

01

О влиянии адсорбции на статическую проводимость эпитаксиального графена

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики
E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 апреля 2014 г.

С учетом диполь-дипольного отталкивания в адсорбированном слое в рамках формализма Кубо–Гринвуда получено аналитическое выражение для наведенного адсорбцией изменения статической проводимости системы „адсорбированный слой–однолистный графен–субстрат“. Рассматривалась как металлическая, так и полупроводниковая подложка. Полученные результаты применены к системе „слой атомов водорода–однослойный графен–вольфрам“. Численные оценки показали, что эффект воздействия монослоя атомарного водорода на статическую проводимость σ_{eg} эпитаксиального графена на вольфраме того же порядка, что и σ_{eg} .

Одним из характерных свойств графена является высокая подвижность электронов, что находит свое применение в резистивных газовых сенсорах [1–3]. В работах [4,5] для металлических оксидов было показано, что главный эффект адсорбции заключается в изменении поверхностной концентрации носителей. Логично предположить, что и в случае эпитаксиального графена (ЭГ) имеет место тот же самый эффект. Цель данной работы состоит в том, чтобы в рамках одной теоретической схемы учесть влияние как подложки, так и адсорбированного слоя на проводимость однолистного графена.

Как известно [6], существуют три основных канала взаимодействия адатомов: диполь-дипольное отталкивание, прямой и косвенный обмены. Здесь мы учтем лишь первый канал.

Начнем с рассмотрения одиночного атома, адсорбированного на однолистном графене, сформированном на твердотельной подложке. Предполагаем далее, что на переход заряда между адатомом и ЭГ работает только один квазиуровень, характеризующийся энергией ε_a .

Затем рассмотрим слой таких адатомов с безразмерной концентрацией $\Theta = N_a/N_{ML}$, где $N_a(N_{ML})$ — число адатомов в слое (в монослое), и включим между ними диполь-дипольное отталкивание, сдвигающее энергию квазиуровня ε_a в положение $\varepsilon_a(\Theta)$ [7,8]. Используя результаты [7,8], мы можем записать функцию Грина ЭГ, покрытого слоем адатомов, $\tilde{G}_{ag}(\varepsilon_{\pm}, \omega)$ в виде

$$\tilde{G}_{ag}^{\pm}(\omega, \Theta) = G_{eg}^{\pm}(\omega) + \delta G_{ag}^{\pm}(\omega, \Theta), \quad G_{eg}^{\pm}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\pm} + i\gamma(\omega)},$$

$$\delta G_{ag}^{\pm}(\omega, \Theta) = \frac{V^2}{(\omega - \varepsilon_{\pm} + i\gamma(\omega))^2} G_{adlayer}(\omega, \Theta),$$

$$G_{adlayer}(\omega; \Theta) = \Theta G_a(\omega, \Theta),$$

$$G_a(\omega, \Theta) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_a(\Theta) - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega)}. \quad (1)$$

Здесь $G_{eg}^{\pm}(\omega)$ — функция Грина (ФГ) невозмущенного ЭГ; $\delta G_{ag}^{\pm}(\omega, \Theta)$ — изменение этой ФГ под влиянием адсорбции, описываемой матричным элементом V , связывающим адатом с ЭГ; $G_{adlayer}(\omega, \Theta)$ — ФГ адслоя; $G_a(\omega, \Theta)$ — ФГ адатома в адслое; ω — энергетическая переменная; $\Lambda(\omega)$ и $\Gamma(\omega)$ представляют собой соответственно функции сдвига и уширения квазиуровня адатома [7,8]; $\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_D + \lambda(\omega) \pm \varepsilon_q$, $\varepsilon_q = (3ta/2)|\mathbf{q}|$, где ε_D — энергия точки Дирака, совпадающая с энергией $|p_z\rangle$ уровня атома углерода; $\lambda(\omega)$ и $\gamma(\omega)$ — функции сдвига и уширения квазиуровня атома углерода ЭГ; t — энергия перехода электрона между состояниями $|p_z\rangle$ соседних атомов свободного графена; \mathbf{K} — волновой вектор точки Дирака, знаки плюс и минус относятся соответственно к зоне проводимости и валентной зоне ЭГ; $\varepsilon_a(\Theta) = \varepsilon_a - \xi \Theta^{3/2} Z_a(\Theta)$ — энергия квазиуровня адатома при учете диполь-дипольного отталкивания, ε_a — энергия квазиуровня изолированного адатома, ξ — константа дипольного взаимодействия, $Z_a(\Theta)$ — заряд адатома в слое.

