

01

Переход заряда в системе эпитаксиальный графен—металлический субстрат

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: sergei_davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 февраля 2011 г.

Предлагается простая модель, позволяющая получить аналитические выражения для плотности состояний эпитаксиального слоя графена на металлическом субстрате и чисел заполнения атомов углерода. Даны оценки величины перехода заряда для ряда металлических подложек.

Уникальные электронные свойства однослойного графена, в первую очередь высокая подвижность носителей при комнатной температуре и электронно-дырочная симметрия, делают этот материал весьма перспективным для нанoeлектроники [1]. Однако для того чтобы создать на основе графена какой-либо прибор (равно как и для экспериментального определения свойств самого графена), необходимо иметь металлические контакты. Более того, каталитический рост графена на поверхности переходных металлов из содержащих углерод газов стал стандартным путем получения высококачественных образцов графена. Неудивительно поэтому, что изучению свойств эпитаксиального графена, находящегося в контакте с металлом (в частности, на металлической подложке), уделяется все возрастающее внимание (см., например, работы [2–9] и ссылки, приведенные там). В большинстве теоретических работ на эту тему применяется метод функционала плотности. Мы же здесь воспользуемся простой моделью, описывая металлическую подложку в рамках модели Андерсона [10].

Начнем с рассмотрения листа графена, находящегося на поверхности металла. Такую систему можно рассматривать как монослой атомов углерода, выстроенных в структуре графена. Воспользовавшись подходом, первоначально предложенным в [11] и использованном в [12] для решения задачи о монослое графена на поверхности карбида

кремния, получим функцию Грина для эпитаксиального слоя графена на металле в виде

$$G_{\pm}^{-1} = \Omega_c + i\Gamma_c \mp tf(k_x, k_y),$$

$$f(k_x, k_y) = 3 + 2 \cos(k_x a \sqrt{3}) + 4 \cos(k_x a \sqrt{3}/2) \cos(3k_y a/2). \quad (1)$$

Здесь $\Omega_c = \omega - \varepsilon_c$, где ω — энергетическая переменная, ε_c и Γ_c есть положение центра квазиуровня изолированного адатома углерода и его полуширина; t — матричный элемент перехода между соседними узлами решетки адатомов; k_x, k_y — квазиволновые векторы для движения электрона в плоскости графена; $a = 1.42 \text{ \AA}$ — расстояние между ближайшими соседями в графене. Отметим, что функция f описывает закон дисперсии для графена $\varepsilon_{\pm}(k_x, k_y) = \varepsilon_c \pm tf(k_x, k_y)$, где знак плюс относится к верхней зоне π^* , а минус — к нижней зоне π . В случае свободного листа графена уровень ε_c переходит в соответствующую точку Дирака энергию ε_D , а Γ_c обращается в нуль.

Для того чтобы получить аналитическое выражение для плотности состояний эпитаксиального графена, мы прибегнем к упрощению (см., например, [1]), представив закон дисперсии в виде

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

Здесь $\mathbf{q} = \mathbf{K} - \mathbf{k}$, где \mathbf{K} — волновой вектор точки Дирака. Выражение (2) справедливо только для малых значений $|\mathbf{q}|$. Мы, однако, воспользуемся им для интегрирования плотности состояний, соответствующей функции Грина (1), по зоне Брюллюэна, введя вектор обрезания q_B . Используя безразмерные величины $\alpha = \Omega_c/\Gamma_c$, $\mu = \xi/\Gamma_c$ ($\xi = 3taq_B/2$) и $\rho_{\pm}^* = \pi\xi\rho_{\pm}$, получим приведенную плотность состояний ρ_{\pm}^* в виде

$$\rho_{\pm}^*(\alpha) = \frac{1}{\mu} \ln \frac{(\alpha \mp \mu)^2 + 1}{\alpha^2 + 1} + \frac{2\alpha}{\mu} [\arctg \alpha - \arctg(\alpha \mp \mu)], \quad (3)$$

причем $\rho_{+}^*(\alpha) = \rho_{-}^*(-\alpha)$. Графики зависимости $\rho_{\pm}^*(\alpha)$ приведены в [12].

Рассмотрим теперь вопрос о переходе заряда между металлической подложкой и адсорбированным графеном. Для адсорбированного графена случай $\varepsilon_F - \varepsilon_c > 0$ (< 0) отвечает переходу электронов с металла на графен (с графена на металл). Интегрируя плотность состояний (3) от 0

до ε_F/Γ_c , получим добавку (убыль) числа электронов, приходящуюся на один атом графена:

$$n_{\pm} = \pm \frac{1}{\pi} [\arctg \alpha_{\max} - \arctg(\alpha_{\max} \mp (\varepsilon_F/\Gamma_c))]. \quad (4)$$

