18,10,07

Об оценках смещения G-пика рамановского спектра эпитаксиального графена

© 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 24 мая 2016 г.)

В модели двух связанных осцилляторов рассмотрено смещение частоты рамановского пика G эпитаксиального графена вследствие взаимодействия с подложкой, описываемого эффективной силовой константой связи k. Показано, что относительный сдвиг G-пика $\Delta\omega(G)/\omega(G) \propto k/k_{0g}$, где k_{0g} — силовая константа центрального взаимодействия однослойного графена. На основании предположения, что $k \propto P$ и $k \propto -T$ (где P и T — давление и температура) и что именно изменение k является доминирующим, дано качественное объяснение экспериментальных зависимостей $\Delta\omega(G)$ от P и T. Кратко обсуждается влияние подложки на уширение G-пика эпитаксиального графена.

DOI: 10.21883/FTT.2017.03.44178.209

1. Введение

Исследования рамановских спектров эпитаксиального графена (ЭГ) интенсивно развиваются [1–3], хотя многие вопросы остаются до сих пор дискуссионными. Так, например, положительный сдвиг G-пика ЭГ $\Delta\omega(G) = \Omega(G) - \omega(G)$, где $\Omega(G)$ $(\omega(G))$ — положение G-пика в ЭГ (в свободном графене),[1] во многих работах объясняется механическим напряжением σ (точнее, двумерным сжатием), вызванным различием постоянных решеток графена и полупроводниковой подложки (см., например, [4–6]). Впервые зависимость $\Delta\omega(G)$ от σ изучалась в работе [7], где рассматривалось влияние статического одноосного напряжения на фононный спектр кремния и было показано, что сдвиг $\Delta\omega(G) \propto \sigma$. В работе [8] этот подход был применен к графитовым волокнам (фибрам). В [9] та же схема рассмотрения была использована для анализа G-пика аморфного графитового слоя, сформированного на кремниевой пластине, где внешнее напряжение σ вообще отсутствовало. При этом для определения величины положительного сдвига G-пика использовался деформационный параметр, полученный экспериментальным путем в [8] для существенно иной системы, что, на наш взгляд, некорректно. Начиная с этой работы апелляция к напряженному (сжатому) состоянию ЭГ при анализе сдвигов G-пика стала весьма популярной, при этом практически игнорируется (хотя и упоминается) роль связи слой–подложка, являющейся исходной причиной деформации графенового слоя. Интересно отметить, что в задаче о влиянии субстрата на электронную структуру ЭГ никогда не рассматривают деформацию как исходную причину изменения закона дисперсии.

Насколько известно автору, первые сомнения в том, что положительный сдвиг $\Delta\omega_G$ связан с рассогласованием постоянных решеток графена и субстрата, были высказаны в работе [10] на том основании, что постоянная решетки графена заведомо меньше постоянной решетки субстрата и говорить о сжатом состоянии ЭГ затруднительно. Вместо апелляции к сжатому состоянию в [10] было сделано предположение, что ответственным за сдвиг $\Delta\omega(G)$ является различие линейных коэффициентов расширения графена и подложки. При этом непосредственное взаимодействие графен–подложка вновь лишь упоминалось. По-видимому, впервые это взаимодействие как первопричина изменения рамановского спектра ЭГ было учтено в работе [11], где рассматривался температурный сдвиг G-пика в ЭГ (в том числе для ЭГ, сформированного на политипе 6H-SiC(0001)). Подробно и последовательно рамановский и фононный спектры ЭГ, сформированного на поверхности карбида кремния, с учетом буферного слоя экспериментально и теоретически исследованы в [12]. В настоящей работе эффективное взаимодействие слой–подложка учтено модельным образом.

2. Модель двух связанных осцилляторов

Рассмотрим простейшую модель двух гармонических осцилляторов 1 и 2, имеющих в свободном состоянии собственные частоты $\omega_1 = \sqrt{k_1/M_1}$ и $\omega_2 = \sqrt{k_2/M_2}$, где $k_{1,2}$ — силовые константы, $M_{1,2}$ — массы атомов.

