

Об особенностях плотности состояний эпитаксиального графена, сформированного на металлической и полупроводниковой подложках

© С.Ю. Давыдов[†]

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 5 марта 2012 г. Принята к печати 13 апреля 2012 г.)

С единых позиций получены аналитические выражения для локальных плотностей состояний эпитаксиального графена, сформированного на металлической и полупроводниковой подложках. Подробно рассмотрены режимы сильной и слабой связи графен–подложка. Показано, что в случае сильной связи (взаимодействие атомов углерода графена с подложкой много больше, чем их взаимодействие между собой) локальная плотность состояний графена близка к плотности состояний изолированного адатома углерода как для металлической, так и для полупроводниковой подложки. В противоположном случае слабой связи графен–полупроводниковая подложка (взаимодействие атомов углерода графена с подложкой много меньше, чем их взаимодействие между собой) щель в локальной плотности состояний графена отсутствует, а точка Дирака лежит в области запрещенной зоны полупроводника и совпадает по энергии с локальным уровнем изолированного (одиночного) адатома углерода. Графен, сформированный на металле, также характеризуется бесщелевой локальной плотностью состояний. Задача о наведенной полупроводниковой подложкой щели рассмотрена в общем случае. Показано, что в зависимости от соотношения параметров задачи в спектре графена могут существовать как две щели, так и одна, перекрывающиеся по энергии с запрещенной зоной подложки. Построена зависимость ширины щелей от режима взаимодействия графен–подложка. Численные оценки сделаны для эпитаксиального графена, сформированного на гранях $6H\text{-SiC}\{0001\}$.

1. Введение

Уникальность свойств графена в настоящее время хорошо известна и в значительной степени теоретически объяснена (см., например, обзоры [1–7]). Графен, связанный с подложкой и, как правило, сформированный на ней [1,4,6,7], называется эпитаксиальным. В качестве подложек чаще всего выступают кристаллы $6H\text{-SiC}\{0001\}$ и $4H\text{-SiC}\{0001\}$. Такая популярность карбида кремния объясняется тем обстоятельством, что путем термодесорбции атомов кремния с его поверхности можно создать пленку графена [6,7]. Результат такого процесса достаточно критически зависит от того, с какой грани карбида кремния (Si- или C-границы) осуществлялось удаление атомов кремния [8–12]. При использовании в качестве подложки $\text{SiC}\{0001\}$, т.е. Si-границы карбида кремния, монослой графена отделен от подложки буферным слоем, ковалентно связанным с подложкой, причем в этой связи участвуют только 30% атомов углерода. Для подложки $\text{SiC}\{000\bar{1}\}$, т.е. C-границы, ситуация не столь ясна. В большинстве исследований получают монослой графена, слабо связанный с C-гранью подложки, т.е. без признаков какого-либо буферного слоя. Есть, однако, противоположные данные (см. [8,9] и ссылки, приведенные там): связь первого слоя атомов углерода с C-гранью SiC-подложки является сильной (ковалентной). Одним из вариантов эпитаксиального графена можно считать так называемый квазисвободный (*quasi-free standing*) графен. Для его создания зачастую прибегают к интеркаливанию под внешний углерод-

ный слой чужеродных атомов (например, атомарного водорода), которые разрывают ковалентные связи между первым и вторым слоями.

Таким образом, вопросы взаимодействия эпитаксиального графена с подложкой крайне важны, так как определяют характеристики графенового листа. Среди таких характеристик одной из основных является наличие или отсутствие щели в электронном спектре однолистного графена. Действительно, наличие щели с заданной (или, лучше, управляемой) шириной является залогом успешного применения графена в приборных структурах. Некоторые аспекты задачи об эпитаксиальном графене, сформированном на металлической и полупроводниковой подложках, рассматривались нами соответственно в работах [13,14]. При этом был использован следующий искусственный прием: сначала рассматривался набор изолированных адатомов углерода, а потом из этих адатомов выстраивалась решетка графена. В [15] было показано, что для двух атомов (димера) такой подход дает результаты, совпадающие с результатами строгого рассмотрения задачи.

В работах [13,14] считалось, что между адатомами действует прямой обмен, описываемый амплитудой перехода t электрона между ближайшими соседями. Оказалось, что при адсорбции на металле плотность состояний графена в точке Дирака отлична от нуля [13]. В работе [14] была показана возможность появления наведенной подложкой щели в спектре графена. Отметим, что в литературных данных имеется значительный разброс: значения ширины щелей лежат в интервале от нуля до ширины запрещенной зоны подложки [7,10,11,16–21].

[†] E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

В настоящей работе задача о влиянии прямого обмена на спектр эпитаксиального графена, сформированного как на металлической, так и на полупроводниковой подложках, рассмотрена в рамках единого подхода.

2. Модель

Рассмотрим атом с энергетическим уровнем ε_a , занимающий узел i адсорбированного слоя. Далее будем считать, что узлы образуют решетку графена. Соответствующий гамильтониан для невзаимодействующих адатомов есть

$$H_0 = \sum_k \varepsilon_k c_k^+ c_k + \varepsilon_a a_i^+ a_i + \sum_k (V_{ka} c_k^+ a_i + V_{ka} a_i^+ c_k). \quad (1)$$

Здесь ε_k — закон дисперсии электронов в подложке, V_{ka} — матричный элемент взаимодействия состояния адатома $|a_i\rangle$ с состоянием подложки $|\mathbf{k}\rangle$, $c_k^+(c_k)$ — оператор рождения (уничтожения) электрона в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$, $a_i^+(a_i)$ — те же операторы, но для состояния адатома $|a_i\rangle$. Функция Грина $g_{ij} = \langle a_j | g | a_i \rangle$, отвечающая гамильтониану (1), имеет вид [13,14]

$$g_{ij} = \delta_{ij} (\omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega))^{-1}. \quad (2)$$

Здесь δ_{ij} — символ Кронекера; полуширина квазиуровня есть

$$\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_s(\omega), \quad (3)$$

где $\rho_s(\omega)$ — плотность состояний подложки; функция сдвига квазиуровня есть

$$\Lambda(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'}, \quad (4)$$

где P — символ главного значения. Отметим, что мы ввели здесь усредненный по зоне Бриллюэна (B.Z.) квадрат матричного элемента $V^2 = \langle |V_{ka}|^2 \rangle_{\text{B.Z.}}$.

Введем теперь оператор межузельного перехода электронов $T_{ij} = \langle a_j | T | a_i \rangle$ ($i \neq j$), спаривающий адатомы, занимающие узлы i и j . Тогда для нахождения функции Грина взаимодействующей системы адатомов G_{ij} можем записать уравнения Дайсона вида

$$G_{ij} = g_{ij} + g_{il} T_{lm} G_{mj}, \quad (5)$$

где подразумевается суммирование по повторяющемуся индексу. Для решения уравнения (5) нужно конкретизировать оператор T_{ij} . Как и в работах [13,14], предполагаем, что между ближайшими соседями в решетке графена действует прямой обмен с амплитудой перехода t .

