

ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ $1S-2P_x$ МЕЖДУ УРОВНЯМИ МЕЛКОЙ ПРИМЕСИ В МОНОСЛОЙНОМ ГРАФЕНЕ

А.П. ДЖОТЯН*, А.А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: adjotyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 20 апреля 2024 г.)

Вариационным методом исследована энергия связи основного и первого возбужденного уровней водородоподобной примеси в монослойном графене. Показано, что энергия связи примеси перестраивается изменением щели и эффективной постоянной тонкой структуры. Найдено аналитическое выражение для дипольного матричного элемента перехода электрона с основного на первое возбужденное состояние водородоподобной примеси в графене.

1. Введение

Благодаря необычным физическим и электронным свойствам, графен, со дня своего открытия, вызвал появление огромного числа работ, посвященных как практическому применению, так и исследованию его фундаментальных свойств. Графен представляет собой монослой графита, в котором атомы углерода собраны в идеальную гексагональную кристаллическую структуру. Последняя образована двумя эквивалентными подрешетками с атомами типа A в одной, и типа B – в другой, которые по сути являются атомами углерода (символы A и B используются для обозначения их принадлежности определенной подрешетке). Открытие графена установило глубокую аналогию между физикой твердого тела и квантовой электродинамикой (КЭД). Аналогом скорости света в графене является скорость Ферми v_F , которая примерно в 300 раз меньше скорости света [1]. Энергетические масштабы в графене на несколько порядков меньше, чем в КЭД, что делает возможным экспериментальное наблюдение в графене эффектов КЭД, труднодоступных ранее из-за необходимости высоких энергий.

С экспериментальной точки зрения, графеновые системы, состоящие из нескольких слоев атомов углерода, включая монослойный графен, очень перспективны для потенциальных применений в различных технологических областях, например, в нано- и оптоэлектронике. Как известно, использование исходного монослойного графена для создания транзисторов затруднено из-за отсутствия энергетической щели между его зоной проводимости и валентной зоной. Чтобы применить графен в двухпозиционных устройствах, необходимо создать энергетическую щель в его спектре. Один из способов создания щели состоит в помещении монослоя на полярную подложку. При взаимодействии с такой подложкой две подрешетки графена становятся неэквивалентными, что приводит к образованию конечной щели U между зоной проводимости и валентной зоной.

Ширина образовавшейся запрещенной зоны составляет примерно 106 и 260 мэВ соответственно для подложек h-BN [2, 3] и SiC [4].

Помимо многочисленных применений в гибкой электронике, графен интересен для нахождения новых источников терагерцового излучения, широко используемого в различных областях науки и техники. Один из перспективных механизмов генерации терагерцового излучения в дальней инфракрасной области основан на оптических переходах между энергетическими уровнями мелких примесных центров в полупроводниковых наноструктурах [5]. Интересно исследовать аналогичные явления в двумерных графеновых системах, где связанные состояния для электрона возникают при любом значении примесного потенциала.

Кулоновская задача в графене с открытой щелью рассматривалась в [6, 7]. В приближении сильной связи в работе [8] была исследована энергия связи экситонов, создаваемых электромагнитным полем в графене с открытой энергетической щелью.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию структуры, методам получения и электронных свойствам нового класса 2D соединений – дихалькогенидов переходных металлов [9], и различным методам расчета кулоновских связанных состояний в таких квазидвумерных системах. Экситонные эффекты в оптических свойствах дихалькогенидов переходных металлов исследовались в работе [10]. Использование вариационных методов в исследовании межслойных экситонов в дихалькогенидах переходных металлов обсуждается в работе [11], где потенциал взаимодействия электрона и дырки в квазидвумерной системе моделируется как сглаженный кулоновский потенциал, не имеющий сингулярности в начале координат. Следует отметить, что полученные на основе вариационных методов аналитические решения обычно дают большее интуитивное понимание полученных физических результатов, чем численные решения [11].

