

Вакансии в эпитаксиальном графене

© С.Ю. Давыдов[†]

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий,
механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 12 ноября 2014 г. Принята к печати 23 декабря 2014 г.)

Методом когерентного потенциала рассмотрена задача о влиянии конечной концентрации случайно расположенных вакансий на плотность состояний эпитаксиального графена. Для описания плотности состояний подложки используются простые модели (Андерсона, Халдейна–Андерсона, параболическая). Электронный спектр однослойного свободного графена рассматривается в низкоэнергетическом приближении. Обсуждается переход заряда в системе графен–подложка. Показано, что во всех случаях плотность состояний эпитаксиального графена уменьшается пропорционально концентрации вакансий. При этом усредненное значение перехода заряда с графена в подложку увеличивается.

1. Введение

Изучение эпитаксиального графена (ЭГ) [1–4] в известном смысле не менее важно, чем изучение свободного однослойного графена (ОГ), так как именно ЭГ является элементом планарной технологии приборных структур. Важно понять поэтому, как именно изменяется плотность состояний ОГ под влиянием подложки. В первую очередь необходимо установить: возникает ли энергетическая щель в спектре изначально бесщелевого ОГ, меняется или нет в окрестности точки Дирака ε_D линейный ход электронной дисперсии $\varepsilon(\mathbf{k})$ (\mathbf{k} — двумерный волновой вектор ОГ), куда и насколько смещается положение ε_D относительно уровня химического потенциала системы.

В силу наличия в графене дефектов, присущих любой реальной структуре, понятен интерес к разупорядоченному ОГ. Так, например, в работах [5,6] (см. также ссылки, приведенные там) исследовалось влияние конечной концентрации углеродных вакансий на плотность состояний ОГ. Та же задача, но для ЭГ, рассматривалась в работе [7], где коэффициенты, отвечающие за зависимость от концентрации вакансий, рассчитывались для идеального ОГ. В данной работе эти же коэффициенты рассчитываются для бездефектного ЭГ, благодаря чему удается избежать сингулярности в точке Дирака.

Большая часть работы посвящена полупроводниковой подложке, так как ЭГ, сформированный на таком субстрате, подвержен наиболее серьезным изменениям в области энергий, отвечающих запрещенной зоне. Рассматривается, однако, и металлическая подложка.

Основное внимание уделяется влиянию вакансий на плотность состояний ЭГ. Обсуждается также переход заряда между графеном и подложкой. Рассмотрение носит модельный характер.

2. Общие соотношения

Пусть функция Грина атома углерода, связанного с твердотельной подложкой, есть

$$g_C^{-1}(\omega) = \omega - \varepsilon_C - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega). \quad (1)$$

Здесь ω — энергетическая переменная; ε_C — энергия свободной $|p\rangle$ -орбитали атома углерода, которая в дальнейшем принимается равной энергии точки Дирака ε_D ; $\Gamma(\omega) = \pi V_{CS}^2 \rho_s(\omega)$ — функция уширения квазиуровня углерода (V_{CS}) — матричный элемент взаимодействия $|p\rangle$ -орбитали углерода с субстратом, $\rho_s(\omega)$ — плотность состояний субстрата) и $\Lambda(\omega)$ — функция сдвига квазиуровня углерода, связанная с $\Gamma(\omega)$ соотношением

$$\Lambda(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'}, \quad (2)$$

где P — символ главного значения.

Воспользовавшись результатами работы [7], где для решения задачи о вакансионно разупорядоченном ЭГ использовался метод когерентного потенциала [8,9], запишем усредненную функцию Грина графенового слоя в виде

$$\langle \tilde{G}_{eg}(\omega) \rangle_{\text{layer}} = \tilde{F}_1(\omega) - i\tilde{F}_2(\omega), \quad (3)$$

где

$$\tilde{F}_1(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Omega - \varepsilon(\mathbf{k}) + \alpha A_1}{(\Omega - \varepsilon(\mathbf{k}) + \alpha A_1)^2 + (\Gamma(\omega) + \alpha A_2)^2},$$

$$\tilde{F}_2(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Gamma(\omega) + \alpha A_2}{(\Omega - \varepsilon(-\mathbf{k}) + \alpha A_1)^2 + (\Gamma(\omega) + \alpha A_2)^2} \quad (4)$$

и

$$A_{1,2}(\omega) = \frac{\tilde{F}_{1,2}(\omega)}{\tilde{F}_1(\omega) + \tilde{F}_2(\omega)},$$

$$\Omega = \omega - \varepsilon_D - \Lambda(\omega). \quad (5)$$

[†] E-mail: Sergei.Davydov@mail.ru

Таким образом, выражения (4) представляют собой систему двух нелинейных самосогласованных уравнений. Здесь нас будет интересовать усредненная плотность состояний графенового слоя $\langle \tilde{\rho}_{eg}(\omega) \rangle_{\text{layer}} = -\pi^{-1} \text{Im} \langle \tilde{G}_{eg}(\omega) \rangle_{\text{layer}}$, откуда

$$\langle \tilde{\rho}_{eg}(\omega) \rangle_{\text{layer}} = \frac{1}{\pi} \tilde{F}_2(\omega). \quad (6)$$

В соответствии с [7] в низкоэнергетическом приближении, когда реальный электронный спектр ОГ в окрестности точки Дирака заменяется линеаризованным выражением $\varepsilon_{\pm}(|\mathbf{q}|) = \varepsilon_D \pm 3ta|\mathbf{q}|/2$ (волновой вектор \mathbf{q} отсчитывается от волнового вектора точки Дирака, t — энергия перескока электрона между ближайшими соседями в ОГ, разделенными расстоянием $a = 1.42 \text{ \AA}$, знак плюс относится к зоне проводимости ОГ, знак минус — к валентной зоне ОГ), получим

$$\begin{aligned} \tilde{F}_1(\omega) &= \mp \frac{2}{\xi} - \frac{1}{\xi^2} \left[\Omega_{\alpha} \ln \frac{(\Omega_{\alpha} \mp \xi)^2 + \Gamma_{\alpha}^2(\omega)}{\Omega_{\alpha}^2 + \Gamma_{\alpha}^2(\omega)} \right. \\ &\quad \left. - 2\Gamma_{\alpha}(\omega) \left(\arctan \frac{\Omega_{\alpha}}{\Gamma_{\alpha}(\omega)} - \arctan \frac{\Omega_{\alpha} \mp \xi}{\Gamma_{\alpha}(\omega)} \right) \right], \\ \tilde{F}_2(\omega) &= \frac{1}{\xi^2} \left[\Gamma_{\alpha} \ln \frac{(\Omega_{\alpha} \mp \xi)^2 + \Gamma_{\alpha}^2(\omega)}{\Omega_{\alpha}^2 + \Gamma_{\alpha}^2(\omega)} \right. \\ &\quad \left. + 2\Omega_{\alpha} \left(\arctan \frac{\Omega_{\alpha}}{\Gamma_{\alpha}(\omega)} - \arctan \frac{\Omega_{\alpha} \mp \xi}{\Gamma_{\alpha}(\omega)} \right) \right], \quad (7) \end{aligned}$$

где $\Omega_{\alpha} = \Omega + \alpha A_1(\omega)$, $\Gamma_{\alpha}(\omega) = \Gamma(\omega) + \alpha A_2(\omega)$, знак минус относится к зоне проводимости ЭГ ($\Omega_{\alpha} > 0$), знак плюс — к валентной зоне ЭГ ($\Omega_{\alpha} < 0$). Точка Дирака ω_{D} дефектного ЭГ определяется уравнением $\Omega_{\alpha} = 0$.

