МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА ГРАФЕНА НА ФАСЕТИРОВАНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР

Алексеев Н. И., Лучинин В. В.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), http://www.eltech.ru
197376 Санкт-Петербург, Российская Федерация

Поступила в редакцию 13.09.15

Проводится расчетная оптимизация фасетированной поверхности SiC с точки зрения получения на ней графена с максимально возможной шириной запрещенной зоны. В качестве источника появления ненулевой запрещенной зоны рассматриваются сгибы графена над складками фасетирования, возникающими при расщеплении вицинальной грани SiC (11−2n) на ступени: участок грани (000—1) и участок, отклоненный от нее. В качестве оптимальной с практической точки зрения предложена величина пространственного периода структуры порядка 30 nm, при котором нижняя оценка ΔEg составляет около 0.2÷0.25 eV. Описан возможный вариант практического получения такой структуры.

Ключевые слова: **графен, карбид кремния, фасетированная поверхность, запрещенная зона, вицинальная грань**

PACS: 68.15, 81.15

Содержание

1. **Введение (135)**
2. **Метод расчета и его результаты (136)**
3. **Обсуждение (139)**
   Приложение 1. Максимальная площадь однородного фрагмента многослойного графена (141)
   Приложение 2. Оценка изменения энергии связи в нанотрубке типа zigzag по сравнению с бесконечным графеном (142)

Литература (143)

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что потенциально наиболее технологичный и удобный для приложений в микроэлектронике метод получения графена – сублимационный рост графена на поверхности карбида кремния *SiC* – не позволяет получить однородный бездефектный фрагмент графена достаточно большой площади. Такой фрагмент, даже не имеющий ненулевой запрещённой зоны, важен для приложений в оптоэлектронике.

Высокая соразмерность параметров кристаллических решёток графена и *SiC* (например, в реконструкции (6√3×6√3)R30° [1]) должна, казалось бы, максимально способствовать образованию устойчивой графеновой структуры большой площади, однако этого не происходит. Так, типичные ширины террасоподобных графеновых структур, выращиваемых на *Si*-грани даже оптимально подготовленной подложки *SiC* [2], не превышают (1÷2) μ*m*, подложка того же *SiC*, подготовленная стандартной химико-механической полировкой (CMP), дает мозаичную структуру графеновых фрагментов еще меньшего размера.

Этот результат, как показано в приложении 1, имеет универсальный характер и вытекает из весьма простых оценок.

Исследования, связанные с получением ограниченных графеновых фрагментов с достаточно большой шириной запрещенной зоны ΔE_g, и в то же время – высокой подвижностью носителей, имеют другую направленность, но также встречают существенные сложности.

Эти исследования базируются вокруг двух основных идей – синтез графеновых нанолент *NR*, и растяжение графена. Ниже обсуждается третий и наиболее естественный, на наш взгляд, вариант, одновременного достижения основных требований к рабочей графеновой

структуре (определённость числа слоёв, $\Delta E_g \neq 0$, подвижность).

В данной работе рассматривается следующая модельная задача. Считается, что имеется фасетированная поверхность *SiC*, полученная в результате разрезания цельного кристалла *SiC* вдоль плоскости, скошенной по отношению к плоскости кремниевой грани (0001) (или углеродной грани (000—1)) – например, плоскости (11—2*m*), и последующего отжига структуры при температуре ниже температуры синтеза графена. Такая обработка поверхности *SiC* позволяет сформировать фасетированную поверхность с пространственным периодом

$$L \geq h/\sin\alpha, \quad (1)$$

где h – период данного политипа *SiC* в направлении оси [0001], α− угол скашивания по отношению к плоскости (0001) – *miscut angle*. Период L складывается из фрагмента плоскости (0001) (или (000−1)) – «горизонтального» участка ступени и наклонного участка ступени – **рис. 1.**

Ставится задача найти оптимальный характер фасетирования для достижения максимально возможной ширины запрещенной зоны и в то же время − высокого качества поверхности, обеспечивающего высокую подвижность носителей.

Отметим прежде всего, что оценка (1) применима в случае, когда угол α не слишком велик. При α > (4÷5)° загрубление структуры при отжиге не позволяет воспроизвести ступенчатую структуру с высокой периодичностью и качество фасетированной поверхности *SiC* резко снижается [3].

