

## Энергия замещения атомов в системе эпитаксиальный графен — буферный слой — SiC-подложка

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия  
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),  
Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: Sergej\_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 12 октября 2011 г.)

Методом связывающих орбиталей Харрисона рассмотрена энергия связи атома  $X$  ( $X = \text{B, Al, Ga, In, N, P, As, Sb}$ ), замещающего атомы углерода в однолистном графене, буферном слое и на поверхности (0001) SiC-подложки или атом кремния на поверхности (0001) SiC-подложки. В рамках простой модели, основанной на атомных радиусах, рассмотрен вклад энергии деформации, вызванный релаксацией примесной связи. Получены выражения для разности энергий замещения атома углерода в буферном слое и однолистном графене и в случае замещения атомов кремния и углерода на поверхности SiC-подложки.

Работа выполнена в рамках программы президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и программы президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“, целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы 2009–2011“ Минобрнауки РФ № 2.1.1/10269 и поддержана грантом РФФИ (проект № 11-02-0662-а).

### 1. Введение

Благодаря своим уникальным свойствам [1–3] графен в настоящее время претендует на первое место среди материалов будущей наноэлектроники. Особый интерес при этом представляет эпитаксиальный графен, созданный путем термодесорбции атомов кремния с поверхностей (0001) и (000 $\bar{1}$ ) SiC-подложки (6H- и 4H-политипы) [4,5]. При этом первый слой углеродных атомов остается ковалентно связанным с подложкой и не является, в строгом смысле, графеном [6–8]. Этот ближайший к подложке слой принято называть буферным. Таким образом, собственно графеном становится лишь второй слой атомов углерода.

Для того чтобы графен действительно стал материалом приборных структур наноэлектроники, необходимо научиться допировать его соответствующим образом. Для этого проще всего использовать адсорбцию или интеркалирование (см., например, ссылки на работы до 2011 г. в [9–11], а также последние работы в этой области [12–15]). В [16] предложен прямой путь допирования эпитаксиального графена: создание дефектов замещения путем замены атомов углерода атомами III и V групп. При этом в [16] рассматривался и свободный однолистный графен (SLG). Было показано, что энергия формирования дефекта замещения для буферного слоя (BL) существенно меньше, чем для SLG. Работа [16], как и подавляющее большинство работ по графену, представляет собой расчет в рамках формализма функционала плотности. При рассмотрении той же задачи поступим по-иному: воспользуемся подходом, основанным на методе связывающих орбиталей Харрисона [17–19].

### 2. Свободный однолистный графен и буферный слой

Начнем с рассмотрения идеального (беспримесного) SLG. Расчет энергии ведется с нормировкой на один атом с использованием таблиц атомных термов Манна, приведенных в [20,21].

В результате образования трех  $\sigma$ -связей, спаривающих  $sp^2$ -орбитали соседних атомов углерода, имеем выигрыш в энергии

$$E_{BF} = -3V_2. \quad (1)$$

Ковалентная энергия  $\sigma$ -связи, образованной  $sp^2$ -орбиталями, есть [20,22]:

$$V_2 = 3.26 \frac{\hbar^2}{md^2}, \quad (2)$$

где  $\hbar$  — приведенная постоянная Планка,  $m$  — масса свободного электрона,  $d = 1.42 \text{ \AA}$  — расстояние между ближайшими соседями (БС) в графене. Отметим, что здесь, аналогично [17], мы определяем ковалентную энергию  $V_2$  как величину положительную. Получаем, таким образом,  $V_{2\sigma} = 12.32 \text{ eV}$ , откуда  $E_{BF} = -39.96 \text{ eV}$ . Вкладом  $\pi$ -зоны для простоты пренебрегаем.

Энергию отталкивания  $E_{rep}$ , как и в [19], будем рассчитывать по формуле

$$E_{rep} = 3(SV_2 + \Delta E_{rep}), \quad (3)$$

где  $S$  — интеграл перекрытия и  $\Delta E_{rep} \propto d^{-12}$  короткодействующая часть энергии отталкивания, значение которой с достаточной точностью можно принять равным  $0.2 \text{ eV}$  [18].

Для энергии металлизации имеем

$$E_{met} = -2 \frac{V_1^2}{V_2}, \quad (4)$$

где матричный элемент металлического взаимодействия  $V_1 = (\varepsilon_p - \varepsilon_s)/4 = 2.08 \text{ eV}$ , откуда  $E_{met} = -0.70 \text{ eV}$ . Таким образом, энергия связи  $E_b$  есть

$$E_b = E_{BF} + E_{rep} + E_{met}; \quad (5)$$

отсюда

$$E_b = -3V_2 \left( 1 - S - \frac{\Delta E_{rep}}{V_2} + \beta_2 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right), \quad (6)$$

где  $\beta_2 = 2/3$  для структуры графена [23]. Интеграл перекрытия  $S$  найдем из условия минимума энергии связи (6), что дает:<sup>1</sup>

$$S = \frac{2}{3} \left( 1 - \frac{6\Delta E_{rep}}{V_2} - \beta_2 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right). \quad (7)$$

Подставляя (7) в (6), найдем

$$E_b = -V_2 \left( 1 + \frac{9\Delta E_{rep}}{V_2} + 5\beta_2 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right). \quad (8)$$

Получаем, таким образом,  $E_b = -15.29 \text{ eV}$ .

Перейдем теперь к рассмотрению свободного однолистного графена, содержащего атом замещения  $X$ . Вычислим энергию связи  $E_b^x$ , где индекс  $x$  означает наличие примеси.

