

## К построению модели термодеструкции карбида кремния с целью получения графитовых слоев

© С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, Н.Ю. Смирнова

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

E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 28 мая 2008 г.)

Обсуждается предложенная ранее (на основании структурных исследований) трехстадийная схема процесса термодеструкции карбида кремния, приводящего к графитизации поверхности. Теоретический анализ, однако, показывает, что этот процесс является двухстадийным: термодесорбция атомов кремния из двух внешних бислоев Si–C с последующей конденсацией атомов углерода на Si-границе (0001) карбида кремния, приводящей к образованию двумерной структуры графита (графена).

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 07-02-00636а).

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“, целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010)“ Минобрнауки РФ № 2.1.1/2503 и поддержана грантом РФФИ (проекты № 07-020063а).

PACS: 61.50.Ah, 61.50.Lt

1. Среди различных способов получения графенов термодеструкционный метод является достаточно популярным [1–5]. Сущность его состоит в селективной термодесорбции одного из компонентов соединения с последующей перестройкой приповерхностной структуры. Что касается графенов, то здесь дело обстоит следующим образом [1,2]: 1) при высоких температурах вследствие термодесорбции атомы кремния удаляются из двух внешних бислоев Si–C; 2) два оставшихся слоя углерода схлопываются (коллапсируют) в один слой углеродных гексагонов (шестиугольников) с элементарной ячейкой, параллельной поверхности SiC, с длиной C–C-связи, равной 1.85; 3) слой гексагонов („бензольных колец“) сжимается в графитовый слой с длиной C–C-связи 1.42. Таким образом, модель термодеструкции (ТД) является трехстадийной. Рассмотрим, как можно теоретически описать ТД карбида кремния.

Первая (термодесорбционная) стадия с теоретической точки зрения представляет собой стандартную термодинамическую задачу, методы решения которой достаточно хорошо развиты (см., например, [6]).

В состоянии, когда весь кремний из двух внешних бислоев Si–C карбида кремния удален, расстояние между атомами углерода в слое (вторыми соседями в карбиде) равно  $2d \cos(\pi/6) = 3.27 \text{ \AA}$ , где  $d = 1.89 \text{ \AA}$  — расстояние между ближайшими соседями в кубическом политипе 3C-SiC.<sup>1</sup> Расстояние между слоями оставшихся атомов углерода равно  $d(1 - \cos \vartheta) = \frac{4}{3}d = 2.52 \text{ \AA}$  ( $\vartheta = 109^\circ 28'$  — угол тетраэдра), а атомы углеро-

да соседних слоев разделены промежутком, равным  $d\sqrt{2(1 - \cos \vartheta)} = 3.09 \text{ \AA}$ . Следовательно, атомы углерода, принадлежащие соседним слоям, отстоят друг от друга на расстояние, даже немного меньшее, чем атомы, находящиеся в одном и том же слое. Таким образом, не имеет смысла говорить о двух слоях и их последующем схлопывании (вторая стадия). На наш взгляд, имеет место процесс, аналогичный конденсации [8].

2. Рассмотрим следующую схему процесса конденсации. Будем для простоты рассматривать атомы углерода, оставшиеся от второго бислоя, как неподвижные, фиксируемые подложкой карбида кремния с внешней Si-гранью (0001). Атомы углерода, оставшиеся от первого бислоя, будем считать подвижными. Предположим далее, что на расстоянии  $r \sim 3 \text{ \AA}$  взаимодействие двух атомов углерода описывается молекулярным потенциалом Леннарда–Джонса (см., например, [9], т. 2)

$$V_{LD}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где энергия связи  $\epsilon = -V_{LD}(r_{LD}^0)$  и равновесная длина связи  $r_{LD}^0 = (2)^{1/6}\sigma$ . Для кристаллов неона,<sup>2</sup> например,  $\sigma = 2.74$  [9], откуда  $r_{LD}^0 = 3.08 \text{ \AA}$ , что совпадает с оценками межатомных расстояний, сделанных ранее.

Сближение двух атомов под действием ван-дер-ваальсова притяжения приводит к возможности образования ковалентной связи, которую можно модельным образом описать с помощью потенциала Морса [10]

$$V_M(x) = D (e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x}), \quad (2)$$

где  $D = -V_M(0)$ ,  $x = (r - r_M^0)/r_M^0$ ,  $\alpha$  — безразмерный параметр затухания потенциала притяжения (для моле-

<sup>2</sup> Этот пример выбран на том основании, что атомы С и Ne принадлежат одному ряду периодической системы.