Поэтому в дальнейших оценках угол α считается достаточно малым, соответственно период L − большим, так что на нём уменьшается большое

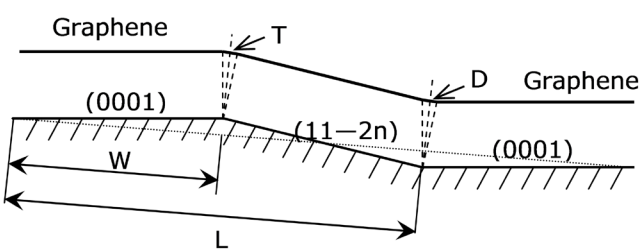

Рис. 1. *Графен, полученный при сублимации Si−компоненты поверхности SiC (верхняя ломаная линия), и поверхность SiC после образования графена − нижняя ломаная. Точки T (top) и D (down) − сгибы графена на верхней кромке наклонной части ступени и на нижней кромке.*

число постоянных решётки графена. Положим, далее, что при повышении температуры до уровня, достаточного для сублимационного синтеза графена, структура графена воспроизводит рельеф нижерасположенной поверхности *SiC* (рис. 1), сложившийся до образования графена. Разумность столь сильного допущения анализируется в разделе «Обсуждение».

При этом как на вершине ребра *SiC* (точнее, вдоль выступающей кромки ступени – точка *T* (top) на рис. 1), так и вдоль основания скошенной части ступени (точка *D* (down) на рис. 1) возникают сгибы поверхности графена, обладающие определённой кривизной. Формируется периодическая структура, аналогичная структуре графеновых нанолент *NR* (*nanoribbons*) и обеспечивающая конечную ширину запрещённой зоны.

Соответствие этой простой модельной картины реальному эксперименту по выращиванию графена на фасетированной поверхности *SiC* рассматривается в разделе «Обсуждение».

2. МЕТОД РАСЧЁТА И ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ

В качестве аппарата исследования нами был выбран формализм гриновских функций в у́зельном представлении. Наиболее эффективно он использовался С.Ю.Давыдовым и описан применительно к плоскому графену на подложке в [4].

Функция Грина $\hat{G}$ определяется, как известно, гамильтонианом $\hat{H}$:

$$\hat{G} = (E - \hat{H} - i_0)^{-1} \quad (2)$$

и полюс этой функции определяет собственное значение энергии E.

В у́зельном представлении функция $\hat{G}$ превращается в матрицу

$$G_{mn}(E) = \langle \psi_m | (E - \hat{H} - i0)^{-1} | \psi_n \rangle, \quad (3)$$

где обкладками являются функции Ванье $\langle \psi_m |$ и $| \psi_n \rangle$, m и n обозначают узлы решётки [5].

Замечательным свойством у́зельного представления является то, что

- набор уравнений для этих функций представляет собой систему алгебраических уравнений;
- в направлениях, где есть строгая периодичность, диагональные и не диагональные гриновские функции связаны между собой простыми

соотношениями. Например, в двумерном кристалле

$$G_{mn} = G_{mm} exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)). \quad (4)$$

Соотношение (4) справедливо для узлов *m, n*, отстоящих друг от друга на целое число постоянных решётки. Если узлы отстоят на меньшее расстояние, но физически эквивалентны, это соотношение также справедливо. Например, на **рис. 2** функции G_{10} и G_{00} связаны соотношением $G_{10} = G_{00} exp(-i(\mathbf{k}_x a/2 + \mathbf{k}_y a\sqrt{3}/2))$, где узел «1» отстоит от узла «0» на 1/3 постоянной решётки.

Базовым уравнением для определения функций Грина в у́зельном представлении является уравнение Дайсона. В случае бесконечного графена и при учёте лишь ближайших соседей:

$$G_{00} = g_{00} + g_{00}(V_{01}G_{10} + V_{02}G_{20} + V_{03}G_{30}), \quad (5)$$

где $\gamma = V_{01}$, V_{02}, V_{03} – матричные элементы оператора перескока между соседними узлами – атомами графеновой сетки (**рис. 2**), G_{10}, G_{20}, G_{30} – недиагональные элементы матрицы гриновских функций, g_{00} – диагональный элемент «затравочной» матрицы гриновских функций. В качестве таких элементов можно выбрать гриновские функции отдельных адатомов углерода, не взаимодействующих между собой, на подложке *SiC*, или просто свободных атомов углерода, расположенных в «правильных» позициях графеновой сетки.

