Физика твердого тела, 2014, том 56, вып. 12

18,13

Оценка влияния адсорбции на проводимость однослойного эпитаксиального графена, сформированного на полупроводниковой подложке

© *С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев*

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 1 июля 2014 г.)

Предложена простая модель влияния адсорбционного субмонослоя на статическую проводимость эпитаксиального графена, сформированного на полупроводниковой подложке, с учетом диполь-дипольного отталкивания адатомов. На примере двух предельных частных случаев показано, что адслой увеличивает статическую проводимость эпитаксиального графена. Численные оценки проведены для адсорбции атомарных водорода и кислорода.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 12-02-00165а) и программой финансовой поддержки ведущих университетов РФ (субсидия 074-U01).

1. Введение

Высокая подвижность электронов, характерная для однослойного графена, находит применение в резистивных газовых сенсорах [1–3]. Ранее в работах [4,5] для металлических оксидов было показано, что главный эффект адсорбции, влияющий на поверхностную проводимость σ_{eg}, заключается в изменении поверхностной концентрации носителей. Было логично предположить, что и в случае эпитаксиального графена (ЭГ) имеет место тот же самый эффект. На основании этого предположения в работах [6,7] была построена теория влияния адсорбции на проводимость ЭГ, сформированного на металлической подложке. Было показано, в частности, что в случае вольфрамовой подложки адсорбция монослоя атомарного водорода ведет к уменьшению σ_{eg} на $\delta\sigma_{\mathrm{eg}}$, причем значения σ_{eg} и $\delta\sigma_{\mathrm{eg}}$ являются величинами одного порядка. В настоящей работе изучается тот же эффект, но для случая полупроводниковой подложки. Вновь из трех основных каналов взаимодействия адатомов [8] будем рассматривать только дипольное отталкивание.

2. Теория

Начнем с рассмотрения одиночного атома, адсорбированного на однолистном графене, сформированном на твердотельной подложке. Предполагаем далее, что на переход заряда между ЭГ и адатомом „работает“ только один квазиуровень последнего, характеризующийся энергией ε_a. Затем рассмотрим слой таких адатомов с безразмерной концентрацией $\Theta = N_a/N_{\mathrm{ML}}$, где N_a (N_{ML}) — число адатомов в слое (в монослое), и включим между ними диполь-дипольное отталкивание, сдвигающее энергию квазиуровня ε_a в положение $\varepsilon_a(\Theta)$ [9,10]. Используя результаты работ [6–10], можем записать функцию Грина ЭГ, покрытого слоем адатомов, $\tilde{G}_{\mathrm{ag}}(\varepsilon_\pm, \omega)$, в виде

$$\tilde{G}_{\mathrm{ag}}(\omega, \Theta) = G^{\pm}_{\mathrm{eg}}(\omega) + \delta G^{\pm}_{\mathrm{ag}}(\omega, \Theta),$$

$$G^{\pm}_{\mathrm{eg}}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_\pm - \lambda(\omega) + i\gamma(\omega)},$$

$$\delta G^{\pm}_{\mathrm{ag}}(\omega, \Theta) = \frac{V^2}{\big(\omega - \varepsilon_\pm - \lambda(\omega) + i\gamma(\omega)\big)^2}\, G_{\mathrm{adlayer}}(\omega, \Theta),$$

$$G_{\mathrm{adlayer}}(\omega, \Theta) = \Theta G_a(\omega, \Theta),$$

$$G_a(\omega, \Theta) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_a(\Theta) - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega)}. \qquad (1)$$

