

О скорости Ферми и статической проводимости эпитаксиального графена

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
 Санкт-Петербург, Россия
 Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
 Санкт-Петербург, Россия
 E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 7 октября 2013 г.)

Для вычисления характеристик эпитаксиального графена предложены модели энергетической плотности состояний металлической и полупроводниковой подложки, не приводящие в дальнейшем к расходимостям. Показано, что скорость Ферми для эпитаксиального графена, сформированного на металле, увеличивается по сравнению со свободным графеном независимо от положения уровня Ферми. Скорость Ферми графена, сформированного на полупроводниковой подложке, наоборот, уменьшается, причем тем больше, чем ближе уровень Ферми к центру запрещенной зоны полупроводника. Статическая проводимость эпитаксиального графена при нулевой температуре σ вычислялась по формуле Кубо–Гринвуда. Показано, что для недопированного графена на металле величина σ_m убывает с отклонением точки Дирака ε_D (совпадающей с уровнем Ферми системы) от центра зоны проводимости подложки. Для полупроводниковой подложки статическая проводимость σ_{sc} оказывается отличной от нуля и равна $\sigma_{sc} = 2e^2/\pi\hbar$ только при выполнении условия $\varepsilon_F = \varepsilon'_D$, где ε'_D — перенормированная за счет взаимодействия с подложкой энергия точки Дирака.

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).

1. Введение

Главной отличительной чертой свободного однолистного графена является его линейный (дираковский) электронный спектр в окрестности точки Дирака K зоны Бриллюэна, который может быть представлен в следующем виде (низкоэнергетическое приближение):

$$\varepsilon_{\pm}(\mathbf{q}) = \varepsilon_D \pm \hbar v_F |\mathbf{q}|, \quad (1)$$

где ε_D — энергия, отвечающая точке \mathbf{K} ; $v_F \sim 10^6$ м/с — скорость Ферми; \mathbf{q} — волновой вектор, отсчитываемый от точки \mathbf{K} ; \hbar — приведенная постоянная Планка; знак „плюс“ относится к зоне проводимости (π^* -зоне), знак „минус“ — к валентной зоне (π -зоне) [1]. Эта особенность определяет все свойства графена, в том числе транспортные [2,3]. Встает вопрос о том, как различные возмущения влияют на спектр (1). По-видимому, наиболее серьезным возмущением является подложка, на которой сформирован монослой графена (в этом случае говорят об эпитаксиальном графене [4–7]).

Задача о влиянии подложки на величину v_F рассматривалась Алисултановым в работе [8]. При этом для описания плотности состояний подложки $\rho(\omega)$, где ω — энергетическая переменная, использовались простые модели. Для металлической подложки была выбрана модель „пьедестала“, в рамках которой $\rho_m(\omega) = \rho_m^0 \Theta(W_m - |\omega|)$, где Θ — функция Хевисайда, W_m — полуширина зоны проводимости, за нуль энергии принят центр зоны. Для

полупроводниковой подложки использовалась модель Халдейна–Андерсона вида

$$\rho_{sc}(\omega) = \rho_{sc}^0 \Theta(W_{sc} - |\omega|) \Theta(|\omega| - E_g/2),$$

где W_{sc} — ширины зоны проводимости и валентной зоны, принятые одинаковыми, E_g — ширина запрещенной зон, начало отсчета энергии совмещено с центром запрещенной зоны. Использование столь простых моделей позволило получить аналитические результаты и показать, что в случае металлической подложки скорость Ферми в эпитаксиальном графене \tilde{v}_F выше, чем в свободном однолистном графене, тогда как для полупроводниковой подложки $\tilde{v}_F < v_F$ [8]. Итоговые формулы, однако, содержат некоторые расходящиеся члены (см. выражения (6) и (7) в [8]). Это, вообще говоря, не удивительно, так как использованные плотности состояний $\rho_m(\omega)$ и $\rho_{sc}(\omega)$ содержат ступенчатообразные скачки. Интересно поэтому рассмотреть, как изменятся результаты работы [8] при использовании более реалистичных моделей $\rho_m(\omega)$ и $\rho_{sc}(\omega)$.