Так как нас интересует достижение достаточно большой ширины запрещённой зоны, вклад в ΔE_g, связанный с *SiC*-подложкой, будем считать пренебрежимо малым, а сам графен – свободной

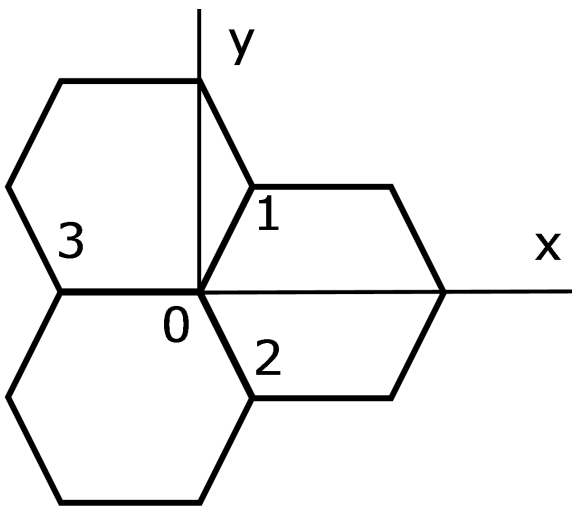

Рис. 2. *Фрагмент бесконечного графена вокруг узла «0» и его ближайшие соседи, входящие в уравнение Дайсона.*

периодически деформированной структурой. Тогда $g_{00} = 1/E$.

Пусть, далее, внешние (точки «*T*» на рис. 1) и внутренние (точка «*D*») сгибы поверхности графена имеют одинаковую кривизну. Она приводит к уменьшению матричного элемента γ (γ → γ') и изменению гриновской функции по сравнению с невозмущенным графеном. Предположим вначале, что фасетирование разбивает ступени на горизонтальные и наклонные участки одинаковой длины (то есть ширина горизонтального участка $W = L/2$). Тогда эффективный период задачи по сравнению с пространственным периодом структуры уменьшился вдвое

На **рис. 3**, представляющем периодически возмущённый графен в плоскость чертежа, области сгиба выделены жирными линиями. Приведена также нумерация узлов решетки, используемая в дальнейших формулах. Расстояние между линиями искажения (вертикальные на рис. 3 границы типа «*armchair*») на рис. 3 составляет $n\bar{a}$ ($n \in Z$), а реальный период графеновой структуры – $2n\bar{a}$ ($\bar{a} = a\sqrt{3}$ – период структуры в направлении zigzag, $a = 0.142nm$ – длина *C-C* связи, $\bar{a} = 0.246nm$).

Заметим, что на рис. 1 «верхушки» фасетированной поверхности *SiC* под графеном изображены «острыми». Учитывая, что расстояние между графеном и *SiC* примерно соответствует длине Ван-дер-Ваальсовой (*VdW*) связи, получаем тогда, что возмущение матричного элемента γ распространяется от точки сгиба не далее, чем на одну *C–C*-связь. Рассмотрение для случая, когда нижерасположенная поверхность *SiC* является скруглённой, кратко затронуто в разделе «Обсуждение».

Исходное уравнение Дайсона для узла «0» имеет вид

$$G_{00} = g_0 + g_0(\gamma G_{00}\exp(i\mathbf{k}_y\mathbf{a}) + V_0 G_{10}(1+\exp(i\mathbf{k}_x\bar{a}_x))), \quad (6)$$

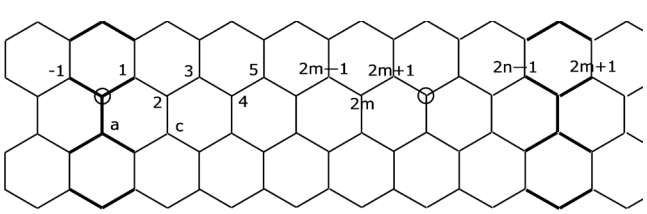

Рис. 3. *Полупериод структуры типа zigzag над фасетированной поверхностью SiC. Жирные линии – области сгиба графена над поверхностью SiC. Точки «0» и «2n» идентичны точкам «T» и «D» на рис. 1.*