Для зонной энергии теперь имеем:

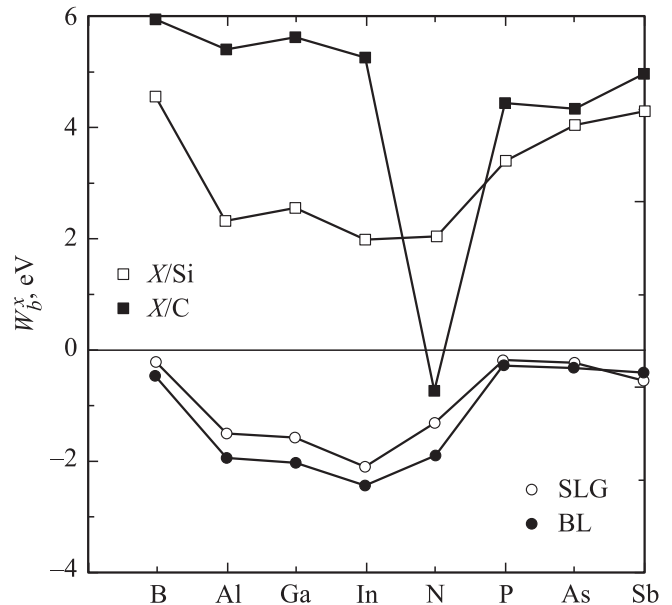
$$E_{\sigma BF}^x = -3((V_2^x)^2 + (V_3^x)^2)^{1/2}, \quad (9)$$

где полярная энергия  $V_3^x = (\varepsilon_h^x - \varepsilon_h)/2$ , а энергии гибридованных  $sp^2$ -орбиталей для атома замещения и атома углерода графена равны соответственно  $\varepsilon_h^x = (\varepsilon_s^x + 2\varepsilon_p^x)/3$  и  $\varepsilon_h = (\varepsilon_s + 2\varepsilon_p)/3 = -13.84 \text{ eV}$  (энергию  $s$ - и  $p$ -уровней отсчитываем от уровня вакуума). На данном этапе мы не будем учитывать релаксацию связей, наведенную примесью. Поэтому  $V_2^x = V_2$ .

Энергия отталкивания  $E_{rep}^x$  по-прежнему задается формулами (3), а металлическая энергия — формулой (4), где матричный элемент  $V_1$  заменяется на  $V_{1x} = \sqrt{(V_1^2 + (V_1^x)^2)}/2$ ,  $V_1^x = (\varepsilon_p^x - \varepsilon_s^x)/4$ . Таким образом,  $E_{met}^x = -2V_{1x}^2/V_2$ . Тогда

$$E_b^x = -3 \left( (V_2^2 + (V_3^x)^2)^{1/2} - S_x V_2 - \Delta E_{rep} + \beta_2 \frac{V_{1x}^2}{V_2} \right). \quad (10)$$

<sup>1</sup> В [23] вследствие опечаток в формулах (3), (4) и (7) пропущены численные множители  $-1.6$  и  $54$  соответственно, которые должны стоять перед  $R^{(m)}$ . Численные результаты в [23] получены с учетом этих множителей.



**Рис. 1.** Разность энергий связи  $W_b^x$  для атома  $X$ , заменившего атом углерода, принадлежащий свободному однолистному графену ( $SLG$ ) (светлые кружки) и буферному слою ( $BL$ ) (темные кружки); атом кремния, расположенный на грани (0001) карбида кремния (светлые квадраты), и атом углерода, принадлежащий грани (000 $\bar{1}$ ) (темные квадраты).

Минимизируя энергию  $E_b^x$ , находим интеграл перекрытия  $S_x$ :

$$S_x = \frac{2}{3} \left( \alpha_c^x - \frac{6\Delta E_{rep}^x}{V_2} - \beta_2 \left( \frac{V_{1x}}{V_2} \right)^2 \right), \quad (11)$$

где ковалентность связи

$$\alpha_c^x = \frac{V_2}{(V_2^2 + (V_3^x)^2)^{1/2}}. \quad (12)$$

Подставляя (11) в (10), находим

$$E_b^x = -3 \frac{V_2}{\alpha_c^x} \left( 1 - \frac{2}{3} (\alpha_c^x)^2 + 3\alpha_c^x \frac{\Delta E_{rep}^x}{V_2} + \frac{5}{3} \beta_2 \alpha_c^x \left( \frac{V_{1x}}{V_2} \right)^2 \right). \quad (13)$$

Таким образом, изменение энергии связи есть

$$W_b^x = E_b^x - E_b. \quad (14)$$

Исходные параметры задачи для  $SLG$  приведены в табл. 1. Значения  $W_b^x$  для  $SLG$  представлены на рис. 1 (светлые кружки).

Перейдем к расчету энергии связи в  $BL$ . Будем рассматривать атом углерода, не связанный  $\sigma$ -связью с каким-либо атомом SiC-подложки (см. рис. 1 в [16]).<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Как известно, в буферном слое имеются как атомы, связанные ковалентными связями с SiC-подложкой, так и атомы, не связанные с ней.

**Таблица 1.** Значения параметров модели при замене атомом  $X$  атома  $C$  для свободного однолистного графена ( $SLG$ ) и буферного слоя ( $BL$ ). (Все энергетические величины даны в  $eV$ .)

