

01;06

## Щели в спектре эпитаксиального графена, сформированного на политипах карбида кремния

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 13 сентября 2012 г.

В задаче в качестве подложек рассмотрены политипы NH карбида кремния с  $N = 2, 4, 6, 8$ . Плотность состояний подложек описывается моделью Халдейна–Андерсона. Показано, что использование модели Халдейна–Андерсона всегда приводит к появлению в спектре графена двух щелей, примыкающих по энергии к валентной зоне и зоне проводимости субстрата. Ширина щелей диктуется отношением энергии взаимодействия атомов в свободном однослойном графене к взаимодействию атома графена с подложкой. Если это отношение крайне мало, щели в сумме могут перекрывать практически весь энергетический интервал запрещенной зоны подложки, если же, наоборот, чрезвычайно велико, то щели сжимаются до исчезающе малой ширины.

Исследования эпитаксиального графена интенсивно развиваются [1–5], так как именно такие структуры способны выступать как элементы наносистем. Отсюда следует, что вопросы взаимодействия листа графена с подложкой крайне важны. Среди характеристик однослойного эпитаксиального графена одной из основных является наличие или отсутствие щели в электронном спектре, отсутствующей у однолистного графена. Наличие такой щели с управляемой, по возможности, шириной является залогом успешного применения графена в приборных структурах.

Задача о щели  $\Delta$ , наведенной в спектре графена полупроводниковой подложкой, рассматривался нами в [6] в рамках модельного подхода. Однако в этой работе не поднимался вопрос о связи величины  $\Delta$  с шириной запрещенной зоны подложки  $E_g$ . Для исследования зависимости  $\Delta(E_g)$  наилучшими подложками с экспериментальной точки зрения являются гексагональные политипы карбида кремния  $NH$ , где  $N = 2, 4, 6, 8$ .

Дело в том, что использование политипов  $6H$ -SiC и  $4H$ -SiC в качестве подложки позволяет получать графен путем термодесорбции атомов Si с его поверхности (см. [1–5] и многочисленные ссылки, приведенные там). Рассмотрим, как обстоит дело с теоретической точки зрения.

Для описания полупроводниковой подложки весьма удобна простая модель Халдейна–Андерсона [7], в которой с учетом поставленной задачи о разных политипах энергетическая плотность состояний  $\rho_s(\omega)$ , где  $\omega$  — энергетическая переменная, задается в виде  $\rho_s(\omega) = \rho_s$  для  $|\omega - E_0| \geq E_g/2$  и  $\rho_s(\omega) = 0$  для  $|\omega - E_0| < E_g/2$ , где  $E_0 = \chi + E_g/2$  — центр запрещенной зоны относительно вакуума,  $\chi$  — электронное сродство политипа карбида кремния.

Отметим прежде всего, что в этой модели игнорируется различие плотностей состояний зоны проводимости  $\rho_{sc}$  и валентной зоны  $\rho_{sv}$ : обе плотности состояний описываются полубесконечными ступеньками одинаковой высоты. Таким образом, если при переходе от политипа к политипу отличия соответствующих плотностей состояний не превышают существенно разность  $\delta = |\rho_{sc} - \rho_{sv}|$ , то можно пользоваться моделью Халдейна–Андерсона в ее исходно-простой форме. Такая возможность подтверждается и расчетами зонной структуры политипов SiC [8], где показано, что модельные плотности состояний  $\rho_{sc,v} \propto \sqrt{\omega - E_{C,V}}$  ( $E_{C,V}$  — края зоны проводимости и валентной зоны) для  $6H$ -SiC и  $4H$ -SiC политипов отличаются крайне мало (см. также справочник [9]).

