$ эВ — энергетический параметр порядка ширины зоны, а логарифмическая поправка опущена из-за достаточно большой энергии примесного резонанса. Подставляя имеющееся значение энергии резонанса, получаем $n_{SR} \approx 3,8 \cdot 10^{12}$ см⁻², что довольно близко к той степени покрытия водородом, которая оказалась в эксперименте достаточной для перехода металл-диэлектрик.

Хорошо известно, что электронная подсистема идеального графена состоит из p -электронов, число которых равно числу узлов в решетке. Как только атом водорода адсорбируется на графене, его s -электрон мгновенно вступает в химическую связь с одним из p -электронов. Это приводит к практически полной локализации последнего на примесном узле. В первом приближении можно предположить, что результирующее возмущение соответствует модели Лифшица и сводится к появлению сильного притягивающего потенциала на занятом примесью атоме углерода. Локальная плотность состояний на изолированном примесном узле, рассчитанная согласно этой модели, показана на рис. 31. При $V_L = -25$ эВ, как следует из рисунка, энергия резонанса E_r располагается примерно на 0,2 эВ выше точки Дирака, что соответствует экспериментально наблюдаемому положению. Полученное путем подгонки изменение потенциала на узле имеет значительную величину, но вполне имеет право на существование, поскольку большие значения возмущения должны рассматриваться в данном контексте прежде всего как результат выбора упрощенной примесной модели.

Сформировавшиеся на занятых осажденными атомами водорода узлах решетки отрицательные потенциалы служат центрами рассеяния для носителей тока. В рамках модели Лифшица происходящая с повышением концентрации примеси перестройка спектра была проанализирована выше как аналитически, так и численно. Из анализа следует, что при критическом покрытии n_{SR} в окрестности энергии E_r , где затухание

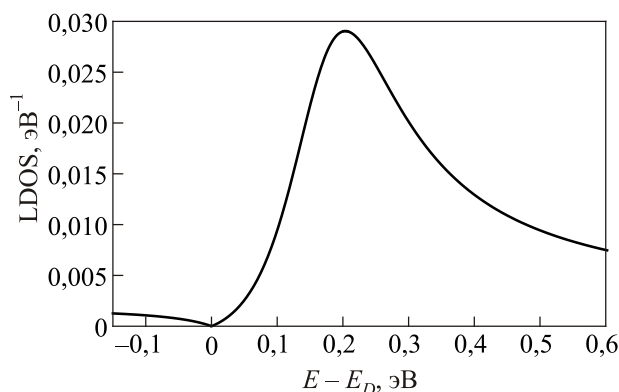


Рис. 31. Локальная плотность состояний на примесном узле для $V_L = -25$ эВ.

электронных состояний, обусловленное примесным рассеянием, достигает максимальных значений, открывается транспортная щель, заполненная локализованными состояниями. С увеличением концентрации примеси ширина транспортной щели постепенно растет, а степень локализации находящихся внутри нее состояний усиливается. И расширение транспортной щели, и усиление локализации состояний не симметричны относительно энергии E_r и более ярко выражены при энергиях, лежащих выше резонанса (для притягивающего потенциала).

В обсуждаемом эксперименте осажденные атомы водорода действуют не только как рассеивающие центры, но и как акцепторы. Поэтому повышение их концентрации с необходимостью понижает уровень Ферми. Следовательно, по мере увеличения степени покрытия водородом, уровень Ферми и верхняя граница транспортной щели движутся навстречу друг другу. Рано или поздно уровень Ферми должен зайти внутрь транспортной щели, что приведет к переходу металл-диэлектрик Андерсона.

Акцепторное действие осажденных атомов водорода неявным образом содержится в той же модели Лифшица. Действительно, сильный притягивающий потенциал $V_L < 0$ приводит к появлению глубокого локального уровня, лежащего ниже дна валентной зоны. Узкая примесная зона, формирующаяся в окрестности этого уровня при повышении концентрации, будет отбирать на себя часть состояний из основных зон. Однако выбранная модель позволяет попытаться решить вопрос о положении уровня Ферми в системе несколько более аккуратно, чем простой учет отбора каждым осевшим атомом водорода одного электрона. Рассмотрим нормированное число состояний (без учета вырождения по спину), имеющих энергии меньше, чем указанная:

$$N(E) = \int_{-\infty}^E \rho(E) dE, \quad (7.2)$$

где $\rho(E)$ — плотность состояний (см. (2.1)). В неупорядоченной системе эта величина может быть разложена по степеням концентрации примеси [83]:

$$N(E - E_D) = N_0(E - E_D) + \frac{2n_H}{\pi n_C} \arg(1 - V_L g_0(E - E_D)) + \dots, \quad (7.3)$$

где принято во внимание наличие двух подрешеток в графене, а $N_0(E)$ — число состояний в невозмущенной системе. Из условия сохранения числа занятых состояний в системе при изменении количества осаждаемого водорода следует уравнение баланса:

$$\begin{aligned} \frac{(E_F - E_D)^2}{W^2} + \frac{2n_H}{\pi n_C} \arg(1 - V_L g_0(E_F - E_D)) = \\ = \frac{(E_F^{(\text{bare})} - E_D)^2}{W^2}, \end{aligned} \quad (7.4)$$

где для получения $N_0(E)$ чистого графена использовано выражение (2.11). Условие (7.4) будет иметь допустимую точность до тех пор, пока уровень Ферми не приблизится к энергии примесного резонанса. Ниже именно это соотношение будет использоваться для определения положения уровня Ферми при данной величине покрытия водородом.

