ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ ГРАФЕНОВЫХ СЛОЕВ

Л. А. Фальковский*

Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау Российской академии наук 119334, Москва, Россия

Институт физики высоких давлений Российской академии наук 142190, Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 13 сентября 2007 г.

Вычислен коэффициент отражения в инфракрасной области от графенового монослоя, а также от системы слоев. Используется квантовое выражение для проводимости, зависящей от частоты, температуры и концентрации носителей в бесстолкновительном режиме. Выше порога электронного межзонного поглощения отражение с ростом частоты уменьшается. При понижении температуры в узкой области вблизи порога в системе слоев возможно возбуждение плазмонов, что приводит к появлению глубокого минимума на зависимости коэффициента отражения от частоты.

PACS: 81.05.Uw, 78.67.Pt, 78.67.-n, 78.66.-w

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в физике конденсированного состояния возникла новая область исследования [1-3] и даже появилось новое название — графен — для моноатомного слоя графита с шестиугольной пространственной решеткой. Причина такого широкого интереса, по существу, связана с тем, что многие мезоскопические структуры, такие как нуль-мерные фуллерены, одномерные нанотрубки, да и сам трехмерный графит, можно получить тем или иным способом из графеновых слоев [4]. Таким образом, имеется возможность на одном веществе изучать эффекты размерности [5]. С другой стороны, двумерный графен имеет очень простую электронную зонную структуру в области нескольких электронвольт вблизи энергии Ферми. Как было выяснено еще при анализе спектра графита [6-8], она представляет собой конус в точках К зоны Бриллюэна, $\varepsilon_{1,2}(\mathbf{p}) = \pm vp$, с энергией Ферми $\varepsilon_F = 0$ и измеренным в графене значением $v = 10^8$ см/с. Таким образом, поверхность Ферми стягивается в точку. Такая структура навязывается симметрией,

поскольку малой группой точки K является группа C_{3v} , у которой имеется двумерное представление.

По симметрийным соображениям такой спектр (дираковского типа, но безмассовый и двумерный) оказывается устойчивым относительно кулоновского взаимодействия [9], что для трехмерного случая было показано в работе [10]. В недавней работе [11] высказано утверждение, что при допировании графен меняет характер своего поведения — от маргинальной ферми-жидкости к обычной. На графене наблюдались осцилляции Шубникова-де Гааза, температурную зависимость которых удается объяснить в рамках теории обычной ферми-жидкости. С другой стороны, было показано, что локализационные поправки к проводимости могут иметь разные знаки [12] или сильно подавляться из-за дираковской особенности электронного спектра [13].

Много теоретических работ [14–19] посвящено объяснению минимальной электропроводности графена, которая наблюдалась в эксперименте с эффектом поля. Конечное значение проводимости при самых низких температурах означает, что двумерный графен остается металлом или полуметаллом при таких температурах. Теоретические и экспериментальные исследования [20–23] показывают, что основным

^{*}E-mail: falk@itp.ac.ru

механизмом релаксации носителей заряда является их рассеяние заряженными дефектами в подложке или самом графене, при этом частоту столкновений можно оценить с помощью борновского приближения,

$$\tau^{-1} \approx 2\pi^2 e^4 n_{imp} / \hbar \epsilon_g^2 \varepsilon$$

где $\epsilon_g \approx 3$ — диэлектрическая константа решетки, ε — характерная электронная энергия (порядка энергии Ферми или температуры), n_{imp} — концентрация заряженных дефектов на единицу площади.

В работе [24] мы рассмотрели частотную и пространственную дисперсии квантовой проводимости графена в бесстолкновительном режиме, $\tau^{-1} \ll (\omega, kv);$ в пренебрежении пространственной дисперсией наши результаты совпадают с результатами работы [25]. Оказалось, что проводимость разбивается на два слагаемых — внутризонное (аналог друдевской проводимости) и межзонное, описывающее прямые электронные переходы из нижней зоны в верхнюю. Поскольку щель между зонами отсутствует, эти слагаемые могут конкурировать, а при низких температурах, $T < \omega$, межзонное слагаемое превалирует и имеет универсальный вид, не зависящий от параметров электронного спектра. При частотах, низких по сравнению с температурой, внутризонный вклад является главным и квантовое рассмотрение приводит к тем же результатам, что и квазиклассическое кинетическое уравнение. Динамическая проводимость использовалась для анализа спектра плазмонов в графене [24, 26, 27], распространения поверхностных электромагнитных волн [28], отражательной способности графенового моно- и бислоя [29].