Для вычисления статической проводимости ЭГ в присутствии адсорбированного слоя $\tilde{\sigma}_{eg}$ будем использовать формализм Кубо–Гринвуда

для нулевой температуры [9,10], откуда, согласно [10], получим

$$\tilde{\sigma}_{eg} = \sigma_{eg} + \delta\sigma_{eg},$$

$$\sigma_{eg} = \frac{e^2}{\pi\hbar} \int_0^{\xi} \{[\text{Im } G_{eg}^+(\Omega_F)]^2 + [\text{Im } G_{eg}^-(\Omega_F)]^2\} \varepsilon_q d\varepsilon_q,$$

$$\delta\sigma_{eg} = \frac{e^2}{\pi\hbar} \int_0^{\xi} \Psi(\Omega_F, \Theta) \varepsilon_q d\varepsilon_q, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Psi(\Omega_F, \Theta) = & \{ \text{Im } \delta G_{ag}^+(\Omega_F, \Theta) + \text{Im } \delta G_{ag}^-(\Omega_F, \Theta) \}^2 \\ & + 2 [\text{Im } G_{eg}^+(\Omega_F) + \text{Im } G_{eg}^-(\Omega_F)] [\text{Im } \delta G_{ag}^+(\Omega_F, \Theta) + \text{Im } \delta G_{ag}^-(\Omega_F, \Theta)], \end{aligned}$$

где σ_{eg} — проводимость невозмущенного ЭГ, сформированного на металлической подложке [11]; $\delta\sigma_{eg}$ — изменение проводимости ЭГ, вызванное адсорбированным слоем; $\Omega_F = \varepsilon_F - \varepsilon_D - \lambda_F$, ε_F — энергия Ферми, $\lambda_F = \lambda(\varepsilon_F)$, $\xi = 3taq_c/2$ — энергия обрезания, соответствующая волновому вектору обрезания q_c . Из (1) получим

$$\begin{aligned} \text{Im } G_{eg}^{\pm}(\Omega_F) = & -\frac{\gamma_F}{(\Omega_F \mp \varepsilon_q)^2 + \gamma_F^2}, \\ \text{Im } \delta G_{ag}^{\pm}(\Omega_F, \Theta) = & -\Theta V^2 \Gamma_F \frac{(\Omega_F \mp \varepsilon_q)^2 - \gamma_F^2}{[(\Omega_F \mp \varepsilon_q)^2 + \gamma_F^2]^2} \frac{1}{B_F^2(\Theta) + \Gamma_F^2} \\ & - 2\Theta V^2 \gamma_F \frac{\Omega_F \mp \varepsilon_q}{[(\Omega_F \mp \varepsilon_q)^2 + \gamma_F^2]^2} \frac{B_F(\Theta)}{B_F^2(\Theta) + \Gamma_F^2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $\gamma_F = \gamma(\varepsilon_F)$, $B_F(\Theta) = \varepsilon_F - \varepsilon_a(\Theta) - \Lambda_F$, $\Lambda_F = \Lambda(\varepsilon_F)$, $\Gamma_F = \Gamma(\varepsilon_F)$. Цель данной работы состоит в оценке $\delta\sigma_{eg}$, так как проводимость ЭГ σ_{eg} уже обсуждалась в [10].