$X$	B	Al	Ga	In	N	P	As	Sb
$-\varepsilon_h^x$	10.11	7.38	7.63	6.96	17.97	12.77	12.29	10.77
$ V_3^x $	1.87	3.23	3.11	3.44	2.06	0.54	0.77	1.54
$V_{1x}$	1.72	1.72	1.80	1.69	2.64	2.26	2.29	2.03
$\alpha_c^x, SLG$	0.99	0.97	0.97	0.96	0.99	1	1	0.99
$\alpha_c^x, BL$	0.98	0.95	0.95	0.94	0.98	1	1	0.99

**Таблица 2.** Значения параметров модели при замене атомом  $X$  атома  $Si(C)$  на поверхности  $Si(C)$ -подложки. (Все энергетические величины даны в  $eV$ .)

$X$	B	Al	Ga	In	N	P	As	Sb
$-\varepsilon_h^x$	9.69	6.96	7.14	6.56	16.935	11.96	11.465	10.11
$ V_3^x , X/Si$	1.73	3.10	3.005	3.29	1.89	1.285	0.84	1.52
$ V_3^x , X/C$	0.15	1.215	1.125	1.415	3.77	1.135	1.04	0.36
$V_{1x}, X/Si$	1.72	1.72	1.80	1.69	2.64	2.26	2.29	2.03
$V_{1x}, X/C$	1.55	1.55	1.53	1.53	2.53	2.13	2.17	1.89
$\alpha_c^x, X/Si$	0.97	0.91	0.92	0.90	0.96	0.97	0.99	0.98
$\alpha_c^x, X/C$	1	0.98	0.99	0.98	0.88	0.99	0.99	0.99

Ясно, что для замены такого атома атомом  $X$  потребуется минимальная (из возможных в данной ситуации) энергия. По данным работы [16] расстояние между ближайшими атомами углерода в буферном слое есть  $d' = 1.62 \text{ \AA}$ , откуда  $V_2' = 9.47 \text{ eV}$ .

Расчет для энергии связи в бездефектном  $BL$  удобно вести по формуле (8), что дает  $E_b' = -12.79 \text{ eV}$ . При наличии атома замещения нужно использовать формулу (13). Исходные параметры задачи для  $BL$  приведены в табл. 1 (как и в случае  $SLG$ , релаксацию связей пока не учитываем). Значения  $W_b^x$  для  $BL$  представлены на рис. 1 (темные кружки).

### 3. SiC-подложка

Рассмотрим теперь поверхности (0001) и (000 $\bar{1}$ ) SiC-подложки, образованные атомами кремния и углерода соответственно. Будем рассматривать атом, находящийся на поверхности (Si или C), связанный с БС (C или Si), находящимися от него на расстоянии  $d'' = 1.88 \text{ \AA}$ , тремя  $\sigma$ -связями, образованными  $sp^3$ -орбиталями. В этом случае для ковалентной энергии имеем

$$V_2 = 3.22 \frac{\hbar^2}{md^2}, \quad (15)$$

а энергия гибризованной орбитали есть  $\varepsilon_h = (\varepsilon_s + 3\varepsilon_p)/4$ . Тогда  $V_2 = 6.94 \text{ eV}$ ,  $\varepsilon_h(C) = -13.15 \text{ eV}$ ,

$\varepsilon_h(Si) = -9.39 \text{ eV}$ ,  $|V_3| = 1.88 \text{ eV}$ ,  $|V_1| = 1.95 \text{ eV}$  (для атома углерода  $|V_1| = 2.08 \text{ eV}$ , для атома кремния  $|V_1| = 1.80 \text{ eV}$ ),  $\alpha_c = 0.97$ . Заменив в формуле (15) множитель  $\beta_2 = 2/3$  на  $\beta_3 = 3/4$  [23], получим  $E_b = -15.96 \text{ eV}$ .

При замене атома  $Si(C)$  на атом  $X$  возникают три связи  $C-X$  ( $Si-X$ ). Их энергетические характеристики (без учета релаксации) представлены в табл. 2. На рис. 1 представлены результаты расчетов разностей энергий связи  $W_b^x$  (см. (14)) для всех рассмотренных случаев. Из рисунка следует, что для всех атомов  $X$  (кроме Sb) наибольший выигрыш в энергии связи получается при замещении ими атома углерода в  $BL$ . Что же касается замещения атомов Si и C, находящихся на поверхности SiC-подложки, то для всех  $X$  (кроме N) такая процедура энергетически невыгодна. Следует также отметить, что зависимости  $W_b^x$  от  $X$  для случаев  $SLG$ ,  $BL$  и  $X/Si$  подобны друг другу, что, неудивительно, так как речь во всех этих случаях идет о связи  $X-C$ .

### 4. Влияние релаксации примесной связи

Обсудим теперь, насколько наши результаты обусловлены предположением, что примесная связь имеет ту же длину  $1.42 \text{ \AA}$ , что и связь в беспримесном графене. В принципе, существуют достаточно простые схемы для оценки величины релаксации примесной связи [24,25] (см. также [18,19]). Так, например, обобщая результат работы [25], полученный для тетраэдрических кристаллов, на случай  $SLG$  (см. Приложение), найдем для испытывшей релаксацию длины примесной связи  $\tilde{d}_{CX}$  выражение