Такая постановка задачи продиктована еще и тем обстоятельством, что модель Халдейна–Андерсона приводит к появлению щелей в спектре эпитаксиального графена, которые являются артефактами [9] и исчезают, если модельная плотность состояний $\rho_{sc}(\omega)$ не испытывает скачков [10,11]. Таким образом, в настоящей работе мы используем результаты [10,11] для описания плотности состояний полупроводниковой подложки,

предложим новую модель для плотности состояний металлической подложки и в рамках этих моделей вычислим перенормировку скорости Ферми и статическую проводимость графена.

2. Перенормировка скорости Ферми

В низкоэнергетическом приближении функция Грина эпитаксиального графена $G(\mathbf{q}, \omega)_{\pm}$ может быть записана в виде

$$G_{\pm}(\mathbf{q}, \omega)^{-1} = \omega - \varepsilon_{\pm}(\mathbf{q}) - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega). \quad (2)$$

Здесь полуширина квазиуровня адсорбированного на подложке атома углерода графена $\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_{\text{sub}}(\omega)$, где матричный элемент V_m описывает связь графен-подложка, плотность состояний подложки есть $\rho_{\text{sub}}(\omega)$; функция сдвига квазиуровня

$$\Lambda(\omega) = \pi^{-1} P \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma(\omega') (\omega - \omega')^{-1} d\omega',$$

где символ P указывает на то, что интеграл нужно брать в смысле главного значения (см. [9–11]). Таким образом, для определения функции Грина (2) достаточно задать $\rho_{\text{sub}}(\omega)$.

Начнем рассмотрение с металлической подложки и зададим плотность $\rho_m(\omega)$ состояний в виде

$$\rho_m(\omega) = \begin{cases} D\sqrt{W_m^2 - \omega^2}, & |\omega| \leq W_m, \\ 0, & |\omega| > W_m, \end{cases} \quad (3)$$

где W_m — полуширина зоны проводимости металла, D — коэффициент. Отметим, что аналогичная модель плотности состояний использовалась Ньюнсом в его классической работе [12]. Коэффициент D определим, положив, что зона проводимости металла может содержать N_m электронов. Тогда, интегрируя выражение (2) по зоне разрешенных состояний, легко показать, что $D = N_m / \pi W_m^2$.

Для дальнейшего рассмотрения нам необходимо определить функцию сдвига $\Lambda_m(\omega)$ исходя из соотношения причинности

$$\Lambda_m(\omega) = V_m^2 P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_m(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega'. \quad (4)$$

Поскольку нас интересует только область энергии $|\omega| \leq W_m$, т.е. полоса непрерывного спектра, найдем, что в этом интервале

$$\Lambda_m(\omega) = \frac{N_m V_m^2}{W_m^2} \omega. \quad (5)$$

В [8] показано, что отношение \tilde{v}_F / v_F определяется выражением

$$\frac{\tilde{v}_F}{v_F} = \left(1 - \frac{d\Lambda(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F}^{-1}, \quad (6)$$

где под ε понимается $\varepsilon(\mathbf{q}) = \hbar v_F |\mathbf{q}|$ из (2), ε_F — уровень Ферми ($|\varepsilon_F| < W_m$). Таким образом, для металлической подложки получаем

$$\frac{\tilde{v}_F}{v_F} = \left(1 - \frac{N_m V_m^2}{W_m^2} \right)^{-1}. \quad (7)$$

Из выражения (6) следует, во-первых, что $\tilde{v}_F / v_F > 1$, что совпадает с выводом работы [8]. Во-вторых, отношение \tilde{v}_F / v_F не зависит от положения уровня Ферми ε_F , что противоречит результатам [8]. Более того, во втором члене в круглых скобках полюса отсутствуют.

