

01;06

Энергетические характеристики системы SiC(0001)—каналированный водород—графен

© С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев

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

Поступило в Редакцию 20 апреля 2010 г.

Для рассмотрения системы SiC(0001)—H—C(графен) выделяется кластер, содержащий 2 атома графена, 3 атома Si подложки и 2 (или 3) атома H. Расчеты электронной структуры и энергии связей выполнены в рамках метода связывающих орбиталей Харрисона. Анализируются две схемы влияния каналированного водорода на систему. Показано, что одна из схем ($A \rightarrow B$), где участвуют два атома водорода, энергетически невыгодна, тогда как при другой схеме ($A \rightarrow C$), в которую входят три атома водорода, имеем выигрыш в энергии.

Графен — двумерный гексагональный слой атомов углерода — обладает уникальным набором характеристик, делающих его весьма перспективным материалом наноэлектроники [1]. Существуют различные способы получения графеновых структур [2,3]. Среди них выделяется метод, который мы назвали термодеструкцией [4], состоящий в том, что под действием температуры слои гексагонального карбида кремния, лежащие вблизи поверхности грани (0001), обедняются атомами кремния и на поверхности возникают слои (слой) атомов углерода, формирующие многослойный (однослойный) графен. Встает, однако, вопрос: как по возможности избавиться от влияния подложки SiC на графен, так как такое влияние искажает уникальные характеристики графена (в частности, резко понижает подвижности носителей). Ответ на этот вопрос был экспериментально найден в работе [5] и теоретически обоснован в [6]. Было предложено интеркалировать водород между Si-атомной поверхностью (0001) карбида кремния и монослоем графена [5]. Интеркалированный водород разрывает ковалентные связи между поверхностными атомами кремния и атомами углерода графена и заменяет последние, образуя связь Si—H [6]. При этом некоторая первоначальная гофрировка листа графена снимается

(см. рис. 1 работы [6]). В работе [6] расчеты выполнялись в рамках формализма функционала плотности. Здесь мы рассмотрим простую структурную модель и воспользуемся методом связывающих орбителей Харрисона [7–9].

В соответствие со структурной моделью работ [5,6] выделим поверхностный кластер, состоящий из двух атомов графена, трех атомов кремния, принадлежащих поверхности подложки, и двух (или трех) атомов водорода. Рассмотрим три состояния: начальное состояние A и два возможных конечных состояния B и C .

Состояние A : два атома графена связаны sp^3 -орбиталями с sp^3 -орбиталями двух атомов кремния, sp^3 -орбиталь третьего атома кремния и s -орбиталь двух (трех) атомов водорода свободны. Гамильтониан, соответствующий такому состоянию, есть

$$H_A = 2(\varepsilon_s c_s^+ c_s + \varepsilon_c c_c^+ c_c + V_2^{sc}(c_s^+ c_c + h.c.)) + n\varepsilon_h + \varepsilon_s, \quad (1)$$

где $\varepsilon_s(\varepsilon_c)$ — энергия sp^3 -орбитали атома кремния (углерода) относительно вакуума, V_2^{sc} — энергия σ -взаимодействия sp^3 -орбитали кремния и sp^3 -орбитали углерода (ковалентная энергия Харрисона), ε_h — энергия sp^3 -орбитали атома водорода относительно вакуума, $c_s^+(c_c^+)$ — оператор рождения электрона на sp^3 -орбитали кремния (углерода), $c_s(c_c)$ — соответствующие операторы уничтожения, $n = 2$ для сравнения со случаем B и $n = 3$ для сравнения со случаем C (см. ниже). Энергия E_A , отвечающая основному состоянию гамильтониана H_A , равна

$$E_A = 2(\varepsilon_s + \varepsilon_c) - 4\sqrt{(V_2^{sc})^2 + (V_3^{sc})^2} + n\varepsilon_h + \varepsilon_s, \quad (2)$$

где $V_3^{sc}(\varepsilon_s - \varepsilon_c)/2$ — полярная энергия Харрисона.