Рассмотрим для иллюстрации некоторые частные случаи. Пусть, $\Omega_F = 0$, что означает отсутствие перехода заряда между однослойным

графеном и подложкой. Тогда выражения (3) приобретают вид

$$\operatorname{Im} G_{eg}^{\pm}(0) = -\frac{\gamma_F}{\varepsilon_q^2 + \gamma_F^2}, \quad (4)$$

$$\operatorname{Im} \delta G_{eg}^{\pm}(0) = -\Theta \frac{V^2}{(\varepsilon_q^2 + \gamma_F^2)^2 (B_F^2(\Theta) + \Gamma_F^2)} [(\varepsilon_q^2 - \gamma_F^2) \mp 2\gamma_F B_F(\Theta)].$$

Легко показать, что функция $\Psi(0, \Theta)$ принимает при этом вид

$$\{\operatorname{Im} \delta G_{eg}^+(0, \Theta) + \operatorname{Im} \delta G_{eg}^-(0, \Theta)\}^2 = 4\Theta^2 (\pi V^2 \rho_a(\varepsilon_F, \Theta))^2 \frac{(\varepsilon_q^2 - \gamma_F^2)^2}{(\varepsilon_q^2 + \gamma_F^2)^4}, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} & 2[\operatorname{Im} G_{eg}^+(0) + \operatorname{Im} G_{eg}^-(0)] [\operatorname{Im} \delta G_{eg}^+(0, \Theta) + \operatorname{Im} \delta G_{eg}^-(0, \Theta)] \\ & = 8\Theta \pi V^2 \rho_a(\varepsilon_F, \Theta) \frac{\gamma_F (\varepsilon_q^2 - \gamma_F^2)}{(\varepsilon_q^2 + \gamma_F^2)^3}, \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\rho_a(\varepsilon_F, \Theta) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_F}{B_F^2(\Theta) + \Gamma_F^2} \quad (7)$$

есть плотность состояний адатома на уровне Ферми при покрытии Θ .

Для дальнейших оценок необходимо конкретизировать природу субстрата. Выбирая в качестве подложки металл и описывая его в рамках гамильтониана Андерсона в приближении бесконечно широкой зоны [9], т.е., полагая плотность состояний металла $\rho_m(\omega) \equiv \text{const}$, получаем $\lambda(\omega) \equiv 0$, $\gamma(\omega) \equiv \text{const} = \gamma_F$. Тогда, подставляя (5) и (6) в (2), находим

$$\delta\sigma_{eg} = \Theta \frac{2e^2}{\hbar} V^2 \rho_a(\varepsilon_F, \Theta) [\Theta \pi V^2 \rho_a(\varepsilon_F, \Theta) I_1 + 2\gamma_F I_2], \quad (8)$$

где

$$I_1 = \frac{\xi^2 (\xi^4 + 3\gamma_F^4)}{3\gamma_F^2 (\xi^2 + \gamma_F^2)^3}, \quad I_2 = -\frac{\xi^2}{(\xi^2 + \gamma_F^2)^2}. \quad (9)$$

Ясно, что в области малых покрытий ($\Theta \ll 1$) статическая проводимость ЭГ убывает, так как $\delta\sigma_{eg} \propto I_2$ и $I_2 < 0$. Для покрытий $\Theta > \Theta^*$, где

$$\Theta^* = -\frac{2\gamma_F}{\pi V^2 \rho_a(\varepsilon_F, \Theta^*)} \frac{I_2}{I_1}, \quad (10)$$

статическая проводимость растет при условии, что уравнение (10) дает разумное значение $\Theta^* < 1$. Подчеркнем, что точный (для случая $\Omega_F = 0$) результат (8) может рассматриваться как оценочный для случая $|\Omega_F| \ll \xi$.

