

01;05;06

Электронная теплопроводность эпитаксиального графена на карбиде кремния

© З.З. Алисултанов^{1,2,3}, Р.П. Мейланов⁴¹ Институт физики им. И.М. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва³ Дагестанский государственный университет, Махачкала⁴ Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Махачкала

E-mail: zaur0102@gmail.com

Поступило в Редакцию 20 октября 2015 г.

В рамках простой аналитической модели исследована диагональная компонента тензора электронной теплопроводности эпитаксиального графена, сформированного в полупроводнике. Показано, что при значениях химического потенциала вблизи края запрещенной зоны подложки теплопроводность резко изменяется. Получены низкотемпературные выражения для теплопроводности.

Исследование графена в настоящее время является актуальной проблемой экспериментальной и теоретической физики конденсированного состояния [1]. Одним из самых интересных свойств графена для потенциальных приложений является его чрезвычайно высокая теплопроводность [2–4]. Во всех металлических веществах преобладает теплопередача посредством электронов, а вкладом фононов можно пренебречь (см., например, [5]). Однако в углеродных материалах, в частности в графене, фононный вклад оказывается значительным [4]. Это связано с большой групповой скоростью фононов, обусловленной сильной химической связью и малой массой атома углерода. В настоящее время графен является материалом с самым высоким значением теплопроводности [2]. Потенциальные приложения в основном связаны с проблемой отвода тепла в графеновых устройствах.

В настоящей работе в рамках простой модели мы рассмотрим электронную теплопроводность эпитаксиального графена (ЭГ) на полупроводниковой подложке. Исследование ЭГ является одной из главных проблем физики графена [6], что связано с рядом фундаментальных при-

чин, о которых подробно написано в работе [7]. В качестве конкретного примера мы рассмотрим подложку SiC.

Теплопроводность определяется как величина теплового потока, возникающего при приложении градиента температуры. Электронная теплопроводность изотропной системы в общем виде определяется с помощью формулы [8]

$$\kappa(\mu, T) = \frac{1}{e^2 T} \int d\varepsilon \sigma(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] + T \alpha(\mu, T) Z(\mu, T), \quad (1)$$

где $f(\varepsilon) = [\exp((\varepsilon - \mu)/k_B T) + 1]^{-1}$ — функция распределения Ферми–Дирака, μ — химический потенциал, T — температура, k_B — постоянная Больцмана, $\sigma(\varepsilon)$ — электропроводность при нулевой температуре, α — термоэлектрический коэффициент, $Z(\mu, T)$ — коэффициент Зеебека, которые определяются следующим образом [9–12]:

$$\alpha(\mu, T) = \frac{1}{eT} \int d\varepsilon \sigma(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right], \quad (2)$$

$$Z(\mu, T) = -\alpha(\mu, T) / \sigma(\mu, T),$$

$$\sigma(\mu, T) = \int d\varepsilon \sigma(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right],$$

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{2v_F^2 \hbar e^2}{\pi N S} \sum_{k, \nu_{b1}, \nu_{b2} = \pm 1} \text{Im} G_{\nu_{b1}}(\mathbf{k}, \varepsilon) \text{Im} G_{\nu_{b2}}(\mathbf{k}, \varepsilon), \quad (3)$$

где $v_F \approx 10^8$ cm/s — скорость Ферми электронов графена, S — площадь графена, $G_{\nu_b}(\mathbf{k}, \varepsilon)$ — функция Грина электронов графена, ν_b — зонный индекс, $\nu_b = +1$ соответствует зоне проводимости, $\nu_b = -1$ — валентной зоне; ν_{b1} и ν_{b2} — зонные индексы, входящие в функции $G(\mathbf{k}, \varepsilon)$ и $G(\mathbf{k}, \varepsilon + \omega)$ соответственно.

