

Оценки констант электрон-фононной связи графена с металлическими и неметаллическими подложками

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 19 сентября 2017 г.)

Рассмотрены два режима взаимодействия графен-подложка: слабая ван-дер-ваальсова связь и сильная ковалентная связь. В первом случае используется потенциал Леннарда-Джонса, во втором — метод связывающих орбиталей Харрисона. Для констант электрон-фононного взаимодействия получены аналитические выражения, содержащие только два параметра: энергию связи графена с подложкой E_B и расстояние d между ними. Расчеты констант выполнены для металлических, полупроводниковых и диэлектрических подложек.

DOI: 10.21883/0000000000

1. Введение

Фононные и рамановские спектры графена и влияние на эти спектры электрон-фононного взаимодействия исследуются достаточно интенсивно [1–5]. Подавляющее число теоретических работ в этой области представляют собой расчеты, выполненные в рамках различных модификаций теории функционала плотности (DFT). Для фононного спектра свободного графена наряду с численными расчетами используются модели силовых констант [6–12]. Однако для эпитаксиального графена (ЭГ) существуют, насколько нам известно, лишь две модели. Это модель силовых констант Айзавы и др. [4,13] для графена на металлической подложке и модель двух связанных осцилляторов [14], в рамках которой было рассмотрено влияние SiC подложки на смещение и уширение рамановского G-пика ЭГ. Аналогичная ситуация имеет место и при исследовании электрон-фононного взаимодействия [1,2,5]: большинство DFT-расчетов посвящено свободному графену, но даже при изучении ЭГ основное внимание уделяется влиянию электрон-фононной связи на колебания в плоскости графена, а колебания графена относительно подложки находятся на периферии исследований [15–18].

В работе [19] нами была предложена достаточно простая модель электрон-фононной связи графена с подложкой. В настоящей работе, оставаясь в рамках этой модели, мы представим различные схемы оценки электрон-фононных констант, соответствующих взаимодействию однослойного графена с переходными металлами, полупроводниками и диэлектриками. При этом цель работы — выразить эти константы через энергию связи E_B графена с подложкой и равновесное расстояние d между ними. Преимущество модельного подхода — возможность получения аналитических результатов, удобных для интерпретации экспериментальных данных.

В дальнейшем под слабой связью графен-подложка мы будем понимать ван-дер-ваальсово взаимодействие, характерное для квазисвободного графена. Сильной связью будем считать ковалентное взаимодействие атомов графена с атомами подложки, соответствующее буферному углеродному слою. В первом случае значения E_B и d берутся из эксперимента или DFT-расчетов других авторов, во втором — вычисляются.

2. Металлическая подложка

2.1. Ван-дер-ваальсовая связь. В настоящее время достаточно надежно установлено, что энергия связи E_B (на атом) графена с подложками из переходных металлов лежит в интервале 30–200 meV; нижнему пределу соответствуют значения $d \approx 3.3 \text{ \AA}$, верхнему — $d \approx 2.1 \text{ \AA}$ [20–26]. Нижний предел, таким образом, сразу же можно отнести к слабой связи. С верхним пределом дело обстоит сложнее: здесь уже могут присутствовать и ван-дер-ваальсова, и ковалентная связи.

Для описания слабой связи атомов графена с атомами подложки будем использовать двухатомный потенциал Леннарда-Джонса:

$$V_{LJ}(z) = 4\epsilon[(\sigma/z)^{12} - (\sigma/z)^6], \quad (1)$$

где σ — характерная длина, определяющая равновесное значение межатомного расстояния $z_{LJ} = d_{LJ} = \sqrt[6]{2}\sigma \approx 1.12\sigma$, ϵ — энергия связи. Воспользуемся теперь теорией ван-дер-ваальсовы адгезии ЭГ [27,28], согласно которой взаимодействие U (на единицу площади) монослоя графена с плоской поверхностью подложки:

$$U(z) = -(\gamma/2)[3(d/z)^3 - (d/z)^9], \quad (2)$$

здесь $\gamma = (10\pi/9)(n_{sub}n_g d^3)\epsilon$ — энергия адгезии (на единицу площади); n_{sub} — объемная плотность атомов под-

ложки; $n_g = S_1^{-1}$ — двумерная плотность атомов графена; $S_1 = 3\sqrt{3}a_0^2/4 \approx 2.62 \text{ \AA}^2$ — площадь, приходящаяся на один атом графена; $a_0 = 1.42 \text{ \AA}$ — расстояние между ближайшими соседями графена; $d = \sqrt[6]{2/5}\sigma \approx 0.8\sigma$ — расстояние графен-подложка.

Обратимся к задаче об электрон-фононной связи графен-подложка [19,29] (необходимые для дальнейшего формулы приведены в Приложении, п. 1). Исходя из выражения (2), для упругой константы $k = (\partial^2 U \cdot S_1 / \partial z^2)_d$, деформационной константы w , равной производной по z от первого слагаемого потенциала $U \cdot S_1$, и энергии электрон-фононного взаимодействия $\lambda = w^2/k$ (см. п. 1 Приложения и [19,29]) получим:

$$k = 27E_B/d^2, \quad w = 9E_B/2d, \quad \lambda = 3E_B/4, \quad (3)$$

где $E_B = \gamma S_1$. Следовательно, для вычисления упругой и электрон-фононных констант необходимо знать только две величины: энергию связи E_B (на атом графена) и расстояние d . Для параметров k, w, λ и d справедливы соотношения

$$w = kd/6, \quad \lambda = kd^2/36. \quad (4)$$

Так как $k = M\omega_\perp^2$ (ω_\perp — частота колебаний листа графена относительно неподвижной металлической подложки, M — масса атома углерода), то, измерив значение ω_\perp и зная d , можно определить константы w и λ .

Оценим теперь безразмерную константу электрон-фононной связи $\xi = \lambda/\Gamma$, где $\Gamma = \pi\rho_m V^2$ — полуширина квазиуровня адатома углерода, ρ_m — плотность состояний металла, V — матричный элемент связи графен-подложка [19]. В соответствии с моделью Фриделя для d -металлов, положим $\rho_m = 10/W_d$, где W_d — ширина d -зоны подложки [30] (для отсутствующего в [30] лютеция $W_d = 7.8 \text{ eV}$ [31]). Полагая $V = 3E_B/2$ (см. Приложение, матричный элемент V приравниваем к первому слагаемому потенциала $U - S_1$, соответствующему притяжению), получим значения Γ и ξ .

