

К теории адсорбции на эпитаксиальном графене: модельный подход

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 24 января 2014 г.)

Модель адсорбции на эпитаксиальном графене строится в два этапа: сначала определяется плотность состояний монослоя графена, адсорбированного на твердотельной подложке, а затем на образовавшийся эпитаксиальный графен помещается адсорбированный атом. Рассматриваются металлическая и полупроводниковая подложки. Вычисляется переход заряда между адатомом и эпитаксиальным графеном. Оцениваются роли подложки и графенового листа в формировании электронного состояния адатомов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 12-02-00165а) и государственной финансовой поддержке ведущих университетов РФ (субсидия 074-U01).

1. Введение

Проблема однослойного эпитаксиального графена (ЭГ) [1–4] привлекает внимание исследователей в связи с разработкой планарных приборных структур. При этом важно понять, насколько субстрат изменяет электронный спектр. Адсорбционные свойства ЭГ также интересны как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Фундаментальный аспект состоит, например, в ответе на следующие вопросы.

1) В какой мере на адсорбционное состояние адатома влияет слой ЭГ, а в какой — собственно подложка?

2) Как адсорбция изменяет свойства графена?

Адсорбционные свойства свободного однолистного графена были исследованы нами в рамках достаточно простой M -модели [5,6]. В настоящей работе для описания адсорбции на ЭГ мы вновь используем модельный подход. При этом модель адсорбции на ЭГ строится последовательно, пошагово: сначала рассматривается однослойный графен, адсорбированный на подложке, потом на образовавшийся ЭГ помещается адсорбированный атом. Затем по отдельности рассматриваются металлическая и полупроводниковая подложки.

2. Общие соотношения

Задача об электронном спектре ЭГ рассматривалась нами ранее (см. работу [7] и ссылки, приведенные в ней). Для соответствующей функции Грина $G_{eg}(\omega, \mathbf{k})$, где $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ — двумерный волновой вектор свободного однослойного графена, было получено выражение

$$G_{eg}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) = \Omega - \Lambda_{eg}(\omega) + i\Gamma_{eg}(\omega) \mp tf(\mathbf{k}),$$

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

Здесь $\Omega = \omega - \varepsilon_c$, где ω — энергетическая переменная, ε_c — энергия $|p_z\rangle$ -состояния атома углерода;

$\Gamma_{eg}(\omega) = \pi V_{sg}^2 \rho_{sub}(\omega)$ — полуширина квазиуровня графена, где V_{sg} — матричный элемент взаимодействия субстрат–графен, $\rho_{sub}(\omega)$ — энергетическая плотность состояний подложки; t — матричный элемент взаимодействия $|p_z\rangle$ -состояний ближайших атомов графена, находящихся на расстоянии a ; функция сдвига квазиуровня

$$\Lambda_{eg}(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_{eg}(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'} d\omega', \quad (2)$$

где P — символ главного значения; верхний знак относится к π^* -зоне проводимости ($\bar{\Omega} \equiv \Omega - \Lambda_{eg}(\omega) > 0$), нижний знак соответствует валентной π -зоне графена ($\bar{\Omega} < 0$). Далее используем низкоэнергетическую аппроксимацию электронного спектра графена [1], положив

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

где $\mathbf{q} = \mathbf{K} - \mathbf{k}$, $\mathbf{K} = a^{-1}(2\pi/3\sqrt{3}, 2\pi/3)$ — волновой вектор точки Дирака. Представление (3) справедливо для малых $q = |\mathbf{q}|$. Окончательно получаем

$$G_{eg}^{-1}(\bar{\Omega}, q) = \bar{\Omega} + i\Gamma_{eg}(\omega) \mp \frac{3t}{2} (aq). \quad (4)$$

Плотность состояний (ПС) ЭГ дается следующим выражением [7]:

$$\rho_{eg}(\omega) = \frac{1}{\pi \xi^2} \left[\Gamma_{eg}(\omega) \ln \frac{(\bar{\Omega} \mp \xi)^2 + \Gamma_{eg}^2(\omega)}{\bar{\Omega}^2 + \Gamma_{eg}^2(\omega)} + 2\bar{\Omega} \left(\arctg \frac{\bar{\Omega}}{\Gamma_{eg}(\omega)} - \arctg \frac{\bar{\Omega} \mp \xi}{\Gamma_{eg}(\omega)} \right) \right], \quad (5)$$

где $\xi \equiv 3taq_B/2$ — энергия обрезания, q_B — вектор обрезания; верхний знак в (5) отвечает зоне проводимости, нижний — валентной зоне.