а для узлов, отстоящих от точки «0» на чётное и нечётное число половинок постоянных решётки ā/2:

$$G_{2m,0} = g_{00}(V_{2m-1}G_{2m-1,0} + V_{2m}G_{2m+1,0} + \gamma G_{2m}\exp(+i\mathbf{k}_y a)), \quad (7)$$

$$G_{2m+1,0} = g_{00}(V_{2m}G_{2m,0} + V_{2m+1}G_{2m+2,0} + \gamma G_{2m+1,0}\exp(-i\mathbf{k}_y a)), \quad (8)$$

где для матричных элементов оператора взаимодействия *C*-атомов введено для краткости обозначение: $V_0 \equiv V_{01}$, $V_1 \equiv V_{12}$ etc.

В середине периода фасетированной графеновой структуры

$$G_{2n,0} = g_0\gamma(G_{2n-1,0} + G_{2n+1,0} + G_{2n.0}\exp(+i\mathbf{k}_y a)). \quad (9)$$

Учитывая эквивалентность узлов $2n - 1$, $2n + 1$, найдем, что

$$G_{2n+1,0} = G_{2n-1,0}\exp(-i\mathbf{k}_x \bar{a}),$$

откуда

$$G_{2n,0} = G_{2n-1,0}z_{2n-1}; \quad z_{2n-1} = \frac{1+\exp(-ik_x\bar{a})}{\varsigma - \exp(ik_y a)}; \quad (10)$$

(параметр ς определён здесь как $\varsigma = 1/\gamma g_{00}$).

Нетрудно установить, далее, вид цепочки рекуррентных соотношений для множителей *z*, связывающих функции $G_{2n-1,0}$, $G_{2n-2,0}$ и т.д.:

$$G_{2n-1,0} = G_{2n-2,0}z_{2n-2},\ z_{2n-2} = (\varsigma - (z_{2n-1} + \exp(-i\mathbf{k}_y a))^{-1}, \quad (11)$$

$$G_{2n-2,0} = G_{2n-3,0}z_{2n-3},\ z_{2n-3} = (\varsigma - (z_{2n-2} + \exp(-i\mathbf{k}_y a))^{-1}, \quad (12)$$

$$z_1 = G_{10}/G_{00} = (\gamma'/\gamma)(\varsigma - (z_2 + \exp(-i\mathbf{k}_y a))^{-1}. \quad (13)$$

Учтя, далее, уравнение Дайсона в точке «1»:

$$G_{1,0} = g_{00}(\gamma' G_{00} + \gamma z_2 G_{1,0} + \gamma G_{10}\exp(-i\mathbf{k}_y a)), \quad (14)$$

получаем дисперсионное соотношение, записанное в «канонической» форме:

$$G_{00} = g_{00} + \gamma g_{00}G_{00}f \text{ или}$$

$$G_{00}^{-1} = g_{00}^{-1} - \gamma f \quad (15)$$

при $G_{00}^{-1} = 0$. В нашем случае

$$f = (\exp(ik_y a) + (\gamma' z_1/\gamma)(1 + \exp(ik_x\bar{a}))). \quad (16)$$

Известно, что если затравочная гриновская функция g_{00} вещественна, компле́ксную функцию *f* надо заменить на $\pm|f|$, и тогда дисперсионное уравнение принимает вид:

$$g_{00}^{-1} = \pm\gamma|f|. \quad (17)$$

Известно, далее, что для невозмущенного графена

$$f(\mathbf{k}) = \sqrt{3 + 2\cos(\sqrt{3}k_y a) + 4\cos(\sqrt{3}k_y a/2)\cos\left(\frac{3}{2}k_y a\right)}$$

[6] и нули этой функции дают дираковские точки **K** и **K'**, базовые для теории графена: *f*(**K, K'**) = 0.

В случае *f* вида (16) необходимо выбрать значения k_x, k_y, отвечающие одной из точек **K, K'** невозмущённого графена при $\gamma'/\gamma \to 1$ и $\varsigma \to 0$. Это позволяет при нахождении ΔE_g в фасетированной структуре не строить дисперсионную зависимость $E(\mathbf{k})$, а следить лишь за тем, как раздвигаются вершины дираковского конуса в зависимости от периода структуры и отношения γ'/γ. Нетрудно проследить, что при $\gamma'/\gamma \to 1$ и $\varsigma \to 0$ одним из решений (16) в первом квадранте плоскости (k_x, k_y) является точка $k_x\bar{a} = 4\pi/3$, $k_y a = 0$. Она соответствует одной из дираковских точек и была выбрана для построения зависимостей $\Delta E_g(\gamma'/\gamma, L)$.