Результаты расчета параметров для граней (111) некоторых d -металлов представлены в табл. 1 и 2. В табл. 1 в качестве исходных величин d и E_B приняты значения, рассчитанные в работе [20] методом LDA (приближение локальной электронной плотности).¹ Для Ir значения d и E_B взяты из работы [21]. В табл. 2 приведены значения d и E_B , полученные из расчета в рамках метода vdW-DF2^{C09x} в работе [22]. Как следует из табл. 1 и 2, значительные различия имеют место для Cu, Ag Au. С другой стороны, вычисленные в работах [20–22] значения d для Ni, Pt и Ir отлично согласуются с экспериментальными величинами 2.1 и 3.3 \AA соответственно (см. ссылки в работах [20–22]). Как правило, связь графена с подложками Co, Ni, Ru, Rh, Pd и Re определяется как сильная [20,21,26]. Мы же, как уже отмечалось, к сильной связи относим только ковалентную связь с энергией порядка 1 eV.

¹ Мы исключили из рассмотрения (в качестве исходных параметров) результаты работы [19], полученные методом vdW-DF, вследствие их обоснованной критики в работах [22,23].

Таблица 1. Квазисвободный графен (ван-дер-ваальсова связь) на гранях (111) d -металлов: исходные данные (d и E_B) взяты из работы [20] (для Ir — из [21]), и результаты расчета

Параметры	Co	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au	Ir
$d, \text{ \AA}$	2.08	2.08	3.21	2.33	3.32	3.25	3.35	3.38
$E_B, \text{ meV}$	175	123	35	79	45	33	31	50
$k, \text{ eV/\AA}^2$	1.09	0.77	0.09	0.39	0.11	0.08	0.07	0.12
$w, \text{ meV/\AA}$	379	266	49	153	61	46	42	67
$\lambda, \text{ meV}$	131	92	26	59	34	25	23	38
$W_d, \text{ eV}$	4.35	3.78	2.80	5.40	3.63	7.00	5.28	8.71
$\Gamma, \text{ meV}$	497	283	31	82	39	11	13	20
ξ	0.26	0.33	0.85	0.73	0.86	2.25	1.81	1.85

Таблица 2. Квазисвободный графен (ван-дер-ваальсова связь) на гранях (111) d -металлов: исходные данные (d и E_B) взяты из работы [22], и результаты расчета

Параметры	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au
$d, \text{ \AA}$	2.07	2.94	2.92	3.23	3.24	3.29
$E_B, \text{ meV}$	141	62	72	53	68	59
$k, \text{ eV/\AA}^2$	0.89	0.19	0.23	0.14	0.17	0.15
$w, \text{ meV/\AA}$	307	95	111	74	94	81
$\lambda, \text{ meV}$	106	47	54	40	51	44
$\Gamma, \text{ meV}$	372	97	68	55	47	47
ξ	0.28	0.48	0.80	0.73	1.09	0.95

Анализируя полученные результаты, отметим, прежде всего, низкие значения упругих констант k по сравнению с константой центрального взаимодействия свободного графена $k_0 \approx 22 \text{ eV/\AA}^2$ [32]. Низки и частоты нормальных колебаний слоя графена относительно подложки $\omega_\perp = \sqrt{k/M}$. Так, например, для подложки из кобальта частота $\omega_\perp \approx 19(18) \text{ meV}$, а для подложки из золота $\omega_\perp \approx 5(7) \text{ meV}$ при расчете по данным работ [20] ([21]). Добавим сюда также результаты работы [33] по ЭГ на Ru(0001), согласно которым $d \approx 2.1 \text{ \AA}$ и $\omega_\perp \approx 16 \text{ meV}$, что практически совпадает с результатами для подложки из кобальта. Для сравнения, при колебаниях в плоскости свободного графена частота длинноволновых оптических фононов $\omega_\parallel \approx 0.2 \text{ eV}$ (энергия G-пика), для изгибных колебаний $\omega_z \approx 0.1 \text{ eV}$ [1,2,5]. Такой результат естественен, так как взаимодействие в плоскости графена является ковалентным и a_0 значительно меньше d .

Далее, для ЭГ на Ni(111) наше значение k в 2 и 5 раз меньше, чем силовые константы модели Айзавы $\alpha_s = 2.21$ и 5.09 eV/\AA^2 , полученные путем сравнения с численными расчетами по схемам GGA (generalized gradient approximation) и LDA (local density approximation), соответственно [34,35]. По данным работы [13], $\alpha_s \approx 0.19-0.31 \text{ eV/\AA}^2$, что значительно меньше полученного нами значения. И, наконец, в работах [5,34] для Ni(111) приводится $\alpha_s \approx 0.65 \text{ eV/\AA}^2$, а для Pt(111)