Перейдем теперь к адсорбции на ЭГ. Из общих соображений функция Грина $G_a(\omega)$ для атома, адсорбированного на ЭГ, может быть записана в виде

$$G_a^{-1}(\omega) = \omega - \varepsilon_a - \Lambda_a(\omega) + i\Gamma_a(\omega). \quad (6)$$

Здесь ε_a — энергия работающего на переход заряда уровня адатома, $\Gamma_a(\omega) = \pi V_{a/eg}^2 \rho_{eg}(\omega)$ — функция уширения квазиуровня адатома, где $V_{a/eg}$ — матричный элемент взаимодействия адатом–ЭГ; функция сдвига квазиуровня

$$\Lambda_a(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_a(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'}. \quad (7)$$

ПС на адатоме $\rho_a(\omega)$, отвечающая функции Грина (6), имеет вид

$$\rho_a(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_a(\omega)}{[\omega - \varepsilon_a - \Lambda_a(\omega)]^2 + \Gamma_a^2(\omega)}, \quad (8)$$

а число заполнения адатома n_a при нулевой температуре равно

$$n_a = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho_a(\omega) d\omega, \quad (9)$$

где ε_F — уровень Ферми.

3. Металлический субстрат

В качестве первого примера применения полученных в разделе 2 выражений рассмотрим металлический субстрат, ПС которого ρ_m положим равной константе (приближение бесконечно широкой зоны модели Андерсона [8]). Тогда $\Gamma_{eg}(\omega) = \Gamma_m = \pi V_{g/m}^2 \rho_m = \text{const}$ и $\Lambda_{eg}(\omega) \equiv \Lambda_m = 0$ ($V_{g/m}$ — матричный элемент взаимодействия графен–металл). В этом случае вместо (5) получаем

$$\rho_{eg}^m(\omega) = \frac{1}{\pi \xi^2} \left[\Gamma_m \ln \frac{(\Omega \mp \xi)^2 + \Gamma_m^2}{\Omega^2 + \Gamma_m^2} + 2\Omega \left(\arctg \frac{\Omega}{\Gamma_m} - \arctg \frac{\Omega \mp \xi}{\Gamma_m} \right) \right]. \quad (10)$$

Такая ПС и соответствующий переход заряда рассматривались в работах [9,10]. Анализ, проведенный в [9], показал, что выражение (10) может быть аппроксимировано функцией

$$\rho_{eg}^m(\omega) \approx \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_m}{(\omega \mp \omega_{\max})^2 + \Gamma_m^2}, \quad (11)$$

где мы положили $\varepsilon_c = 0$, верхний знак относится к области $\omega > 0$, нижний — к области $\omega < 0$,

$$\omega_{\max} = \frac{\xi}{2} + \delta,$$

$$\delta \approx \frac{\Gamma_m^2}{4\xi} \left(\frac{4\Gamma_m^2 + \xi^2}{2\Gamma_m \xi} \arctg \left(\frac{\xi}{2\Gamma_m} \right) - 1 \right). \quad (12)$$

Легко видеть, что при $\beta_m = (\xi/\Gamma_m) \ll 1$ получаем $\omega_{\max} \approx \xi/2$. В случае $\beta_m \gg 1$ имеем $\omega_{\max} \approx (\xi/2) + (\pi\Gamma_m/16)$.

Отметим, что параметр ξ определяет полуширину области линейной зависимости ПС свободного однослойного графена $\rho_g(\omega)$ при отклонениях энергии ω от энергии точки Дирака $\omega_D = \varepsilon_c$ (см., например, [5]). Действительно, в низкоэнергетическом пределе имеем (см., например, [7])

$$\rho_g(\omega) = 2 \frac{|\omega - \varepsilon_c|}{\xi^2}. \quad (13)$$

Отсюда следует, что $\xi \leq t \sim 3$ eV. Поскольку отношение $\beta_m \sim t/\Gamma_m$, случай $\beta_m \ll 1$ можно трактовать как режим сильной связи атомов графена с подложкой по сравнению с их связью между собой; обратный случай $\beta_m \gg 1$ соответствует режиму слабой связи атомов графена с подложкой.

Так как $\Gamma_a(\omega) = \pi V_{a/eg}^2 \rho_{eg}^m(\omega)$, используя $\rho_{eg}(\omega)$ в форме (11) и соотношение (7), получим

$$\Lambda_a(\omega) = \frac{V_{a/eg}^2 \Gamma_m}{(\omega_{\max} - |\omega|)^2} \ln \left| \frac{\omega - \omega_{\max}}{\omega + \omega_{\max}} \right|. \quad (14)$$

Легко показать, что в случае выполнения неравенства $|\omega| \gg \omega_{\max}$ функция сдвига $\Lambda_a(\omega) \approx -2V_{a/eg}^2 \Gamma_m \omega_{\max}/\omega^3$; при обратном неравенстве $|\omega| \ll \omega_{\max}$ имеем $\Lambda_a(\omega) \approx -2V_{a/eg}^2 \Gamma_m \omega/\omega_{\max}^3$.