Для исследования ЭГ мы будем пользоваться простой моделью Давыдова. Эта модель оказалась очень плодотворной для качественных исследований [7, 13–16]. Суть модели заключается в том, что ЭГ представляется в виде адсорбированных на поверхности металла или полупроводника атомов углерода, выстроенных в гексагональную структуру. При этом уширение и смещение квазиуровня атома углерода учитываются в рамках моделей Андерсона–Ньюнса (для металлической подложки) и Халдейна–Андерсона (для полупроводниковой подложки)

(подробно об этих моделях см. в [16]), а электронные перескоки между соседними атомами включаются в теорию с помощью уравнения Дайсона. В итоге получается следующее выражение для функции Грина электронов ЭГ (подробности см. в [7])

$$G_q^{-1}(\varepsilon) = G_0^{-1}(\varepsilon) - tf(\mathbf{q}), \quad (4)$$

где $f(\mathbf{q}) = 2 \exp(iq_x a/2) \cos(q_y a \sqrt{3}/2) + \exp(-iq_x a)$, $a \approx 1.42 \text{ \AA}$;

$$G^0(\varepsilon) = (\varepsilon - \varepsilon_c - \Lambda(\varepsilon) - i\Gamma_c(\varepsilon))^{-1} \quad (5)$$

есть функция Грина одного атома углерода; ε_c , $\Lambda(\varepsilon)$ и $\Gamma_c(\varepsilon)$ есть энергия, функция смещения и полуширина квазиуровня атома углерода соответственно.

Таким образом, волновое уравнение для электронов ЭГ записывается в виде

$$\begin{pmatrix} \Lambda(E) & tf(k) \\ tf^*(k) & \Lambda(E) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix}, \quad (6)$$

из которого получаем уравнение для энергетического спектра

$$\varepsilon_q = \Lambda(\varepsilon_q) \pm \sqrt{|tf(q)|^2}. \quad (7)$$

Вблизи точки Дирака $\mathbf{Q} = (2\pi/3a, 2\pi/3\sqrt{3}a)$ имеем $tf(\mathbf{p}) = v_b v_F (-ip_x - p_y)$, где $\mathbf{p} = \hbar(\mathbf{q} - \mathbf{Q})$, а $v_F = 3ta/2\hbar$ есть скорость Ферми электронов графена ($v_F \approx 1 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$). Здесь мы будем рассматривать случай полупроводниковой подложки, вследствие чего для функций $\Lambda(\varepsilon)$ и $\Gamma_c(\varepsilon)$ будут использоваться следующие выражения (см. [7]):

$$\Gamma_c = \pi|V|^2 \rho_0 (\Theta(\Delta\varepsilon - \Delta - \varepsilon) + \Theta(\varepsilon - \Delta\varepsilon - \Delta)), \quad (8)$$

$$\Lambda(\varepsilon) = -|V|^2 \rho_0 \ln \frac{|\varepsilon - \Delta\varepsilon + \Delta|}{|\varepsilon - \Delta\varepsilon - \Delta|}, \quad (9)$$

где V — потенциал гибридизации атома углерода и подложки; Δ — полуширина запрещенной зоны полупроводника, отсчитанная от точки Дирака; $\Delta\varepsilon$ — расстояние между точкой Дирака и центром запрещенной зоны; $\rho_0 = m_e S_1 / \pi \hbar^2$ — плотность состояний подложки, приходящаяся

на один атом графена; $S_1 = 3\sqrt{3}a^2/4$ — площадь поверхности подложки, соответствующая одному атому графена; $\Theta(x)$ — единичная функция Хевисайда.