В настоящей работе мы вычислили коэффициент отражения от монослоя графена и от системы слоев, связанных лишь электродинамическим образом, при конечной температуре и высоких частотах, таких, что можно пренебречь процессами электронных столкновений. Рассматривая систему слоев, мы следуем методу работы [30] и находим в такой системе спектр электромагнитных возбуждений — плазмонов. Граничное условие на границе образца, а также на графеновых листах использует динамическую проводимость σ графена как функцию частоты ω , температуры T и химического потенциала µ. Химический потенциал идеального графена равен нулю при любой температуре. Однако концентрацию носителей и их тип (электроны или дырки) можно контролировать с помощью допирования или напряжения на затворе в условиях эффекта поля. В этом

случае химический потенциал определяется заданием концентрации носителей.

2. ДИНАМИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ГРАФЕНА

В пренебрежении процессами электронных столкновений и пространственной дисперсии $(\omega \gg kv, \tau^{-1})$ формула (8) из работы [24] дает частотную и температурную зависимости проводимости графена в виде

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2 \omega}{i\pi\hbar} \left[\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{|\varepsilon|}{\omega^2} \frac{df_0(\varepsilon)}{d\varepsilon} - \int_{0}^{\infty} d\varepsilon \frac{f_0(-\varepsilon) - f_0(\varepsilon)}{(\omega + i\delta)^2 - 4\varepsilon^2} \right], \quad (1)$$

где $f_0 = (e^{(\varepsilon-\mu)/T} + 1)^{-1}$ — функция распределения Ферми, а δ — бесконечно малая величина, определяющая обход полюса. Здесь первый интеграл— «внутризонная» проводимость, т. е. проводимость, возникающая из-за переходов электрона в пределах одной зоны. Этот вклад аналогичен проводимости Друде – Больцмана. Соответствующий интеграл берется:

$$\sigma^{intra} = i \frac{2e^2 T}{\pi \hbar \omega} \ln \left(2 \operatorname{ch} \frac{\mu}{2T} \right).$$
 (2)

Второй интеграл в выражении (1) — «межзонная» проводимость, возникающая благодаря переходам электронов из валентной в зону проводимости и обратно. Разность фермиевских функций в этом интеграле равна

$$G(\varepsilon) = \frac{\operatorname{sh}(\varepsilon/T)}{\operatorname{ch}(\mu/T) + \operatorname{ch}(\varepsilon/T)}$$

Вычитая $G(\omega/2)$ из этого выражения и замечая, что главное значение интеграла с $G(\omega/2)$ обращается в нуль, перепишем межзонную проводимость в виде

$$\sigma^{inter}(\omega) = \frac{e^2}{4\hbar} \left[G\left(\frac{\omega}{2}\right) - \frac{4\omega}{i\pi} \int_{0}^{\infty} d\varepsilon \frac{G(\varepsilon) - G(\omega/2)}{\omega^2 - 4\varepsilon^2} \right], \quad (3)$$

удобном для численных вычислений. В пределе низких и высоких температур первое слагаемое имеет вид

$$G\left(\frac{\omega}{2}\right) = \begin{cases} \theta(\omega - 2\mu), & \mu \gg T, \\ \operatorname{th}(\omega/4T), & \mu \ll T, \end{cases}$$
(4)



Рис.1. Мнимая (a) и вещественная (б) части проводимости в единицах e^2/\hbar для графена с плотностью носителей $n_0 = 10^{11}$ см⁻² при температурах, указанных около кривых. Химический потенциал, вычисленный с помощью формулы (7), равен 428 К при T = 3, 10 К и 425 К при T = 30 К. Внутризонная проводимость (2) показана точками

где $\theta(\omega - 2\mu)$ — тета-функция, выражающая условие, необходимое для межзонных переходов при низких температурах.

