

08.3

Оценки скорости Ферми и эффективной массы в эпитаксиальных графене и карбине

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 2 апреля 2019 г.

Принято к публикации 5 апреля 2019 г.

Показано, что для слабо связанных с подложкой бесщелевых графена и карбина-кумулена естественной характеристикой является скорость Ферми электрона, тогда как при наличии щели (графен со щелью и карбин-полиин) такой характеристикой является эффективная масса электрона. Приведены соответствующие аналитические оценки.

Ключевые слова: закон дисперсии, плотность состояний, металлическая и полупроводниковая подложки.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.13.47950.17819

Хорошо известно [1], что в приближении сильной связи с учетом взаимодействия только ближайших соседей линеаризованный закон дисперсии электронов в однослойном графене имеет вид

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

(низкоэнергетическое приближение). Здесь ε_D — энергия точки Дирака, \hbar — приведенная постоянная Планка, $v_F = 3at/2\hbar \sim 10^6$ м/с — скорость Ферми, $t \sim 3$ эВ — энергия перехода электрона между ближайшими соседями, расстояние между которыми равно a , $\mathbf{q} = \mathbf{K} - \mathbf{k}$ — волновой вектор, отсчитываемый от волнового вектора Дирака $\mathbf{K} = a^{-1}(2\pi/3\sqrt{3}, 2\pi/3)$, положительная (отрицательная) ветвь спектра соответствует зоне проводимости (валентной зоне). Такому спектру отвечает нулевая эффективная масса носителей, а его характеристикой является фермиевская скорость v_F . Соответствующую закону дисперсии (1) плотность состояний (в расчете на один адатом) можно представить в виде

$$\rho_G(\omega) = \frac{3\sqrt{3}a^2}{4\pi\hbar^2 v_F^2} |\omega - \varepsilon_D|, \quad (2)$$

где ω — энергетическая переменная (см. [1]). Отметим, что формула (2) справедлива для области энергий $|\omega - \varepsilon_D| \ll t$.

Выражения (1) и (2) отвечают свободному (не связанному с подложкой) листу графена. Учету влияния взаимодействия графен-подложка на фермиевскую скорость в эпитаксиальном графене (эпиграфене) посвящены работы [2,3]. В [2] показано, что фермиевская скорость электрона в эпиграфене \tilde{v}_F определяется выражением

$$\tilde{v}_F/v_F = F(\varepsilon_D), \quad F(\omega) = (1 - d\Lambda(\omega)/d\omega)^{-1D}, \quad (3)$$

где $\Lambda(\omega)$ — функция сдвига энергетических уровней изолированного графена, вызванного взаимодействием

с подложкой (здесь и далее тильда относится к характеристикам эпитаксиальных структур). Подчеркнем, что в [2,3] рассматривался бесщелевой эпиграфен, т.е. считалось, в частности, что подложка не наводит в графеновом монослое зону запрещенных состояний. Последнее условие выполняется для квазисвободного, т.е. слабо связанного с подложкой листа графена, когда $V^2/W^2 \ll 1$, где V — матричный элемент связи графен-подложка, W — характерная ширина зон разрешенных состояний подложки. Если рассматривать металлическую подложку, то в простейшем приближении ее плотность состояний $\rho_m(\omega)$ можно считать постоянной (модель широкой зоны Андерсона [4]), откуда получим $\Lambda(\omega) = 0$ и $F(\omega) = 1$. Более сложные модели, рассмотренные в [2,3], приводят к неравенству $F(\omega) > 1$.

Для полупроводниковой подложки, как и в [3], положим плотность состояний равной $\rho_{sc}(\omega) = A_{sc}\sqrt{|\omega| - E_g/2}$ при $|\omega| \geq E_g/2$ и $\rho_{sc}(\omega) = 0$ при $|\omega| < E_g/2$, где E_g — ширина запрещенной зоны, A_{sc} — коэффициент с размерностью эВ $^{-3/2}$, нуль энергии помещен в центр запрещенной зоны (модель Перссона-Линдефельта для 4H- и 6H-политипов карбида кремния [5,6]). В области запрещенной зоны $|\omega| < E_g/2$ функция сдвига $\Lambda_{sc}(\omega) = A_{sc}V_{sc}^2(f_-(\omega) - f_+(\omega))$, где $f_{\pm}(\omega) = \pi\sqrt{\mp\omega + E_g/2}$, V_{sc} — матричный элемент взаимодействия графен-подложка [3]. Тогда для функции $F_{sc}(\varepsilon_D)$ получим выражение

$$F_{sc}(\varepsilon_D) = \left(1 + \frac{\pi A_{sc} V_{sc}^2}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{(E_g/2) - \varepsilon_D}} + \frac{1}{\sqrt{(E_g/2) + \varepsilon_D}} \right) \right)^{-1}. \quad (4)$$