Сделаем некоторые оценки для подложки SiC, которая и рассматривается здесь в качестве конкретного примера. Для политипа 6H-SiC можно сделать следующие оценки. Полагая сродство к электрону $\chi_{6H-SiC} = 3.45$ eV [17] и $2\Delta = 3$ eV, получим, что центр запрещенной зоны в подложке лежит при энергии $\varepsilon_g = \chi + \Delta = -4.95$ eV относительно вакуума. Пусть точка Дирака ЭГ, находящегося на грани 6H-SiC(0001), лежит на 0.4 eV ниже уровня Ферми системы [18]. Так как при этом работа выхода равна $A = 3.75$ eV [18], получаем, что $\Delta\varepsilon = -0.8$ eV, т.е. точка Дирака находится на 0.8 eV выше середины запрещенной зоны. Для грани 6H-SiC(000 $\bar{1}$) уровень Ферми совпадает с точкой Дирака, а соответствующая работа выхода есть 5.33 eV [18]. Следовательно, в этом случае $\Delta\varepsilon = 0.38$ eV, т.е. точка Дирака лежит ниже середины запрещенной зоны на -0.38 eV. Для политипа 4H-SiC имеем следующее. Сродство к электрону равно $\chi_{4H-SiC} = 3.7$ eV [19], а ширина запрещенной щели $2\Delta = 3.2$ eV. Тогда $\varepsilon_g = \chi + \Delta = -5.3$ eV. Полагая, что $A = 4.5$ eV [19], получим $\Delta\varepsilon = -0.3$ eV для 4H-SiC (0001) и $\Delta\varepsilon = -0.8$ eV для 4H-SiC (000 $\bar{1}$). Потенциал гибридизации для ЭГ в рамках теории связывающих орбиталей Харрисона оценивался в работе [20]. Согласно этим работам, для Si-грани получаем $V \approx 2$ eV. Большинство исследований показывают, что связь ЭГ с C-гранью SiC очень слабая. Следуя [20], мы положим для этой грани $V \approx 0.6$ eV.

В [7] была исследована статическая проводимость ЭГ. Следуя этой работе, для величины $\sigma(\varepsilon)$ получим

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[\left(\frac{(\tilde{\varepsilon}^2 - \Gamma^2)F(\Gamma) - 4\tilde{\varepsilon}^2\Gamma^2}{F^2(\Gamma) + 4\tilde{\varepsilon}^2\Gamma^2} + 1 \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\tilde{\varepsilon}}{\Gamma} + \frac{\Gamma}{\tilde{\varepsilon}} \right) \left(\arctg \frac{F(\Gamma)}{2\tilde{\varepsilon}\Gamma} + \arctg \frac{\tilde{\varepsilon}^2 - \Gamma^2}{2\tilde{\varepsilon}\Gamma} \right) \right], \quad (10)$$

где $F(\Gamma) = \xi^2 - \tilde{\varepsilon}^2 + \Gamma^2$, $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon - \Lambda(\varepsilon)$, $\Gamma = \gamma + \Gamma_c(\varepsilon)$ (подробности см. в [7]). На рисунке приведены зависимости теплопроводности от химического потенциала при различных значениях температуры. Резкое спадание теплопроводности при значениях химического потенциала вблизи края запрещенной зоны полупроводника связано с тем, что в этой точке происходит переход от режима, когда $\Gamma_c = 0$, к режиму, когда

$\Gamma_c \neq 0$. Таким образом, в этой точке происходит резкое уменьшение времени релаксации электронов ($\tau \sim \Gamma^{-1}$), что приводит к такому же уменьшению их подвижности. Расчет показывает, что термоэлектрический вклад в теплопроводность (второе слагаемое в (1)) пренебрежимо мал.

Приведем, наконец, низкотемпературные выражения для кинетических коэффициентов. При низких температурах, когда $\mu \gg k_B T$, подынтегральные выражения в (1) существенно отличны от нуля лишь вблизи $\varepsilon = \mu$. Это означает, что вблизи этой точки можно провести разложение в ряд по степеням $\varepsilon - \mu$. Тогда

$$\alpha(\mu, T) \approx \frac{2k_B^2 T}{e} \left. \frac{d\sigma(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\mu} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{z^2 dz}{\cosh^2 z}, \quad (11)$$

$$\sigma(\mu, T) \approx \frac{1}{2} \sigma(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{\cosh^2 z}, \quad (12)$$

где мы перешли к новой переменной $z = (\varepsilon - \mu)/2k_B T$ и положили $\mu/k_B T \rightarrow \infty$ в нижнем пределе. Учитывая, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{\cosh^2 z} = 2, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \frac{z^2 dz}{\cosh^2 z} = \frac{\pi^2}{6}, \quad (13)$$