7.2. Спектр зоны проводимости

При $n_H < n_{SR}$ присутствие притягивающих примесей искажает дисперсию квазичастиц в валентной зоне незначительно. И напротив, наличие примеси существенно изменяет спектр зоны проводимости. Собственная энергия Σ , которая входит в уравнение Дайсона (2.25) для усредненной по всем возможным распределениям примесей функции Грина неупорядоченной системы \mathbf{G} , не может быть обусловлена исключительно примесным рассеянием в случае реального эксперимента из [82], поскольку шириной линий, полученных в результате фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением, нельзя пренебречь даже в отсутствие примесей. Чтобы учесть этот аспект, предположим, что все остальные источники уширения, кроме контролируемого числа атомов водорода, могут быть приближенно описаны некоторым постоянным затуханием Γ :

$$\Sigma \approx \Sigma_{\text{im}} - i\Gamma, \quad \Gamma > 0, \quad (7.5)$$

где Σ_{im} — часть собственной энергии, обусловленная примесным рассеянием, \mathbf{I} — единичная матрица. Сравнение плотности состояний, полученной при помощи численного моделирования, с плотностью состояний, рассчитанной методом средней T-матрицы, показало, что при концентрациях, близких к критической, данное приближение достаточно успешно работает в окрестности примесного резонанса, по крайней ме-

ре, на феноменологическом уровне соответствия [39]. В рамках этого одноузельного приближения обусловленная примесями часть собственной энергии диагональна по узлам решетки:

$$\Sigma_{\text{im}} \approx \frac{(n_H/n_C)V_L}{1 - [1 - (n_H/n_C)]V_L g_0(E - E_D)} \mathbf{I}. \quad (7.6)$$

Следовательно, принимая во внимание оба предположения, полная собственная энергия также диагональна по узлам:

$$\Sigma \approx \Sigma(E) \mathbf{I}. \quad (7.7)$$

Основываясь на известном выражении для спектральной функции

$$A(E, \mathbf{k}) \approx -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{E - E_D - \Sigma(E) - v_F k}, \quad (7.8)$$

где значение скорости Ферми v_F то же, что и в (2.7), волновой вектор \mathbf{k} , как и выше, отсчитывается от соответствующей точки Дирака и в согласии с имеющимся экспериментом сохранена лишь одна из ветвей, нетрудно записать соответствующее выражение для обратной ширины кривой распределения импульсов на половине ее высоты:

$$L(E) \approx -\frac{v_F}{2 \text{Im} \Sigma(E)}, \quad (7.9)$$

и для обратного значения ее медианы:

$$k^{-1}(E) \approx \frac{v_F}{E - \text{Re} \Sigma(E)}. \quad (7.10)$$

Рассчитаем зависимости обеих этих величин, взятых на уровне Ферми, $L_F \equiv L(E_F)$ и $k_F^{-1} \equiv 1/k(E_F)$, от степени покрытия водородом. Положение уровня Ферми будем вычислять из (7.4), а для стороннего затухания Γ выберем величину 0,03 эВ. Результаты приведены на рис. 32. Сравним рис. 32 с представленным на рис. 3(с) в работе [82] анализом кривых распределения импульса, полученных в результате фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. Поскольку $L(E)$ соответствует длине свободного пробега носителей тока, критерий Иоффе–Регеля [11] нарушается на уровне Ферми, т.е. $k_F L_F \approx 1$, при несколько большем покрытии водородом ($9,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$), чем в эксперименте ($6,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$). Заметим, что экспериментально полученная дисперсия квазичастиц выглядит до определенной степени искаженной даже до осаждения водорода, что может быть вызвано наличием неконтролируемых примесей в системе [82]. В частности, скорость Ферми в зоне проводимости образца, не содержащего водород, заметно увеличена, что очевидно из сравнения с дисперсией в валентной зоне или с идеализированным графеном. По большей части именно это отличие скоростей Ферми и ответственно

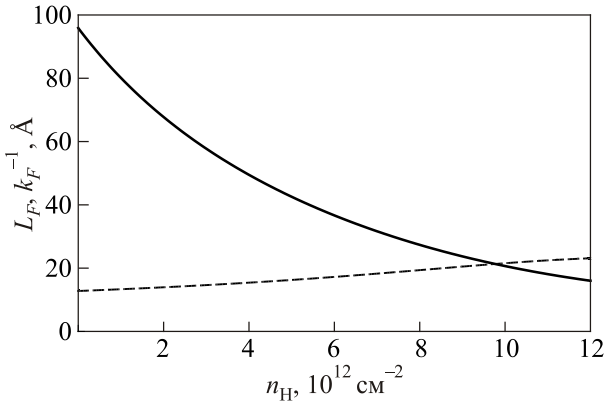


Рис. 32. Длина свободного пробега L_F (сплошная линия) и обратный волновой вектор k_F^{-1} (штриховая линия) на уровне Ферми в зависимости от покрытия водородом.

за расхождение между предложенной теорией и экспериментальными данными.