Выберем „нулевой“ адатом, находящийся в узле с координатами $(0, 0)$, и три его ближайших соседа, занимающих следующие узлы:

$$a(-\sqrt{3}/2, 1/2), \quad a(\sqrt{3}/2, 1/2), \quad a(0, -1), \quad (6)$$

где $a = 1.42 \text{ \AA}$. Ограничиваясь взаимодействием только ближайших соседей, можем переписать (5) в виде

$$G_{00} = g_{00} + g_{00}(T_{01}G_{10} + T_{02}G_{20} + T_{03}G_{30}). \quad (7)$$

Учтем, что $T_{01} = T_{02} = T_{03} = t$. Воспользовавшись трансформационными свойствами функций Грина G_{0i} , вместо (7) получим

$$G_{00}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) = \Omega - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega) \mp tf(\mathbf{k}),$$

$$f^2(\mathbf{k}) = 3 + 2 \cos(k_x a \sqrt{3}) + 4 \cos(k_x a \sqrt{3}/2) \cos(3k_y a/2). \quad (8)$$

Здесь \mathbf{k} — волновые векторы, соответствующие структуре графена, $\Omega = \omega - \varepsilon_a$, верхний знак относится к π^* -зоне ($\bar{\Omega} \equiv \Omega - \Lambda(\omega) > 0$), нижний — к π -зоне графена ($\bar{\Omega} < 0$).¹ В дальнейшем мы прибегнем к низкоэнергетической аппроксимации спектра графена, положив

$$\varepsilon_{\pm}(\mathbf{q}) = \varepsilon_a \pm \frac{3}{2} ta|\mathbf{q}|, \quad (9)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{K} - \mathbf{k}$, $\mathbf{K} = a^{-1}(2\pi/3\sqrt{3}, 2\pi/3)$ — волновой вектор точки Дирака. Представление (8) справедливо для малых q . Окончательно получаем

$$G_{00}^{-1}(\omega, q) = \Omega - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega) \mp \frac{3t}{2}(aq). \quad (10)$$

В дальнейшем мы опускаем индексы узла, так как считаем все адатомы углерода одинаковыми, и вводим нижний индекс „g“, чтобы указать принадлежность данной величины к графену.

Найдем теперь функцию Грина $G_g(\omega)$, проинтегрировав $G_g(\omega, q)$ по волновым векторам q , лежащим внутри первой зоны Бриллюэна. Используя прием, примененный для такого интегрирования в [13,14], получим

$$G_g(\omega) = -\frac{2}{\xi^2} \left[\pm \xi + A(\omega) \cdot \text{Ln} \left(1 \mp \frac{\xi}{A(\omega)} \right) \right], \quad (11)$$

где $A(\omega) = \Omega - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega)$, $\xi \equiv 3taq_B/2$, q_B — модуль вектора обрезания, $\text{Ln}(\dots)$ — комплексный логарифм. Общее выражение для локальной плотности состояний (ЛПС), соответствующей функции Грина (11), приведено в *Приложении*.

3. Режим сильной связи графена с подложкой

Для начала рассмотрим случай, когда $\xi \ll \Gamma(\omega)$, что можно трактовать как сильную связь углеродных атомов с атомами подложки по сравнению со связью атомов

¹ В работах [14,22] в выражении для функции f имеется опечатка: в левой части второго из уравнений (10) пропущено возведение в квадрат. Отметим также, что в работе [14] допущена опечатка: во всем тексте вместо неравенств $\Omega > 0$ и $\Omega < 0$ должны стоять неравенства $\bar{\Omega} > 0$ и $\bar{\Omega} < 0$.

углерода в графеновом листе. Тогда, раскладывая комплексный логарифм в (11) по параметру ξ/A до третьих членов включительно, получим

$$G_g(\omega) \approx \frac{1}{A(\omega)} \left[1 \pm \frac{2}{3} \frac{\xi}{A(\omega)} \right]. \quad (12)$$

Локальная плотность состояний на адатоме, входящем в решетку графена, определяется как $\rho_g(\omega) = -\pi^{-1} \text{Im} G_g(\omega)$, откуда находим

$$\rho_g(\omega) \approx \rho_{g0}(\omega) \left[1 \pm \frac{4}{3} \xi \frac{\bar{\Omega}}{\Omega^2 + \Gamma^2(\omega)} \right], \quad (13)$$

где, как и выше, $\bar{\Omega} \equiv \Omega - \Lambda(\omega)$ и ЛПС изолированного адатома, которому соответствует функция Грина (2), есть

$$\rho_{g0} = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{\bar{\Omega}^2 + \Gamma^2(\omega)}. \quad (14)$$

Случаю сильной связи может соответствовать металлическая подложка. Действительно, если, следуя работе [23], считать плотность состояний в подложке $\rho_s(\omega) = \text{const}$, то, во-первых, получаем $\Gamma(\omega) = \Gamma = \text{const}$ (см. (3)), во-вторых, в приближении широкой зоны имеем $\Lambda(\omega) = 0$. Полагая $\Gamma \gg \xi$, можем использовать полученные выше результаты.

Относительное изменение ЛПС адатома, включенного в решетку графена, по сравнению с ЛПС изолированного адатома можно описать функцией вида

$$\delta_{\pm}(\omega) \equiv \frac{\rho_g(\omega) - \rho_{g0}(\omega)}{\rho_{g0}(\omega)} \approx \frac{4}{3} \xi \frac{|\Omega|}{\Omega^2 + \Gamma^2}, \quad (15)$$

$$\rho_{g0} = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\Omega^2 + \Gamma^2}. \quad (16)$$

Здесь учтено, что знак плюс в скобках выражения (13) относится к случаю $\Omega > 0$, тогда как знак минус соответствует случаю $\Omega < 0$.

Функция $\delta_{\pm}(\omega)$ является симметричной и имеет при $\Omega_{1,2} = \pm \Gamma$ максимумы, равные $\delta_{\text{max}} = 2\xi/3\Gamma$, и нуль при $\Omega = 0$. Таким образом, при объединении изолированных адатомов углерода в решетку графена на поверхности металла во всем энергетическом интервале наблюдается увеличение ЛПС адатома. При этом форма ЛПС трансформируется: лоренцев контур (14) превращается в двугорбую кривую.

Другими кандидатами на применение формулы (13) могут служить зона проводимости и валентная зона полупроводниковой подложки. Так, например, задавая в соответствии с работой [24] ЛПС подложки $\rho_s(\omega)$ в виде

$$\rho_s(\omega) = \begin{cases} \rho_s, & |\omega| \geq E_g/2, \\ 0, & |\omega| < E_g/2, \end{cases} \quad (17)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны, центр которой принят за начало отсчета энергии, $\rho_s = \text{const}$, и воспользовавшись выражениями (3) и (4), получим

$$\Gamma(\omega) = \begin{cases} \Gamma, & |\omega| \geq E_g/2, \\ 0, & |\omega| < E_g/2, \end{cases} \quad (18)$$

$$\Lambda(\omega) = \frac{\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\omega - E_g/2}{\omega + E_g/2} \right|. \quad (19)$$

Теперь выражение для $\delta_{\pm}(\omega)$ может быть представлено в виде

$$\delta_{\pm}(\omega) = \frac{4}{3} \frac{\xi}{\Gamma} C(\omega), \quad C(\omega) = \frac{|B(\omega)|}{1 + B^2(\omega)},$$

$$B(\omega) = \left[\frac{\Omega}{\Gamma} - \frac{1}{\pi} \ln \left| \frac{\omega - E_g/2}{\omega + E_g/2} \right| \right], \quad (20)$$

где $|\omega| > E_g/2$. Введем безразмерную энергетическую переменную $x = 2\omega/E_g$. Тогда

$$B(x) = \varepsilon_g(x - \eta) - \lambda(x), \quad C(x) = \frac{|B(x)|}{1 + B^2(x)}, \quad |x| > 1, \quad (21)$$

где безразмерная энергия квазиуровня адатома углерода $\eta = 2\varepsilon_a/E_g$, $\varepsilon_g = E_g/2\Gamma$ и

$$\lambda(x) = \frac{1}{\pi} \ln \left| \frac{x - 1}{x + 1} \right|. \quad (22)$$

Зависимости функции C от безразмерной энергии x при различных значениях параметров представлены на рис. 1. Из формул (21), (22) и рис. 1, *a* следует, что при $\eta = 0$ функция $C(x, \eta = 0)$ симметрична относительно нулевой энергии (середины запрещенной зоны). При $\eta \neq 0$ имеем $C(-x, -\eta) = C(x, \eta)$. Нули функции $C(x, \eta)$ определяются уравнением $B(x) = 0$, или

$$\varepsilon_g(x - \eta) - \lambda(x) = 0, \quad (23)$$

где $|x| > 1$.

