10,11

Щель в электронном спектре графена, сформированного на карбиде кремния, как следствие неоднородного характера ковалентной связи графен–подложка

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 сентября 2026 г.
В окончательной редакции 25 сентября 2026 г.
Принята к публикации 25 сентября 2026 г.

Для описания электронного спектра эпитаксиального графена предложена модифицированная адсорбционная модель, учитывающая, что только часть атомов графена (порядка трети) ковалентно связана с атомами SiC подложки. В результате в эпитаксиальном монослое имеются островки как бесщелевого, так и щелевого графена. Полученные в рамках модифицированной адсорбционной модели аналитические выражение для наведенной подложкой щели в спектре, показывают, в частности, что щель возникает только в случае, когда центр запрещенной зоны подложки не совпадает с точкой Дирака графена. Численные оценки ширины щели выполнены для подложек, представляющих собой гексагональные политипы карбида кремния согласуются с результатами численных расчетов других авторов. Предложены способы экспериментальной проверки полученных зависимостей ширины щели от параметров задачи.

Ключевые слова: бесщелевой и щелевой графен, политипы SiC.

DOI: 10.61011/FTT.2026.10.64100.10722

1. Для описания электронного спектра эпитаксиального графена (эпиграфена) используется стандартная адсорбционная модель (SAM) [1]. Сущность этой модели сводится к представлению эпиграфена в виде решетки адатомов, а именно: если электронное состояния адатома углерода графена описывается функцией Грина

$$g_{\mathrm{ad}}(\omega) = \big(\omega - \varepsilon_{\mathrm{D}} - \Sigma(\omega)\big)^{-1},$$

где ω — энергетическая переменная, ε_{D} — энергия точки Дирака, $\Sigma(\omega)$ — собственно-энергетическая часть (self-energy), описывающая взаимодействие с подложкой, то, выстраивая адатомы углерода в гексагональную решетку и включая между ближайшими соседями взаимодействие t (прямой кинетический обмен), получим функцию Грина эпиграфена

$$G^{-1}_{\mathrm{EPG}}(\omega, \mathbf{k}) = g^{-1}_{\mathrm{ad}}(\omega) - tf(\mathbf{k}),$$

где периодическая функция $f(\mathbf{k})$ отвечает геометрии решетки адатомов, $\mathbf{k}$ — волновой вектор. То же выражение для $G^{-1}_{\mathrm{EPG}}(\omega, \mathbf{k})$ можно получить, если свободному однолистному графену FSG (free-standing graphene) приписать функцию Грина

$$G_{\mathrm{FSG}}(\omega, \mathbf{k}) = \big(\omega - \varepsilon_{\mathrm{D}} - tf(\mathbf{k})\big)^{-1},$$

а затем включить взаимодействие с подложкой $\Sigma(\omega)$. Именно такую схему описания эпиграфена мы и называем SAM. Подчеркнем, что функции Грина $G_{\mathrm{EPG}}(\omega, \mathbf{k})$ и $G_{\mathrm{FSG}}(\omega, \mathbf{k})$ описывают бесщелевой (gapless) графен [1]. Причина отсутствия щели в SAM заключается в предположении, что все адатомы графена эквивалентны, так как занимают на подложке одинаковые позиции. Этот подход позволил аналитически описать ряд свойств эпитаксиальных) [2] и капсулированных [3] графеновых слоев, а также вертикальных гетероструктур [4]. Следует отметить, что учет межатомного кулоновского отталкивания в эпитаксиальном монослое в рамках SAM приводит при определенных условиях к появлению щели [5].

Подчеркнем, что вопрос о щели в спектре однолистного графена, наведенной подложкой, адсорбированными частицами, дефектами или деформацией, возник сразу же после появления графеновой тематике (см., например, недавние теоретические работы [6–9], обзоры [10,11] и ссылки, приведенные там), так как для приборного использования нужен материал с запрещенной зоной (желательно, перестраиваемой). Достаточно быстро было осознанно, что для открытия щели необходимо каким-либо образом нарушить симметрию подрешеток A и B графена (см. подробнее [10]). В рамках SAM такое нарушение симметрии может трактоваться как переход графена в бинарное графеноподобное соединение (GLC — graphene-like compound) [12], где энергии p-состояний атомов подрешеток A и B (ε_a и ε_b) не равны друг другу, что приводит к открытию щели шириной $|\varepsilon_a - \varepsilon_b|$.