получаем

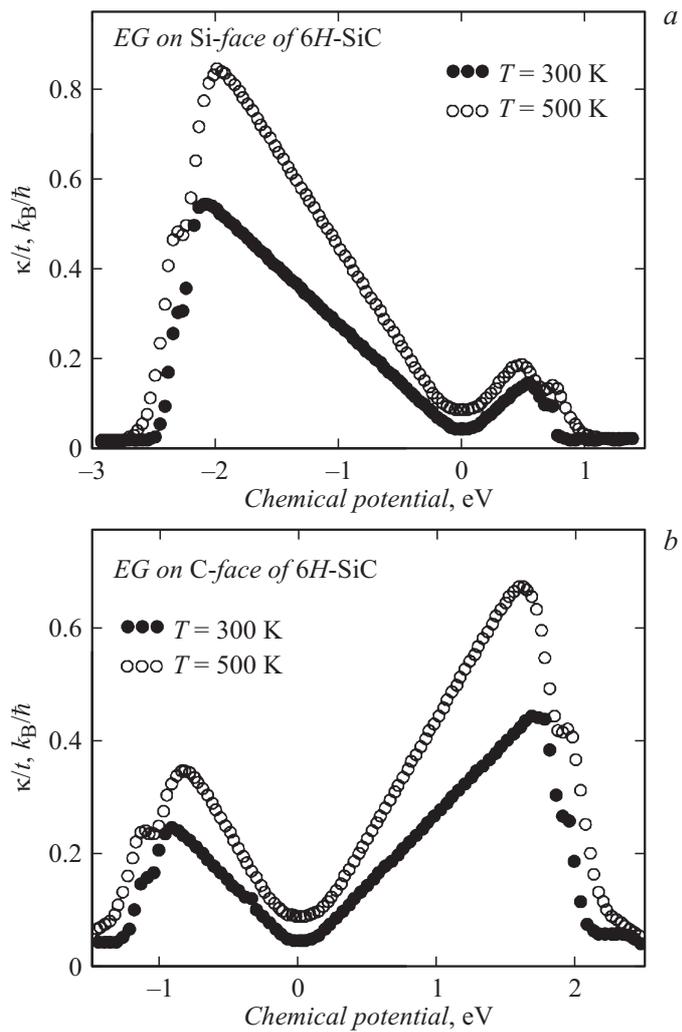
$$\alpha(\mu, T) \approx \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left. \frac{d\sigma(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\mu}, \quad \sigma(\mu, T) \approx \sigma(\mu). \quad (14)$$

Тогда для коэффициента Зеебека получаем простую формулу Мотта [11]

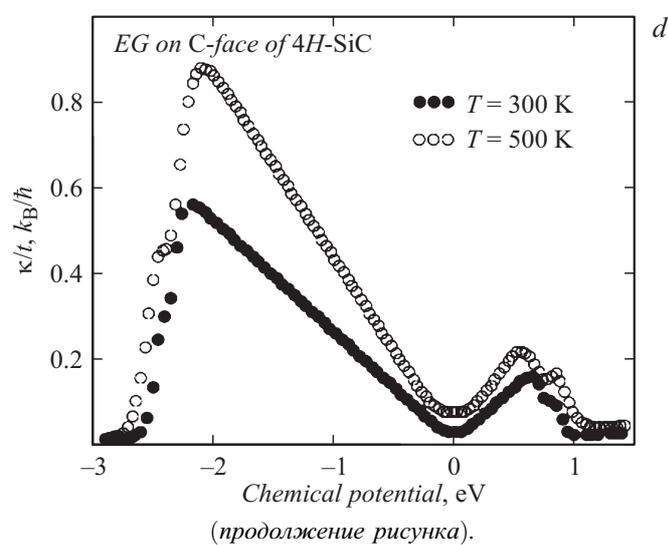
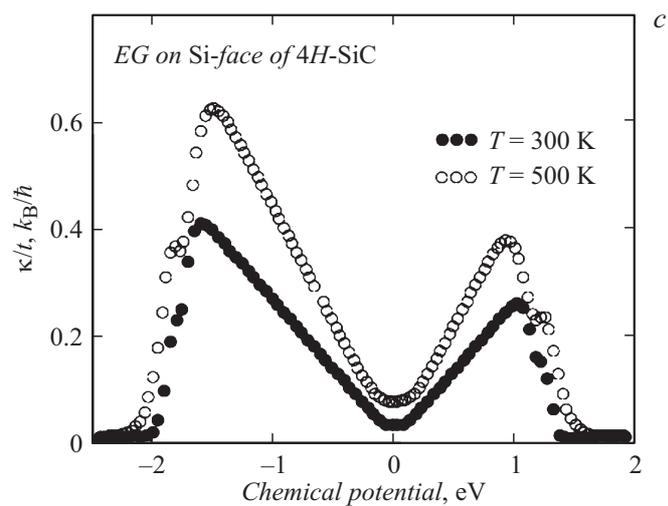
$$Z(\mu, T) = - \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left. \frac{d \ln \sigma(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\mu}, \quad (15)$$