Соответствующие зависимости приведены на **рис. 4**. По оси абсцисс отложено число $t = W/(\bar{a}/2)$ – удвоенное число постоянных решётки в направлении *zigzag*, отвечающее периоду модельной структуры $W = L/2$, то есть полупериоду фасетирования (на рис. 3 $t = 7$). Зависимость ΔE_g от *t* построена при трёх значения отношения γ'/γ: 0.9, 0.95 и 0.98. Расчет реального отношения γ'/γ описан в приложении 2. Он базируется на оценке изменения энергии связи в нанотрубке типа *zigzag* при радиусе нанотрубки, равном радиусу сгиба графена, то есть длине *VdW*-связи графен–*SiC*. Наиболее близка к реальности кривая 3, отвечающая γ'/γ = 0.98.

Из рис. 4 видно, прежде всего, что период «просветления» структуры пропорционален

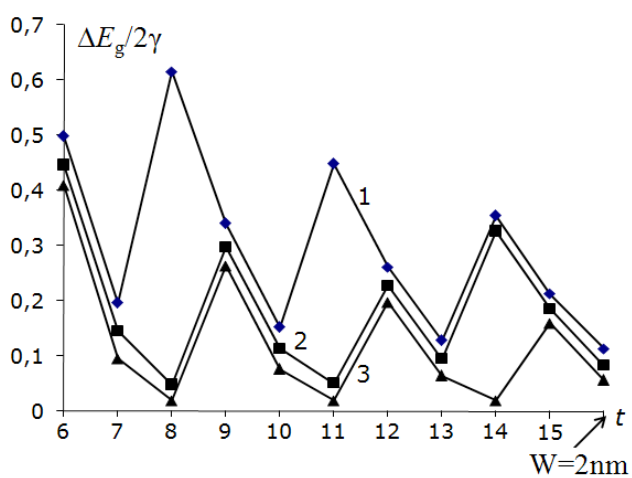

Рис. 4. *Зависимость ширины запрещенной зоны ⊿Eg от полупериода фасетированной структуры в предположении W=L/2 (когда длины горизонтального и скошенного участков ступеней равны). Для ломаных 1, 2, 3 отношение γ'/γ составляет: 1 – 0.9, 2 – 0.95, 3 – 0.98; γ'– изменённое значение константы γ в точке сгиба.*

$3\bar{a}/2$, как и для графеновых нанолент *NR*. При соответствующей ширине *NR* запрещенная зона исчезает. В данном случае возмущение составляет небольшую долю максимального возмущения – обрыва, имеющего место в *NR*, и ΔE_g не уменьшается до нуля. Что касается максимумов кривых $\Delta E_g(t)$, то их легко соотнести с простейшей оценкой $\Delta E_g = \hbar v_F/W$ [6]; $\Delta E_g[eV] \approx 4/W[nm]$. Так, в точке $t = 15$ и при отношении $\gamma'/\gamma = 0.98$ период модельной структуры $W \approx 15 \cdot 0.246/2 = 1.85$ *nm*, отношение $\Delta E_g/2\gamma$ на рис. 4 $\Delta E_g/2\gamma \approx 0.17$, и $\Delta E_g = 1eV$. Простейшая оценка даёт заметно бóльшую величину: $\Delta E_g = 2eV$, как и должно быть.

3. ОБСУЖДЕНИЕ

До сих пор при попытке создать графен на грани *SiC*, скошенной по отношению к кремниевой грани (0001) (или углеродной (000−1)) карбида кремния *SiC* всегда формировался многослойный графен. Этот результат является следствием того, что на скошенном участке ступени кремний испаряется быстрее, и пока зародыш графена – графеновый островок «стачивает» верх и низ ступени (точки *T* и *D* на **рис. 5**), успевает появиться новый слой графена снизу [7] – рис. 5.

С другой стороны, известно, что при выращивании графена на сингулярной углеродной грани верхний (то есть самый первый по времени зарождения слой графена) развёрнут по отношению к нижерасположенным слоям атомов *SiC* и это задаёт регулярную разупорядоченность в ориентации графеновых слоёв друг относительно друга (*rotational stacking faults*) [1].