<sup>1</sup> Отметим, что в приведенных оценках (здесь и далее) не учитывается, что в некубических структурах длина связи, расположенной вдоль оси  $c$ , несколько превышает значение  $d = 1.89$ , тогда как остальные три связи несколько короче  $d$  (так, например, для чисто гексагонального политипа 2H-SiC эти различия составляют соответственно +0.60 и –0.51% [7]).

кул  $H_2$ ,  $HCl$ ,  $J_2$  значения  $\alpha$  равны соответственно 1.4, 2.4, 5.0 [10]. Для связи C–C имеем  $r_M^0 \approx 1.5 \text{ \AA}$  и  $D \approx 3.5 \text{ eV}$  [11].

Достаточным условием перехода от молекулярного взаимодействия Леннарда–Джонса к ковалентному взаимодействию Морса при  $r \leq r^*$  является выполнение неравенства  $|V_M(x)| \geq \varepsilon$ . Значение  $r^*$  может быть найдено из уравнения

$$z^2 - 2z + \Omega = 0, \quad (3)$$

где  $z \equiv \exp(-\alpha x)$  и  $\Omega \equiv \varepsilon/D$ . Полагая  $\Omega \sim 0.01$ , получим  $z^* \approx 5.30$ , что дает  $x^* \approx 2.12$ . Полагая  $\alpha = 2.5$ , получим  $r^* \approx 4.7 \text{ \AA}$ . Таким образом, в рассматриваемом нами пространстве, где характерное расстояние между атомами углерода порядка 3, ковалентное взаимодействие превалирует. Подчеркнем, однако, что здесь рассматривалось взаимодействие только двух атомов.

3. На основании результатов предыдущего раздела можно сделать вывод о том, что вторую и третью стадии процесса ТД можно объединить. Для проведения расчетов достаточно выбрать метод связывающих орбиталей Харрисона [9,12,13]. Соответствующая схема расчета взаимодействия атомов в бинарных полупроводниковых соединениях предложена в [14,15] и применена к карбиду кремния в [16]. В дальнейшем будем придерживаться именно этой схемы.

Начнем с описания тетраэдрической структуры SiC (кубический политип 3C). Энергия связи на пару атомов есть

$$E_{\text{pair}} = E_{\text{BF}} + E_{\text{rep}} + E_{\text{met}}. \quad (4)$$

Здесь

$$E_{\text{BF}} = -8 (V_2^2 + V_3^2)^{1/2} \quad (5)$$

представляет собой энергию образования связи. Матричные элементы ковалентной  $V_2$  и полярной  $V_3$  энергий задаются выражениями

$$V_2 = \eta_2 \frac{\hbar^2}{md^2}, \quad V_3 = (\varepsilon_h^+ - \varepsilon_h^-)/2, \quad (6)$$

где  $\varepsilon_h^\pm = (\varepsilon_s^\pm + 3\varepsilon_p^\pm)/4$  — энергия гибризованных  $|sp^3\rangle$ -орбиталей для атомов кремния и углерода соответственно;  $\hbar$  — приведенная постоянная Планка,  $m$  — масса свободного электрона,  $d$  — расстояние между ближайшими соседями в объеме SiC, знак „+“ будем приписывать кремнию, знак „–“ — углероду. Одной из основных характеристик связи является степень ее полярности, определяемая как

$$\alpha_p = |V_3| / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}. \quad (7)$$

Соответственно степень ковалентности связи  $\alpha_c = V_2 / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$ , так что  $\alpha_c^2 + \alpha_p^2 = 1$ .

Энергия отталкивания  $E_{\text{rep}}$ , приходящаяся на пару атомов, имеет вид

$$E_{\text{rep}} = 8(SV_2 + \Delta E_{\text{rep}}),$$

$$S = [S_0(n^+) \cdot S_0(n^-)]^{1/2} (a_0/d),$$

$$\Delta E_{\text{rep}} = (\hbar^2/2ma_0^2) [C(n^+)C(n^-)]^{1/2} (a_0/d)^{12}. \quad (8)$$

Здесь  $S_0(n^\pm)$ ,  $C(n^\pm)$  — безразмерные коэффициенты, зависящие от периода  $n$  в периодической системе (для кремния  $n^+ = 3$ , для углерода  $n^- = 2$ ),  $a_0$  — боровский радиус.

