

Электронные состояния эпитаксиального графена, сформированного на карбиде кремния

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 24 января 2011 г. Принята к печати 11 февраля 2011 г.)

Получено аналитическое выражение для плотности состояний монослоя графена, взаимодействующего с поверхностью карбида кремния (эпитаксиальный графен). Плотность состояний карбида кремния описывается в рамках модели Халдейна–Андерсона. Показано, что в результате взаимодействия графена с подложкой в его плотности состояний возникает узкая щель $\sim 0.01–0.06$ эВ. Приведены оценки заряда атомов графена: показано, что на один атом графена из подложки переходит заряд $\sim 10^{-3}–10^{-2}e$.

1. Введение

Уникальные электронные свойства однослойного графена (G) делают этот материал весьма перспективным как для фундаментальных исследований (реальная двумерная система), так и для прикладных целей (нанoeлектроника) [1]. Один из способов получения графена состоит в тепловом воздействии на карбид кремния (тепловая декомпозиция, или термодеструкция), в результате чего атомы кремния покидают поверхностные слои SiC, а оставшиеся атомы углерода выстраиваются в гексагоны, образуя эпитаксиальный графеновый слой [2–6]. Этот слой связан с „материнской“ SiC-подложкой ковалентным взаимодействием [7] и, строго говоря, графеном не является.* Для того чтобы превратить эпитаксиальный графеновый слой в графен, можно, например, интеркалировать в пространство между G и SiC атомы водорода, которые разорвут ковалентные связи G–SiC и пассивируют оборванные связи на поверхности SiC [8–10].

С другой стороны, для восстановления электронейтральности эпитаксиального графена, в который (в процессе его образования) переходят электроны из SiC-подложки, используют адсорбцию акцепторных молекул [11–13]. Теоретическая модель такой системы (адсорбированные молекулы–монослой графена–SiC-подложка) была предложена в работе [14]. При этом для описания плотности состояний монослоя графена использовалась модель адсорбции Андерсона–Ньюна [15,16], игнорирующая особенности электронного спектра карбида кремния. В настоящей работе мы используем модель Халдейна–Андерсона [17,18], где явно учтено наличие в спектре щели. Отметим, что предлагаемая модель годится для описания слоя графена, адсорбированного на поверхности любой полупроводниковой структуры, а не только карбида кремния.

2. Модель

В модели Халдейна–Андерсона [17,18] энергетическая плотность состояний полупроводника $\rho_s(\omega)$ задавалась

* E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

* Если эпитаксиальных слоев несколько, то о ближайшем к SiC-подложке слое говорят как о буферном.

в виде

$$\rho_s(\omega) = \rho_s, \quad |\omega| \geq E_g/2, = 0, \quad |\omega| < E_g/2, \quad (1)$$

где ω — энергетическая переменная, E_g — ширина запрещенной зоны, центр которой принят за начало отсчета энергии, $\rho_s = \text{const}$. За нуль энергии, таким образом, принят центр запрещенной зоны полупроводника. Полуширина квазиуровня изолированного (одиночного) атома углерода $\Gamma(\omega)$ и его гибридизационный сдвиг $\Lambda(\omega)$ задаются выражениями

$$\begin{aligned} \Gamma &= \pi V^2 \rho_s \equiv \Gamma, \quad |\omega| \geq E_g/2, \\ &= 0, \quad |\omega| < E_g/2, \end{aligned} \quad (2)$$

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

Функция Грина одиночного атома углерода g_c и соответствующая плотность состояний ρ_c есть

$$g_c(\omega) = (\omega - \varepsilon - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega))^{-1}, \quad (3)$$

$$\rho_c(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{(\omega - \varepsilon - \Lambda(\omega))^2 + \Gamma(\omega)^2}, \quad (4)$$

где ε — энергия центра тяжести квазиуровня атома углерода. Подчеркнем, что здесь выражения для g_c и ρ_c приведены для одного значения спинового состояния (спиновый индекс опущен). Отметим еще одно обстоятельство: строго говоря, модель плотности состояний (1) и последующие выражения (2)–(4) относятся к собственному полупроводнику, так как запрещенная зона свободна от локальных состояний. Для учета локальных или квазилокальных (уширенных в зону) состояний модель Халдейна–Андерсона должна быть модифицирована (см., например, [19]). Однако при проведении чисто оценочных расчетов мы в принципе можем помещать уровень Ферми в интервале энергий от дна зоны проводимости $E_c = E_g/2$ до потолка валентной зоны $E_v = -E_g/2$.