В предыдущей работе, с помощью вариационного подхода, мы исследовали электронные состояния донора, расположенного вблизи плоской границы раздела полупроводник-изолятор-металл. Было получено хорошее согласие с точным численным расчетом на основе метода конечных элементов (finite element model) [12].

Точечные дефекты в графене возникают преимущественно в виде примесных атомов или вакансий решетки [13]. Примесный атом не обязательно должен быть внедрен в структуру графена, он может быть адсорбирован на его поверхности.

Хорошо известно, что в КЭД, для гипотетического сверхкритического атома с $Z_C = 1/\alpha = 137$ имеет место релятивистское падение электрона на ядро [14, 15] и для такого атома следует учитывать конечный радиус ядра. Аналогичное явление в графене имеет место при значении критического заряда $Z_C = 1/2\alpha$, значительно меньшем, чем в релятивистской механике, из-за большого значения эффективной постоянной тонкой структуры $\alpha = e^2 / \chi \hbar v_F$, где χ – диэлектрическая проницаемость графена: при $v_F = 10^6$ м/с имеем $\alpha \approx 2.5/\chi$. Для монослоя графена с $\chi = 5$, значение критического заряда $Z_C = 1$. В таком случае одновалентные примеси, обычно используемые в графене, такие как K, Na, NH₃, уже находятся в критическом режиме и примесные уровни становятся глубокими.

Для наблюдения мелких примесных уровней требуются большие значения χ . Эффективная диэлектрическая проницаемость монослоя графена на подложке SiO_2 может возрасти от исходного значения $\chi_0 = (1 + \chi_{\text{SiO}_2})/2 \approx 2.5$ до значения $\chi = 6$ при учете поляризационных эффектов [16]. Значения $\chi \geq 8$, требуемые для наблюдения мелких примесных состояний в графене [17], могут быть достигнуты с использованием подложек с большими значениями диэлектрической проницаемости или за счет нанесения тонких слоев глицерина, этанола или воды на поверхность диэлектрического слоя [18]. Такие значения χ позволят наблюдать мелкие водородоподобные состояния в однослойном графене с энергией связанного состояния выше середины щели.

В данной работе вариационным методом исследуются энергетические уровни изолированной водородоподобной мелкой примеси в однослойном графене с открытой энергетической щелью в зависимости от эффективной постоянной тонкой структуры и величины щели.

2. Вариационный подход для вычисления примесных состояний

Гамильтониан для однослойного графена, при наличии асимметрии между двумя подрешетками, приводящей к возникновению щели U , имеет вид:

$$H_0 = \begin{pmatrix} -U/2 & v_F(p_x - ip_y) \\ v_F(p_x + ip_y) & U/2 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где скорость Ферми определяется как $v_F = \sqrt{3}\gamma_0 a_0 / 2\hbar \approx 10^6$ м/сек, а параметр сильной связи $\gamma_0 \approx 3.1$ эВ описывает взаимодействие между атомами A и B в одной плоскости, a_0 – постоянная решетки.

Уравнение для спинорной компоненты ϕ монослойного графена с гамильтонианом (1) в присутствии примеси имеет вид:

$$\left[\frac{U^2}{4} + (v_F \hat{p})^2 \right] \phi = \left(E + \frac{Ze^2}{\chi \rho} \right)^2 \phi. \quad (2)$$

В дальнейшем будем рассматривать одновалентные примеси, обычно используемые в графене. Уравнение для определения спектра водородоподобной примеси в графене в реальном пространстве, при использовании безразмерных единиц для энергии примесного электрона $\tilde{E} = E / R^*$, величины щели $\tilde{U} = U / R^*$ (в эффективных Ридбергах $R^* = me^4 / 2\chi^2 \hbar^2$) и длины (в эффективных радиусах Бора $a_B^* = \hbar^2 \chi / me^2$) можно представить в виде:

$$\left(\frac{4}{\alpha^2} \hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{4\tilde{E}}{\rho} - \frac{4}{\rho^2} \right) \phi = \left(\tilde{E}^2 - \frac{\tilde{U}^2}{4} \right) \phi, \quad (3)$$

где $\alpha = e^2 / \chi \hbar v_F$ – эффективная постоянная тонкой структуры графена; масса электрона определяется соотношением $U = 2m v_F^2$ и, следовательно $\tilde{U} = 4/\alpha^2$.