Третье слагаемое в выражении (3) представляет собой энергию металлизации

$$E_{\text{met}} = -3\alpha_c^3 [(V_1^+)^2 + (V_1^-)^2] / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}, \quad (9)$$

где

$$V_1^\pm = (\varepsilon_s^\pm - \varepsilon_p^\pm)/4. \quad (10)$$

Эти же формулы могут быть переписаны для алмаза: при этом  $\varepsilon_h^+ = \varepsilon_h^-$  (так же как и все другие величины, помеченные знаками „ $\pm$ “),  $V_3 = 0$ ,  $\alpha_c = 1$ ,  $\alpha_p = 0$ . Во всех приведенных выше формулах считалось, что число ближайших соседей равно 4 и предполагается, что имеет место  $sp^3$ -гибридизация. При этом  $\eta_2 = -3.22$  [12].

Переходя к описанию двумерного слоя углеродных атомов (двумерная углеродная структура — ДУС), нужно учесть три обстоятельства. Во-первых, число ближайших соседей в этом случае равно 3, а не 4. Для расчета энергии  $E_{\text{pair}}$  нужно выражение (3) умножить на 3/4 [17]. Во-вторых, так как в данном случае имеет место  $sp^2$ -гибридизация,  $\eta_2 = -3.26$  [12]. И наконец, в случае ДУС мы вынуждены пренебречь малой поправкой  $\Delta E_{\text{rep}}$ , так как у нас нет возможности определить значения параметров  $C(n^\pm)$ .<sup>3</sup> Таким образом, имеем (в расчете на один атом)

$$E_{\text{atom}}^{2D} = -3|V_2| + 3S|V_2| - \frac{9}{4} \frac{V_1^2}{|V_2|}, \quad (11)$$

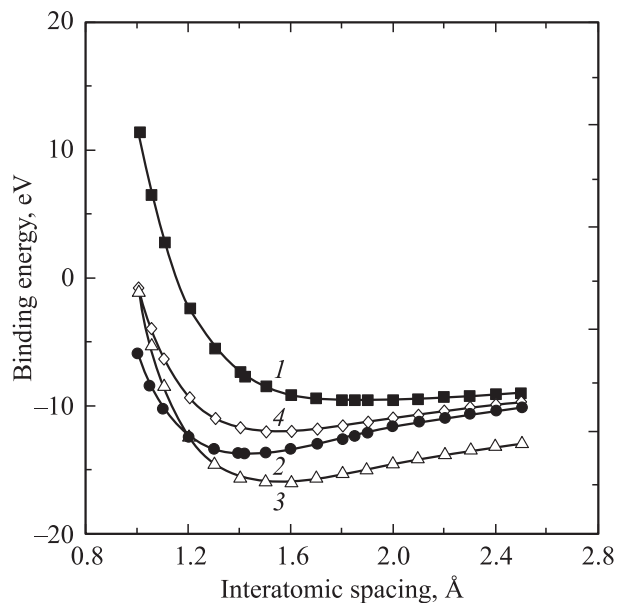
где  $V_2 = -3.26\hbar^2/md^2$ ,  $S = S_0(a_0/d)$ . Значение множителя  $S_0$  определяется условием минимума энергии (11) при равновесном значении длины связи  $\bar{d}$ , так что

$$S_0 = \frac{2}{3} \left( \frac{\bar{d}}{a_0} \right) \left[ 1 - \frac{3}{4} \frac{V_1^2}{V_2^2} \right], \quad (12)$$

где  $\bar{V}_2 = V_2(\bar{d})$ .

Для графена  $\bar{d}_1 = 1.42 \text{ \AA}$  и ковалентная энергия  $\bar{V}_2^{(1)} = 12.32 \text{ eV}$ ; для слоя гексагонов с  $\bar{d}_2 = 1.85 \text{ \AA}$  имеем  $\bar{V}_2^{(2)} = 7.26 \text{ eV}$ . Так как  $V_1 = -2.08 \text{ eV}$  (значения атомных термов брались из работы [13]), имеем  $S_0^{(1)} = 1.75$  и  $S_0^{(2)} = 2.19$  или  $S^{(1)} = 0.65$  и  $S^{(2)} = 0.63$ . Для энергии связи на атом получаем  $(E_{\text{atom}}^{2D})^{(1)} = -13.42 \text{ eV}$  и

<sup>3</sup> Эти коэффициенты для объемных кристаллов определяются из подгонки теоретических значений моделей объемного сжатия к данным эксперимента.