Графическое решение уравнения (23) представлено на рис. 2. Корни уравнения (23) определяются точками пересечения прямой $\varepsilon_g(x - \eta)$ с функцией $\lambda(x)$. Легко показать, что при $|\eta| > x_0 - \lambda(x_0)$, где $x_0 = +[1 + (2/\pi\varepsilon_g)]^{1/2}$, уравнение (23) имеет в зонных областях два решения, x_1 и x_2 , причем при $\eta < 0$ это область валентной зоны, а при $\eta > 0$ — область зоны проводимости. При $\varepsilon_g = 1$ имеем $x_0 \approx 1.28$, что приводит к неравенству $|\eta| > 1.95$. Поэтому в рассмотренных нами случаях $\eta = \mp 2$ имеют место два нулевых значения функции $C(x, \mp 2)$, формирующие малый максимум вблизи краев зон (рис. 1, *a*). При $|\eta| \gg 1$ можно достаточно легко найти корни x_1 и x_2 . Как следует из рис. 2, один из корней (пусть корень x_1) будет близок к значению η . Из уравнения (23) получим тогда $x_1 \approx \eta + \lambda(\eta)$. Другой корень (x_2) будет лежать вблизи края соответствующей зоны. Для валентной зоны ($\eta < 0$) корень $x_2 = -1 - \alpha$, для зоны проводимости ($\eta > 0$) корень $x_2 = 1 + \alpha$, причем в обоих случаях $\alpha \approx 2 \exp(-\pi\varepsilon_g|\eta|)$.

При $|x| \rightarrow \infty$ имеем $B(|x|) \sim \varepsilon_g|x|$ и $C(|x|) \propto 1/\varepsilon_g|x|$. При $x \rightarrow \mp 1$ получаем $\lambda(x) \rightarrow \pm\infty$, но рост этот логарифмический и захватывает лишь небольшой энергетический интервал. При этом $|B(x)| \rightarrow \infty$, а

$C(x) \propto 1/|B(x)|$. К сожалению, масштаб рис. 1, *a* не передает такой зависимости для случаев $\eta = -2$ в области $x < 0$ и $\eta = 2$ в области $x > 0$. С другой стороны, для случая $\eta = 0$ зависимость $C(x) \propto 1/|B(x)|$ хорошо наблюдается в узких областях у краев зон (рис. 1, *a* и *b*).

На рис. 1, *b* представлены зависимости функции C от параметра ε_g (так как рассматривается симметричный случай $\eta = 0$, на рисунке изображена только область положительных энергий): с ростом ε_g функция C убывает. Такую зависимость легко усмотреть из формулы (21): при $\varepsilon_g \gg 1$ получаем $C \sim 1/B \propto 1/\varepsilon_g$.

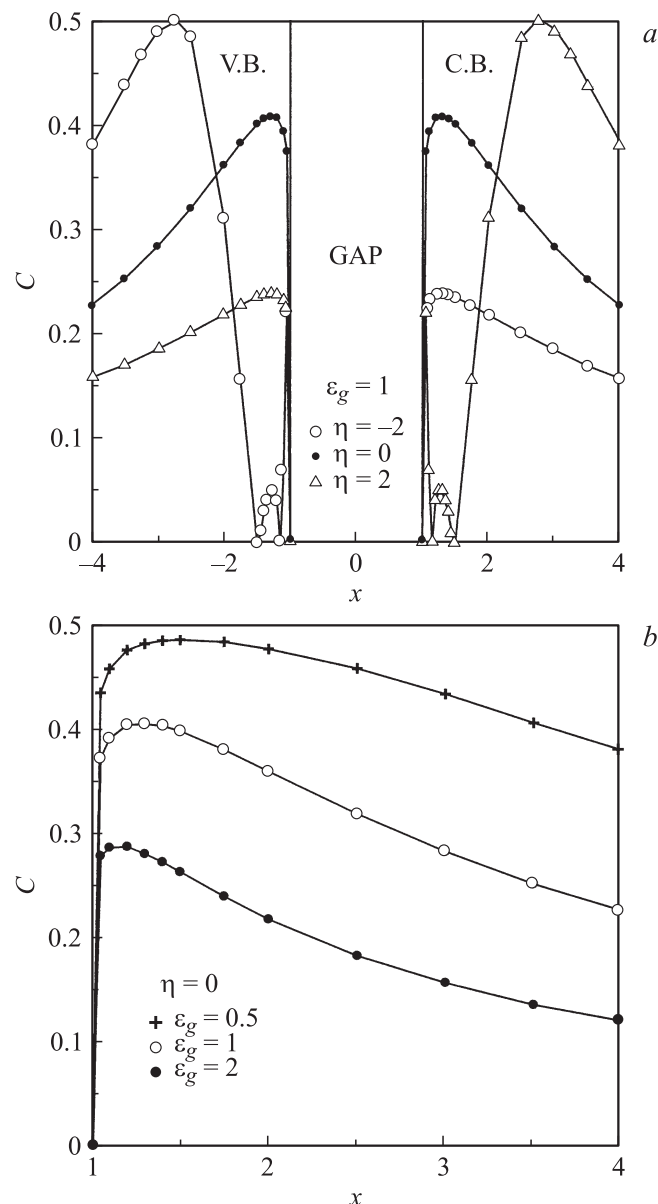


Рис. 1. Случай сильной связи графен–подложка: зависимости функции C от безразмерной энергии x . *a* — показаны области валентной зоны (V.B.) и зоны проводимости (C.B.) полупроводниковой подложки; $\varepsilon_g = 1$, $\eta = -2, 0, 2$. *b* — $\eta = 0$, $\varepsilon_g = 0, 5, 1, 2$; изображены только правые ветви симметричных кривых для $x > 0$.

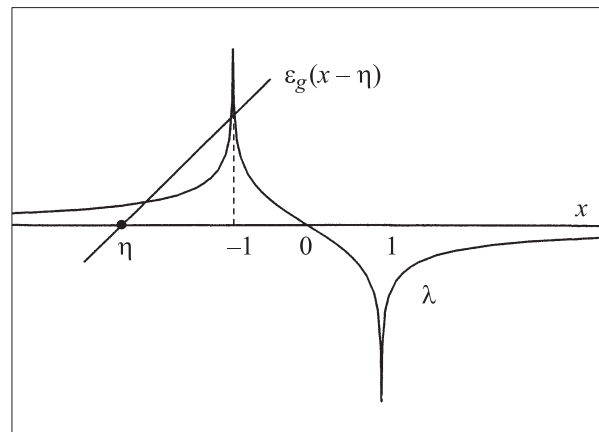


Рис. 2. Графическое решение уравнения (23).

Отметим, что режим сильной связи неприменим к состояниям, перекрывающимся с запрещенной зоной подложки, так как в этом энергетическом интервале $\Gamma(\omega) = 0$. Заметим, однако, что плотность состояний изолированного адатома ρ_{g0} , задаваемая выражением (14) и входящая в выражение (13) для плотности состояний эпитаксиального графена, при $\Gamma(\omega) = 0$ обращается в 0 (за исключением локального состояния — см. рис. 2).