Здесь $G^{\pm}_{\mathrm{eg}}(\omega)$ — функция Грина (ФГ) невозмущенного ЭГ, $\delta G^{\pm}_{\mathrm{ag}}(\omega, \Theta)$ — изменение этой ФГ под влиянием адсорбции, описываемой матричным элементом V, связывающим адатом с ЭГ, $G_{\mathrm{adlayer}}(\omega, \Theta)$ — ФГ адслоя, $G_a(\omega, \Theta)$ — ФГ адатома в адслое, ω — энергетическая переменная; $\Lambda(\omega)$ и $\Gamma(\omega)$, пропорциональные V^2, представляют собой соответственно функции сдвига и уширения квазиуровня адатома [6,7], $\varepsilon_\pm = \varepsilon_{\mathrm{D}} + \lambda(\omega) \pm \varepsilon_q$, $\varepsilon_q = (3ta/2)|\mathbf{q}|$, где ε_{D} — энергия точки Дирака, совпадающая с энергией $|p_z\rangle$-уровня атома углерода, $\lambda(\omega)$ и $\gamma(\omega)$ — функции сдвига и уширения квазиуровня атома углерода ЭГ, возникающие вследствие взаимодействия V_{sc} атома углерода графена с твердотельной подложкой, пропорциональные V^2_{sc} (см. далее), t — энергия перехода электрона между состояниями $|p_z\rangle$ соседних атомов свободного графена, $\mathbf{q}$ — волновой вектор графена, отсчитываемый от волнового вектора точки Дирака $\mathbf{K}$, знаки $\pm$ относятся соответственно к зоне проводимости и валентной зоне ЭГ,

$\varepsilon_a(\Theta) = \varepsilon_a - \xi\Theta^{3/2}Z_a(\Theta)$ — энергия квазиуровня адатома при учете диполь-дипольного отталкивания, ξ — константа дипольного взаимодействия, $Z_a(\Theta)$ — заряд адатома в слое [10].

Для вычисления статической проводимости ЭГ в присутствии адслоя $\tilde{\sigma}_{\text{eg}}$ будем использовать формализм Кубо–Гринвуда для нулевой температуры [11,12], откуда получим

$$\tilde{\sigma}_{\text{eg}} = \sigma_{\text{eg}} + \delta\sigma_{\text{eg}},$$

$$\sigma_{\text{eg}} = \frac{e^2}{\pi\hbar}\int\limits_0^{\xi}\Big\{\big[\operatorname{Im}G^+_{\text{eg}}(\Omega_{\text{F}})\big]^2 + \big[\operatorname{Im}G^-_{\text{eg}}(\Omega_{\text{F}})\big]^2\Big\}\varepsilon_q d\varepsilon_q,$$

$$\delta\sigma\text{eg} = \frac{e^2}{\pi\hbar}\int\limits_0^{\xi}\Psi(\Omega_{\text{F}},\Theta)\,\varepsilon_q d\varepsilon_q,$$

$$\Psi(\Omega_{\text{F}},\Theta) = \big\{\operatorname{Im}\delta G^+_{\text{ag}}(\Omega_{\text{F}},\Theta) + \operatorname{Im}\delta G^-_{\text{ag}}(\Omega_{\text{F}},\Theta)\big\}^2 + 2\big[\operatorname{Im}G^+_{\text{eg}}(\Omega_{\text{F}}) + \operatorname{Im}G^-_{\text{eg}}(\Omega_{\text{F}})\big] \times \big[\operatorname{Im}\delta G^+_{\text{ag}}(\Omega_{\text{F}},\Theta) + \operatorname{Im}\delta G^-_{\text{ag}}(\Omega_{\text{F}},\Theta)\big], \quad (2)$$

где σ_{eg} — проводимость невозмущенного ЭГ [12], $\delta\sigma_{\text{eg}}$ — изменение проводимости ЭГ, вызванное адслоем, $\Omega_{\text{F}} = \varepsilon_{\text{F}} - \varepsilon_{\text{D}} - \lambda_{\text{F}}$, ε_{F} — энергия Ферми, $\lambda_{\text{F}} = \lambda(\varepsilon_{\text{F}})$, $\xi = 2taq_c/2$ — энергия обрезания, соответствующая волновому вектору обрезания q_c. Из (1) получим для слагаемых, входящих в функцию $\Psi(\Omega_{\text{F}},\Theta)$,