Для того чтобы упростить задачу, воспользуемся вместо функций $A_{1,2}(\omega)$ функциями $\bar{A}_{1,2}(\omega)$, отвечающими бездефектному ЭГ:

$$\bar{A}_{1,2}(\omega) = \frac{\bar{F}_{1,2}(\omega)}{(\bar{F}_1(\omega))^2 + (\bar{F}_2(\omega))^2}, \quad (8)$$

где $\bar{F}_{1,2}(\omega)$ определяются уравнениями (7) при $\alpha = 0$, так что Ω_{α} переходит в Ω , $\Gamma_{\alpha}(\omega)$ — в $\Gamma(\omega)$.

В области запрещенной зоны кристаллической подложки ее плотность состояний ρ_s тождественно равна нулю, откуда следует, что $\Gamma(\omega) = 0$. Легко показать, что при этом из (7) следует:

$$\begin{aligned} \bar{F}_1(\omega) &= \mp \frac{2}{\xi} + \frac{2\Omega}{\xi^2} \ln \left| \frac{\Omega}{\Omega \mp \xi} \right|, \\ \bar{F}_2(\omega) &= \begin{cases} \frac{2\pi|\Omega|}{\xi^2}, & |\Omega| \leq \xi, \\ 0, & |\Omega| > \xi. \end{cases} \quad (9) \end{aligned}$$

Здесь знак минус относится к зоне проводимости ЭГ ($\Omega > 0$), знак плюс — к валентной зоне ЭГ ($\Omega < 0$) бездефектного ЭГ. Рассмотрим некоторые особенности выражений (9).

Энергия точки Дирака ω_D бездефектного ЭГ определяется из уравнения $\Omega = 0$. Если $|\omega_D| \leq E_g/2$, то из (9) следует: $\bar{F}_1(\omega_D) = \mp 2/\xi$, $\bar{F}_2(\omega_D) = 0$, $\bar{A}_1(\omega_D) = \mp \xi/2$, $\bar{A}_2(\omega_D) = 0$.

Условием появления щелей в плотности состояний бездефектного ЭГ $\rho_{eg}(\omega) = \bar{F}_2(\omega)/\pi$, сформированного на полупроводниковом субстрате, является выполнение неравенства $|\Omega| > \xi$ (см., например, [7] и далее). Границы щелей определяются уравнением $\Omega^* \equiv \omega^* - \varepsilon_D - \Lambda(\omega^*) = \mp \xi$. Легко видеть, что $\bar{F}_1(\omega^*) \rightarrow \mp \infty$, $\bar{F}_2(\omega^*) = 2\pi/\xi$, так что $\bar{A}_1(\omega^*) = 0$, $\bar{A}_2(\omega^*) = 0$.

Для дальнейшего анализа необходимо выбрать модель плотности состояний подложки $\rho_s(\omega)$.

3. Полупроводниковый субстрат: модель Халдейна—Андерсона

Начнем с модели Халдейна—Андерсона [10], в которой плотность состояний $\rho_s(\omega)$ равна константе при $|\omega| \geq E_g/2$ и нулю при $|\omega| < E_g/2$, где E_g — ширина запрещенной зоны. Тогда $\Gamma(\omega) = \Gamma = \text{const}$ при $|\omega| \geq E_g/2$ и $\Gamma(\omega) = 0$ при $|\omega| < E_g/2$, функция

$$\Lambda(\omega) = \frac{\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\omega - E_g/2}{\omega + E_g/2} \right| \quad (10)$$

задана для всей энергетической оси. Здесь и в дальнейшем за нуль энергии принимаем центр запрещенной зоны субстрата. При $|\omega| > E_g/2$ (валентная зона и зона проводимости) и $\omega \rightarrow \pm E_g/2$ функция $\Lambda(\omega) \rightarrow \mp \infty$, а $\Omega \rightarrow \pm \infty$. Тогда $\bar{F}_1(\pm E_g/2) \rightarrow 1/\Omega$, $\bar{F}_2(\pm E_g/2) \rightarrow 0$, $\bar{A}_1(\pm E_g/2) \rightarrow \pm \infty$, $\bar{A}_2(\pm E_g/2) \rightarrow 0$. Если же $|\omega| < E_g/2$ (запрещенная зона) и $\omega \rightarrow \pm E_g/2$, получаем $\bar{F}_1(\pm E_g/2) \rightarrow 1/\Omega$, $\bar{F}_2(\pm E_g/2) \rightarrow 0$, $\bar{A}_1(\pm E_g/2) \rightarrow \pm \infty$, $\bar{A}_2(\mp E_g/2) = 0$.

На рис. 1, 2 представлены зависимости приведенных коэффициентов $\bar{a}_{1,2} = \bar{A}_{1,2}/\xi$ от безразмерной энергии $x = \omega/\xi$ при $\varepsilon_D = 0$, $E_g/\xi = 1$, $\gamma \equiv \Gamma/\xi = 1$ (рис. 1), 0.2 и 5 (рис. 2). Изображены только области отрицательных энергий, так как при $\varepsilon_D = 0$ функция \bar{a}_1 является нечетной, а функция \bar{a}_2 — четной относительно нулевой энергии. То же относится к функциям $\bar{F}_{1,2}(\omega)$. При выборе параметров мы полагали $\xi \sim t \sim E_g \sim 3 \text{ эВ}$ [1, 11–13], так что отношение $E_g/\xi = 1$ приблизительно соответствует 6H-SiC-субстрату. Отметим, что неравенство $\gamma \ll 1$ отвечает режиму слабой связи графен—подложка, неравенство $\gamma \gg 1$ — режиму сильной связи, случай $\gamma = 1$ является промежуточным. Все эти случаи действительно реализуются. Так, например, режим слабой связи отвечает так называемому квазисвободному графену, режим сильной связи — буферному слою (см. подробнее [11–13] и ссылки, приведенные там).

Начнем со случая $\gamma = 1$. Из рис. 1, а следует, что коэффициенты $\bar{a}_{1,2}$ слабо меняются вплоть до потолка валентной зоны субстрата ($|\bar{a}_1| \sim 0.5$, $|\bar{a}_2| \sim 1$), где начинается их быстрый спад, при этом коэффициент \bar{a}_2

убывает до нуля практически скачкообразно. Такое поведение коэффициентов связано с особенностями модели Халдейна–Андерсона, где плотность разрешенных состояний представлена двумя полубесконечными ступеньками.