Концентрационная эволюция кривой распределения энергии при волновом векторе k_F может быть получена в модели Лифшица с помощью уравнений (7.4), (7.5), (7.6) и (7.8). Соответствующая величина, $A(E, k_F)$, представлена на рис. 33 в зависимости от энергии связи $E - E_F$ и покрытия водородом n_H . На рисунке отчетливо видно, что энергетическая ширина квазичастичного пика при k_F постепенно увеличивается с ростом покрытия водородом. Вблизи критической концентрации примеси для перехода металл–диэлектрик ширина кривой распределения энергии практически равна интервалу между уровнем Ферми и точкой Дирака, что указывает на присутствие транспортной щели в спектре. Такое сильное уширение, собственно, и означает, что происходит полное нарушение квазичастичной картины с приближением к критической концентрации. Характерный вид кривой, содержащей два конкурирующих по мощности пика, неплохо согласуется с наблюдавшимся экспериментально (см. рис. 2(с)

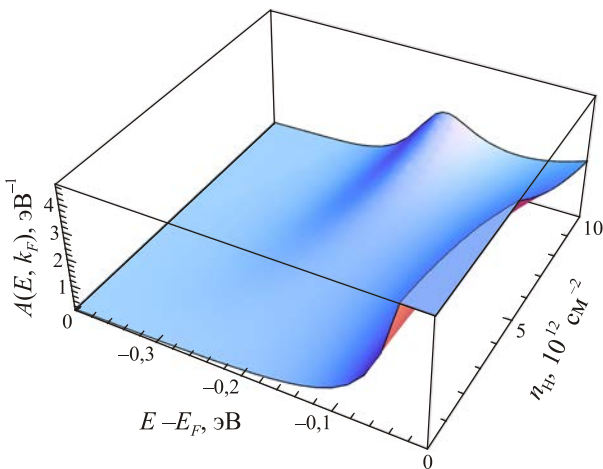


Рис. 33. Эволюция кривой распределения энергии при k_F с увеличением покрытия водородом.

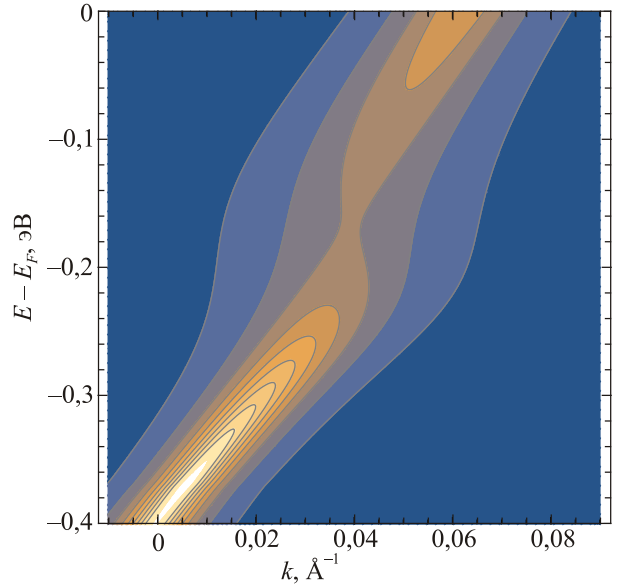


Рис. 34. Контурный график спектральной функции при $n_H = 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

в работе [82]). При этом более глубокий пик нарастает по интенсивности с увеличением покрытия водородом и связан с наличием примесного резонанса.

Дополнительно, с целью воспроизведения рис. 1(d) из работы [82], приведем контурные графики спектральной функции (7.8) при покрытиях водородом, близких к критическому для перехода металл–диэлектрик. На рис. 34 показан этап, на котором уровень Ферми готов войти в формирующуюся около примесного резонанса транспортную щель, тогда как на рис. 35 уровень Ферми уже находится внутри открывшейся транспортной щели. При взгляде на рис. 35 можно прийти к выводу, что закон дисперсии «задирается»

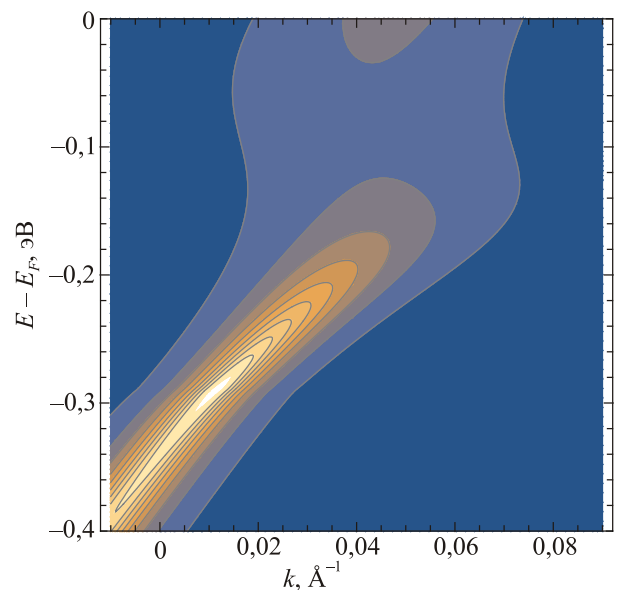


Рис. 35. Контурный график спектральной функции при $n_H = 10 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

вверх с приближением к уровню Ферми, что, собственно, и было отмечено в эксперименте. Такое поведение дисперсии вообще характерно для неупорядоченных систем при аномальной перестройке спектра и поэтому подтверждает ее тип, предсказанный для графена с примесями Лифшица. Следует подчеркнуть, что точечные дефекты отнюдь не приводят к однородному размытию спектральной функции. Вопреки устоявшемуся мнению, вызванное примесями уширение наиболее ярко выражено в окрестности энергии примесного резонанса E_r .

При описании перехода металл–диэлектрик выше предполагалось, что он происходит тогда, когда уровень Ферми попадает в область концентрационного уширения однопримесного резонанса. Вполне возможно, что в реальном эксперименте локализация состояний на уровне Ферми вызвана рассеянием носителей тока на двухпримесных резонансах, энергии которых превышают энергию однопримесного резонанса. В результате критическая концентрация перехода Андерсона будет иметь несколько меньшее значение.