$$\operatorname{Im}G^{\pm}_{\text{eg}}(\Omega_{\text{F}}) = -\frac{\gamma_{\text{F}}}{(\Omega_{\text{F}} \mp \varepsilon_q)^2 + \gamma_{\text{F}}^2},$$

$$\operatorname{Im}\delta G^{\pm}_{\text{ag}}(\Omega_{\text{F}},\Theta) = -\Theta V^2\Gamma_{\text{F}}\frac{(\Omega_{\text{F}} \mp \varepsilon_q)^2 - \gamma_{\text{F}}^2}{\big[(\Omega_{\text{F}} \mp \varepsilon_q)^2 + \gamma_{\text{F}}^2\big]^2} \times \frac{1}{B^2_{\text{F}}(\Theta) + \Gamma^2_{\text{F}}} - 2\Theta V^2\gamma_{\text{F}}\frac{\Omega_{\text{F}} \mp \varepsilon_q}{\big[(\Omega_{\text{F}} \mp \varepsilon_q)^2 + \gamma_{\text{F}}^2\big]^2}\frac{B_{\text{F}}(\Theta)}{B^2_{\text{F}}(\Theta) + \Gamma^2_{\text{F}}}. \quad (3)$$

Здесь $\gamma_{\text{F}} = \gamma(\varepsilon_{\text{F}})$, $B_{\text{F}}(\Theta) = \varepsilon_{\text{F}} - \varepsilon_a(\Theta) - \Lambda_{\text{F}}$, $\Lambda_{\text{F}} = \Lambda(\varepsilon_{\text{F}})$, $\Gamma_{\text{F}} = \Gamma(\varepsilon_{\text{F}})$. Цель настоящей работы состоит в оценке $\delta\sigma_{\text{eg}}$, так как проводимость ЭГ σ_{eg} уже обсуждалась в [12].

Для дальнейших оценок необходимо принять модель плотности состояний субстрата $\rho_{\text{sc}}(\omega)$. Выбираем в качестве подложки полупроводник, описывая его плотность состояний в рамках модели, принятой в работах [12,13]:

$$\rho_{\text{sc}}(\omega) = \begin{cases} A\sqrt{\operatorname{sgn}(\omega)\omega - E_g/2}, & |\omega| > E_g/2, \\ 0, & |\omega| \le E_g/2, \end{cases} \quad (4)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны, A — коэффициент.

Для исключения перехода заряда между подложкой и графеном при $T = 0$ достаточно потребовать, чтобы $|\varepsilon_{\text{D}}| < E_g/2$ [12]. Еще одним условием задачи является отсутствие щели в спектре графена, которую может навести полупроводниковая подложка, достаточным условием чего является выполнение неравенства $\pi AV^2_{\text{sc}}/\sqrt{E_g} < 1$ [12], где V_{sc} — матричный элемент, связывающий состояние $|p_z\rangle$ атома углерода графена с полупроводниковой подложкой. Выполнение последнего условия гарантирует, что мы имеем квазисвободный (т.е. бесщелевой) однолистный графен, который только и будем рассматривать далее.

3. Частные случаи

Используя плотность состояний (4), легко показать (см. подробнее [12]), что статическая проводимость ЭГ, сформированного на полупроводнике, будет отлична от нуля и равна $\sigma_{\text{sc}} = 2e^2/\pi\hbar$ только при выполнении условия $\Omega_{\text{F}} = 0$. Это последнее условие отвечает перекрытию уровня Ферми (химического потенциала) с положением сдвинутой (за счет взаимодействия с подложкой) точки Дирака, т.е. когда $\varepsilon_{\text{F}} = \varepsilon_{\text{D}} + \lambda_{\text{F}}$, так как $\lambda_{\text{F}} = AV^2_{\text{sc}}\big(F_-(\varepsilon_{\text{F}}) - F_+(\varepsilon_{\text{F}})\big)$ и $F_{\pm}(\varepsilon_{\text{F}}) = \pi\sqrt{\pm\varepsilon_{\text{F}} + E_g/2}$ [12,13]. Простейшим решением уравнения $\Omega(\varepsilon_{\text{F}} = 0)$ является $\varepsilon_{\text{F}} = \varepsilon_{\text{D}} = 0$, что дает $\lambda_{\text{F}} = 0$. Рассмотрим этот случай, считая его нулевым приближением более общего условия $|\Omega_{\text{F}}| \ll E_g, \xi$.