Пусть теперь $|\Omega_F| \gg \xi$. Тогда вместо (3) имеем

$$\text{Im } G_{eg}^{\pm}(\Omega_F) \approx -\frac{\gamma_F}{\Omega_F^2 + \gamma_F^2},$$

$$\text{Im } \delta G_{eg}^{\times}(\Omega_F, \Theta) = -\Theta \left(\pi \rho_a(\varepsilon_F, \Theta)(\Omega_F^2 - \gamma_F^2) + \gamma_F \Omega_F \frac{B_F(\Theta)}{B_F^2(\Theta) + \Gamma_F^2} \right). \quad (11)$$

Легко видеть, что добавка $\delta\sigma_{eg}$ будет всегда положительной при условии $|\Omega_F| > \gamma_F$. Можно показать, что энергия обрезания $\xi \sim t$. Оценка значения γ_F должна проводиться для конкретной адсорбционной системы.

Перейдем теперь к полупроводниковой подложке, плотность состояний которой $\rho_{sc}(\omega)$ будем описывать моделью Халдейна–Андерсона [9]: $\rho_{sc}(\omega) = \bar{\rho}_{sc} = \text{const}$ при $|\omega| > E_g/2$ и $\rho_{sc}(\omega) = 0$ при $|\omega| < E_g/2$, где E_g — ширина запрещенной зоны. Считая полупроводник невырожденным, т.е. предполагая, что уровень Ферми ε_F лежит в области запрещенной зоны ($-E_g/2 < \varepsilon_F < E_g/2$), получим для данной области энергий $\gamma_F \equiv 0$ и

$$\lambda_F = \bar{\rho}_{sc} V^2 \ln \left| \frac{\Omega_F - E_g/2}{\Omega_F + E_g/2} \right|. \quad (12)$$

Рассмотрим для определенности адсорбцию атомарного водорода, а в качестве металла подложки выберем вольфрам. Принимая работу выхода W(111) равной $\phi_m = 4.47$ eV [11], а работу выхода однослойного графена (single-layer graphene — SLG) равной $\phi_g = 4.26$ eV, получим $\Omega_F = \varepsilon_F - \varepsilon_D = \phi_g - \phi_m = -0.21$ eV. Здесь и далее считаем, что положение уровня Ферми системы диктуется вольфрамом. Полагая для простоты $\xi \sim t$ и используя метод связывающих орбиталей (МСО) Харрисона [12,13], получим для ковалентного матричного элемента π -связи $|V_{pp\pi}| = t = 0.63(\hbar^2/ma^2)$, где $a = 1.42$ Å, m — масса свободного электрона, откуда получаем $\xi = 2.38$ eV. Имеем, таким образом, ситуацию, когда $|\Omega_F| \ll \xi$. Упрощая выражения (3), получим из (2) следующее приближенное выражение:

$$\delta\sigma_{eg} \approx \Theta \frac{2e^2}{\hbar} V^2 \rho_a(\varepsilon_F, \Theta) [\Theta \pi V^2 \rho_a(\varepsilon_F, \Theta) I_1 + 2\Delta I_2], \quad (13)$$

где

$$I_1 = \frac{\xi^2(\xi^4 + 3\Delta^4)}{3\Delta^2(\xi^2 + \Delta^2)^3}, \quad I_2 = -\frac{\xi^2}{(\xi^2 + \Delta^2)^2}. \quad (14)$$

Используя МСО, найдем матричный элемент взаимодействия водород-графен $V = V_{sp\sigma} = 1.42(\hbar^2/md^2) = 6.40 \text{ eV}$ ($d = r_a(\text{C}) + r_B$, где атомный радиус углерода $r_a(\text{C}) = 0.77 \text{ \AA}$ [11] и радиус Бора $r_B = 0.53 \text{ \AA}$). Так как $\Gamma_F = \pi V^2 \rho_{eg}(\epsilon_F)$ и $\rho_{eg}(\epsilon_F) = \pi^{-1} \Delta / (\Omega_F^2 + \Delta^2)$, максимальное значение плотности состояний (ПС) ЭГ есть $(\pi \Delta)^{-1}$, откуда $\Gamma_F / \Delta \sim V^2 / \Delta^2$.

