

08

## Индукцированная подложкой запрещенная щель в спектре эпитаксиального бислоя графена

© 3.3. Алисултанов<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. И.М. Амирханова ДНЦ РАН, 367003 Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>3</sup> Дагестанский государственный университет, 367000 Махачкала, Россия  
e-mail: zaur0102@gmail.com

(Поступило в Редакцию 2 февраля 2016 г.)

Показано, в что спектре двуслойного графена, сформированного на поверхности полупроводника, возможно открытие запрещенной зоны. Сделаны оценки величины щели для различных политипов SiC. Предсказанный эффект имеет важное значение для практического использования графена.

Одной из актуальных проблем физики графена является получение запрещенной щели в спектре носителей [1]. Действительно, благодаря дираковскому закону дисперсии носители в графене преодолевают любой барьер с единичной вероятностью (клеяновское туннелирование) [2]. А это в свою очередь означает, что на основе идеального графена нельзя создавать полупроводниковую электронику. Одно из решений этой проблемы заключается в открытии запрещенной щели в спектре.

Существует ряд способов получения запрещенной щели в спектре графена [1]. Одним из наиболее перспективных способов считается приложение перпендикулярного электрического поля к бислою графена [3,4]. Открытие щели в спектре графена за счет подложки SiC было экспериментально продемонстрировано в [5]. Авторы [5] делают вывод, что открытие щели связано с нарушением эквивалентности подрешеток внутри графенового слоя, вызванное взаимодействием с подложкой. В [6] обсуждалось открытие щели в спектре бислоя с помощью адсорбции атомов калия, причем ширина щели существенно зависела от концентрации адатомов.

Чтобы в спектре возникла щель, достаточно нарушить одну из двух фундаментальных симметрий: симметрию относительно инверсии времени или симметрию между двумя подрешетками (или между различными слоями в случае многослойного графена). Первая симметрия может быть нарушена, например, приложением магнитного поля, внесением магнитных примесей или при переходе системы в магнитоупорядоченное состояние. Указанные выше способы получения щели в спектре графена соответствуют второму типу нарушения симметрии. Например, приложение перпендикулярного электрического поля к бислою нарушает симметрию между слоями.

В настоящей работе мы покажем, что в спектре бислоя, сформированного на полупроводниковой подложке, может возникнуть запрещенная щель. Рассматриваемая нами система показана на рис. 1. Физическая причина,

по которой должна появиться щель, ясна из рассуждений, приведенных выше. Коротко ее можно описать следующим образом. Нижний слой взаимодействует с подложкой сильнее, чем верхний. Тем самым нарушается эквивалентность слоев, что должно привести к возникновению щели. В настоящей работе мы считаем, что с подложкой взаимодействует только нижний слой. Это взаимодействие мы будем описывать с помощью модели Давыдова [7].

Модель Давыдова оказалась очень плодотворной для качественных исследований [7–9]. Суть модели заключается в том, что эпитаксиальный графен представляется в виде адсорбированных на поверхности металла или полупроводника атомов углерода, выстроенных в гексагональную структуру. При этом уширение и смещение квазиуровня атома углерода учитываются в рамках моделей Андерсона–Ньюнса (для металлической подложки) и Халдейна–Андерсона (для полупроводниковой подложки) (подробно об этих моделях см. в [10]), а электронные перескоки между соседними атомами