$$\tilde{d}_{CX} = \frac{d_{CC} + 2d_{CX}}{3}, \quad (16)$$

где  $d_{CC} = 1.42 \text{ \AA}$  — расстояние между БС в графене,  $d_{CX}$  — расстояние между БС в аналоге однолистного графена, в котором каждый второй атом C заменен на атом  $X$  (по терминологии [18,19] такая длина связи называется естественной). К сожалению, эти последние величины, как и сами графеноподобные структуры вида  $CX$ , нам не известны. Поэтому будем исходить из значений атомных радиусов  $r_i$  (индекс  $i$  обозначает атом), приведенных в табл. 3 и взятых из справочника [26]. Тогда длина связи  $C-C$  есть  $2r_C = 1.54 \text{ \AA}$ . Теперь рассмотрим длины связей  $C-X$ , равные  $(r_C + r_X)$ :  $1.74, 2.20, 2.16, 2.43 \text{ \AA}$  для  $X = B, Al, Ga, In$  и  $1.48, 2.07, 2.25, 2.38 \text{ \AA}$  для  $X = N, P, As, Sb$ . Отсюда следует, что только связь  $C-N$  короче связи  $C-C$ . Логично поэтому предположить, что лишь в этом случае будет наблюдаться релаксация „внутри“, т.е. уменьшение расстояния между примесью и ее БС по сравнению с идеальным графеном. В остальных случаях следует ожидать релаксации „наружу“, т.е. увеличения длины примесной связи по сравнению со значением  $1.42 \text{ \AA}$ .

**Таблица 3.** Значения атомных радиусов [26] и длин примесной связи (в Å) при замене атомом  $X$  атома  $C$  для свободного однолистного графена ( $SLG$ ), буферного слоя ( $BL$ ) и поверхностных атомов кремния ( $X/Si$ ) и углерода ( $X/C$ ) при учете релаксации, разностей упругих энергий деформации  $E_{X1,2}$  и энергий замещения  $\bar{W}_{X1,2}$ . (Все энергетические величины даны в eV.)

$X$	B	Al	Ga	In	N	P	As	Sb
$r_a$	0.97	1.43	1.39	1.66	0.71	1.30	1.48	1.61
$\tilde{d}_{CX}, SLG$	1.57	1.86	1.84	2.00	1.41	1.78	1.89	1.97
$\tilde{d}'_{CX}, BL$	1.76	2.08	2.05	2.24	1.58	1.99	2.12	2.21
$\tilde{d}''_{CX}, X/Si$	1.73	2.06	2.03	2.23	1.54	1.97	2.10	2.19
$\tilde{d}''_{SiX}, X/C$	2.02	2.36	2.33	2.52	1.84	2.26	2.39	2.49
$E_{X1}$	-0.05	-0.86	-0.50	-1.04	0	-0.37	-0.66	-0.92
$E_{X2}$	-0.01	0.80	0.73	1.21	-1.09	0.57	0.89	1.07
$\bar{W}_{X1}^S$	-0.28	-1.31	-0.97	-1.34	-0.56	-0.44	-0.73	-0.77
$\bar{W}_{X2}^S$	-1.37	-2.28	-2.33	-2.07	1.69	-0.45	0.60	0.42

Полагая  $\tilde{d}_{CC} = 2r_C$  и  $\tilde{d}_{CX} = (r_C + r_X)$ , получим вместо (16) следующее выражение:

$$\tilde{d}_{CX} = \frac{2}{3} \eta (2r_C + r_X), \quad (17)$$

где коэффициент  $\eta < 1$  описывает сжатие двумерной структуры графена по отношению к трехмерной структуре алмаза. Для определения коэффициента  $\eta$  составим отношение расстояний между БС в графене (1.42 Å) и в алмазе (1.54 Å [27]). Это дает  $\eta_C \approx 0.92$ . По оценкам работы [28] для кремниевой нанотрубки расстояние между БС есть 2.25 Å, тогда как в объемном кремнии оно равно 2.35 Å. Считая, что расстояние между БС в силцине такое же, как и в кремниевой нанотрубке, получим  $\eta_{Si} \approx 0.96$ . В дальнейшем принимаем среднее значение  $\eta = 0.94$ . Длины релаксировавших примесных связей  $\tilde{d}_{CX}$  приведены в табл. 3. Для оценки величин  $\tilde{d}'_{CX}$  в случае  $BL$  будем также пользоваться выражением (17), но учтем, что  $\eta' = 1.62/1.54 \approx 1.05$  (здесь имеет место растяжение двумерной структуры по сравнению с трехмерной). Тогда получим значения  $\tilde{d}'_{CX}$ , приведенные в табл. 3.

Перейдем теперь к оценке релаксации для примесных связей  $X-C$  и  $X-Si$  при замещении атомов кремния и углерода, находящихся на поверхности карбида кремния. Воспользовавшись результатами работ [18,19,25], вместо выражения (16) можно записать

$$\tilde{d}''_{C(Si)X} = \frac{d''_{SiC} + 3d_{C(Si)X}}{4}, \quad (18)$$

где  $d''_{SiC} = 1.88 \text{ Å}$  — расстояние между БС в карбиде кремния,  $d_{C(Si)X}$  — естественная длина связи  $C(Si)-X$ . Положим  $\tilde{d}''_{SiC} = r_{Si} + r_C$ , что дает  $1.95 \text{ Å}$  и  $\eta'' = d_{SiC}/\tilde{d}_{SiC} \approx 0.96$ . Тогда, полагая  $\tilde{d}_{C(Si)X} = r_{C(Si)} + r_X$

при замещении атома  $Si(C)$  атомом  $X$ , получаем

$$\begin{aligned} \tilde{d}''_{CX} &= \eta'' \left( r_C + \frac{r_{Si} + 3r_X}{4} \right), \\ \tilde{d}''_{SiX} &= \eta'' \left( r_{Si} + \frac{r_C + 3r_X}{4} \right). \end{aligned} \quad (19)$$

Результаты расчета представлены в табл. 3 ( $r_{Si} = 1.18 \text{ Å}$  [26]). Сопоставление полученных нами результатов с расчетными данными для примесей замещения в тетраэдрических полупроводниках [18,19,24,25] показывает, что мы, по-видимому, переоцениваем величину релаксации.