Отсюда следует, что функция $F_{sc}(\varepsilon_D) < 1$ и существенно зависит от ε_D , обращаясь в нуль при $|\varepsilon_D| = E_g/2$ и достигая максимума

$$F_{sc}^0 = (1 + \pi A_{sc} V_{sc}^2 / \sqrt{E_g/2})^{-1} \quad (5)$$

при $\varepsilon_D = 0$ (приведенная в [3] формула (10) ошибочна и ее следует заменить выражением (4)). Такое поведение функции $F_{sc}(\varepsilon_D)$ качественно совпадает с результатами, полученными в [2] в рамках ступенеобразной плотности состояний Халдейна–Андерсона [4], хотя модель Перссона–Линдефельта [5] скачков плотности состояний не содержит (см. обсуждение причин артефактного обращения в нуль фермиевской скорости на границах запрещенной зоны в [2]).

Заменяя в (2) v_F на \tilde{v}_F и ε_D на перенормированную (в линейном приближении) энергию точки Дирака $\tilde{\varepsilon}_D \approx \varepsilon_D + \Lambda_{sc}(\varepsilon_D)$, легко показать, что число заполнения адатома углерода квазисвободного эпиграфена равно

$$\tilde{n}_G \approx 1 \pm \delta\tilde{n}, \quad \delta\tilde{n} = \frac{(\varepsilon_F - \tilde{\varepsilon}_D)^2}{\pi\sqrt{3}(F_{sc}^0)^2 t^2}, \quad (6)$$

где ε_F — энергия фермиевского уровня, знак плюс соответствует $\varepsilon_F > \tilde{\varepsilon}_D$, знак минус отвечает $\varepsilon_F < \tilde{\varepsilon}_D$. Концентрация носителей равна $\tilde{N}_c = \delta\tilde{n}/S_1$, где $S_1 = 3\sqrt{3}a^2/4$ — площадь, приходящаяся на один адатом графена.

Сделаем некоторые численные оценки. Положим $V_{sc} = 1$ eV и учтем, что для подложки 6H-SiC $A_{sc} = 0.2$ eV^{-3/2} [6] и $E_g = 3$ eV [7]. Поскольку сродство к электрону $\chi = 3.45$ eV [7] и работа выхода свободного графена $\phi = 4.5$ eV [8], получим $\varepsilon_D = 0.45$ eV и $\tilde{\varepsilon}_D = 0.38$ eV. Тогда получаем $F_{sc} = 0.66$. Если подложка SiC обладает собственной проводимостью ($\varepsilon_F = 0$), то при $t = 3$ eV находим $\delta\tilde{n} \approx 6.8 \cdot 10^{-3}$ и $\tilde{N}_c = p \approx 2.6 \cdot 10^{13}$ см⁻². Вновь полагая $V_{sc} = 1$ eV, в случае подложки 4H-SiC ($E_g = 3.23$ eV, $\chi = 3.17$ eV [7]) имеем $\varepsilon_D = 0.29$ eV и $\tilde{\varepsilon}_D = 0.24$ eV. Тогда $F_{sc} = 0.67$, и при $\varepsilon_F = 0$, $t = 3$ eV получаем $\delta\tilde{n} \approx 2.6 \cdot 10^{-3}$ и $\tilde{N}_c = p \approx 1.0 \cdot 10^{13}$ см⁻² (p — концентрация дырок).