4. Режим слабой связи графена с подложкой

Рассмотрим теперь ситуацию, когда $\xi \gg \Gamma$. В случае металлической подложки такое неравенство является необходимым, но не достаточным. Для выполнения условия $\xi/|A(\omega)| \gg 1$ в этом случае нужно потребовать, чтобы $\xi^2 \gg \Omega^2 + \Gamma^2$, что ограничивает рассматриваемую энергетическую область. Воспользовавшись Приложением, легко показать, что в этом случае ЛПС графена имеет вид

$$\rho_g(\omega) \approx \frac{1}{\pi\xi^2} \left\{ \Gamma \ln \frac{\xi^2}{\Omega^2 + \Gamma^2} + 2|\Omega| \left[\pi - \arctan \frac{\Gamma}{|\Omega|} \right] \right\}. \quad (24)$$

Отметим, что выражение (24) в рассматриваемом здесь пределе переходит в формулу (3) работы [13].

Перейдем к безразмерным единицам: безразмерной энергии $y = \Omega/\Gamma$ и безразмерной функции $Q(y)$, пропорциональной плотности состояний:

$$Q_m(y) \equiv \pi\Gamma\rho_g(y) = (\Gamma/\xi)^2 F_m(y), \quad (25)$$

$$F_m(y) \approx \ln \frac{(\xi/\Gamma)^2}{y^2 + 1} + 2|y|[\pi - \arctan(|y|^{-1})]. \quad (26)$$

Из (26) следует, что функция $F_m(y)$ является симметричной. Величина $Q_{m0} \equiv Q_m(0) = (\Gamma/\xi)^2 \ln[(\xi/\Gamma)^2]$ приблизительно пропорциональна $(\Gamma/\xi)^2$. При $|y| \ll 1$ функция $F_m(y) \approx 2 \ln(\xi/\Gamma) + \pi|y|$. Таким образом, как и в

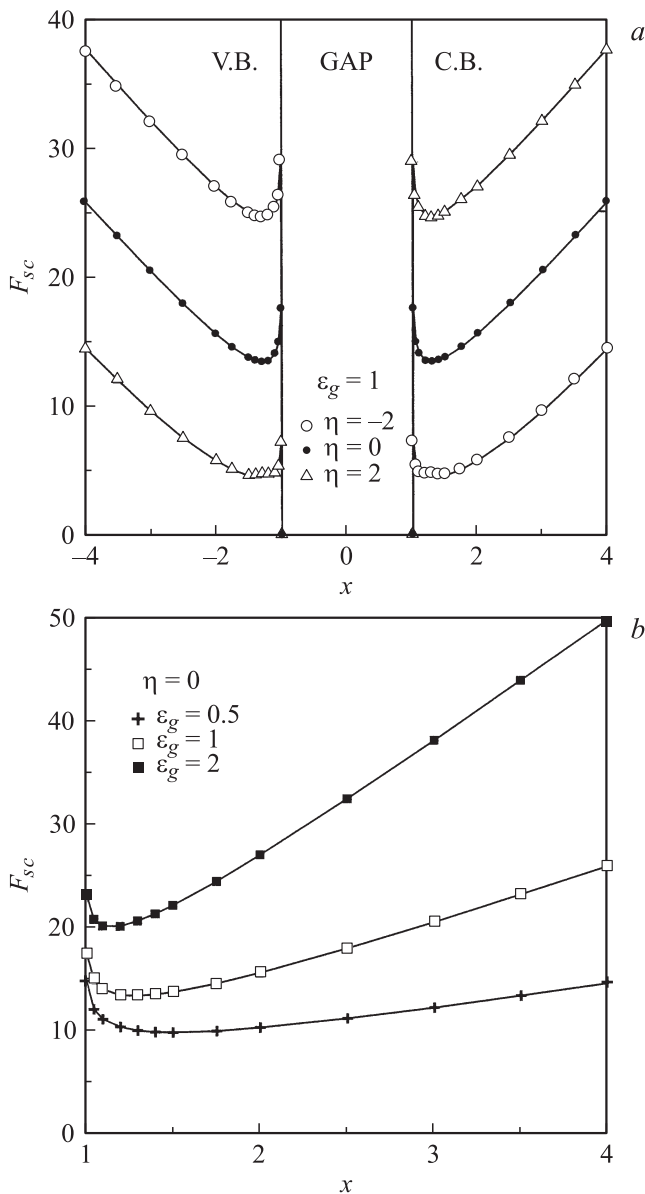


Рис. 3. Случай слабой связи графен–подложка: зависимости функции F_{sc} от безразмерной энергии x . *a* — показаны области валентной зоны (V.B.) и зоны проводимости (C.B.) полупроводниковой подложки; $\varepsilon_g = 1$, $\eta = -2, 0, 2$, $\xi/\Gamma = 10$. *b* — $\eta = 0$, $\varepsilon_g = 0.5, 1, 2$, $\xi/\Gamma = 10$; изображены только правые ветви симметричных кривых для $x > 0$.

свободном графене, имеет место линейная зависимость ЛПС от энергии (при малых энергиях). При $y = 0$ функция $F_m \approx \ln(\xi/\Gamma)^2$, так что в пределе $\xi/\Gamma \rightarrow 0$ имеем $Q_{m0} \rightarrow 0$. При $|y| \rightarrow \infty$ получаем $F_m \propto |y|$ и $Q_m \propto |y|$, так что линейность сохраняется и в этом случае.

В случае полупроводниковой подложки неравенство $\xi \gg \Gamma$ не гарантирует выполнение условия $\xi/|A(\omega)| \gg 1$, так как при $\omega \rightarrow \mp E_g/2$ функция сдвига $\Lambda(\omega) \rightarrow \pm\infty$. Такой рост $\Lambda(\omega)$ имеет место, однако, в достаточно узких областях вблизи краев валентной зоны и зоны проводимости. Если исключить эти энергетические

интервалы из рассмотрения, то условие $\xi/|A(\omega)| \gg 1$ можно считать выполнимым.

Для энергий, отвечающих неравенству $|\Omega| > E_g/2$, т.е. энергиям, соответствующим валентной зоне и зоне проводимости подложки, вместо (24) получим

$$\rho_g(\omega) \approx \frac{1}{\pi\xi^2} \left\{ \Gamma(\omega) \ln \frac{\xi^2}{\Omega^2 + \Gamma^2(\omega)} + 2|\Omega| \left[\pi - \arctan \frac{\Gamma(\omega)}{|\Omega|} \right] \right\}. \quad (27)$$

Отметим, что выражение (27) в рассматриваемом здесь пределе совпадает с формулой (8) работы [14].

Приведем выражение (27) к безразмерному виду:

$$Q_{sc}(x) \equiv \pi\Gamma\rho_g(x) = (\Gamma/\xi)^2 F_{sc}(x), \quad (28)$$

$$F_{sc} \approx \ln \frac{(\xi/\Gamma)^2}{B^2(x) + 1} + 2|B(x)|[\pi - \arctan |B^{-1}(x)|], \quad (29)$$

где, как и выше, $x = 2\omega/E_g$, $\varepsilon_g = E_g/2\Gamma$, $\eta = 2\varepsilon_a/E_g$ и $B(x)$ дается выражением (21).

Зависимости функции F_{sc} от безразмерной энергии x , соответствующей валентной зоне и зоне проводимости, представлены на рис. 3. Как и в случае сильной связи графен–подложка, из выражения (29) и рис. 3 следует, что при $\eta = 0$ функция $C(x, \eta = 0)$ симметрична относительно нулевой энергии (середины запрещенной зоны). При $\eta \neq 0$ имеем $C(-x, -\eta) = C(x, \eta)$. При $|x| \rightarrow \infty$ получаем $|B(x)| \rightarrow \varepsilon_g|x|$, откуда следует, что $F_{sc} \propto |B(x)|$. Этот рост функции F_{sc} и отображен на рис. 3, *a* и *b*. С другой стороны, при $x \rightarrow \mp 1$ имеем $\lambda(x) \rightarrow \pm\infty$ и соответственно $F_{sc} \propto |B(x)| \rightarrow \infty$, что также видно из рис. 3.