Рис. 1, *b* демонстрирует значительно более сложные зависимости $\bar{a}_{1,2}$ от приведенной энергии x . В точке Дирака (в безразмерном виде $x_D = \omega_D/\xi = 0$) имеем $\bar{a}_1 = 0.5$, $\bar{a}_2 = 0$. В области $(-0.5, x_1^*)$, $x_1^* = \omega_1^*/\xi \approx -0.377$, коэффициент \bar{a}_2 тождественно равен нулю. Эта область представляет собой щель в плотности состояний бездефектного ЭГ $\rho_{eg}(\omega) = \bar{F}_2(\omega)/\pi$, а без-

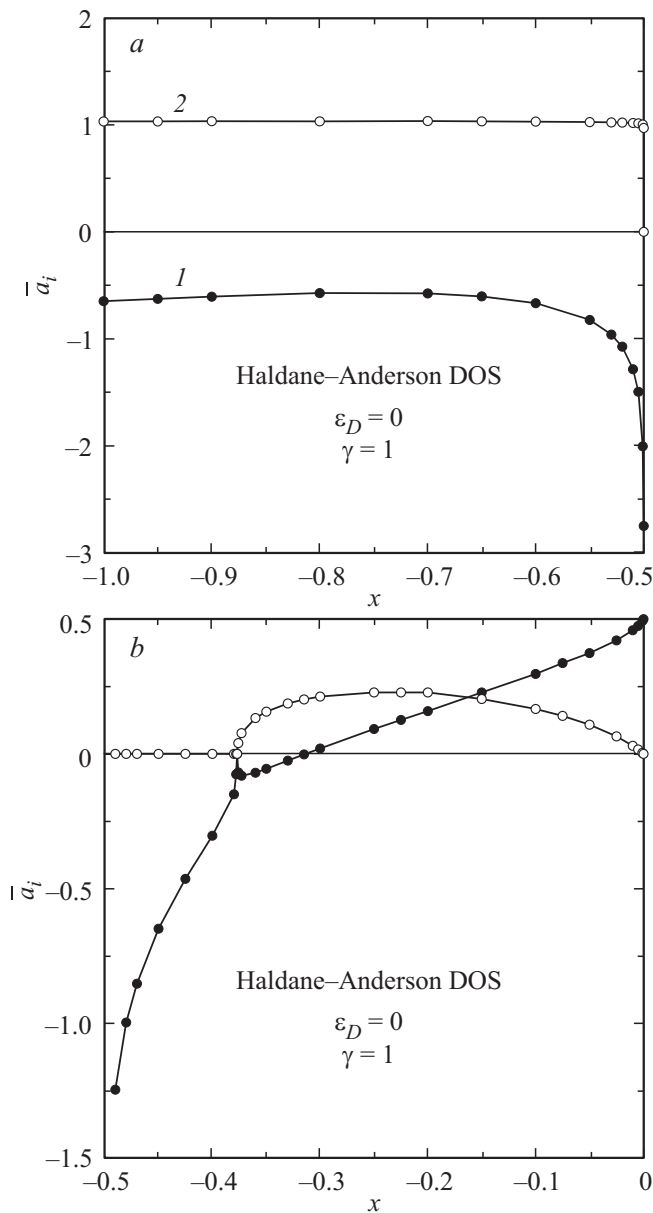


Рис. 1. Модель Халдейна–Андерсона: зависимости приведенных коэффициентов $\bar{a}_{1,2} = \bar{A}_{1,2}/\xi$ от безразмерной энергии $x = \omega/\xi$ при $\varepsilon_D = 0$, $E_g/\xi = 1$, $\gamma \equiv \Gamma/\xi = 1$. Изображены только левые части нечетной \bar{a}_1 (кривая 1) и четной \bar{a}_2 (кривая 2) функций.

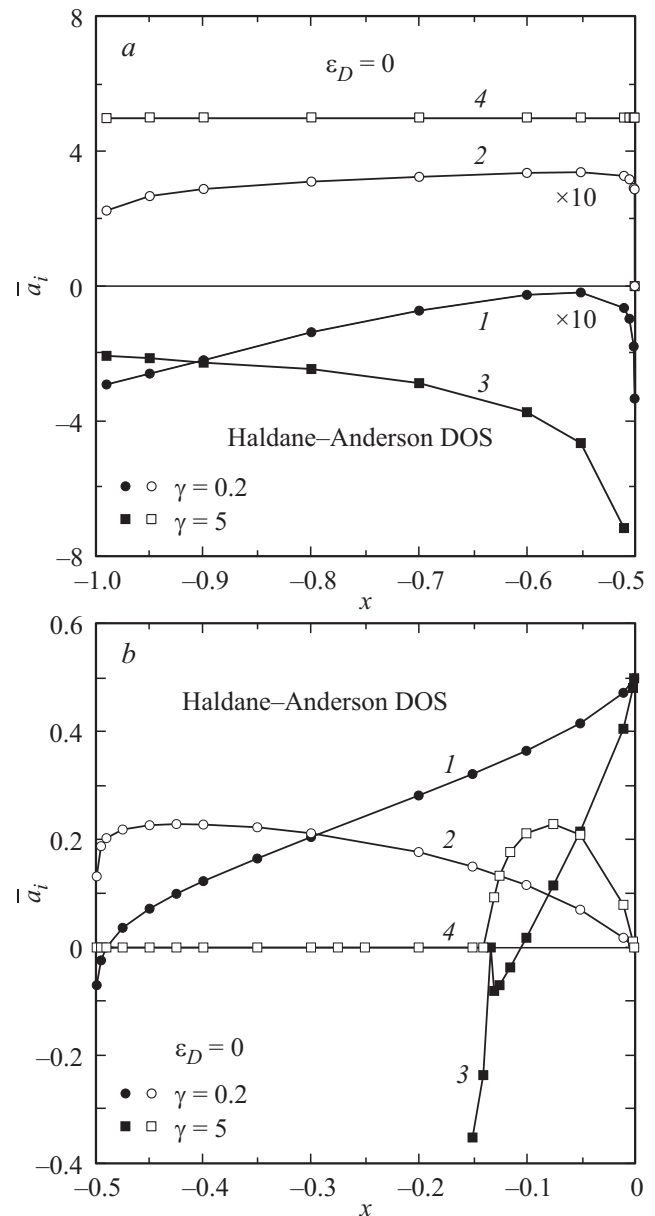


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для $\gamma = 0.2$ (кружки) и $\gamma = 5$ (квадраты). $\gamma = 0.2$: 1 — $\bar{a}_1 \times 10$, темные кружки; 2 — $\bar{a}_2 \times 10$, светлые кружки. $\gamma = 5$: 3 — \bar{a}_1 , темные квадраты; 4 — \bar{a}_2 , светлые квадраты.

размерная энергия x_1^* является верхней границей щели (см. далее), причем, как уже было показано, $\bar{a}_1(x_1^*) = 0$, $\bar{a}_2(x_1^*) = 0$. Коэффициент \bar{a}_1 обращается в нуль также в точке $x' = \omega'/\xi \approx -0.315$, где энергия ω' определяется из уравнения

$$\frac{\Omega}{\xi} \ln \left| \frac{\Omega}{\Omega \mp \xi} \right| = \pm 1, \quad (11)$$

причем для области валентной зоны нужно брать нижние знаки (см. (9)).

