

О влиянии спонтанной поляризации SiC-подложки на буферный слой и квазисвободный однолистный графен

© С.Ю. Давыдов[†]

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

(Получена 7 февраля 2012 г. Принята к печати 7 марта 2012 г.)

Рассмотрены две задачи: о влиянии спонтанной поляризации SiC-подложки на энергию связи атомов кремния и углерода подложки с атомами углерода буферного слоя; о роли спонтанной поляризации SiC-подложки в допировании квазисвободного однолистного графена. Показано, что в первом случае спонтанная поляризация практически не влияет на энергию связи подложка–буферный слой. Во втором случае сильное качественное влияние спонтанной поляризации имеет место только тогда, когда уровень Ферми системы почти совпадает с точкой Дирака графена. Все оценки получены в рамках простых моделей. В качестве подложек рассматривались $6H$ -SiC{0001} и $4H$ -SiC{0001}.

1. Введение

Хорошо известно, что однолистный графен обладает уникальными свойствами [1,2]. Одним из способов его получения является термодесорбция атомов кремния с поверхности карбида кремния [3]. Результат такого процесса достаточно критически, по-видимому, зависит от того, с какой грани карбида кремния (Si- или C-границы) осуществлялось удаление атомов кремния (см., например, последние, не позднее 2011 года, работы [4–8] и ссылки, приведенные там). В настоящее время общепринято, что при использовании в качестве подложки SiC(0001), т.е. Si-границы, монослой графена отделен от подложки буферным слоем, состоящим из атомов углерода, образующих структуру $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} - R30^\circ$. Приблизительно 30% атомов буферного слоя связаны ковалентным образом с атомами кремния Si-границы подложки. Буферный слой в отличие от графена не является металлическим.

Для подложки SiC(000 $\bar{1}$), т.е. для C-границы, ситуация не столь ясна. В большинстве исследований получают монослой графена, слабо связанный с C-гранью подложки, без признаков какого-либо буфера. Есть, однако, противоположные данные (см. [4] и ссылки, приведенные там): связь первого слоя атомов углерода с C-гранью SiC-подложки является сильной (ковалентной). Такие различия связаны, возможно, с некоторыми конкретными деталями самого процесса получения соответствующих углеродных слоев. Системы, содержащие интеркалированные атомы, и многослойные графеновые покрытия мы здесь рассматривать не будем.

В качестве материала подложек используются, как правило, политипы $6H$ -SiC и $4H$ -SiC. Такие политипы, имея гексагональную структуру, обладают спонтанной поляризацией P_{sp} , величина которой может быть довольно значительной ($|P_{sp}| > 10^{-2}$ Кл/м²) [9–11]. Величину спонтанной поляризации можно связать с поверхностной плотностью зарядов σ , возникающих на гранях образца: $P_{sp} = \sigma$ [12]. Если образец 1, обладающий

спонтанной поляризацией P_{sp} , граничит со средой 2, поляризацией не обладающей, то в этой последней возникает электрическое поле с напряженностью

$$F_{sp} = P_{sp} / \epsilon_0 \epsilon_2, \quad (1)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная, ϵ_2 — статическая диэлектрическая проницаемость среды 2. Легко показать, что на поверхности (0001) атомы несут положительный заряд ($\sigma > 0$), тогда как на поверхности (000 $\bar{1}$) — отрицательный заряд ($\sigma < 0$) (см. далее).

Насколько известно автору, роль таких полей в формировании графена на поверхностях SiC{0001} никогда не учитывалась. Более того, в обсуждаемом контексте нам известна только одна статья [13], где вообще упоминается спонтанная поляризация: с ее помощью объясняется наблюдаемый уровень допирования графена, сформированного на SiC(0001). В настоящей работе мы попытаемся восполнить этот пробел.