Здесь знаки \pm перед правой частью выражения (4) отвечают соответственно $\varepsilon_F > 0$ и $\varepsilon_F < 0$ (мы положили $\varepsilon_c = 0$). Пусть для простоты $|\varepsilon_F|/\Gamma_c \ll \alpha_{\max}$. Тогда

$$n_{\pm} \approx \rho_{\pm}(0)\varepsilon_F, \quad (5)$$

где

$$\rho_{\pm}(0) = \frac{1}{\pi\Gamma_c} \frac{1}{1 + \alpha_{\max}^2}. \quad (6)$$

Таким образом, величина (модуль) перехода заряда $q = -en_{\pm}$ (в расчете на один атом углерода) пропорциональна ε_F , а коэффициентом пропорциональности является локальная плотность состояний графена на уровне Ферми металла. Отметим, что из выражений (5) и (6) следует, что $n_{\pm} < |\varepsilon_F|/\pi\Gamma_c$. Положение уровня Ферми ε_F может быть определено из условия сохранения числа электронов, которое в нашем случае можно представить в виде

$$N_M + 1 = \int_{W_M}^{\varepsilon_F} \tilde{\rho}_M(\omega) d\omega + n_G. \quad (7)$$

Здесь N_M — число электронов, приходящееся на один атом в свободном металле, $\tilde{\rho}_M$ — плотность состояний для металла, покрытого монослоем графена, W_M — энергия нижнего края зоны проводимости металла, n_G — число электронов, приходящееся на один атом углерода. Легко сообразить, что в случае $\varepsilon_F - \varepsilon_c < 0$ имеем $n_G = 1 - n_-$, а при $\varepsilon_F - \varepsilon_c > 0$ получим $n_G = 1 + n_+$.

По экспериментальным данным [9] при адсорбции графена на Ru(0001) заряд переходит с субстрата на графен и его величина (в расчете на один атом графена) равна $n_+ = 0.06$, тогда как в случае поликристаллических Ni и Cu имеем $n_+ = 0.03$. К еще меньшим значениям ($|n_{\pm}| < 0.01$) приводит расчет [5] для перехода заряда с Al, Cu, Ag, Ni и Co на графен и для обратного перехода в случае Au, Pt и Pd.

Как следует из соотношения (5), столь малый переход заряда может наблюдаться в случаях $\alpha_{\max} \gg 1$ (что имеет место при больших значениях параметра $\mu = \xi/\Gamma_c$) или $\varepsilon_F/\Gamma_c \ll 1$. Таким образом, с ростом Γ_c (т.е. с увеличением взаимодействия между металлической подложкой и графеном) значения параметров μ и, следовательно, α_{\max} уменьшаются, а множитель $(1 + \alpha_{\max}^2)^{-1}$ растет. С другой стороны, уменьшается и отношение ε_F/Γ_c . Таким образом, два множителя, определяющие величину n_+ , изменяются противоположным образом: если один растет с увеличением Γ_c , то другой убывает. Именно так, по-видимому, и реализуются очень малые значения величины перехода заряда.

Работа выполнена в рамках программы президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и ФАНИ (Контракт № 02.740.11.0108 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 гг.) Минобрнауки РФ № 2.1.1/2503 и поддерживается грантом РФФИ (проект № 07-0200626а).

Список литературы

- [1] *Castro Nero A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Gaim A.K.* // Rev. Mod. Phys. 2008. V. 81. N 1. P. 109–162.
- [2] *Giovannetti G., Khomyakov P.A., Brocks G., Karpan V.M., Van den Brink J., Kelly P.J.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 026803.
- [3] *Khomyakov P.A., Giovannetti G., Rusu P.C., Van den Brink J., Kelly P.J.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 195425.
- [4] *Khomyakov P.A., Starikov A.A., Brocks G., Kelly P.J.* // arXiv: 0911.2027.
- [5] *Vanin M., Martensen J.J., Kelkkanen A.K., Garcia-Lastra J.M., Thygesen K.S., Jacobsen K.W.* // arXiv: 0912.3078.
- [6] *Brako R., Sokcevic D., Lazic P., Atodiresei N.* // arXiv: 1006.1280.
- [7] *Li Z.Y., Qiao S., Yang Z.Q., Wu R.Q.* // arXiv: 1008.0696.
- [8] *Wang B., Caffio M., Bromley C., Früchtl H., Schaub R.* // ACS Nano. 2010. V. 4. N 10. P. 5773–5782.
- [9] *Kong L., Bjekevig C., Gaddam S., Zhou M., Lee Y.H., Han G.H., Jeong H.K., Wu N., Zhang Z., Xian J., Dowben P.A., Kelber A.* // J. Phys. Chem. C (in press).
- [10] *Anderson P.W.* // Phys. Rev. 1961. V. 124. N 1. P. 41–53.
- [11] *Давыдов С.Ю.* // ФТТ. 1978. Т. 20. № 6. С. 1752–1757.
- [12] *Давыдов С.Ю.* // ФТП. 2011. Т. 45. В. 6. С. 629–633.