Рассматривая графен как двумерную систему, выберем функцию пробные функции основного и первого возбужденных состояний примесного электрона как решения для квантового гармонического осциллятора. Для основного

состояния примесного электрона вариационная функция имеет вид:

$$\phi_{1S} = N_1 \exp(-\lambda \rho^2) , \quad (4)$$

где нормировочная константа $N_1 = 1/\sqrt{2\pi A_1}$, $A_1 = \int_0^\infty e^{-2\lambda \rho^2} \rho d\rho = 1/4\lambda$, а вариационный параметр λ определяется процедурой минимизации энергии. Используя пробную функцию (4), с учетом соотношения $\hat{\mathbf{p}}^2 \phi_{1S} = -4(\lambda^2 \rho^2 - \lambda) \phi_{1S}$, получаем следующее уравнение для определения энергии примесного электрона в состоянии $1S$:

$$\tilde{E}_{1S}^2 + 4\tilde{E}_{1S} \frac{J_1}{A_1} - \frac{\tilde{U}^2}{4} + C_1 = 0, \quad C_1 = \frac{4J_2}{A_1} - \frac{16}{\alpha^2} \left(\lambda - \frac{\lambda^2 J_3}{A_1} \right), \quad (5)$$

где

$$J_1 = \int_0^\infty e^{-2\lambda \rho^2} d\rho = \sqrt{\frac{\pi}{8\lambda}}, \quad J_2 = \int_0^\infty \frac{e^{-2\lambda \rho^2} \rho}{\rho^2} d\rho, \quad J_3 = \int_0^\infty e^{-2\lambda \rho^2} \rho^3 d\rho = \frac{1}{8\lambda^2}. \quad (6)$$

Как видно из уравнения (6), интеграл J_2 расходится, т.к. «релятивистский» кулоновский потенциал $V_2(\rho) = -4/\rho^2$ имеет особенность, когда ρ стремится к нулю. Чтобы избежать ее, учтем конечное внеплоскостное расширение волновой функции и введем параметр «толщины» b (порядка сотых долей a_B^*) в эффективный кулоновский потенциал $V_1(\rho) = -4/\rho$: $V_1(\rho) \rightarrow -4/(\rho + b)$ и заменим $V_2(\rho) = -4/\rho^2$ на обрзанный $V_2(\rho) = -4/(\rho + b)^2$ [11]. Следует отметить, что величина b может быть обусловлена также легированием графена [16].

Полную энергию $\tilde{E}_{1S}$ находим после процедуры минимизации энергии для различных значений эффективной постоянной тонкой структуры и параметра b . Энергия связи определяется как $\tilde{E}_b^{1S} = \tilde{U}/2 - \tilde{E}_{1S}$. Для состояния $2P_x$ выбираем пробную функцию в виде:

$$\phi_{2P_x} = N_2 \exp(-\lambda \rho^2) \rho \cos \varphi, \quad (7)$$

с нормировочной постоянной $N_2 = \sqrt{1/\pi A_2}$, $A_2 = \int_0^\infty e^{-2\lambda \rho^2} \rho^3 d\rho = 1/8\lambda^2$. Учитывая соотношение

$$\hat{\mathbf{p}}^2 \phi_{2P_x} = -4(\lambda^2 \rho^2 - 2\lambda) \phi_{2P_x} \quad (8)$$