Теперь перейдем от одиночного атома к построению плотности состояний эпитаксиального графена, для чего воспользуемся схемой, развитой в работе [14]. Пусть все

адатомы углерода выстроены в гексагональную решетку графена. Рассмотрим одиночный адатом, расположенный в узле 0, с которым связано начало координат. Обозначим функцию Грина этого адатома в узельном представлении как g_{00} и учтем его взаимодействие t с тремя ближайшими соседями. После ряда преобразований, полностью аналогичных выполненным в работе [14], функция Грина взаимодействующего адатома принимает вид

$$G(k_x, k_y, \omega)_{\pm}^{-1} = \omega - \varepsilon - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega) \mp tf(k_x, k_y),$$

$$f(k_x, k_y) = 3 + 2 \cos(k_x a \sqrt{3}) + 4 \cos(k_x a \sqrt{3/2}) \cos(3k_y a/2), \quad (5)$$

где a — расстояние между ближайшими соседями. Отметим, что функция f описывает закон дисперсии для графена $\varepsilon_{\pm}(k_x, k_y) = \varepsilon \pm tf(k_x, k_y)$, где знак плюс относится к верхней зоне π^* ($\Omega = \omega - \varepsilon > 0$), а минус — к нижней зоне π ($\Omega < 0$) [1,14]. В случае свободного листа графена ($\Gamma = \Lambda = 0$) энергия ε становится точкой Дирака ε_D .

3. Плотность состояний эпитаксиального графена (область разрешенных состояний подложки)

Так как плотность состояний $\rho = -\pi^{-1} \text{Im}G$, из выражения (5) получим плотность состояний эпитаксиального графена:

$$\rho_{\pm}(k_x, k_y, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{(\omega - \varepsilon_{\pm}(k_x, k_y))^2 + \Gamma(\omega)^2}. \quad (6)$$

Плотность состояний (6) является функцией переменных k_x, k_y и ω . Для нахождения энергетической плотности состояний $\rho_{\pm}(\omega)$ требуется проинтегрировать (6) по зоне Бриллюэна графена. Такое интегрирование, однако, можно выполнить только численно. Для того чтобы получить аналитические выражения, мы прибегаем к упрощениям [1,14], положив

$$\varepsilon_{\pm}(\mathbf{q}) = \varepsilon \pm \frac{3}{2} ta|\mathbf{q}|. \quad (7)$$

Здесь $q = K - k$, где $K = a^{-1}(2\pi/3\sqrt{3}, 2\pi/3)$ — волновой вектор точки Дирака. Выражение (7) справедливо для малых значений $|q|$. Мы, однако, воспользуемся им для интегрирования плотности состояний (6), введя вектор обозначения $q_B \geq |q|$. Тогда в области разрешенных для SiC энергий ($|\omega| > E_g/2$) энергетическая плотность состояний эпитаксиального графена принимает вид

$$\rho_{\pm}^{c,v}(\bar{\Omega}) = \frac{\Gamma}{\pi\xi^2} \left[\ln \frac{(\pm\xi - \bar{\Omega})^2 + \Gamma^2}{\bar{\Omega}^2 + \Gamma^2} + \frac{2\bar{\Omega}}{\Gamma} \left(\arctg \frac{\bar{\Omega}}{\Gamma} - \arctg \frac{\bar{\Omega} \mp \xi}{\Gamma} \right) \right]. \quad (8)$$

Здесь $\bar{\Omega} = \Omega - \Lambda(\omega)$, $\xi = (3taq_B/2)$ — энергия обрезания; нижние индексы \pm относятся соответственно к зо-

нам π^* ($\Omega > 0$) и π ($\Omega < 0$), верхний индекс c относится к зоне проводимости подложки ($\omega > E_g/2$), верхний индекс v — к валентной зоне ($\omega < -E_g/2$). Легко видеть, что $\rho_{\pm}^{c,v}(\bar{\Omega}) = \rho_{\pm}^{c,v}(\bar{\Omega})$. Введем безразмерные величины: $\bar{\Omega}^* = 2\bar{\Omega}/E_g$, $\Omega^* = \omega^* - \varepsilon^*$, $\omega^* = 2\omega/E_g$, $\varepsilon^* = 2\varepsilon/E_g$, $\xi^* = 2\xi/E_g$, $\beta = 2\Gamma/E_g$, $\lambda = \pi^{-1} \ln |(1 - \omega^*)/(1 + \omega^*)|$. Тогда

$$\bar{\rho}_{\pm}^{c,v}(\bar{\Omega}^*) \equiv \rho_{\pm}^{c,v}(\bar{\Omega}^*) \frac{E_g}{2} = \frac{\beta}{\pi(\xi^*)^2} \left[\ln \frac{(\pm\xi^* - \bar{\Omega}^*)^2 + \beta^2}{(\bar{\Omega}^*)^2 + \beta^2} + \frac{2\bar{\Omega}^*}{\beta} \left(\arctg \frac{\bar{\Omega}^*}{\beta} - \arctg \frac{\bar{\Omega}^* \mp \xi^*}{\beta} \right) \right]. \quad (9)$$