Если каким-либо образом (деформацией, допированием, адсорбцией) в свободном от подложки идеальном листе графена наведена щель шириной 2Δ , то закон дисперсии приобретает вид

$$\omega'_G(\mathbf{q}) = \varepsilon_D \pm \sqrt{\Delta^2 + (\hbar v_F q)^2}. \quad (7)$$

Характеристикой такого спектра является уже не обращающаяся в нуль фермиевская скорость v_F , а эффективная масса $m^* = \hbar^2[\partial^2|\omega_{GLC}(q)|/\partial q^2]_{q=0}^{-1}$, равная $(m^*)^{-1} = m_{e,h}^{-1} = \pm v_F^2/\Delta$. Легко показать, что при наличии полупроводниковой подложки получим $m^*/\tilde{m}^* = F_{sc}(\varepsilon_D \pm \Delta)$, где верхний знак соответствует электронам, нижний — дыркам. Здесь, как и выше, рассматривается квазисвободный графен.

Перейдем теперь к одномерным углеродным структурам, или карбинам [9,10]. Различают два вида карбинов: металлический кумулен с двойными связями ($\cdots = C = C = \cdots$) и полупроводниковый полиин с чередующимися одинарными и тройными связями ($\cdots \equiv C - C \equiv C - C \equiv \cdots$). Согласно [11], для полиина закон дисперсии имеет вид

$$\omega_{pol}^\pm(k) = \varepsilon_D \pm R(k),$$

$$R(k) = 2t' \sqrt{A_1^2(k) + A_2^2(k)}, \quad |k_{pol}| \leq \pi/2a, \quad (8)$$

где

$$A_1(k) = \cos(\alpha ka) \cos(ka) - \tau \sin(\alpha ka) \sin(ka),$$

$$A_2(k) = \sin(\alpha ka) \cos(ka) + \tau \cos(\alpha ka) \sin(ka),$$

$\alpha = \Delta a/2a$ и $\tau = \Delta t/2t'$. Здесь учтено, что одинарная связь C–C имеет длину $a_1 = 1.265$ Å, тройная связь $C \equiv C$ — длину $a_2 = 1.301$ Å [12]. Соответствующие энергии перехода $t_{1,2} = |\eta_{pp\pi}|(\hbar^2/m_0 a_{1,2}^2)$, вычисленные по методу Харрисона [13] ($\eta_{pp\pi} = -0.63$), равны $t_1 = 3.00$ eV и $t_2 = 2.84$ eV. Полагая $\Delta a = a_1 - a_2$, $2a = a_1 + a_2$, $\Delta t = t_1 - t_2$, $2t' = t_1 + t_2$, получим $\Delta a/a \approx -0.03$ и $\Delta t/2t' \approx 0.03$. Согласно (8), у полиина при $|k| = \pi/2a$ в электронном спектре имеется щель $\Delta_{pol} = 2R(\pi/2a) = 2\Delta t \approx 0.32$ eV. Разложив функции $A_{1,2}(k)$ до второго порядка по $q = (\pi/2a) - k$ и считая $\alpha = \Delta a/2a$, $\tau = \Delta t/2t'$ малыми параметрами, получим $R(k) \approx \Delta t \sqrt{1 + (qa/\tau)^2}$ и $m^*/m_0 = \hbar^2 \tau^2 / m_0 a^2 \Delta t \approx 0.03$.

Для кумулена, рассматриваемого как обычная одноатомная цепочка, имеет место закон дисперсии вида

$$\omega_{cum}(k) = \varepsilon_D - 2t \cos(ka), \quad |k_{cum}| \leq \pi/a, \quad (9)$$

где $a = 1.282$ Å [12], так что в рамках теории Харрисона [13] получаем $t = 2.92$ eV и $m_{cum} = \hbar^2/2tm_0 a^2 \approx 0.79$. Таким образом, налицо явное несоответствие: малая деформация кумулена, превращающая его в полиин, в 26 раз увеличивает эффективную массу электрона. Предположим поэтому, что соседние атомы углеродной цепочки сдвинуты по оси y относительно друг друга на бесконечно малые расстояния $\pm 0^+$. При этом цепочка вследствие ее пилообразности (хотя и исчезающе малой) становится двухатомной, в результате чего зона Бриллюэна сжимается в 2 раза, так что $|k_{cum}| \leq \pi/2a$. Тогда получаем $v_F = ta/\hbar \approx 0.6 \cdot 10^6$ m/s и $m_{cum} = 0$. В рамках такой модели кумулен является неустойчивой структурой и должен испытать пайерловский переход в полиин. Легко показать, что для эпикарбина на полупроводниковой подложке выполняются соотношения, аналогичные соотношениям для эпиграфена:

$$\tilde{v}_F/v_F = F_{sc}(\varepsilon_D) \text{ и } m^*/\tilde{m}^* = F_{sc}(\varepsilon_D \pm \Delta t).$$