2. Спонтанная поляризация SiC и взаимодействие атомов подложки и буферного слоя

В недавно появившейся статье [14] рассматривается графен, образованный на подложке $3C$ -SiC(111). Так как в кубическом карбиде кремния спонтанная поляризация отсутствует, сопоставление полученных в [14] результатов с данными работ [4–8] (в особенности с данными работы [6], выполненной той же экспериментальной группой) позволяет выявить наличие или отсутствие влияния спонтанной поляризации на характеристики эпитаксиального графена. Такое сравнение показывает, что в данном случае процесс формирования монослоя графена идет в принципе так же, как и при использовании подложки SiC(0001): сначала образуется так называемый нулевой углеродный слой, частично связанный ковалентным образом с атомами подложки $3C$ -SiC(111) (аналог буферного слоя), а затем поверх него растет собственно графен. Таким образом, на качественном

[†] E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

уровне спонтанная поляризация здесь не проявляется. В чем же причины этого?

Для ответа на поставленный вопрос оценим энергию связи атомов SiC-подложки и буферного слоя, воспользовавшись схемой работы [15] с учетом спонтанной поляризации. Расчет в [15] основан на методе связывающих орбиталей Харрисона [16] с матричными элементами, определенными в [17], и таблицами атомных термов Манна [18].

Как и в [15], будем считать, что расстояние между атомами SiC-подложки и их ближайшими соседями в буферном слое есть $d = 1.88 \text{ \AA}$, т.е. совпадает с расстоянием между ближайшими соседями в карбиде кремния. Считая, что в образующейся σ -связи как со стороны подложки, так и со стороны буферного слоя участвуют sp^3 -орбитали, оценим ковалентную энергию взаимодействия как $V_2 = 3.22\hbar^2/md^2$ [17] (где \hbar — приведенная постоянная Планка, m — масса свободного электрона), которая при $d = 1.88 \text{ \AA}$ равна 6.94 эВ . Для SiC-подложки энергии sp^3 -орбиталей $\varepsilon_{\text{sub}}(\text{C}, \text{Si}) = [\varepsilon_s(\text{C}, \text{Si}) + 3\varepsilon_p(\text{C}, \text{Si})]/4$, где ε_s и ε_p — энергии s - и p -состояний [18]. Это дает $\varepsilon_{\text{sub}}(\text{C}) = -13.15 \text{ эВ}$, $\varepsilon_{\text{sub}}(\text{Si}) = -9.39 \text{ эВ}$.

Определим теперь энергетические параметры атомов углерода буферного слоя без учета спонтанной поляризации. Имеем: $\varepsilon_{\text{BL}}(\text{C}) = [\varepsilon_s(\text{C}) + 3\varepsilon_p(\text{C})]/4 = \varepsilon_{\text{sub}}(\text{C}) = -13.15 \text{ эВ}$. Вычислим энергетические характеристики связей C—C и Si—C, где первый символ отвечает атому подложки, второй — углероду буферного слоя (без учета спонтанной поляризации). Полярная энергия σ -связи есть $V_3(\text{C}, \text{Si}-\text{C}) = |\varepsilon_{\text{sub}}(\text{C}, \text{Si}) - \varepsilon_{\text{BL}}(\text{C})|/2$, откуда $V_3(\text{C}-\text{C}) = 0$, $V_3(\text{Si}-\text{C}) = 1.88 \text{ эВ}$. Ковалентность связи $\alpha_c = V_2/\sqrt{V_2^2 + V_3^2}$ равна 1 и 0.97 соответственно для связей C—C и Si—C. Матричные элементы металлической связи есть $V_1(\text{C}, \text{Si}) = [\varepsilon_p(\text{C}, \text{Si}) - \varepsilon_s(\text{C}, \text{Si})]/4$, что равно 2.08 и 1.80 эВ для связей C—C и Si—C соответственно.