Перейдем к безразмерным единицам: $x = \omega/\Gamma_m$, $x_{\max} = \omega_{\max}/\Gamma_m$, $e_a = \varepsilon_a/\Gamma_m$, $v = V_{a/eg}/\Gamma_m$. Приведенные функции сдвига $\lambda_a = \Lambda_a/\Gamma_m$, уширения $\gamma_a = \Gamma_a/\Gamma_m$, плотности состояний ЭГ $\bar{\rho}_{eg}^m = \rho_{eg}^m/\Gamma_m$ и на адатоме $\bar{\rho}_a = \rho_a/\Gamma_m$ равны соответственно

$$\begin{aligned} \lambda_a(x) &= \frac{v^2}{(x_{\max} - |x|)^2} \ln \left| \frac{x - x_{\max}}{x + x_{\max}} \right|, \\ \gamma_a(x) &= \pi v^2 \bar{\rho}_{eg}^m(x), \quad \bar{\rho}_{eg}^m(x) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{(x - x_{\max})^2 + 1}, \\ \bar{\rho}_a(x) &= \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_a(x)}{[x - e_a - \lambda_a(x)]^2 + \gamma_a^2(x)}. \end{aligned} \quad (15)$$

В режиме сильной связи графена с подложкой ($\beta_m \ll 1$) имеем $x_m \approx 0$; в режиме слабой связи графена с подложкой ($\beta_m \gg 1$) имеем $x_m \approx \pi/16$, что также можно считать малой величиной. Поэтому в иллюстративных целях ограничимся случаем $x_{\max} = 0$, что дает $\lambda(x) = 0$.

На рис. 1 представлены типичные зависимости приведенной ПС на адатоме $\bar{\rho}_a$ от безразмерной энергии x для трех значений параметра v . Наблюдаемые различия для $v = 0.5, 1$ и 2 объясняются следующим образом. Во-первых, максимальное значение плотности состояний $\bar{\rho}_a \propto v^{-2}$ (рис. 1). Во-вторых, при $e_a = 0$ максимумы $\bar{\rho}_a(0)$ наблюдаются при $v \leq 1$, минимумы имеют место при $v > 1$ (рис. 1, a). И наконец, смещение с ростом v максимумов $\bar{\rho}_a(x)$ в сторону больших значений x (при $e_a > 0$) (рис. 1, b) связано с поведением положительного корня x^* уравнения $d\bar{\rho}_a(x)/dx = 0$, которому при $v < 1$ можно дать следующую оценку:

$$x^* \approx e_a \left(1 + \frac{v^4}{(e_a^2 + 1)^3} \right). \quad (16)$$

Подчеркнем, что условие $v = (V_{a/eg}/\Gamma_m) < 1$ отвечает превалированию взаимодействия субстрата с графеном над взаимодействием адатома с графеном; обратное неравенство ($v > 1$) свидетельствует о большей роли взаимодействия адатом–графен.

При вычислении числа заполнения n_a адатома прибежем к дополнительному упрощению, заменив $\gamma_a(x)$ на $\gamma_a^* = \gamma_a(x^*)$. Тогда для $v < 1$ получим

$$n_a \approx \frac{1}{\pi} \operatorname{arccctg} \frac{e_a - e_F}{\gamma_a^*}, \quad (17)$$

где $e_F = \varepsilon_F/\Gamma_m$. С ростом v величина γ_a^* убывает, а число заполнения n_a растет при $e_a < e_F$ и убывает при $e_a > e_F$.

