

18,12

О переходе заряда в системе однолистный графен–металлический интеркалированный слой — SiC-субстрат

© 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 3 июля 2013 г.)

Предлагаемая схема рассмотрения перехода заряда в трехслойной системе Gr/Me/SiC (Gr — однолистный графен, Me — металлический интеркалированный слой, SiC — подложка) содержит три этапа. На первом этапе рассматривается металлический монослой, адсорбированный на карбиде кремния, и вычисляется заряд адатомов этого монослоя. На втором этапе оценивается сдвиг точки Дирака свободного однослойного графена в электростатическом поле, формируемом заряженными адатомами монослоя. На третьем этапе включается слабое взаимодействие между Me/SiC и свободным графеном, позволяющее электронам туннелировать, но не искажающее существенно плотность состояний свободного графена. Оценки проводились для подложек 6H-SiC(0001) *n*- и *p*-типов и слоев Cu, Ag и Au. Вычислялось зарядовое состояние графенового листа и сдвиг точки Дирака относительно уровня Ферми системы. Сопоставление с имеющимися экспериментальными и теоретическими результатами показывает, что предлагаемая схема работает вполне удовлетворительно.

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

Хорошо известно, что свободный однослойный графен обладает уникальными свойствами [1]. Встает вопрос о том, как получить систему, наиболее близкую к чисто двумерной структуре. С этой точки зрения внедрение каких-либо атомов между сформированным на поверхности карбида кремния углеродным монослоем и SiC-подложкой, или интеркаляция, является одним из наиболее популярных методов. Такой графен принято называть квазисвободным (quasi-free-standing graphene).

Наибольшее число работ посвящено интеркаляции водорода [2–11], имеется ряд публикаций по интеркаляции атомов металла (Li [10,12], Al, Cu, Ag, Au, Pt, Pb [13,14]), фтора [15], кремния [16], германия [17], молекул кислорода [18]. Одним из наиболее значимых эффектов, наблюдаемых в таких системах, является переход заряда между контактирующими слоями. Вообще говоря, проблема интеркалирования не нова [19]. Специфика рассматриваемой здесь задачи состоит в асимметричном окружении интеркалированного слоя: с одной стороны — SiC-подложка, с другой — однолистный графен.

В подавляющем большинстве теоретических работ, посвященных переходу заряда и интеркаляции, используется формализм функционала плотности (DFT — density functional theory). В настоящей работе мы попытаемся объяснить имеющиеся результаты, в частности, полученные в работе [20] для системы SiC-субстрат–слой интеркалированных атомов меди–однолистный гра-

фен, используя модельный подход к проблеме. Мы предполагаем оценить переход заряда в структуре Gr/Me/SiC, где аббревиатура Gr означает однолистный графен, Me (Cu, Ag, Au) — металлический интеркалированный слой.

2. Переход заряда в системе Me/SiC

2.1. Адсорбция одиночного атома. Рассмотрим для начала систему Me/SiC, начав с адсорбции одиночного атома металла на поверхности SiC(0001), т. е. на грани, содержащей атомы кремния. Будем считать, что на переход заряда работает лишь один одноэлектронный уровень адатома с энергией ϵ_a . Как показано в [21], в бесспиновом приближении и без учета корреляции электронов функция Грина одиночного адсорбированного атома $g_a(\omega)$, где ω — энергетическая переменная, может быть представлена в виде

$$g_a^{-1}(\omega) = \omega - \epsilon_a - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega), \quad (1)$$

где

$$\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_s(\omega), \quad (2)$$

$$\Lambda(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega'. \quad (3)$$

Здесь $\Gamma(\omega)$ и $\Lambda(\omega)$ функции уширения и сдвига квазиуровня адатома соответственно, V — матричный элемент взаимодействия адатом–подложка, $\rho_s(\omega)$ — плотность состояний (ПС) субстрата, P — символ главного

значения. В качестве $\rho_s(\omega)$ для карбида кремния выберем полупроводниковую модель Халдейна–Андерсона:

$$\rho_s(\omega) = \begin{cases} \rho_{sc}, & |\omega| \geq E_g/2, \\ 0, & |\omega| < E_g/2, \end{cases} \quad (4)$$

где ρ_{sc} — константа с размерностью eV^{-1} , E_g — ширина запрещенной зоны подложки, за нуль энергии принят центр запрещенной зоны подложки [21]. В соответствии с (3), получим

$$\Gamma(\omega) = \begin{cases} \Gamma_{sc}, & |\omega| \geq E_g/2, \\ 0, & |\omega| < E_g/2, \end{cases} \quad (5)$$

$$\Lambda(\omega) = \frac{\Gamma_{sc}}{\pi} \ln \left| \frac{\omega - E_g/2}{\omega + E_g/2} \right|,$$

где константа уширения квазиуровня $\Gamma_{sc} = \pi V^2 \rho_{sc}$.