Считая (как и в [12]) полупроводник невырожденным, т.е. полагая $-E_g/2 \le \varepsilon_{\text{F}} \le E_g/2$, с учетом $\gamma_{\text{F}} = 0$ (см. (4)) из (3) получим

$$\operatorname{Im}G^{\pm}_{\text{eg}}(\Omega_{\text{F}}) = 0,$$

$$\operatorname{Im}\delta G^{\pm}_{\text{ag}}(\Omega_{\text{F}},\Theta) = -\Theta\pi V^2\rho_a(\varepsilon_{\text{F}},\Theta)/\varepsilon_q^2, \quad (5)$$

где

$$B_{\text{F}}(\Theta) = \varepsilon_{\text{F}} - \varepsilon_a(\Theta) - \Lambda_{\text{F}}, \quad \Lambda_{\text{F}} = \Lambda(\varepsilon_{\text{F}}), \quad \Gamma_{\text{F}} = \Gamma(\varepsilon_{\text{F}}),$$

$$\rho_a(\varepsilon_{\text{F}},\Theta) = \frac{1}{\pi}\frac{\Gamma_{\text{F}}}{B^2_{\text{F}}(\Theta) + \Gamma^2_{\text{F}}}. \quad (6)$$

Подставляя эти выражения в (2), имеем

$$\delta\sigma_{\text{eg}} = \frac{2e^2}{\pi\hbar}\Theta^2\big(\pi V^2\rho_a(\Omega_{\text{F}},\Theta)\big)^2\int\limits_0^{\xi^2} y^{-2}dy. \quad (7)$$

Легко видеть, что интеграл (7) расходится на нижнем пределе, что является нефизическим результатом. Чтобы этого избежать, воспользуемся приемом, впервые использованным Алисултановым в работе [11], т.е. будем полагать, что конечное время жизни электронов в ЭГ $\tau(\omega) \sim \hbar/\lambda(\omega)$ связано не только с возможностью их туннелирования в подложку, но и с другими процессами неупругого рассеяния, так что в области запрещенной зоны полупроводникового субстрата функция уширения $\lambda(\omega)$ остается конечной и равной значению $\lambda^*(= \text{const})$.

Тогда, считая λ^* самым малым энергетическим параметром задачи и используя результаты работы [6], получим

$$\delta\sigma_{\text{eg}} \approx \frac{2e^2}{3\pi\hbar}\,\Theta^2\big(\pi V^2\rho_a(0,\Theta)\big)^2/(\lambda^*)^2, \tag{8}$$

так что

$$\delta\sigma_{\text{eg}}/\sigma_{\text{sc}} \approx \Theta^2\big(\pi V^2\rho_a(0,\Theta)\big)^2/3(\lambda^*)^2, \tag{9}$$

где учтено, что $\sigma_{\text{sc}} = 2e^2/\pi\hbar$. Таким образом, в данном случае адсорбция приводит к увеличению статической поверхностной проводимости.

Теперь рассмотрим противоположный предельный случай $|\Omega_{\text{F}}| \gg E_g, \xi$. Из (3) получаем

$$\operatorname{Im} G^{\pm}_{\text{eg}}(\Omega_{\text{F}}) = 0,$$

$$\operatorname{Im}\delta G^{\pm}_{\text{ag}}(\Omega_{\text{F}},\Theta) = -\Theta\pi V^2\rho_a(\Omega_{\text{F}},\Theta)/\Omega^2_{\text{F}}. \tag{10}$$

Тогда

$$\delta\sigma_{\text{eg}} \approx \frac{2e^2}{\pi\hbar}\,\Theta^2\big(\pi V^2\rho_a(\Omega_{\text{F}},\Theta)\big)^2(\xi^2/\Omega^4_{\text{F}}). \tag{11}$$