В системе таких графеновых слоёв, каждый из которых развёрнут по отношению к предыдущему, каждый слой ведёт себя как независимый монослойный графен. Если бы свойство вращательной разупорядоченности сохранялось при выращивании графена на вицинальной грани *SiC*, многослойность графена не имела бы существенного значения. Достаточно было бы проводить все необходимые технологические процедуры лишь с верхним графеновым слоем.

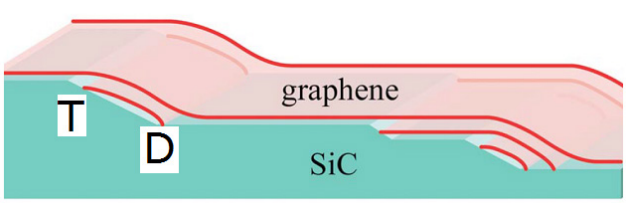

Рис. 5. *Схема формирования многослойного графена на скошенной грани SiC, наблюдавшаяся и качественно описанная в работе [7]. Точки T и D – опорные точки исходного графенового островка на наклонном участке ступени, образовавшейся на SiC при фасетировании.*

Ранее при моделировании синтеза графена на сингулярной углеродной грани *SiC* полуэмпирическими метолами квантовой химии (SEQCM–semi-empiricalquantumchemistrymethod) в пакете HyperChem свойство вращательной разупорядоченности был воспроизведено нами на уровне детальной кинетики сборки [8, 9]. В ходе такого моделирования наблюдалась, в частности, реконструкция 3×3, непосредственно предшествующая образованию графена в экспериментах на углеродной грани [1]. Однако в экспериментальных реконструкциях 3×3 детали расположения атомов не идентифицируются однозначно, и допустимы различные модели.

В нашем моделировании нетривиальный разворот графена по отношению к подложке *SiC* проявляется именно на стадии реконструкции 3x3. Эта стадия сборки графена отвечает завершённой деструкции второго слоя атомов *SiC* и сводится к формированию графеновых островков, включающих 18 углеродных атомов (**рис. 6**). Низкая симметрия структуры такого островка определяет её разворот по отношению к нижерасположенным слоям *SiC*. При этом островок ещё связан с *SiC* ковалентными связями.

При дальнейшей стыковке островков и переходе от ковалентного связывания графена с *SiC* к *VdW*−связыванию разворот островков по отношению к подложке *SiC* сохраняется.

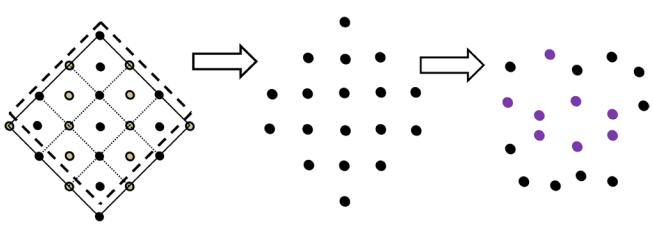

Рис. 6. *Фрагмент схемы перестройки сингулярной углеродной грани SiC в графен. Левый рисунок – реконструкция 2×2 атомов углерода. Атомы C, обозначенные чёрными кружка́ми, относятся к верхнему слою атомов SiC, серыми кружка́ми – ко второму слою. Жирным пунктиром выделена будущая ячейка реконструкции 3×3, включающая атомы как первого, так и второго слоёв. Центральный рисунок – атомы той же ячейки, обозначенные одним цветом, без разделения их на слои. Ячейка включает 18 атомов углерода. Правый рисунок – схема соединения атомов элементарной ячейки реконструкции 3×3 в графеновый островок.*

Нами была поставлена задача проследить аналогичное (или иное) поведение графена на вицинальных гранях *SiC*, скошенных по отношению к углеродной грани (000−1). Обнаружилось, что ситуация *stacking rotation fault*, аналогичная сингулярной грани, воспроизводится и в данном случае. Более того, если на сингулярной грани *SiC* (000−1) первые монослойные графеновые островки могут быть развёрнуты на характерный угол 2.2° по отношению к любому из трёх эквивалентных направлений зигзаговой оси [1], то на вицинальной грани *SiC* существует единственное выделенное направление – вдоль кромки, сформировавшейся при фасетировании *SiC*.