2. Припишем атому графена номер i и введем множитель p_i, равный 1, если атом графена ковалентно связан с подложкой, и равный нулю в противоположном случае. Далее, учтем, что среднее значение p_i равно

$\langle p_i \rangle \equiv \overline{p} = N_{\mathrm{Gr}}^{-1} \Sigma_i p_i$, где N_{Gr} — число атомов графена. Согласно структурным оценкам [9,10], в первом (буферном) углеродном монослое, сформированном на SiC-подложке, только треть атомов углерода ковалентно связаны с атомами подложки (ван-дер-ваальсова связь здесь не рассматривается), т.е. $\overline{p} = 1/3$. Вероятность того, что соседние атомы графена (принадлежащие подрешеткам A и B) ковалентно связаны с подложкой (ситуация a), равна $P_a = \overline{p}^2$; вероятность ситуации (b), когда соседние атомы графена с подложкой ковалентно не связаны, равна $P_b = (1-\overline{p})^2$; и, наконец, вероятность случая (c), когда, например, атом из подрешетки $A(B)$ ковалентно связан с подложкой, а соседний атом из подрешетки $B(A)$ свободен, равна $P_c = 2\overline{p}(1-\overline{p})$. При этом щель в спектре эпиграфена может существовать только в случае (c), так как только в этом случае $\varepsilon_a \neq \varepsilon_b$ (см. далее). Следовательно, вероятность реализации бесщелевого состояния $P_{\mathrm{gapless}} = P_a + P_b$, что при $\overline{p} = 1/3$ дает $P_{\mathrm{gapless}} = 5/9$, а вероятность реализации щелевого состояния $P_{\mathrm{gapped}} = P_c$, что при $\overline{p} = 1/3$ дает $P_{\mathrm{gapped}} = 4/9$. Зависимости вероятностей P_{gapless} и P_{gapped} от значения $0 \leq \overline{p} \leq 1$ представлены на рис. 1. Отметим, что на основании сделанных оценок можно говорить только об относительных площадях, занимаемых бесщелевым (щелевым) графеном $S_{\mathrm{gapless(gapped)}} \propto P_{\mathrm{gapless(gapped)}}$.

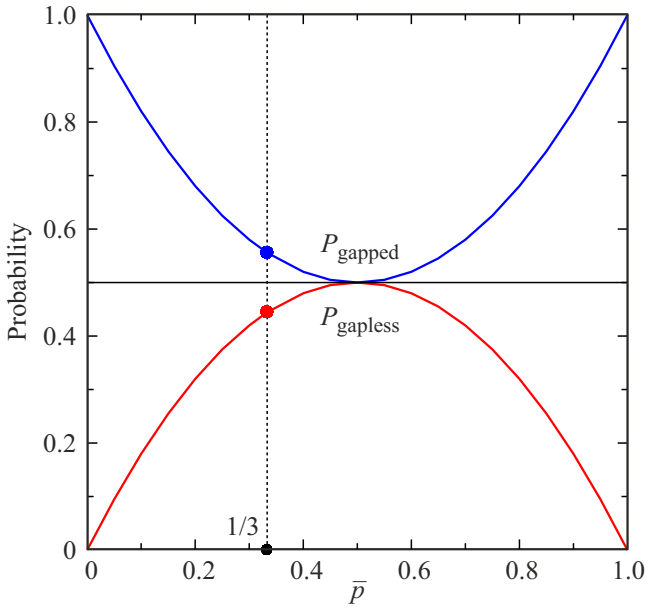


Рис. 1. Зависимости вероятностей реализации щелевого P_{gapped} и бесщелевого P_{gapless} монослоев графена от доли атомов углерода графена $\overline{p}$, ковалентно связанных с атомами подложки, представляющей собой политипы карбида кремния.