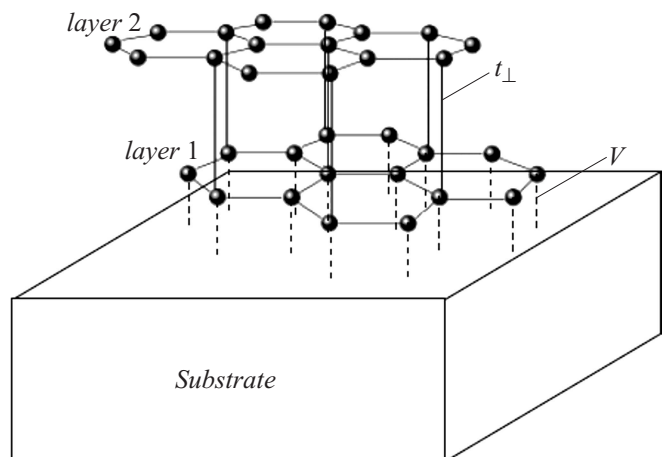
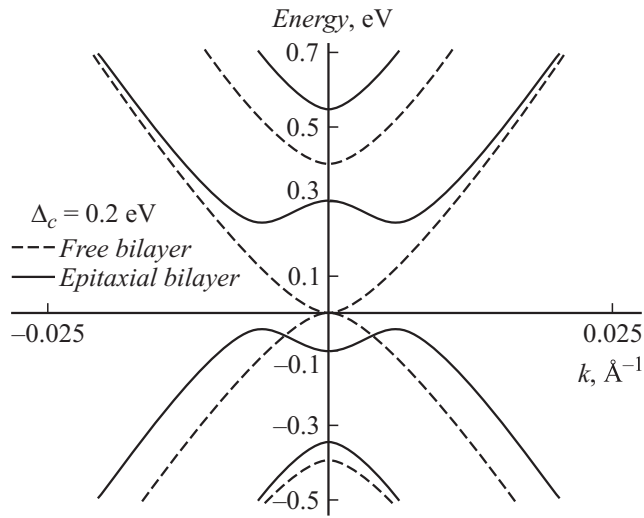


Рис. 1. Бислой графена, сформированный на поверхности подложки.



**Рис. 2.** Энергетический спектр свободного и эпитаксиального бислоев графена.

включаются в теорию с помощью уравнения Дайсона. В итоге получается следующее выражение для функции Грина (ФГ) электронов ЭГ (подробности см. в [11]):

$$G_q^{-1}(\varepsilon) = G_0^{-1}(\varepsilon) - tf(q), \quad (1)$$

где  $f(q) = 2 \exp(iq_x a/2) \cos(q_y a \sqrt{3}/2) + \exp(-iq_x a)$ , а  $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ ,

$$G^0(\varepsilon) = (\varepsilon - \varepsilon_c - \Lambda(\varepsilon) - i\Gamma_c(\varepsilon))^{-1} \quad (2)$$

есть ФГ одного атома углерода,  $\varepsilon_c$ ,  $\Lambda(\varepsilon)$  и  $\Gamma_c(\varepsilon)$  — есть энергия, функция смещения и полуширина квазиуровня атома углерода соответственно. Для качественного анализа мы используем здесь простейшие выражения для функций  $\Lambda(\varepsilon)$  и  $\Gamma_c(\varepsilon)$ , предполагая, что подложка двумерная. Имеем [11]

$$\Gamma_c = |V|^2 \frac{mS_1}{\hbar^2} (\Theta(\Delta\varepsilon - \Delta - \varepsilon) + \Theta(\varepsilon - \Delta\varepsilon - \Delta)), \quad (3)$$

$$\Lambda(\omega) = -|V|^2 \frac{mS_1}{\pi\hbar^2} \ln \left| \frac{\varepsilon - \Delta\varepsilon + \Delta}{\varepsilon - \Delta\varepsilon - \Delta} \right|, \quad (4)$$

где  $S_1 = 3\sqrt{3}a^2/4$ ,  $m^*$  — эффективная масса электрона в подложке,  $\Delta$  — полуширина запрещенной зоны полупроводниковой подложки,  $\Delta\varepsilon$  — расстояние между точкой Дирака и центром запрещенной зоны подложки,  $V$  — потенциал гибридизации. В настоящей работе все энергии отсчитываются от точки Дирака. Оценки величины  $\Delta\varepsilon$  [11,12] показывают, что для подложек SiC она по модулю не превышает 0.8 eV. Учитывая, что этих подложек величина  $\Delta$  порядка 1.5 eV получаем, что  $\Gamma_c = 0$  для энергий  $|\varepsilon| \leq 0.7 \text{ eV}$ . Именно эти энергии и рассматриваются дальше. Таким образом, энергии атомов нижнего слоя сдвигаются на величину  $\Lambda(\varepsilon)$

$$\tilde{\varepsilon}_c = \varepsilon_c + \Lambda(\tilde{\varepsilon}_c). \quad (5)$$