Оценим параметры задачи, начав с определения нуля энергии, совпадающего с серединой запрещенной зоны SiC-подложки, т.е. с энергией $-(\chi + E_g/2)$ относительно вакуума, где χ — энергия сродства политипа карбида кремния к электрону. Для политипа 6H-SiC имеем $\chi = 3.45$ и $E_g = 3$ эВ [20], так что $(\chi + E_g/2) = 4.95$ эВ. Работа выхода эпитаксиального графена ϕ_G меняется от 4.0 [13] до 5.1 эВ [21] (см. также [22–25]). Таким образом, для собственного полупроводника (6H-SiC-подложка) значение ε лежит от -0.15 до 0.95 эВ, что соответствует интервалу значений ε^* от -0.1 до 0.63.* Примем, как и ранее [26,27], $\phi_G = 5.1$ эВ, т.е. $\varepsilon^* = -0.1$. Будем считать далее $\beta = 0.1$ или 1. Так как $t \approx 3$ эВ [1], то $\xi = (3taq_B/2) \approx 4.5(aq_B)$ эВ, принимаем $\xi^* = 3$. Примеры зависимости приведенных плотностей состояний эпитаксиального графена $\rho_{\pm}^{c,v}$ от безразмерной энергии ω^* для областей разрешенных для карбида кремния энергий ($\omega > E_g/2$) представлены на рис. 1, *a* и 1, *b*, где $f_v \equiv \bar{\rho}_v^v(\omega^*)$ и $f_c \equiv \bar{\rho}_c^c(\omega^*)$.

Из рис. 1, *a* и *b* следует, что с ростом $\beta(\Gamma)$, т.е. с увеличением энергии взаимодействия графена с подложкой, происходит понижение максимумов функций f_v, f_c и сдвиг этих максимумов к краям соответствующих зон. Таким образом, с увеличением β имеет место уплощение плотности состояний, что делает функции f_v, f_c более похожими на плотность состояний подложки (1). Различие функций f_v и f_c связано со смещенным положением уровня $\varepsilon^*(\varepsilon)$ относительно центра щели. Так как в рассматриваемом случае этот сдвиг достаточно мало ($\varepsilon^* = -0.1$), мало и различие функций f_v и f_c .

Сделаем еще одно замечание. Легко показать, что в случае $\omega^* \rightarrow \pm 1$ ($\omega \rightarrow \pm E_g/2$) значения $\bar{\Omega}^* \rightarrow \pm\infty$ и $\rho_{\pm}^{c,v} \propto (\xi/\Gamma)^2 [\ln(\omega \pm E_g/2)]^{-2}$. Область энергий, где проявляется такая зависимость, чрезвычайно узка (рис. 1, *c*). Более того, расхожимость возникает только вследствие скачкообразной аппроксимации плотности состояний подложки (1), вследствие чего является, вообще говоря, артефактом.

* Такие оценки, разумеется, весьма грубы, так как в них вообще не учитывается взаимодействие листа графена с подложкой, которое приводит к дополнительному (гибризационному) сдвигу уровней графена относительно уровней подложки.