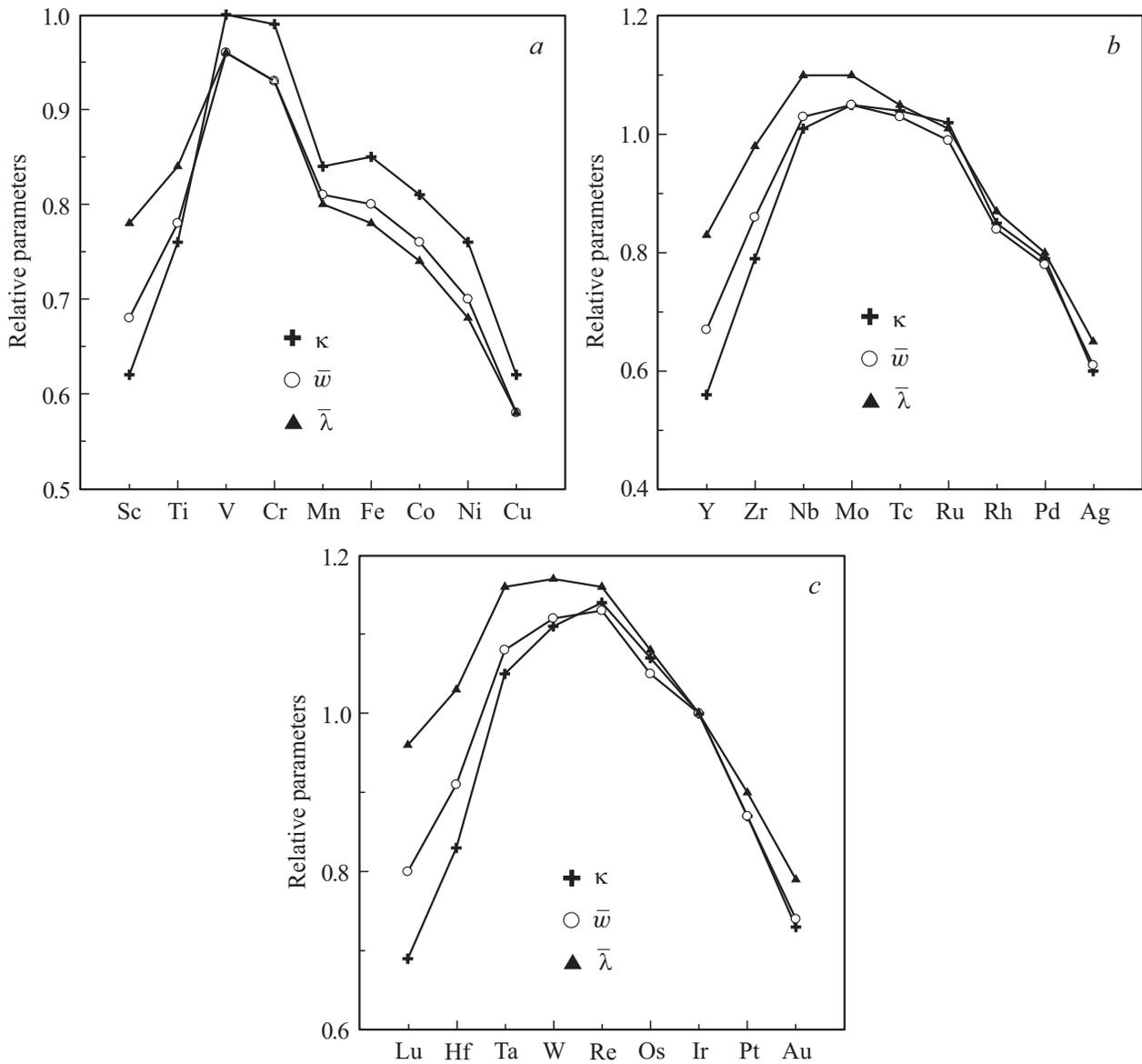


Рис. 1. Относительные параметры $\kappa = k(M)/k(\text{Ir})$, $\bar{w} = w(M)/w(\text{Ir})$, $\bar{\lambda} = \lambda(M)/\lambda(\text{Ir})$ для подложек 3d- (a), 4d- (b) и 5d-рядов (c), вычисленные из соотношений (9).

нулевое значение α_s [5]. Оба последних результата близки к полученным нами значениям k .

Перейдем теперь к электрон-фононным константам. Для свободного графена $w_{\parallel} 2t/a_0 \approx 4 \text{ eV/\AA}$, где энергия перехода между ближайшими соседями в графене $t \approx 3 \text{ eV}$. Отсюда получаем $\lambda_{\parallel} = w_{\parallel}^2/M\omega_{\parallel}^2 \approx 130 \text{ meV}$, что совпадает с нашим результатом для ЭГ на кобальте. Значения безразмерной константы электрон-фононного взаимодействия ξ (табл. 1, 2) лежат в интервале 0.26–2.25. Этими оценками приходится, к сожалению, ограничиться.

2.2. Ковалентная связь. Пусть переходный металл характеризуется состоянием $|d\rangle$ с энергией E_d . Считаем, что связь атома углерода графена с атомом подложки осуществляется p_z -орбиталью с энергией E_p . По данным работы [36], матричный элемент взаимодей-

ствия d - и p_z -орбиталей (ковалентная энергия) примем равным

$$V_2 = V_{pd\sigma} = (3\sqrt{15}/2\pi)\hbar^2(r_d^3 r_p)^{12}/m_0 d^4, \quad (5)$$

где $r_{p(d)}$ — радиус $p(d)$ -состояния, m_0 — масса свободного электрона, \hbar — приведенная постоянная Планка. Здесь и в дальнейшем используются обозначения метода связывающих орбиталей (МСО) Харрисона [37]. Пренебрегая полярностью связи графен–металл (см. Приложение, п. 2), определим энергию двухэлектронной связи атома подложки и углерода графена как

$$E_b = 2(-V_2 + V_{rep}), \quad (6)$$

где $V_{rep} = A_{rep}(r_d/d)^8$ [18,19]. Константу A_{rep} найдем из условия равновесия $(\partial E_d/\partial d)_0 = 0$, так что