Принимая энергию металлизации $E_{\text{met}} = -2\alpha_c^3\bar{V}_1/V_2$, где $\bar{V}_1 = [V_1^2(\text{C}, \text{Si}) + V_1^2(\text{C})]/2 = 2.08$ и 1.95 эВ , получим энергию связи $E_b(\text{C}, \text{Si}-\text{C})$ в виде

$$E_b(\text{C}, \text{Si}-\text{C}) = -2\frac{V_2}{\alpha_c} \left[1 - \frac{2}{3}\alpha_c^2 + 3\alpha_c \frac{\Delta E_{\text{rep}}}{V_2} + \frac{3}{4}\alpha_c^3 \left(\frac{2}{3} + \alpha_c - 2\alpha_p^2 \right) \left(\frac{\bar{V}_1}{V_2} \right)^2 \right]. \quad (2)$$

Выражение (2) получено с учетом того, что интеграл перекрытия S есть

$$S(\text{C}, \text{Si}-\text{C}) = \frac{2}{3} \left[\alpha_c - \frac{6\Delta E_{\text{rep}}}{V_2} - \frac{3}{4}\alpha_c^3 (1 - 3\alpha_p^2) \left(\frac{\bar{V}_1}{V_2} \right)^2 \right]. \quad (3)$$

В формулах (2) и (3) $\Delta E_{\text{rep}} \approx 0.2 \text{ эВ}$ представляет собой короткодействующую часть отталкивания [15], $\alpha_p = \sqrt{1 - \alpha_c^2}$ — полярность связи (0 и 0.26 для связей C—C и Si—C). Получаем $E_b = -7.19$ и -7.79 эВ

для связей C—C и Si—C соответственно. Неравенство $|E_b(\text{Si}-\text{C})| > |E_b(\text{C}-\text{C})|$ возникает вследствие гетерополярности связи Si—C и гомополярности связи C—C. Отметим, что в работе [15] в силу высокой ковалентности рассматриваемых связей для энергии металлической связи принималось упрощенное выражение $E_{\text{met}} = -2\bar{V}_1^2/V_2$.

Сделаем теперь аналогичные оценки с учетом спонтанной поляризации. Начнем с рассмотрения σ -связи C—Si в карбиде кремния. Легко показать [16], что заряд атома Si равен полярности связи $\alpha_p = (1 - \alpha_c^2)^{1/2} \approx 0.26$, тогда как заряд атома C равен $(-\alpha_p) \approx -0.26$. Таким образом, поверхность (0001) несет положительный заряд, поверхность (000 $\bar{1}$) — отрицательный заряд. Следовательно, дипольный момент связи направлен от атома C к атому Si. Это же направление имеет результирующий момент элементарной ячейки, содержащей 4 таких диполя, выстроенных в форме искаженного тетраэдра (одна связь вдоль c -оси вытянута, три остальные несколько укорочены). Аналогичным образом будет направлен и вектор спонтанной поляризации \mathbf{P}_{sp} . Отметим, что ось c перпендикулярна плоскостям {0001}.

С целью оценки примем значения $|P_{\text{sp}}| = |\sigma| = 10^{-2}$ и $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ Кл/м}^2$ для $6H$ -SiC и $4H$ -SiC соответственно. Для дальнейшего нам необходимо знать величину статической диэлектрической проницаемости буферного слоя ε_2 . Исходя из того обстоятельства, что нам здесь нужно только оценить влияние поля поляризации F_{sp} на энергии ε_s и ε_p атомов углерода буферного слоя, можно прибегнуть к двум предельно упрощенным моделям. Представляя атомы C буферного слоя свободными в направлении, перпендикулярном плоскости слоя, можно положить в (1) $\varepsilon_2 = 1$, что дает оценки по максимуму. Тогда для величины потенциала u , под которым находятся атомы буферного слоя, получим $u = e|\sigma|d/\varepsilon_0$, где e — величина заряда электрона, что дает $u = 0.21$ и 0.32 эВ для $6H$ -SiC и $4H$ -SiC соответственно (соответствующие напряженности электрического поля есть $F_{\text{sp}} = 1.13 \cdot 10^9$ и $1.69 \cdot 10^9 \text{ В/м}$). Другой способ состоит в том, чтобы считать атомы буферного слоя принадлежащими дефектной поверхностной структуре карбида кремния и принять для ε_2 значение ~ 10 , что приблизительно соответствует всем политипам SiC [19]. Такая оценка есть оценка по минимуму, которая дает $u = 0.02$ и 0.03 эВ для $6H$ -SiC и $4H$ -SiC соответственно (соответствующие напряженности электрического поля есть $F_{\text{sp}} = 1.13 \cdot 10^8$ и $1.69 \cdot 10^8 \text{ В/м}$).