Необходимым и достаточным условием применения выражения (7) является выполнение неравенства $N_m (V_m / W_m)^2 < 1$. Отметим в связи с этим, что мы здесь рассматриваем квазисвободный графен (quasi-free standing graphene), т.е. графеновый лист, слабо связанный с подложкой и обладающий в окрестности точки \mathbf{K} дисперсией вида

$$\tilde{\varepsilon}_{\pm}(\mathbf{q}) = \varepsilon_D \pm \hbar \tilde{v}_F |\mathbf{q}|.$$

При этом логично считать, что $(V_m / W_m)^2 \ll 1$. Таким образом, полагаем, что неравенство $N_m (V_m / W_m)^2 < 1$ выполняется как для d -, так и для f -полос.

Перейдем теперь к случаю полупроводниковой подложки. В работе [10] для описания плотности состояний было предложено следующее выражение:

$$\rho_{\text{sc}}(\omega) = \begin{cases} A\sqrt{\omega - E_g/2}, & E_g/2 < \omega \leq W_{\text{sc}} + E_g/2; \\ A\sqrt{-\omega - E_g/2}, & -W_{\text{sc}} - E_g/2 \leq \omega < -E_g/2; \\ 0, & |\omega| \leq E_g/2, \quad |\omega| > W_{\text{sc}} + E_g/2. \end{cases} \quad (8)$$

Здесь A и W_{sc} — коэффициенты (см. подробнее [10]) и ширины зон, принятые равными для зоны проводимости и валентной зоны, за нуль энергии принято положение центра запрещенной зоны субстрата. Параметры A и W_{sc} не являются независимыми. Действительно, из того обстоятельства, что в зонах разрешенных состояний можно разместить N_{sc} электронов, следует, что, например, в случае соединений $A_N B_{8-N}$ получим $AW_{\text{sc}}^{3/2} = 6$ (см. подробнее [10]).

В работе [11], где нас интересовал энергетический интервал, соответствующий запрещенной зоне подложки E_g , было принято для простоты, что выполняется неравенство $W_{\text{sc}} \gg E_g$, которое, ничего принципиально не меняя, упрощает вычисления. Поскольку здесь мы рассматриваем ту же область энергий $|\varepsilon_F| < E_g/2$ (невыврожденный полупроводник), прибегнем к такому упрощению.

В соответствии с [11] для области запрещенной зоны $|\omega| \leq E_g/2$ приведенная функция сдвига $\tilde{\Lambda}_{\text{sc}}(\omega) = \Lambda_{\text{sc}}(\omega) / AV_{\text{sc}}^2$ имеет вид

$$\tilde{\Lambda}_{\text{sc}}(\omega) = F_-(\omega) - F_+(\omega), \quad (9)$$

где $F_{\pm} = \pi \sqrt{\pm \omega + E_g/2}$. Тогда получим

$$\frac{\tilde{v}_F}{v_F} = \left(1 + \frac{AV_{sc}^2}{\sqrt{|\varepsilon_F| + E_g/2}} \right)^{-1}. \quad (10)$$

Так же как в работе [8], имеем $\tilde{v}_F/v_F < 1$. Однако в отличие от [8] зависимость отношения \tilde{v}_F/v_F от ε_F имеет минимум при $\varepsilon_F = 0$ и максимумы при $|\varepsilon_F| = E_g/2$ (в [8] получена обратная зависимость — максимумы при $\varepsilon_F = 0$ и минимум при $\varepsilon_F = E_g/2$). Вновь отметим отсутствие полюсов.

Здесь, однако, необходимо сделать следующую оговорку. Плотность состояний (8) описывает, строго говоря, собственный полупроводник, для которого $\varepsilon_F = 0$. Случай $\varepsilon_F \neq 0$ отвечает несобственному полупроводнику, для описания которого нужно ввести локальные уровни или узкие примесные зоны в области энергий $|\omega| < E_g/2$, как, например, это было сделано в работе [13] в рамках модели Халдейна–Андерсона. Мы, однако, пренебрегаем здесь этим обстоятельством и допускаем варьирование положения уровня Ферми.