для определения энергии примесного электрона в состоянии $2P_x$, с учетом параметра толщины, получаем уравнение

$$E_{2P_x} = -\frac{2J'_1}{A_2} + \sqrt{\frac{4J_1'^2}{A_2^2} + \frac{\tilde{U}^2}{4}} - C_2, \quad C_2 = \frac{4J'_2}{A_2} - \frac{16}{\alpha^2} \left(2\lambda - \frac{\lambda^2 J'_3}{A_2} \right), \quad (9)$$

где

$$J'_1 = \int_0^\infty e^{-2\lambda \rho^2} \frac{\rho^3}{(\rho + b)} d\rho, \quad J'_2 = \int_0^\infty e^{-2\lambda \rho^2} \frac{\rho^3}{(\rho + b)^2} d\rho, \quad J'_3 = \int_0^\infty e^{-2\lambda \rho^2} \rho^5 d\rho = \frac{1}{8\lambda^3}. \quad (10)$$

3. Дипольный матричный элемент перехода электрона с основного на первое возбужденное состояние водородоподобной примеси в графене

Пусть электромагнитная волна распространяется в направлении, перпендикулярном слою графена, а электрическое поле импульса, с вектором круговой поляризации $\mathbf{e}$, лежит в плоскости графена. Рассмотрим поглощение циркулярно поляризованного света с двумя возможными круговыми поляризациями. Для двух проекций $\mathbf{e}_x$ и $\mathbf{e}_y$ вектора поляризации имеем:

$$(\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y) \cdot \mathbf{p} = x \pm iy = \rho e^{\pm i\varphi}. \quad (11)$$

Для дипольного матричного элемента перехода электрона с основного на первое возбужденное состояние водородоподобной примеси в графене имеем:

$$(\mathbf{e} \cdot \mathbf{p})_{s,p} = \langle \psi_s | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_p \rangle = d_{s,p}. \quad (12)$$

Используя выражения для волновых функций (4) и (7), уравнение (11) и уравнение (12), для дипольного матричного элемента перехода после интегрирования по азимутальному углу φ , получаем:

$$d_{1S \rightarrow 2P_x}(U, \gamma_1, b) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\int_0^\infty \exp(-\lambda_1 \rho^2) \exp(-\lambda_2 \rho^2) \rho^3 d\rho}{\sqrt{A_1(\lambda_1) A_2(\lambda_2)}}, \quad (13)$$

где λ_1 и λ_2 – вариационные параметры, полученные после минимизации для состояний $1S$ и $2P_x$ соответственно. С учетом выражений для $A_1(\lambda_1)$ и $A_2(\lambda_2)$, выражение (13) легко приводится к виду:

$$d_{1S \rightarrow 2P_x} = \frac{2\sqrt{\lambda_1 \lambda_2}}{(\lambda_1 + \lambda_2)^2}. \quad (14)$$

4. Обсуждение результатов

На рис.1, 2 представлены зависимости энергии связи основного и первого возбужденного состояний примесного электрона в графене: $E_b^{1S/2P_x} = U/2 - E^{1S/2P_x}$ (в единицах $R^* = me^4/2\chi^2 \hbar^2$) от эффективной постоянной тонкой структуры $\alpha = e^2 / \chi \hbar v_F$, полученные численно для различных значений параметра “толщины” b . Энергии рассчитаны на основе уравнений (5) и (9) при минимизирующих энергию значениях вариационных параметров λ_1 и λ_2 , определяемых для каждого значения α и параметра b .

Естественно, что при меньшем значении параметра $b = 0.01a_B^*$, наблюдается существенно более быстрый рост энергии связи основного состояния $E_b^{1S}(\alpha)$ (рис.1). В отличие от основного состояния, скорость роста энергии первого возбужденного состояния с ростом α менее чувствительна к выбору параметра b , что связано с обращением в ноль волновой функции в начале координат.