Для оценки $\Delta = \pi V_{gm}^2 \rho_m$, где ρ_m есть ПС металла, учтем, во-первых, что $V_{gm} = V_{pd\sigma} = 2.95(\hbar^2 r_d^{3/2} / m d'^{7/2})$, где r_d — радиус состояния $|d\rangle$ и $d' = r_a(\text{W}) + r_a(\text{C})$. Принимая $r_a = 1.41 \text{ \AA}$ [11] и $r_d = 1.27 \text{ \AA}$ [12,13], получим $V_{gm} \approx 2.10 \text{ eV}$. Полагая ПС вольфрама $\rho_m = 10/W_b$ и ширину d -зоны $W_b \approx 10 \text{ eV}$ [14], получаем $\rho_m \approx 1 \text{ eV}^{-1}$ и $\Delta \approx 13.85 \text{ eV}$. Таким образом, максимальная величина отношения $\Gamma_F / \Delta \approx 0.21$, откуда $\Gamma_F \approx 2.96 \text{ eV}$ и $\rho_{eg}(\epsilon_F) \approx 2.3 \cdot 10^{-2} \text{ eV}^{-1}$. Так как $\xi^2 / \Delta^2 \approx 0.03$, мы можем упростить выражения для I_1 и I_2 , получив $I_1 \approx -I_2 \approx \xi^2 / \Delta^4$.

Перейдем теперь к конечным покрытиям и оценим значения $\epsilon_a(\Theta)$ и $\rho_a(\epsilon_F, \Theta)$. Было показано (см., например, [15]), что в присутствии диполь-дипольного отталкивания квазиуровень адатома ϵ_a смещается в положение $\epsilon_a(\Theta) = \epsilon_a - \xi \Theta^{3/2} Z_a(\Theta)$, где константа дипольного взаимодействия $\xi = 2e^2 l^2 N_{ML}^3 \bar{A}$ ($\bar{A} \sim 10$ — коэффициент, l — длина адсорбционной связи), $Z_a(\Theta) = 1 - n_a(\Theta)$ — заряд адатома водорода. Так как $Z_a > 0$ для всех покрытий, увеличение Θ ведет к сдвигу $\epsilon_a(\Theta)$ квазиуровня вниз по энергии. Оценим значение ϵ_a при нулевом покрытии. Для свободного атома положим $\epsilon_a^0 = -I$, где $I = 13.6 \text{ eV}$ есть энергия ионизации. Теперь примем во внимание кулоновский сдвиг $\Delta_C = e^2 / 4r_B = 6.79 \text{ eV}$, где мы положили $l = r_B$ [16]. Тогда $\epsilon_a = \Delta_C - I = -6.81 \text{ eV}$. Полагая $N_{ML} = S^{-1}$, где $S = 3\sqrt{3}a^2/4$ есть площадь, приходящаяся на один атом углерода, получим $\xi \approx 18.55 \text{ eV}$.

Далее, можно показать, что $\Lambda(\Omega) = V^2 \Omega / (\Omega^2 + \Delta^2)$. Так как $\Omega_F = -0.21 \text{ eV}$, получаем $\Lambda_F \approx -0.04 \text{ eV}$, $B_F(0) = I - \Delta_C - \phi - \Lambda_F \approx 2.38 \text{ eV}$.

Так как

$$n_a(\Theta) \approx \int_{-\infty}^{-\phi} \rho_a(\omega, \Theta) d\omega,$$

$$\rho_a(\omega, \Theta) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{(\omega - \varepsilon_a(\Theta) - \Lambda(\omega))^2 + \Gamma^2(\omega)}. \quad (15)$$

Упростим вычисления, заменив $\Gamma(\omega)$ и $\Lambda(\omega)$ их значениями на уровне Ферми. Тогда получим

$$n_a(\Theta) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan\left(\frac{B_F(\Theta)}{\Gamma_F}\right). \quad (16)$$