Плотность состояний эпитаксиального графена  $\rho_g(\omega)$  имеет следующий вид [6]:

$$\rho_g(\omega) = \frac{1}{\pi\xi^2} \left[ \Gamma(\omega) \ln \frac{(\bar{\Omega} \mp \xi)^2 + \Gamma^2(\omega)}{\bar{\Omega}^2 + \Gamma^2(\omega)} + 2\bar{\Omega} \left( \arctan \frac{\bar{\Omega}}{\Gamma(\omega)} - \arctan \frac{\bar{\Omega} \mp \xi}{\Gamma(\omega)} \right) \right]. \quad (1)$$

Здесь  $\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_s(\omega)$ , где  $V$  — матричный элемент взаимодействия графен–субстрат;

$$\Lambda(\omega) = \frac{\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\omega - E_0 - E_g/2}{\omega - E_0 + E_g/2} \right|,$$

где  $\Gamma = \pi V^2 \rho_s$ ; верхний знак относится к  $\pi^*$ -зоне графена ( $\bar{\Omega} \equiv \Omega - \Lambda(\omega) > 0$ ), нижний — к  $\pi$ -зоне графена ( $\bar{\Omega} < 0$ ), причем

$\Omega = (\omega - E_0) - (\varepsilon_a - E_0)$  и энергия  $\varepsilon_a$  является точкой Дирака;  $\xi \equiv 3ta_0q_B/2$ , где  $q_B$  — вектор обрезания,  $t$  — энергия перехода электрона между ближайшими углеродными атомами графена, находящимися на расстоянии  $a_0$  друг от друга.

В предстоящем анализе будет удобнее изменить шкалу энергий, осуществив переход к  $\omega' = \omega - E_0$ . При этом энергия  $\varepsilon_a$  превращается в  $\varepsilon'_a = \varepsilon_a - E_0$ . Такая трансформация означает, что если вначале мы имели неподвижную энергетическую диаграмму для графена, относительно которой смещались энергетические диаграммы различных политипов SiC, то теперь, наоборот, диаграмма для подложки является неизменной, а точка Дирака смещается от политипа к политипу. В дальнейшем штрихи у  $\omega'$  и  $\varepsilon'_a$  будем опускать.

Рассмотрим область энергий, соответствующих запрещенной зоне подложки, т.е.  $-E_g/2 < \omega < E_g/2$ . В этой области  $\Gamma(\omega) = 0$ , так что выражение (1) переходит в

$$\rho_g(\omega) = \frac{2\bar{\Omega}}{\pi\xi^2} \left( \arctg \frac{\bar{\Omega}}{s} - \arctg \frac{\bar{\Omega} \mp \xi}{s} \right), \quad (2)$$

где  $s = 0^+$ . Значение плотности состояний эпитаксиального графена  $\rho_g(\omega)$  обращается в нуль при условии выполнения неравенства  $\bar{\Omega}(\bar{\Omega} \mp \xi) > 0$ , где знак минус относится к случаю  $\bar{\Omega} > 0$ , знак плюс — к  $\bar{\Omega} < 0$ . Таким образом, при  $\bar{\Omega} > 0$  условием выполнения неравенства является  $\bar{\Omega} > \xi$ , в обратном же случае  $\bar{\Omega} < 0$  условие выполняется при  $\bar{\Omega} < -\xi$ . Объединяя два этих случая, получим окончательное неравенство, эквивалентное (3), в виде  $|\bar{\Omega}| > \xi$  или  $|\omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega)| > \xi$ .

Обсудим теперь значение параметра  $\varepsilon_a$  для различных политипов, который мы можем представить в виде  $\varepsilon_a = \phi_g - \chi - E_g/2$ , где  $\phi_g$  — работа выхода свободного графена. Экстраполяционная схема определения сродства к электрону  $\chi(NH)$  для  $NH$  политипов SiC была разработана нами в [10] и свелась к соотношению (вариант 1)

$$\chi(NH) = \chi(3C) - aD, \quad (3)$$

где  $\chi(3C) = 4 \text{ eV}$  — электронное сродство для кубического политипа,  $a = 1.67 \text{ eV}$  — коэффициент,  $D = n_c/(n_c + n_h)$  — степень гексагональности, равная 0 для кубического политипа и 1 для чисто гексагонального политипа  $2H$  ( $n_c$  и  $n_h$  — числа кубических и гексагональных узлов