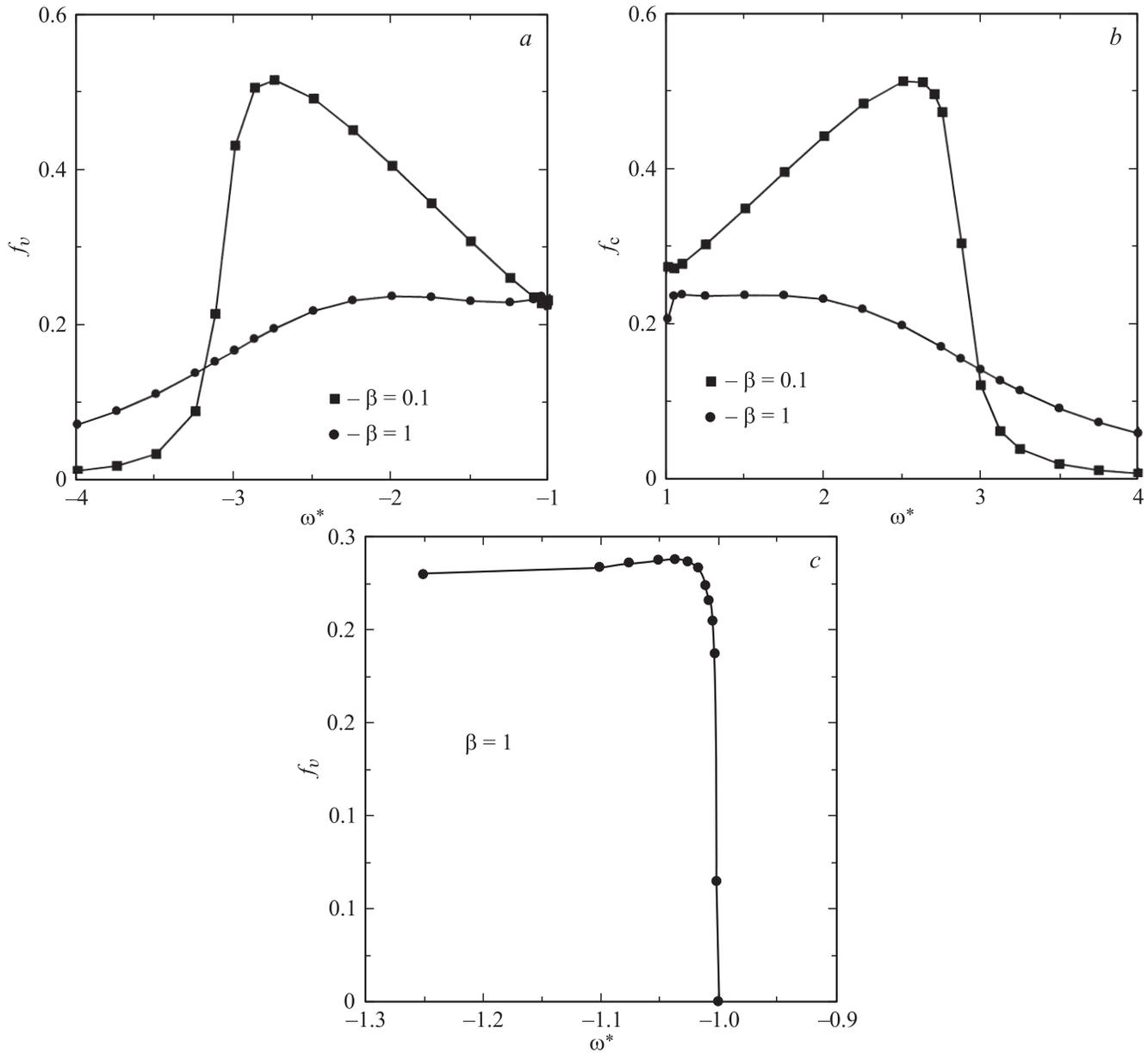


Рис. 1. Приведенные плотности состояний $f_v \equiv \bar{\rho}_v^-(\omega^*)$ (a, c) и $f_c = \bar{\rho}_+^c(\omega^*)$ (b) эпитаксиального графена в области энергий, относящихся соответственно к валентной зоне и зоне проводимости 6H-SiC-подложки при $\varepsilon^* = -0.1$, $\beta = 0.1$ и 1.

4. Плотность состояний эпитаксиального графена (область запрещенных состояний подложки)

В области запрещенной зоны подложки ($|\omega| < E_g/2$) плотность состояний (6) становится равной

$$\rho_{\pm}^g(k_x, k_y, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{s}{(\omega - \varepsilon_{\pm}(k_x, k_y))^2 + s^2}, \quad (10)$$

где $s = 0^+$ является бесконечно малой положительной величиной с размерностью энергии, верхний индекс c указывает, что речь идет о плотности состояний в области щели. Используя аппроксимацию (7), легко по-

казать, что выражение (8) переходит в

$$\rho_{\pm}^g(\bar{\Omega}) = \frac{2\bar{\Omega}}{\pi\xi^2} \left(\arctg \frac{\bar{\Omega}}{s} - \arctg \frac{\bar{\Omega} \mp \xi}{s} \right), \quad (11)$$

причем по-прежнему $\bar{\Omega} = \omega - \varepsilon_c - \Lambda(\omega)$, так как функция $\Lambda(\omega)$ в запрещенной зоне в нуль не обращается (см. (2)). Соответственно в безразмерном виде приходим к выражению

$$f_{\pm}^g \equiv \rho_{\pm}^g(\bar{\Omega}) \frac{E_g}{2} = \frac{2\bar{\Omega}^*}{\pi(\xi^*)^2} \left(\arctg \frac{\bar{\Omega}^*}{s^*} - \arctg \frac{\bar{\Omega}^* \mp \xi^*}{s^*} \right), \quad (12)$$

где s^* — безразмерная бесконечно малая положительная величина, знак „ \mp “ в последнем члене формулы (12)

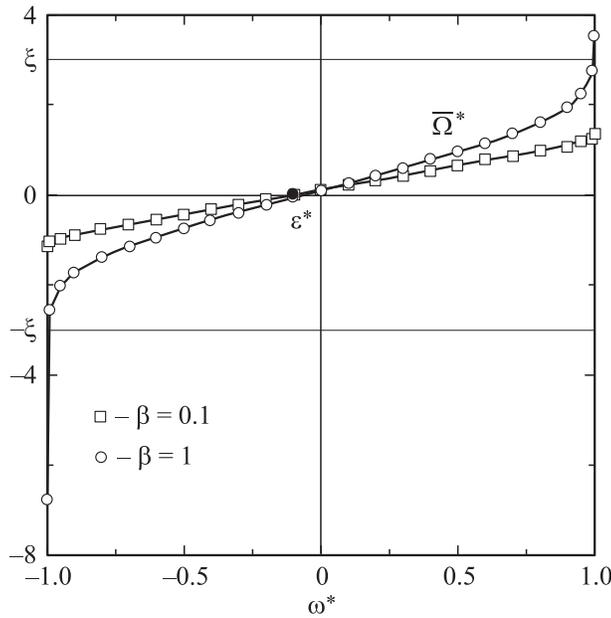


Рис. 2. Графический способ определения границ щели в плотности состояний эпитаксиального графена (см. (13)). $\epsilon^* = -0.1$, $\xi^* = 3$, $\beta = 0.1$ и 1.

соответствует энергиям $\omega^* > \epsilon^*$, знак „+“ — энергиям $\omega^* < \epsilon^*$.

