

Поверхностные состояния и энергия адсорбции углерода в интерфейсе двумерной системы графен/ $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$

© В.В. Илясов, И.В. Ершов

Донской государственный технический университет,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: viily@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 14 марта 2012 г.)

Представлены результаты исследований методом теории функционала плотности (DFT) зонной структуры интерфейса графен/ $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ как возможной элементной базы графенового полевого транзистора. Изучены закономерности изменения зонной структуры в ряду графен \rightarrow 2D- $\text{Al}_2\text{O}_3(0001) \rightarrow$ 2D-графен/ $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. Обсуждаются особенности энергетического распределения поверхностных состояний в интерфейсе 2D-графен/ $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. На основе DFT-расчетов изучена природа связи графена с сапфиром.

Работа подготовлена в рамках государственного контракта Минобрнауки РФ на выполнение научно-исследовательских работ от 29 апреля 2011 г. № 16.552. 11.7027.

1. Введение

Одна из фундаментальных научных проблем, актуальных в связи с широкими возможностями применения графена (в частности, в устройствах опто- и наноэлектроники), заключается в том, что на формируемый спектр стационарных и квазистационарных поверхностных электронных состояний на границе раздела графен-подложка оказывает влияние электронная структура подложки [1–4]. Известно, что поверхностные состояния проявляются в неравновесных процессах оптического поглощения, наблюдаемого, в частности, в спектрах комбинационного рассеяния света в одном слое графена (SLG) в интерфейсах SLG/ R ($R = \text{SiO}_2/\text{Si}$, GaAs, Al_2O_3 , SiC, кварц, стекло и др.). Установлена различная величина сдвига пиков (D , G и 2D) рамановского спектра, природа которого связывается с ролью подложки [5–8]. Экспериментально показано наличие сильного взаимодействия между эпитаксиальным монослоем графена и подложкой из карбида кремния в интерфейсе SLG/SiC, которое изменяет атомную и электронную структуру интерфейса и соответственно характеризует особенности рамановского спектра графена [8]. Одним из возможных процессов в интерфейсе SLG/SiC, как полагают авторы работы [9], может быть перенос заряда с подложки SiC на атомы углерода в графене.

Наиболее изучены интерфейсы типа металл-оксид ($Me/\text{Al}_2\text{O}_3$, $Me = \text{Ag}$, Au, Al, Cu и др.) [10–12] и графен-полупроводник (SLG/SiC) [13–15] с использованием *ab initio* и экспериментальных методов. Электронная структура интерфейсов изучена исследована с использованием зонных методов в рамках теории функционала плотности (DFT) в приближении локальной плотности (LDA), а также обобщенной градиентной аппроксимации (GGA). В [12] из первых принципов изучена зонная структура интерфейса $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SLG}$. В модели авторов работы [12] атомы кислорода в интерфейсе образуют ковалентную связь с атомами углерода в графене,

длина C–O-связи составляла величину порядка 1.51 Å. Экспериментальные данные о существовании подобной модели нам неизвестны. В то же время изучение морфологии одного слоя графена на плоскостях (1102) и (0001) сапфира Al_2O_3 с использованием атомной силовой микроскопии (AFM) позволило установить высоту расположения графена в интерфейсе SLG/ Al_2O_3 , которая составила 3.4 [8] и 3.6 Å [16], что свидетельствует об отсутствии химической связи с подложкой.

Изучение природы связи между графеном и подложкой может оказаться ключом к пониманию процессов зарождения и роста графена на субстратах с разной кристаллогеометрией поверхности. Для интерфейса SLG/ $Me(111)$ ($Me = \text{Ni}$, Pt) авторами работы [17] предложена модель связи между графеновой пленкой и металлом, в которой графен связан с поверхностью металла слабыми силами Ван-дер-Ваальса, а краевые атомы графеновых островков посредством оборванных связей способны образовать сильные хемосорбционные связи с подложкой. В работе [18] в интерфейсе графен/ h -BN было предсказано появление под воздействием подложки щели запрещенных энергий в графене на уровне Ферми. В то же время в работе [15] наблюдалось сильное взаимодействие монослоя графена с подложкой SiC, в результате которого, поверхностные состояния интерфейса значительно менялись.

Интерес к поверхности α - Al_2O_3 связан с тем, что этот так называемый high-k диэлектрик с высокой диэлектрической проницаемостью является одним из кандидатов на роль замены оксида кремния в структурах металл-оксид-полупроводник (МОП-структурах) при использовании в рамках современных технологических процессов создания микросхем. Кроме того, базальная поверхность (0001) обладает гексагональной симметрией и довольно малым рассогласованием параметров элементарных ячеек с графеном ($\sim 3\%$), что делает интерфейс графен/ α - Al_2O_3 привлекательной системой для изучения. В экспериментальной работе [19] было

обнаружено семикратное возрастание межэлектродной проводимости в интерфейсе графен/ α - Al_2O_3 по сравнению с подложкой SiO_2/Si . В работе [20] был создан МОП-полевой транзистор на основе графена с Al_2O_3 в качестве подзатворного диэлектрика. Авторы показали, что подвижность носителей в таком устройстве составляет величину более $8000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ при комнатной температуре, что является очень хорошим результатом (подвижность в свободном графене при комнатной температуре начинается с $10\,000 - 15\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Таким образом, исследование закономерностей формирования поверхностных состояний и химической связи в интерфейсе типа $\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3$, на наш взгляд, является актуальной задачей. Неполнота данных о природе взаимодействия между графеновыми покрытиями и различными ультратонкими слоями, а также об особенностях электронного состояния в валентной зоне и на уровне Ферми в двумерных структурах стимулировали теоретическое изучение особенностей электронной структуры и свойств в интерфейсе $\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, представленное в настоящей работе.