Интересно сопоставить полученные нами результаты с экспериментальными данными, приведенными в работе [14] для квазисвободного графена, сформированного на SiC(0001), с последующей интеркаляцией металлических атомов. Оказалось, что в случае интеркалирования кластеров атомов Au скорость Ферми возросла до $1.2 \cdot 10^6$ м/с; при интеркалировании атомов K и Ca скорость Ферми уменьшалась до $(0.5-0.7) \cdot 10^6$ м/с. Отметим, что, когда речь идет об интеркалированных металлических слоях, с точки зрения теории не всегда ясно, к какой модели привязывать результаты: к эпитаксии на металлической или полупроводниковой подложке. Таким образом, здесь требуются дополнительные исследования, причем как экспериментальные, так и теоретические.

3. Статическая проводимость эпитаксиального графена

Используя модели плотностей состояний (3) и (8), рассмотрим задачу о статической проводимости графена σ , следуя работам [15,16]. Запишем выражение для σ при нулевой температуре T , воспользовавшись формулой Кубо–Гринвуда,

$$\sigma = \frac{e^2}{\pi \hbar} \int_0^{\xi} \Psi(\varepsilon, \varepsilon_F) \varepsilon_q d\varepsilon_q,$$

$$\Psi(\varepsilon, \varepsilon_F) = [|\text{Im}G_+(\varepsilon_+, \varepsilon_F)|^2 + |\text{Im}G_-(\varepsilon_-, \varepsilon_F)|^2 + 2\text{Im}G_+(\varepsilon_+, \varepsilon_F)\text{Im}G_-(\varepsilon_-, \varepsilon_F)], \quad (11)$$

где под ε_{\pm} понимаем $\varepsilon_D \pm \varepsilon_q$, $\varepsilon_q = v_F \hbar |\mathbf{q}|$ из (2), ξ — ширина $\pi(\pi^*)$ -зоны графена.

Начнем с вычисления статической проводимости свободного однослойного графена σ_g , задав его функцию Грина в виде

$$G_{g\pm}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = \omega - \varepsilon_{\pm}(\mathbf{q}) + i s,$$

где $\varepsilon_{\pm}(\mathbf{q})$ дается формулой (1) и $s = 0^+$. Поскольку в свободном недопированном графене $\varepsilon_F = \varepsilon_D$, имеем $\sigma_g = 2e^2/\pi \hbar$. Перейдем теперь к эпитаксиальному графену. Легко показать, что при $\varepsilon_F = \varepsilon_D = 0$ для металлической подложки

$$\sigma_m = \frac{2e^2}{\pi \hbar} \left(1 - \frac{\Gamma_{m0}^2}{\xi^2 + \Gamma_{m0}^2} \right), \quad (12)$$

где $\Gamma_{m0} \equiv \Gamma_m(0) = N_m V_m^2/W_m$. Это выражение с точностью до обозначений совпадает с формулой (3) работы [16].

Рассмотрим общий случай. Для трех слагаемых в правой части второго выражения (11) для случая металлической подложки можем записать

$$\begin{aligned} |\text{Im}G_{\pm}(\varepsilon_{\pm}, \varepsilon_F)|^2 &= \frac{\Gamma_{mF}^2}{[(b_m \mp \varepsilon_q)^2 + \Gamma_{mF}^2]^2}, \\ \text{Im}G_+(\varepsilon_+, \varepsilon_F)\text{Im}G_-(\varepsilon_-, \varepsilon_F) &= \frac{\Gamma_{mF}^2}{[(b_m - \varepsilon_q)^2 + \Gamma_{mF}^2][(b_m + \varepsilon_q)^2 + \Gamma_{mF}^2]}, \end{aligned} \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} b_m &= a_m \varepsilon_F - \varepsilon_D, \quad a_m = [1 - N_m(V_m/W_m)^2], \\ \Gamma_{mF} &= N_m(V_m/W_m)^2 \sqrt{W_m^2 - \varepsilon_F^2}. \end{aligned}$$