Рассмотрим теперь область энергетической щели полупроводниковой подложки. Используя Приложение и результаты, полученные в конце разд. 3, легко показать, что в области $-E_g/2 < \omega < E_g/2$ ЛПС имеет вид

$$\rho_g(\omega) = 2 \frac{|\Omega|}{\xi^2}, \quad (30)$$

или в безразмерном виде

$$Q_{sc}^* \equiv \pi\Gamma\rho_g(x) = (\Gamma/\xi)^2 F_{sc}^*, \quad (31)$$

$$F_{sc}^* \approx 2\pi|B(x)|,$$

где $|x| < 1$.

Функция F_{sc}^* графически представлена на рис. 4 для энергии, соответствующей запрещенной зоне подложки. Нули функции F_{sc}^* отвечают соответствующим точкам Дирака, претерпевшим смещения при $\eta \neq 0$; при $\eta = 0$ точка Дирака не испытывает смещения, так как безразмерная функция сдвига $\lambda(0) = 0$ (рис. 4, *a*). Так как $|B(x)| \propto \varepsilon_g$, то и функция F_{sc}^* растет с увеличением ε_g , что следует как из выражения (31), так и из рис. 4, *b*.

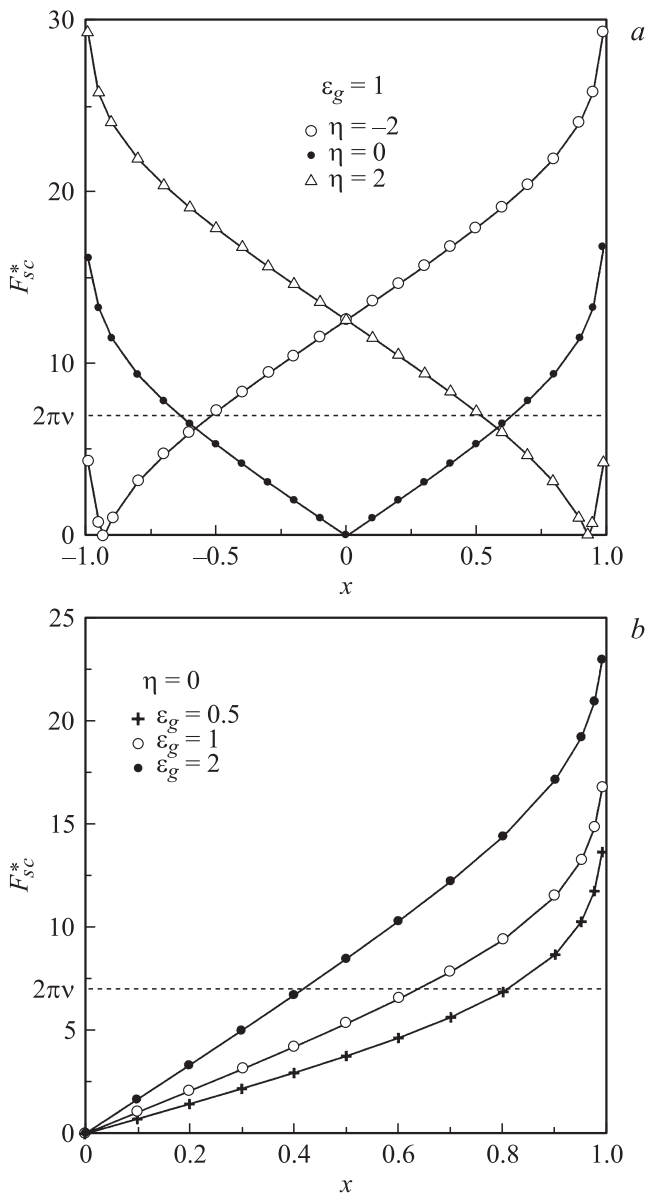


Рис. 4. Случай слабой связи графен–подложка: зависимости функции F_{sc}^* от безразмерной энергии x для области запрещенной зоны полупроводниковой подложки. *a* — $\varepsilon_g = 1$, $\eta = -2, 0, 2$. *b* — $\eta = 0$, $\varepsilon_g = 0.5, 1, 2$; изображены только правые ветви симметричных кривых для $x > 0$. Штриховая линия соответствует значению $2\pi\nu$ ($\nu = \lambda/\Gamma$).

5. Щель в спектре графена, наведенная полупроводниковой подложкой: общее рассмотрение

Выше было показано, что в графене, образованном на поверхности металла, щель отсутствует. С другой стороны, было показано, что ширина щели в спектре эпитаксиального графена, сформированного на полупроводниковой подложке, может меняться от 0 до E_g в зависимости от параметров задачи. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Как показано в *Приложении*, ЛПС графена, сформированного на полупроводниковой подложке, может быть записана в виде

$$\rho_g(\omega) = \frac{1}{\pi\xi^2} \left\{ \Gamma(\omega) \ln \frac{(\overline{\Omega} \mp \xi)^2 + \Gamma^2(\omega)}{\overline{\Omega}^2 + \Gamma^2(\omega)} + 2\overline{\Omega} \left[\arctan \frac{\overline{\Omega}}{\Gamma(\omega)} - \frac{\overline{\Omega} \mp \xi}{\Gamma(\omega)} \right] \right\}. \quad (32)$$

Отметим, что выражение (32) совпадает с формулой (8) работы [14]. Рассмотрим область щели, устремляя $\Gamma(\omega)$ к нулю (напомним, что функция $\Lambda(\omega)$ при этом в нуль не обращается). Переходя к безразмерному виду, получим условие возникновения щели в виде

$$\arctan \frac{B(x)}{s} - \arctan \frac{B(x) \mp \nu}{s} = 0, \quad s = 0^+, \quad (33)$$

где $\nu = \xi/\Gamma$. Так как арктангенсы (в зависимости от знака числителя) могут принимать только значения $\pm\pi/2$, необходимым и достаточным условием появления щели является выполнение неравенства

$$B(x)[B(x) \mp \nu] > 0, \quad (34)$$

где знак минус относится к $B(x) > 0$, знак плюс — к $B(x) < 0$. Неравенство (34) выполняется в двух случаях: 1) $B(x) > \nu$, 2) $B(x) < -\nu$. Оба этих условия сводятся к неравенству

$$|B(x)| > \nu. \quad (35)$$

Воспользовавшись вторым из выражений (31), это неравенство можно переписать в виде

$$F_{sc}^*(x) > 2\pi\nu. \quad (36)$$

На рис. 4 показан графический способ определения ширины приведенной щели $\overline{\Delta} = 2\Delta/E_g$ (Δ — реальная щель). Пусть $\varepsilon_g = 1$ (рис. 4, *a*). При $\nu \ll 1$, т. е. в режиме сильной связи графен–адаптом, получаем, что $\Delta \sim E_g \cdot 2$.

С ростом ν в случае $\eta = 0$ возникают две симметричные (относительно центра запрещенной зоны подложки) щели. При $|\eta| \gg 1$ и достаточно малых значениях ν также образуются две щели: узкая и широкая. При $\eta < 0$ узкая щель образуется около края валентной зоны, тогда как широкая щель примыкает к зоне проводимости. При $\eta > 0$ наблюдается обратная картина: узкая щель возникает у края зоны проводимости, а широкая щель сливается с валентной зоной.