Число заполнения одиночного адатома n_a можно представить в виде суммы зонного n_v (индекс „v“ означает валентную зону) и локального n_l вкладов, которые соответственно вычисляются как

$$n_v = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{-E_g/2} \frac{\Gamma_{sc}}{(\omega - \varepsilon_s - \Lambda(\omega))^2 + \Gamma_{sc}^2}, \quad (6)$$

$$n_l = \vartheta(E_F - \omega_l) \left(1 + \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{sc} E_g}{(E_g/2)^2 - \omega_l^2} \right)^{-1}, \quad (7)$$

где ω_l — энергия локального уровня, расположенного в запрещенной зоне подложки и определяемого уравнением

$$\omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega) = 0, \quad (8)$$

E_F — уровень Ферми, $\vartheta(x)$ — функция Хэвисайда, равная 1 при $x > 0$ и 0 при $x < 0$.

Перейдем к конкретным оценкам. В качестве подложки возьмем 6H-SiC(0001). Так как в этом случае сродство к электрону $\chi = 3.45$ eV [22] и $E_g = 3$ eV, середина запрещенной зоны, т.е. начало отсчета энергии, лежит ниже уровня вакуума на 4.95 eV. Пусть теперь в качестве адатомов выступают атомы Cu, Ag и Au и на переход заряда работает содержащий один электрон внешний s -уровень, энергию которого ε_a^0 (относительно вакуума) возьмем из таблиц атомных термов Манна, приведенных в [23]: $\varepsilon_a^0 = -6.49, -5.99$ и -6.01 eV для Cu, Ag и Au соответственно. Учтем теперь кулоновский сдвиг атомного уровня $e^2/4l$ (e — заряд позитрона, $2l$ — длина диполя, образованного зарядом адатома $Z_a = 1 - n_a$ и его изображением в подложке¹ [24]), возникающий из-за кулоновского отталкивания электронов подложки и электрона адатома. Тогда энергия уровня адатома относительно уровня Ферми равна $\varepsilon_a = \varepsilon_a^0 + e^2/4l + \chi + E_g/2$.

¹ Иногда l называют длиной адсорбционной связи. Это, естественно, условное название, адекватное экспериментальной ситуации только в случае адсорбционной тор-позиции, когда адатом располагается непосредственно над атомом подложки. В bridge- и hollow-позициях будет меньше длины адсорбционной связи.

В модельном подходе к теории адсорбции обычно предполагается, что $r_i < l < r_a$, где r_i и r_a есть соответственно ионный и атомный радиусы. Если считать, что адатом находится в преимущественно ионизованном состоянии, то можем положить длину адсорбционной связи $l = r_i$, где $r_i = 0.98, 1.13$ и 1.37 Å для Cu, Ag и Au соответственно [25]. Тогда $\varepsilon_a = 2.13, 2.15$ и 1.57 eV. Если же предположить, что заряд адатома $Z_a \ll 1$, то для вычисления кулоновского сдвига логично принять $l = r_a$, где $r_a = 1.28, 1.44$ и 1.44 Å для Cu, Ag и Au [25]. Тогда для адатомов Cu, Ag и Au получим соответственно $\varepsilon_a = 1.27, 1.46$ и 1.44 eV. В дальнейшем все оценки будут делаться как для $l = r_i$, так и для $l = r_a$, что создает определенный „коридор“ значений. Отметим, что, как правило, значение r_a значительно ниже, чем длина адсорбционной связи l , получаемая методами DFT.

В [21] показано, что величину зонного вклада n_v можно оценить выражением

$$n_v \approx \frac{1}{\pi} \operatorname{arccctg} \frac{\varepsilon_a + R}{\Gamma_{sc}},$$

$$R = \frac{E_g}{2} \sqrt{1 + \frac{4}{\pi} \frac{\Gamma_{sc}}{E_g}}. \quad (9)$$

Одной из наиболее трудных задач является оценка параметра Γ_{sc} . За исключением редких ранних попыток вычисления Γ_{sc} (см., например, [24,26]), этот параметр рассматривается обычно как подгоночный. Здесь для оценок воспользуемся методом связывающих орбиталей Харрисона [27,28] и будем считать, что параметр $V \equiv \langle |V_{ka}^2| \rangle_k^{1/2}$, где матричный элемент $V_{ka} = \langle \mathbf{k} | \hat{V} | a \rangle$, $|\mathbf{k}\rangle$ — блоховская функция электрона подложки, $|a\rangle$ — волновая функция орбитали адсорбируемого атома, \hat{V} — оператор взаимодействия, скобки $\langle \dots \rangle_k$ означают усреднение по волновому вектору [29], может быть оценен как $V = \langle a_s | \hat{V} | a \rangle$, где $|a_s\rangle$ — волновая функция орбитали подложки [30]. Так как $|a\rangle$ есть s -орбиталь, а $|a_s\rangle$ представляет собой sp^3 -орбиталь, то $V = \frac{1}{2}(V_{ss\sigma} - \sqrt{3}V_{sp\sigma})$ [31], где матричные элементы $V_{ss\sigma}$ и $V_{sp\sigma}$ определены в [28], то $V = -14.40/d^2$, где $d = r_a(\text{Me}) + r_a(\text{Si})$ и $r_a(\text{Si}) = 1.18$ Å [26].² Тогда имеем $(-V) = 2.38, 2.10$ и 2.10 eV для Cu, Ag и Au соответственно. Положим $\rho_{sc} = 4/W$, где ширина валентной зоны карбида кремния $W \approx 16$ eV [32], получим $\Gamma_{sc} \approx 4.45, 3.46$ и 3.46 eV для Cu, Ag и Au.