а для теплопроводности следующее выражение:

$$\kappa(\mu, T) = \frac{\pi^2}{3e^2} \sigma(\mu) k^2 T - \frac{\pi^4 k_B^4 T^3}{9e^2} \sigma(\mu) \left[\frac{d \ln \sigma(\mu)}{d\mu} \right]^2, \quad (16)$$



Зависимость теплопроводности от химического потенциала для ЭГ на Si-гранях 6H-SiC (a) и 4H-SiC (c), на C-гранях 6H-SiC (b) и 4H-SiC (d) при различных значениях температуры.



которое в первом приближении по степеням T превращается в соотношение Видемана–Франца. Отметим, что эти низкотемпературные выражения нельзя применять вблизи значений энергий, где проводи-

мость сильно зависит от энергии [11]. В нашем случае такими точками являются края запрещенной щели подложки.

Итак, в настоящей работе мы исследовали электронную часть теплопроводности ЭГ. Эти предварительные результаты еще требуют более глубокого осмысления. Кроме того, необходимо рассмотреть фононную часть теплопроводности ЭГ, так как она может составлять немалую долю полной теплопроводности.

Работа поддержана грантами: президента РФ МК-4471.2015.2, РФФИ № 15-02-03311а, РФФИ МКН-15-19-10049, а также проектом № 3.1262.2014 Министерства образования и науки РФ в сфере научной деятельности. Автор искренне благодарен фонду Дмитрия Зимина „Династия“ за финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] *Katsnelson M.I.* Graphene: Carbon in Two Dimensions. New York: Cambridge University Press, 2012. 366 p.
- [2] *Balandin A.A., Chosh S., Bao W.* et al. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 902.
- [3] *Ghosh S., Bao W., Nika D.L.* et al. // Nature Mater. 2010. V. 9. P. 555.
- [4] *Balandin A.A.* // Nature Mater. 2011. V. 10. P. 569.
- [5] *Займан Дж.* Электроны и фононы. М.: ИЛ 1962. С. 488.
- [6] *Berger C., Song Zh., Li T.* et al. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 19912.
- [7] *Алисултанов З.З., Мейланов Р.П.* // ФТП. 2014. Т. 48(7). С. 951–962.
- [8] *Oji H.* // J. Phys. C. 1984. V. 17. P. 3059.
- [9] *Jonson M., Girvin S.M.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 1939.
- [10] *Peres N.M.R., Guinea F., Castro Neto A.H.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 125411.
- [11] *Sharapov S.G., Varlamov A.A.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 035430.
- [12] *Ma R., Zhu L., Sheng L.* et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 075420.
- [13] *Davydov S.Yu.* // Semiconductors. 2011. V. 45. P. 629.
- [14] *Alisultanov Z.Z.* // JETP Letters. 2013. V. 98(2). P. 111.
- [15] *Alisultanov Z.Z.* // Physica E. 2015. V. 69. P. 89–95.
- [16] *Давыдов С.Ю.* Теория адсорбции: метод модельных гамильтонианов. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2013. 235 с. twirpx.com/file/1596114/.
- [17] *Давыдов С.Ю.* // ФТП. 2007. V. 41 (6). P. 718.
- [18] *Mattausch A., Pankratov O.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 076802.
- [19] *Na N., Kim H., Adachi K.* et al. // J. Electron. Mater. 2004. V. 33. P. 89.
- [20] *Давыдов С.Ю.* // ФТП. 2013. V. 47(1). С. 97–106.