Отметим, что вещественное внеинтегральное слагаемое в выражении (3) описывает реальное поглощение, тогда как интеграл представляет собой существенную чисто мнимую добавку к мнимой внутризонной проводимости. С помощью асимптотики (4) находим в случае вырожденной статистики

$$\sigma^{inter}(\omega) = \frac{e^2}{4\hbar} \left[\theta(\omega - 2\mu) - \frac{i}{2\pi} \ln \frac{(\omega + 2\mu)^2}{(\omega - 2\mu)^2 + (2T)^2} \right].$$
 (5)

Из последнего выражения видно (рис. 1), что межзонное слагаемое по сравнению с классической внутризонной проводимостью (2) играет определяющую роль при относительно высоких частотах $\omega > \mu$, особенно в окрестности порога поглощения, $\omega \approx 2\mu$, где логарифмическая расходимость обрезается температурой (или частотой столкновений, если она более существенна).

В случае невырожденной статистики, $\mu \ll T$, интеграл в (3) удобно оценивать, приведя его к виду

$$\frac{1}{16T} \int_{0}^{\infty} \frac{dx}{\operatorname{ch}^{2} ux} \ln \left| \frac{1-x}{1+x} \right|,$$



Рис.2. Мнимая (a) и вещественная (б) части проводимости в единицах e^2/\hbar для графена с плотностью носителей $n_0 = 10^{10}$ см⁻² при температурах, указанных около кривых. Температурам 3, 100 и 300 К соответствуют значения химического потенциала 135, 65 и 22 К

где $u = \omega/4T$. Находим

$$\sigma^{inter}(\omega) = \frac{e^2}{4\hbar} \operatorname{th} \frac{\omega}{4T} - \frac{2ie^2}{\pi\hbar} \times \left\{ \begin{array}{l} \frac{T}{\omega} \left[\ln 2 + 6\zeta(3) \left(\frac{T}{\omega}\right)^2 \right], \quad \omega \gg 4T, \\ \frac{\omega}{16T} \ln \frac{4T}{\omega}, \qquad \qquad \omega \ll 4T, \end{array} \right.$$
(6)

где $\zeta(3) = 1.20$. И в этом случае межзонное поглощение (слагаемое с $th(\omega/4T)$) является определяющим при высоких частотах.

Проводимость, вычисленная с помощью выражений (2), (3) показана на рис. 2. Отчетливо виден переход от высоких температур к низким, когда в вещественной части имеется конечный скачок, а в мнимой — логарифмическая особенность.

У идеально чистого графена, в отсутствие внешнего электрического напряжения при нулевой температуре полностью заполнена валентная энергетическая зона и химический потенциал равен нулю. Однако в условиях эффекта поля с помощью потенциала на «затворе» можно произвольно задавать концентрацию электронов (n_0) или дырок $(-n_0)$. В этом случае химический потенциал определяется условием



Рис. 3. Зависимость химического потенциала от температуры (*a*) и геометрия рассеяния от системы графеновых слоев (*б*)

$$n_0 = \frac{2}{\pi (\hbar v)^2} \int_0^\infty \varepsilon \left[f_0(\varepsilon - \mu) - f_0(\varepsilon + \mu) \right] \, d\varepsilon, \qquad (7)$$

где мы перешли от интегрирования по двумерному импульсу к энергетической переменной ε и взяли интеграл по углу в импульсном пространстве. Из этой формулы следует, что в присутствии носителей ($n_0 \neq 0$) химический потенциал при нуле температур равен $\mu = \hbar v \sqrt{\pi n_0}$, а при высоких температурах стремится к нулю обратно пропорционально температуре. На рис. За приведены графики $\mu(T)$ при различных концентрациях электронов.