Рассмотрим характеристики узких щелей подробнее. В случае $|\eta| \gg 1$, $\eta < 0$ энергия, соответствующая точке Дирака и определяемая из условия $B(x) = 0$, равна $x_- \approx -1 + 2 \exp(-\pi\varepsilon_g|\eta|)$. Следовательно, максимальная ширина узкой щели в этом случае есть $2 \exp(-\pi\varepsilon_g|\eta|)$, или, в размерных единицах,

² В работе [14] в численном примере вместо щели приведены данные по сплошному спектру.

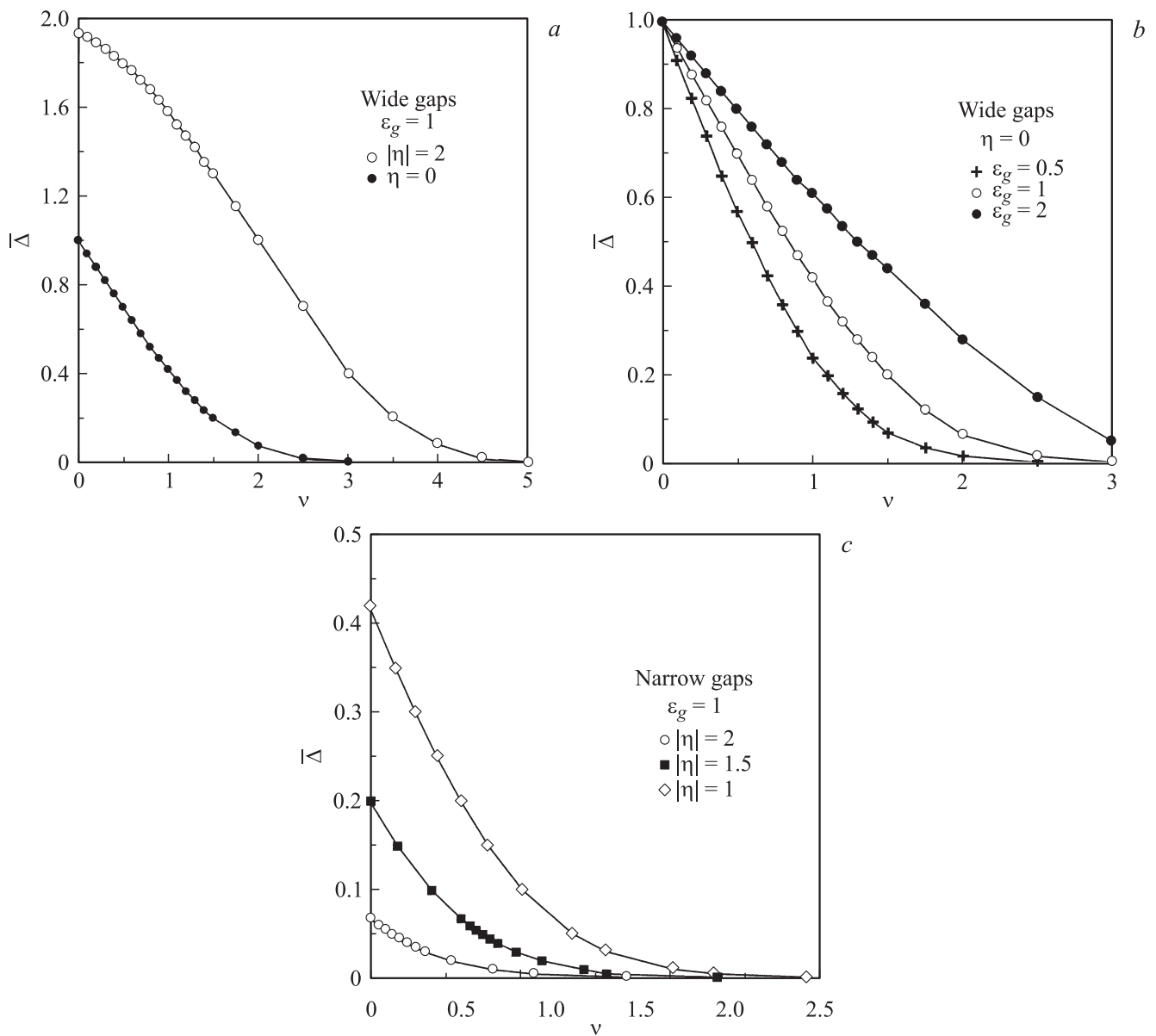


Рис. 5. Зависимости приведенной ширины щели $\bar{\Delta} = 2\Delta/E_g$ от отношения константы связи $\nu = \xi/\Gamma$ для широких щелей (*a, b*) и для узких щелей (*c*). *a* — $\varepsilon_g = 1$, $|\eta| = 0, 0.2$; *b* — $\eta = 0$, $\varepsilon_g = 0.5, 1, 2$; *c* — $\varepsilon_g = 1$, $|\eta| = 1, 1.5, 2$. При $\eta = 0$ (*a, b*) приведены зависимости для одной из двух симметричных щелей.

$E_g \exp(-\pi|\varepsilon_a|/\Gamma)$. В случае $|\eta| \gg 1$, $\eta > 0$ точка Дирака равна $x_+ \approx 1 - 2 \exp(-\pi\varepsilon_g\eta)$ и максимальная ширина узкой щели есть $2 \exp(-\pi\varepsilon_g\eta)$. Здесь, однако, нужно помнить, что асимптотика вида $|B(x)| \rightarrow \infty$ ($F_{sc}^*(x) \rightarrow \infty$) при $|x| \rightarrow 1$ объясняется ступенчатостью (скачкообразностью) моделей плотности состояний полупроводниковой подложки (17) и исчезает при использовании более реалистичных моделей. Не исключено поэтому, что эти узкие щели при достаточно больших значениях η являются артефактами теории.

Это замечание, однако, относится только к достаточно большим значениям $|\eta|$, т.е. к случаям, когда квазиуровень адатома углерода лежит достаточно далеко от центра запрещенной зоны подложки. Рассмотрим случай

$|\eta| \ll 1$. Тогда из (23) получаем $x_{10} \approx \eta/[1 + (2/\pi\varepsilon_g)]$. Когда величина $|\eta|$ начинает возрастать, то при $\eta < 0$ щель, примыкающая к валентной зоне, сужается, а щель, примыкающая к зоне проводимости, расширяется. При $\eta > 0$ наблюдается обратная зависимость.

На рис. 5 приведены зависимости безразмерной ширины щели $\bar{\Delta} = 2\Delta/E_g$ от отношения ν для различных значений параметров задачи. На рис. 5, *a* для широких щелей представлена зависимость их ширины от смещения безразмерной энергии квазиуровня η , на рис. 5, *b* наблюдается расширение щели с ростом параметра $\varepsilon_g = E_g/2\Gamma$, что неудивительно, так как при этом величина $|B(x)|$ возрастает. На рис. 5, *c* показано поведение узких щелей, сжимающихся и в конце концов исчезающих

щик с ростом отношения ν , т.е. с переходом от режима сильной связи к режиму слабой связи графен–подложка.

Необходимо отметить еще одно обстоятельство. Как уже говорилось выше, энергия точки Дирака определяется условием $B(x) = 0$. Однако это условие совпадает с уравнением (23), которое в области запрещенной зоны подложки определяет энергию локальных состояний одиночного адатома. Следовательно, точка Дирака эпитаксиального графена совпадает с локальным уровнем изолированного адатома углерода.

Как уже указывалось в разд. 1, данные по величине щели в спектре эпитаксиального графена имеют большой разброс. Это же замечание может быть отнесено и к другим энергетическим характеристикам, например к точке Дирака. Так, в работах [16,21] по графену, сформированному на С-границе карбида кремния, сообщается, что точка Дирака лежит на 0.4 эВ ниже уровня Ферми, в то время как по данным [25] эта величина равна 0.3 эВ, а по результатам [26,27] — 0.2 эВ. Более того, в [28–30] утверждается, что точка Дирака находится выше уровня Ферми.