[1] Частота G-пика свободного графена $\omega(G)$ соответствует длинноволновым оптическим колебаниям $\omega_{\mathrm{LO}}(\mathbf{k}=0) = \omega_{\mathrm{TO}}(\mathbf{k}=0)$. При этом две подрешетки графена смещаются относительно друг друга (см., например, рис. 9.7 в [1]).

Считаем, что эти осцилляторы описывают некоторые характерные колебания слоя и подложки. Пусть теперь между этими системами возникает связь, характеризуемая силовой константой k. Тогда можно записать следующие уравнения движения:

$$\ddot{x}_1 = -\omega_1^2 x_1 - (k/M_1)(x_1 - x_2),$$
$$\ddot{x}_2 = -\omega_2^2 x_2 - (k/M_2)(x_2 - x_1). \qquad (1)$$

Полагая $x_n = A_n \exp(i\Omega t)$, получим уравнение для определения собственных частот Ω

$$[(\nu_1^2 + \omega_1^2) - \Omega^2][(\nu_2^2 + \omega_2^2) - \Omega^2] - \nu_1^2\nu_2^2, \qquad (2)$$

где $\nu_{1,2}^2 = k/M_{1,2}$. Общее решение уравнения (2) есть

$$2\Omega^2 = (\omega_1^2 + \omega_2^2 + \nu_1^2 + \nu_2^2) \pm [(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 + 2(\nu_1^2 - \nu_2^2)(\omega_1^2 - \omega_2^2) + (\nu_1^2 + \nu_2^2)^2]^{1/2}. \qquad (3)$$

В приближении слабой связи (другие частные случаи рассмотрены в Приложении), когда выполняются неравенства $\nu_{1,2}^2 \ll \min\{\omega_1^2, \omega_2^2\}$ и $|(\nu_1^2 - \nu_2^2)/(\omega_1^2 - \omega_2^2)| \ll 1$, получим $\Omega_n \approx \sqrt{\omega_n^2 + k/M_n}$, откуда

$$\Omega_n \approx \omega_n\left(1 + \frac{k}{2k_n}\right), \qquad (4)$$

где $n = 1, 2$. Таким образом, сдвиг частоты ω_n из-за взаимодействия равен

$$\Delta\omega_n \equiv \Omega_n - \omega_n \approx \frac{k}{2M_n\omega_n}, \qquad (5)$$

а относительный сдвиг

$$\delta_n \equiv \frac{\Delta\omega_n}{\omega_n} \approx \frac{k}{2k_n}. \qquad (6)$$

По данным работы [4] частота G-пика свободного графена $\omega_g(G) = 1580\,\mathrm{cm}^{-1}$, тогда как для ЭГ на карбиде кремния $\Omega_g(G) = 1597\,\mathrm{cm}^{-1}$, так что $\Delta\omega_g(G) = 17\,\mathrm{cm}^{-1}$ и $\delta_g(G) \sim 10^{-2}$. Тот же порядок $\delta_g(G)$ следует и из данных других указанных здесь работ.

Теперь обратимся к описанию уширения G-пика. Будем вновь рассматривать систему двух осцилляторов, но для каждого из них введем собственное затухание $\gamma_{1,2}$ и комплексную силовую константу связи $\tilde{k} = k - i\kappa$. Тогда, добавляя в правую часть системы уравнений (1) слагаемые — $2\gamma_{1,2}\dot{x}$, получим уравнение для определения затухания связанных осцилляторов γ в виде

$$[-2\gamma\Omega + B_1][-2\gamma\Omega + B_2] - (\kappa^2/M_1M_2) = 0, \qquad (7)$$