Следовательно, и в данном случае $\delta\sigma_{\text{eg}} > 0$. Более того, так как по данным [12] при $\Omega(\varepsilon_{\text{F}}) \neq 0$ имеем $\sigma_{\text{sc}} = 0$, получается, что именно наличие адсорбата приводит к появлению статической поверхностной проводимости ЭГ. Итак, в обоих случаях (с учетом $\lambda^* \to 0$) наличие адсорбата приводит к скачку проводимости.

4. Численные оценки

Перейдем теперь к численным оценкам, считая, что в качестве подложки выступают политипы карбида кремния. Воспользовавшись приведенными в работе [14] значениями электронного сродства χ и ширин запрещенных зон E_g (взятых из [15,16]), легко рассчитать положение центра запрещенной зоны политипов карбида кремния $E_0 = -\chi - E_g/2$ относительно вакуума (см. таблицу). С другой стороны, для работы выхода свободного графена ϕ рассмотрим наибольшее (5.11 eV [17]) и наименьшее (4.26 eV [18]) из известных нам значений. Поскольку относительно вакуума $\varepsilon_{\text{D}} = -\phi$, имея в виду лишь порядковые оценки, условие $|\Omega(\varepsilon_{\text{F}})| \ll E_g, \xi$ для $\phi = 5.11$ eV можно считать близким к выполнению (отметим, что $\xi \le 2.38$ eV). Тогда из выражения (8) следует, что максимальным увеличение проводимости будет для адсорбатов, обладающих максимальным значением произведения $V^2\rho_a(0,\Theta)$ и минимальной величиной λ^*.

Для оценок значений V и $\rho_a(0,\Theta)$ воспользуемся методом связывающих орбиталей (МСО) [19,20]. В соответствии с МСО матричный элемент $V = \eta_{pl\sigma}\hbar^2/m(r_C + r_X)^2$, где $\eta_{pl\sigma}$ — численный коэффициент, отвечающий σ-связи $|p_z\rangle$-орбитали углерода графена с $|l\rangle$-состоянием адатома X; $r_{C,X}$ — атомный радиус $C(X)$. Так, например, взяв для атома водорода в качестве атомного радиуса радиус Бора

Значения электронного сродства χ (по данным [14]), ширины запрещенной зоны E_g [15,16] и центра запрещенной зоны политипов карбида кремния относительно вакуума $E_0 = -\chi - E_g/2$ (в eV)

Параметр	Политип					
	8H	21R	6H	15R	27R	4H
χ	3.58	3.52	3.45	3.33	3.27	3.17
E_g	2.86	2.96	3.00	3.06	3.13	3.23
$-E_0$	5.01	5.00	4.95	4.96	4.84	4.79

$r_{\text{B}} = 0.53$ Å, с учетом значений $\eta_{ps\sigma} = 1.42$ [20] и $r_C = 0.77$ Å [21] получим $V = 6.40$ eV. Для атома кислорода $\eta_{ps\sigma} = 2.22$ [20] и $r_{\text{O}} = 0.74$ Å [21] имеем $V = 7.42$ eV. Таким образом, с точки зрения матричного элемента связи адатом–ЭГ различия несущественны.

Далее логично предположить, что плотность состояний $\rho_a(0,\Theta)$ для данного покрытия тем больше, чем ближе величина $B_{\text{F}}(\Theta) = \varepsilon_{\text{F}} - \varepsilon_a(\Theta) - \Lambda_{\text{F}}$ к нулю, т.е. при $\varepsilon_a(\Theta) \approx 0$ и $\Lambda_{\text{F}} \approx 0$. Значение $\varepsilon_a(0)$ для адатомов водорода относительно вакуума можно оценить из выражения $\varepsilon_a(0) = -I + e^2/4r_{\text{B}}$ ($I = 13.60$ eV есть энергия ионизации [19], e — заряд позитрона), что дает $\varepsilon_a(0) = -6.81$ eV. Для адатомов кислорода относительно вакуума имеем $\varepsilon_a(0) = -A - e^2/4r_{\text{O}}$, где сродство к электрону $A = 1.46$ eV [21], откуда $\varepsilon_a(0) = -6.32$ eV. Очевидно, что в случае малых покрытий и здесь не наблюдается сколь-либо существенных различий между адсорбцией водорода и кислорода.