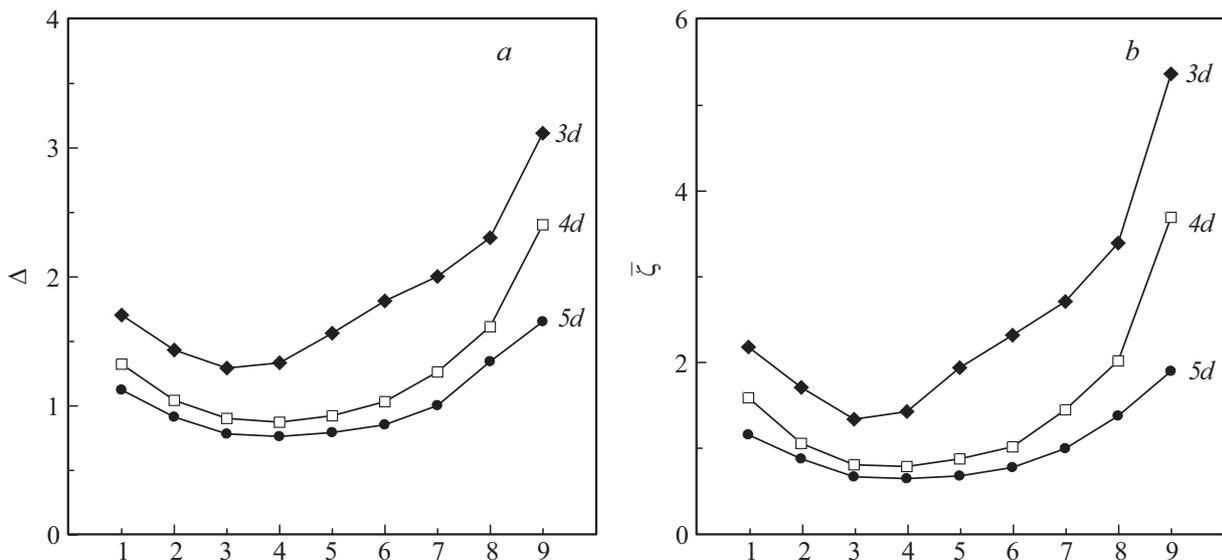


Рис. 2. Относительные параметры $\Delta = [W_d(\text{Ir})/W_d(\text{M})]$ (a) и $\bar{\xi} = \xi(\text{M})/\xi(\text{Ir}) = \Delta/\bar{\lambda}$ (b) для подложек рядов 3d, 4d и 5d. Номера на горизонтальной оси соответствуют элементам d -рядов (рис. 1).

$A_{rep} = (V_2/2)(d/r_d)^8$ и $E_b = -V_2$. Тогда, согласно п.1 Приложения, вместо уравнения (3) получим

$$k_b = 32|E_b|/d^2, \quad w_b = 4|E_b|/d, \quad \lambda_b = |E_b|/2, \quad (7)$$

где индекс b означает, что данный параметр характеризует двухатомную ковалентную связь. Вместо уравнения (4) имеем:

$$w_b = k_b d/8, \quad \lambda_b = k_b d^2/64. \quad (8)$$

Из формул (7) вытекают масштабные зависимости:

$$k_b \propto r_d^{3/2}/d^6, \quad w_b \propto r_d^{3/2}/d^5, \quad \lambda_b \propto r_d^{3/2}/d^4, \quad (9)$$

позволяющие простым образом оценить влияние подложки на упругие и электрон-фононные характеристики ЭГ. В соответствии с МСО [37], для ковалентной связи $d = d_{cov} = r_C + r_M$, где $r_C = 0.77 \text{ \AA}$ — атомный радиус углерода, r_M — атомный радиус металла [38].

На рис. 1 представлены относительные параметры $\kappa = k_b(\text{M})/k_b(\text{Ir})$, $\bar{w} = w_b(\text{M})/w_b(\text{Ir})$ и $\bar{\lambda} = \lambda_b(\text{M})/\lambda_b(\text{Ir})$ для металлов 3d-, 4d- и 5d-рядов [$\bar{\lambda}_b = V_2(\text{M})/V_2(\text{Ir}) = E_b(\text{M})/E_b(\text{Ir})$, $\sqrt{\kappa} = \omega_{\perp}(\text{M})/\omega_{\perp}(\text{Ir})$]. При этом для иридия $E_b \approx -2.0 \text{ eV}$, $k_b \approx 14 \text{ eV/\AA}^2$, $w_b \approx 3.8 \text{ eV/\AA}$, $\lambda_b \approx 1.0 \text{ eV}$. Из рис. 1 видно, что все параметры минимальны для элементов начала и конца d -рядов и максимальны для центральных элементов d -рядов, для которых $\kappa \approx \bar{w} \approx \bar{\lambda} \approx 1$. Последний результат связан с тем обстоятельством, что значения d и r_d убывают от начала к концу d -ряда. Рис. 2 демонстрирует изменение параметров $\Delta = [W_d(\text{Ir})/W_d(\text{M})]$ и $\bar{\xi} = \xi(\text{M})/\xi(\text{Ir}) = \Delta/\bar{\lambda}$ в рядах d -металлов. Видно, что зависимость $\bar{\xi}$ от номера N элемента в d -ряду (рис. 2, b) качественно совпадает с зависимостями $\Delta(N)$ (рис. 2, a) и $\bar{\lambda}^{-1}(N)$. Таким образом, параметр $\bar{\xi}$ максимален для элементов начала и конца d -рядов.

Для перехода от энергии двухатомной связи E_b к энергии связи графен-субстрат E_b учтем, что только половина атомов графена ковалентно связана с подложкой (см. рис. 13 в [5] и рис. 1 в [34] для графена на Ni — модель Алларда-Виртца). Тогда $E_b = |E_b|/2$, откуда вместо уравнений (7) и (8) получим:

$$k = 32E_B/d^2, \quad w = 4E_B/d, \quad \lambda = E_B/2, \quad (10)$$

$$w = kd/8, \quad \lambda = kd^2/64. \quad (11)$$

Результаты расчета приведены в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что для рассмотренных металлов среднее расстояние графен-подложка $d \approx 2.1 \text{ \AA}$, что практически совпадает с результатами для Co и Ni (табл. 1, 2). На этом, однако, сходство результатов заканчивается. Полученные для ковалентной связи значения E_B, k, w и λ значительно превосходят ван-дер-ваальсовы величины, тогда как для ξ имеем обратное соотношение. В работе [39] для ЭГ на Cu и Ni приводятся (чрезвычайно высокие, на наш взгляд) значения энергии адгезии $\gamma = 0.80$ и 4.54 eV/\AA^2 , откуда получаем $E_B = \gamma S_1 = 2.1$ и 11.9 eV . Напомним, что сильная ковалентная связь характерна для буферного углеродного слоя.