Воспользовавшись выражением (9), получим зонные вклады в числа заполнения n_v при $l = r_i$ и при $l = r_a$, приведенные в табл. 1. Решая уравнение (8), определим для Cu, Ag и Au положение локальных уровней: $\omega_l \approx 0.70, 0.81$ и 0.61 eV при $l = r_i$, $\omega_l \approx 0.43, 0.57$ и 0.57 eV при $l = r_a$. Отсюда следует, что вклады локальных состояний имеют место только для подложки n -типа. Если в этом случае все перечисленные уровни ω_l лежат ниже уровня Ферми, то из выражения (7)

² Матричный элемент V представляет собой ковалентную энергию Харрисона V_2 [28].

Таблица 1. Зонные и локальные вклады в числа заполнения одиночных адатомов (n_v и n_l) и адатомов монослоя (\bar{n}_v и \bar{n}_l) на поверхности карбида кремния

| Подложка SiC | Число заполнения | Адаом | | |
|-----------------|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | Cu | Ag | Au |
| <i>n</i> -type | $n_v(r_i)/n_v(r_a)$ | 0.24/0.27 | 0.21/0.24 | 0.23/0.24 |
| | $n_l(r_i)/n_l(r_a)$ | 0.29/0.33 | 0.29/0.37 | 0.36/0.37 |
| | $\bar{n}_v(r_i)/\bar{n}_v(r_a)$ | 0.45/0.58 | 0.40/0.60 | 0.55/0.60 |
| | $\bar{n}_l(r_i)/\bar{n}_l(r_a)$ | 0.30/0.22 | 0.38/0.20 | 0.25/0.20 |
| <i>p</i> -type | $n_v(r_i)/n_v(r_a)$ | 0.24/0.27 | 0.21/0.24 | 0.23/0.24 |
| | $n_l(r_i)/n_l(r_a)$ | — | — | — |
| | $\bar{n}_v(r_i)/\bar{n}_v(r_a)$ | 0.45/0.58 | 0.40/0.60 | 0.55/0.60 |
| | $\bar{n}_l(r_i)/\bar{n}_l(r_a)$ | — | — | — |

Примечание. Обозначение $n_{v,l}(r_{i(a)})$ означает, что соответствующее число заполнения вычислено при $l = r_i$ ($l = r_a$).

получим значения локальных вкладов в числа заполнения n_l , приведенные в табл. 1. Таким образом, заряды изолированных атомов Cu, Ag и Au, адсорбированных на 6H-SiC(0001)-подложке *n*-типа, равны соответственно $Z_a \approx 0.47, 0.50$ и 0.41 при $l = r_i$, $Z_c \approx 0.40, 0.39$ и 0.39 при $l = r_a$. В случае же подложки *p*-типа имеем $Z_a \approx 0.76, 0.79$ и 0.77 при $l = r_i$, $Z_a \approx 0.73, 0.76$ и 0.76 при $l = r_a$.

2.2. Конечные покрытия. Перейдем теперь к конечным концентрациям адатомов, которые удобно описывать меняющимися от 0 до 1 числами заполнения $\Theta = N_a/N_{ML}$, где $N_a(N_{ML})$ — концентрация адатомов в слое (монослое). При $\Theta \neq 0$ нужно учитывать взаимодействие адатомов между собой. Существуют три основных канала такого взаимодействия: диполь-дипольное отталкивание заряженных адатомов, косвенный и прямой обмены [33]. Первые два механизма действуют во всей субмонослойной области покрытий, прямой обмен возникает только при больших покрытиях ($1 - \Theta \ll 1$), когда возникает непосредственное перекрытие орбиталей соседних адатомов. Вообще говоря, определение зависимости $n_a(\Theta)$ в рамках модели Халдейна–Андерсона является довольно сложной самосогласованной задачей, решить которую можно только численно. Здесь же мы прибегнем к грубым, но простым оценкам.

Рассмотрим для начала диполь-дипольное отталкивание, смещающее квазиуровень адатома от значения ε_a при нулевых покрытиях (одиночный адатом) до $\varepsilon_a(\Theta)$ [21]:

$$\varepsilon_a(\Theta) = \varepsilon_a - \xi \Theta^{3/2} Z_a(\Theta), \quad (10)$$

где константа дипольного взаимодействия $\xi = 2e^2 l^2 N_{ML}^{3/2} A$, A — безразмерный коэффициент (~ 10), слабо зависящий от кристаллографического расположения адатомов, $Z_a(\Theta) = 1 - n_a(\Theta)$. Сделаем оценки для монослоя $\Theta = 1$, положив $N_{ML} = a^{-2}$, где a — расстояние между ближайшими соседями в