Перейдем теперь к рис. 2. В режиме слабой связи ($\gamma = 0.2$) в области валентной зоны (рис. 2, *a*) значения $|\bar{a}_1|$ и \bar{a}_2 (кривые 1 и 2 соответственно) убывают по

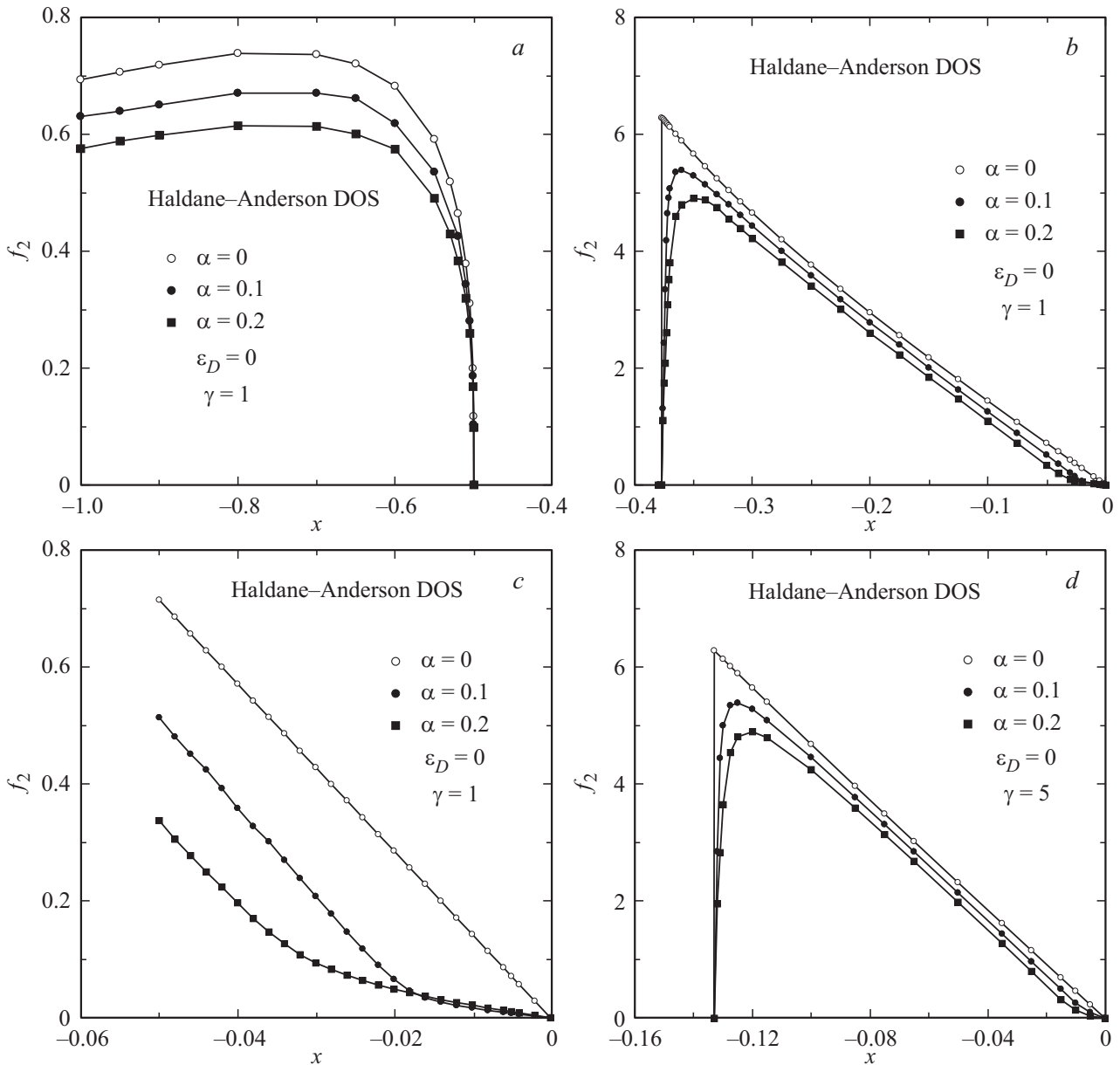


Рис. 3. Модель Халдейна–Андерсона: зависимость приведенной плотности состояний слоя ЭГ $f_2 = \pi \xi \langle \tilde{\rho}_{eg} \rangle_{\text{layer}}$ от безразмерной энергии $x = \omega/\xi$ при $\varepsilon_D = 0$, $E_g/\xi = 1$, $\gamma = 1$ и $\alpha = 0$ (светлые кружки), $\alpha = 0.1$ (темные кружки), $\alpha = 0.2$ (темные квадраты). Изображены только левые части четных функций.

сравнению со случаем $\gamma = 1$ (рис. 1), тогда как в случае сильной связи ($\gamma = 5$) величины \bar{a}_1 и \bar{a}_2 (кривые 3 и 4 соответственно), наоборот, возрастают. В области запрещенной зоны (рис. 2, *b*) при $\gamma = 0.2$ щель сжимается настолько, что не проявляется в масштабе рисунка (кривая 2 для коэффициента \bar{a}_2). Можно показать, что при $\gamma \ll 1$ энергия $\omega_1^* \rightarrow -E_g/2$, так что ширина щели

$$\Delta = \omega_1^* - E_g/2 \approx E_g \exp\left(-\pi \frac{\xi - E_g/2}{\Gamma}\right). \quad (12)$$

Следовательно, при $\xi > E_g/2$ приведенная щель мала: $\Delta/\xi \ll 1$. Если $\gamma \gg 1$, получаем $\omega_1^* \approx -\pi \xi E_g/\Gamma$, так что $\Delta \sim E_g/2$. Последний результат отвечает расширению

щели при $\gamma = 5$ (кривая 4) по сравнению со случаем $\gamma = 1$ (рис. 1, *b*, кривая 2). Соответствующим образом изменяются и зависимости $\bar{a}_1(x)$: на рис. 2, *b* для кривой 1 особенности (в масштабе рисунка) не проявляются, участок кривой 3 (по сравнению с кривой 1 на рис. 1, *b*) соответствует лишь малой окрестности точки $x_1^* \approx -0.133$.

Рассмотрим теперь, как меняются коэффициенты \bar{a}_1 и \bar{a}_2 при смещении точки Дирака из положения ε_D . Легко показать, что при этом все рассмотренные выше зависимости $\bar{a}_2(\omega)$ и $\bar{a}_1(\omega)$ теряют свою симметричность (соответственно четность и нечетность) относительно $\omega = 0$. Действительно, переходя

в выражении (5) для Ω к энергетической переменной $\varepsilon = \omega - \varepsilon_D$, перепишем выражение (10) в виде $\Lambda(\varepsilon) = (\Gamma/\pi) \ln |(\varepsilon - E_C)/(\varepsilon - E_V)|$, где энергии краев зоны проводимости и валентной зоны равны соответственно $E_{C,V} = \pm(E_g/2) - \varepsilon_D$. Главный эффект, связанный с асимметричностью, проявляется в различии ширины щелей, примыкающих к границам валентной зоны и зоны проводимости (см. подробнее [13]).

Зная коэффициенты $\bar{a}_{1,2}$, можно переходить к расчетам плотности состояний дефектного ЭГ. Рис. 3 демонстрирует результаты расчета приведенной плотности состояний $f_2 = \pi\xi \langle \tilde{\rho}_{eg} \rangle_{\text{layer}} = \xi \tilde{F}_2$ в функции от безразмерной энергии $x = \omega/\xi$ при $\varepsilon_D = 0$, $\gamma = 1$ и $\alpha = 0.1, 0.2$ в области валентной зоны (рис. 3, a) и запрещенной зоны субстрата (рис. 3, b, c). Помимо уменьшения величины функции $f_2(x)$ во всем диапазоне энергий, следует отметить особенности изменений плотности состояний в области запрещенной зоны субстрата (рис. 3, b, c). Во-первых, максимум функции $f_2(x)$ размывается и смещается из положения $x_1^* \approx -0.377$ в область меньших по модулю энергий (рис. 3, b). Происходит это потому, что энергетическая зависимость приведенной плотности состояний определяется теперь не только монотонным изменением $|\Omega|$, но и функциями $\bar{A}_1(\omega)$, $\bar{A}_2(\omega)$. Во-вторых, функция $f_2(x)$ при малых энергиях стремится к нулю более плавно, чем в бездефектном случае (рис. 3, c). Рис. 3, d соответствует случаю $\gamma = 5$ ($x_1^* \approx -0.133$). Сравнение результатов, представленных на рис. 3, c и d, показывает, что увеличение γ приводит к смещению максимумов $f_2(x)$ вправо по оси энергий в бездефектном и дефектном случаях. Легко показать, что положение максимумов x_{max}^α дается приближенным уравнением

$$x_{\text{max}}^\alpha \approx x_1^* - \alpha \bar{a}_1(x_1^* + 0^+). \quad (13)$$

Из рис. 1 и 2 следует, что в окрестности x_1^* коэффициент $\bar{a}_1 < 0$, так что x_{max}^α лежит справа от x_1^* .