2. Модель и методика расчетов

Поверхность (0001) имеет наиболее простую кристаллографию из-за гексагональной симметрии. Исследования с помощью дифракции медленных электронов показали [21], что поверхность (0001) сохраняет структуру (1×1) ниже 1250°C как в вакууме, так и на воздухе. Существуют три способа скола поверхности (0001). В работах [22–24] на основе полноэлектронных и псевдопотенциальных расчетов полной энергии показано, что энергетически более выгодным является скол поверхности (0001) между плоскостями алюминия. Поэтому при теоретическом моделировании (0001)-слоя оксида алюминия мы ограничивали его плоскостями алюминия.

Теоретическая модель изучаемой системы $\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$ построена по схеме трехпериодической пластины. Для совпадения параметров гексагональных элементарных ячеек подложки и графена мы использовали суперячейку, содержащую одну поверхностную элементарную ячейку Al_2O_3 и четыре элементарные ячейки графена в плоскости (0001). На рис. 1 приведен фрагмент пластины $\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$. Нами были рассмотрены четыре различные конфигурации (укладки) расположения графена на подложке. В первой конфигурации (модель А) атомы углерода центрировались на поверхностных атомах алюминия, во второй конфигурации (модель В) шестиугольник графена центрировался на поверхностном алюминии, в третьей конфигурации (модель С) два атома углерода центрировались на приповерхностном кислороде (рис. 2). Четвертая конфигурация представляла собой случайное несимметричное расположение графена относительно подложки. Для всех конфигураций островки графена, состоящий из четырех элементарных ячеек, согласно граничным

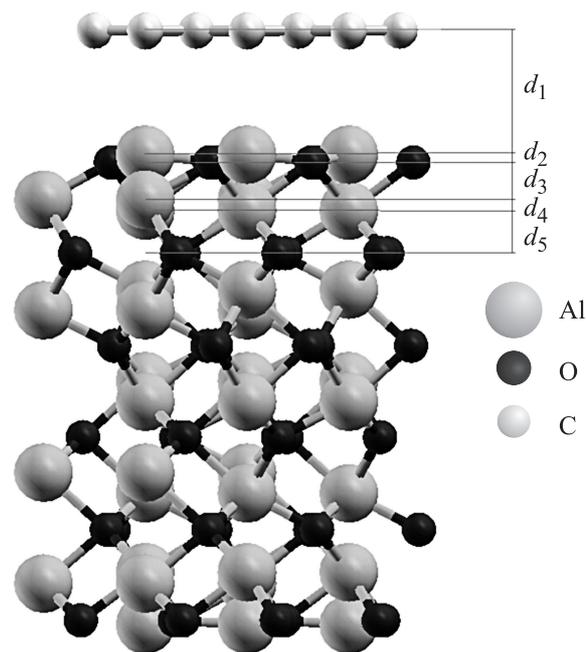


Рис. 1. Атомная структура релаксированного монослоя графена на (0001)-поверхности сапфира, ограниченной атомами Al. Расстояния между атомными плоскостями приведены в табл. 3.

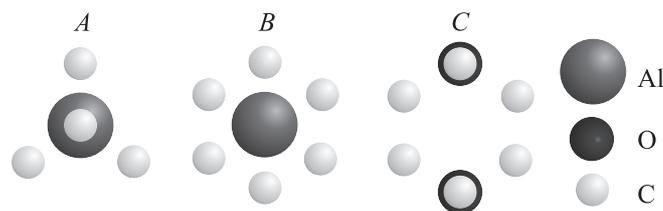


Рис. 2. Модели укладок графена на поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$.

условиям, имеет периодичность в плоскости (0001), что исключает появление оборванных σ -связей. Из-за рассогласования параметров решеток Al_2O_3 и графена такая периодичность для графена достигается путем уменьшения длины C—C-связи на величину порядка 2.8%.

Поверхность $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$ не тяготеет к реконструкции даже при значительных температурах, поэтому мы использовали $p(1 \times 1)$ -поверхностную нереконструированную элементарную ячейку. Пластина α - Al_2O_3 состоит из восемнадцати неэквивалентных плоскостей в направлении [0001] (двенадцать плоскостей алюминия и шесть кислорода). Вакуумная щель выбиралась шириной порядка 15–17 Å, что позволило исключить какое-либо взаимодействие между трансляциями пластины в направлении [0001]. Модель чистой поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$ была построена в приближении симметричной пластины, что исключает возможность появления искусственного электрического поля в области вакуумной щели. Для системы $\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ была использована дипольная коррекция аналогично работе [25].

Таблица 1. Структурные параметры и ширина запрещенной полосы объемного α -Al₂O₃ по данным расчетов с использованием некоторых GGA-функционалов

Обменно-корреляционный функционал	Равновесные параметры элементарной ячейки, Å	Ширина запрещенной полосы, eV
PBE (PAW)	$a = 4.806$	6.08
PBEsol (PAW)	$a = 4.769$ $c = 13.004$	6.15
PW91 (FP-LAPW)		6.26
PW91 (USPP) [35]	$a = 4.724$ $c = 12.894$	7.7
Эксперимент	$a = 4.7607$ [36], 4.7606 [37] $c = 12.9947$ [36], 12.994 [37]	5.405 [38] 6.7 ± 0.2 [39] 7.4 [40], 8.8 [41]

Примечание. FP-LAPW — полнопотенциальный метод линейризованных присоединенных плоских волн, USPP — ультрамягкие псевдопотенциалы.