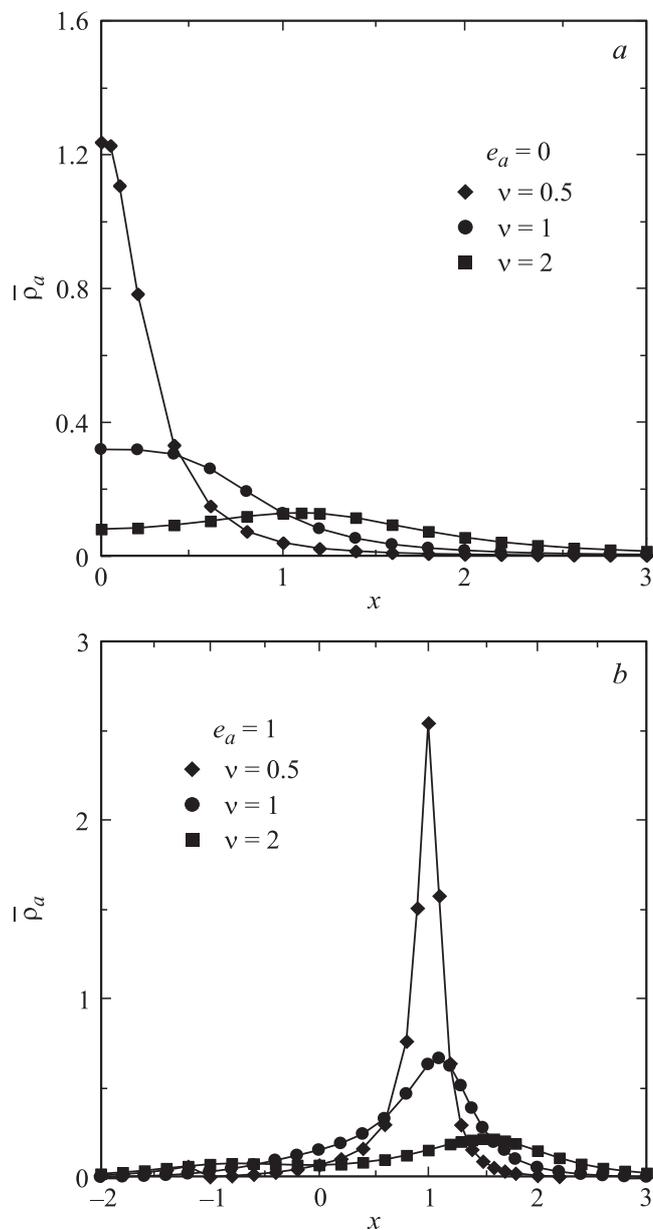


Рис. 1. Металлический субстрат: зависимость приведенной плотности состояний на адатоме $\bar{\rho}_a$ от безразмерной энергии x при $x_m = 0$ для различных значений v . *a* — $e_a = 0$ (изображена только правая часть симметричной кривой), *b* — $e_a = 1$.

Таким образом, с ростом взаимодействия адатом–ЭГ по сравнению с взаимодействием графен–металл переход заряда с адатома в ЭГ для $e_a < e_F$ убывает, а для $e_a > e_F$ увеличивается.

4. Полупроводниковый субстрат

Теперь рассмотрим полупроводниковый субстрат, ПС которого $\rho_{sc}(\omega)$ будем задавать в следующем виде [11]:

$$\rho_{sc}(\omega) = A \begin{cases} \sqrt{\omega - E_g/2}, & \omega > E_g/2, \\ \sqrt{-\omega - E_g/2}, & \omega < -E_g/2, \\ 0, & |\omega| \leq E_g/2. \end{cases} \quad (18)$$

Здесь A — коэффициент, E_g — ширина запрещенной зоны, за нуль энергии принято положение центра запрещенной зоны субстрата.

Как показано в [11], ПС ЭГ $\rho_{eg}^{sc}(\omega)$ дается выражением (5) с заменой $\Gamma_{eg}(\omega)$ на $\Gamma_{sc}(\omega)$ и $\Lambda_{eg}(\omega)$ на $\Lambda_{sc}(\omega)$, причем $\Gamma_{sc}(\omega) = \pi V_{g/sc}^2 \rho_{sc}(\omega)$, где $V_{g/sc}$ — матричный элемент взаимодействия графен–подложка, и

$$\Lambda_{sc}(\omega) = AV_{g/sc}^2 \begin{cases} F_-(\omega), & \omega < -E_g/2, \\ F_-(\omega) - F_+(\omega), & |\omega| \leq E_g/2, \\ -F_+(\omega), & \omega > E_g/2, \end{cases} \quad (19)$$

где $F_{\pm}(\omega) = \pi \sqrt{\pm\omega + E_g/2}$.

Рассмотрим функцию $\rho_{eg}^{sc}(\omega)$ в области энергий $|\omega| < E_g/2$. В этой области функция $\Gamma_{sc}(\omega)$ тождественно равна нулю, так что (5) сводится к выражению

$$\rho_{eg}^{sc}(\omega) = \frac{2\bar{\Omega}}{\pi\xi^2} \left(\operatorname{arctg} \frac{\bar{\Omega}}{s} - \operatorname{arctg} \frac{\bar{\Omega} \mp \xi}{s} \right), \quad (20)$$

где $\bar{\Omega} = \omega - \varepsilon_c - \Lambda_{sc}(\omega)$, $s = 0^+$. Как показано в [11], значение $\rho_{eg}^{sc}(\omega)$ обращается в нуль при условии выполнения неравенства $|\bar{\Omega}| > \xi$. В области $|\omega| < E_g/2$, где эти неравенства не выполняются, имеем ПС ЭГ вида

$$\rho_{eg}^{sc}(\omega) = \frac{2|\bar{\Omega}|}{\xi^2}, \quad (21)$$

что при $\Lambda_{sc}(\omega) = 0$ совпадает с ПС свободного графена $\rho_s(\omega)$, задаваемой формулой (13).

В энергетическом интервале $|\omega| > E_g/2$ функция сдвига

$$\Lambda_{sc}(\omega) = \pi AV_{g/sc}^2 [\sqrt{-\omega + E_g/2} - \sqrt{\omega + E_g/2}] \quad (22)$$

принимает минимальное значение, равное $\Lambda_{sc}(0) = 0$, и максимальное значение, равное $\Lambda_{max} = \Lambda_{sc}(\pm E_g/2) = \pi AV_{g/sc}^2 \sqrt{E_g}$. Введем по аналогии с металлической подложкой отношение $\beta_{sc} = \xi/\Lambda_{max}$ и будем именовать случай $\beta_{sc} \ll 1$ режимом сильной связи графена с подложкой, а противоположный случай $\beta_{sc} \gg 1$ — режимом слабой связи. Здесь, как и в разделе 2, $\beta_{sc} \sim t/\Lambda_{max}$.