3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНОВЫХ СЛОЕВ

Запишем уравнение Максвелла для монохроматических волн в системе с диэлектрической проницаемостью ϵ (ионный вклад) и током **j** носителей заряда:

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = \epsilon \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E} + \frac{4\pi i \omega}{c^2} \mathbf{j}.$$
 (8)

Выберем плоскость распространения электромагнитных волн в качестве плоскости xz и ограничимся случаем *p*-поляризации, когда вектор напряженности **E** лежит в этой плоскости (рис. 36).

3.1. Оптика монослоя

Пусть графеновый монослой, ток в котором имеет только *x*-компоненту

$$j_x = \sigma(\omega)\delta(z)E_x,\tag{9}$$

лежит на подложке (z > 0) с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = \epsilon_s$, его собственная проницаемость $\epsilon = \epsilon_g$, а свет падает из вакуума (z < 0). Для компонент Фурье по *x*-координате, $\mathbf{E} \propto \exp(ik_x x)$, уравнения Максвелла (8) в компонентах (x, z) имеют вид

$$ik_x \frac{dE_z}{dz} - \frac{d^2 E_x}{dz^2} - \epsilon \frac{\omega^2}{c^2} E_x = \frac{4\pi i\omega}{c^2} j_x,$$

$$ik_x \frac{dE_x}{dz} + \left(k_x^2 - \epsilon \frac{\omega^2}{c^2}\right) E_z = 0.$$
(10)

Одно граничное условие к этим уравнениям при z = 0 дается требованием непрерывности тангенциальной компоненты поля E_x . Второе условие удобно находить с помощью выражения для скачка *z*-компоненты индукции ϵE_z :

$$\epsilon_s E_z|_{z=+0} - E_z|_{z=-0} = 4\pi \int_{-0}^{+0} \rho(k_x, z) \, dz, \qquad (11)$$

где для плотности заряда удобно воспользоваться уравнением непрерывности

$$\rho(\omega, k_x, z) = j_x(\omega, k_x, z)k_x/\omega$$

Подставляя в уравнение (11) выражение для E_z , полученное из второго уравнения (10), находим второе граничное условие:

$$\frac{\epsilon_s}{k_s^2} \left. \frac{dE_x}{dz} \right|_{z=+0} - \left. \frac{1}{(k_z^i)^2} \left. \frac{dE_x}{dz} \right|_{z=-0} = \frac{4\pi\sigma(\omega)}{i\omega} E_x|_{z=0},$$
(12)

где

$$k_s = \sqrt{\epsilon_s \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_x^2}, \quad k_z^i = \sqrt{\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_x^2}.$$

С помощью граничных условий получим амплитуду отраженной волны:

$$r = \frac{1-C}{1+C},\tag{13}$$

где $C = k_z^i [4\pi\sigma(\omega)/\omega + \epsilon_s/k_s].$

Коэффициент отражения $|r|^2$ для графена, вычисленный с помощью выражений (1)–(3) и (13), показан на рис. 4 и 5 в зависимости от частоты, температуры и плотности носителей. Обратим внимание на то, что отражение не является малым только в области низких частот, где носители играют



Рис. 4. Частотная зависимость коэффициента отражения графена с концентрацией носителей $n_0 = 10^8$ см⁻² (*a*) и $n_0 = 10^{10}$ см⁻² (*б*) при температурах, указанных около кривых; нормальное падение



Рис.5. Температурная зависимость коэффициента отражения графена при концентрации носителей $n_0 = 10^9 \text{ см}^{-2}$ (a) и $n_0 = 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (б) и частотах, указанных около кривых; нормальное падение

существенную роль. Объясняется это тем, что их вклад определяется безразмерным параметром порядка $e^2 \max(T, \mu)/\hbar c \omega$, где T, ω и μ записаны в одинаковых единицах. В области частот, где этот параметр оказывается порядка единицы, проводимость дается в основном внутризонным вкладом, не имеющим особенностей. Отметим немонотонную температурную зависимость коэффициента отражения (см. рис. 5), поскольку отражение растет благодаря увеличению числа носителей с температурой, однако химический потенциал при этом убывает.

Подобным же образом можно вычислить оптические коэффициенты графенового бислоя. Мы не будем здесь на этом останавливаться, а рассмотрим трехмерную решетку плоскопараллельных слоев.