объемном образце металла, являющегося адсорбатом ($a = 2.56, 2.89$ и 2.88 \AA для Cu, Ag и Au [34]). Тогда получим $\xi = 16.49, 15.23, 22.64 \text{ eV}$ при $l = r_i$ и $\xi = 23.90, 24.73, 25.01 \text{ eV}$ при $l = r_a$. Положение квазиуровня адатома при $\Theta = 1$ определяется из уравнения

$$\bar{\varepsilon}_a = \varepsilon_a - \xi(1 - \bar{n}_a), \quad (11)$$

где $\bar{n}_a \equiv n_a(1)$. Положения локальных уровней для Cu, Ag и Au теперь равно $\bar{\omega}_l \approx -0.66, -0.48$ и -1.05 eV при $l = r_i$ и $\bar{\omega}_l \approx -1.05, -1.18$ и -1.19 eV при $l = r_a$. Решая уравнения (8) и (9) самосогласованно, получаем значения чисел заполнения \bar{n}_v и \bar{n}_l , приведенные в табл. 1 для подложки *n*-типа. Соответствующие заряды адатомов для монослойных пленок Cu, Ag и Au равны $\bar{Z}_a \approx 0.25, 0.22$ и 0.20 при $l = r_i$ и $\bar{Z}_a \approx 0.20, 0.20$ и 0.20 при $l = r_a$. Если считать, что в *p*-подложке уровень Ферми находится в непосредственной близости к потолку валентной зоны, так что все локальные уровни $\bar{\omega}_l$ остаются незаполненными, то соответствующие заряды адатомов равны $\bar{Z}_a \approx 0.55, 0.60$ и 0.45 при $l = r_i$ и $\bar{Z}_a \approx 0.42, 0.40$ и 0.40 при $l = r_a$. Если теперь оценить соотношение зарядов Z_a/\bar{Z}_a , то среднее его значение для всех рассмотренных нами случаев составляет величину 0.5 и 0.6 для *n*- и *p*-подложек. Таким образом, в адсорбированном слое с увеличением степени покрытия происходит деполяризация адатомов.

Перейдем теперь к обсуждению роли обменного взаимодействия адатомов. В работах [35–37] показано, что косвенный и прямой обмены в адсорбированном слое приводят к качественно одинаковым эффектам — расщеплению квазиуровня одиночного адатома в двугорбую зону.

Определим матричный элемент взаимодействия адатомов как ковалентную энергию по Харрисону V_2 [28], приняв ее равной $V' \equiv V_{ss\sigma} = -10.06/a^2$, где нижние индексы указывают на σ -связь *s*-орбиталей атомов, отстоящих друг от друга на расстоянии a , равном расстоянию между ближайшими соседями в монослое (см. выше). Расчет дает $V' = -1.53, -1.20$ и -1.21 eV для Cu, Ag и Au соответственно. Так как значения $|V'|$, определяющие расщепление квазиуровня, как минимум на порядок меньше соответствующих значений ξ , ясно, что эффектом прямого обмена по сравнению с диполь-дипольным отталкиванием можно пренебречь. То же относится и к косвенному обмену, величина которого определяется матричным элементом V , описывающим связь адатом–подложка [38].

Таким образом, заряды ионов металлического монослоя, адсорбированного на подложке *n*-типа, сравнительно малы. Здесь требуется определенное уточнение. Модель плотности состояний Халдейна–Андерсона (4), строго говоря, относится к собственному полупроводнику. Для описания примесного полупроводника нужно ввести плотность состояний примесной зоны, как это, например, сделано в работе [39]. В настоящей работе, однако, мы этого не делаем, так как не стремимся

к получению каких-либо точных результатов, а хотим лишь оценить электронное состояние системы.

3. Квазисвободный однолистный графен

Рассмотрим теперь однослойный графен, расположенный над системой Me/SiC. Можно предположить, что слой графена связан с подложкой Me/SiC слабыми силами типа Ван-дер-Ваальса. Сравнительно недавно было показано [40,41], что в рамках формализма функционала плотности для ван-дер-ваальсова взаимодействия (vdW-DF) можно описывать связь во многих системах, в том числе, адсорбционных [42]. В рамках такого подхода рассматривалось и взаимодействие графена с металлической подложкой (см. [43–47]).