3. Воспользовавшись формулой (6) работы [12], посвященной модельному описанию электронного спектра двумерных бинарных графеноподобных соединений, для случая (c) запишем функцию Грина в следующем виде:

$$G^{(c)}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{g^{a(b)}(\omega)}{1 - g^a(\omega) g^b(\omega) t^2 f^2(\mathbf{k})}. \qquad (1)$$

Здесь

$$g^a(\omega) = \big(\omega - \varepsilon_{\mathrm{D}} - \Lambda(\omega) - i\Gamma(\omega)\big)^{-1},$$

$$g^b(\omega) = (\omega - \varepsilon_{\mathrm{D}})^{-1},$$

где функции сдвига и уширения уровней графена $\Lambda(\omega) = \mathrm{Re}\,\Sigma(\omega)$ и $\Gamma(\omega) = \mathrm{Im}\,\Sigma(\omega)$ (в случаях (a) и (b) имеем соответственно вместо (1) функции Грина $G_{\mathrm{EPG}}(\omega, \mathbf{k})$ и $G_{\mathrm{FSG}}(\omega, \mathbf{k})$). Используя выражение (8) из работы [12], получим закон дисперсии в виде

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathrm{D}} + \Lambda(\varepsilon_{\mathrm{D}})/2 \pm \sqrt{\big(\Lambda(\varepsilon_{\mathrm{D}})/2\big)^2 + t^2 f^2(\mathbf{k})}, \qquad (2)$$

где мы заменили $\Lambda(\omega)$ на $\Lambda(\varepsilon_{\mathrm{D}})$. Следовательно, в случае (c) ширина щели равна

$$\Delta = |\Lambda(\varepsilon_{\mathrm{D}})|. \qquad (3)$$

Следует подчеркнуть, что выражения (1)–(3) являются анзацами.

4. Для нахождения сдвиговой функции $\Lambda(\omega)$ требуется задать плотность состояний полупроводниковой подложки $\rho_{\mathrm{sub}}(\omega)$. Легко показать, что в модели Халдейна–Андерсона при $|\eta| = 2|\omega_0 - \varepsilon_{\mathrm{D}}|/E_g \ll 1$ (см. таблицу, приведенные в [13], и рис. 2, построенный на основании результатов работы [14]), ширина щели равна

$$\Delta_{\mathrm{HA}} \approx 2\eta \rho_s V^2. \qquad (4)$$

Напомним, что под гексагональностью, D, или степенью гексагональности, имеется в виду отношение количество гексагональных ячеек решетки к полному их числу [15–17]. При этом $D = 0$ соответствует кубическому политипу 3C-SiC, а $D = 1$ — чисто гексагональному политипу 2H-SiC. Для политипов с частично к ромбоэдрической структурой вводят обозначение R.

Используя модель плотности состояний Перссона–Линдефельта для параболического закона дисперсии [18], в области запрещенной зоны $|\omega - \omega_0| \leq E_g/2$ имеем функцию сдвига

$$\Lambda(\omega) = f_-(\omega) - f_+(\omega),$$

где

$$f_{\pm}(\omega) = 2AV^2 r_{\pm}^{+}(\omega) \arctan(\sqrt{W}/r_{\pm}^{+}),$$

W — ширина разрешенных зон, A — коэффициент, $r_{\pm}^{+}(\omega) = \sqrt{\pm(\omega - \omega_0) + E_g/2}$ [19]. Тогда $\Delta_{\mathrm{PL}} = AV^2 |f_+(0) - f_-(0)|$.