4. Полупроводниковый субстрат: параболическая модель

Теперь в качестве плотности состояний подложки выберем модель, отвечающую параболическому спектру электронов [12,14,15]. Так как нас в дальнейшем будет интересовать только область энергий вблизи запрещенной зоны субстрата, положим, аналогично [14], $\rho_s(\omega)$ равной

$$\rho_s(\omega) = A \begin{cases} \sqrt{-\omega - E_g/2}, & \omega < -E_g/2, \\ \sqrt{\omega - E_g/2}, & \omega > E_g/2, \\ 0, & |\omega| \leq E_g/2, \end{cases} \quad (14)$$

где A — коэффициент с размерностью $\text{эВ}^{-3/2}$, нуль энергии помещен в центр запрещенной зоны подложки. Тогда, как и ранее, $\Gamma(\omega) = \pi V_{CS}^2 \rho_s(\omega)$, а вместо (10)

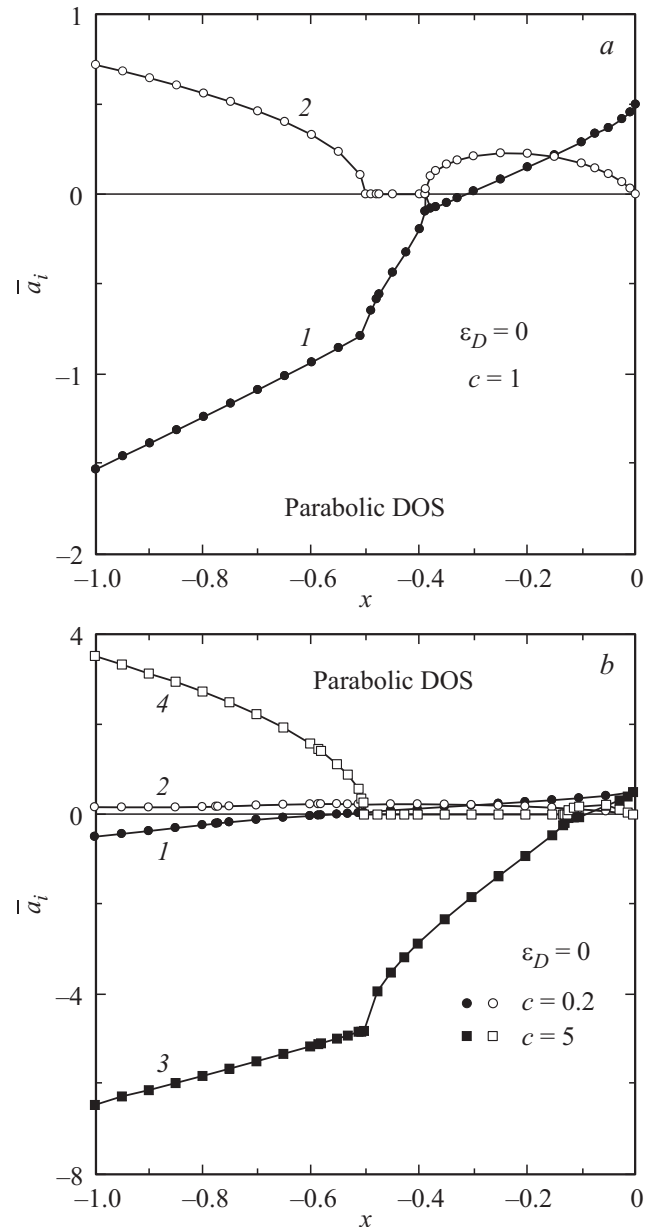


Рис. 4. Параболическая модель: зависимости приведенных коэффициентов $\bar{a}_{1,2} = \bar{A}_{1,2}/\xi$ от безразмерной энергии при $x = \omega/\xi$ при $\varepsilon_D = 0$, $E_g/\xi = 1$. (a) $c = 1$, 1 — \bar{a}_1 , 2 — \bar{a}_2 . (b) $c = 0.2$, 1 — \bar{a}_1 (темные кружки), 2 — \bar{a}_2 (светлые кружки); $c = 5$, 3 — \bar{a}_1 (темные квадраты), 4 — \bar{a}_2 (светлые квадраты). Изображены только левые части нечетной \bar{a}_1 и четной \bar{a}_2 функций.

получим $\Lambda(\omega) \equiv AV_{CS}^2 \bar{\Lambda}(\omega)$, где

$$\bar{\Lambda}(\omega) = \begin{cases} F_-(\omega), & \omega < -E_g/2, \\ F_-(\omega) - F_+(\omega), & -E_g/2 \leq \omega \leq E_g/2, \\ -F_+(\omega), & \omega > E_g/2, \end{cases} \quad (15)$$

и $F_{\pm}(\omega) = \pi \sqrt{\pm\omega + E_g/2}$. Таким образом, параболическая модель в отличие от модели Халдейна–Андерсона не содержит расходимостей.