Подставляя (13) в (11), получим

$$\begin{aligned} \sigma_m &= \frac{e^2}{\pi \hbar} \left[\frac{\Gamma_{mF}^2}{b_m^2 + \Gamma_{mF}^2} - \frac{\Gamma_{mF}^2}{2} \left(\frac{1}{(\xi + b_m)^2 + \Gamma_{mF}^2} + \frac{1}{(\xi - b_m)^2 + \Gamma_{mF}^2} \right) + \frac{\Gamma_{mF}}{2|b_m|} B \right], \\ B &= \arctan \frac{\xi^2 + \Gamma_{mF}^2 - b_m^2}{|b_m| \Gamma_{mF}} - \arctan \frac{\Gamma_{mF}^2 - b_m^2}{|b_m| \Gamma_{mF}}. \end{aligned} \quad (14)$$

Теперь учтем, что формула (14) справедлива только в том случае, когда зоны металлической подложки и графена перекрываются и между ними возможно туннелирование электронов (в противном случае следовало бы положить $V_m = 0$). Для этого в общем случае достаточно, чтобы $|\varepsilon_D| < W_m + \xi$.

Далее положим $\varepsilon_F = \varepsilon_D$. Это условие означает, что переход заряда между металлической подложкой и графеном отсутствует: p_z -орбиталь графена по-прежнему содержит один электрон, заполнение же зоны металлической подложки диктуется положением уровня Ферми ε_F . Неравенство $|\varepsilon_D| < W_m + \xi$ при этом переходит в $|\varepsilon_D| < W_m$.