где $B_{1,2} = 2\gamma_{1,2}\Omega + (\kappa/M_{1,2})$. Будем считать, что $\kappa \ll k$, $\kappa/M_{1,2} \ll \nu_{1,2}^2$. Полагая для случая слабой связи $(\kappa/\Omega M)^2 \ll (\gamma_1 - \gamma_2)^2$ (другие частные случаи приведены в Приложении), где приведенная масса $M = 2M_1M_2/(M_1 + M_2)$, получим решения вида

$$\gamma_{1,2}^* \approx \gamma_{1,2} + \frac{\kappa}{2\omega_g(G)M_{1,2}}, \qquad (8)$$

где мы положили $\Omega = \omega_g(G)$.

Полученное выражение аналогично формуле (4): учет взаимодействия приводит к увеличению затухания. Следует подчеркнуть, что сдвиг G-пика ЭГ исследован в значительно большей степени, чем его уширение.[2] Поэтому здесь не будем рассматривать этот вопрос подробно. Можно, однако, отметить работу [4], из которой следует достаточно слабая зависимость ширины пика от связи графенового слоя с Si- или C-гранью подложки 6*H*-SiC.

Отметим, что сделанные в данном разделе оценки логично отнести к квазисвободному графену. Противоположный случай, когда константы связи k и κ являются доминирующими параметрами задачи, рассмотрен в Приложении.

3. Оценки константы связи

В литературе существуют различные модели эпитаксиальных слоев, содержащие наборы силовых констант (см., например, [13–15]). Однако в случае построения таких моделей для ЭГ возникают сложности, связанные с тем, что только часть углеродных атомов связана ковалентным образом с атомами подложки (в случае графена на поверхности 6*H*-SiC эта ситуация хорошо иллюстрируется рис. 3 из работы [4]). Более того, в случае квазисвободного графена связь с подложкой является ван-дер-ваальсовой. Поэтому под силовыми константами k и κ следует понимать модельные константы, отвечающие эффективному взаимодействию графен—подложка.

Мы, однако, сначала обратимся к работе [16], где в рамках модели связывающих орбиталей Харрисона [17,18] показано, что отношение нецентральной силовой константы k_{1g} к центральной силовой константе k_{0g} для свободного графена равно 0.22 (см. подробнее [16]). Колебаниям, соответствующим G-пику свободного графена, в выражении (6) отвечает силовая константа $k_n = k_{0g}$. С другой стороны, силовую константу k следует считать нецентральной: действительно, по отношению к колебаниям в плоскости ЭГ связь с подложкой соответствует напряжению сдвига. Таким образом, если бы речь шла о двухслойном графене, то отношение $\delta_g(G)$ имело бы порядок 10^{-1}. Поскольку силовые константы $k_{0,1g}$, согласно [16–18], пропорциональны d^{-4},[3] где d — расстояние между взаимодействующими соседями, для выполнения условия $\delta_g(G) \sim 10^{-2}$ достаточно, чтобы отношение расстояния $d_g = 1.42\,\text{Å}$ между соседними

[2] Нам во всяком случае не удалось найти количественного анализа дополнительного уширения G-пика графена за счет взаимодействия с субстратом.

[3] Здесь мы для простоты (имея в виду лишь порядковые оценки) не учитываем вклада коэффициентов гибридизации [17,18] в отношение силовых констант k/k_{0g}. Легко, однако, показать, что при учете связи p_z-орбитали атома углерода графена с sp^3-орбиталью атома подложки такого рода поправка дает $d_\perp \approx 2.4\,\text{Å}$, что практически не отличается от приведенного в тексте результата. Подчеркнем также, что в сделанной оценке используются матричные элементы ковалентной связи. Следует отметить, что, как правило, в модельных работах по двух-, трех- , многослойному или эпитаксиальному графену любое взаимодействие, включая ван-дер-ваальсово, описывается энергией перехода, величину которой можно оценить по формулам Харрисона [17,18] аналогичным образом.