Мы, однако, поступим проще и оценим сдвиг точки Дирака квазисвободного графена в системе Gr/Me/SiC следующим образом. Предположим, что электростатическое поле слоя диполей, образованного на поверхности системы Me/SiC, может быть представлено в виде $F \approx F_0 \exp(-z/a)$, где a , как и выше, есть расстояние между ближайшими соседями в металлическом слое, ось z направлена вовне по нормали к плоскости слоя.³ Полагая поле на поверхности металлического слоя $F_0 = \sigma_m$, где плотность поверхностного заряда $\sigma_m = eN_{ML}\bar{Z}_a$, получим энергетический сдвиг электронных состояний графена в виде $\Delta \approx -e^2 N_{ML} \bar{Z}_a a \exp(-z_0/a)$, где z_0 положение листа графена относительно поверхности пленки металла. Полагая, что $z_0 \sim a$, и учитывая, что $N_{ML} = a^{-2}$, получим $\Delta \approx -(5.30/a)\bar{Z}_a$ eV, где значение a берется в Å. В случае расположения листа графена над системой Me/SiC с SiC-подложкой p -типа получаем для Cu, Ag, Au сдвиги $\Delta_p \approx -1.14, -1.10, -0.83$ eV при $l = r_i$ и $\Delta_p \approx -0.87, -0.73, -0.74$ eV при $l = r_a$. В случае n -SiC для того же ряда имеем соответственно $\Delta_n \approx -0.52, -0.40, -0.37$ eV при $l = r_i$ и $\Delta_n \approx -0.41, -0.37, -0.37$ eV при $l = r_a$.

Работа выхода свободного однолистного графена по данным [48] равна $\phi_g = 5.11$ eV, тогда как в работе [49] приводится значение $\phi_g = 4.26$ eV (это известные нам максимальное и минимальное значения работы выхода). В дальнейшем будем считать, что положение уровня Ферми системы диктуется SiC-субстратом. Тогда, полагая, что для подложки p -типа уровень Ферми совпадает с потолком валентной зоны E_V (речь идет о положении уровня Ферми в глубине массивного карбида кремния), т.е. $E_{Fp} = -(\chi + E_g) = 6.45$ eV [19], получим для энер-

³ Здесь мы исходим из следующих соображений. Как известно из классической электростатики, поле вне конденсатора равно нулю. Если же, однако, „конденсатор“ образован не сплошными металлическими пластинами, а решетками точечных зарядов, логично предположить, что напряженность поля пропорциональна $\exp(-z/a)$. Действительно, если $a \rightarrow 0$, т.е. осуществляется переход от дискретного распределения зарядов, к металлическим плоскостям, то поле обращается в нуль.

Таблица 2. Значения сдвигов точки Дирака относительно краев зон $\delta_{p,n}$ (в ед. eV), вычисленные по формулам (12) и (13)

| Подложка SiC | $\delta_{n,p}$ | Монослой | | |
|-----------------|---|-----------|-----------|-----------|
| | | Cu | Ag | Au |
| n -type | $-\delta_n(r_i)/-\delta_n(r_a)$ $\phi_g = 5.11$ eV | 2.18/2.07 | 2.06/2.03 | 2.03/2.03 |
| | $-\delta_n(r_i)/-\delta_n(r_a)$ $\phi_g = 4.26$ eV | 1.33/1.22 | 1.21/1.18 | 1.18/1.18 |
| p -type | $\delta_p(r_i)/\delta_p(r_a)$ $\phi_g = 5.11$ eV | 0.20/0.47 | 0.24/0.61 | 0.51/0.60 |
| | $\delta_p(r_i)/\delta_p(r_a)$ $\phi_g = 4.26$ eV | 1.05/1.32 | 1.09/1.46 | 1.36/1.45 |

Примечание. Обозначение $\delta_{p,n}(r_{i(a)})$ означает, что сдвиг $\delta_{n,p}$ вычислен при $l = r_i$ ($l = r_a$).

гии $\delta_p \equiv \varepsilon_{Dp} = E_V$ следующее выражение:

$$\delta_p = (\chi + E_g) - \phi_g - \Delta_p. \quad (12)$$

В случае n -SiC в предположении, что уровень Ферми совпадает с дном зоны проводимости $E_C = -\chi$, для энергии $\delta_n \equiv \varepsilon_{Dn} - E_C$ имеем

$$\delta_n = \chi - \phi_g + \Delta_n. \quad (13)$$

Вычисленные значения δ_n и δ_p представлены в табл. 2.

Включим теперь взаимодействие v , позволяющее электронам туннелировать между Me/SiC-структурой и графеном. Будем считать, что $v \ll |V|$, так что плотность состояний и точка Дирака квазисвободного графена с хорошей точностью остаются теми же, что и у свободного графена. Для того чтобы оценить соответствующий переход заряда, воспользуемся низкоэнергетической аппроксимацией электронного спектра свободного однолистного графена $\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k})$ [49]: $\varepsilon_{\pm}(\mathbf{q}) = \varepsilon_D \pm 3ta_0|\mathbf{q}|/2$, где $\mathbf{q} = \mathbf{K} - \mathbf{k}$, $\mathbf{K} = a_0^{-1}(2\pi/3\sqrt{3}, 2\pi/3)$ — волновой вектор точки Дирака, t — интеграл перехода между ближайшими соседями в графене, $a_0 = 1.42$ Å — расстояние между ближайшими соседями в графене, знак плюс относится к π^* -зоне графена, минус — к π -зоне. Энергетическая плотность состояний графена, отвечающая такой аппроксимации спектра, есть $\rho_{sp,n}(\omega) = 2|\Omega_{p,n}|/\xi_1^2$, где $\Omega_{p,n} = \omega - \varepsilon_{Dp,n}$, $\xi_1 = 3ta_0\mathbf{q}_B$, \mathbf{q}_B — вектор обрезания [50]. Тогда для SiC-подложки p -типа получим заряд атома графена Z_g в виде

$$Z_{gp} = \int_{E_V}^{\varepsilon_{Dp}} \rho_{gp}(\omega) d\omega, \quad (14)$$

откуда $Z_{gp} = \delta_p^2/\xi_1^2$. В случае SiC-подложки n -типа имеем

$$-Z_{gn} = \int_{E_C}^{\varepsilon_{Dn}} \rho_{gn}(\omega) d\omega, \quad (15)$$