Воспользовавшись выражением (П.3), легко показать, что в случаях  $SLG$  и  $BL$  упругие энергии, связанные с релаксацией, равны соответственно  $E_{el}^x = k(\tilde{d}_{CX} - \tilde{d}_{CC})^2/2$  и  $E_{el}^{lx} = k'(\tilde{d}'_{CX} - \tilde{d}'_{CC})^2/2$ . Тогда в случае  $SLG$  получим

$$E_{el}^x = \frac{2}{9} k \eta^2 (r_X - r_C)^2. \quad (20)$$

Для случая  $BL$  получим то же выражение (20), но с заменой  $k$  на  $k'$  и  $\eta$  на  $\eta'$ .

При замещении атома  $Si(C)$  атомом  $X$  получаем  $E_{el}^{lx} = k''(\tilde{d}_{C(Si)X} - \tilde{d}_{SiC})^2/2$ , откуда соответственно найдем

$$E_{el}^{lx} = \frac{9}{32} k'' \eta''^2 (r_X - r_{Si(C)})^2, \quad (21)$$

где константа центрального взаимодействия для связи  $Si-C$  в  $SiC$  вычисляется по формуле (П.4), но с заменой  $\beta_2$  на  $\beta_3$ .

Так как значения длин релаксировавших связей, вероятно, переоценены, мы не будем вычислять упругие энергии деформации в каждом конкретном случае. Обращаясь вновь к рис. 1, мы видим, что для всех атомов замещения  $X$  значения  $W_b^x$  близки для случаев  $BL$  и  $SLG$ . Составим разностные характеристики вида:

$$\begin{aligned} W_{X1} &= (W_b^x)_{BL} - (W_b^x)_{SLG}, \\ \bar{W}_{X1} &= W_{X1} + E_{X1}, \end{aligned} \quad (22)$$

где

$$E_{X1} = (E_{el}^x)_{BL} - (E_{el}^x)_{SLG}. \quad (23)$$

Отметим, что вводя разностную характеристику  $E_{X1}$ , мы надеемся минимизировать ошибку, вносимую преувеличением релаксационного изменения длины примесной связи.

С учетом выражения (20) получим

$$E_{X1} = \frac{2}{9} (k' \eta'^2 - k \eta^2) (r_X - r_C)^2. \quad (24)$$

Воспользовавшись выражением (П.4) (см. Приложение), получим для константы центрального взаимодействия значения  $k = 21.77 \text{ eV/Å}^2$  и  $k' = 14.29 \text{ eV/Å}^2$  для  $SLG$  и  $BL$  соответственно. Значения  $E_{X1}$  приведены в

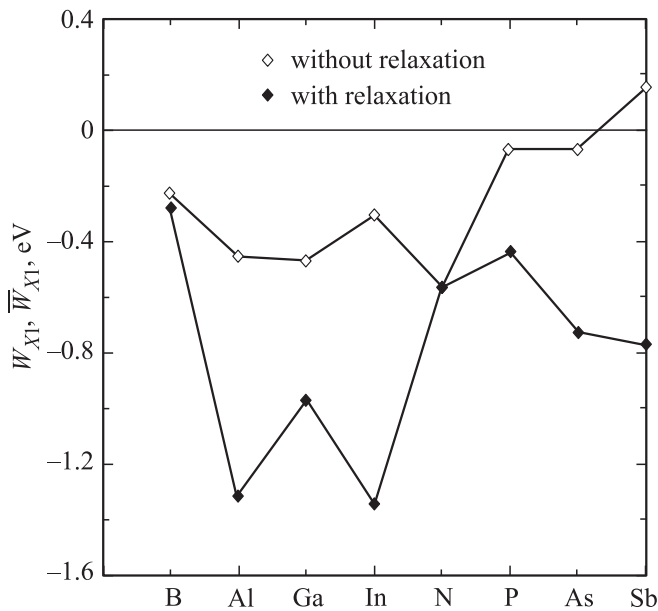


Рис. 2. Разность энергий связи атома X, замещающего атом C в BL и SLG. Светлые ромбы — без учета релаксации ( $W_{X1}$ ), темные ромбы — с учетом релаксации ( $\bar{W}_{X1}$ ).

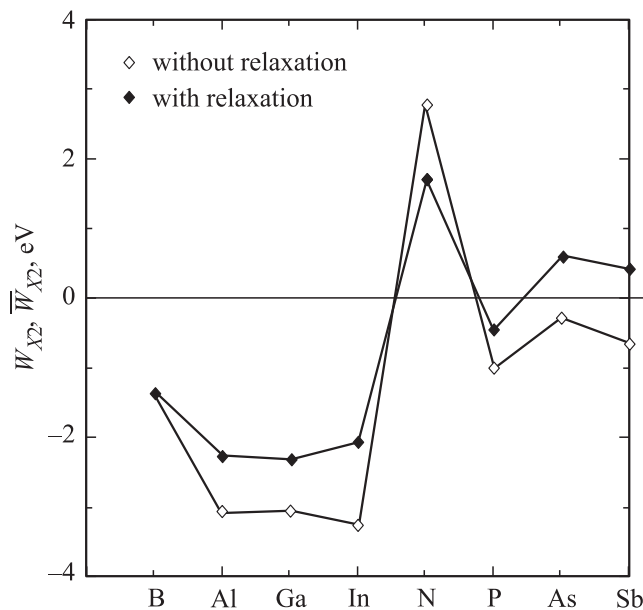


Рис. 3. То же, что на рис. 2, но для случая замещения атомом X атомов Si и C, расположенных на поверхности SiC-подложки. Светлые ромбы — без учета релаксации ( $W_{X2}$ ), темные ромбы — с учетом релаксации ( $\bar{W}_{X2}$ ).