Состояние B : два атома кремния связаны своими sp^3 -орбиталями с s -орбиталями двух атомов водорода, sp^3 -орбитали третьего атома кремния и двух атомов графена свободны. Соответствующий гамильтониан есть

$$H_B = 2(\varepsilon_s c_s^+ c_s + \varepsilon_h c_h^+ c_h + V_2^{sh}(c_s^+ c_h + h.c.)) + 2\varepsilon_c + \varepsilon_s, \quad (3)$$

где V_2^{sh} — энергия σ -взаимодействия sp^3 -орбитали кремния с s -орбиталью водорода. Энергия основного состояния E_B имеет вид

$$E_B = 3\varepsilon_s + 2(\varepsilon_c + \varepsilon_h) - 4\sqrt{(V_2^{sh})^2 + (V_3^{sh})^2}, \quad (4)$$

где $V_3^{sh} = (\varepsilon_s - \varepsilon_h)/2$.

Состояние C: три атома кремния связаны своими sp^3 -орбиталями с s -орбиталями трех атомов водорода, sp^3 -орбитали двух атомов графена свободны. Соответствующий гамильтониан и энергия основного состояния имеют вид

$$H_C = 3 (\varepsilon_s c_s^+ c_s + \varepsilon_h c_h^+ c_h + V_2^{sh} (c_s^+ c_h + h.c.)) + 2\varepsilon_c, \quad (5)$$

$$E_C = 3(\varepsilon_s + \varepsilon_h) - 6\sqrt{(V_2^{sh})^2 + (V_3^{sh})^2} + 2\varepsilon_c. \quad (6)$$

Введем энергии перехода между начальным состоянием A и конечными состояниями B и C :

$$\Delta_{AB} = E_B - E_A, \quad \Delta_{AC} = E_C - E_A. \quad (7)$$

Для расчета энергетических характеристик, входящих в выражения (2), (4), (6), воспользуемся методом связывающих орбиталей Харрисона [8,9].

Рассмотрим сперва σ -связь sp^3 -орбиталей атома Si подложки и атома C графена. Энергия $\varepsilon_c(sp^3) = (\varepsilon_{cs} + 3\varepsilon_{cp})/4 = -13.15$ eV, где ε_{cs} и ε_{cp} — энергии s - и p -состояний углерода соответственно (используются таблицы атомных термов Манна [9]). Аналогично $\varepsilon_s(sp^3) = -9.39$ eV, откуда $V_3^{sc} = 1.88$ eV. Матричный элемент $V_2^{sc} = \eta_2^{sc}(\hbar^2/m_0 d_{sc}^2)$, где m_0 — масса свободного электрона, $\eta_2^{sc} = -3.22$ [9] и длина связи $d_{sc} = 2$ [5,6], откуда $V_2^{sc} = -6.13$ eV, ковалентность связи $\alpha_c^{sc} = |V_2^{sc}|/\sqrt{(V_2^{sc})^2 + (V_3^{sc})^2} = 0.96$, полярность связи $\alpha_p^{sc} = \sqrt{1 - (\alpha_c^{sc})^2} = 0.29$.

Теперь перейдем к рассмотрению σ -связи sp^3 -орбитали атома Si подложки и s -орбитали атома водорода. Энергию ε_s атома водорода принимаем равной взятой с обратным знаком энергии ионизации атома водорода $I = 13.60$ eV, откуда $V_3^{sh} = 2.11$ eV. Матричный элемент $V_2^{sh} = (V_{ss\sigma} - \sqrt{3}V_{sp\sigma})/2 = \eta_2^{sh}(\hbar^2/m_0 d_{sh}^2)$ [10,11], $\eta_2^{sh} = -1.89$ [8], длина связи $d_{sh} = (r_s + a_B) = 1.71$, где атомный радиус кремния $r_s = 1.18$ [12], борковский радиус $a_B = 0.53$, $V_2^{sh} = -4.93$ eV, $\alpha_c^{sh} = 0.92$, $\alpha_p^{sh} = 0.39$.

С учетом найденных значений энергетических параметров получаем: $E_A = -107.32$ eV при $n = 2$ и $E_A = -120.92$ eV при $n = 3$, $E_B = -103.12$ eV, $E_C = -127.45$ eV, откуда $\Delta_{AB} = 4.20$ eV, $\Delta_{AC} = -6.53$ eV. Таким образом, переход $A \rightarrow C$ энергетически выгоден, тогда как переход $A \rightarrow B$ требует затраты энергии.