Таким образом, положение примесных уровней в графене можно менять, варьируя значение эффективной постоянной тонкой структуры $\alpha = e^2 / \chi \hbar v_F$, зависящей как от диэлектрической проницаемости, так и от скорости Ферми v_F , ключевого понятия графена, несущего информацию о разнообразии его

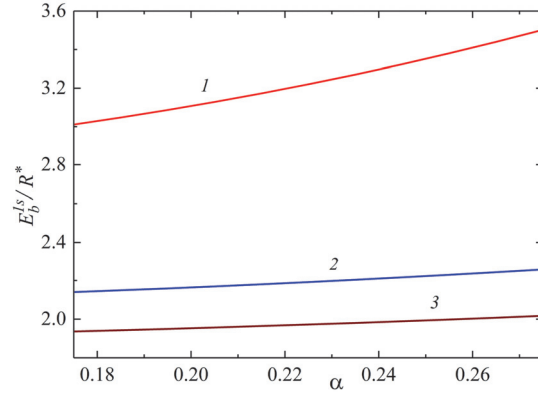


Рис.1. Энергия связи основного состояния водородоподобной примеси в графене в зависимости от эффективной постоянной тонкой структуры $\alpha = e^2 / \chi \hbar v_F$ для различных значений параметра b : на кривой 1 $b = 0.01 a_B^*$; на кривой 2 $b = 0.05 a_B^*$; на кривой 3 $b = 0.07 a_B^*$.

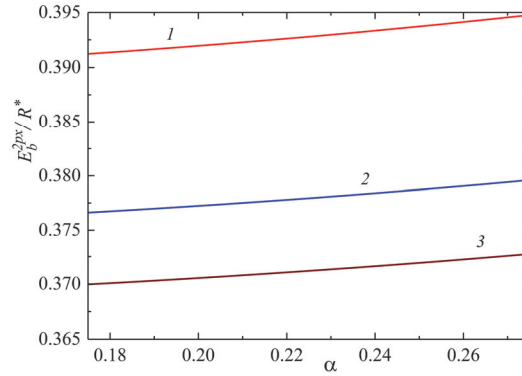


Рис.2. Энергия связи первого возбужденного состояния водородоподобной примеси в графене в зависимости от эффективной постоянной тонкой структуры $\alpha = e^2 / \chi \hbar v_F$ для различных значений параметра b : на кривой 1 $b = 0.01 a_B^*$; на кривой 2 $b = 0.05 a_B^*$; на кривой 3 $b = 0.07 a_B^*$.

фундаментальных свойств. О возможности модификации v_F , вплоть до значения $v_F = 2.53106$ м/с, самого высокого для графена, сообщается в работе [19]. Метод, продемонстрированный в [19], открывает новый путь к инженерии скорости Ферми в различных 2D системах, включая топологические изоляторы.

Зависимость энергии связи первого возбужденного состояния примесного электрона (в единицах R^*) от параметра b для различных значений эффективной постоянной тонкой структуры представлена на рис.3: для кривой 1) $\alpha = 0.175$, для кривой 2) $\alpha = 0.275$. Значению $\alpha = 0.175$, при фиксированном значении $v_F = 10^6$ см/с, соответствует диэлектрическая проницаемость $\chi = 12.5$, а для $\alpha = 0.275$ имеем $\chi = 8$. Энергия связи основного состояния достигает значения $\approx 4R^*$ при $\alpha \approx 0.3$ (при $b = 0.01 a_B^*$). Для $\alpha = 0.3$ и $U = 200$ meV, учитывая соотношение $R^* = m v_F^2 e^4 / 2 \hbar^2 v_F^2 = U \alpha^2 / 4$, имеем $E_{1S} = U \alpha^2 \approx 18$ мэВ.