что дает $Z_{gn} = \delta_n^2/\xi_1^2$. Воспользовавшись моделью плотности состояний свободного графена, предложенной в

Таблица 3. Заряды атомов углерода квазисвободного графена $Z_{gn,p}$ и соответствующие плотности поверхностных зарядов $\sigma_{gn,p}$ (в единицах $\text{electron}/\text{cm}^2$) в системе Gr/Me/n, p-SiC

| Подложка SiC | $Z_{n,p}$ $\sigma_{gh,p}$ | Монослой | | |
|--------------|---|---------------------|---------------------|---------------------|
| | | Cu | Ag | Au |
| n-type | $-Z_{gn}(r_i)/-Z_{gn}(r_a)$ $\phi_g = 5.11 \text{ eV}$ | 0.26/0.24 | 0.23/0.22 | 0.22/0.22 |
| | $-Z_{gn}(r_i)/-Z_{gn}(r_a)$ $\phi_g = 4.26 \text{ eV}$ | 0.10/0.08 | 0.08/0.08 | 0.08/0.08 |
| | $-\sigma_{gn}(r_i)$ | $9.9 \cdot 10^{14}$ | $8.8 \cdot 10^{14}$ | $8.4 \cdot 10^{14}$ |
| | $-\sigma_{gn}(r_a)$ | $9.2 \cdot 10^{14}$ | $8.4 \cdot 10^{14}$ | $8.4 \cdot 10^{14}$ |
| | $\phi_g = 5.11 \text{ eV}$ | | | |
| | $-\sigma_{gn}(r_i)$ | $3.8 \cdot 10^{14}$ | $3.1 \cdot 10^{14}$ | $3.1 \cdot 10^{14}$ |
| | $-\sigma_{gn}(r_a)$ | $3.1 \cdot 10^{14}$ | $3.1 \cdot 10^{14}$ | $3.1 \cdot 10^{14}$ |
| | $\phi_g = 4.26 \text{ eV}$ | | | |
| p-type | $Z_{gp}(r_i)/Z_{gp}(r_a)$ $\phi_g = 5.11 \text{ eV}$ | 0.002/0.01 | 0.003/0.02 | 0.014/0.02 |
| | $Z_{gp}(r_i)/Z_{gp}(r_a)$ $\phi_g = 4.26 \text{ eV}$ | 0.06/0.10 | 0.07/0.12 | 0.10/0.12 |
| | $\sigma_{gp}(r_i)$ | $7.6 \cdot 10^{12}$ | $1.2 \cdot 10^{13}$ | $5.5 \cdot 10^{13}$ |
| | $\sigma_{gp}(r_a)$ | $3.8 \cdot 10^{13}$ | $7.6 \cdot 10^{13}$ | $7.6 \cdot 10^{13}$ |
| | $\phi_g = 5.11 \text{ eV}$ | | | |
| | $\sigma_{gp}(r_i)$ | $2.3 \cdot 10^{14}$ | $2.7 \cdot 10^{14}$ | $3.8 \cdot 10^{14}$ |
| | $\sigma_{gn}(r_a)$ | $3.8 \cdot 10^{14}$ | $4.6 \cdot 10^{14}$ | $4.6 \cdot 10^{14}$ |
| | $\phi_g = 4.26 \text{ eV}$ | | | |

Примечание. Обозначение $A(r_{i(a)})$, где $A = Z_g, \sigma_g$, означает, что величина A вычислена при $l = r_i$ ($l = r_a$).

работе [49], положим $\xi_1^2 = t^2(1 + 2 \ln 3)$. По оценкам [51] имеем $t \approx 2.38 \text{ eV}$, так что $\xi_1 \approx 4.26 \text{ eV}$.

Вычисленные значения зарядов атомов углерода графена $Z_{gn,p}$ приведены в табл. 3. Там же представлены значения поверхностной плотности заряда на графене $\sigma_{gp,n} = Z_{gp,n}/S_g$ (в единицах $\text{electron}/\text{cm}^2$), где $S_g = 3\sqrt{3}a_0^2/4$ — площадь, приходящаяся на один атом графена.

4. Обсуждение результатов и заключительные замечания

Сопоставим полученные нами результаты с экспериментальными данными работ [13,20] и теоретическими расчетами [14].