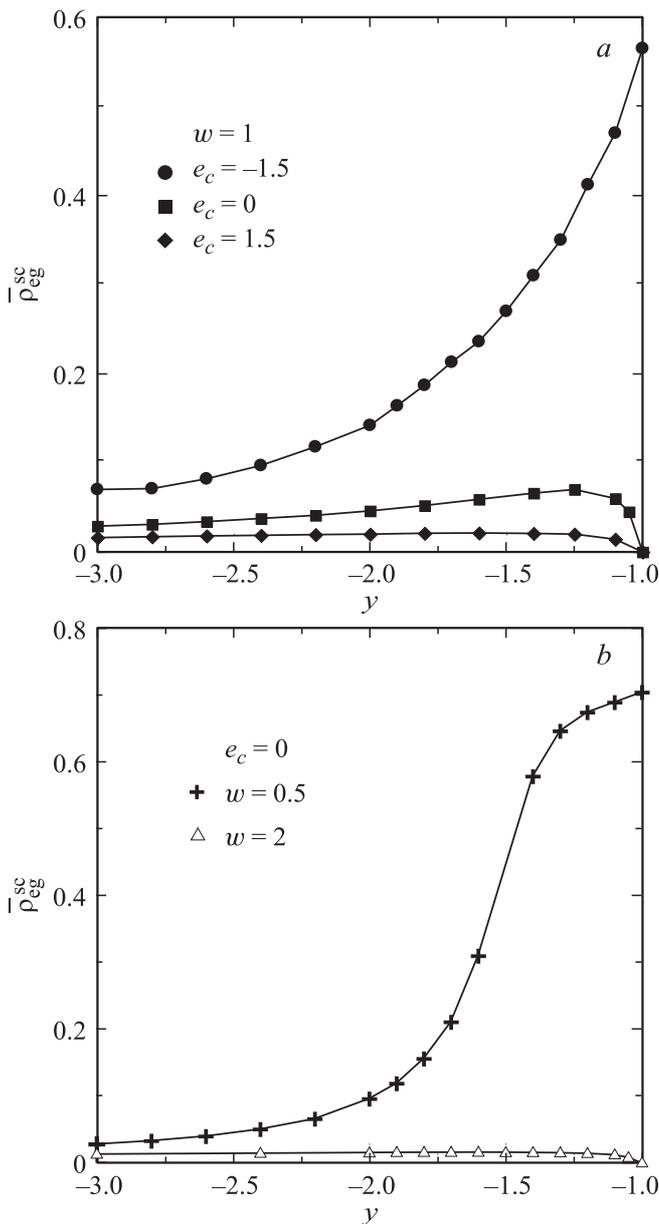


Рис. 2. Полупроводниковый субстрат: зависимость приведенной плотности состояний эпитаксиального графена $\bar{\rho}_{eg}^{sc}$ от безразмерной энергии y при $a \approx 0.37$, $\xi = 2$. *a* — при $w = 1$ и различных e_c , *b* — при $e_c = 0$ и различных w . Изображена только область энергии, соответствующая валентной зоне.

В первом случае запрещенная зона подложки почти полностью „прорастает“ в ЭГ. Во втором случае имеем квазисвободный (quasi-free-standing) ЭГ [11,12], в спектре которого энергетическая щель, наведенная подложкой, отсутствует, но точка Дирака смвинута из положения $\varepsilon_D = \varepsilon_c$, отвечающего свободному однослойному графену, в положение $\varepsilon'_D = \varepsilon_c + \Lambda_{sc}(\varepsilon'_D)$.

Пусть для простоты $\varepsilon_c = 0$, т.е. ε_c совпадает с серединой запрещенной зоны подложки. При этом переход электронов между слоем недопированного графена и полупроводниковой подложкой с собственной проводимо-

стью исключается. Условие отсутствия щели в спектре ЭГ сводится при этом к неравенству $\Lambda_{max} < (\xi - E_g/2)$. Поскольку $\xi \sim t \approx 3 \text{ eV}$ и для 6Н-политипа карбида кремния $E_g/2 = 1.5 \text{ eV}$, при $\Lambda_{max} < 1.5 \text{ eV}$ щель отсутствует. По оценкам работы [11] коэффициент $A \approx 0.2 \text{ eV}^{-3.2}$, так что $\Lambda_{max} \approx 1 \text{ eV}^{-1} \cdot V_{g/sc}^2$.