Зависимость энергии связи от межатомного расстояния. 1 — гексагональный слой, 2 — графеновый слой, 3 — алмаз ( $n = 4$ ), 4 — алмазный слой ( $n = 3$ ).

$(E_{\text{atom}}^{2D})^{(2)} = -8.87 \text{ eV}$ . Заметим, что для алмаза с длиной связи  $\bar{d}_d = 1.54 \text{ \AA}$  получим  $\bar{V}_2^{(d)} = -10.47 \text{ eV}$ ,  $S_0^{(d)} = 1.88$ ,  $S^{(d)} = 0.65$ . Для энергии связи в расчете на один атом  $E_{\text{atom}}^d$ , которую можно рассчитать, умножив выражение (11) на  $4/3$ , получим значение  $E_{\text{atom}}^d = -15.92 \text{ eV}$ .

Результаты расчетов энергии связи в функции от межатомного расстояния  $d$  представлены на рисунке. Из рисунка следует, что во всем рассмотренном диапазоне изменения  $d$  углеродному монослою выгоднее пребывать в состоянии графена, а не гексагональных колец. Это легко объяснимо, так как  $\bar{d}_1 < \bar{d}_2$ . На рисунке также приведены зависимости энергий связи для объемного алмаза ( $n = 4$ ) и гипотетического алмазного слоя ( $n = 3$ ), в котором по-прежнему  $\bar{d}_d = 1.54 \text{ \AA}$  и имеет место  $sp^3$ -гибридизация. Видно, что графеновое состояние энергетически более выгодно, нежели состояние алмазного слоя. Это неудивительно, так как для графена  $\bar{d}_1 = 1.42 \text{ \AA}$ , тогда как для алмазного слоя  $\bar{d}_d = 1.54 \text{ \AA}$ . Выгоднее всего, конечно, образование объемной алмазной структуры, что неудивительно, так как при этом имеется дополнительная связь, а энергетические различия, вносимые переходом от  $sp^2$ - к  $sp^3$ -гибридизации, не столь значительны.

Полученные результаты демонстрируют двухстадийную природу ТД. Заметим, однако, что в приведенных оценках подложка служила лишь для закрепления атомов углерода второго бислоя. Более строгим подходом является, по-видимому, рассмотрение процесса адсорбции атомов углерода, принадлежащих первому (внешнему) бислою, на Si-границе (0001) карбида кремния, уже заполненной наполовину атомами углерода второго бислоя.

## Список литературы

- [1] D.V. Badami. Carbon **3**,53 (1965).
- [2] A.J. Van Bommel, J.E. Crombeen, A. Van Tooren. Surf. Sci. **48**, 463 (1975).
- [3] A. Charrier, A. Coati, T. Argunova, F. Thibaudau, Y. Garreau, R. Pinchaux, I. Forbeaux, J.-M. Debever, M. Sauvage-Simkin, J.-M. Themn. J. Appl. Phys. **92**, 2479 (2002).
- [4] C. Berger, Z. Song, T. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dui, A.N. Narchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer. J. Phys. Chem. B **108**, 19912 (2004).
- [5] 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. Cond-mat/0512226/2006.
- [6] В.П. Жданов. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Наука, Новосибирск (1988). 320 с.
- [7] C. Cheng, V. Heine, R.J. Needs. J. Phys.: Cond. Matter **2**, 5115 (1990).
- [8] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). Ч. 1. 584 с.
- [9] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). Т. 1, 2. 381 с.
- [10] З. Флюгге. Задачи по квантовой механике. Мир, М. (1974). Т. 1. 342 с.
- [11] Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Химия, Л. (1974). 200 с.
- [12] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **27**, 3592 (1983).
- [13] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **31**, 2121 (1985).
- [14] W.A. Harrison, E.A. Kraut. Phys. Rev. B **37**, 8344 (1988).
- [15] F. Bechstedt, W.A. Harrison. Phys. Rev. B **39**, 5041 (1989).
- [16] С.Ю. Давыдов. ФТТ **46**, 235 (2004).
- [17] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **41**, 6008 (1990).