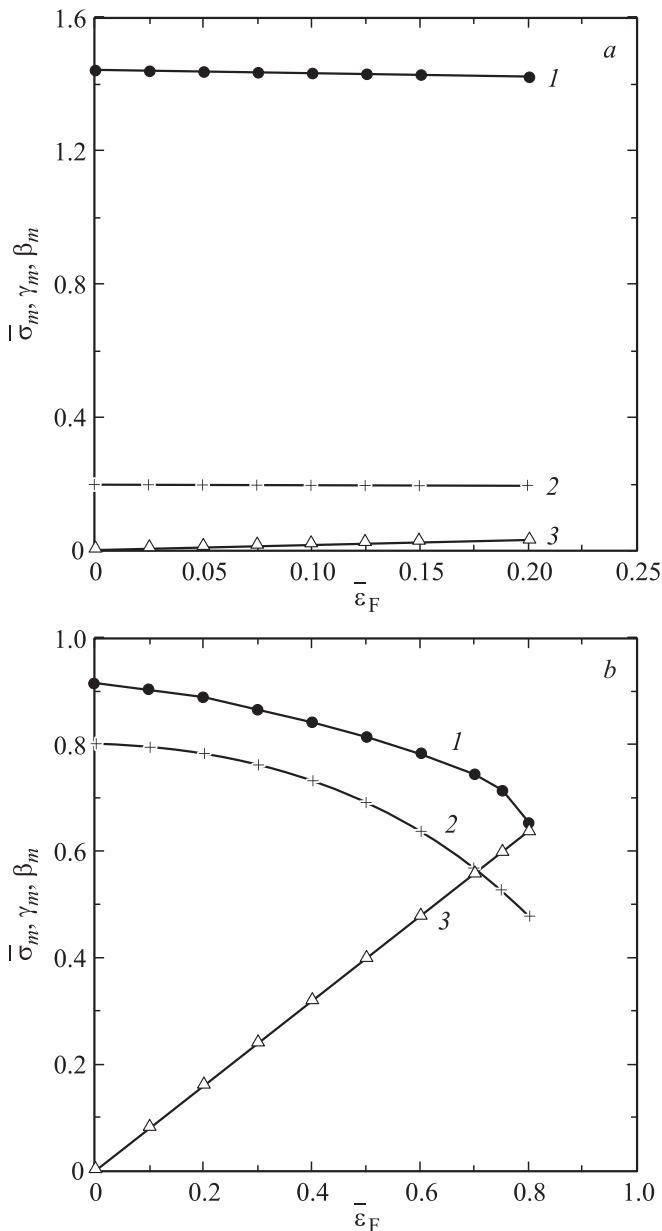


Рис. 1. Зависимость приведенной проводимости графена $\bar{\sigma}_m$ (1) и параметров γ_m (2) и β_m (3) от приведенной энергии Ферми $\bar{\epsilon}_F$ для графена, сформированного на металлической подложке. $\epsilon_D = \epsilon_F$, $W_m = \xi$. *a* — $a_m = 0.2$, $|\beta_m| = 0.8|\bar{\epsilon}_F|$, $\gamma_m = 0.8\sqrt{1 - \bar{\epsilon}_F^2}$; *b* — $a_m = 0.8$, $|\beta_m| = 0.2|\bar{\epsilon}_F|$, $\gamma_m = 0.2\sqrt{1 - \bar{\epsilon}_F^2}$.

Зависимости σ_m , а также параметров Γ_{mF} и $|b_m|$ от ϵ_F представлены на рис. 1, где использовались следующие безразмерные единицы: $\bar{\xi} = \xi/W_m$, $\beta_m = |b_m|/W_m$, $\gamma_m = \Gamma_{mF}/W_m$, $\bar{\epsilon}_F = \epsilon_F/W_m$ и $\bar{\sigma}_m = \sigma_m(\pi\hbar/e^2)$. При определении параметров учтено, что $N_m(V_m/W_m)^2 < 1$ (см. выше). Из рис. 1 следует, что с увеличением $|\epsilon_F| = |\epsilon_D|$ проводимость σ_m уменьшается, причем это уменьшение диктуется понижением значения Γ_{mF} и линейным ростом $|b_m|$.

Для полупроводниковой подложки в отсутствие вырождения $|\epsilon_F| \leq E_g/2$. Функция Грина эпитаксиального графена, соответствующая области запрещенной зоны подложки, есть

$$G_{g\pm}^{-1}(\epsilon_q, \epsilon_F) = \epsilon_F - \epsilon_D - \Lambda(\epsilon_F) \mp \epsilon_q + is, \quad s = 0^+ \quad (15)$$

Для исключения перехода заряда между подложкой и графеном достаточно потребовать, чтобы $|\epsilon_D| < E_g/2$ (напомним, что $T = 0$). Еще одним условием является отсутствие щели в спектре графена, которую может навести полупроводниковая подложка [9–11]. Критерием отсутствия такой щели в принятой здесь модели является условие $\xi > \max\{|(E_g/2) \pm \epsilon_D + \pi AV_{sc}^2 \sqrt{E_g}|\}$ [11].

Легко показать, что статическая проводимость σ_{sc} будет отлична от нуля и равна $\sigma_{sc} = 2e^2/\pi\hbar$ только при выполнении условия $\epsilon_F - \epsilon_D - \Lambda(\epsilon_F) = 0$, которое в безразмерном виде сводится к уравнению

$$x_D = f(x_F),$$

$$f(x_F) = x_F - C(\sqrt{x_F + 1} - \sqrt{-x_F + 1}), \quad (16)$$

где $x_{F(D)} = 2\epsilon_{F(D)}/E_g$, $C = \pi AV_{sc}^2 \sqrt{2/E_g}$. Схематическое решение уравнения (16) представлено на рис. 2, где изображена только половина графика, так как $f(-x_F) = -f(x_F)$, а пунктирными линиями ограничен интервал $|x_D| < 1$. Легко показать, что для того, чтобы вся кривая $f(x_F)$ попала в интервал $|x_D| < 1$, должно выполняться неравенство $C < \sqrt{2}$.