ПС на атоме, адсорбированном на ЭГ, по-прежнему дается выражением (8), где $\Gamma_a(\omega) = \pi V_{a/eg}^2 \rho_{eg}^{sc}(\omega)$ и

$$\Lambda_a(\omega) = V_{a/eg}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{eg}^{sc}(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'}. \quad (23)$$

Введем безразмерные величины $y = 2\omega/E_g$, $e_c = 2\varepsilon_c/E_g$, $a = A(E_g/2)^{3/2}$, $\xi = 2\xi/E_g$, $w = 2V_{g/sc}/E_g$, $\bar{\rho}_{eg}^{sc}(y) = \rho_{eg}^{sc}(E_g/2)$. Зависимости приведенной ПС ЭГ $\bar{\rho}_{eg}^{sc}$ от безразмерной энергии y представлены на рис. 2 для энергий, соответствующих валентной зоне подложки. Отметим, что функция $\bar{\rho}_{eg}^{sc}(y)$ для $e_c = 0$ симметрична относительно $y = 0$; функция $\bar{\rho}_{eg}^{sc}(y)$ при $y < -1$ для $e_c = C$, где C — число, переходит при $y > 1$ в функцию $\bar{\rho}_{eg}^{sc}(y)$ для $e_c = -C$. На рис. 3 зависимости $\bar{\rho}_{eg}^{sc}(y)$ приведены для области энергий, соответствующих запрещенной зоне подложки. При этом на рис. 3, *a* мы не изобразили зависимость $\bar{\rho}_{eg}^{sc}(y)$ для $e_c = 1.5$, так как она может быть получена из зависимости $\bar{\rho}_{eg}^{sc}(y)$ для $e_c = -1.5$ путем зеркального отражения относительно $y = 0$; на рис. 3, *b* изображены только половины симметричных зависимостей $\bar{\rho}_{eg}^{sc}(y)$ для области $y < 0$.

Как следует из рис. 2, при $w = 1$, $e_c = 0, 1.5$ (рис. 2, *a*) и $w = 2$, $e_c = 0$ (рис. 2, *b*) функцию $\bar{\rho}_{eg}^{sc}(y)$ в области энергий, соответствующих валентной зоне и зоне проводимости подложки, можно заменить константой ρ_{val} . Тогда, с учетом (21) для функции сдвига $\Lambda_a(\omega)$ получим

$$\Lambda_a(\omega) = \rho_{val} V_{a/eg}^2 \ln \left| \frac{\omega - E_g/2}{\omega + E_g/2} \right| + I, \quad (24)$$

$$I = \frac{2V_{a/eg}^2}{\xi^2} \int_{\omega_-}^{\omega_+} \frac{|\omega' - \varepsilon_c - \Lambda_{sc}(\omega')|}{\omega - \omega'} d\omega',$$

где $\omega_{-(+)}$ — нижний (верхний) край полосы сплошного спектра ЭГ, лежащей внутри запрещенной зоны субстрата. На основании полученных здесь (рис. 3) и в работе [12] (рис. 1) результатов заменим функцию $\Lambda_{sc}(\omega)$ вида (22) ее приближенным значением $\Lambda_{sc}(\omega) \approx -AV_{g/sc}^2 \sqrt{2/E_g} \omega$. Тогда интеграл I можно записать в виде

$$I = \frac{2V_{a/eg}^2}{\xi^2} \int_{\omega_-}^{\omega_+} \frac{|\alpha\omega' - \varepsilon_c|}{\omega - \omega'} d\omega', \quad (25)$$

где $\alpha = 1 + AV_{g/sc}^2 \sqrt{2/E_g}$. Получим в результате

$$I \approx \frac{2V_{a/eg}^2}{\xi^2} \left(2\varepsilon_c - \alpha(\omega_+ + \omega_-) + (\varepsilon_c - \alpha\omega) \ln \left| \frac{(\omega - \omega_+)(\omega - \omega_-)}{(\omega - \varepsilon_c/\alpha)^2} \right| \right). \quad (26)$$

При $\varepsilon_c = 0$ имеем

$$I \approx -\frac{2\alpha V_{a/eg}^2}{\xi^2} \omega \ln \left| \frac{\omega^2 - \omega_*^2}{\omega^2} \right|, \quad (27)$$

где $\omega_* = \omega_+ = -\omega_-$.

В случае полупроводниковой подложки число заполнения адатома n_a при нулевой температуре по-прежнему дается общей формулой (9). Удобнее, однако, представить n_a в виде суммы трех слагаемых. Первое слагаемое есть вклад валентной зоны

$$n_v = \int_{-\infty}^{-E_g/2} \rho_a(\omega) d\omega, \quad (28)$$

где $\rho_a(\omega)$ по-прежнему определяется формулой (8), $\Gamma_a(\omega) = \pi V_{a/eg}^2 \rho_{val}$ (т.е. $\Gamma_a(\omega) = \text{const}$) и $\Lambda_a(\omega)$ задается выражениями (24)–(27).