Продемонстрируем появление щели в плотности состояний эпитаксиального графена. Значения арктангенсов могут равняться только $\pm(\pi/2)$ для положительных и отрицательного значений аргументов соответственно. Для того чтобы выражение (12) обращалось в нуль, необходимо и достаточно выполнение неравенств: $\bar{\Omega}^*(\bar{\Omega}^* \mp \xi^*) > 0$. Для случая $\omega^* > \epsilon^*$ получаем условия появления щели в плотности состояний эпитаксиального графена в виде следующих неравенств: $\bar{\Omega}^* > \xi^*$ и $\bar{\Omega}^* < 0$. Для случая $\omega^* < \epsilon^*$ эти условия сводятся к неравенствам вида: $\bar{\Omega}^* > 0$ и $\bar{\Omega}^* < -\xi^*$. Графический способ определения границ щели демонстрируется на рис. 2, где схематически изображены области, отвечающие приведенным выше неравенствам и решению уравнения

$$\bar{\Omega}^* \equiv \omega^* - \epsilon^* - \beta\lambda(\omega^*) = 0,$$

$$\lambda(\omega^*) = (1/\pi) \ln[(1 - \omega^*)/(1 + \omega^*)]. \quad (13)$$

Корни уравнения (13) равны: $\bar{\omega}^* \approx -0.094$ при $\beta = 0.1$ и $\bar{\omega}^* \approx -0.061$ при $\beta = 1$. Щели соответственно расположены в интервалах $(-0.1, -0.094)$ при $\beta = 0.1$ и $(-0.1, -0.061)$ при $\beta = 1$.

Возникают также очень узкие щели в области запрещенной зоны карбида кремния, расположенные около потолка валентной зоны ($\omega^* = -1$) и дна зоны проводимости ($\omega^* = 1$). Координаты этих щелей определяются границами соответствующих зон и корнями уравнений $\bar{\Omega}^* = \mp \xi^*$, равными соответственно $\bar{\omega}_0^* \approx -1 + 2 \exp[-(\pi/\beta)(\xi^* - 1 - \epsilon^*)]$ и $\omega_c^* \approx 1 - 2 \exp[-(\pi/\beta)(\xi^* - 1 + \epsilon^*)]$, где нижние индексы v и c

указывают, около которой из зон (валентной или проводимости) находится щель. Здесь вновь следует заметить, что эти щели возникают вследствие скачкообразной аппроксимации плотности состояний подложки (1) как результат расхождения функции $\lambda(\omega^*)$ при $\omega^* = \pm 1$. В дальнейшем мы не будем рассматривать эти щели.

Для значения $\beta = 0.1$ имеем, таким образом, три энергетические области: $(-1, -0.1)$, $(-0.1, -0.094)$ и $(-0.094, 1)$. В первой области $(-1, -0.1)$ плотность состояний (12) есть

$$f_-^g = -\frac{2\bar{\Omega}^*}{(\xi^*)^2}. \quad (14)$$

Во второй области $(-0.1, -0.094)$ плотность состояний $f_+^g = 0$. В третьей области $(-0.094, 1)$ имеем

$$f_+^g = \frac{2\bar{\Omega}^*}{(\xi^*)^2}. \quad (15)$$

При $\beta = 1$ имеем те же три области, но с заменой -0.094 на -0.061 . Соответственно в области $(-1, -0.1)$ плотность состояний задается формулой (14), а в области $(-0.061, 1)$ — формулой (15). В интервале $(-0.1, -0.061)$ плотность состояний эпитаксиального графена обращается в нуль. Результаты расчета плотности состояний эпитаксиального графена представлены на рис. 3 для случая $\epsilon^* = -0.1$, $\xi^* = 3$, $\beta = 0.1$ и 1. Расходимости функций f_{\pm}^g на границах запрещенной зоны подложки, как и выше, являются следствием аппроксимации (1).

Таким образом, для значений $\epsilon^* = -0.1$, $\xi^* = 3$ мы получили щели Δ^* , равные 0.006 и 0.039, или, переходя к размерным величинам, $\Delta = \Delta^*(E_g/2) \approx 0.01$ и 0.06 эВ.

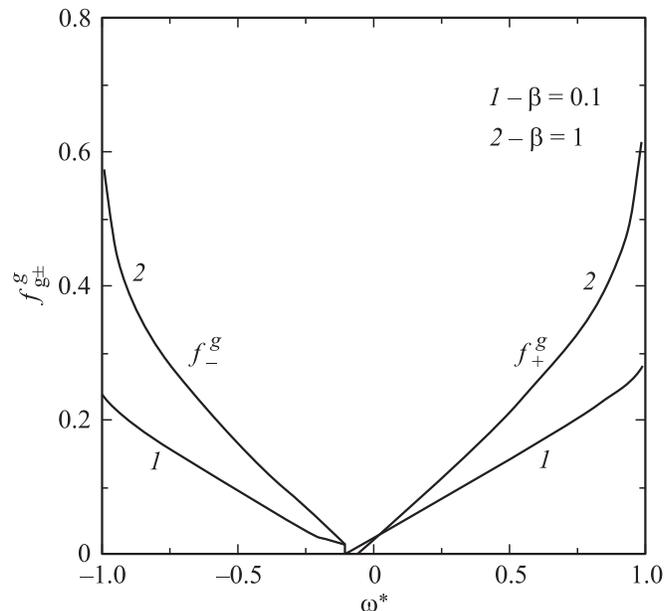


Рис. 3. Приведенная плотность состояний эпитаксиального графена в области щели при $\epsilon^* = -0.1$, $\xi^* = 3$, $\beta = 0.1$ и 1.