В настоящей работе выполнены самосогласованные расчеты полной энергии на основе DFT с использованием приближения псевдопотенциала (код Quantum-Espresso) [26] и метода проекционных присоединенных волн PAW [27]. Для обменно-корреляционной энергии были использованы функционалы в форме PBE96 и PBEsol в рамках приближения (GGA) [28,29], а также функционал в форме PZ в рамках приближения LDA [30]. Выбор приближения LDA обусловлен тем, что взаимодействие между графеном и подложкой по результатам тестовых расчетов является слабым. Слабое ван-дер-ваальсовское взаимодействие традиционно плохо описывается в рамках приближения GGA, что вынуждало авторов некоторых работ [18,31,32] использовать локальные обменно-корреляционные функционалы. В рамках приближения LDA, в частности, межплоскостное расстояние в графите и бислюе графена составляет порядка 3.4 Å, тогда как GGA-функционалы дают значения 3.7–3.9 Å. В то же время наши более ранние расчеты показали, что среди нескольких GGA-функционалов только PBEsol дает адекватные межплоскостные расстояния для этих систем (3.5 Å для графита и 3.38 Å для бислюа графена). LDA-функционал по нашим расчетам дает для межплоскостного расстояния значения 3.30 Å для графита и 3.35 Å для бислюа графена, что наиболее близко к эксперименту [33]. Успех при использовании функционала PBEsol, на наш взгляд, связан с улучшенным описанием обменной энергии для медленно меняющейся электронной плотности, что характерно для поверхностей и интерфейсов со слабым взаимодействием.

Для плоских волн, использованных в разложении псевдодолговых функций, энергия обрезания составляла от 450 до 545 eV. Результаты расчетов на сходимость по поверхностной энергии и межплоскостным расстояниям подтвердили, что энергия обрезания более 400 eV и плоская сетка размерностью $6 \times 6 \times 1$ являются достаточными. При расчетах всех поверхностей была использована схема генерации k -точек по методу Монкхорста–Пака с плоской сеткой размерностью $15 \times 15 \times 1$. Такая сетка включает в себя в том

числе и точку высокой симметрии K , что необходимо для правильного описания уровня Ферми в графене. Для описания взаимодействия валентных электронов с остовом мы использовали ультрамягкие псевдопотенциалы в параметризации Вандербилята, а также PAW-псевдопотенциалы, сконструированные нами. Построение псевдопотенциалов осуществлялось с использованием наиболее надежной схемы Труллера–Мартинса [34]. Использовались следующие электронные конфигурации атомов: Al — [Ne]3s²3p¹, O — [He]2s²2p⁴, C — [He]2s²2p². Состояния [He] и [Ne] относятся к остовным.

Энергия связи атомов углерода в графене с подложкой определялась исходя из соотношения

$$E_{\text{ads}}^{\text{atom}} = \frac{-(E_{\text{int}} - nE_{\text{gr}} - mE_{\text{surf}})}{2n},$$

где n — число элементарных ячеек графена, используемых при расчете суперъячейки, m — число элементарных ячеек подложки, E_{int} — полная энергия суперъячейки с интерфейсом, E_{gr} — полная энергия элементарной двухатомной ячейки графена, E_{surf} — полная энергия элементарной ячейки подложки.

3. Результаты и обсуждение

Для изучения атомной структуры интерфейса была проведена релаксация пяти верхних и нижних атомных плоскостей пластин Al₂O₃(0001)_{Al} и SLG/Al₂O₃(0001)_{Al}. Внутренние (остовные) слои после оптимизации объемного кристалла были „заморожены“. Релаксация происходила до тех пор, пока сумма всех сил, действующих в системе, не становилась менее 0.001 eV/Å. Расчеты структурных параметров объемного α -Al₂O₃ показали, что лучше всего среди GGA-функционалов экспериментальные параметры элементарной ячейки воспроизводятся при использовании функционала в форме PBEsol в рамках метода PAW (табл. 1).

Таблица 2. Средние расстояния между графеном и подложкой d_1 , энергии адсорбции на атом углерода E_{ads} и энергетические щели $\Delta\epsilon$ для системы $\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$, полученные с использованием различных обменно-корреляционных функционалов

Модель	$d_1, \text{\AA}$			$E_{\text{ads}}, \text{eV/atom}$			$\Delta\epsilon, \text{eV}$		
	LDA-PZ	GGA-PBE	GGA-PBEsol	LDA-PZ	GGA-PBE	GGA-PBEsol	LDA-PZ	GGA-PBE	GGA-PBEsol
A	2.91	3.53	2.92	0.057	0.028	0.040	0.052	0.010	0.055
B	3.02	3.78	3.13	0.051	0.027	0.035	–	–	–
C	2.93	3.66	3.4	0.055	0.028	0.039	0.033	–	0.038

Ab initio расчеты атомной структуры поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$ подтвердили, что поверхностные атомы алюминия не стремятся к реконструкции, однако испытывают значительную релаксацию, которая имеет сложный характер. Наши расчеты показали, что релаксация поверхностных слоев алюминия происходит в противоположных направлениях, что согласуется с данными работ [24,42]. В результате должны уменьшиться поверхностная энергия [43], а следовательно, и расстояние между поверхностными слоями алюминия и ближайшим слоем кислорода. Подобный эффект характерен для полярных поверхностей некоторых диэлектриков, например ZnO, SiC [43,44]. Действительно, расчет поверхностной энергии для нерелаксированной поверхности дал значение 3.81 J/m^2 , в то время как для релаксированной поверхности эта величина оказалась почти в 2 раза меньше (1.79 J/m^2), что неплохо согласуется с экспериментом (1.69 J/m^2) [45]. Межплоскостное расстояние между слоями Al и O составляет величину порядка $d \approx 0.12\text{--}0.14 \text{ \AA}$, что почти в 7 раз меньше, чем в кристалле $3\text{D-Al}_2\text{O}_3$ ($d \approx 0.86 \text{ \AA}$).