атомами углерода в свободном графене к расстоянию $d_\perp$ между графеновым слоем и SiC-подложкой составляло величину $d_g/d_\perp \sim \sqrt[4]{0.1} \approx 0.56$, откуда $d_\perp \approx 2.5$ Å. Полученный результат представляется вполне разумным, так как значение $d_\perp$, во-первых, попадает в интервал между d_g и межплоскостным расстоянием 3.35 Å в графите и, во-вторых, удовлетворительно согласуется с экспериментальной оценкой $d_\perp \sim 3$ Å, полученной в [19]. Такие значения $d_\perp$ следует приписать квазисвободному графену.

Перейдем теперь к оценкам ангармонических характеристик сдвига G-пика ЭГ. Хорошо известно (см., например, работы [20,21] и ссылки, приведенные в них), что в линейном по давлению P приближении произвольную силовую константу $K(P)$ можно представить в виде $K(P) = K(0) + \lambda P$, где λ — положительный коэффициент, не зависящий от P. Тогда, воспользовавшись выражением (5) и предполагая, что основной эффект давление оказывает на константу связи k, для G-пика можно записать

$$\Delta\omega(G) \approx c_1 + c_2 P, \tag{9}$$

где $c_{1,2}$ — положительные константы. Экспериментальные результаты изучения влияния давления на рамановский спектр графена представлены в [22,23]. В обеих работах при малых давлениях наблюдалось вполне удовлетворительное согласие с выражением (9). Интересно отметить, что зависимости $\Delta\omega_g(G)$ от P с качественной точки зрения одинаковы для однослойного и многослойного графена (включая графит), для одноосного и гидростатического давления, причем для графена, находящегося как в квазисвободном состоянии, так и на подложке (Si/SiO$_2$ [22]). Это обстоятельство, на наш взгляд, подтверждает предположение об определяющей роли константы связи графен−подложка k при приложении к ЭГ давления P.

Перейдем теперь к обсуждению влияния температуры T на положение G-пика ЭГ. Известно (см., например, работы [20,24] и ссылки, приведенные в них), что при высоких температурах (порядка и выше дебаевской) силовые константы можно представить в виде $K(T) = K(0) - \mu T$, где μ — положительный коэффициент, не зависящий от T. Экспериментальные результаты работы [11] действительно показывают близкий к линейному спад частоты G-пика с температурой как для квазисвободных графеновых слоев, так и для ЭГ, причем для разных подложек (6H-SiC(0001) и Ni). Таким образом, можно записать для G-пика

$$\Delta\omega_g(G) \approx c_3 - c_4(T), \tag{10}$$

где $c_{3,4}$ — положительные константы. Здесь интересно отметить, что для ЭГ на SiC-подложке коэффициент c_4 в 3 раза больше, чем для квазисвободного графена. Таким образом, как и в случае зависимости от давления, реакция константы связи k на изменение температуры является доминирующей.

4. Заключение

В работе показано, что сдвиг G-пика ЭГ $\Delta\omega(G)$ может быть описан введением эффективной константы взаимодействия графен−подложка k. Предположение, что реакция этой константы k на давление и температуру является доминирующей (по сравнению с константами, описывающими изолированные графен и субстрат), позволило качественно объяснить наблюдаемые экспериментально линейные зависимости $\Delta\omega(G)$ от P и T. Повторим, что, с нашей точки зрения, описывать сдвиг G-пика ЭГ как результат взаимодействия с подложкой более логично, чем апеллировать к таким причинам, как различия постоянных решетки или коэффициентов теплового расширения.

Поскольку частота эпитаксиального графена $\Omega^2(G) \propto (k_{0g} + k)$, для оценок значения упругих постоянных ЭГ можно использовать модель для однолистного графена (например, модель Китинга [25]), подгоняя силовые константы модели под соответствующие экспериментальные данные.