табл. 3. Результаты расчетов энергетических разностей  $W_{X1}$  и  $\bar{W}_{X1}$  представлены на рис. 2. Из рисунка следует, что релаксация приводит к дополнительному выигрышу в энергии связи при замещении атомами X атомов C, принадлежащих к BL, по сравнению с SLG. Даже для случая  $X = N$ , для которого значения  $W_{X1}$  и  $\bar{W}_{X1}$  на рис. 2 сливаются,  $E_{X1} \approx -0.005$  eV, так что и в этом

случае замещение атома C в BL энергетически выгодно. Обращает на себя внимание также то обстоятельство, что знаки  $W_{X1}$  и  $\bar{W}_{X1}$  в случае Sb различны: если в отсутствие релаксации больший выигрыш в энергии отвечает замещению атома C в SLG, то при ее учете более выгодным становится допирование BL. Отметим, что здесь мы несколько преувеличиваем вклад энергии релаксации не только за счет переоценки вариации длины примесной связи (о чем уже упоминалось), но и вследствие завышения константы k, при расчете которой использовалось приближенное значение  $\Delta E_{rep} = 0.20$  eV, превышающее „точное“ значение 0.15 eV (см. подробнее [23]).

Оценим теперь влияние релаксации при замещении атомов Si(C) атомом X. Для этого составим разностную характеристику вида

$$W_{X2} = (W_b^x)_{X/Si} - (W_b^x)_{X/C},$$

$$\bar{W}_{X2} = W_{X2} + E_{X2}, \tag{25}$$

где

$$E_{X2} = (E_{el}^x)_{X/Si} - (E_{el}^x)_{X/C}. \tag{26}$$

С учетом (21) получим

$$E_{X2} = \frac{9}{32} k'' \eta'^2 (r_{Si} - r_C)(2r_X - r_{Si} - r_C). \tag{27}$$

Воспользовавшись формулой (П.5), получим  $k'' = 8.31$  eV/Å<sup>2</sup>. Значения  $E_{X2}$  приведены в табл. 3. Соответствующие зависимости  $W_{X2}$  и  $\bar{W}_{X2}$  представлены на рис. 3. Обращает на себя внимание, что знак  $\bar{W}_{X2}$  изменяется по сравнению со знаком  $W_{X2}$ : с учетом релаксации допирование атомами As и Sb поверхности (000 $\bar{1}$ ) SiC-подложки с замещением атома C требует меньшей энергии, чем поверхности (0001) с замещением атома Si.

Оценим энергию  $(\bar{W}_b^N)_{N/C} = (W_b^N)_{N/C} + (E_{el}^N)_{N/C}$ . Имеем:  $(W_b^N)_{N/C} \approx -0.74$  eV,  $(E_{el}^N)_{N/C} = (9/32)k''\eta'^2(r_C - r_N)^2 \approx 0.01$  eV, так что  $(\bar{W}_b^N)_{N/C} \approx -0.73$  eV. Таким образом, в случае замещения поверхностного атома углерода атомом азота выигрыш в энергии остается и при учете релаксации.

## 5. Энергия замещения

Под энергией замещения  $W_{AB}(X_A)$  (в расчете на два атома, участвующих в связях A–B, A–X или B–X) понимаем комбинацию полных энергий следующего вида [19]:

$$E_{AB}(X_A) = E_{tot}^{XB} + E_{tot}^A - E_{tot}^{AB} - E_{tot}^X + (Z_X - Z_A)\mu_x. \tag{28}$$

Здесь  $E_{tot}^{XB}$  — полная энергия рассматриваемого соединения AB, в котором один атом A заменен на атом X,  $Z_A(Z_X)$  — число валентных электронов атома A(X),  $\mu_x$  — химический потенциал системы с атомом примеси X. Таким образом,  $E_{AB}(X_A)$  есть энергия, требуемая для переноса атома A из соединения AB в свободное нейтральное состояние и замены этого атома A на

изначально свободный атом  $X$ . (Отметим, что в [19], где рассматриваются только бинарные тетраэдрические кристаллы, вместо химического потенциала  $\mu$  используется энергия максимума валентной зоны).

Для случаев  $SLG$  и  $BL$  в расчете на один атом выражение (28) переходит в

$$E_X^S = E_{tot}^x - E_{tot} - E_{tot}^{x0} + (Z_X - 4)\mu_x, \quad (29)$$

где  $E_X^S$  — энергия замещения атома углерода в  $SLG$  или  $BL$  атомом  $X$ ,  $Z_X = 3$  или  $5$  для атомов замещения III или V группы соответственно,  $E_{tot}^x$  — полная энергия  $SLG$  или  $BL$  при наличии атома замещения  $X$ ,  $E_{tot}^{x0}$  — энергия свободного атома  $X$ . Как показано в [18,19], для беспримесной системы

$$E_{tot} = E_b + E_{pro}, \quad (30)$$

где энергия перехода  $E_{pro} = \varepsilon_p - \varepsilon_s$  (т.е. энергия перевода атома из основного состояния в возбужденное, пригодное для образования двухцентровой  $\sigma$ -связи), что для  $SLG$  и  $BL$  дает  $E_{pro} = 8.31$  eV, откуда  $E_{tot} = -6.98$  и  $-4.48$  eV для  $SLG$  и  $BL$  соответственно. Отметим, что для алмаза энергия когезии  $E_{coh} = -E_{tot} = 7.36$  eV [19].