Это, конечно, очень узкие щели. Однако по различным экспериментальным оценкам (см., например, [28–31]) ширина щели Δ меняется от 0 до 0.3 эВ. В работе [32], например, показано, что для слоя графена, сформированного на Si-границе карбида кремния, $\Delta \approx 0.03$ эВ, в то время как для C-границы $\Delta < 0.01$ эВ. Таким образом, сделанные нами оценки вполне разумны.

В общем случае для малых значений $|\omega^*|$ выражение (13) дает ($\varepsilon^* < 0$):

$$\bar{\omega}^* \approx \frac{\varepsilon^*}{1 + (2\beta/\pi)}, \quad (16)$$

так что величина щели есть

$$\Delta^* = \bar{\omega}^* - \varepsilon^* \approx -\varepsilon^* \frac{2\beta}{\pi + 2\beta}. \quad (17)$$

Из выражения (17) следует, что $\Delta^* < |\varepsilon^*|$ и при $\beta \rightarrow 0$ щель исчезает. Отметим, что щель расположена в нижней части запрещенной зоны подложки.

Рассмотрим теперь случай $\varepsilon^* > 0$, причем $|\varepsilon^*| \ll 1$. Тогда из уравнения (13) получаем выражение (16). Тогда для ширины щели Δ^* получаем

$$\Delta^* = \varepsilon^* - \bar{\omega}^* = \varepsilon^* \frac{2\beta}{\pi + 2\beta}. \quad (18)$$

В данном случае щель расположена в верхней части запрещенной зоны подложки и в случае собственного полупроводника не сказывается на числе заполнения атомов графена.

5. Заряд атомов эпитаксиального графена

Число заполнения участвующей в связи с подложкой p_z -орбитали атома графена n_G можно представить в виде суммы

$$n_G = n_v + n_-^g + n_+^g, \quad (19)$$

где

$$n_v = \int_{-W^*}^{-1} f_v(\omega^*) d\omega^* \quad (20)$$

есть вклад участка π -зоны графена, перекрывающегося по энергии с валентной зоной подложки ($f_v = \bar{\rho}_v^v$, $-W^*$ — безразмерная энергия нижнего края зоны π графена),

$$n_-^g = \int_{-1}^{\varepsilon^*} f_-^g(\omega^*) d\omega^* \quad (21)$$

представляет собой вклад участка π -зоны графена, перекрывающегося с запрещенной зоной подложки,

$$n_+^g = \int_{\bar{\omega}}^0 f_+^g(\omega^*) d\omega^* \quad (22)$$

является вкладом участка π^* -зоны, перекрывающегося с запрещенной зоной подложки и лежащего ниже уровня Ферми (предполагается, что $\bar{\omega}^* < 0$).

Для определения вклада n_v требуется численный расчет, вклады n_-^g и n_+^g могут быть получены в аналитическом виде. Нетрудно показать, что

$$n_-^g = (\xi^*)^{-2} \left\{ (1 + \varepsilon^*)^2 + (2\beta/\pi) \times [2 \ln 2 - (1 - \varepsilon^*) \ln(1 - \varepsilon^*) - (1 + \varepsilon^*) \ln(1 + \varepsilon^*)] \right\}, \quad (23)$$

$$n_+^g(0) = (\xi^*)^{-2} \left\{ \bar{\omega}^* (2\varepsilon^* - \bar{\omega}^*) - (2\beta/\pi) \times [(1 - \bar{\omega}^*) \ln(1 - \bar{\omega}^*) + (1 + \bar{\omega}^*) \ln(1 + \bar{\omega}^*)] \right\}, \quad (24)$$

где обозначение $n_+^g(0)$ подчеркивает, что число заполнения вычислено при уровне Ферми, равном нулю (см. далее).

Для изолированного графена $n_G^0 = 1$. При низких температурах обмен электронами в области энергий $(-W^*, \varepsilon^*)$ можно не учитывать, так как практически все состояния как графена, так и подложки заняты. Следовательно, $n_v + n_-^g \approx 1$. Следовательно, избыточный заряд δq , скапливающийся на графене, в расчете на один атом есть $\delta q \approx -en_+^g$. Оценки для $\varepsilon^* = -0.1$, $\xi^* = 3$ дают соответственно $n_+^g \approx 1.04 \cdot 10^{-3}$ при $\beta = 0.1$ и $n_+^g \approx 0.68 \cdot 10^{-3}$ при $\beta = 1$. Так как на один атом графена приходится площадь $S = 3\sqrt{3}a^2/4$, где $a = 1.42 \text{ \AA}$ есть расстояние между ближайшими соседями, для поверхностной плотности заряда $\sigma_s \approx -en_+^g/S$, что дает $(-0.040 \cdot 10^{-3}) \text{ e/\AA}^2$ при $\beta = 0.1$ и $(-0.26 \cdot 10^{-3}) \text{ e/\AA}^2$ при $\beta = 1$. Напомним, что эти оценки сделаны нами для собственного полупроводника.