Как показали наши самосогласованные расчеты полной энергии, максимальное различие значений полной энергии (на суперъчейку) для трех укладок составляет лишь $\Delta E = 48 \text{ eV}$ (LDA), 39 (PBEsol) и 5 meV (PBE) (точность вычисления полной энергии составляла $\pm 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$). Значения для функционалов LDA и PBEsol практически сопоставимы с энергией теплового движения, а значение для PBE на порядок меньше. И тем не менее рассматриваемые конфигурации имеют разную равновесную атомную структуру. Среднее расстояние между поверхностью подложки и графеном составило от 2.91 до 3.78 \AA для разных укладок с использованием различных обменно-корреляционных функционалов (табл. 2). Наименьшие расстояния между подложкой и графеном были получены в приближениях LDA-PZ и GGA-PBEsol для модели A (табл. 2), наибольшие — в приближении GGA-PBE для модели B. Оценки расстояния между графеном и подложкой в сопоставлении с результатами работ [8,16,18] позволяют говорить об адсорбции графена именно на поверхность, ограниченную алюминием. Полученные в работах [8,16] методом контактной AFM значения высоты расположения графена на поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ на несколько деся-

тых ангстрем выше, чем межплоскостное расстояние в нашей идеальной модели, из-за возможного наличия дефектов и адсорбатов на поверхности подложки и графена, а также появления топологических неоднородностей, которые обусловлены способом микромеханического отслаивания. Кроме того, точность определения высоты в данных методах составляет величину порядка $\pm 0.2 \text{ \AA}$. В рамках всех трех приближений для обменно-корреляционного функционала модель A оказалась наиболее энергетически выгодной, соответствующей наименьшему интерфейсному расстоянию (табл. 2). Модель B оказалась наименее энергетически выгодной, соответствующей наибольшему межплоскостному расстоянию в интерфейсе. Наиболее значительные изменения атомной структуры подложки при формировании интерфейса предсказываются в приближении LDA-PZ и GGA-PBEsol (табл. 3). В рамках этих приближений наблюдается проседание поверхностного алюминия в глубь пластины, а также изменение расстояний между первыми тремя атомными плоскостями подложки под действием графена. В приближении GGA-PBE наблюдается незначительная модификация позиций поверхностных атомов подложки.

Для всех конфигураций длина связи $d_{\text{C-C}}$ между атомами углерода в графене оказалась меньше известной (1.42 \AA) на величину менее $< 3\%$, что практически не повлияло на зонную структуру графена (рис. 3). Следует отметить, что такое же сокращение длины C–C-связи, согласно нашим расчетам, характерно для одного углеродного гексагона, декорированного на сапфире.

Таблица 3. Межплоскостные расстояния (в \AA) в интерфейсе $\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$ согласно рис. 1 (в скобках указаны значения для чистой поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$)

Межплоскостное расстояние	LDA-PZ	GGA-PBE	GGA-PBEsol
d_1	2.896	3.521	2.911
d_2	0.123(0.056)	0.156(0.136)	0.188(0.118)
d_3	0.817(0.797)	0.891(0.887)	0.884(0.871)
d_4	0.215(0.233)	0.273(0.276)	0.257(0.268)
d_5	0.993(0.990)	1.010(1.010)	1.009(1.006)

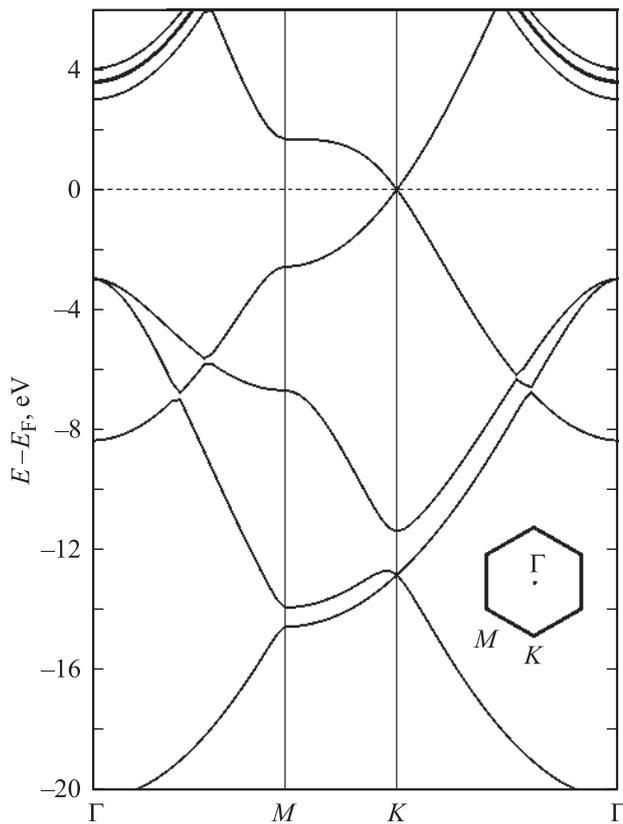


Рис. 3. Зонная структура двухатомной ячейки графена в интерфейсе без подложки.

Зонная структура интерфейса двумерной системы $\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$ для модели А представлена на рис. 4, *b*, зонная структура ультратонкого слоя $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$ показана на рис. 4, *a*. Зонная структура слоя подложки $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$ характеризуется наличием запрещенной полосы энергий шириной порядка 5 eV, а также существованием незаполненной зоны поверхностных *s*-, *p*-состояний алюминия, которая имеет акцепторный характер. Дисперсия этой зоны, локализованной в интервале энергий 2–3 eV, мала.