Отметим, что здесь мы взяли нижний предел интегрирования равным $-\infty$, что упрощает задачу. Правильнее было бы ввести конечные ширины валентных зон полупроводника W (как это сделано, например, в [12]) и графена D , определить энергию нижнего края сплошного спектра ЭГ и начинать интегрирование именно с этой энергии. Однако задав ПС полупроводника в виде (18), приходим к пределам интегрирования (28).

Второе слагаемое представляет собой вклад запрещенной зоны n_{eg} в том случае, когда уровень Ферми перекрывается с зоной ЭГ, отвечающей ПС (21), т.е.

$$n_{eg} = \vartheta(\varepsilon_F - \omega_-) \frac{2}{\xi^2} \int_{\omega_-}^{\varepsilon_F} |\tilde{\Omega}| d\omega, \quad (29)$$

где $\vartheta(z)$ — функция Хэвисайда, равная единице при $z > 0$ и нулю при $z < 0$.

Третье слагаемое — локальный вклад n_l , определяемый как

$$n_l = \left| 1 - \frac{d\Lambda_a(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega_l}^{-1}, \quad (30)$$

где ω_l — энергия локального уровня, лежащего ниже края сплошного спектра ЭГ. Поскольку мы отодвигаем этот край в $-\infty$, локальный вклад (30) исчезает.

Оценим величину n_v . При принятой выше аппроксимации $\Gamma_n(\omega) = \text{const}$ $\rho_a(\omega)$, имеет максимум при энергии ω' , удовлетворяющей уравнению $\omega - \varepsilon_a - \Lambda_a(\omega) = 0$.

Предположим, что в области энергий $\omega < -E_g/2$ функция $\Lambda_a(\omega)$ мала, за исключением узкой области около верхнего края валентной зоны полупроводникового субстрата ($-E_g/2$). Положив приближенно $\omega'_a \approx \varepsilon_a + \Lambda_a(\varepsilon_a)$, получим $\rho_a(\omega) \approx \pi^{-1} \Gamma_a / [(\omega - \omega')^2 + \Gamma_a^2]$, откуда по формуле (28) найдем

$$n_v \approx \frac{1}{\pi} \text{arcctg} \frac{\varepsilon_a + \Lambda_a(\varepsilon_a) + E_g/2}{\pi V_{a/eg}^2 \rho_{val}}. \quad (32)$$

Отметим, что для субстрата p -типа, когда уровень Ферми лежит в непосредственной близости к верхнему краю валентной зоны, $n_v = n_a$.

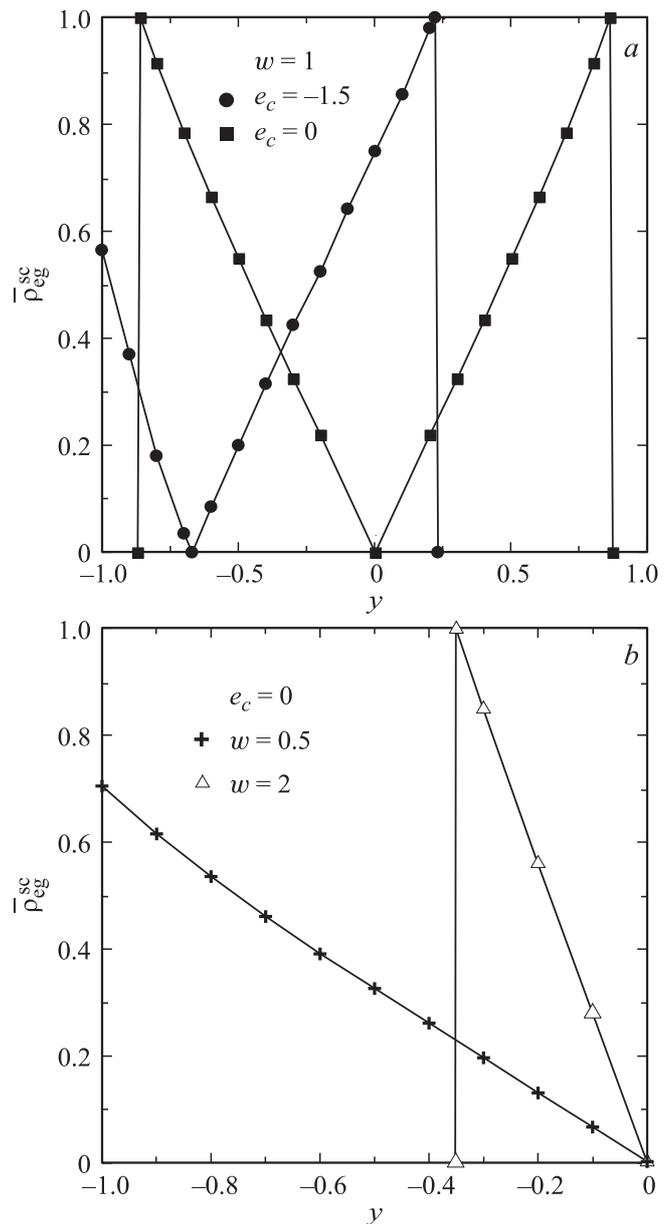


Рис. 3. То же, что на рис. 2, для области энергий, соответствующей запрещенной зоне субстрата.