В случае Si-границы поле положительно (направлено наружу по нормали к грани). В результате уровни атомов углерода, принадлежащих буферному слою, испытывают сдвиг вниз по энергии, т.е. вместо уровней ε_s и ε_p получаем уровни $\varepsilon'_{s,p} = \varepsilon_{s,p} - u$. В случае C-границы поле отрицательно (направлено внутрь подложки), уровни испытывают сдвиг вверх по энергии, так что $\varepsilon'_{s,p} = \varepsilon_{s,p} + u$. Тогда $\varepsilon'_{\text{BL}}(\text{C}') = \varepsilon_{\text{BL}}(\text{C}) \pm u$, где верхний знак (+) относится к C-границы подложки, нижний знак (−) отвеча-

ет Si-границ, C' означает атом углерода из буферного слоя. Для случая SiC(000 $\bar{1}$) при оценке по максимуму полярная энергия $V_3(C-C') = u/2 = 0.11$ и 0.16 эВ для 6H-SiC и 4H-SiC соответственно, а для случая SiC(0001) получим $V_3(Si-C') = |\epsilon_{\text{sub}}(\text{Si}) - \epsilon_{\text{BL}}(\text{C}) + u|/2 = 1.78$ и 1.72 эВ для 6H-SiC и 4H-SiC соответственно. Следовательно, ковалентности связей C-C' и Si-C' равны соответственно $\alpha'_c \approx 1$ и 0.97 как для 6H-SiC, так и для 4H-SiC, т.е. практически не отличаются от значений в случае $P_{\text{sp}} = 0$. Излишне говорить, что этот вывод только усиливается при оценке по минимуму.

Таким образом, спонтанная поляризация политипов карбида кремния вызывает слишком малый сдвиг u уровней s и p атома углерода буферного слоя по сравнению с их невозмущенными энергиями ϵ_s и ϵ_p . Более того, величина u много меньше (даже при оценке по максимуму), чем различия энергий ϵ_s и ϵ_p , даваемых разными таблицами атомных термов (ср., например, таблицы Хермана–Скиллмана [16] и Манна [18]). В этом, по-видимому, и состоит наблюдаемое в эксперименте отсутствие качественных различий при формировании графена на кубическом [14] и гексагональном [4–8] карбиде кремния.

3. Влияние спонтанной поляризации на квазисвободный однолистный графен

Будем рассматривать подложки 6H-SiC{0001}, поверх которых расположен каким-либо образом сформированный квазисвободный графеновый лист (quasi-free standing graphene). Пусть вновь расстояние между двумя внешними слоями равно $d = 1.88 \text{ \AA}$.

Разберемся теперь с энергетическими характеристиками системы. По данным работы [20], средство к электрону для 6H-политипа составляет $\chi = 3.45$ эВ. Тогда по отношению к вакууму энергии края зоны проводимости и края валентной зоны равны соответственно $E_C = -3.45$ эВ, $E_V = -6.45$ эВ (ширина запрещенной зоны $E_g = 3.00$ эВ). По данным [21], работа выхода однолистного графена $\phi = 5.11$ эВ. Если принять это значение для квазисвободного графена, то получим, что точка Дирака E_D^0 находится на 1.66 эВ ниже E_C и соответственно на 1.34 эВ выше E_V .

Включим теперь спонтанную поляризацию. Тогда точка Дирака E_D^0 испытает смещение u , принимая вид $E_D = E_D^0 \pm u$, где знак плюс относится к C-границ, минус — к Si-границ, а значения u лежат в интервале 0.21 – 0.02 эВ. Если предположить, что карбид кремния сильно легирован, так что уровень Ферми E_F проходит чуть ниже E_C (n -тип проводимости как подложки, так и графена) или чуть выше E_V (p -тип проводимости

* Такой ситуации на практике можно добиться, если между первым (графеновым) и вторым слоями интеркалировать, например, атомарный водород, пассивирующий оборванные sp^3 -орбитали второго слоя (см, например, рис. 1 в [13]).