Рассмотрим теперь переходы $A \rightarrow B$ и $A \rightarrow C$ с точки зрения энергии образования связи E_b (см., например, [4,13] и ссылки, приведенные там). В простейшем виде (без учета металлизации и короткодействующих поправок к энергии отталкивания) для одной связи можно записать

$$E_b = -2\sqrt{V_2^2 + V_3^2} + S|V_2|, \quad (8)$$

где первое слагаемое в правой части описывает вклад зонной энергии, второе соответствует отталкиванию, S — интеграл перекрытия. Определим S из условия равновесия $(\partial E_b / \partial d)_{d=\bar{d}} = 0$, где \bar{d} — равновесная длина связи (выше мы опускали „черточку“ над d). С учетом того что $S \propto d^{-1}$, получим

$$S = \frac{2}{3} \alpha_c. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (8), получим

$$E_b = -2\sqrt{V_2^2 + V_3^2} \left(1 - \frac{2}{3} \alpha_c^2\right). \quad (10)$$

Для связи Si(подложка)–C(графен) получим $E_b^{sc} = 5.01$ eV, для связи Si(подложка)–H: $E_b^{sh} = 4.67$ eV. В состоянии A имеем $E'_A = 2E_b^{sc}$, в состоянии B — $E'_B = 2E_b^{sh}$, в состоянии C — $E'_C = 3E_b^{sh}$. Тогда $\Delta'_{AB} = E'_B - E'_A = -0.68$ eV, $\Delta'_{AC} = E'_C - E'_A = 3.99$ eV. Таким образом, при переходе $A \rightarrow B$ мы проигрываем в энергии связи, при переходе $A \rightarrow C$ — выигрываем, т.е. вновь приходим к выводу, полученному в предыдущем разделе.

Отметим, что предложенная нами модель сильно упрощена: не учитываются, например, энергия диссоциации молекулы водорода $D = 4.75$ eV [14], все ван-дер-ваальсовы и π -взаимодействия, перестройка слоя графена (как геометрическая — упругая релаксация, так и электронная — переход sp^3 -гибридизации в sp^2) вследствие разрыва связей его атомов с атомами кремния подложки. Однако две различные схемы рассмотрения приводят к одному и тому же выводу: переход $A \rightarrow C$ энергетически предпочтителен.

Работа выполнена в рамках программы президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и ФАНИ (Контракт № 02.740.11.0108 от 15.06.2009), ОФН РАН „Новые материалы“ и программы президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и

наноматериалов“, целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010)“ Минобрнауки РФ № 2.1.1/2503 и поддержана грантом РФФИ (проект № 07-0200636а).

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. P. 110–162.
- [2] *Hass J., de Heer W.A., Conrad E.H.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2008. V. 20. P. 323202.
- [3] *Bostwick A., Emtsev K.V., Horn K., Huwald E., Ley L., McChesney J.L., Ohta T., Riley J., Rotzenberg E., Speck F., Seyller Th.* // *Adv. In Solid State Phys.* 2008. V. 47. P. 159–170.
- [4] *Давыдов С.Ю., Лебедев А.А., Смирнова Н.Ю.* // *ФТТ.* 2009. Т. 51. В. 3. С. 452–454.
- [5] *Riedel C., Coletti C., Iwasaki T., Zakharov A.A., Starke U.* // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. P. 246804.
- [6] *Soltys J., Piechota J., Lopuszynski M., Krukowski S.* // arXiv:1002.4717v1.
- [7] *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983. Т. 1. 382 с.
- [8] *Harrison W.A.* // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 27. N 6. P. 3592–3604.
- [9] *Harrison W.A.* // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 31. N 4. P. 2121–2132.
- [10] *Mönh W.* // *Europhys. Lett.* 1988. V. 7. N 3. P. 275–279.
- [11] *Давыдов С.Ю., Тихонов С.К.* // *ФТТ.* 1995. Т. 37. В. 9. С. 2749–2754.
- [12] *Физические величины.* Справочник / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [13] *Давыдов С.Ю.* // *ФТТ.* 2004. Т. 46. В. 2. С. 235–242.
- [14] *Флюгге З.* Задачи по квантовой механике. Т. 1. М.: Мир, 1974. 342 с.