Таблица 3. Буферный слой (ковалентная связь): результаты расчета по Харрисону для металлических подложек

Параметры	Co	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au	Ir
$d, \text{ \AA}$	2.02	2.01	2.05	2.14	2.21	2.16	2.21	2.13
$E_B, \text{ eV}$	0.74	0.68	0.58	0.80	0.65	0.90	0.87	1.0
$k, \text{ eV/\AA}^2$	5.8	5.4	4.4	5.6	4.3	6.2	5.7	7.1
$w, \text{ eV/\AA}$	1.47	1.35	1.13	1.50	1.18	1.67	1.57	1.88
$\lambda, \text{ eV}$	0.37	0.34	0.29	0.40	0.32	0.45	0.44	0.26
$\Gamma, \text{ eV}$	15.8	15.4	15.1	14.9	14.6	14.5	18.0	14.4
$\xi \cdot 10^2$	2.3	2.2	1.9	2.7	2.2	3.1	2.4	6.9

Таблица 4. Буферный слой [SiC(0001)] и квазисвободный графен [SiC(000 $\bar{1}$), Si(100)]: исходные данные (d и E_B) взяты из работ [40-48], и результаты расчета для полупроводниковых подложек

Параметры	SiC(0001), ковалентная связь	SiC(000 $\bar{1}$), ван-дер-ваальсова связь	Si(100), ван-дер-ваальсова связь
d , Å	1.95	3.35	3.00
E_B , meV	840	30	40
k , meV/Å ²	$3.98 \cdot 10^3$	72	119
w , meV/Å	$3.88 \cdot 10^3$	40	59
λ , meV	$3.78 \cdot 10^3$	23	30
Γ , meV	$11.58 \cdot 10^3$	1.6	3.8
ξ	0.33	14	8

3. Неметаллические подложки

3.1. SiC{0001}-подложка. В настоящее время считается установленным, что графеноподобный буферный слой образуется только на SiC(0001), т.е. на Si-границе [40]. В этом случае связь графена с SiC(0001) является сильной (ковалентной): $E_B \approx 0.33 - 0.65$ Å eV [41], $E_B \approx 0.36$ [42]. При этом $d \approx 2.0$ Å [42,43], что практически совпадает с суммой атомных радиусов кремния $r_{Si} = 1.18$ Å и углерода $r_C = 0.77$ Å [38] (в работе [44] $d \approx 1.62$ Å). Таким образом, значения d и E_B соответствуют ковалентной связи. Поэтому для дальнейших оценок воспользуемся МСО Харрисона [37].

Поверхностный атом полупроводниковой подложки характеризуется sp^3 -орбиталью, а атом углерода графена — p_z -орбиталью. По данным работы [45], матричный элемент взаимодействия sp^3 - и p_z -орбиталей (ковалентная энергия) равен

$$V_2 = V_{p/sp^3} = 1.26(\hbar^2/m_0d^2). \quad (12)$$

Пренебрегая полярностью связи (см. Приложение, п. 3), легко показать [32], что энергия двухэлектронной связи атома графена с атомом подложки равна

$$E_b = -2V_2/3, \quad (13)$$

а силовая константа центрального взаимодействия

$$k = 4V_2/d^2. \quad (14)$$

Деформационная константа электрон-фононного взаимодействия $w = -\partial V_2/\partial d$ равна

$$w = 2V_2/d. \quad (15)$$

Так что энергия электрон-фононного взаимодействия $\lambda = w^2/k$ имеет вид

$$\lambda = V_2. \quad (16)$$

Для перехода от энергии двухатомной связи E_b к энергии связи графен-субстрат E_B учтем, что лишь

треть атомов углерода графена ковалентно связана с атомами SiC-подложки [40], так что $E_B = |E_b|/3$ и

$$k = 18E_B/d^2, \quad w = 9E_B/d, \quad \lambda = 9E_B/2, \quad (17)$$

$$w = kd/2, \quad \lambda = kd^2/4. \quad (18)$$

Полагая $d = r_C + r_{Si} = 1.95$ Å [38], получаем $V_2 \approx 2.52$ eV и $E_B \approx 0.84$ eV. Для оценки параметра ξ нужно знать значение $\Gamma = \pi\rho_{sc}V^2$, где $\rho_{sc} = \text{const}$ — плотность зонных состояний карбида кремния. Положим $\rho_{sc} = 4/W_{VB}$, где W_{VB} — ширина валентной зоны. Так как $W_{VB} \approx 15.5$ eV [46], имеем $\Gamma = \pi\rho_{sc}V^2 \approx 5.15$ eV. Результаты оценок представлены в табл. 4. Сравнение полученных значений с результатами для буферного слоя на металлической подложке (табл. 3) показывает, что для SiC подложки E_B имеет тот же порядок, k в ~ 1.5 раза меньше, w в ~ 3 раза больше, λ приблизительно на порядок выше, а ξ — более чем на два порядка.

Перейдем теперь к SiC(000 $\bar{1}$), т.е. к ЭГ на С-границе. Здесь буферный слой не образуется [40], хотя в ранних теоретических работах [42,43] такая структура углеродного слоя рассматривалась. Нам, к сожалению, неизвестны ни экспериментальные, ни расчетные энергии связи E_B квазисвободного графена с С-гранью карбида кремния. Для полуколичественных оценок воспользуемся косвенными данными. Так, согласно данным работы [47], энергия адгезии графена на графите $\gamma = 0.221$ J/m², что практически совпадает с энергией межплоскостной адгезии графита 0.227 J/m² ($E_B \approx 30$ meV). Поэтому примем d равным межплоскостному расстоянию в графите 3.35 Å.² В подтверждение такого выбора отметим, что для Si-границы слой квазисвободного графена отстоит от буферного слоя на расстоянии $3.34 - 3.71$ Å [44]. Результаты оценок представлены в табл. 4.

В работе [48] показано, что энергия связи графена с гранью (100) кремниевой подложки $E_B \approx 40 \pm 7$ meV, но значение d не указано. Считая $d = 3$ Å, что типично для

² При этом, строго говоря, мы сводим задачу об ЭГ на С-границе карбида кремния к задаче об ЭГ на графите.

Таблица 5. Квазисвободный графен (ван-дер-ваальсова связь): исходные данные (d и E_B) взяты из работ [49–52], и результаты расчета для диэлектрических подложек

Параметры	SnO ₂	SiO ₂	HfO ₂	h-BN
d , Å	3.00	3.07	3.05	3.35
E_B , meV	70	51	112	83
k , eV/Å ²	0.21	0.15	0.24	0.20
w , meV/Å	105	75	162	111
λ , meV	53	38	83	62
W_{VB} , eV	9	10	5	10
Γ , meV	23	11	106	19
ξ	2.30	3.44	0.78	3.20

ван-дер-ваальсовой связи, получим значения k , w и λ (табл. 4). Принимая $W_{VB} \approx 12$ eV [37] и $\rho_{sc} = 4/W_{VB}$, получим значение ξ (табл. 4).