В модели Фриделя для разрешенных зон, содержащей 4 электрона, имеем $\rho_s = 4/W \sim 0.3\,\mathrm{eV}^{-1}$, так как $W \sim 12\,\mathrm{eV}$ [18,20,21]. Положим для режима слабой связи $V = 1\,\mathrm{eV}$. При $|\omega_0 - \varepsilon_{\mathrm{D}}| \ll E_g/2$ и $\sqrt{2W/E_g} \ll 1$ получаем $\Delta_{\mathrm{PL}} \approx \pi\sqrt{2}\eta A V^2 \sqrt{E_g}$. Учитывая, что $AW^{3/2} = 6$ [19], окончательно имеем

$$\Delta_{\mathrm{PL}} \approx 6\pi\sqrt{2}\eta V^2 \sqrt{E_g}/W^{3/2}. \qquad (5)$$

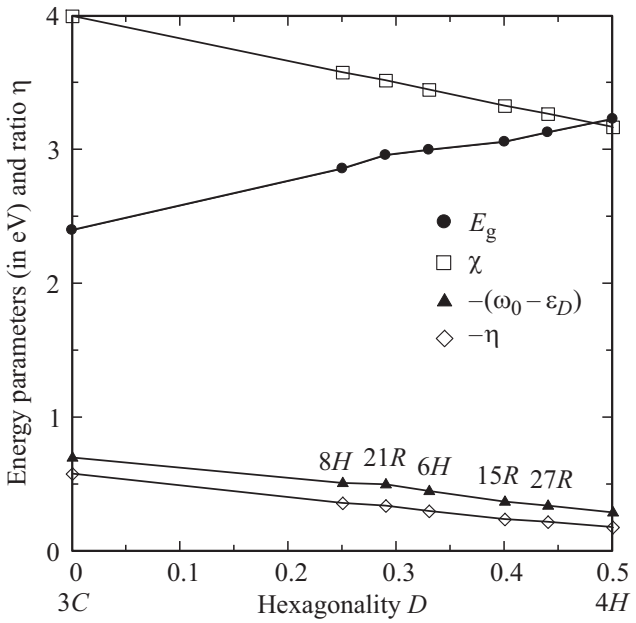


Рис. 2. Значения ширины запрещенной зоны E_g, сродства к электрону χ, энергии центра запрещенной зоны относительно энергии точки Дирака графена $(\omega_0-\varepsilon_{\rm D})$ в eV и отношения $|\eta| = 2|\omega_0-\varepsilon_{\rm D}|/E_g$ для различных политипов SiC.

Тогда в модели Халдеййна–Андерсона получаем $\Delta_{\rm HA} \sim 0.6\eta\,({\rm eV})$, тогда как для модели Перссона–Линдефельта имеем $\Delta_{\rm PL} \sim \eta\,({\rm eV})$. Таким образом, модели Халдеййна–Андерсона и Перссона–Линдефельта дают оценки ширины щели порядка десятых долей eV. Расхождение связано с различиями функций сдвига $\Lambda(\omega)$: в модели Халдейна–Андерсона на границах запрещенной зоны подложки имеются логарифмические расходимости, в модели Перссона–Линдефельта расходимости отсутствуют, но имеют место кинки (см. рис. 1 из работы [19]).