Таким образом, можно считать установленным, что точечные дефекты привносят в систему новый параметр с размерностью длины. Наличие этого параметра вызвано появлением однопримесного резонанса и проявляется в качестве эффективного радиуса однопримесного состояния. Когда среднее расстояние между примесями уменьшается до этого эффективного радиуса, квазичастичная картина спектра подвергается кардинальной перестройке. Перестройка спектра проявляется себя путем появления транспортной щели в окрестности энергии примесного резонанса. Эта транспортная щель постепенно расширяется с увеличением концентрации примеси. С ростом концентрации примеси постепенно снижается уровень Ферми, вследствие допирующего действия примесей, и одновременно повышается ограничивающий транспортную щель порог подвижности. В результате переходу Андерсона в данном случае способствует акцепторное действие атомов водорода. Когда уровень Ферми пересекает порог подвижности и попадает внутрь транспортной щели, где состояния локализованы, в неупорядоченной системе происходит переход металл–диэлектрик.

Описанный выше сценарий может рассматриваться в качестве объяснения наблюдавшегося экспериментально перехода металл–диэлектрик в графене с осажденным на него водородом. Даже использование простейшей модели Лифшица для примесных центров позволило достигнуть полуколичественного описания экспериментальных данных. Следовательно, перестройка спектра выступает в качестве основной причины перехода металл–диэлектрик и, в качестве известного явления в полупроводниках, дает основание для понимания физики этого процесса.

8. Заключение

Заканчивая изложение нашего видения нынешнего состояния физики дираковских материалов с примесями, нельзя не признать, что немалое число имеющихся результатов осталось вне поля зрения, не столько потому, что вместить их в одну, даже относительно большую, статью практически нереально, сколько потому, что мы поставили целью представить единый, последовательный теоретический подход к описанию таких материалов. В качестве завершения темы сделаем некоторое краткое резюме с акцентом на достойные упоминания в данном контексте экспериментальные данные.

С того момента, как было доказано существование дираковских квазичастиц в графене, долгое время одним из наиболее интригующих продолжал оставаться вопрос о том, возможна ли их локализация, обусловленная какой-либо неоднородностью, которую можно было бы себе представить в сотовой решетке [86–91]. Результаты первоначальных экспериментов на образцах графена, задействованных в качестве проводящего канала обычного полевого транзистора, были безапелляционны и до некоторой степени неожиданны: проводимость графена при варьировании напряжения на затворе никогда не опускалась ниже определенного минимального значения [20]. Другими словами, ни о какой локализации носителей тока не могло быть и речи. Этот факт, с которым соглашались многие из тех, кто изучал графен, несомненно, существенно ухудшил перспективы использования приборов на его основе в качестве электронных ключей нового поколения. Тем не менее (или, возможно, вследствие этого) существование минимальной проводимости породило сенсацию, а физические основы ее существования активно обсуждались и обосновывались.

Дискуссия была сосредоточена главным образом вокруг качественных особенностей линейного спектра носителей тока в графене. На уникальности электронной подсистемы в графене делался упор настолько настойчиво, что в результате вся известная физика полупроводников, в первую очередь легированных, объявлялась абсолютно неприменимой к этому новому материалу и подлежащей коренной переработке. Вдобавок высказывалось даже такое сильное предположение, что безмассовые (соответственно их дираковской дисперсии) носители тока в графене не могут быть в принципе локализованы ни при какой степени неупорядоченности, вызванной неидеальностью кристаллической решетки или примесными центрами.

Предполагаемая невозможность локализовать дираковские квазичастицы была напрямую увязана с явлением минимальной проводимости следующим образом: поскольку произведение модуля волнового вектора и средней длины свободного пробега, согласно критерию Иоффе–Регеля, ограничено снизу для протяженных со-

стояний, обычное выражение Друде для проводимости сразу же дает ее минимальное значение — порядка e^2/h на каждый канал проводимости. На основании этого аргумента, а также накопленных экспериментальных данных, сформировалось мнение, что значение минимальной проводимости имеет для графена универсальный характер и выражается только через фундаментальные постоянные.

Позднее, однако, более тщательные исследования сделали очевидным, что измеряемое значение минимальной проводимости зависит от качества образца и существенно изменяется с увеличением концентрации примеси [69,92–95]. Тем не менее даже это серьезное обстоятельство, по существу, еще не свидетельствовало в пользу локализации носителей тока. Как видно из изложенной нами теории, чтобы внести ясность в эту, интересующую нас проблему, следовало четко различать два основных режима: делаются ли измерения до перестройки спектра, когда концентрация примеси меньше критической, а электронный спектр графена ведет себя по отношению к дефектам достаточно устойчиво, либо после перестройки, когда критическая концентрация превышена. В связи с этим напомним, что для того, чтобы перестройка электронного спектра была возможной, в нем должны присутствовать резонансные примесные состояния. Как оказалось, в спектрах экспериментальных образцов графена, помещаемых на подложку, такие резонансы практически всегда присутствуют [96].

В разд. 2.4 приведены аргументы в пользу того, что в первом из режимов происходит концентрационное размытие точки Дирака в примесном графене: при наличии неупорядоченности в окрестности этой точки присутствует экспоненциально узкая по сравнению с шириной зоны область, заполненная локализованными состояниями [37].