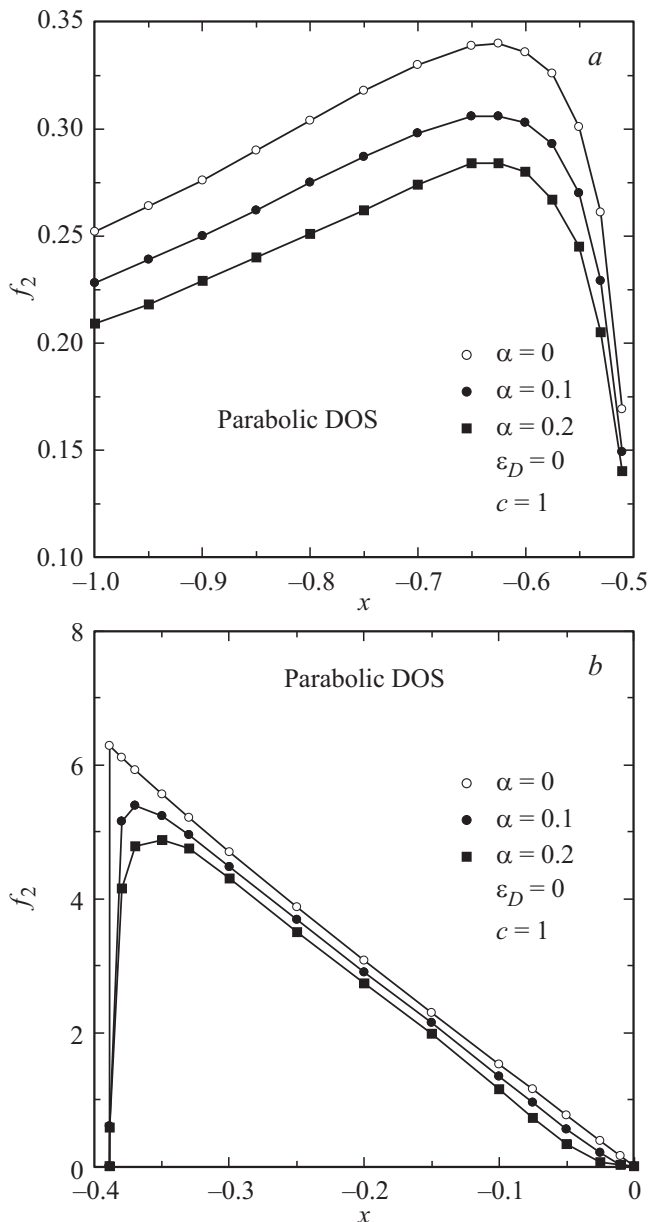


Рис. 5. Параболическая модель: зависимость приведенной плотности состояний слоя ЭГ $f_2 = \pi\xi \langle \rho_{eg} \rangle_{\text{layer}}$ от безразмерной энергии $x = \omega/\xi$ при $\epsilon_D = 0$, $E_g/\xi = 1$, $c = 1$. $\alpha = 0$ (светлые кружки), $\alpha = 0.1$ (темные кружки), $\alpha = 0.2$ (темные квадраты). Изображены только левые части четных функций.

Для расчета коэффициентов $\bar{a}_{1,2}$ введем дополнительный безразмерный параметр $c = \pi AV_{CS}^2 \sqrt{2/\xi}$. Таким образом, случаю слабой связи графен-подложка отвечает неравенство $c \ll 1$, случаю сильной связи — $c \gg 1$. Полагая $\gamma(x) = \Gamma(x)/\xi$, $\lambda(x) = \Lambda(x)/\xi$ и, как и выше, $E_g = \xi$, получим

$$\gamma(x) = c \begin{cases} \sqrt{-x - 0.5}, & x < -0.5, \\ \sqrt{x - 0.5}, & x > 0.5, \\ 0, & -0.5 < x < 0.5, \end{cases} \quad (16)$$

$$\lambda(x) = c \begin{cases} \sqrt{-x + 0.5}, & x < -0.5, \\ \sqrt{-x + 0.5} - \sqrt{x + 0.5}, & -0.5 < x < 0.5, \\ -\sqrt{x + 0.5}, & x > 0.5, \end{cases} \quad (17)$$

где по-прежнему $x = \omega/\xi$.

Результаты расчета коэффициентов \bar{a}_1 и \bar{a}_2 представлены на рис. 4. Сравнение случаев, представленных на рис. 4, *a* и *b*, показывает, что с ростом параметра c величины $|\bar{a}_1|$ и \bar{a}_2 возрастают. Сопоставим теперь коэффициенты \bar{a}_1 и \bar{a}_2 , полученные в модели Халдейна–Андерсона (рис. 1, 2) и параболической модели (рис. 4). Во-первых, обращение коэффициента \bar{a}_1 и \bar{a}_2 в нуль на границе запрещенной зоны, наблюдаемое в модели Халдейна–Андерсона, в параболической модели для коэффициента \bar{a}_1 вообще отсутствует, а для коэффициента \bar{a}_2 имеет место только в случае наличия щели в плотности состояний бездефектного ЭГ, когда $\bar{F}_2(\omega) = 0$ (рис. 4, *a*, кривая 2 и рис. 4, *b*, кривая 4). Такое различие не удивительно, так как в модели Халдейна–Андерсона за обращение в нуль коэффициентов $\bar{a}_{1,2}$ ответственна логарифмически расходящаяся при $\omega \rightarrow \pm E_g/2$ функция (10). Во-вторых, в случае слабой связи ($\gamma = 0.2$, $c = 0.2$) коэффициент \bar{a}_2 в нуль не обращается (щель в плотности состояний ЭГ отсутствует). В-третьих, зависимости $\bar{a}_{1,2}(x)$ в области запрещенной зоны качественно одинаковы.

Рис. 5 демонстрирует результаты расчета приведенной плотности состояний $f_2 = \pi\xi \langle \rho_{eg} \rangle_{\text{layer}} = \xi \bar{F}_2$ в функции от безразмерной энергии $x = \omega/\xi$ при $\epsilon_D = 0$, $c = 1$ и $\alpha = 0.1, 0.2$. Из рис. 5, *a* следует, что с ростом концентрации вакансий α в области зон разрешенных состояний функция $f_2(x)$ уменьшается, т.е. имеет место тот же эффект, что в модели Халдейна–Андерсона (рис. 3, *a*). Имеется и отличие: в модели Халдейна–Андерсона функция $f_2(x)$ ($\bar{F}_2(\omega)$) при $x \rightarrow -0.5$ ($\omega \rightarrow -E_g/2$) стремится к нулю логарифмически, тогда как в параболической модели $f_2(x) \propto \sqrt{-x - 0.5}$ ($\bar{F}_2(\omega) \propto \sqrt{-\omega - E_g/2}$). Аналогично зависимости $f_2(x)$ для области запрещенной зоны в моделях Халдейна–Андерсона (рис. 3, *b* и *d*) и параболической (рис. 5, *b*) качественно одинаковы.

5. Металлический субстрат: модель Андерсона

В соответствии с моделью Андерсона в приближении бесконечно широкой зоны [16] положим $\rho_s(\omega) = \text{const}$, что дает $\Lambda(\omega) = 0$ и $\Gamma(\omega) = \Gamma_m = \text{const}$. Таким образом, входящие в выражения (7) величины есть: $\Gamma_\alpha(\omega) = \Gamma_m + \alpha A_1(\omega)$, $\Omega_\alpha = \Omega + \alpha A_1(\omega)$, где $\Omega = \omega - \epsilon_D$. В дальнейшем, не теряя общности, положим $\epsilon_D = 0$.

Зависимости коэффициентов $\bar{a}_{1,2}(x)$ представлены на рис. 6, где $\gamma_m = \Gamma_m/\xi$. Легко видеть, что во всех рассмотренных случаях ($\gamma_m = 0.2, 1, 5$) коэффициенты $\bar{a}_1(x)$ растут с уменьшением $|x|$, или, другими словами, при

стремлении энергии к точке Дирака, тогда как коэффициенты $\bar{a}_2(x)$, наоборот, убывают. Отметим, что в рассматриваемом энергетическом интервале слабая нелинейность зависимостей $\bar{a}_{1,2}(x)$ наблюдается только при $\gamma_m = 0.2$.