При наличии атомов замещения  $X$  выражение (30) естественным образом переходит в

$$E_{tot}^x = E_b^x + E_{pro}^x, \quad (31)$$

где  $E_{pro}^x = (\varepsilon_p^x - \varepsilon_s^x)$ . Аналогично выражению (14) можно теперь составить величину  $W_{tot}^x = E_{tot}^x - E_{tot}$ , которая в случаях  $SLG$  и  $BL$  в расчете на атом будет равна

$$\begin{aligned} W_{tot}^x &= W_b^x + W_{pro}^x, \\ W_{pro}^x &= E_{pro}^x - E_{pro}, \end{aligned} \quad (32)$$

где  $W_b^x$  дается выражением (14).

Рассмотрим теперь разность энергий замещения вида

$$\bar{W}_{X1}^S = (\bar{E}_X^S)_{BL} - (\bar{E}_X^S)_{SLG}, \quad (33)$$

где, как и во втором из уравнений (22), черта над символом означает учет релаксации примесной связи. Тогда получим

$$\bar{W}_{X1}^S \approx \bar{W}_{X1}, \quad (34)$$

где мы пренебрегли различием в положении химического потенциала системы при замещении атома углерода в  $SLG$  и  $BL$ . Значения  $\bar{W}_{X1}^S$  представлены в табл. 3. Таким образом, разность энергий замещения в  $BL$  и  $SLG$  всегда отрицательна, так что энергетически выгоднее допировать буферный слой.

Аналогичным образом можно показать, что разность энергий замещения атомов кремния и углерода, находящихся на поверхности карбида кремния, есть

$$\bar{W}_{X2}^S \approx \bar{W}_{X2}, \quad (35)$$

здесь мы пренебрегли отличиями в положении химического потенциала при замещении атомов C и Si. Значения  $\bar{W}_{X2}^S$  представлены в табл. 3, откуда следует, что для атомов III группы и фосфора разность энергий замещения  $\bar{W}_{X2}^S < 0$ , тогда как для атомов V группы (за исключением P) имеем  $\bar{W}_{X2}^S > 0$ .

## 6. Обсуждение результатов и заключение

В работе [16] рассматривались примеси замещения B, Al, N и P, для которых рассчитывались разности в энергиях образования (formation energy)  $\Delta E_f$ , которые можно сопоставить со взятыми с обратным знаком нашими величинами  $\bar{W}_{X1}^S$  и  $\bar{W}_{X2}^S$ . Так, например, при замещении атомом B атома C в  $BL$  выигрыш в энергии составляет величину 8.26 eV по сравнению с подобным замещением в  $SLG$ . Для атомов Al и P подобная процедура приводит к выигрышам энергии, соответственно равным 2.36 и 5.27 eV. Наши значения для тех же атомов замещения равны соответственно 0.28, 1.31 и 0.44 eV. Хотя знаки энергетических разностей и совпадают, но количественно полученные нами оценки энергетического эффекта в  $\sim 2-30$  раз ниже, чем в [16]. Нам, однако, значение 8.26 eV представляется сильно завышенным, так как оно превосходит, например, энергию когезии алмаза 7.36 eV [19].

Отличия наших результатов от значений, полученных в работе [16], имеют место и для случаев замещения атомов C и Si на поверхности SiC атомами X. Так, по данным [16] замена бором атома углерода требует энергии приблизительно на 1 eV больше, чем при замене атома кремния, тогда как по нашим данным эта величина равна 1.37 eV. Для атомов алюминия и фосфора аналогичные энергетические разности составляют по данным [16] соответственно  $\sim 4$  и 2 eV, тогда как наши значения равны 2.28 и 0.45 eV. Что же касается азота, то энергия, требуемая для замены атома Si на N, приблизительно на 6 eV больше, чем при замещении C на N; при этом полученная нами оценка дает 1.69 eV. Для поверхностных атомов карбида кремния результаты работы [16] гораздо ближе к нашим, чем в случае  $BL$  и  $SLG$ , хотя и здесь имеем отличие „в разы“. Заметим также, что значение 6 eV из [16] представляется нам сильно завышенным, так как энергия когезии карбида кремния в расчете на один атом равна 6.34 eV [17,19].

В чем же возможная причина различий между полученными нами результатами и данными работы [16]? Во-первых, в принятых моделях системы и методах расчета. Во-вторых, мы пренебрегали различиями химических потенциалов при замещении атомов углерода в  $BL$  и  $SLG$  и атомов Si и C на поверхности карбида кремния. И наконец, мы использовали величины атомных радиусов, приведенные в [26] (см. табл. 3), тогда как в [16] приняты значения 0.84, 1.21, 0.71, 1.07, 0.73 и 1.11 Å для B, Al, N, P, C и Si соответственно.

Несмотря на то что в работе [16] приведены результаты численных расчетов, основанных на методе функционала плотности, а мы использовали упрощенный метод сильной связи (метод связывающих орбиталей Харрисона), в настоящее время трудно сказать, чьи же результаты ближе к истине. Ответ на этот вопрос может дать только эксперимент.