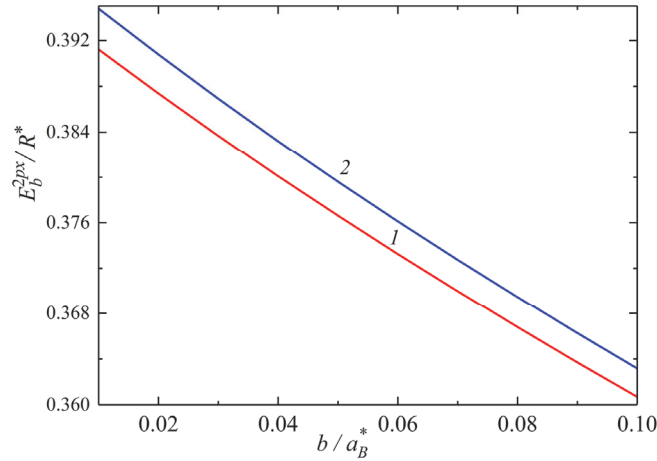


Рис.3. Энергия связи первого возбужденного состояния водородоподобной примеси в графене в зависимости от параметра b для различных значений эффективной постоянной тонкой структуры $\alpha = e^2 / \chi \hbar v_F$: на кривой (1) $\alpha = 0.175$ 2) на кривой (2) $\alpha = 0.275$.

Таким образом, энергии примесных состояний, регулируемые величинами эффективной постоянной тонкой структуры и щели, лежат в области энергий порядка десятков мэВ.

Дипольный матричный элемент перехода электрона с основного на первое возбужденное состояние водородоподобной примеси в графене представлен на рис.4. Убывающий ход матричного элемента перехода при росте α и его спад при уменьшении параметра b объясняется лучшей локализацией волновых функций.

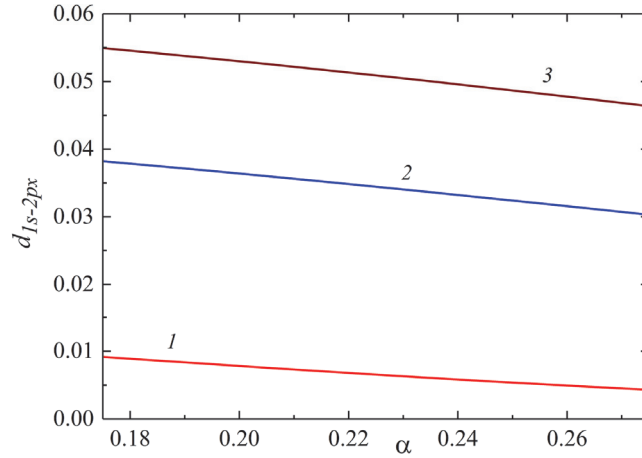


Рис.4. Дипольный матричный элемент перехода электрона с основного на первое возбужденное состояние водородоподобной примеси в графене в зависимости от эффективной постоянной тонкой структуры $\alpha = e^2 / \chi \hbar v_F$ для различных значений параметра b : на кривой (1) $b = 0.01 a_B^*$; на кривой (2) $b = 0.05 a_B^*$; 3) $b = 0.07 a_B^*$.

5. Заключение

В этой работе мы использовали вариационный подход для определения низших энергетических уровней мелкой водородоподобной примеси в монослой графена. Показано, что положение уровней можно регулировать в области энергий порядка десяти мэВ, изменяя величину энергетической щели между зоной проводимости и валентной зоной, а также варьируя значение эффективной постоянной тонкой структуры. На основе полученных данных для волновых функций рассчитан дипольный матричный элемент перехода электрона с основного на первое возбужденное состояние водородоподобной примеси в однослойном графене.

Работа выполнена при поддержке Комитета Науки РА в рамках научно-исследовательского проекта № 21AG-1C048.