3.2. Диэлектрические подложки. Рассмотрим достаточно широко используемые оксидные подложки SnO₂ [49] и SiO₂ [50], включая также HfO₂ [51] (верхний слой подложки образуют атомы кислорода), и гексагональный нитрид бора h-BN [52]. По данным работ [50–52] и ссылок в них, значительную, а зачастую и доминирующую роль в связи графен–диэлектрик играет ван-дер-ваальсово взаимодействие. Действительно, во всех рассмотренных случаях $d \approx 3$ Å, $E_B \leq 110$ meV (= E_B для ЭГ на HfO₂). Поэтому для оценок констант воспользуемся формулами (3). Сравнение результатов расчета констант k , w и λ (табл. 5) с соответствующими константами в табл. 1 и 2 показывает, что полученные для SnO₂, SiO₂ и h-BN величины близки к приведенным в табл. 2 значениям для Pd, Ag, Pt и Au. Несколько особняком стоит HfO₂: при $d \approx 3$ Å энергия связи $E_B \approx 112$ meV, т.е. того же порядка, что и для Ni (141 meV), имеющего $d \approx 2$ Å. Предполагается поэтому, что в случае ЭГ на HfO₂ в дополнение к ван-дер-ваальсовой связи имеет место гибридизация состояний p_z атомов С графена и $2p$ -состояний кислорода подложки. Мы, однако, на этом вопросе здесь останавливаться не будем.

Перейдем к оценкам безразмерной константы ξ . Для ЭГ на оксидах положим $\rho_{diel} = 6/W_{VB}$, так что параметр $\Gamma = \pi\rho_{diel}V^2 = 27\pi E_B^2/2W_{VB}$, где $W_{VB} \approx 9$ eV для SnO₂ [53], $W_{VB} \approx 10$ eV для SiO₂³ [37,54], $W_{VB} \approx 5$ eV для HfO₂ [55]. Для h-BN $\rho_{diel} = 4/W_{VB}$, так что $\Gamma = \pi\rho_{diel}V^2 = 9\pi E_B^2/W_{VB}$ и $W_{VB} \approx 10$ eV [56]. Оценки ξ приведены в табл. 5.

4. Заключительные замечания

В работе [19] для изолированного углеродного адатома показано, что при $\xi < \pi$ отсутствует возможность скачкообразного изменения перехода заряда между изолированным адатомом и подложкой. Тут следует, однако,

³ Здесь мы игнорируем наличие узкой щели в валентной зоне, сформированной p -состояниями кислорода подложки.

оговориться. Если разрешить электронам переходить не только с адатома на металл, но и с металла на адатом, то плотность состояний (9) в работе [19] нужно умножить на 2. В результате вместо уравнения (24) в работе [19] получим $\text{ctg}(\pi\bar{n}/2) = \text{const} - \xi\bar{n}$. Тогда критерий возможности скачкообразного изменения числа заполнения адатома \bar{n} принимает вид $\xi > \pi/2$. Этому неравенству удовлетворяют ван-дер-ваальсовы связи ЭГ с гранями (111) металлов Pt, Au и Ir (табл. 1), SiC(000 $\bar{1}$) и Si (100) (табл. 4), SnO₂ и h-BN (табл. 5).

По поводу оценок параметра ξ необходимо, однако, отметить следующее. В теории адсорбции полуширина квазиуровня Γ , являясь трудно оцениваемой характеристикой, рассматривается, как правило, в качестве подгоночного параметра [57]. Сделанные здесь оценки Γ отвечают максимальным значениям, так что полученные величины ξ есть оценки по минимуму. Действительно, во-первых, p -состояние атома углерода взаимодействует не с d -зоной, а с гибридизованной sd -зоной. Плотность состояний s -зоны ρ_s значительно ниже, чем плотность состояний d -зоны ρ_d : по оценкам Андерсона для меди $\rho_s \approx 0.1$ eV⁻¹ [58], $\rho_d \approx 1$ eV⁻¹. Во-вторых, имеются сложности при оценке матричного элемента V , входящего в выражение (П2) (см. приложение к статье [59]). Так, например, для магнитных примесей в немагнитном металле Андерсон приводит значения $V \approx 2-3$ eV, $\Gamma \approx 2-5$ eV [58]. С большой степенью вероятности можно, однако, утверждать, что если скачок электронного состояния атомов углерода и релаксация слоя ЭГ и возможны, то только для квазисвободного графена. Отмеченная неопределенность приведенных нами оценок не является, вообще говоря, следствием именно модельного подхода к проблеме, так как результаты, полученные путем численных расчетов, также весьма заметно отличаются (ср., например, E_B в табл. 1 и 2).

Итак, в работе получены аналитические выражения для упругой (k) и электрон-фононных (w , λ и ξ) констант связи через энергию связи E_B графена с подложкой и расстояние d между ними для слабого ван-дер-ваальсова и сильного кулоновского взаимодействий. Подобного рода оценки представляют интерес при условии, что они приложимы к достаточно широкому кругу объектов. Поэтому здесь рассмотрели как металлические, так и неметаллические подложки. Для удобств дальнейшего использования полученные формулы сведены в табл. 6.

Таблица 6. Формулы для оценки параметров (N — количество зонных состояний)

Параметры	k	w	λ	ξ
Ковалентная связь металл–полупроводник	$32E_B/d^2$ $18E_B/d^2$	$4E_B/d$ $9E_B/d$	$E_B/2$ $9E_B/2$	$W/8\pi NE_B$ $2W/9\pi NR_B$
Ван-дер-ваальсова связь	$27E_B/d^2$	$9E_B/2d$	$3E_B/4$	$W/3\pi NE_B$

Приложение

1. Запишем гамильтониан системы графен-подложка в виде следующей суммы [19,29]:

$$H = H^{el} + H^{ph} + H^{el-ph}. \quad (\text{П1})$$

Здесь электронный гамильтониан $H^{el} = \sum_i h_i^{el}$, где

$$h_i^{el} = \sum_{\mathbf{q}} \varepsilon_{sub}(\mathbf{q}) \hat{n}_{\mathbf{q}} + \varepsilon_0 \hat{n}_i + V \sum_{\mathbf{q}, i} (c_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_i + h.c.), \quad (\text{П2})$$

$\varepsilon_{sub}(\mathbf{q})$ — закон дисперсии электронов подложки, ε_0 — энергия p_z -орбитали атома углерода, $\hat{n}_{\mathbf{q}} = c_{\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{q}}$ — оператор числа заполнения состояния $|\mathbf{q}\rangle$ с волновым вектором \mathbf{q} , $c_{\mathbf{q}}^{\dagger}(c_{\mathbf{q}})$ — соответствующий оператор рождения (уничтожения) электрона подложки, V — матричный элемент взаимодействия, спаривающий состояния $|\mathbf{q}\rangle$ с состоянием i -го атома углерода $|i\rangle$.