5. Итак, мы показали, что вследствие различия постоянных решеток, структура монослоя графена на SiC-подложках не является однородной, а представляет островки свободного графена и эпиграфена, где каждый атом углерода или лишь каждый второй атом углерода ковалентно связаны с подложкой. Только в последнем случае в спектре графена появляется щель, предложенные оценки ширины которой совпадают экспериментом [22], где показано, что ширина щели > 0.6 eV, и расчетами других авторов (см., например, работы [23–25]). Отметим, что электронное состояние островков естественно различается. В частности, может представлять интерес контакт щелевого и бесщелевого графена (возможные латеральные барьеры Шоттки). Отметим также, что неоднородность структуры должна нарушать плоскую структуру монослоя графена, приводя к некоторому ее измятию. Во избежание таких искажений, прибегают к интеркалированию чужеродных атомов, ведущему к разрыву ковалентных связей между графеном и подложкой. Возможна и экспериментальная проверка полученных результатов, состоящая в том, чтобы с помощью внешнего электростатического поля, перпендикулярного листу графена и подложке, варьировать величину параметра η: поле с напряженностью F изменяет энергетическую разность $(\omega_0-\varepsilon_{\rm D})$ на величину eFd, где e — элементарный заряд.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] С.Ю. Давыдов. ФТП **47**, 97 (2013). [S.Yu. Davydov. Semiconductors **47**, 95 (2013).]
[2] З.З. Алисултанов. Письма в ЖЭТФ **98**, 121 (2013). [Z.Z. Alisultanov. JETP letters **98** (2), 111 (2013).]
[3] С.Ю. Давыдов. Письма в ЖТФ, **47**, 52 (2021). [S.Yu. Davydov. Tech. Phys. Lett. **47**, 649 (2021).]
[4] С.Ю. Давыдов. ФТТ **64**, 1828 (2022). [S.Yu. Davydov. Phys. Solid State **64**, 1792 (2022).]
[5] С.Ю. Давыдов. ФТП **52**, 353 (2018). [S.Yu. Davydov. Semiconductors **52**, 335 (2018).]
[6] S. Sahu, G.C. Rout. Int. Nano Lett. **7**, 81 (2017).
[7] S. Kolev, V. Atanasov, H. Aleksandrov, T. Milenov. Eur. Phys. J. B **91**, 272 (2018).
[8] M. Tayad, A. Hussain, W. Adil, S. Nobi, Q. ul Ain Asif. Comput. Condenc. Matter **23**, e00463 (2020).
[9] A.M. Rojas-Cuervo, R.R. Rey-Gonzalez. Chem. Phys. **565**, 111744 (2023).
[10] L. Du, T. Hasan, A. Castellanos-Gomez, G.-B. Liu, Y.Y., C.N. Lau, Z. Sun. Nat. Rev. Phys. **3**, 193 (2021).
[11] R. Nandee, M.A. Chowdhury, A. Shahid, N. Hossain, M. Rana. Results Eng. **15**, 100474 (2022).
[12] С.Ю. Давыдов. ФТТ **58**, 779 (2016). [S.Yu. Davydov. Phys. Solid State **58**, 804 (2016).]
[13] С.Ю. Давыдов. ФТТ **66**, 306 (2024). [S.Yu. Davydov. Phys. Solid State **66**, 293 (2024)].
[14] С.Ю. Давыдов. ФТП **53**, 706 (2019). [S.Yu. Davydov. Semiconductors **53**, 699 (2019).]
[15] Н.Д. Сорокин, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков, М.А. Чернов. Кристаллография **28**, 910 (1987).
[16] А.А. Лебедев. ФТП **33**, 122 (1999).
[17] А.А. Лебедев, П.А. Иванов, М.Е. Левинштейн, Е.Н. Мохов, С.С. Нагалюк, А.Н. Анисимов, П.Г. Баранов. УФН **189**, 803 (2018).
[18] C. Persson, U. Lindefelt. Mater. Sci. Forum **264–268**, 275 (1998).
[19] С.Ю. Давыдов. ЖТФ **84**, *4*, 155 (2014). [S.Yu. Davydov. Technical Physics **59**, 624 (2014).]
[20] B. Wenzien, P. Kackell, F. Bechstedt, G. Cappellini. Phys. Rev. B **52**, 10897 (1995).
[21] L.E. Alimov, A.V. Anufriev, A.V. Gurskaya, V.I. Chepurnov, G.V. Puzyrnaya, M.V. Dolgopolov. J. Phys.: Conf. Series **1686**, 012040 (2020).

[22] M.S. Nevius, M. Conrad, F. Wang, A. Celis, M.N. Nair, A. Taleb-Ibrahimi, A. Tejeda, E.H. Conrad. Phys. Rev. Lett. **115**, 136802 (2015).
[23] S. Kolev, V. Atanasov, H. Aleksandrov, T. Milenov. Eur. Phys. J. B **91**, 272 (2018).
[24] H.T.T. Tran, P.M. Nguyen, H.V. Nguyen, T.V. Chong, V.B. Bubanja, H.V. Vo. ACS Omega **8**, 25424 (2023).
[25] E. Mohebbi, E. Pavoni, P. Stipa, M. Petroselli, L. Pierantoni, E. Laudadio, D. Mencarelli. Carbon Trends **21**, 100575 (2025).

Редактор А.Н. Смирнов