В заключение обсудим кратко сдвиг G-пика в N-слойном ЭГ. В настоящее время установлено, что с ростом N G-пик смещается в низкочастотную область, стремясь к характерной частоте графита (см., например, рис. 2 в работе [10]). Это легко понять, так как с ростом N влияние подложки, связанной непосредственно только с первым углеродным слоем, на систему, состоящую из N слоев, ослабевает. С точки зрения нашей модели это соответствует уменьшению эффективной константы связи k, что и ведет к наблюдаемому эффекту.

Интересно отметить также, что в случае N-слойного графена, полученного путем эксфолиации и рассматриваемого как свободный, положение G-пика от N не зависит (см. рис. 1,f в работе [3][4]). Если применить предложенную нами модель для свободного биграфена ($N = 2$), получим для частот значения (П1). Логично сопоставить частоту $\Omega_+(\Omega_-)$ антисимметричной (симметричной) моде, когда атомы подрешеток слоев смещаются навстречу друг другу, а колебания в слоях находятся в противофазе (в фазе) [28]. Именно симметричная (раман-активная) мода, частота которой равна $\Omega_- = \omega(G)$, определяет положение G-пика [2].

Автор признателен В.Ю. Давыдову за привлечение внимания к данной теме.

Приложение

Из уравнения (3) для одинаковых осцилляторов ($\omega_1 = \omega_2 = \omega$, $\nu_1 = \nu_2 = \nu$) получаем

$$\Omega_+ = \sqrt{\omega^2 + 2\nu^2}, \quad \Omega_- = \omega. \tag{П1}$$

[4] Отметим, что в более ранних работах [26,27] сообщалось о зависимости $\omega(G)$ от N.

В приближении сильной связи, когда $\nu_{1,2}^2 \gg \min\{\omega_1^2, \omega_2^2\}$ и $|(\nu_1^2 - \nu_2^2)/(\omega_1^2 - \omega_2^2)| \gg 1$, получаем

$$\Omega_+ \approx \sqrt{\nu_1^2 + \nu_2^2}\left(1 + \frac{(\omega_1\nu_1)^2 + (\omega_2\nu_2)^2}{2(\nu_1^2 + \nu_2^2)^2}\right),$$

$$\Omega_- \approx \sqrt{\frac{(\omega_1\nu_2)^2 + (\omega_2\nu_1)^2}{\nu_1^2 + \nu_2^2}}. \qquad (\text{П2})$$

Общее решение уравнения (7) имеет вид

$$\gamma = \frac{1}{2}\left((\gamma_1 + \gamma_2) + \frac{\kappa}{\Omega M}\right) \pm \left[\frac{1}{4}\left((\gamma_1 - \gamma_2)^2 + \frac{\kappa^2}{\Omega^2 M^2} + 2(\gamma_1 + \gamma_2)\frac{\kappa}{\Omega M}\right) - \frac{1}{2}\frac{\kappa}{\Omega}\left(\frac{\kappa}{M_2} + \frac{\gamma_2}{M_1}\right)\right]^{1/2}. \qquad (\text{П3})$$

Для одинаковых осцилляторов ($\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$, $M_1 = M_2 = M$) получим

$$\gamma_+ = \gamma + \frac{\kappa}{\Omega_+ M}, \quad \gamma_- = \gamma, \qquad (\text{П4})$$

где Ω_+ дается выражением (П1). В приближении сильной связи, когда $(\kappa/\Omega M)^2 \gg (\gamma_1 - \gamma_2)^2$, найдем

$$\gamma_+ \approx \frac{\kappa}{\Omega_+ M} + \frac{1}{2}(\gamma_1 + \gamma_2)\left(1 - \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2}\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2}\right),$$

$$\gamma_- \approx \frac{1}{2}(\gamma_1 + \gamma_2)\left(1 + \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2}\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2}\right), \qquad (\text{П5})$$

где Ω_+ определяется формулой (П2) в случае, если $\nu_{1,2}^2 \gg \min\{\omega_1^2, \omega_2^2\}$.