Опираясь на столь противоречивые сведения, мы все же попытаемся сделать некоторые численные оценки для подложки 6H-SiC. Полагая сродство к электрону $\chi = 3.45$ эВ [31] и $E_g = 3$ эВ, получим, что центр запрещенной зоны в подложке лежит при энергии $\chi + E_g/2 = -4.95$ эВ относительно вакуума. Пусть точка Дирака эпитаксиального графена, находящегося на грани 6H-SiC(0001), лежит на 0.4 эВ ниже уровня Ферми системы [24]. Так как при этом работа выхода равна $\phi_{g1} = 3.75$ эВ [21], получаем, что точка Дирака находится на 0.8 эВ выше середины запрещенной зоны, т.е. $x_{11} \approx 0.53$. Следовательно, щель (или одна из щелей, высшая по энергии) лежит в интервале (0.53, 1), или (0.80, 1.50) эВ выше середины запрещенной зоны подложки 6H-SiC(0001). Для грани 6H-SiC(000 $\bar{1}$) уровень Ферми совпадает с точкой Дирака, а соответствующая работа выхода ϕ_{g2} есть 5.33 эВ [21]. Следовательно, в этом случае точка Дирака лежит ниже середины запрещенной зоны на -0.38 эВ, что дает $x_{12} \approx -0.25$.

Теперь нам необходимо оценить величину параметра Γ (заметим, что в теории адсорбции Γ , как правило, не вычисляют, а считают подгоночным параметром). В работе [32] показано, что для оценки V в (3) можно взять матричный элемент $\langle a_g | \hat{V} | a_s \rangle$, где $|a_{s,g}\rangle$ — орбитали в подложке и в графене: Si(подложка)–C(графен). Считая, что связь осуществляется sp^3 -орбиталями, для матричного элемента V имеем [33]: $V \equiv V_2 = 3.22(\hbar^2/md^2)$, где \hbar — приведенная постоянная Планка, m — масса свободного электрона, d — длина связи, равная 2 Å [21]. Тогда получаем $V \approx 6$ эВ. Учтем теперь, что только каждый третий углеродный атом буферного слоя связывается ковалентным образом с атомами кремния подложки, приняв эффективное значение матричного элемента равным $V_{\text{eff}} \approx V/3 \approx 2$ эВ. Полагая плотность состояний подложки $\rho_s \approx 0.25$ эВ $^{-1}$ (4 электрона на валентную

зону шириной ~ 15 эВ [34,35]), получим $\Gamma \approx 3$ эВ. Тогда $\varepsilon_g \approx 0.5$.

Матричный элемент взаимодействия ближайших соседей в графене $t \approx 3$ эВ [1]. Тогда, полагая $3aq_B/2 \approx 1$, получим оценку $\xi \approx 3$ эВ. Следовательно, в данном случае получаем $\nu = \xi/\Gamma \sim 1$.

Рассмотрим Si-грань, где $x_{11} \approx 0.53$. Из уравнения (23) найдем $\eta \approx 1.71$. Определим теперь границы щелей исходя из выражения (35). Получаем: нижняя щель лежит в интервале $(-1, -0.13)$ или $(-1.50, -0.20)$ эВ; верхняя щель — в интервале $(0.97, 1)$ или $(1.46, 1.50)$ эВ. По-видимому, верхняя щель обязана своим происхождением ступенчатой аппроксимации плотности состояний подложки.

Теперь рассмотрим Si-грань и будем считать, что углеродным слоем, образующимся на этой поверхности, является буферным. Так как в данном случае $x_{12} \approx -0.25$, то из уравнения (23) получаем $\eta \approx -0.58$. Получаем: нижняя щель лежит в интервале $(-1, -0.87)$ или $(-1.50, -1.31)$ эВ; верхняя щель — в интервале $(0.58, 1)$ или $(0.87, 1.50)$ эВ. Здесь, по-видимому, артефактом является нижняя щель.

Пусть теперь в случае Si-границы образуется квазисвободный графен. Для грубой оценки будем считать, что в данном случае параметр Γ на порядок меньше, чем в случае образования буферного слоя, т.е. $\Gamma \approx 0.3$ эВ. Тогда $\nu \approx 10$, $\varepsilon_g \approx 5$. Расчет показывает, что при этом щели отсутствуют.

6. Заключительные замечания

В заключение отметим главные результаты работы. В пределе сильной связи графен–подложка ЛПС атома графена (13) лишь слегка отличается от ЛПС изолированного адатома (14). При энергиях, близких к краям зон разрешенных состояний, наблюдается резкий (близкий к ступенчатому) спад ЛПС (рис. 1).

В пределе слабой связи графен–подложка ЛПС атома графена близка к ЛПС свободного однолистного графена (см., например, [11]). В случае полупроводниковой подложки имеется точка Дирака, совпадающая с локальным состоянием изолированного адатома в запрещенной зоне, причем зависимость ЛПС от энергии вблизи точки Дирака близка к линейной (рис. 4). Далее, как и в плотности состояний свободного графена, имеют место расходимости, только здесь они совпадают с краями зон и возникают благодаря ступенчатой аппроксимации плотности состояний подложки (см. (17)). Рост ЛПС (рис. 3, а) с увеличением энергии (близкий к линейному) связан с использованной нами линейной аппроксимацией спектра графена (9).

Общее рассмотрение показало, что в спектре эпитаксиального графена может быть одна наведенная подложкой щель, а могут быть и две щели. Модель позволила получить простое неравенство (35), позволяющее определить ширины щелей (рис. 5). Для почти смыкающихся

и почти равных по ширине щелей (случай почти симметричных щелей при $|\eta| \ll 1$, $\nu \ll 1$) можно говорить об одной щели, содержащей разрешенные состояния в окрестности точки Дирака (midgap state [19]). В общем случае, однако, щели асимметричны, причем очень узкие щели, примыкающие к краям разрешенных зон полупроводниковой подложки, могут оказаться артефактами.

Работа выполнена в рамках программ президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“, „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ и поддержана грантами РФФИ (проекты № 11-02-00662а и 12-02-00165а).

Приложение

Обозначим аргумент комплексного логарифма в выражении (11) через $Z(\omega) = X(\omega) + iY(\omega)$. Тогда

$$X(\omega) = 1 \mp \frac{\bar{\Omega}\xi}{\bar{\Omega}^2 + \Gamma^2(\omega)}, \quad (\text{П.1})$$

$$Y(\omega) = \pm \frac{\xi\Gamma(\omega)}{\bar{\Omega}^2 + \Gamma^2(\omega)}. \quad (\text{П.2})$$

Здесь $\bar{\Omega} \equiv \omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega)$, верхний знак относится к случаю $\bar{\Omega} > 0$, нижний — к случаю $\bar{\Omega} < 0$. Это условие учитывает сдвиг точки Дирака ε_a свободного однолистного графена при переходе к эпитаксиальному графену.