В работах [8,9,13,21] показано, однако, что $\varepsilon_F - \varepsilon_D \approx 0.4$ эВ. Полагая, как и ранее, $\varepsilon = -0.15$ эВ, приходим к выводу, что уровень Ферми $\varepsilon_F = 0.25$ эВ ($\varepsilon_F^* \approx 0.17$), т.е. SiC-подложка обладает электронной проводимостью. Для расчета числа заполнения в данном случае нужно заменить верхний предел интегрирования в формуле (21) на ε_F^* . Тогда вместо (23) получим

$$n_+^g(\varepsilon_F^*) = (\xi^*)^{-2} \left\{ (\varepsilon_F^* - \bar{\omega}^*)(\varepsilon_F^* + \bar{\omega}^* - 2\varepsilon^*) - (2\beta/\pi) [(1 - \bar{\omega}^*) \ln(1 - \bar{\omega}^*) + (1 + \bar{\omega}^*) \ln(1 + \bar{\omega}^*) - (1 - \varepsilon_F^*) \ln(1 - \varepsilon_F^*) - (1 + \varepsilon_F^*) \ln(1 + \varepsilon_F^*)] \right\}. \quad (25)$$

При $\varepsilon^* = -0.1$, $\varepsilon_F^* \approx 0.17$, $\bar{\omega}^* \approx -0.09$ и -0.06 для $\beta = 0.1$ и 1.0 соответственно получим: $n_+^g(0.17) \approx 8.24 \cdot 10^{-3}$ и $9.72 \cdot 10^{-3}$. Это соответствует плотностям поверхностного заряда, равным $(-3.13 \cdot 10^{-3}) \text{ e/\AA}^2$ для $\beta = 0.1$ и $(-3.69 \cdot 10^{-3}) \text{ e/\AA}^2$ для $\beta = 1.0$. Интересно отметить, что в первом из приведенных случаев ($\varepsilon_F^* = 0$) имеем n_+^g при $\beta = 0.1$ больше, чем при $\beta = 1$, тогда как во втором случае ($\varepsilon_F^* = 0.17$) имеем обратное соотношение. Дело здесь в том, что с увеличением β множитель перед вторым членом в фигурных скобках возрастает, но одновременно увеличивается и ширина щели. Эти факторы действуют навстречу друг другу.

Так как в рассматриваемом нами случае $|\varepsilon^*| \ll 1$, $|\bar{\omega}^*| \ll 1$ и $|\varepsilon_F^*| \ll 1$, выражения (22)–(24) можно упростить, сведя их к виду:

$$n_-^g = (\xi^*)^{-2} \{1 + (4\beta \ln 2/\pi) + 2\varepsilon^* + [1 - 4\beta/\pi](\varepsilon^*)^2\}, \quad (26)$$

$$n_+^g(0) = [\bar{\omega}^*/(\xi^*)^2] \{2\varepsilon^* - [(4\beta/\pi) + 1](\bar{\omega}^*)\}, \quad (27)$$

$$n_+^g(\varepsilon_F^*) = [(\bar{\omega}^* - \varepsilon_F^*)/(\xi^*)^2] \{2\varepsilon^* - [(4\beta/\pi) + 1](\bar{\omega}^* + \varepsilon_F^*)\}. \quad (28)$$

Отметим также, что в расчете на один атом графена $n_-^g \approx 0.10$ при $\beta = 0.1$ и $n_-^g \approx 0.19$ при $\beta = 1$. Следовательно, в соответствии с нашим предположением, $n_v = 0.90$ при $\beta = 0.1$ и $n_v = 0.81$ при $\beta = 1$.

В работе [13] для плотности состояний поверхностного заряда эпитаксиального графена приводится значение $0.73 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (почти то же значение плотности заряда $(-1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2})$ приводится в [33]), что в среднем в 2–3 раза выше, чем дают наши оценки для $\varepsilon_F^* = 0$, и приблизительно в 5 раз, чем наши оценки для $\varepsilon_F^* \approx 0.17$.

Предположим теперь, что монослой графена сформирован на подложке p -типа, и предположим, что $\varepsilon_F^* < \varepsilon^*$. Тогда вместо выражений (19) и (21) будем иметь соответственно

$$n_G = n_v + n_-^g(\varepsilon_F) \quad (29)$$

и

$$n_-^g = \int_{-1}^{\varepsilon_F^*} f_-^g(\omega^*) d\omega^*. \quad (30)$$

Подставляя (14) в (30), получим

$$n_-^g(\varepsilon_F^*) = (\xi^*)^2 \left\{ (1 + \varepsilon_F^*)(1 + 2\varepsilon^* - \varepsilon_F^*) + (2\beta/\pi) \times [2 \ln 2 - (1 - \varepsilon_F^*) \ln(1 - \varepsilon_F^*) - (1 + \varepsilon_F^*) \ln(1 + \varepsilon_F^*)] \right\}. \quad (31)$$

При $\varepsilon_F^* = -0.27$, $\varepsilon^* = -0.10$ получаем $n_-^g \approx 0.10$ при $\beta = 0.1$ и $n_-^g \approx 0.18$ при $\beta = 1$, что с точностью до второго знака почти не отличается от случая $\varepsilon_F^* = 0$. Объясняется этот результат тем, что все „разыгрывается“ около центра запрещенной зоны подложки, так что все параметры (за исключением ξ^*) оказываются малы.