В заключение отметим, что вопрос о статической проводимости (в точке Дирака) даже свободного однослойного недопированного графена до сих пор является дискуссионным. Так, например, в обзоре [3] приводятся значения σ_g (по данным разных авторов),

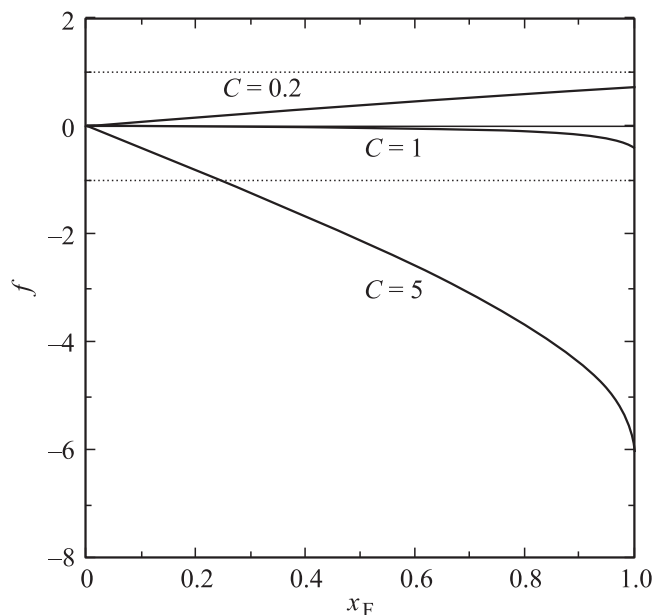


Рис. 2. Схематическое решение уравнения (16).

равные $4e^2/\pi\hbar$, $\pi e^2/2\hbar$, 0, ∞ , тогда как в [2] приведена величина $\sigma_g = e^2/\pi\hbar$.

Автор признателен З.З. Алисултанову за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [2] D.S.L. Abergel, V. Apalkov, J. Berashevich, K. Ziegler, T. Chakraborty. *Adv. Phys.* **59**, 261 (2010).
- [3] S. Das Sarma, S. Adam, E.H. Huang, E. Rossi. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 407 (2011).
- [4] J. Haas, W.A. de Heer, E.H. Conrad. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 323 202 (2008).
- [5] Y.H. Wu, T. Yu, Z.X. Shen. *J. Appl. Phys.* **108**, 071 301 (2010).
- [6] W.A. de Heer, C. Berger, X. Wu, M. Sprinkle, Y. Hu, M. Ruan, J.A. Stroscio, P.N. First, R. Haddon, B. Piot, C. Faugeras, M. Potemski, J.-S. Moon. *J. Phys. D* **43**, 374 007 (2010).
- [7] D.R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, T. Whiteway, V. Yu. arXiv: 1110.6557.
- [8] З.З. Алисултанов. *Письма в ЖТФ* **39**, 13, 32 (2013).
- [9] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **47**, 97 (2013).
- [10] С.Ю. Давыдов. *ЖТФ* **84**, 4, 155 (2014).
- [11] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **48**, 49 (2014).
- [12] D.M. Newns. *Phys. Rev.* **178**, 1123 (1969).
- [13] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **31**, 1236 (1997).
- [14] M.N. Nair, M. Cranney, F. Vonau, D. Aubel, P. Le Fevre, A. Tejeda, F. Bertran, A. Teleb-Ibrahimi, L. Simon. arXiv: 1201.3811.
- [15] N.M.R. Peres, F. Guinea, A.H. Castro Neto. *Phys. Rev. B* **73**, 125 411 (2006).
- [16] З.З. Алисултанов. *Письма в ЖТФ* **39**, 17, 8 (2013).