Исходные данные и результаты расчета энергии  $\varepsilon_a$ 

Политип	8H	6H	4H	2H
$D$	0.25	0.33	0.50	1
$E_g$ , eV	2.86	3.00	3.23	3.33
$\chi$ , eV	3.58	3.45	3.17	2.33
Вариант 1				
$\varepsilon_a$ , eV	0.10	0.16	0.33	1.12
Вариант 1				
$\chi$ , eV	3.57	3.44	3.24	3.20
Вариант 2				
$\varepsilon_a$ , eV	0.11	0.17	0.26	0.25
Вариант 2				
$\delta_+$	0.26	0.23	0.22	0.08
Вариант 1				
$\delta_-$	0.29	0.30	0.35	0.47
Вариант 1				

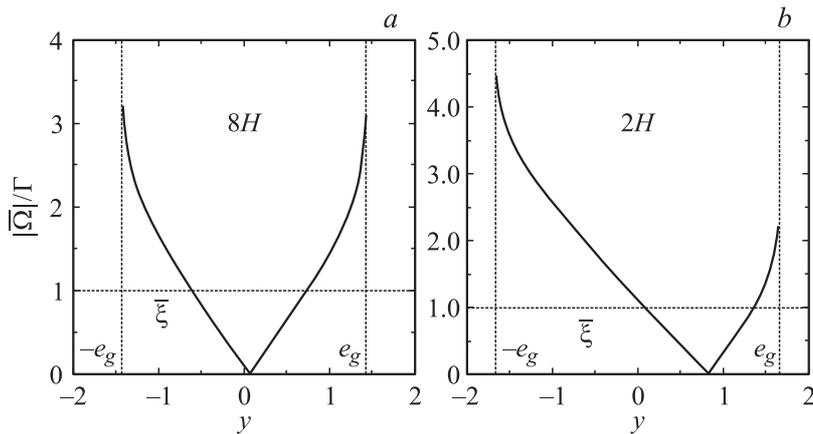
решетки данного политипа). Принимая  $\phi_g = 5.11$  eV [11], получим значения  $\varepsilon_a$ , представленные в таблице.

В варианте 1 для вычисления электронного сродства использовались экспериментальные данные по разрыву зон проводимости на гетеропереходах  $3C/NH$ . В варианте 2, представленном также в [10], использовались данные по разрыву валентных зон. В этом последнем варианте

$$\chi(NH) = \chi(3C) + bD - \Delta E_g, \quad (4)$$

где  $\Delta E_g = E_g(NH) - E_g(3C)$ ,  $b = 0.13$  eV — коэффициент. Данные по варианту 2 также представлены в таблице. Из таблицы следует, что при переходе от политипа  $8H$  к политипу  $4H$  энергия  $\varepsilon_a$  возрастает как по варианту 1, так и по варианту 2. При переходе же от  $4H$  к  $2H$  значение  $\varepsilon_a$  по варианту 1 резко увеличивается, тогда как по варианту 2 слегка (на 0.1 eV) убывает.

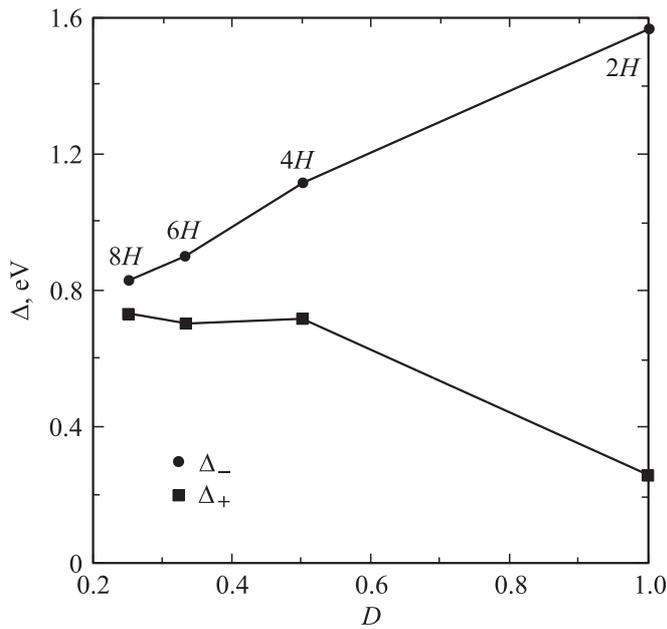
Для дальнейшего анализа удобно перейти к безразмерным единицам. В [6] за единицу энергии принималось значение  $E_g/2$ , здесь же в качестве таковой удобнее принять параметр  $\Gamma$ . Введем  $y = \omega/\Gamma$ ,  $e_g = E_g/2\Gamma$ ,  $\lambda(y) = \pi^{-1} \ln |(y - e_g)/(y + e_g)|$ ,  $\eta = \varepsilon_a/\Gamma$ ,  $\bar{\xi} = \xi/\Gamma$ . Тогда условие отсутствия щели есть  $|y - \eta - \lambda(y)| > \bar{\xi}$ .