Список литературы

[1] D. Yoon, H. Cheong. In: Raman spectroscopy for nanomaterials characterization / Ed. by Challa S.S.R. Kumar. Springer (2012). P. 191.
[2] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Phys. Rep. **473**, 51 (2009).
[3] A.C. Ferrari, D.M. Basko. Nature Nanotechnol. **8**, 235 (2013).
[4] Z.H. Ni, W. Chen, X.F. Fan, J.L. Kuo, T. Yu, A.T.S. Wee, Z.X. Shen. Phys. Rev. B **77**, 115416 (2008).
[5] N. Ferralis, R. Maboudian, C. Carraro. Phys. Rev. Lett. **101**, 156801 (2008).
[6] J. Robinson, C. Puls, N. Staley, J. Stitt, M. Fanton, K. Emtsev, T. Seyller, Y. Liu. Nano Lett. **9**, 964 (2009).
[7] E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F.H. Pollak, M. Cardona. Solid State Commun. **8**, 133 (1970).
[8] H. Sakata, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, M. Enda. J. Appl. Phys. **63**, 2769 (1988).
[9] J.W. Ager III, S. Anders, A. Anders, I.G. Brown. Appl. Phys. Lett. **66**, 3444 (1995).
[10] J. Röhrl, M. Hundhausen, K. V. Emtsev, T. Seyller, R. Graupner, L. Ley. Appl. Phys. Lett. **92**, 201918 (2008).
[11] N. Ferralis, R. Maboudian, C. Carraro, Phys. Rev. B **83**, 081410 (2011).
[12] F. Fromm, M.H. Oliveira Jr., A. Molina-Sanchez, M. Hundhausen, J.M. Lopes, H. Riechert, L. Wirtz, T. Seyller. New J. Phys. **15**, 043031 (2013).
[13] N.S. Luo, P. Ruggerone, J.P. Tonnies. Phys. Rev. B **54**, 5051 (1996).
[14] C. Oshima, A. Nagashima. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 1 (1997).
[15] A. Politano. arXiv: 1601.00573.
[16] С.Ю. Давыдов. ФТТ **52**, 172 (2010).
[17] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). Т. 1. 382 с.
[18] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. Метод связывающих орбиталей в теории полупроводников. Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, СПб. (2007); twirpx.com/file/1014608/
[19] J. Borysiuk, J. Sołtys, R. Bozek, J. Piechota, S. Krukowski, W. Strupinski, J.M. Baranowski, R. Stepniewski. Phys. Rev. B **85**, 045426 (2012).
[20] А.А. Блистанов, В.С. Бондаренко, Н.В. Переломова, Ф.Н. Стрижевская, В.В. Чкалова, М.П. Шаскольская. Акустические кристаллы. Справочник. Наука, М. (1982). 632 с.
[21] В.М. Грабов, С.Ю. Давыдов, Ю.П. Миронов, А.М. Джумиго. ФТТ **27**, 2017 (1985).
[22] J.E. Proctor, E. Gregoryanz, K.S. Novoselov, M. Lotya, J.N. Coleman, M.P. Halsall. Phys. Rev. B **80**, 073408 (2009).
[23] S. Lu, M. Yao, X. Yang, Q. Li, J. Xiao, Z. Yao, L. Jiang, R. Liu, Bo Liu, S. Chen, B. Zou, T. Cui, B. Liu. Chem. Phys. Lett. **585**, 101 (2013).
[24] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. Наука, М. (1985). 250 с.
[25] С.Ю. Давыдов. ФТТ **52**, 756 (2010).
[26] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim. Phys. Rev. Lett. **97**, 187401 (2006).
[27] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz. Nano Lett. **7**, 238 (2007).
[28] A. Cocemasov, D. Nika. In: ISPC „Modern information and electronic technologies“. Odessa (2013). P. 130.