Вернемся к уже упоминавшейся ранее работе [80]. Образцы графена, используемые в описанном в ней эксперименте, приготавливались с особым вниманием, чтобы минимизировать количество присутствующих дефектов. Добавочный электрически изолированный слой графена использовался для устранения пространственных флуктуаций уровня Ферми в изучаемом образце. Варьируя положение фермиевского уровня, авторам, несмотря на ультравысокое качество экспериментального образца, удалось отчетливо наблюдать переход металл–диэлектрик. При этом переход Андерсона наблюдался во время пересечения уровнем Ферми точки Дирака при температурах 10–20 К. Этот результат был по существу повторен в работе [97] при другой конфигурации дополнительного затвора, причем проводимость вблизи точки Дирака уменьшалась на два порядка. На наш взгляд, имеются веские основания предполагать, что в обеих упомянутых работах фактически было установлено присутствие области концентрационного раз-

мытия точки Дирака. В пользу такой интерпретации, как минимум, говорят оценки концентрации примеси, приведенные в [80].

Во втором режиме развитая выше теория предсказывает наличие широкой транспортной щели в спектре [37]. В частности, в разд. 7 было показано, как концепция перестройки спектра может быть использована для описания перехода металл–диэлектрик, наблюдавшегося при осаждении атомов Н на графен. Указанный пример экспериментально подтвержденного андерсоновского перехода, происходящего в графене по мере намеренного увеличения в нем числа дефектов, отнюдь не является единичным. Перечислим некоторые из них. Так, в работе [98] отмечалось, что сопротивление образцов расходилось при понижении температуры. Для создания дефектов авторы подвергали образцы облучению высокоэнергетическими ионами He и Ne. Переход металл–диэлектрик наблюдался и при осаждении на графен атомов F [99]. При концентрации полученных при помощи ионной бомбардировки вакансий, составлявшей примерно 0,7%, в работе [100] был констатирован переход металл–диэлектрик в условиях комнатной температуры. Более того, на основе неупорядоченных образцов авторами был сконструирован электронный ключевой прибор с отношением уровней тока во включенном и выключенном состояниях, превышающим два порядка. В работе [101] скрупулезно изучался переход металл–диэлектрик, разыгрывающийся при осаждении на графен атомов P, O и F. В итоге авторы пришли к выводу, что графен — наиболее релевантная модельная система для исследования перехода металл–диэлектрик в двух измерениях.

Сделаем, наконец, еще одно замечание, обратив внимание на сравнительно недавно вышедшую работу [102]. В ней для формирования дефектов образцы графена подвергались дозированному облучению ионами C^+ . Согласно утверждению авторов, ими был впервые отслежен переход от металлического поведения к слабой локализации и затем к проводимости прыжкового типа, т.е. фактически сильной локализации носителей тока в графене при постепенном увеличении степени неупорядоченности образца.

Подытоживая, отметим, что качественно различные режимы проводимости наблюдались в приведенных экспериментальных работах в диапазоне низких температур и при сопутствующем (и необходимом) контроле числа имеющихся в образцах дефектов. Фактически это буквально соответствует физическим условиям, предполагаемым при изучении примесной проблемы в представленном нами подходе, который, в чем мы уверены, без каких-либо принципиальных изменений может, по существу, использоваться и для исследований других дираковских, включая трехмерные, кристаллических систем, содержащих дефекты.

После упомянутых утверждений, сделанных экспериментаторами, вопрос о возможности локализации носителей тока в графене можно, на наш взгляд, считать полностью снятым. Уместно лишь упомянуть ряд теоретических работ, в которых в той или иной мере поддерживался вывод о возможности локализации дираковских квазичастиц для беспорядка общего вида [103,104], а также и для конкретных примесных моделей — в частности, для точечных примесей замещения (модель Лифшица) [105] и для модели Андерсона [106–108]. На основании вышеизложенного осмелимся выразить надежду, что разработанная концепция перестройки электронного спектра сможет в обозримом будущем занять подобающее ей место в теории дираковских материалов, способствуя как пониманию их свойств, так и, соответственно, описанию происходящих в них физических процессов.

Мы хотели бы также поблагодарить А.А. Варламова, В.П. Гусынина, В.А. Кочелапа, Л.А. Пастура, Ю.Г. Погорелова, Е.С. Сыркина, С.Б. Феодосьева, С.Г. Шарাপова — наших коллег и соавторов — за многочисленные дискуссии, во многом прояснявшие понимание нами вопросов, поднятых и освещенных в обзоре, который написан при поддержке грантов № 0117U000236 и № 0117U000240 Отделения физики и астрономии Национальной академии наук Украины.

1. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
2. A.K. Geim, *Science* **324**, 1530 (2009).
3. P.R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
4. G.W. Semenoff, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2449 (1984).
5. V.P. Gusynin and S.G. Sharapov, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146801 (2005).
6. V.P. Gusynin and S.G. Sharapov, *Phys. Rev. B* **73**, 245411 (2006).
7. И.М. Лифшиц, *УФН* **83**, 617 (1964).
8. М.А. Иванов, *ФТТ* **12**, 1895 (1970).
9. F. Ducastelle, *J. Phys. C* **7**, 1975 (1974).
10. F. Ducastelle and F. Gautier, *J. Phys. F* **6**, 2039 (1976).
11. A.F. Ioffe and A.R. Regel, *Prog. Semicond.* **4**, 237 (1960).
12. Y.V. Skrypnyk, *Phys. Rev. B* **70**, 212201 (2004).
13. Y. Skrypnyk, *J. Non-Crys. Solids* **352**, 4325 (2006).
14. F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, E.H. Hill, P. Blake, and K.S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 652 (2007).
15. N.M.R. Peres, F. Guinea, and A.H. Castro Neto, *Phys. Rev. B* **73**, 125411 (2006).
16. Ben Yu-Kuang Hu, E.H. Hwang, and S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* **78**, 165411 (2008).
17. S. Wu, L. Jing, Q. Li, Q.W. Shi, J. Chen, X. Wang, and J. Yang, *Phys. Rev. B* **77**, 195411 (2008).
18. S.Y. Zhou, G.-H. Gweon, J. Graf, A.V. Fedorov, C.D. Spataru, R.D. Diehl, Y. Kopelevich, D.-H. Lee, Steven G. Louie, and A. Lanzara, *Nature Phys.* **2**, 595 (2006).
19. A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Nature Phys.* **3**, 36 (2007).
20. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, and A.A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
21. Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, and P. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005).
22. S.G. Sharapov, V.P. Gusynin, and H. Beck, *Phys. Rev. B* **69**, 075104 (2004).
23. V.P. Gusynin and S.G. Sharapov, *Phys. Rev. B* **71**, 125124 (2005).
24. T. Ando, *J. Phys. Soc. Japan* **74**, 777 (2005).
25. F. Ducastelle, *Phys. Rev. B* **88**, 075413 (2013).
26. Ю.В. Скрипник, В.М. Локтев, *ФНТ* **42**, 863 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 679 (2016)].
27. T. Stauber, N.M.R. Peres, and F. Guinea, *Phys. Rev. B* **76**, 205423 (2007).
28. А. Феер, И.А. Господарев, В.И. Гришаев, К.В. Кравченко, Е.В. Манжелий, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **35**, 862 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 679 (2009)].
29. A. Feher, E. Syrkin, S. Feodosyev, I. Gospodarev, and K. Kravchenko, *Quasi-Particle Spectra on Substrate and Embedded Graphene Monolayers*, Physics and Applications of Graphene — Theory, InTech (2011).
30. V.V. Eremenko, V.A. Sirenko, I.A. Gospodarev, E.S. Syrkin, S.B. Feodosyev, I.S. Bondar, and K.A. Minakova, *J. Science: Advanced Materials and Devices* **1**, 167 (2016).
31. V.V. Eremenko, V.A. Sirenko, I.A. Gospodarev, E.S. Syrkin, S.B. Feodosyev, I.S. Bondar, K.A. Minakova, and A. Feher, *J. Phys.: Conf. Series* **969**, 012021 (2018).
32. C. Bena and S.A. Kivelson, *Phys. Rev. B* **72**, 125432 (2005).
33. М.А. Иванов, Ю.В. Скрипник, *ФТТ* **36**, 94 (1994).
34. V.M. Pereira, F. Guinea, J.M.B. Lopes dos Santos, N.M.R. Peres, and A.H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 036801 (2006).
35. Y.V. Skrypnyk and V.M. Loktev, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 195301 (2013).
36. М.А. Иванов, Ю.Г. Погорелов, *ЖЭТФ* **76**, 1010 (1979).
37. Yu.V. Skrypnyk, V.M. Loktev, *Phys. Rev. B* **73**, 241402(R) (2006).
38. Y.V. Skrypnyk, V.M. Loktev, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 1002 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 762 (2007)].
39. S.S. Pershoguba, Yu. V. Skrypnyk, and V.M. Loktev, *Phys. Rev. B* **80**, 214201 (2009).
40. Yu.V. Skrypnyk and B.I. Min, *Progr. Theor. Phys.* **108**, 1021 (2002).
41. A.V. Balatsky, I. Vekhter, and Jian-Xin Zhu, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 373 (2006).
42. N. Nakai, P. Miranovic, M. Ichioka, H.F. Hess, K. Uchiyama, H. Nishimori, S. Kaneko, N. Nishida, and K. Machida, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 147001 (2006).
43. A.C. Fang, L. Capriotti, D.J. Scalapino, S.A. Kivelson, N. Kaneko, M. Greven, and A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 017007 (2006).
44. Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, and H. Fukuyama, *Phys. Rev. B* **73**, 085421 (2006).
45. L. Capriotti, D.J. Scalapino, and R.D. Sedgewick, *Phys. Rev. B* **68**, 014508 (2003).