4.2. Оптика системы слоев

Пусть последовательность большого числа параллельных моноатомных слоев пересекает ось z в точках $z_n = nd$ с расстоянием d между слоями. Такая система может служить моделью графита, в которой носители заряда, движущиеся в слоях, взаимодействуют между собой посредством самосогласованного электрического поля.

Уравнения Максвелла (8) для *х*-компоненты поля дают

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} + k_s^2 + 2k_s \mathcal{D} \sum_n \delta(z - nd)\right) \times \\ \times E_x(\omega, k_x, z) = 0, \quad (14)$$

где

$$\mathcal{D} = \frac{2i\pi\sigma(\omega)k_s}{\epsilon_g\omega}, \quad k_s = \sqrt{\epsilon_g \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_x^2}$$

При бесконечном числе слоев решения уравнения (14) имеют вид блоховских волн:

$$e_{1,2}(z) = \exp(\pm ik_z nd) \{ \sin k_s (z - nd) - \exp(\mp ik_z d) \times \\ \times \sin k_s [z - (n+1) d] \}, \quad nd < z < (n+1) d, \quad (15)$$

а квазиимпульс k_z находится из дисперсионного уравнения

$$\cos k_z d = \cos k_s d - \mathcal{D} \sin k_s d. \tag{16}$$

Это уравнение определяет спектр плазмонов в системе слоев, причем для вещественных параметров достаточно ограничиться значениями $0 < k_z < \pi/d$ из половины первой зоны Бриллюэна. В общем случае, когда учитывается и межзонное поглощение, выбор корня k_z фиксируется условием Im $k_z > 0$ так, что e_1 в выражении (15) убывает в направлении z.

В длинноволновом приближении, $k_z, k_s \ll 1/d$, дисперсионное уравнение (16) принимает вид

$$\frac{k_z^2}{k_s^2} = 1 + 4\pi i \frac{\sigma(\omega)}{\omega \epsilon_g d}.$$
(17)



Рис. 6. Частотные зависимости коэффициента отражения для графена с носителями при концентрации $n_0 = 10^{10}$ см⁻² (*a*) и для образца, образованного большим числом плоскопараллельных слоев (δ) с концентрацией носителей $n_0 = 10^{11}$ см⁻² (расстояние между слоями 3.35 Å) при температурах, указанных около кривых; падение излучения из вакуума под углом 80°

Вычислим коэффициент отражения для излучения, падающего из вакуума на полубесконечную систему слоев, занимающую полупространство z > 0. Внутри образца поле должно описываться убывающим решением e_1 , а вне — суммой падающей и отраженной волн с фиксированным значением касательной компоненты волнового вектора k_x . С помощью граничного условия, отличающегося от (12) заменой ϵ_s на ϵ_g , а также условия, учитывающего непрерывность касательной компоненты поля, находим амплитуду отраженной волны:

$$r = \frac{i \sin k_s d - Z}{i \sin k_s d + Z},$$

где

$$Z = \epsilon_g \frac{k_z^i}{k_s} \left[\cos(k_s d) - \exp(-ik_z d) \right].$$

 k_z^i — нормальная проекция волнового вектора в падающей волне в вакууме (z < 0), k_z — квазиимпульс, определяемый при заданных ω и k_x дисперсионным уравнением (16).

Рассчитанный коэффициент отражения от системы слоев в зависимости от частоты для разных температур показан на рис. 6 в сравнении с монослоем. Прежде всего видно, что отражение от системы слоев (рис. 6δ), как и следует ожидать,

существенно больше, чем от одиночного слоя при одной и той же частоте. Но главная особенность при низких температурах — резкое падение и острый минимум отражения при частоте $\omega = 2\mu$; химический потенциал при концентрации $n_0 = 10^{11} \text{ см}^{-2}$, согласно рис. 3a, равен 428 К. Резкое пороговое падение является результатом межзонного поглощения. Отличие от монослоя связано с тем, что здесь у быстроменяющейся функции появляется безразмерный множитель $(e^2/\hbar\epsilon_a \mu d) \ln(\mu/k_B T)$ (k_B — постоянная Больцмана), который оказывается порядка единицы. Острый минимум связан с возбуждением плазмонов. Их возбуждение оказывается возможным в окрестности порога, как это видно из уравнения (17), имеющего слабозатухающие решения. С повышением температуры пороговые явления сглаживаются. Отметим, что наблюдение пороговой особенности в коэффициенте поглощения является прямым способом измерения концентрации носителей $n_0 = (\mu/\hbar v)^2/\pi$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-02-00571).