Для колебаний листа графена относительно подложки фоновый гамильтониан

$$H^{ph} = \frac{1}{2} M \dot{d}^2 + \frac{1}{2} k (\delta d)^2, \quad (\text{П3})$$

где k — силовая (упругая) константа связи графен-металл, d — расстояние графен-подложка, δd — вариация длины связи. Здесь мы предположили, что лист графена колеблется относительно подложки как целое.

Гамильтониан электрон-фононной связи графена с подложкой

$$H^{el-ph} = \sum_i h_i^{el-ph}, \quad (\text{П4})$$

где $h_i^{el-ph} = w \delta d \hat{n}_i$, w — деформационная константа электрон-фононного взаимодействия. Легко показать [19,29], что энергия p_z -орбитали атома углерода ε_0 переходит в

$$\varepsilon(n) = \varepsilon_0 - \lambda n, \quad (\text{П5})$$

где $\lambda = w^2/k$. Здесь мы положили $n_i = n$.

2. Учтем полярность связи графен-подложка, для чего в соответствии с МСО [16] вместо выражения (2) запишем $E_b = 2(-\sqrt{V_2^2 + V_3^2} + V_{rep})$, где полярная энергия $V_3 = |E_d - E_p|/2$. Тогда для равновесного значения d найдем $V_{rep} = \alpha_c V_2/2$, где введена ковалентность связи $\alpha_c = V_2/\sqrt{V_2^2 + V_3^2}$. В результате получаем $E_b = -2(V_2/\alpha_c)(1 - \alpha_c^2/2)$, $k = 32\alpha_c^3 V_2/d^2$ и $\lambda = V_2/2\alpha_c^3$.

Рассмотрим в качестве подложки Ir(111). По данным справочника [38] имеем $r_{Ir} = 1.36 \text{ \AA}$, откуда $d = 2.13 \text{ \AA}$. Так как для иридия $r_d = 1.08 \text{ \AA}$ [34] и $r_p = 6.59 \text{ \AA}$ [60], получим $V_2 \approx 2.0 \text{ eV}$. Для оценки ковалентности связи примем $E_d = 7.35 \text{ eV}$ и $E_p = 10.4 \text{ eV}$, где энергия отсчитывается от дна зоны проводимости иридия [30]. Так как работа выхода Ir(111) равна 5.76 eV [38], то энергия $E_d = -8.81 \text{ eV}$ относительно вакуума. Полагая энергию E_p равной энергии ионизации углерода $I = 8.30 \text{ eV}$ [38], получим $V_3 = 0.26 \text{ eV}$, откуда $\alpha_c \approx 0.99$.

Аналогичный расчет для металлов, входящих в табл. 1, дает: $\alpha_c \approx 0.86$ для Co, $\alpha_c \approx 0.92$ для Ni, $\alpha_c \approx 0.90$ для Cu, $\alpha_c \approx 0.97$ для Au, $\alpha_c \approx 0.99$ для Pt, $\alpha_c \approx 1$ для Pd и Ag. Таким образом, для целей настоящей работы поправками на полярность связей вполне можно пренебречь.

3. Рассчитаем полярность связи p_z -орбитали атома углерода графена с sp^3 -орбиталью атома подложки α_c . Полярная энергия $V_3 = |\varepsilon_{sp^3}(\text{Si}) - \varepsilon_p(\text{C})|/2$, где $\varepsilon_{sp^3}(\text{Si}) = [\varepsilon_s(\text{Si}) + 3\varepsilon_p(\text{Si})]/4$ — энергия sp^3 -орбитали атома кремния. Воспользовавшись таблицами атомных термов Манна [61], получим $\varepsilon_{sp^3}(\text{Si}) = -9.39 \text{ eV}$, $\varepsilon_p(\text{C}) = -11.07 \text{ eV}$ (отсчет от вакуума), $V_3 = 0.42 \text{ eV}$. Так как $V_2 = 2.52 \text{ eV}$, имеем $\alpha_c \approx 0.99$. Поэтому в формулах работы [32] можно считать $\alpha_c = 1$, а также пренебречь металличностью связи, полагая $V_1 = 0$.

Список литературы

- [1] J.-C. Charlier, P.C. Eklund, J. Zhu, A.C. Ferrari. In: Carbon nanotubes, topics appl. physics / Eds A. Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2008. V. 111. P. 673–709.
- [2] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Phys. Rep. **473**, 51 (2009).
- [3] D. Yoon, H. Cheong. In: Raman spectroscopy for nanomaterials characterization / Ed. S.S.R. Kumar. Springer (2012). P. 191–214.
- [4] A.C. Ferrari, D.M. Basko. Nature Nanotechnol. **8**, 235 (2013).
- [5] A. Politano. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **42**, 99 (2017).
- [6] K.C. Haas. Phys. Rev. B **46**, 150 (1992).
- [7] C. Lobo, J.L. Martins. Z. Phys. D **39**, 159 (1997).
- [8] K. Ishikawa, T. Ando. J. Phys. Soc. (Jpn) **75**, 084713 (2006).
- [9] L.A. Falkovsky. ЖЭТФ **132**, 446 (2007).
- [10] Л.А. Фальковский. ЖЭТФ **142**, 560 (2012).
- [11] M. Mohr, J. Maultzsch, E. Dobardžić, S. Reich, I. Milošević, M. Damnjanović, A. Bosak, M. Krisch, C. Thomsen. Phys. Rev. B **76**, 035439 (2007).
- [12] S.V. Kusminskiy, D.K. Campbell, A.H. Castro Neto. Phys. Rev. B **80**, 035401 (2009).
- [13] T. Aizawa, R. Souda, Y. Ishizawa, H. Hirano, T. Yamada, K. Tanaka. Surf. Sci. **237**, 194 (1990).
- [14] С.Ю. Давыдов. ФТТ **59**, 610 (2017).
- [15] S. Ulstrup, M. Bianchi, R. Hatch, D. Guan, A. Baraldi, D. Alfè, L. Hornekær, P. Hofmann. Phys. Rev. B **86**, 161402(R) (2012); erratum: Phys. Rev. B **93**, 239901(E) (2016).
- [16] M. Endlich, A. Molina-Sanchez, L. Wirtz, J. Kröger. Phys. Rev. B **88**, 205403 (2013).
- [17] J.C. Johansson, S. Ulstrup, M. Bianchi, R. Hatch, D. Guan, F. Mazzola, L. Hornekær, F. Fromm, C. Roidel, T. Seyller, P. Hofmann. J. Phys.: Condens. Matter **25**, 094001 (2013).
- [18] T. Sohler. Electrons and phonons in graphene: electron-phonon coupling, screening and transport in the field effect setup; Physics [physics]. Universit_e Pierre et Marie Curie — Paris VI, 2015. English. <NNT: 2015PA066393>. <tel-01274687>
- [19] С.Ю. Давыдов. ФТТ **55**, 197 (2013).
- [20] M. Vanin, J.J. Mortensen, A.K. Kelkkanen, J.M. Garcia-Lastra, K.S. Thygesen, K.W. Jacobsen. Phys. Rev. B **81**, 081408(R) (2010).