## Приложение

Рассмотрим структуру графенового кластера, состоящего из центрального примесного атома  $X$ , трех ближайших соседних атомов углерода  $B$  и шести атомов углерода  $A$ , являющихся вторыми соседями атома  $X$ . Как и в работах [18,25], будем считать положения атомов  $X$  и  $A$  фиксированными, а атомам  $B$  разрешим испытывать радиальное смещение  $u$  вдоль прямой  $XA$  (такая картина является графеновым аналогом ситуации, изображенной на рис. 1 работ [18,25] для тетраэдрических кристаллов). С учетом того обстоятельства, что смещения атомов  $A$  вдоль прямой  $AB$  будут равны  $u/2$ , получим для упругой энергии  $E_{el}$  кластера следующее выражение:

$$E_{el} = 3 \frac{k}{2} \left( (d_{CC} - d_{CX} + u)^2 + 2 \left( \frac{u}{2} \right)^2 \right), \quad (\text{П1})$$

где  $k$  — силовая постоянная центрального взаимодействия для  $SLG$ ,  $d_{CC}$  — расстояние между БС в графене,  $d_{CX}$  — расстояние между БС в аналоге однолистного графена, в котором каждый второй атом  $C$  заменен на атом  $X$  (естественная длина связи). Минимизируя  $E_{el}$  по смещениям  $u$ , найдем

$$u = \frac{2}{3} (d_{CX} - d_{CC}). \quad (\text{П2})$$

Подставляя (П2) в (П1), получим

$$E_{el} = \frac{k}{2} (d_{CX} - d_{CC})^2. \quad (\text{П3})$$

В работе [23] показано, что константа центрального взаимодействия графена  $k$  определяется следующим выражением (см. сноску <sup>1</sup>):

$$k = \frac{2V_2}{d^2} \left( 1 + \frac{54\Delta E_{rep}}{V_2} - 5\beta_2 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right). \quad (\text{П4})$$

Ясно, что формула (П4) может быть использована и для атомов  $BL$ , не связанных ковалентными связями с подложкой.

Воспользовавшись выражением (13), формулу (П4) легко обобщить на случай ионно-ковалентной системы, что необходимо для описания релаксации связей  $X-Si(C)$  в SiC-подложке. Получим

$$k = \frac{2V_2}{d^2} \left( \alpha_c (2\alpha_c^2 - 1) + \frac{54\Delta E_{rep}}{V_2} - 5\beta_3 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right). \quad (\text{П5})$$

## 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 (2009).
- [2] D.S.L. Abergel, V. Apalkov, J. Berashevich, K. Ziegler, T. Chakraborty. *Adv. Physics* **59**, 4, 261 (2010).
- [3] Y.H. Wu, T. Wu, Z.X. Shen. *J. Appl. Phys.* **108**, 071 301 (2010).
- [4] J. Haas, W.A. de Heer, E.H. Conrad. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 323 202 (2008).
- [5] Th. Seyller, A. Bostwick, K.V. Emtsev, K. Horn, L. Ley, L. McChesney, T. Ohta, J.D. Riley, E. Rotenberg, F. Speck. *Phys. Stat. Sol. (b)* **245**, 7, 1436 (2008).
- [6] A. Mattausch, O. Pankratov. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 076 802 (2007).
- [7] F. Varchon, R. Feng, J. Haas, X. Lee, B. Ngoc Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veuille, C. Berger, E.H. Conrad, L. Magaud. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 126 805 (2007).
- [8] S. Rim, J. Ihm, H.J. Choi, Y.-W. Son. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 176 802 (2008).
- [9] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев. *Письма в ЖТФ* **36**, 18, 55 (2010).
- [10] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **45**, 5, 629 (2011).
- [11] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. *Письма в ЖТФ* **37**, 11, 51 (2011).
- [12] F. Speck, J. Jobst, F. Fromm, M. Ostler, D. Waldmann, M. Yandhausen, H.B. Weber, Th. Seyller. arXiv: 1103.3997.
- [13] A.L. Walter, K.-J. Jeon, A. Bostwick, M. Ostler, Th. Seyler, L. Moreschini, Y.S. Kim, Y.J. Chang, K. Horn, E. Rotenberg. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 184 102 (2011).
- [14] S. Kopylov, V. Fal'ko, Th. Seyller. arXiv: 1107.4769.
- [15] F. Hiebel, P. Mallet, J.-Y. Veuille, L. Magaud. arXiv: 1002.3798.
- [16] B. Huang, H.J. Xiang, S.-H. Wei. *Phys. Rev. B* **83**, 16, 161 405 (R) (2011).
- [17] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **46**, 2, 235 (2004).
- [18] W.A. Harrison, E. Kraut. *Phys. Rev. B* **37**, 14, 8244 (1988).
- [19] F. Bechstedt, W. Harrison. *Phys. Rev. B* **39**, 10, 5041 (1989).
- [20] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **24**, 10, 5835 (1981).
- [21] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **31**, 4, 2121 (1985).
- [22] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **27**, 6, 3592 (1983).
- [23] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **52**, 9, 1815 (2010).
- [24] J.L. Martins, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **30**, 10, 6217 (1984).
- [25] C.K. Shih, W.E. Spicer, W.A. Harrison, A. Sher. *Phys. Rev. B* **31**, 2, 1139 (1985).
- [26] Физические величины. Справочник. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [27] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [28] S.B. Fagan, R.J. Baierle, R. Mota. *Phys. Rev. B* **61**, 9994 (2000).