Энергия атомов углерода верхнего слоя остается равной  $\varepsilon_c$ . С учетом сказанного запишем теперь гамильтониан бислоя

$$\begin{aligned} H = & \sum_i \tilde{\varepsilon}_c \left( a_i^{\dagger 1} a_i^1 + b_i^{\dagger 1} b_i^1 \right) + \sum_i \varepsilon_c \left( a_i^{\dagger 2} a_i^2 + b_i^{\dagger 2} b_i^2 \right) \\ & + \sum_{i,j} t \left( a_i^{\dagger 1} b_j^1 + h.c. \right) + \sum_{i,j} t \left( a_i^{\dagger 2} b_j^2 + h.c. \right) \\ & + \sum_i t_{\perp} \left( a_i^{\dagger 1} b_i^2 + h.c. \right), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $a^1$  и  $b^1$  это операторы вторичного квантования, электронов подрешеток  $A$  и  $B$  первого слоя, а  $a^2$  и  $b^2$  — операторы подрешеток  $A$  и  $B$  второго слоя,  $t$  — матричный элемент перехода электрона на ближайшие соседние атомы внутри слоя,  $t_{\perp}$  — эффективная энергия перехода между слоями. Первые два члена в (6) соответствуют атомным уровням атомов углерода двух слоев, вторые два члена — электронным перескокам между подрешетками внутри каждого из слоев, третий член — электронным перескокам между слоями. Переход к импульсному пространству с помощью выражений

$$a_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k a_k e^{-ikr_i}, \quad b_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k b_k e^{-ikr_i}, \quad (7)$$

где  $N$  — число атомов в одной подрешетке, дает

$$\begin{aligned} H = & \sum_k \tilde{\varepsilon}_c \left( a_k^{\dagger 1} a_k^1 + b_k^{\dagger 1} b_k^1 \right) + \sum_k \varepsilon_c \left( a_k^{\dagger 2} a_k^2 + b_k^{\dagger 2} b_k^2 \right) \\ & + \sum_k \left[ f(k) \left( a_k^{\dagger 1} b_k^1 + a_k^{\dagger 2} b_k^2 \right) + h.c. \right] \\ & + \sum_k t_{\perp} \left( a_k^{\dagger 1} b_k^2 + h.c. \right), \end{aligned} \quad (8)$$

где  $f(k) = 2 \exp(ik_x a/2) \cos(k_y a \sqrt{3}/2) + \exp(-ik_x a)$ ,  $a \approx 0.142 \text{ nm}$  есть расстояние между ближайшими атомами углерод. Для бислоя графена введем следующие ФГ:

$$G_A^1 = \left\langle \left\langle a_k^1 \middle| a_k^1 \right\rangle \right\rangle, \quad G_B^1 = \left\langle \left\langle b_k^1 \middle| b_k^1 \right\rangle \right\rangle, \quad (9)$$

$$G_A^2 = \left\langle \left\langle a_k^2 \middle| a_k^2 \right\rangle \right\rangle, \quad G_B^2 = \left\langle \left\langle b_k^2 \middle| b_k^2 \right\rangle \right\rangle, \quad (10)$$

где  $\langle \langle \dots \rangle \rangle$  означает квантовомеханическое усреднение. Далее воспользуемся известным соотношением для произвольных операторов  $A$  и  $B$

$$\varepsilon \langle \langle A|B \rangle \rangle = \langle [A, B]_{\eta} \rangle + \langle \{AH - HA\}|B \rangle, \quad (11)$$

где  $[A, B]_{\eta} = AB + \eta BA$ ,  $\eta = +1$  для фермионов,  $\eta = -1$  для бозонов. Используя это соотношение, получим сле-