- [21] B. Busse, P. Lazic, R. Djemour, J. Coraux, T. Gerber, N. Ato-diresei, V. Caciuc, R. Brako, A.T. N'Diaye, S. Blügel, J. Zenghagen, T. Michely. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 036101 (2011).
- [22] I. Hamada, M. Otani. *Phys. Rev. B* **82**, 153412 (2010).
- [23] J. Sławinska, P. Dabrowski, I. Zasada. *Phys. Rev. B* **83**, 245429 (2011).
- [24] M. Kralj, I. Pletikosić, M. Petrović, P. Pervan, M. Milun, A.T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely, J. Fujii, I. Vobornik. *Phys. Rev. B* **84**, 075427 (2011).
- [25] A. Dahal, M. Batzill. *Nanoscale* **6**, 2548 (2014).
- [26] A. Al Taleb, D. Farias. *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 103005 (2016).
- [27] Z.H. Aitken, R. Huang. *J. Appl. Phys.* **107**, 123531 (2010).
- [28] K. Zhang, M. Arroyo. *J. Appl. Phys.* **113**, 193501 (2013).
- [29] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **52**, 240 (2018).
- [30] В.Ю. Ирхин, Ю.П. Ирхин. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в *d*- и *f*-металлах и их соединениях. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (2004). 472 с.
- [31] S. Froyen. *Phys. Rev. B* **22**, 3119 (1980).
- [32] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. *ФТТ* **57**, 819 (2015).
- [33] D. Maccariello, D. Campi, A. Al Taleb, G. Benedek, D. Farias, M. Bernasconi, R. Miranda. *Carbon* **93**, 1 (2015).
- [34] A. Allard, L. Wirtz. *Nano Lett.* **10**, 4335 (2010).
- [35] D. Fariasa, K.H. Rieder, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, T. Tanaka, C. Oshima. *Surf. Sci.* **454–456**, 437 (2000).
- [36] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **74**, 205101 (2006).
- [37] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). 1, 382 с.; 2, 332 с.
- [38] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [39] S. Das, D. Lahiri, D.-Y. Lee, A. Agrawal, W. Choi. *Carbon* **59**, 121 (2013).
- [40] C. Berger, E.H. Conrad, W.A. de Heer. Epigraphene: epitaxial graphene on silicon carbide. arXiv: 1704.00374.
- [41] G.H. Wells, T. Hopf, K.V. Vassilevski, E. Escobedo-Cousin, N.G. Wright, A.B. Horsfall, J.P. Goss, A.G. O'Neill, M.R.C. Hunt. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 193109 (2014).
- [42] A. Mattausch, O. Pankratov. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 076802 (2007).
- [43] F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B.N. Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, C. Berger, E.H. Conrad, L. Magaud. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 126805 (2007).
- [44] B. Huang, H.J. Xiang, S.-H. Wei. *Phys. Rev. B* **83**, 161405(R) (2011).
- [45] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. Письма в ЖТФ **37**, 11, 51 (2011).
- [46] G. Persson, U. Lindefelt. *J. Appl. Phys.* **82**, 5496 (1997).
- [47] J. Wang, D.C. Sorescu, S. Jeon, A. Belianinov, S.V. Kalinin, A.P. Baddorf, P. Maksymovych. *Nature Commun.* **7**, 13263 (2016).
- [48] Z. Zong, C.-L. Chen, M.R. Dokmeci, K.-t. Wan. *J. Appl. Phys.* **107**, 026104 (2010).
- [49] R. Zhang, C. Zhang, H. Luan, W. Ji, P. Wang. *RSC Adv.* **5**, 35377 (2015).
- [50] W. Gao, P. Xiao, G. Henkelman, K.M. Liechti, R. Huang. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 255301 (2014).
- [51] K. Kamiya, N. Umezawa, S. Okada. *Phys. Rev. B* **83**, 153413 (2011).
- [52] B. Sachs, T.O. Wehling, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein. *Phys. Rev. B* **84**, 195414 (2011).
- [53] W. Zhou, Y. Liu, Y. Yang, P. Wu. *J. Phys. Chem. C* **118**, 6448 (2014).
- [54] С.С. Некрашевич, В.А. Гриценко. *ФТТ* **56**, 209 (2014).
- [55] J.C. Garcia, A.T. Lino, L.M.R. Solfaro, J.R. Leite, V.N. Freire, G.A. Farias, E.F. da Silva jr. 27th Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors ICPS-27. AIP Conference Proceedings **772**, 189 (2005).
- [56] Y.-N. Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **44**, 7787 (1991).
- [57] С.Ю. Давыдов. Теория адсорбции: метод модельных гамильтонианов. Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, СПб. (2013). 235 с.; twirpx.com/file/1596114/
- [58] Ч. Киттель. Квантовая теория твердых тел. Наука, М. (1967). Гл. 18.
- [59] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **46**, 204 (2012).
- [60] W.A. Harrison, G.K. Straub. *Phys. Rev. B* **36**, 2695 (1987).
- [61] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **31**, 2121 (1985).