46. Lingyin Zhu, W.A. Atkinson, and P.J. Hirschfeld, *Phys. Rev. B* **69**, 060503(R) (2004).
47. O. Kodra and W.A. Atkinson, *Phys. Rev. B* **73**, 045404 (2006).
48. Y.V. Skrypnik and V.M. Loktev, *Phys. Rev. B* **75**, 245401 (2007).
49. T.O. Wehling, A.V. Balatsky, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein, K. Scharnberg, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. B* **75**, 125425 (2007).
50. R.J. Elliott, J.A. Krumhinsl, and P.L. Leath, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 465 (1974).
51. N.F. Schwabe and R.J. Elliott, *Phys. Rev. B* **53**, 5301 (1996).
52. L. Zhu, W.A. Atkinson, and P.J. Hirschfeld, *Phys. Rev. B* **67**, 094508 (2003).
53. W.A. Atkinson, P.J. Hirschfeld, and Lingyin Zhu, *Phys. Rev. B* **68**, 054501 (2003).
54. P. Dean, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 127 (1972).
55. A.R. Akhmerov and C.W.J. Beenakker, *Phys. Rev. B* **77**, 085423 (2008).
56. V.M. Pereira, J.M.B. Lopes dos Santos, and A.H. Castro Neto, *Phys. Rev. B* **77**, 115109 (2008).
57. Ch. Lin, Y. Feng, Y. Xiao, M. Durr, X. Huang, X. Xu, R. Zhao, E. Wang, X.-Zh. Li, and Z. Hu, *Nano Lett.* **15** (2), 903 (2015).
58. S.Y. Zhou, G.-H. Gweon, C.D. Spataru, J. Graf, D.-H. Lee, Steven G. Louie, and A. Lanzara, *Phys. Rev. B* **71**, 161403(R) (2005).
59. J.L. McChesney, A. Bostwick, T. Ohta, K.V. Emtsev, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *arXiv 0705.3264* (2007).
60. Wang-Kong Tse and S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 236802 (2007).
61. M. Calandra and F. Mauri, *Phys. Rev. B* **76**, 161406(R) (2007).
62. Yu. V. Skrypnik and V.M. Loktev, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 1040 (2008) [*Low. Temp. Phys.* **34**, 818 (2008)].
63. Ю.В. Скрипник, В.М. Локтев, *Письма в ЖЭТФ* **94**, 605 (2011).
64. Y.-W. Tan, Y. Zhang, K. Bolotin, Y. Zhao, S. Adam, E.H. Hwang, S. Das Sarma, H.L. Stormer, and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 246803 (2007).
65. K. Nomura and A.H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 076602 (2007).
66. E.H. Hwang, S. Adam, and S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 186806 (2007).
67. V.M. Galitski, S. Adam, and S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* **76**, 24540 (2007).
68. S. Adam, E.H. Hwang, E. Rossi, and S. Das Sarma, *Solid State Commun.* **149**, 1072 (2009).
69. J.-H. Chen, C. Jang, S. Adam, M.S. Fuhrer, E.D. Williams, and M. Ishigami, *Nature Phys.* **4**, 377 (2008).
70. J.-H. Chen, C. Jang, M. Ishigami, S. Xiao, W.G. Cullen, E.D. Williams, and M.S. Fuhrer, *Solid State Commun.* **149**, 1080 (2009).
71. L.A. Ponomarenko, R. Yang, T.M. Mohiuddin, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, S.V. Morozov, A.A. Zhukov, F. Schedin, E.W. Hill, and A.K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 206603 (2009).
72. D.S. Novikov, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 102102 (2007).
73. K. Pi, K.M. McCreary, W. Bao, Wei Han, Y.F. Chiang, Yan Li, S.-W. Tsai, C.N. Lau, and R.K. Kawakami, *Phys. Rev. B* **80**, 075406 (2009).
74. C. Jang, S. Adam, J.-H. Chen, E.D. Williams, S. Das Sarma, and M.S. Fuhrer, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 146805 (2008).
75. Y.V. Skrypnik and V.M. Loktev, *Phys. Rev. B* **82**, 085436 (2010).
76. E.V. Gorbar, V.P. Gusynin, V.A. Miransky, and I.A. Shovkovy, *Phys. Rev. B* **66**, 045108 (2002).
77. H. Kumazaki and D.S. Hirashima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 053707 (2006).
78. V.P. Gusynin, S.G. Sharapov, and J.P. Carbotte, *Int. J. Mod. Phys. B* **21**, 4611 (2007).
79. S. Adam, E.H. Hwang, V.M. Galitski, and S. Das Sarma, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104**, 18392 (2007).
80. L.A. Ponomarenko, A.K. Geim, A.A. Zhukov, R. Jalil, S.V. Morozov, K.S. Novoselov, I.V. Grigorieva, E.H. Hill, V.V. Cheianov, V.I. Fal'ko, K. Watanabe, T. Taniguchi, and R.V. Gorbachev, *Nature Phys.* **7**, 958 (2011).
81. T. Stauber, N.M.R. Peres, and A.H. Castro Neto, *Phys. Rev. B* **78**, 085418 (2008).
82. A. Bostwick, J.L. McChesney, K.V. Emtsev, T. Seyller, K. Horn, S.D. Kevan, and E. Rotenberg, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 056404 (2009).
83. И.М. Лифшиц, С.А. Гредескул, Л.А. Пастур, *Введение в теорию неупорядоченных систем*, Наука, Москва (1982).
84. M.A. Ivanov, V.M. Loktev, and Yu. G. Pogorelov, *Phys. Rep.* **153**, 209 (1987).
85. Y.V. Skrypnik and V.M. Loktev, *Phys. Rev. B* **83**, 085421 (2011).
86. A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, and A.K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
87. J.H. Bardarson, J. Tworzydło, P.W. Brouwer, and C.W.J. Beenakker, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 106801 (2007).
88. K. Kechedzhi, E. McCann, V.I. Fal'ko, H. Suzuura, T. Ando, and B.L. Altshuler, *Eur. Phys. J. Special Topics* **148**, 39 (2007).
89. F.V. Tikhonenko, A.A. Kozikov, A.K. Savchenko, and R.V. Gorbachev, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 226801 (2009).
90. J. Bang and K.J. Chang, *Phys. Rev. B* **81**, 193412 (2010).
91. J.H. Bardarson, M.V. Medvedyeva, J. Tworzydło, A.R. Akhmerov, and C.W.J. Beenakker, *Phys. Rev. B* **81**, 121414 (2010).
92. E.R. Mucciolo and C.H. Lewenkopf, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 273201 (2010).
93. N.M.R. Peres, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2673 (2010).
94. S. Das Sarma, S. Adam, E.H. Hwang, and E. Rossi, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 407 (2011).
95. V. Ugarte, V. Aji, and C.M. Varma, *Phys. Rev. B* **84**, 165429 (2011).
96. Z.H. Ni, L.A. Ponomarenko, R.R. Nair, R. Yang, S. Anissimova, I.V. Grigorieva, F. Schedin, Z.X. Shen, E.H. Hill, K.S. Novoselov, and A.K. Geim, *Nano Lett.* **10**, 3868 (2010).
97. F. Amet, J.R. Williams, K. Watanabe, T. Taniguchi, and D. Goldhaber-Gordon, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 216601 (2013).