Итак, в настоящей работе мы рассмотрели непосредственное влияние взаимодействия углеродных структур с полупроводниковой подложкой на их транспортные

характеристики. Показано, что такой субстрат понижает фермиевскую скорость электрона в бесщелевой структуре и увеличивает его эффективную массу в структуре со щелью. Рассмотрение велось в рамках одночастичного приближения. Отметим, что учету влияния кулоновского взаимодействия электронов в графене на скорость Ферми посвящен ряд публикаций (см., например, работы [14–17] и ссылки в них). Показано, в частности, что такое взаимодействие может менять фермиевскую скорость в разы. При этом, однако, полупроводниковая подложка рассматривалась только как 1) источник электронов (дырок) в графене и 2) экранирующая кулоновское отталкивание диэлектрическая среда, тогда как роль взаимодействия графен–субстрат полностью игнорировалась. В дальнейшем мы планируем учесть одновременно все эти факторы, следуя для учета корреляции результатам работ [11,18] и включив в рассмотрение дополнительно кулоновское отталкивание электронов графена и подложки.

Список литературы

- [1] *Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K.* // *Rev. Mod. Phys.* 2009. V. 81. N 1. P. 109–162.
- [2] *Алисултанов З.З.* // *Письма в ЖТФ.* 2013. Т. 39. В. 13. С. 32–39.
- [3] *Давыдов С.Ю.* // *ФТТ.* 2014. Т. 56. В. 4. С. 816–820.
- [4] *Давыдов С.Ю., Лебедев А.А., Посредник О.В.* Элементарное введение в теорию наносистем. СПб.: Лань, 2014. 192 с.
- [5] *Persson C., Lindefelt U.* // *Mater. Sci. Forum.* 1998. V. 264–268. P. 275–278.
- [6] *Давыдов С.Ю.* // *ФТП.* 2014. Т. 48. В. 1. С. 49–54.
- [7] *Давыдов С.Ю.* // *ФТП.* 2007. Т. 41. В. 6. С. 718–720.
- [8] *Kim J.-H., Hwang J.H., Suh J., Tongay S., Kwon S., Hwang C.C., Wu J., Park J.Y.* // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. N 17. P. 171604.
- [9] *Banhart F.* // *J. Nanotechnol.* 2015. V. 6. P. 559–569.
- [10] *Shi L., Rohringer P., Wanko M., Rubio A., Wasserth S., Reich S., Cambre S., Wenseleers W., Ayala P., Pichler T.* // *Phys. Rev. Mater.* 2017. V. 1. N 7. P. 075601; arXiv: 1705.02259
- [11] *Давыдов С.Ю.* // *ФТП.* 2019. Т. 53. В. 7. С. 971–977.
- [12] *Tongay S., Senger R.T., Dag S., Ciraci S.* // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. N 13. P. 136404.
- [13] *Harrison W.A.* // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 27. N 6. P. 3592–3604.
- [14] *Elias D.C., Gorbachev R.V., Mayorov A.S., Morozov S.V., Zhukov A.A., Blake P., Ponomarenko L.A., Grigorieva I.V., Novoselov K.S., Guinea F., Geim A.K.* // *Nature Phys.* 2011. V. 7. N 9. P. 701–704.
- [15] *Hwang C., Siegel D.A., Mo S.-K., Regan W., Ismach A., Zhang Y., Zettl A., Lanzara A.* // *Sci. Rep.* 2012. V. 2. P. 590–593.
- [16] *Siegel D.A., Regan W., Fedorov A.V., Zettl A., Lanzara A.* // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110. N 14. P. 146802.
- [17] *Stauber T., Parida P., Trushin M., Ulybyshev M.V., Boyda D.L., Schliemann J.* // *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 118. N 26. P. 266801.
- [18] *Давыдов С.Ю.* // *ФТТ.* 2017. Т. 59. В. 8. С. 1650–1658.