В работе [13] исследовался квазисвободный графен, сформированный путем графитизации поверхности 4H-SiC(0001) и интеркаляции Au. Оказалось, что для n -допированного графена плотность поверхностного заряда равна $-5 \cdot 10^{13} \text{ electron}/\text{cm}^2$, а положение точки Дирака относительно уровня Ферми равно -0.85 eV . Для p -допированного графена соответствующие величины есть: $1 \cdot 10^{11} \text{ electron}/\text{cm}^2$ и 0.1 eV . Можно сказать, что наши оценки соответствующих величин для 6H-SiC достаточно удовлетворительно согласуются (по порядку величины, разумеется) с полученными в [13] результа-

тами. Более детальное сравнение исключено, так как в [13] не приведены данные о допировании (и даже типе проводимости) 4H-SiC-субстрата.⁴

Есть, однако, одно экспериментально выявленное в [13] обстоятельство, которое в рамках предлагаемой нами здесь модели объяснить невозможно, а именно: при степени покрытия подложки атомами золота, равной $\Theta' = 1/3$,⁵ получается n -допированный графен, при $\Theta' = 1$ имеем p -допированный графен. В построенной нами схеме расчета зарядовых характеристик квазисвободного графена этому обстоятельству должна отвечать смена знака заряда адатомов металла при увеличении степени покрытия. Такие явления в адсорбции наблюдаются крайне редко и требуют специального теоретического описания (см., например, [52]).

В работе [20] изучался графен, образованный на подложке 6H-SiC(0001) n -типа, с уровнем Ферми, лежащим на 0.1 eV ниже дна зоны проводимости. Каналирование атомов Cu привело к тому, что точка Дирака n -допированного квазисвободного графена оказалась на 0.9 eV ниже уровня Ферми. Тогда, с учетом поправки на сдвиг уровня Ферми на 0.1 eV ниже E_C , получим для меди из пересчета δ_n при $\phi_g = 4.26 \text{ eV}$, что точка Дирака расположена ниже уровня Ферми на 1.23 eV при $l = r_i$ и на 1.12 eV при $l = r_a$. Согласие с экспериментом можно считать вполне удовлетворительным.

В работе [14] методом vdW-DF изучалась интеркаляция атомов Al, Ag, Ag, Pt и Pd между слоем графена и подложкой SiC(0001)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ при степени покрытия подложки атомами металлов равной $\Theta' = 3/8$. Показано, что графен n — допирован. Для растянутого на 8.4% графенового слоя (что обусловлено геометрией поверхности SiC) точки Дирака лежат ниже уровня Ферми на 0.85 eV как для Ag, так и для Au при расчете без учета спин-орбитального расщепления и на 0.7 и 0.6 eV для Ag и Au соответственно при расчете с учетом спин-орбитального расщепления. К сожалению, в [14] не указано, где расположен уровень Ферми. По порядку величины, однако, полученные сдвиги достаточно близки к нашим оценкам при $\phi_g = 4.26 \text{ eV}$.

Вычисленные в работе [14] значения расстояний от слоев Ag и Au до листа графена равны соответственно 3.0 и 3.6 \AA , что несколько больше принятых нами значений 2.89 и 2.88 \AA . Отметим также, что в плотности состояний графена открывается узкие энергетические щели величиной 5 и 9 meV для слоев Ag и Au соответственно [14].

Таким образом, нам удалось построить достаточно простую схему, позволяющую определить зарядовое состояние квазисвободного графенового листа, расположенного над металлическим монослоем, адсорбирован-

⁴ Именно поэтому мы здесь не пересчитываем наши результаты для 4H-SiC.

⁵ Отметим, что степень покрытия Θ' отличается от введенной нами ранее степени покрытия Θ : в случае Θ' концентрация адатомов в монослое N_{ML} диктуется концентрацией определенных адсорбционных позиций, предоставляемых поверхностью SiC-подложки, в случае Θ значение N_{ML} определяется плотной упаковкой металлического слоя.

ным на поверхности карбида кремния. Сопоставление полученных нами результатов с работами [13,14,20], показывает, что предложенная схема позволяет вполне разумно описать эффект интеркаляции металлических атомов. Отметим, что в настоящей работе мы использовали целый ряд упрощений, но нигде не прибегали к подгонке параметров задачи к чьим-либо данным.