**Рис. 1.** К решению неравенства (7): зависимость отношения  $|\bar{\Omega}|/\Gamma$  от безразмерной энергии  $y$  для политипов  $8H$  (a) и  $2H$  (b) при  $\Gamma = 1$  eV и  $\bar{\xi} = 1$ . Штриховыми линиями обозначены края запрещенной зоны подложки  $\pm e_g$ .

Схема определения щелей для политипов  $8H$  (a) и  $2H$  (b) представлена на рис. 1 (вариант 1). Из рис. 1 следует, во-первых, что имеются две щели, одна из которых ( $\Delta_-$ ) примыкает к валентной зоне, а другая ( $\Delta_+$ ) — к зоне проводимости. Во-вторых, резкое (более чем на порядок) увеличение энергии  $\epsilon_a$  не ведет к каким-либо качественным изменениям. Так, на рис. 1, a имеет место почти симметричный случай (полной симметрии отвечает условие  $\epsilon_a = 0$ ), на рис. 1, b — асимметричный случай. На рис. 2 показано изменение ширины щелей  $\Delta_-$  и  $\Delta_+$  при переходе от политипа к политипу (вариант 1). Для ширины щели  $\Delta_-$  наблюдается заметный рост с увеличением степени гексагональности подложки. В случае щели  $\Delta_+$  при переходе от политипа  $8H$  к политипу  $4H$  ширина щели остается практически постоянной, а при переходе от  $4H$  к  $2H$  ощутимо уменьшается. Нетрудно, однако, сообразить, что при расчете по варианту 2 „аномалии“ перехода  $4H \rightarrow 2H$ , демонстрируемые рис. 2, исчезают. Значения относительных ширин щелей  $\delta_{\pm} = \Delta_{\pm}/E_g$ , представленные в таблице (вариант 1), демонстрируют ту же тенденцию, что и абсолютные значения, представленные на рис. 2.

Перейдем теперь к обсуждению роли параметра  $\bar{\xi} = \xi/\Gamma$ , описывающего отношение взаимодействия атомов графена между собой к



**Рис. 2.** Ширины щелей  $\Delta_-$  и  $\Delta_+$  для различных политипов карбида кремния, вычисленные по варианту 1;  $\Gamma = 1$  eV и  $\bar{\xi} = 1$ .

взаимодействию атома графена с подложкой. Будем, как и в работе [6], говорить о режиме сильной связи графена с подложкой при  $\bar{\xi} \ll 1$  и о режиме слабой связи при  $\bar{\xi} \gg 1$ .

Из рис. 1 легко понять, что с уменьшением  $\bar{\xi}$  обе щели расширяются. При  $\bar{\xi} \ll 1$  щели почти сливаются, так что можно говорить об одной щели, содержащей, однако, узкую полосу разрешенных состояний. Наоборот, с ростом  $\bar{\xi}$  щели сужаются и локализируются у краев соответствующих зон. В случае  $\bar{\xi} \gg 1$ , когда параметр  $\bar{\xi}$  становится самой большой величиной задачи, щели сужаются до исчезающе малой величины  $\sim E_g \exp(-\pi\bar{\xi})$ .

Здесь уместно заметить, что такие щели возникают в результате логарифмических расхождений функции  $\lambda(y) = \pi^{-1} \ln[(e_g - y)/(e_g + y)]$  при  $y \rightarrow \pm e_g$ . Сами же эти расхождения являются следствием наличия скачков  $\rho_s(\omega)$  в модели плотности состояний Халдейна–Андерсона.