ЛИТЕРАТУРА

- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., Science **306**, 666 (2004); Nature (London) **438**, 197 (2005).
- Y. Zhang, J. P. Small, M. E. S. Amory, and P. Kim, Phys. Rev. Lett. 94, 176803 (2005); Nature (London) 438, 201 (2005).
- K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov et al., Nat. Phys. 2, 177 (2006).
- R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London (1998).
- 5. E. Fradkin, Phys. Rev. B 33, 3263 (1986).
- 6. P. R. Wallace, Phys. Rev. 71, 622 (1947).
- J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, Phys. Rev. 109, 272 (1958).
- 8. J. W. MacClure, Phys. Rev. 104, 666 (1956).
- 9. E. G. Mishchenko, Phys. Rev. Lett. 98, 216801 (2007).
- 10. А. А. Абрикосов, С. Д. Бенеславский, ЖЭТФ 59, 1280 (1970).
- S. Das Sarma, E. H. Hwang, and Wang-Kong Tse, Phys. Rev. B 75, 121406 (2007).

- H. Suzuura and T. Ando, Phys. Rev. Lett. 89, 266603 (2002).
- 13. D. V. Khveshchenko, Phys. Rev. Lett. 97, 036802 (2006).
- 14. P. A. Lee, Phys. Rev. Lett. 71, 1887 (1993).
- A. W. W. Ludwig, M. P. A. Fisher, R. Shankar, and G. Grinstein, Phys. Rev. B 50, 7526 (1994).
- 16. J. Tworzydlo, B. Trauzettel, V. Titov et al., Phys. Rev. Lett. 96, 246802 (2006).
- 17. K. Ziegler, Phys. Rev. B 75, 233407 (2007).
- 18. J. Cserti, Phys. Rev. B 75, 033405 (2007).
- V. V. Cheianov, V. I. Falko, B. L. Altshuler, and I. L. Aleiner, E-print archives, cond-mat/07050886.
- 20. N. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. 75, 074716 (2006).
- K. Nomura and A. H. MacDonald, Phys. Rev. Lett. 98, 076602 (2007).

- 22. N. M. R. Peres, F. Guinea, and A. Y. Castro Neto, Phys. Rev. B 73, 125411 (2006); J. Nilsson, A. Y. Castro Neto, F. Guinea, and N. M. R. Peres, Phys. Rev. Lett. 97, 266801 (2006).
- 23. Y.-W. Tan, Y. Zhang, K. Bolotin et al., E-print archives, cond-mat/0707.1807.
- 24. L. A. Falkovsky and A. A. Varlamov, E-print archives, cond-mat/0606800, Eur. Phys. J. B 56, 281 (2007).
- 25. V. P. Gusynin, S. G. Sharapov, and J. P. Carbotte, Phys. Rev. B 75, 165407 (2007); E-print archives, cond-mat/0607727, Phys. Rev. Lett. 96, 256802 (2006).
- 26. E. H. Hwang and S. Das Sarma, Phys. Rev. B 75, 205418 (2007).
- 27. S. A. Mikhailov and K. Ziger, Phys. Rev. Lett. 99, 016803 (2007).
- 28. G. W. Hanson, E-print archives, cond-mat/0701205.
- 29. D. S. L. Abergel, A. Russell, and V. I. Fal'ko, E-print archives, cond-mat/0705.0091.
- 30. L. A. Falkovsky and E. G. Mishchenko, *X*(\(\mathcal{B}\)T\Phi 102, 661 (2006).