Автор признателен К.В. Емцеву за предложение темы и 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] C. Riedel, C. Coletti, T. Iwasaki, A.A. Zakharov, U. Starke. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246 804 (2009).
- [3] B. Lee, S. Han, Y.-S. Kim. *Phys. Rev. B* **81**, 075 432 (2010).
- [4] J. Soltys, J. Pechota, V. Lopuszynski, S. Krukowski. arXiv: 1002.4717.
- [5] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев. *Письма в ЖТФ* **36**, 18, 55 (2010).
- [6] F. Hiebel, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, I. Magaud. arXiv: 1102.3798.
- [7] F. Speck, J. Jobst, F. Fromm, M. Ostler, D. Waldmann, M. Haudhausen, H.B. Weber, Th. Seyller. arXiv: 1103.3997.
- [8] S. Goler, C. Coletti, V. Pellegrini, K.V. Emtsev, U. Starke, F. Beltram, S. Heum. arXiv: 1111.4918.
- [9] C. Coletti, K.V. Emtsev, A.A. Zakharov, T. Ouisse, D. Chaussende, U. Starke. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 081 904 (2011).
- [10] I. Deretzis, A. La Magna. arXiv: 1110.0604.
- [11] S. Kopylov, V.I. Fal'kov, T. Seyller. arXiv: 1107.4769.
- [12] C. Virojanadara, S. Watcharinyanon, A.A. Zakharov, L.I. Johansson. *Phys. Rev. B* **82**, 205 402 (2010).
- [13] I. Giertz, T. Suzuki, R.T. Weitz, D.S. Lee, B. Krauss, C. Riedl, U. Starke, H. Hochst, J.H. Smet, C.R. Ast, K. Kem. *Phys. Rev. B* **81**, 235 408 (2010).
- [14] C.-H. Hsu, W.-H. Lin, V. Ozolins, F.-C. Chuang. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 063 115 (2012).
- [15] A.L. Walter, K.-J. Jeon, A. Bostwick, F. Speck, M. Ostler, T. Seyller, L. Moreschini, Y.S. Kim, Y.J. Chang, K. Horn, E. Rotenberg. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 184 102 (2011).
- [16] C. Xia, S. Watcharinyanon, A.A. Zakharov, R. Yakimova, L. Hultman, L.I. Johansson, C. Virojanadara. *Phys. Rev. B* **85**, 045 418 (2012).
- [17] K.V. Emtsev, A.A. Zakharov, C. Coletti, S. Forti, U. Starke. *Phys. Rev. B* **84**, 125 423 (2011).
- [18] S. Oida, F.R. McFeely, J.B. Hannon, R.M. Tromp, M. Copel, Z. Chen, Y. Sun, D.B. Farmer, J. Yurkas. *Phys. Rev. B* **82**, 041 411 (R) (2010).
- [19] Проблемы высокотемпературной проводимости / Под ред. В.Л. Гинзбурга, Д.А. Киржница. Наука, М. (1977). 400 с.
- [20] K. Emtsev, S. Forti, A. Zakharov, C. Coletti, U. Starke. Electronic spectrum and structure of an epitaxial grapheme superlattice on SiC. To be published.
- [21] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. *ФТТ* **49**, 1508 (2007).
- [22] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **41**, 718 (2006).
- [23] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **31**, 2121 (1985).
- [24] J.W. Gadzuk. *Phys. Rev. B* **1**, 2110 (1970).
- [25] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [26] D.M. Newns. *Phys. Rev.* **178**, 1123 (1969).
- [27] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел*. Т. 1. Мир, М. (1983). 381 с.
- [28] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **27**, 3592 (1983).
- [29] Ч. Киттель. *Квантовая теория твердых тел*. Наука, М. (1967). 492 с.
- [30] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **46**, 204 (2012).
- [31] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. *ФТТ* **37**, 2749 (1995).
- [32] C.H. Park, B.-H. Cheong, K.-H. Lee, K.J. Chang. *Phys. Rev. B* **49**, 4485 (1994).
- [33] О.М. Браун, В.К. Медведев. *УФН* **157**, 631 (1989).
- [34] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела*. Наука, М. (1978). 792 с.
- [35] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **20**, 1752 (1978).
- [36] С.Ю. Давыдов. *ФММ* **47**, 481 (1979).
- [37] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **21**, 2283 (1979).
- [38] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **54**, 1619 (2012).
- [39] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **31**, 1236 (1997).
- [40] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, B.I. Lundqvist. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246 401 (2004).
- [41] T. Thonhauser, R. Cooper, S. Li, A. Puzder, P. Hyldgaard, D.C. Langreth. *Phys. Rev. B* **76**, 125 112 (2007).
- [42] D.C. Langreth, B.I. Lundqvist, S.D. Chakarova-Kack, V.R. Cooper, M. Dion, P. Hyldgaard, A. Kelkkanen, J. Kleis, L. Kong, S. Li, P.G. Moses, E. Murray, A. Puzder, H. Ridberg, E. Schröder, T. Thonhauser. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 084 203 (2009).
- [43] I. Hamada, M. Otani. *Phys. Rev. B* **82**, 153 412 (2010).
- [44] M. Vanin, J.J. Mortensen, A.K. Kelkkanen, J.M. Garcia-Lastra, K.S. Thygsen, K.W. Jacobson. arXiv: 0912.3078.
- [45] R. Brako, D. Sokcevic, P. Lazic, N. Atodirest. arXiv: 1006.1280.
- [46] Z.Y. Li, S. Qiao, Z.Q. Yang, R.Q. Wu. arXiv: 1008.0696.
- [47] T. Olsen, J.J. Mortensen, K.S. Thugsten. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 156 401 (2011).
- [48] A. Mattausch, O. Pankratov. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 076 802 (2007).
- [49] K.T. Chan, L.B. Neaton, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **77**, 235 430 (2008).
- [50] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **47**, 97 (2013).
- [51] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. *ФТТ* **53**, 608 (2011).
- [52] S.Y. Davydov. *Appl. Surf. Sci.* **140**, 52 (1999).