Для зонной структуры интерфейса системы $\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$ характерно несколько особенностей. Наблюдается сдвиг состояний, формировавших вершину валентной полосы чистой поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$, вверх по энергии на величину порядка 1 eV. Расположение зон, соответствующих графену, во многом остается неизменным, в частности расположение и форма σ - и π -зон, ответственных за проводимость. Тем не менее некоторые изменения состояний графена под действием подложки наблюдаются в непосредственной близости от уровня Ферми. Основное влияние подложки $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, оказываемое на зонный спектр графена, заключается в появлении энергетической щели шириной от 10 до 55 meV между связывающей и антисвязывающей π -зонами графена (рис. 5). Данный разрыв связан с неэквивалентным расположением атомов подложки по

отношению к атомам углерода и наблюдался также в работе [18], где графен был осажден на поверхность гексагонального BN, а также в работе [46], где разрыв был индуцирован электрическим полем. Максимальная неэквивалентность в расположении атомов углерода из двух разных подрешеток графена достигается в модели А, для которой характерны наибольшие значения ширины энергетической щели (табл. 2). Интересно отметить, что в работе [18] для системы $\text{SLG}/h\text{-BN}$ в приближении LDA было получено значение энергетической щели, равное 53 meV, что очень хорошо согласуется с нашим LDA-расчетом для системы $\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (52 meV). Для обеспечения точности результатов расчета было выполнено интегрирование зоны Бриллюэна с использованием достаточно мелких плоских сеток Монкхорста–Пака размерностью 15×15 , 18×18 , 21×21 (что соответствует 118–268 точкам в неприводимой части зоны Бриллюэна). Результаты с использованием более 100 точек в неприводимой части практически полностью совпадают. Необходимо отметить, что приближение LDA-PZ дало очень близкие к полученным в приближении GGA-PBEsol результаты для ширины энергетической щели (табл. 2). В рамках приближения GGA-PBE энергетический спектр графена вблизи уровня Ферми и в интервале энергий от -1 до 1 eV остается линейным (рис. 5, *b*, 6, *b*). В рамках приближений LDA-PZ и GGA-PBEsol энергетический спектр графена может считаться линейным только в небольшом интервале энергий от -0.06 до 0.09 eV. В более широком интервале спектр можно приближенно рассматривать как параболический, причем эффективная масса носителей заряда в таком приближении будет составлять величину порядка $7 \cdot 10^{-3} m_0$. Аналогичная ситуация наблюдалась и в работе [18], где авторы также отмечали возникновение параболического закона дисперсии в графене. Следует также отметить, что в рамках приближений LDA-PZ и GGA-PBEsol уровень Ферми располагается в запрещенной зоне ближе к вершине валентной полосы, что указывает на небольшое перераспределение заряда в подложке.

Анализ заселенностей по Левдину [47] позволил считать перенос заряда в изученных системах. Как следует из наших расчетов эффективных зарядов на атомах для чистой поверхности (0001) Al_2O_3 , наблюдается довольно сложная картина. Перетекание заряда происходит не на поверхностные атомы алюминия, а на приповерхностные атомы кислорода. Величина этого заряда составляет 0.05 *e*/atom. Алюминий при этом теряет заряд порядка 0.2 *e*/atom по сравнению с объемом. Анализ эффективных зарядов на атомах в системе $\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$ для модели А в рамках приближений LDA-PZ и GGA-PBEsol показал, что происходит небольшое перетекание заряда (~ 0.05 *e*/atom) с кислорода на поверхностный алюминий. В слое графена также наблюдается перераспределение заряда. Для тех атомов углерода, которые расположены непосредственно над алюминием, в модели А наблюдается стекание

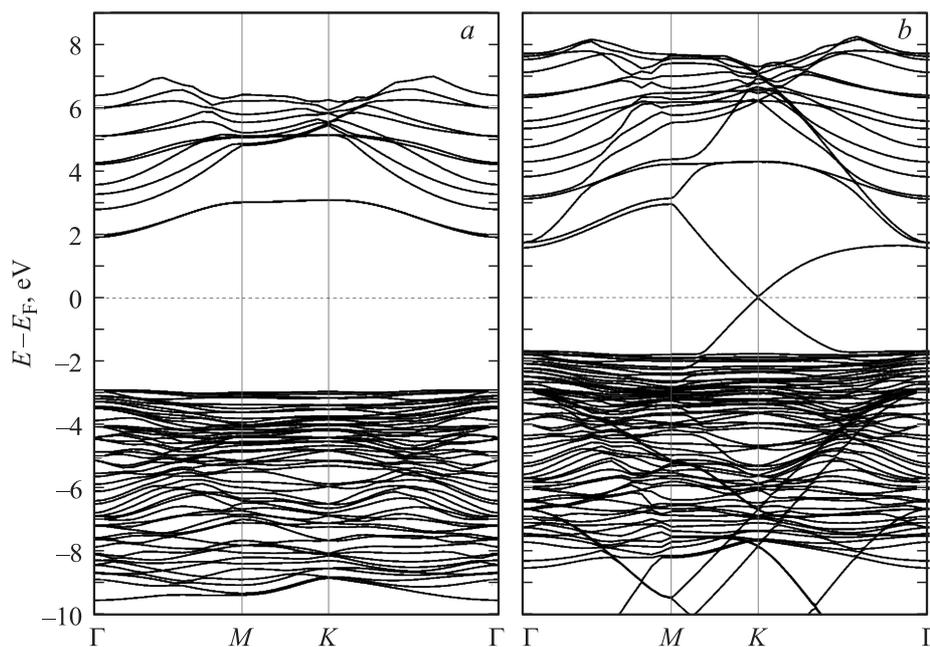


Рис. 4. Зонная структура чистой поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$ (a) и интерфейса $\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$ (b).