подложки и графена), то в силу расположения точки Дирака E_D^0 далеко от краев зон малые сдвиги u вызовут лишь малые изменения концентраций. Если же уровень E_F лежит вблизи E_D^0 (подложка имеет p -тип проводимости), то уже малые значения u приводят к качественным изменениям, создавая определенный тип проводимости однолистного графена.

Рассмотрим последний случай более подробно. Пусть пока спонтанная поляризация отсутствует. При низких энергиях ω , т.е. при выполнении условия $|\omega - E_D^0| \ll E_D^0$, закон дисперсии может быть представлен в виде [1]

$$\epsilon_q = E_D^0 \pm 3t_g a |\mathbf{q}|/2, \tag{4}$$

где $a = 1.42 \text{ \AA}$ — расстояние между ближайшими соседями, t_g — амплитуда перехода электрона между ближайшими соседями в графене, \mathbf{q} — волновой вектор, отсчитываемый от точки Дирака, знаки \pm относятся соответственно к зонам π^* ($\omega > E_D^0$) и π ($\omega < E_D^0$). В этом приближении локальная плотность состояний на один атом есть [22]

$$\rho_{g\pm}(\omega) = \begin{cases} 2|\omega|/\xi^2, & |\omega| < \xi, \\ 0, & |\omega| > \xi, \end{cases} \tag{5}$$

где мы положили $E_D^0 = 0$. Здесь энергия обрезания $\xi = 3t_g a q_B/2$, q_B — модуль вектора обрезания. Если $E_F = 0$, то, включив спонтанную поляризацию, получим число носителей заряда в системе, равное

$$n_{g\pm} \approx \pm \frac{u^2}{\xi^2}. \tag{6}$$

Выражение (6) означает, что Si-грань формирует в графене электронную проводимость с числом электронов $n = u^2/\xi^2$ на атом графена, тогда как C-грань создает такую же по величине дырочную проводимость, с числом дырок $p = u^2/\xi^2$. Положив $\xi = 1$ эВ, получим $u^2/\xi^2 = 4.41 \cdot 10^{-2}$ – $4.41 \cdot 10^{-4}$ для оценок по максимуму и по минимуму соответственно. Так как обратная площадь (на один атом графена) есть $S_1^{-1} = 4/3\sqrt{3}a^2 = 0.38 \text{ \AA}^{-2}$, концентрации носителей равны соответственно $\bar{n} = \bar{p} \approx 1.8 \cdot 10^{14}$ – $1.8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Подчеркнем, что в случае Si-границ в системе реализуется p – n -переход.

Пусть теперь в качестве подложки выбран политип 4H-SiC{0001}. По данным [20], 4H-политип характеризуется $\chi = 3.17$ эВ ($E_g = 3.23$ эВ). Отсюда $E_C = -3.17$ эВ, $E_V = -6.40$ эВ. Тогда получим, что точка Дирака E_D^0 находится на 1.94 эВ ниже E_C и соответственно на 1.29 эВ выше E_V (вновь имеет случай дырочной подложки). Дальнейший анализ абсолютно аналогичен уже рассмотренному случаю. Предположив, что уровень Ферми совпадает с E_D^0 , получим такие же результаты, с тем, однако, отличием, что величина отношения u^2/ξ^2 будет лежать в интервале $1.02 \cdot 10^{-1}$ – $1.02 \cdot 10^{-3}$ для оценок по максимуму и по минимуму соответственно. Тогда получим $\bar{n} = \bar{p} \approx 4.2 \cdot 10^{14}$ – $4.2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