98. J.-H. Chen, W.G. Cullen, C. Jang, M.S. Fuhrer, and E.D. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 236805 (2009).
99. F. Withers, M. Dubois, and A.K. Savchenko, *Phys. Rev. B* **82**, 073403 (2010).
100. S. Nakaharai, T. Iijima, S. Ogawa, S. Suzuki, S.-L. Li, K. Tsukagoshi, S. Sato, and N. Yokoyama, *ACS Nano* **7**, 5694 (2013).
101. M.S. Osofsky, S.C. Hernandez, A. Nath, V.D. Wheeler, S.G. Walton, C.M. Krowne, and D.K. Gaskill, *Sci. Rep.* **6**, 19939 (2016).
102. E. Zion, A. Haran, A.V. Butenko, L. Wolfson, Y. Kaganovskii, T. Havdala, A. Sharoni, D. Naveh, V. Richter, M. Kaveh, E. Kogan, and I. Shlimak, *Graphene* **4**, 45 (2015).
103. I.L. Aleiner and K.B. Efetov, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 236801 (2006).
104. P.M. Ostrovsky, I.V. Gornyi, and A.D. Mirlin, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 256801 (2007).
105. G.G. Naumis, *Phys. Rev. B* **76**, 153403 (2007).
106. M. Amini, S.A. Jafari, and F. Shahbazi, *Europhysics Lett.* **87**, 37002 (2009).
107. A. Lherbier, B. Biel, Y.-M. Niquet, and S. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 036803 (2008).
108. Y. Song, H. Song, and S. Feng, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 205501 (2011).

Електронні властивості графена
з точковими дефектами
(Огляд)

Ю.В. Скрипник, В.М. Локтєв

Зроблена спроба послідовного розгляду електронного спектру графена, що містить точкові дефекти (атоми заміщення, адсорбовані атоми, вакансії), які можуть бути послідовно описані в рамках моделі Ліфшиця. Через це для випадку двовимірних релятивістських електронів вибирається відомий для даної моделі гамільтоніан і наводяться критерії появи поблизу точки Дірака домішкового резонансу. Далі викладається теорія концентраційної трансформації електронної структури графена, з чого випливає, що при досягненні строго визначеного значення концентрації домішки поблизу енергії домішкового резонансу відкривається транспортна щілина. Одночасно аналізується питання щодо можливості (або неможливості) локалізації у такій просторово неоднорідній системі дираківських квазічастинок. На цій основі вдається дати пояснення і провести опис явища, яке нещодавно спостерігалось у домішковому графені, — переходу метал-діелектрик, що виявляється прямим наслідком попадання енергії Фермі системи до області транспортної щілини. Вводиться і обґрунтовується концепція перебудови локального спектру графена, яка також може відбуватися у відповідності до зростання у ньому концентрації домішки. Формулюються фізичні причини, за якими положення мінімуму низькотемпературної провідності графена як функції енергії Фермі електронів відповідає саме енергії домішкового резонансу, а не точці Дірака, як це стверд-

жувалося у ряді теоретичних та експериментальних досліджень. При цьому експериментальне значення, як виявляється, не є універсальною величиною і залежить від концентрації дефектів. Аналітичний розгляд домішкових ефектів супроводжується чисельним моделюванням системи, що розглядається, в результаті чого встановлена повна відповідність між цими двома підходами. Зокрема, знаходять підтвердження загальна картина перебудови спектру, локалізація електронних станів, а також ефекти, що мають локальну природу.

Ключові слова: домішка, резонансний стан, перебудова спектру, перехід Андерсона, поріг рухливості, локалізація, графен.

Electronic properties of graphene with point defects
(Review Article)

Y.V. Skrypnyk and V.M. Loktev

An attempt has been made to study consecutively the electronic spectrum of graphene, containing defects (such as adsorbed atoms, substitutional atoms, vacancies), which can be adequately described by the Lifshitz model. For this purpose, the known Hamiltonian of the given model is chosen in the case of two-dimensional relativistic electrons, and criteria for the appearance of an impurity resonance near the Dirac point are provided. Then, the theory of the concentration band structure transformation in graphene is presented, from which it follows that when a specific value of the impurity concentration is reached, a transport gap develops in the vicinity of the impurity resonance energy. In passing, the question on the possibility (or impossibility) to localize Dirac quasiparticles in such a spatially disordered system is analyzed. On this ground, it becomes possible to explain and describe the recently observed phenomenon in the impure graphene — the metal-insulator transition, which turns out to be a direct consequence of the Fermi level's entering inside the transport gap domain. The concept of local spectrum rearrangement, which can also unfold with increasing the concentration of defects, is introduced and justified for graphene. We formulate the physical reasons why the minimum position in the low-temperature conductivity dependence on the Fermi energy of electrons in graphene does correspond to the impurity resonance energy, but not to the Dirac point, as it was claimed in a number of theoretical and experimental studies. At that, the mentioned minimum value, as it became apparent, is not a universal value, but depends on the concentration of defects. Analytical approach to impurity effects is accompanied by numerical modeling of the system under consideration, by which means a complete correspondence between these two approaches is established. In particular, the general scenario of the spectrum rearrangement, the localization of electronic states, as well as effects that are of a local nature, are confirmed.

Keywords: impurity, resonance state, spectrum rearrangement, Anderson transition, mobility edge, localization, graphene.