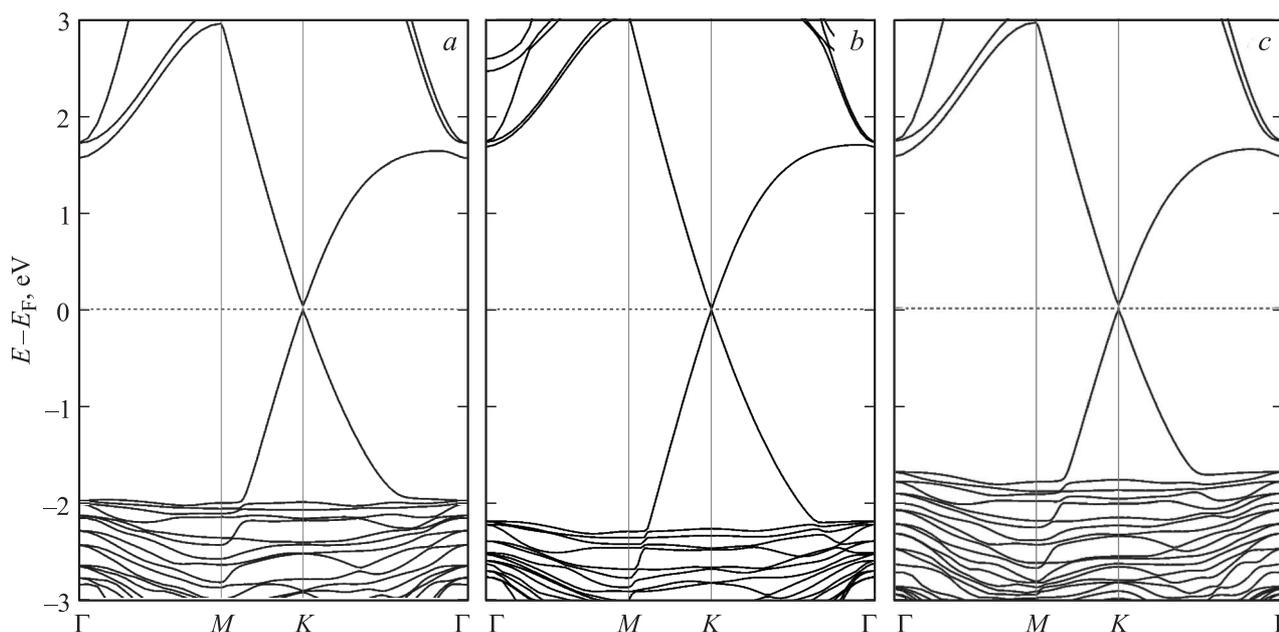


Рис. 5. Дисперсионная зависимость вблизи дираковской точки для интерфейса $\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$ в приближениях LDA-PZ (a), GGA-PBE (b) и GGA-PBEsol (c).

заряда с соседних атомов углерода величиной порядка $0.05 e/\text{atom}$.

Выполненные в работе оценки энергии адсорбции атомов углерода графена на сапфире $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ для всех конфигураций графена относительно подложки дали величины в интервале $E_{\text{ads}} = 27\text{--}57 \text{ meV}/\text{atom}$. Наибольшая энергия адсорбции соответствует расчету с использованием обменнокорреляционного функционала в форме LDA-PZ для модели A (57 meV), в то же время

функционал PBE дает для этой модели оценку 28 meV (табл. 2). Следует отметить что, согласно данным авторов PBEsol [29], данный функционал должен лучше описывать поверхностную энергию, чем любой другой GGA-функционал.

Расчитанные значения энергии адсорбции для системы $\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ приведены в табл. 4 в сопоставлении с аналогичными оценками и экспериментальными данными [18,48–50]. Сравнивая полученное значе-

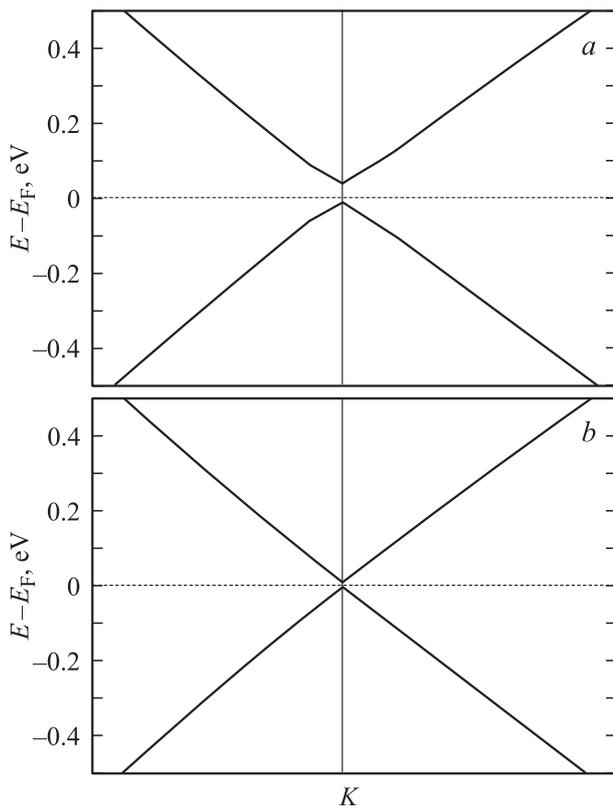


Рис. 6. Характер кривых дисперсии вблизи уровня Ферми для интерфейса $\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$ в приближениях LDA-PZ и GGA-PBEsol (*a*) и GGA-PBE (*b*).