дующее выражение для ФГ:

$$G_A^1 = G_A^2 = \left( \varepsilon - \tilde{\varepsilon}_c - \frac{|f(k)|^2}{\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_c} - t_{\perp}^2 \left( \varepsilon - \varepsilon_c - \frac{|f(k)|^2}{\varepsilon - \varepsilon_c} \right)^{-1} \right)^{-1}. \quad (12)$$

Далее введем обозначение  $\varepsilon_0 = \tilde{\varepsilon}_c - \Delta_c/2 = \varepsilon_c + \Delta_c/2$  и перейдем к переменной  $\xi = \varepsilon - \varepsilon_0$ . Тогда вместо (12) получаем

$$G_A^1 = \left( \xi - \Delta_c - \frac{|f(k)|^2}{\xi - \Delta_c} - t_{\perp}^2 \left( \xi + \Delta_c - \frac{|f(k)|^2}{\xi + \Delta_c} \right)^{-1} \right)^{-1}. \quad (13)$$

Энергетический спектр определяется из условия  $\text{Re}G^{-1} = 0$ . Тогда получаем

$$\varepsilon_k = \varepsilon_0 \pm \sqrt{\frac{\Delta_c^2}{4} + |f(k)|^2 + \frac{t_{\perp}^2}{2}} \pm \sqrt{(\Delta_c^2 + t_{\perp}^2)|f(k)|^2 + \frac{t_{\perp}^4}{4}}. \quad (14)$$

Вблизи точки Дирака с координатами  $K = (2\pi/3a, 2\pi/3\sqrt{3}a)$  для энергетического спектра получаем  $f(k) = v_y u_F (-ip_x - p_y)$ , где  $p = \hbar(k - K)$ ,  $u_F = 3ta/2\hbar$  — скорость Ферми для электронов графена. Тогда

$$\varepsilon_k = \varepsilon_0 \pm \sqrt{\frac{\Delta_c^2}{4} + u_F^2 p^2 + \frac{t_{\perp}^2}{2}} \pm \sqrt{(\Delta_c^2 + t_{\perp}^2)u_F^2 p^2 + \frac{t_{\perp}^4}{4}}. \quad (15)$$

Энергетический спектр (15) показан на рис. 2, где энергии отсчитываются от точки Дирака  $\varepsilon_c$ . Как видно из рисунка, в спектре (15) имеется запрещенная щель шириной  $\Sigma = \sqrt{t_{\perp}^2 \Delta_c^2 / (t_{\perp}^2 + \Delta_c^2)}$ . В отличие от случая бислоя графена в перпендикулярном электрическом поле здесь мы имеем дело с несимметричной относительно тока Дирака запрещенной щелью.

Используя (5) и (15), мы можем сделать некоторые оценки ширины щели. Необходимо оценить величину  $\Delta_c$ . В работах [11,12] были проведены оценки величины  $\Delta\varepsilon$  для подложек 4H-SiC и 6H-SiC. Были получены следующие значения:

$$\Delta\varepsilon = -0.8 \text{ eV для грани } 6H\text{-SiC}(0001),$$

$$\Delta\varepsilon = 0.38 \text{ eV для грани } 6H\text{-SiC}(000\bar{1}),$$

$$\Delta\varepsilon = -0.3 \text{ eV для грани } 4H\text{-SiC}(0001),$$

$\Delta\varepsilon = -0.8 \text{ eV для грани } 4H\text{-SiC}(000\bar{1})$ . Кроме того, для 4H-SiC  $\Delta \approx 1.5 \text{ eV}$ , а для 6H-SiC  $\Delta = 1.6 \text{ eV}$ . Для потенциала гибридизации имеем  $V \approx 2 \text{ eV}$  для Si-грани (0001) и  $V \approx 0.6 \text{ eV}$  для C-грани (000 $\bar{1}$ ) [12]. Используя эти значения из (5), получаем

$$\Sigma \approx 260 \text{ meV для } 6H\text{-SiC}(0001), \Sigma = 24 \text{ meV для } 6H\text{-SiC}(000\bar{1}),$$

$$\Sigma \approx 116 \text{ meV для } 4H\text{-SiC}(0001), \Sigma = 50 \text{ meV для } 4H\text{-SiC}(000\bar{1}).$$