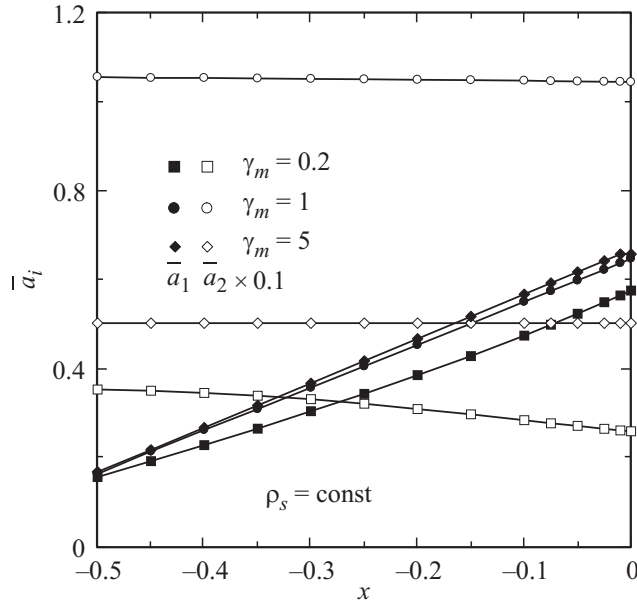


Рис. 6. Модель Андерсона: зависимости приведенных коэффициентов $\bar{a}_{1,2} = \bar{A}_{1,2}/\xi$ от безразмерной энергии $x = \omega/\xi$ при $\varepsilon_D = 0$, $\gamma_m = 0.2, 1, 5$. \bar{a}_1 — темные светлые символы, \bar{a}_2 — светлые символы; $\gamma_m = 0.2$ — квадраты, $\gamma_m = 1$ — кружки, $\gamma_m = 5$ — ромбы. Для случая $\gamma_m = 5$ значения коэффициента \bar{a}_2 уменьшены в 10 раз. Изображены только левые части нечетной \bar{a}_1 и четной \bar{a}_2 функций.

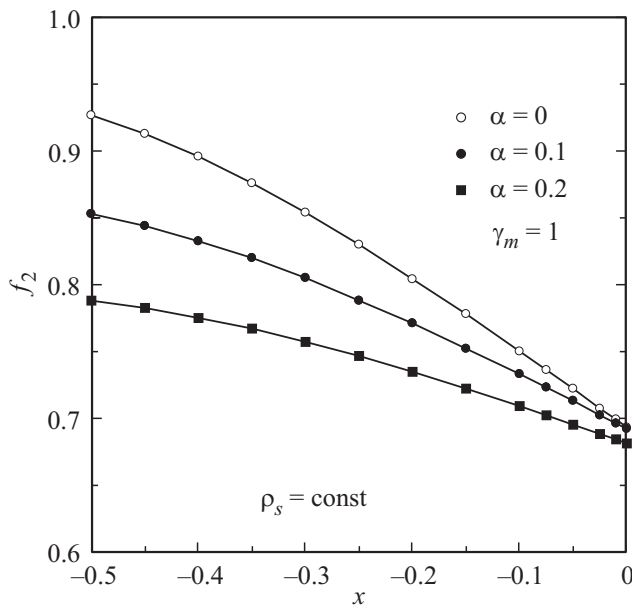


Рис. 7. Модель Андерсона: зависимость приведенной плотности состояний слоя ЭГ $f_2 = \pi\xi \langle \tilde{\rho}_{eg} \rangle_{\text{layer}}$ от безразмерной энергии $x = \omega/\xi$ при $\varepsilon_D = 0$, $\gamma_m = 1$ и $\alpha = 0$ (светлые кружки), $\alpha = 0.1$ (темные кружки), $\alpha = 0.2$ (темные квадраты). Изображены только левые части четных функций.

Рассмотрим подробнее значения коэффициентов $\bar{a}_{10,20} = \bar{a}_{1,2}(0)$. Легко показать, что при этом функции $\bar{f}_{10} = \bar{F}_1(0)\xi$ и $\bar{f}_{20} = \bar{F}_1(0)\xi$ приобретают следующий вид:

$$\bar{f}_{10} = \mp 2 \left(1 - \gamma_m \arctan \frac{1}{\gamma_m} \right),$$

$$\bar{f}_{20} = \gamma_m \ln \frac{1 + \gamma_m^2}{\gamma_m^2}. \quad (18)$$

В режиме сильной связи графен–субстрат, т.е. при $\gamma \gg 1$, получаем $\bar{f}_{10} \approx \mp 2/3\gamma_m^2$ и $\bar{f}_{20} \approx 1/\gamma_m$. Отсюда

$$\bar{a}_{10} \approx \mp \frac{2}{3} \left(1 - \frac{4}{9\gamma_m^2} \right),$$

$$\bar{a}_{20} \approx 1 - \frac{4}{9\gamma_m^2}. \quad (19)$$

В режиме слабой связи, когда $\gamma_m \ll 1$, из (18) получим $\bar{f}_{10} \approx \mp 2(1 - \gamma_m\pi/2)$, $\bar{f}_{20} \approx -2\gamma_m \ln \gamma_m$, так что

$$\bar{a}_1(0) \approx \mp \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\pi}{2} \gamma_m \right),$$

$$\bar{a}_2(0) \approx -\frac{\gamma_m \ln \gamma_m}{2}. \quad (20)$$

Рис. 7 демонстрирует результаты расчета приведенной плотности состояний $\bar{f}_2 = \pi\xi \langle \tilde{\rho}_{eg} \rangle_{\text{layer}} = \xi \bar{F}_2$ в функции от безразмерной энергии $x = \omega/\xi$ при $\varepsilon_D = 0$, $\gamma_m = 1$ и $\alpha = 0.1, 0.2$. Из рисунка видно, что с ростом концентрации вакансий функция f_2 убывает.

Рассмотрим значение функции $f_{20} = f_2(0)$ при $\alpha \rightarrow 0$. Тогда в линейном по α приближении найдем:

$$f_{20} = \bar{f}_{10} + 2\alpha B,$$

$$\bar{f}_{20} = \gamma_m \ln \frac{1 + \gamma_m^2}{\gamma_m^2},$$

$$B \approx \left(\frac{\mp \gamma_m \bar{a}_{10} - \bar{a}_{20}}{1 + \gamma_m^2} + \frac{\bar{a}_{20}}{2} \ln \frac{1 + \gamma_m^2}{\gamma_m^2} \pm \bar{a}_{10} \arctan \frac{1}{\gamma_m} \right). \quad (21)$$

При выводе выражения (21) предполагалось, что $\alpha \ll \gamma_m$. Теперь легко показать, что при $\gamma_m \gg 1$ имеем $B \approx -1/2\gamma_m^2$, а при $\gamma_m \ll 1$ получим $B \approx -\pi/4$. Таким образом, с ростом α величина \bar{f}_{20} убывает. Отметим, что максимальное значение функции $\bar{f}_{20}(\gamma_m)$ достигается при $\gamma_m^* \approx 0.505$ и равняется $\bar{f}_{20}^* \approx 0.805$.

6. Переход заряда

Усредненное число заполнения атома ЭГ $\langle n_g \rangle$ определим выражением

$$\langle \tilde{n}_g \rangle = \int_W^{E_F} \langle \tilde{\rho}_{eg}(\omega) \rangle_{\text{layer}} d\omega, \quad (22)$$

где E_F — уровень Ферми, W — энергия нижнего края сплошного спектра системы графен–подложка.

Начнем с ЭГ, сформированного на полупроводниковой подложке. В этом случае $\langle \tilde{n}_g \rangle$ удобно представить в виде суммы зонных вкладов

$$\langle \tilde{n}_{gb} \rangle = \int_W^{-E_g/2} \langle \tilde{\rho}_{eg}(\omega) \rangle_{\text{layer}} d\omega + \theta(E_F - \omega_1^*) \int_{\omega_1^*}^{E_F} \langle \tilde{\rho}_{eg}(\omega) \rangle_{\text{layer}} d\omega \quad (23)$$

и локального вклада

$$\langle \tilde{n}_{gl} \rangle = \theta(E_F - \omega_l) \left| 1 - \frac{d\Lambda_\alpha(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega_l}^{-1}. \quad (24)$$

Здесь ω_1^* — энергия нижнего края сплошного спектра ЭГ, лежащего в области запрещенной зоны подложки (этот вклад отличен от нуля только в том случае, если уровень Ферми проходит выше ω_1^* , что гарантирует функция Хэвисайда $\theta(E_F - \omega_1^*)$; ω_l — энергия локального уровня, лежащего ниже уровня Ферми, что обеспечивается функцией Хэвисайда $\theta(E_F - \omega_l)$, $\Lambda_\alpha(\omega) = \Lambda(\omega) - \alpha \bar{A}_1(\omega)$. Подчеркнем, что локальный уровень ω_l может появиться только в области щели $(-E_g/2, \omega_1^*)$, наведенной запрещенной зоной подложки в плотности состояний ЭГ.