ЛИТЕРАТУРА

1. S.V. Morozov, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Physics-Uspekhi*, **51**, 744 (2008).
2. C.R. Dean, A.F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim. *Nature Nanotech*, **5**, 722 (2010).
3. B. Sachs, T.O. Wehling, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein. *Phys. Rev. B*, **84**, 195414 (2011).
4. S.Y. Zhou, G.-H. Gweon, A.V. Fedorov, P.N. First, W.A. de Heer, D.H. Lee, F. Guinea, A.H. Castro Neto, A. Lanzara. *Nature Mater*, **6**, 770 (2007).
5. A.V. Andrianov, A.O. Zakhar'in, Yu.L. Ivanov, M.S. Kipa. *JETP Letters*, **91**, 96 (2010).
6. T.G. Pedersen, A-P. Jauho, K. Pedersen. *Phys. Rev. B*, **79**, 113406 (2009).
7. V.M. Kuleshov, V.D. Mur, N.B. Narozhny, Y. E. Lozovik. *JETP Letters*, **101**, 264 (2015).
8. A.A. Avetisyan, A.P. Djotyan, K. Moulopoulos. *Physics of Atomic Nuclei*, **80**, 307 (2017).
9. Л.А. Чернозатонский, А.А. Артюх. *Успехи физических наук*, **188**, 3 (2018).
10. A.J. Chaves, R.M. Ribeiro, T. Frederico, N.M.R. Peres. *2D Materials*, **4**, 025086 (2017).
11. M.F. Martins Quintela, N.M. Peres. *The European Physical Journal B*, **93**, 1 (2020).
12. Y. Hao, A.P. Djotyan, A.A. Avetisyan, et al., *Phys. Rev. B*, **80**, 035329 (2009).
13. Y. Miyauchi, S. Maruyama. *Phys Rev B*, **74**, 035415 (2006).
14. V.M. Pereira, J. Nilsson, A.H. Castro Neto. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 166802 (2007).
15. A.V. Shytov, M.I. Katsnelson, L.S. Levitov. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 236801 (2007).
16. E. H. Hwang, S. Das Sarma. *Phys. Rev. B*, **75**, 205418 (2007).
17. B. Skinner, B.I. Shklovskii, M.B. Voloshin. *Phys. Rev. B*, **89**, 041405(R) (2014).
18. 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, A.K. Geim. *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 206603 (2009).
19. C. Hwang, D.A. Siegel, S.K. Mo, W. Regan, A. Ismach, Y. Zhang, A. Lanzara. *Scientific Reports*, **2**, 590 (2012).

ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ԱՆՑՈՒՄՆԵՐ՝ ՄԻԱՇԵՐՏ ԳՐԱՖԵՆԻ ԾԱՆԾԱՂ ԽԱՌՆՈՒԿԻ
ՄԱԿԱՐԴԱԿՆԵՐԻ ՄԻՋԵՎ

Ա.Պ. ԶՈԹՅԱՆ, Ա.Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Վարիացիոն մեթոդով՝ միաշերտ գրաֆենում ուսումնասիրվել են ջրածնանման խառնուկի էլեկտրոնի հիմնական և առաջին զրգրված մակարդակների կապի էներգիաները: Ցույց է տրվել, որ խառնուկային վիճակների կապի էներգիան կարելի է կառավարվել ճեղքի և արդյունաբար նուրբ կառուցվածքի հաստատունի մեծության փոփոխությամբ: Ստացվել է վերլուծական արտահայտություն խառնուկային էլեկտրոնի՝ հիմնական վիճակից դեպի առաջին զրգրված վիճակ անցման դիպոլային մատրիցական տարրի համար:

OPTICAL TRANSITIONS BETWEEN LOWEST LEVELS OF
A SHALLOW IMPURITY IN GRAPHENE MONOLAYER

A.P. DJOTYAN, A.A. AVETISYAN

The binding energy of the ground and first excited levels of a hydrogen-like impurity electron in monolayer graphene was studied by the variational method. It is shown that the binding energy of the impurity electron can be tailored by changing the value of the gap and the effective fine structure constant. An analytical expression for the dipole matrix element of the electron transition from the ground to the first excited state of a hydrogen-like impurity in graphene has been found.