В [6] было продемонстрировано, что в бислое на 6H-SiC(0001) открывается щель при адсорбции на нем

калия. При очень малых концентрациях адатомов в спектре имеется щель. Существование последней связано с нарушением симметрии между слоями из-за наличия подложки. Согласно [6], ширина щели при концентрации калия 0.005e составляет около 0.1 eV. В работе [5] показано, что в бислое графена на 4H-SiC (0001) открывается щель 0.14 eV, что неплохо согласуется с результатом настоящей работы.

Итак, в настоящей работе предложен новый механизм возникновения щели в спектре эпитаксиального бислоя графена. Он состоит в том, что наличие подложки приводит к перенормировке энергетических уровней в атомах углерода нижнего слоя. Другими словами, подложка деформирует  $2p_{\pi}$ -орбитали нижнего слоя. Это нарушает эквивалентность слоев, что и приводит к возникновению щели. В работе [5] был предложен другой механизм, а именно нарушение симметрии между двумя подрешетками внутри одного слоя. Этот механизм, конечно, также имеет место быть. Кроме указанных механизмов, существует еще один, который основан на зарядовом обмене между подложкой и нижним слоем. Действительно, такой обмен приводит к тому, что нижний слой зарядится. Возникшая дополнительная кулоновская энергия также нарушает эквивалентность между слоями, что приведет к появлению щели. Этот механизм в эпитаксиальном бислое графена анализировался в [6], а для свободного многослойного графена — в [13]. Завершая, необходимо отметить, что в общем случае все эти механизмы должны быть учтены. В некоторых случаях эти механизмы будут взаимно гасить друг друга. По-видимому, такой учет приведет к лучшему согласию теории и эксперимента. Подробному анализу явления возникновения щели в спектре эпитаксиального бислоя графена с учетом всех трех механизмов будет посвящена отдельная подробная работа.

Настоящая работа поддержана грантом РФФИ № 15-02-03311а, грантом президента РФ МК-4471.2015.2, грантом РНФ МКН-15-19-10049, а также проектом № 3.1262.2014 Министерства образования и науки РФ в сфере научной деятельности. Автор искренне благодарен фонду Д. Зимины „Династия“ за финансовую поддержку.

## Список литературы

- [1] *Katsnelson M.I.* Graphene: Carbon in Two Dimensions. NY: Cambridge University Press, 2012. 366 p.
- [2] *Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Geim A.K.* // Nature Phys. 2006, Vol. 2. P. 620.
- [3] *McCann E., Falco V.I.* // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 96. P. 086805.
- [4] *Castro E.V., Novoselov K.S., Morozov S.V.* et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 99. P. 216802.
- [5] *Zhou S.Y.* et al. // Nature Mater. 2007. Vol. 6. P. 770.
- [6] *Ohta T., Bostwick A., Seyller T., Horn K., Rotenberg E.* // Science. 2006. Vol. 313. P. 951.
- [7] *Davydov S.Yu.* // Semiconductors. 2001. Vol. 45. P. 629.

- [8] *Alisultanov Z.Z.* // JETP Lett. 2013. Vol. 98 N 2. P. 111.
- [9] *Alisultanov Z.Z.* // Phys. E. 2015. Vol. 69. P. 89–95.
- [10] *Давыдов С.Ю.* Теория адсорбции: метод модельных гамильтонианов, СПб.: Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2013. 235 с. Электронный ресурс. Режим доступа: [twirpx.com/file/1596114/](http://twirpx.com/file/1596114/)
- [11] *Алисултанов З.З., Мейланов Р.П.* // ФТП. 2014. Т. 48. Вып. 7. С. 951–962.
- [12] *Давыдов С.Ю.* // ФТП. Т. 47. Вып. 1. С. 97–106.
- [13] *Avetisyan A.A., Partoens B., Peeters F.M.* // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79. P. 035421.