При использовании более реалистичной плотности состояний подложки модуль функции  $\lambda(\pm e_g)$  приобретает максимальное, но конечное значение. Так, например, если принять  $\rho_{sc} \propto \sqrt{\omega - E_C}$  и  $\rho_{sv} \propto \sqrt{E_V - \omega}$  [8], то можно показать, что в области запрещенной зоны  $\lambda(y) \propto (\sqrt{e_g - y} - \sqrt{e_g + y})$ . Тогда, при увеличении  $\xi$  возникает ситуация, когда  $\xi$  становится больше, чем  $|\pm e_g - \varepsilon_a - \lambda(\pm e_g)|$ , и щель исчезает. В симметричном случае обе щели исчезнут одновременно. В асимметричном случае при  $\varepsilon_a > 0$  (рис. 2) сперва схлопывается щель  $\Delta_+$ , а потом (при дальнейшем увеличении  $\xi$ ) щель  $\Delta_-$ . Таким образом, в модели без скачков в зависимости от соотношений параметров задачи могут существовать одна или две щели, а также реализоваться бесщелевое состояние. При этом режим слабой связи можно отнести к случаю квазисвободного графена (quasi-standing graphene), тогда как случай сильной связи уместно сопоставить буферному слою (buffer layer) (см. [6] и ссылки, приведенные там). Отметим также, что имеющиеся расчеты для однолистного графена, сформированного на SiC, дают сильный разброс значений щелей (0.15 eV [12], 0.22 eV [13], 0.3 eV [14], 1 eV [15]), что по порядку величины вполне соответствует рассмотренной нами модели.

Работа выполнена в рамках программ президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ и поддержана грантами РФФИ (проекты № 11-02-00662а и 12-02-00165а).

## Список литературы

- [1] Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.P., Novoselov K.S., Geim A.K. // Rev. Mod. Phys. 2008. V. 81. N 1. P. 109–162.
- [2] Cooper D.R., D'Anjou B., Ghattamaneni N., Harack B., Hilke M., Horth A., Majlis N., Massicotte M., Vandsburger L., Whiteway E., Yu V. // arXiv: 1110.6557.
- [3] Haas J., de Heer W.A., Conrad E.H. // J. Phys. C: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 323 202.
- [4] de Heer W.A., Berger C., Wu X., Sprinkle M., Hu Y., Ruan M., Stroschio J.A., Eirst P.N., Haddon R., Piot B., Faugeras C., Potemski M., Moon J.-S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 374 007.

- [5] Seyller Th., Botswick A., Emtsev K.V., Horn K., Ley L., McChesney J.L., Ohta T., Riley J.D., Rotenberg E., Speck F. // Phys. Stat. Sol. (b). 2008. V. 245. N 7. P. 1436–1446.
- [6] Давыдов С.Ю. // ФТТ. 2013. Т. 47. В. 1. С. 97–106.
- [7] Haldane F.D.M., Anderson P.W. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. N 6. P. 2553–2559.
- [8] Persson C., Lindefelt U. // Materials Science Forum Vols. 1998. V. 264–268. P. 275–278.
- [9] Goldberg Yu., Levinshtein M.T., Rumyantsev S.L. // Properties of Advance Semiconductor Materials GaN, AlN, BN, SiGe / Eds Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S. Wiley, N.Y., 2001. P. 93–148.
- [10] Давыдов С.Ю. // ФТТ. 2007. Т. 41. В. 6. С. 718–720.
- [11] Mattausch A., Pankratov O. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 076 802.
- [12] Jayasekera Th., Xu S., Kim K.W., Nardelli M.B. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 035 442.
- [13] Vitali L., Riedl C., Ohmann R., Brihuega I., Starke U., Kern K. // Surf. Sci. 2008. V. 602. P. L127–L130.
- [14] Pankratov O., Hensel S., Bockstedte M. // arXiv: 1009. 2185.
- [15] Goler S., Coletti C., Pellegrini V., Emtsev K.V., Starke U., Beltram F., Heun S. // arXiv: 1111. 4918.