Так как с ростом концентрации вакансий α усредненная плотность состояний $\langle \tilde{\rho}_{egl} \rangle_{\text{layer}}$ убывает, ясно, что убывает и величина $\langle \tilde{n}_{gl} \rangle$. При этом подразумевается, что положение уровня Ферми диктуется подложкой и очень мало зависит от α .

Обратимся теперь к локальному вкладу $\langle \tilde{n}_{gl} \rangle$. Энергия локального уровня ω_l определяется из решения уравнения

$$\Omega_\alpha = \Omega + \alpha \bar{A}_1 = 0. \quad (25)$$

При этом условием появления щели в плотности состояний ЭГ является выполнение неравенства $|\Omega| > \xi$. Для отрицательных значений ω получим отсюда $\alpha |\bar{A}_1| > \xi$, или $\alpha |\bar{A}_1| > 1$. Может создаться впечатление, что при $\alpha \ll 1$ такая ситуация возможна в модели Халдейна–Андерсона в узкой области запрещенной зоны, примыкающей к потолку валентной зоны, так что $\omega_l = -(E_g/2) + \delta$, где $\delta \ll E_g/2$. Однако, как показано выше, при $\omega \rightarrow \mp E_g/2$ функция $\bar{A}_1 \rightarrow \Omega$, что превращает уравнение (25) в уравнение $(1 + \alpha)\Omega = 0$, что противоречит критерию наличия щели. Таким образом, локальный вклад в число заполнения отсутствует.

Так как изначально p_z -орбиталь атома углерода графена содержит один электрон, переход заряда можно оценить усредненным зарядом атомов ЭГ, т.е. величиной $\langle \tilde{Z}_g \rangle = 1 - \langle \tilde{n}_g \rangle$, где $\langle \tilde{n}_g \rangle = \langle \tilde{n}_{gb} \rangle$. Таким образом, с ростом α величина перехода заряда $\langle \tilde{Z}_g \rangle$ растет. Этот результат согласуется с общим выводом теории адсорбции: с ростом концентрации взаимодействующих адатомов (т.е. с уменьшением концентрации вакансий) имеет место деполаризация, или уменьшение величины их заряда [17].

Перейдем теперь к ЭГ, сформированному на металлической подложке. В рамках модели Андерсона в приближении бесконечно широкой зоны усредненное число заполнения атома определяется выражением (22), где $W = -\infty$. Легко видеть, что, как и в случае полупроводниковой подложки, плотность состояний ЭГ понижается пропорционально концентрации вакансий (рис. 7), что ведет к уменьшению $\langle \tilde{n}_g \rangle$ и возрастанию величины заряда $\langle \tilde{Z}_g \rangle$.

7. Обсуждение результатов

В настоящей работе предлагается схема определения коэффициентов $A_{1,2}(\omega)$, отвечающих за зависимость плотности ЭГ от концентрации вакансий, которая позволяет избежать решения системы двух самосогласованных уравнений (20), которое может быть осуществлено только численно. Поэтому использовалась аппроксимация, когда произведение $\alpha A_{1,2}(\omega)$ заменяется на $\alpha \bar{A}_{1,2}(\omega)$, где коэффициенты $\bar{A}_{1,2}(\omega)$ уже не зависят от концентрации вакансий и вычисляются для идеального ЭГ. Отметим, что в нашей предыдущей работе [7] произведение $\alpha \bar{A}_{1,2}(\omega)$ заменялось на $\alpha A_{1,2}^0(\omega)$, где $\alpha A_{1,2}^0(\omega)$ рассчитывалась для идеального ОГ. При этом возникло обнуление плотности состояний ЭГ в точке Дирака, которого в настоящей работе удалось избежать.

Наличие вакансий не изменяет форму плотности состояний для областей энергий, отвечающих сплошному спектру подложки. Что же касается области запрещенной зоны, то здесь наблюдаются качественные изменения: вместо М-образного характера плотности состояний получаем более размытую по энергиям кривую со смещенными (относительно бездефектного ЭГ) максимумами. В случае металлической подложки каких-либо качественных изменений в плотность состояний ЭГ вакансии не вносят. Общим для всех рассмотренных случаев является пропорциональное концентрации вакансий уменьшение плотности состояний ЭГ. Такое уменьшение ведет к увеличению усредненного заряда адатома углерода, что находится в полном согласии с теорией адсорбции [17] и отвечает усилению перехода электронов с графена в подложку.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 12-02-00165а) и государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01).

Список литературы

- [1] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. Rev. Mod. Phys., **81**, 109 (2008).
- [2] J. Haas, W.A. de Heer, E.H. Conrad. J. Phys: Condens. Matter, **20**, 323 202 (2008).
- [3] Y.H. Wu, T. Yu, Z.X. Shen. J. Appl. Phys., **108**, 071 301 (2010).
- [4] D.R. Cooper, B.D. 'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, V. Yu. arXiv: 1110.6557.

- [5] N.M.R. Peres, F. Guinea, A.H. Castro Neto. *Phys. Rev. B*, **73**, 125 411 (2006).
- [6] З.З. Алисултанов. *ФГТ*, **55**, 1211 (2013).
- [7] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **49** (2015).
- [8] *Теория и свойства неупорядоченных материалов*. Сб. ст. под ред. В.Л. Бонч-Бруевича (М., Мир, 1977).
- [9] Дж. Займан. *Модели беспорядка* (М., Мир, 1983).
- [10] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. *Phys. Rev. B*, **13**, 2553 (1976).
- [11] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **48**, 49 (2014).
- [12] С.Ю. Давыдов. *ЖТФ*, **59** (4), 155 (2014).
- [13] С.Ю. Давыдов. *Письма в ЖТФ* **39** (2), 7 (2013).
- [14] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **47**, 95 (2013).
- [15] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **45**, 1102 (2011).
- [16] P.W. Anderson. *Phys. Rev.*, **124**, 41 (1961).
- [17] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. *Элементарное введение в теорию наносистем* (СПб., Лань, 2014).

Редактор Т.А. Полянская

Vacancies in the epitaxial graphene

S.Yu. Davydov

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
St. Petersburg National Research University
of Information Technologies, Mechanics and Optics,
197101 St. Petersburg, Russia

Abstract The problem of the finite number randomly distributed vacancies effect on the epitaxial graphene (EG) density of states (DOS) is studied with the use of the coherent potential approximation. To describe substrate DOS's simple models (Anderson, Haldane–Anderson and parabolic models) are used. For the electronic spectra of the free-standing single-layer graphene the low-energy approximation is applied. The charge-transfer between graphene and substrate is discussed. It is shown that for all the cases considered EG DOS decreases proportionally to the vacancies concentration. This leads to the corresponding increase of the charge transfer from graphene to substrate.