К сожалению, второй предельный случай $|\Omega(\varepsilon_{\text{F}})| \gg E_g, \xi$ не реализуется (по нашим оценкам) даже для максимального значения работы выхода графена $\phi = 4.26$ eV [18].

5. Заключение

Полученные в настоящей работе оценки показывают в двух предельных случаях рост статической поверхностной проводимости графена σ_g, причем в обоих случаях $\delta\sigma_{\text{eg}}/\sigma_{\text{eg}} \gg 1$. Следует, конечно, оговориться, что использованные здесь и ранее (см. [6,7,12]) модели весьма грубы. Однако построение более сложных конструкций в рамках метода модельных гамильтонианов неизбежно приведет к увеличению параметров, значения которых можно определить только из экспериментальных данных, в настоящее время отсутствующих. Таким образом, в плане предложенного здесь подхода приходится ограничиться полученными результатами.

В подтверждение такого вывода отметим, что вопрос о статической проводимости в точке Дирака даже свободного однослойного недопированного графена до сих пор является дискуссионным. Так, например, в обзоре [22] по данным разных авторов приводятся значения σ_g, равные $4e^2/\pi\hbar$, $\pi e^2/2\hbar$, 0, ∞, тогда как в [23] дается величина $\sigma_g = e^2/\pi\hbar$.

Список литературы

[1] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.H. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov. Nature Mater. **6**, 652 (2007).
[2] S. Basu, P. Bhattacharya. Sensors Actuators B **173**, 1 (2013).
[3] E. Llobet. Sensors Actuators B **179**, 32 (2013).
[4] С.Ю. Давыдов, В.А. Мошников, А.А. Федотов. ЖТФ **51**, *1*, 141 (2006).
[5] Д.Г. Аньчков, С.Ю. Давыдов. ФТТ **53**, 820 (2011).
[6] S.Yu. Davydov. Phys. Lett. A **378**, 1850 (2014).
[7] С.Ю. Давыдов. Письма в ЖТФ **40**, *13*, 52 (2014).
[8] О.М. Браун, В.К. Медведев. УФН **32**, 631 (1989).
[9] С.Ю. Давыдов. ФТП **47**, 97 (2013); ФТТ **53**, 2414 (2011).
[10] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. ФТТ **49**, 1508 (2007).
[11] З.З. Алисултанов. Письма в ЖТФ **39**, *17*, 8 (2013).
[12] С.Ю. Давыдов. ФТТ **56**, 816 (2014).
[13] С.Ю. Давыдов. ФТП **48**, 49 (2014); ЖТФ **84**, *4*, 155 (2014).
[14] С.Ю. Давыдов. ФТП **41**, 718 (2007).
[15] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Наук. думка, Киев (1987). 620 с.
[16] W.R.L. Lambrecht, S. Limpijumnog, B. Segall. Inst. Phys. Conf. Ser. *142*, Ch. 2, 263 (1996).
[17] A. Mattaush, O. Pankratov. Phys. Rev. Lett. **99**, 076 802 (2007).
[18] K.T. Chan, L.B. Neaton, M.L. Cohen. Phys. Rev. B **77**, 235 430 (2008).
[19] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983).
[20] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **27**, 3592 (1983).
[21] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
[22] S. Das Sarma, S. Adam, E.H. Huang, E. Rossi. Rev. Mod. Phys. **83**, 407 (2011).
[23] D.S.L. Abergel, V. Apalkov, J. Berashevich, K. Ziegler, T. Chakraborty. Adv. Phys. **59**, 261 (2010).