Для $\Theta = 0$ имеем $n_a(0) \approx 0.72$ и $Z_a(0) \approx 0.28$. Так как с ростом Θ заряд адатома убывает, положим для высоких покрытий $Z_a(\Theta) \ll 1$, что дает

$$Z_a(\Theta) \approx \frac{-B_F(0) + \sqrt{B_F^2(0) + 4\Theta^{3/2}\xi(\Gamma_F/\pi)}}{2\Theta^{3/2}\xi}. \quad (17)$$

Для монослоя адатомов получаем $Z_a(1) \approx 0.17$. Так как $B_F(\Theta) = B_F(0) + \Theta^{3/2}\xi Z_a(\Theta)$, имеем $B_F(1) \approx 5.53$ eV. Таким образом, ПС на адатоме при нулевом и монослойном покрытиях есть $\rho_a(\varepsilon_F, 0) \approx 6.53 \cdot 10^{-2}$ eV⁻¹, $\rho_a(\varepsilon_F, 1) \approx 2.39 \cdot 10^{-2}$ eV⁻¹. Учитывая, что $\pi V^2 \rho_a(\varepsilon_F, 1) \approx 3.07$ eV и $2\Delta \approx 27.70$ eV, можем упростить выражение (4):

$$\delta\sigma_{eg} \approx -\frac{2e^2}{\hbar} 2\Theta V^2 \rho_a(\varepsilon_F, 1) \frac{\xi^2}{\Delta^3}. \quad (18)$$

В работе [10] было получено значение $\sigma_{eg} \approx (2e^2/\hbar)(\xi/\Delta)^2$, откуда находим

$$\frac{\delta\sigma_{eg}}{\sigma_{eg}} \approx -\Theta \frac{2V^2 \rho_a(\varepsilon_F, 1)}{\Delta}. \quad (19)$$

Для монослоя адатомов водорода получаем $|\delta\sigma_{eg}/\sigma_{eg}| \approx 0.44$. Таким образом, оценки показывают, что изменение статической проводимости ЭГ $\delta\sigma_{eg}$ по порядку величины совпадает с самим значением σ_{eg} .

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 12-02-00165а) и программой финансовой поддержки ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01).

Список литературы

- [1] *Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.H., Blake P., Katsnelson M.I., Novoselov K.S.* // *Nature Mater.* 2007. V. 6. P. 652–655.
- [2] *Basu S., Bhattacharya P.* // *Sensors and Actuators.* B. 2013. V. 173. P. 1–21.
- [3] *Llobet E.* // *Sensors and Actuators.* B. 2013. V. 179. P. 32–45.
- [4] *Давыдов С.Ю., Мошников В.А., Федотов А.А.* // *ЖТФ.* 2006. Т. 51. В. 1. С.141–142.
- [5] *Аньчков Д.Г., Давыдов С.Ю.* // *ФТТ.* 2011. Т. 53. В. 4. С. 820–823.
- [6] *Браун О.М., Медведев В.К.* // *УФН.* 1989. Т. 32. В. 4. С. 631–666.
- [7] *Давыдов С.Ю.* // *ФТП.* 2013. Т. 47. В. 1. С. 97–106.
- [8] *Давыдов С.Ю.* // *ФТТ.* 2011. Т. 53. В. 12. С. 2414–2423.
- [9] *Алисултанов З.З.* // *Письма в ЖТФ.* 2013. Т. 39. В. 17. С. 8–15.
- [10] *Давыдов С.Ю.* // *ФТТ.* 2014. Т. 56. В. 4. С. 816–820.
- [11] *Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.* М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 568 и таблица на форзаце.
- [12] *Харрисон У.* *Электронная структура и свойства твердых тел.* М.: Мир, 1983, таблица на форзаце
- [13] *Harrison W.A.* // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 27. N 6. P. 3592–3604.
- [14] *Einstein T.L., Schrieffer J.R.* // *Phys. Rev. B.* 1973. V. 7. N 6. P. 3592–3648.
- [15] *Давыдов С.Ю., Трошин С.В.* // *ФТТ.* 2007. Т. 49. В. 8. С. 1508–1513.
- [16] *Gadzuk J.W.* // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 1. N 3. P. 2110–2129.