4. Заключение

Подводя итог, отметим, что в настоящей работе мы не пытались моделировать какую-либо реальную экспериментальную ситуацию, так как при этом нам бы пришлось решать довольно сложную задачу о двухслойной (SiC—графен) или трехслойной (SiC—буферный слой—графен) структуре (см., например, работу [23] и ссылки, приведенные там). Целью работы был ответ на вопрос, играет ли роль спонтанная поляризация SiC-подложки в проблеме эпитаксиального и квазисвободного графенов и, если да, при каких обстоятельствах. Такая качественная (максимум, полуколичественная) постановка задачи позволила нам использовать упрощенный подход. Предпринимать же какие-либо более строгие расчеты с целью получения количественных результатов заведомо преждевременно, хотя бы потому, что в настоящее время для политипов карбида кремния значения P_{sp} экспериментально не определены, а теоретические данные различных авторов достаточно разбросаны [10].

Работа выполнена в рамках программ Президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“, „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ и поддержана грантами РФФИ (проекты № 11-02-00662а и 12-02-00165а).

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] Y.H. Wu, T. Yu, Z.X. Shen. *J. Appl. Phys.*, **108**, 071 301 (2010).
- [3] J. Haas, W.A. de Heer, E.H. Conrad. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 323 202 (2008).
- [4] C. Mathieu, N. Barret, J. Rault, Y.Y. Mi, B. Zhang, W.A. de Heer, C. Berger, F.H. Conrad, O. Renault. arXiv: 1104.1359.
- [5] N. Srivastava, G. He, Luxmi, R.M. Feenstra. *Phys. Rev. B*, **85**, 041 404 (2012).
- [6] S. Goler, C. Coletti, V. Pellegrini, K.V. Emtsev, U. Starke, F. Beltram, S. Heun. arXiv: 1111.4918.
- [7] T. Jayasekera, S. Xu, K.W. Kim, M.B. Nardelli. *Phys. Rev. B*, **84**, 035 442 (2011).
- [8] I. Deretzis, A. La Magna. arXiv: 1103.0839.
- [9] С.Ю. Давыдов. *ФТТ*, **48** (8), 1407 (2006).
- [10] С.Ю. Давыдов, А.В. Трошин. *ФТТ*, **49** (4), 723 (2007).
- [11] С.Ю. Давыдов. *ФТТ*, **51** (6), 1161 (2009).
- [12] И.Е. Иродов. *Электромагнетизм. Основные законы* (М., Изд-во Лаборатория Базовых Знаний, 2000).
- [13] J. Ristein, S. Mammadov, Th. Seyller. arXiv: 1109.6907.
- [14] C. Coletti, K.V. Emtsev, A.A. Zakharov, T. Quisse, D. Chaussende, U. Starke. *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 081 904 (2011).
- [15] С.Ю. Давыдов. *ФТТ*, **54** (4), 821 (2012).
- [16] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел* (М., Мир, 1983) т. 1.
- [17] W.A. Harroson. *Phys. Rev. B*, **27** (6), 3592 (1983).
- [18] W.A. Harroson. *Phys. Rev. B*, **31** (4), 2121 (1985).
- [19] *Физические величины. Справочник*, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (М., Энергоатомиздат, 1991).
- [20] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **41** (6), 718 (2007).
- [21] A. Mattausch, O. Pankratov. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 076 802 (2007).
- [22] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **46** (2), 204 (2012).
- [23] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. *ФТТ*, **53** (3), 814 (2011).

Редактор Л.В. Шаронова

On the effect of SiC substrate spontaneous polarization on buffer layer and quasi-free standing graphene

S.Yu. Davydov

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

Abstract This study is devoted to the two problems: the role of the SiC spontaneous polarization in the interaction between the carbon and silicon substrate atoms and the carbon atoms of the buffer layer; the role of the SiC spontaneous polarization in doping of quasi-free standing graphene. It is shown that in the first case spontaneous polarization practically does not effect on the interaction energy. In the second case the strong, even qualitative role of spontaneous polarization is taken place only in the situation when the Fermi level of the system is nearly equal to the graphene Dirac point. All the estimations are obtained with the use of simple models. The 6H-SiC{0001} and 4H-SiC{0001} polytypes are considered as the substrates.