Рассмотрим некоторые частные случаи. Пусть $\varepsilon_a \ll -E_g/2$. Тогда из (32) получаем $n_v \sim 1$, и переход заряда между адатомом и ЭГ отсутствует. При $(\varepsilon_a + E_g/2) \sim 0$ из выражения (32) следует, что $n_v \sim 0$. Тот же результат имеет место и при $\varepsilon_a \gg -E_g/2$. При этом весь заряд адатома переходит на ЭГ. Для простейшего случая $\varepsilon_c = \varepsilon_a = 0$ получаем

$$n_v \approx \frac{1}{\pi} \text{arcctg} \frac{E_g}{2\pi V_{a/eg}^2 \rho_{val}}. \quad (33)$$

Огрубляя ситуацию, можно переписать выражение (33) в виде $n_v \approx \pi^{-1} \text{arcctg}(V_{g/sc}^2/V_{a/eg}^2)$. Таким образом, с ростом взаимодействия адатом–ЭГ по сравнению с вза-

имодствием графен–полупроводник вклад валентной зоны в суммарное число заполнения растёт, а переход заряда уменьшается.

Теперь перейдем к оценке величины n_{eg} . Если $\omega_- < \varepsilon_F < \omega_+$, то

$$n_{\text{eg}} = \frac{2}{\xi^2} \int_{\omega_-}^{\varepsilon_F} |\omega - \varepsilon_c - \Lambda_{\text{sc}}(\omega)| d\omega. \quad (34)$$

Вновь прибегая к аппроксимации вида $\omega'_c \approx \varepsilon_c + \Lambda_{\text{sc}}(\varepsilon_c)$, для случая $\varepsilon_F \leq \omega'_c$ получим $n_{\text{eg}} \approx 1 - 2\varepsilon_F(\omega'_c - \varepsilon_F)/\xi^2$; при $\omega'_c < \varepsilon_F \leq \omega_+$ имеем $n_{\text{eg}} \approx 1 + 2\varepsilon_F(\varepsilon_F - \omega'_c)/\xi^2$; при $\varepsilon_F > \omega_+$ получаем $n_{\text{eg}} = 2$. Значение ε_F вычисляется, естественно, из условия сохранения числа электронов. Нас здесь, однако, этот вопрос не интересует. Важно было оценить относительные влияния листа графена и полупроводниковой подложки на n_a .

5. Заключение

В настоящей работе мы построили схему, с помощью которой можно вычислить переход заряда в системе адатом–ЭГ. Сделанные оценки свидетельствуют о том, что на электронное состояние адатома влияют как графен, так и субстрат. Какое воздействие при этом превалирует, должно определяться для каждой конкретной адсорбционной системы.

Здесь мы рассмотрели только изолированный (не взаимодействующий с другими) адсорбированный атом. В принципе не столь трудно обобщить полученные результаты на конечные концентрации адатомов, учтя их взаимодействие (см., например, [13]). Сложность, однако, состоит в том, что экспериментальные данные по адсорбции на ЭГ, необходимые для оценки параметров задачи и проверки результатов теории, практически отсутствуют, тогда как желательно было бы иметь информацию в объеме, аналогичном тому, который имеется, например, в случае адсорбции на металлах [14,15]. Возможно, для полуколичественных оценок допустимо использовать результаты по адсорбции на графите (см. [16,17]).

Список литературы

- [1] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2008).
- [2] J. Haas, W.A. de Heer, E.H. Conrad. *J. Phys: Cond. Matter* **20**, 323 202 (2008).
- [3] Y.H. Wu, T. Yu, Z.X. Shen. *J. Appl. Phys.* **108**, 071 301 (2010).
- [4] D.R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Narack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, V. Yu. arXiv: 1110.6557.
- [5] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. *ФТТ* **53**, 608 (2011).
- [6] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **53**, 2414 (2011).
- [7] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **47**, 97 (2013).
- [8] P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [9] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **45**, 629 (2011).
- [10] С.Ю. Давыдов. *Письма в ЖТФ* **37**, 10, 64 (2011).
- [11] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **48**, 49 (2014).
- [12] С.Ю. Давыдов. *ЖТФ* **84**, 4, 155 (2014).
- [13] С.Ю. Давыдов. *Письма в ЖТФ* **38**, 4, 41 (2012); *ФТП* **46**, 204 (2012); *ФТП* **46**, 379 (2012); *ФТТ* **54**, 1619 (2012).
- [14] Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус. *УФН* **122**, 125 (1977).
- [15] О.М. Браун, В.К. Медведев. *УФН* **157**, 631 (1989).
- [16] M. Caragiu, S. Finberg. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, R995 (2005).
- [17] S.Yu. Davydov. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 1506 (2010).