ние энергии связи $27\text{--}57\text{ meV/atom C}$ для интерфейса $\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с экспериментальными данными, например, для системы $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (43 meV/atom [50]), можно отметить, что атомы углерода в графене слабее связаны с сапфиром (Al_2O_3), чем переходные 3d-металлы-адсорбаты.

Учитывая величину энергии адсорбции и отсутствие переноса заряда с атомов углерода на подложку, можно

Таблица 4. Энергия адсорбции и длина связи в двумерных системах

Двумерная система	E_{ads} , eV/atom	$d_{\text{C-Me}}$, Å	Лит. ссылка
$\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (модель A)	0.040	2.92	Наст. раб.
$\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (модель B)	0.035	3.13	Наст. раб.
$\text{SLG}/h\text{-BN}(0001)$ (LDA)	—	3.24	[18]
		3.33*	[18]
$\text{SLG}/\text{Ni}(111)$ (PBE)	—	2.12	[48]
		2.1*	[48]
Xe/SLG	0.14	3.56	[49]
$\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.43^* \pm 0.01$	—	[50]
Cs/Dry film	$0.40^* \pm 0.03$	—	[50]
Cs/Pyrex	$0.53^* \pm 0.03$	—	[50]

*Эксперимент.

сделать предположение о механизме физической адсорбции графена на поверхности (0001) сапфира, ограниченной атомами алюминия. Типичные оценки энергии связи при физическом адсорбции составляют $20\text{--}80\text{ meV}$ [51], что согласуется с нашими оценками. Исходя из анализа зонной структуры интерфейса можно также сделать вывод, что электронная структура адсорбированного графена не испытывает серьезных изменений, что характерно для физическом адсорбции. Однако связь с подложкой все-таки существует и должна осуществляться за счет взаимодействия между мгновенными, взаимно наведенными дипольными моментами атомов углерода и ближайших к ним атомов поверхности. Этот процесс осуществляется путем взаимодействия валентных электронов и ядер с их изображениями и сопровождается флуктуациями заряда на поверхности подложки, которые были выявлены в нашем расчете. В случае физической адсорбции молекулы связываются с атомами подложки посредством слабых связей типа связей Ван-дер-Ваальса, которые обычно плохо описываются с помощью теории функционала плотности. Тем не менее полученные нами оценки энергии связи и межплоскостных расстояний неплохо согласуются с экспериментальными данными [8,16,50].

4. Заключение

Таким образом, с помощью метода псевдопотенциала и метода PAW из первых принципов в рамках теории функционала плотности были исследованы равновесная атомная и зонная структуры интерфейса $\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$. Было рассмотрено несколько возможных вариантов укладки монослоя графена на (0001)-поверхности сапфира и проведены расчеты с использованием различных обменно-корреляционных функционалов. Установлено, что наиболее энергетически выгодной является укладка, при которой атомы углерода в графене располагаются непосредственно над поверхностным алюминием. Несмотря на известную проблему в описании сил Ван-дер-Ваальса с помощью DFT, было получено удовлетворительное согласие результатов с экспериментальными оценками расстояния между поверхностью Al_2O_3 и графеном в интерфейсе $\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ [8,16].

Для интерфейса $\text{SLG}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$ характерно слабое взаимодействие между подложкой и графеном. Анализ зонной структуры и межатомного расстояния в интерфейсе, а также величины энергии адсорбции для всех моделей позволяет сделать заключение о характере взаимодействия графена с поверхностью (0001) сапфира. Установлено, что графен взаимодействует с подложкой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$, ограниченной алюминием, по механизму физической адсорбции. Энергия связи в интерфейсе составляет не более 40 meV/atom C при равновесном расстоянии между поверхностью сапфира и атомами углерода $d \approx 2.9\text{ Å}$.

Исследование эффективных зарядов на атомах в интерфейсе выявило небольшое перераспределение поверхностного заряда на подложке и графене, что проявляется в понижении энергии связи занятых приповерхностных состояний Al_2O_3 относительно уровня Ферми. Анализ дисперсионной зависимости вблизи уровня Ферми показал, что в рамках всех трех приближений подложка индуцирует появление энергетической щели между связывающей и антисвязывающей π -зонами графена. Дисперсия вблизи уровня Ферми в рамках различных приближений, как и ширина щели, зависела от расстояния между графеном и поверхностью и менялась от линейной до параболической. Появление энергетической щели открывает возможности для использования такого интерфейса в качестве элемента графенового полевого транзистора.

На основе расчетов можно сделать вывод о том, что при описании интерфейса $SLG/Al_2O_3(0001)_{Al}$ с использованием приближений LDA-PZ и GGA-PBEsol для обменно-корреляционного функционала полученные результаты (межплоскостные расстояния, энергия адсорбции и зонная структура) находятся в хорошем согласии. В то же время в рамках наиболее популярного приближения GGA-PBE подобные системы со слабым взаимодействием, на наш взгляд, описываются хуже.

Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] Е.В. Рутыков, А.В. Кузьмичев, Н.Р. Галь. *ФТТ* **53**, 1026 (2011).
- [3] А.А. Лебедев, И.С. Котоусова, А.В. Лаврентьев, С.П. Лебедев, П.А. Дементьев, В.Н. Петров, А.Н. Смирнов, А.Н. Титков. *ФТТ* **52**, 799 (2010).
- [4] С.В. Еремеев, С.С. Циркин, Е.В. Чулков. *ФТТ* **52**, 1644 (2010).
- [5] I. Calizo, S. Ghosh, W. Bao, F. Miao, C.N. Lau, A.A. Balandin. *Solid State Commun.* **149**, 1132(2009).
- [6] S. Ghosh, W. Bao, D.L. Nika, S. Subrina, E.P. Pokatilov, C.N. Lau, A.A. Balandin. *Nature Mater.* **9**, 555 (2010).
- [7] Y. Wang, Z. Ni, T. Yu, Z.X. Shen, H. Wang, Y. Wu, W. Chen, A. Wee. *J. Phys. Chem. C* **112**, 10637 (2008).
- [8] S. Akçöltekin, M.E.I. Kharrazi, B. Köhler, A. Lorke, M. Schleberger. *Nanotechnology*, **20**, 155601 (2009).
- [9] J. Yan, Y.B. Zhang, P. Kim, A. Pinczuk. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 166802 (2007).
- [10] J. Feng, W. Zhang, W. Jiang. *Phys. Rev. B* **72**, 115423-1 (2005).
- [11] S.V. Eremeev, S. Schmauder, S. Hocker, S.E. Kulkova. *Physica B*: **404**, 2065 (2009).
- [12] H. Liu, Q.-Q. Sun, L. Chen, Y. Xu, S.-J. Ding, W. Zhang, S.-L. Zhang. *Chin. Phys. Lett.* **27**, 077201 (2010).
- [13] F. Hiebel, P. Mallet, F. Varchon, L. Magaud, J.-Y. Veillen. *Phys. Rev. B* **78**, 153412 (2008).
- [14] A. Ramasubramaniam, N.V. Medhekar, V.B. Shenoy. *Nanotechnology* **20**, 275705-1 (2009).
- [15] F. Varchon, R. Feng, J. Haas, X. Li, B.N. Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, C. Berger, E.H. Conrad, L. Magaud. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 26805-1 (2007).
- [16] T. Tsukamoto, T. Ogino. *Jpn. Appl. Phys. Express* **2**, 075502 (2009).
- [17] Е.В. Рутыков, Н.Р. Галь. В сб.: Тр. симп. „Физика низкоразмерных систем и поверхностей“. Сев.-Кавк. науч. центр, Ростов н/Д (2008). С. 85.
- [18] G. Giovanetti, P.A. Khomyakov, G. Brocks, P.J. Kelly, J. Brink. *Phys. Rev. B* **76**, 073103 (2007)
- [19] L. Liao, J. Bai, Y. Qu, Y. Huang, X. Duan. *Nanotechnology* **21**, 015705, (2010).
- [20] S. Kim, J. Nah, I. Jo, D. Shahrjerdi, L. Colombo, Z. Yao, E. Tutuc, S.K. Banerjee, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 062107 (2009).
- [21] K.G. Saw. *J. Mater. Sci.* **39**, 2911 (2004),
- [22] D.E. Ellis, J. Guo, D.J. Lam. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 398 (1994).
- [23] S. Blonski, S.H. Garofalini. *Surf. Sci.* **295**, 263 (1993).
- [24] J. Carrasco, J.R.B. Gomes, F. Illas. *Phys. Rev. B* **69**, 064116 (2004).
- [25] L. Bengtsson. *Phys. Rev. B* **59**, 12301 (1999).
- [26] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [27] P.E. Bloechl. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18 (1996).
- [29] J. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [30] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [31] K.T. Lam, G. Liang. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 223106 (2008).
- [32] P. Shemella, Y. Zhang, M. Mailman, P.M. Ajayan, S.K. Nayak. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 032101 (2009).
- [33] P. Trucano, R. Chen. *Nature*, **258**, 136 (1975).
- [34] N. Troullier, J.L. Martins. *Phys. Rev. B* **43**, (1991).
- [35] Z. Lodziana, J.K. Norskov. *J. Chem. Phys.* **115**, 11261 (2001).
- [36] L.W. Finger, R.M. Hazen. *J. Appl. Phys.* **49**, 5823 (1978).
- [37] V. Tselerson, M. Antipin, R. Gerr, R. Ozerov, Y. Struchkov. *Phys. Status Solidi A* **87**, 425 (1985).
- [38] K.S. Shamala, L.C.S. Murthy, K. Narasimha Rao. *Mater. Sci. Eng. B* **106**, 269 (2004).
- [39] H. Nohira, W. Tsai, W. Besling, E. Young, J. Petry, T. Conrad, W. Vandervorst, S. De. Gendt, M. Heyns, J. Maes, M. Tuominen. *J. Non-Cryst. Solids* **303**, 83 (2002).
- [40] H.J. Kim, S.Y. No, D. Eom, C.S. Hwang. *J. Korean Phys. Soc.* **49**, 1271 (2006).
- [41] R.H. French. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 477 (1990).
- [42] T.J. Godin, J.P. La Femina. *Phys. Rev. B* **49**, 7691 (1994).
- [43] B. Meyer, D. Marx. *Phys. Rev. B* **67**, 035403 (2008).
- [44] J. Soltys, J. Piechota, M. Lopuszynski, S. Krukowski. *New J. Phys.* **12**, 043024 (2010).
- [45] M.W. Finnis. *J. Cond. Matter* **8**, 5811 (1996).
- [46] H. Min, B. Sahu, S.K. Banerjee, A.H. MacDonald. *Phys. Rev. B* **75**, 155115 (2007).
- [47] P. Löwdin. *Adv. Quant. Chem.* **5**, 185 (1970).

- [48] G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli, V. Serin. *Phys. Rev. B* **71**, 075 402 (2005).
- [49] L. Sheng, Y. Ono, T. Taketsugu. *J. Phys. Chem. C* **114**, 3544 (2010).
- [50] M. Stephens, R. Rhodes, C. Wieman. *J. Appl. Phys.* **76**, 3479 (1994).
- [51] В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев. *Основы физики поверхности твердого тела*. Изд-во МГУ, М. (1999). 248 с.