Суммируя, можно сказать, что в рамках простой аналитической модели можно вполне адекватно описать возникновение щели в плотности состояний эпитаксиального графена и определить переход заряда с SiC-подложки на графен.

Работа выполнена в рамках программы президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и ФАНИ (контракт № 0.2.740.11.0108 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) Министерства образования и науки РФ № 2.1.1/2503 и поддержана грантом РФФИ (проект № 07-0200636а).

Список литературы

- [1] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.*, **81** (1), 109 (2008).
- [2] D.V. Badami. *Carbon*, **3**, 53 (1965).
- [3] A.J. Van Bommel. *Surf. Sci.*, **48**, 463 (1975).
- [4] A. Charrier, A. Coati, T. Argunova, F. Thibaudau, Y. Garreau, R. Pinchaux, I. Forbeaux, J.-M. Debever, M. Sauvage-Simkin, J.-M. Themlin. *J. Appl. Phys.*, **92**, 2479 (2002).
- [5] C. Berger, Z. Song, T. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19912 (2004).
- [6] E. Rollings, G.-H. Gweon, S.Y. Zhou, B.S. Mun, J.L. McChesney, B.S. Hussain, A.V. Fedorov, P.N. First, W.A. de Heer, A. Lanzara. *arXiv: cond-mat/0512226*, v. 2, 2 Oct., 2006.
- [7] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, Н.Ю. Смирнова. *ФТТ*, **51** (3), 452 (2009).
- [8] C. Riedel, C. Coletti, T. Iwasaki, A.A. Zakharov, U. Starke, U. Starke. *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 246 804 (2009).
- [9] J. Soltys. J. Piechota, M. Lopuszynski, S. Krukowski. *arXiv: 1002.4717*.
- [10] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев. *Письма ЖТФ*, **36** (18), 55 (2010).
- [11] W. Chen, S. Chen, D. Chen Qj, X.Y. Gao, A.T.S. Wee. *J. Amer. Chem. Soc.*, **129** (34), 10422 (2007).
- [12] H. Pinto, R. Jones, J.P. Gross, P.R. Briddon. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 402001 (2009).
- [13] C. Coletti, C. Riedel, D.S. Lee, B. Krauss, L. Patthey, K. von Klitzing, J.H. Smet, U. Starke. *Phys. Rev. B*, **81**, 235 401 (2010).
- [14] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **45**(5), 629 (2011).
- [15] P.W. Anderson. *Phys. Rev.*, **124** (1), 41 (1961).
- [16] D.M. Newns. *Phys. Rev.*, **178** (3), 1123 (1969).
- [17] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. *Phys. Rev. B*, **13** (6), 2553 (1976).
- [18] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. *ФТТ*, **49**(8), 1508 (2007).
- [19] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **31** (10), 1236 (1997).
- [20] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **41** (6), 718 (2007).
- [21] A. Mattausch, O. Pankratov. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 076 802 (2007).
- [22] W. Chen, S. Chen, D. Chen Qj, X.Y. Gao, A.T.S. Wee. *J. Amer. Chem. Soc.*, **129** (34), 10 422 (2007).
- [23] I. Giertz, C. Riedl, U. Starke, C.R. Ast, K. Kern. *Nano Lett.*, **8** (12), 4603 (2008).
- [24] Y.-J. Yu, Y. Zhao, S. Ryu, L.E. Brus, K.S. Kin, P. Kim. *Nano Lett.*, **9** (10), 3430 (2009).
- [25] N. Park, B.-K. Kim, J.-O. Lee, J.-J. Kim. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 243 105 (2009).
- [26] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. *ФТТ*, **53** (3), 608 (2011).
- [27] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. *Письма ЖТФ*, **36** (24), 77 (2010).
- [28] S.Y. Zhou, G.-H. Gweon, A.V. Fedorov, P.N. First, W.A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A.H. Castro Neto, A. Lanzara. *Nature Mater.*, **6**, 770 (2007).
- [29] L. Vitalis, C. Riedl, R. Ohmann, I. Brihuega, U. Starake, K. Kern. *Surf. Sci.*, **602**, L127 (2008).
- [30] T. Seyller, A. Bostwick, K.V. Emtsev, K. Horn, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, J.D. Riley, E. Rotenberg, F. Speck. *Phys. Status Solidi B* **245**, 1436 (2008).

- [31] O. Pankratov, S. Hendel, M. Bockstedte. arXiv: 1009.2185.
[32] S. Kopylov, A. Tzalenchuk, S. Kubatkin, V.I. Val'ko. Appl. Phys. Lett., **97**, 112 109 (2010).

Редактор Л.В. Беляков

Electronic states of epitaxial graphene fabricated on silicon carbide

S.Yu. Davydov

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Density of states for the graphene monolayer interacting with the silicon carbide surface (epitaxial graphene) is obtained in an analytical form. The Haldane–Anderson model has been used for the density of states of SiC. It is shown that the graphene–substrate interaction induces the narrow gap $\sim 0.01–0.06$ eV in the graphene density of states. The estimations of the charge transfer from the substrate give the charge value of about $10^{-3}–10^2 e$ per graphene atom.