Теперь ЛПС атома углерода, входящего в решетку графена, может быть представлена в виде

$$\rho_g(\omega) = \frac{1}{\pi\xi^2} [\Gamma(\omega) \cdot \ln(Z^2) + 2\bar{\Omega} \arg(Z)], \quad (\text{П.3})$$

где

$$Z^2 = \frac{(\bar{\Omega} \mp \xi)^2 + \Gamma^2(\omega)}{\bar{\Omega}^2 + \Gamma^2(\omega)}, \quad (\text{П.4})$$

при $\bar{\Omega} > 0$ получим

$$\arg(Z) = \arctan \frac{\xi\Gamma(\omega)}{\bar{\Omega}^2 + \Gamma^2(\omega) - \xi\bar{\Omega}} + \begin{cases} 0, & \bar{\Omega}^2 + \Gamma^2(\omega) > \xi\bar{\Omega}, \\ \pi, & \bar{\Omega}^2 + \Gamma^2(\omega) < \xi\bar{\Omega}, \end{cases} \quad (\text{П.5})$$

при $\bar{\Omega} < 0$ имеем

$$\arg(Z) = -\arctan \frac{\xi\Gamma(\omega)}{\bar{\Omega}^2 + \Gamma^2(\omega) - \xi\bar{\Omega}}. \quad (\text{П.6})$$

Можно пойти и другим путем. Плотность состояний, соответствующая функции Грина (10), есть

$$\rho_g(\omega, q) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{[\bar{\Omega} \mp (3t/2)(aq)]^2 + \Gamma^2(\omega)}. \quad (\text{П.7})$$

Интегрируя теперь выражение (П.7) по q от 0 до q_B , получим

$$\rho_g(\omega) = \frac{1}{\pi\xi^2} \left\{ \Gamma(\omega) \ln \frac{(\bar{\Omega} \mp \xi)^2 + \Gamma^2(\omega)}{\bar{\Omega}^2 + \Gamma^2(\omega)} + 2\bar{\Omega} \left[\arctan \frac{\bar{\Omega}}{\Gamma(\omega)} - \arctan \frac{\bar{\Omega} \mp \xi}{\Gamma(\omega)} \right] \right\}. \quad (\text{П.8})$$

Покажем, что (П.3)–(П.5) совпадают с (П.7), для чего воспользуемся формулой для разности котангенсов. Тогда выражение в квадратных скобках есть: при $\bar{\Omega} > 0$ разность арктангенсов совпадает с (П.5), при $\bar{\Omega} < 0$ — с (П.6).

Список литературы

- [1] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.*, **81** (1), 109 (2008).
- [2] V.N. Kotov, B. Uchoa, V.V. Pereira, A.H. Castro Neto, F. Guinea. arXiv: 1012.3484.
- [3] I.V. Falkovsky, D.V. Vassilevich. arXiv: 1111.3017.
- [4] D.R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, V. Yu. arXiv: 1110.6557.
- [5] Y.H. Wu, T. Yu, Z.X. Shen. *J. Appl. Phys.*, **108**, 071 301 (2010).
- [6] J. Haas, W.A. de Heer, E.H. Conrad. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 323 202 (2008).
- [7] Th. Seyller, A. Botzwick, K.V. Emtsev, K. Horn, L. Ley, J.L. Mc Chestney, T. Ohta, J.D. Riley, E. Rotenberg, F. Speck. *Phys. Status Solidi B*, **245** (7), 1436 (2008).
- [8] C. Mathieu, N. Barret, J. Rault, Y.Y. Mi, B. Zhang, W.A. de Heer, C. Berger, F.H. Conrad, O. Renault. arXiv: 1104.1359.
- [9] N. Srivastava, G. He, Luxmi. R.M. Feenstra. *Phys. Rev. B*, **85**, 041 404 (2012).
- [10] S. Goler, C. Coletti, V. Pellegrini, K.V. Emtsev, U. Starke, F. Beltram, S. Heun. arXiv: 1111.4918.
- [11] T. Jayasekera, S. Xu, K.W. Kim, M.B. Nardelli. *Phys. Rev. B*, **84**, 035 442 (2011).
- [12] I. Deretzis, A. La Magna. arXiv: 1103.0839.
- [13] С.Ю. Давыдов. *Письма ЖТФ*, **37** (10), 64 (2011).
- [14] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **45** (8), 1102 (2011).
- [15] С.Ю. Давыдов. *ФТТ*, **54** (8), 1619 (2012).
- [16] S.Y. Zhou, G.-H. Gweon, A.V. Fedorov, P.N. First, W.A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A.H. Castro Neto, A. Lanzara. *Nature Mater.*, **6**, 770 (2007).
- [17] L. Vitali, C. Riedl, R. Ohmann, I. Brihuega, U. Starke, K. Kern. *Surf. Sci.*, **602**, L127 (2008).
- [18] O. Pankratov, S. Hendel, M. Bockstedle. arXiv: 1009.2185.
- [19] S. Kim, J. Ihm, H.J. Choi, Y.-W. Son. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 17 802 (2008).
- [20] B. Huang, H.J. Xiang, S.-H. Wei. *Phys. Rev. B*, **83**, 161 405 (R) (2011).
- [21] A. Mattausch, O. Pankratov. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 076 802 (2007).
- [22] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **45** (5), 629 (2011).
- [23] P.W. Anderson. *Phys. Rev.*, **124** (1), 41 (1961).
- [24] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. *Phys. Rev. B*, **13** (6), 2553 (1976).

- [25] W.A. de Heer, C. Berger, X. Wu, M. Sprinkle, Y. Hu, M. Ruan, J.A. Stroscio, P.N. First, R. Haddon, B. Piot, C. Faugeras, M. Potemski, J.S. Moon. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 374 077 (2010).
- [26] K.V. Emtsev, F. Speck, Th. Seyller, L. Ley, D. Riley. *Phys. Rev. B*, **77**, 155 303 (2008).
- [27] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Haas, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer. *Science*, **312**, 1191 (2006).
- [28] Y.M. Lin, C. Dimitrakopoulos, D.V. Farmer, S.J. Han, Y.Q. Wu, W.J. Zhu, D.K. Gaskil, J.L. Tedesco, R.L. Myerd-Ward, C.R. Eddy, jr., A. Grill, P. Avouris. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 112 107 (2010).
- [29] D.L. Miller, R.D. Kubista, G.M. Rutter, M. Ruan, W.A. de Heer, P.N. First, J.A. Stroscio. *Science*, **324**, 994 (2009).
- [30] T. Hofmann, A. Boosalis, B. Ruhne, C.M. Herzinger, J.A. Woollam, D.K. Gaskil, J.L. Tedesco, M. Schubert. *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 041 906 (2011).
- [31] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **41** (6), 718 (2007).
- [32] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **46** (2), 204 (2012).
- [33] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B*, **27** (6), 3592 (1983).
- [34] J.L. Mercer. *Phys. Rev. B*, **54** (7), 4650 (1996).
- [35] C. Persson, U. Lindefelt. *J. Appl. Phys.*, **82** (11), 5496 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

On the particular features of the density of states of graphene, fabricated on metallic and semiconducting substrates

S.Yu. Davydov

loffe Pysicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract From the inufied positions the analytical expressions for the densities of states (DOS) for graphene formed on metallic and semiconducting substrates are obtained. Regimes of both tight and weak graphene–substrate bonding are considered thoroughly. It is show that in the case of the tight interaction (coupling of the graphene atoms with the substrate are much stronger than their own interaction) graphene DOS is closely related with the isolated carbon adatom DOS for both metallic and semiconducting substrates. In the opposite case of the weak graphene–semiconducting substrate interaction (coupling of the graphene atoms with the substrate are much weaker than their own interaction) an energy gap in the graphene DOS is absent and Dirac point coincides with the single carbon adatom energy level within the substrate energy gap. Graphene formed on metal also has gapless DOS. The problem on the induced gap is studied in a general case. It is shown that graphene electronic spectrum according to the relation between the system parameters can contain two gaps or one gap, which overlap with the substrate energy gap. The gaps width dependences on the coupling regime are obtained analytically. Numerical estimations are fulfilled for the epitaxial graphene, fabricated on $6H\text{-SiC}\{0001\}$.