По отношению к этому направлению и оказываются развёрнуты исходные графеновые островки, возникающие на наклонных участках степеней (**рис. 7**). При переходе с наклонных участков ступеней на горизонтальные эта ориентация сохраняется. Поэтому стыковка островков, зарождающихся на наклонных участках разных ступенек, должна приводить к образованию единого монослоя.

Следовательно, уникальные свойства графена, зарождающегося на бесконечной сингулярной углеродной грани *SiC* в виде пачек графеновых островков сравнительно малой площади, должны сохраняться на вицинальной грани *SiC* для графена в виде цельных монослоёв. В частности, верхний слой графена должен быть электрически отделен от нижерасположенных слоёв, то есть оказывается эквивалентен графеновому монослою.

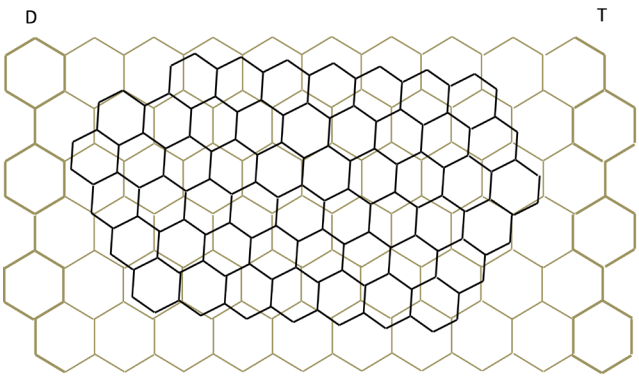

Рис. 7. *Графеновый зародыш (островок) на наклонном участке ступени SiC. Более крупная сетка SiC показана серым, без разделения атомов решетки на углеродные и кремниевые, более мелкая (графена) – чёрным. Жирные вертикальные линии сетки SiC – вершина ступени (T−top) и углубление ступени (D−down) соответственно.*

Для такого монослоя изгибы на кромках ступеней обеспечивают ненулевую ширину запрещенной зоны (одновременно с сохранением высокой подвижности носителей) и она может быть рассчитана как функция вицинального угла, как на рис. 4.

Однако для возникновения высококристалличного верхнего слоя графена, деформированного лишь вдоль линий сгибов, необходимо, чтобы сингулярные площадки (0001) и наклонные ступени между ними были не шире характерного размера совершенного графенового фрагмента на *C*-грани *SiC*. Такая ширина составляет величину порядка 0.5μ*m* [10] и легко достигается при угле скашивания более 1°. Эту оценку следует считать оценкой снизу.

Практической ценности эта оценка, однако, не представляет, так как угол скашивания, необходимый для получения достаточной ширины запрещённой зоны, намного больше, и необходимая ширина террасы − намного меньше.

Что касается верхней оценки α, то она определяется технологией. Как уже говорилось, качественное фасетирование исходной поверхности *SiC* обеспечивается при $\alpha \leq (4\div5)°$. Зададимся тогда углом $\alpha = 3.5°$. Тогда для политипа 4*H*−*SiC* период структуры составляет $L \approx 30$ *nm*. При столь большом значении периода существованиедискретныхширин«просветления», следующих с периодом $3\bar{a}/2$, не имеет значения. Даже небольшой разброс в величине периода должен приводить к локализации и сглаживанию зависимости $\Delta E_g(L)$. При $L = 30$ *nm* и $W = 15$ *nm* величина ΔE_g составляет в расчёте примерно 0.12*eV*.

В действительности такая оценка является нижней. Расчет при $W \neq L/2$ показывает максимум при значении *W*, промежуточном между нулем и точкой $L/2$. При $L = 30$ *nm* они составляет 0.17*eV*, однако отношение W/L определяется самосогласованно. Примем тогда, что с учётом делокализации можно рассчитывать на ширину запрещённой зоны примерно в 0.2*eV*.

Рассмотрение сглаженных вершин фасетированной поверхности *SiC* (вместо «острых», описанных выше), из которой при сублимации кремния нарастает графен, не улучшает приведённой оценки.

В этом случае используемая модель применялась следующим образом. Полупериод фасетированной структуры от точки *T* до точки *D* делился на три участка: центральный, отвечающий невозмущённому графену, и два крайних участка, включающих некоторое число периодов графеновой структуры, искажённой сгибом, с кривизной сгиба, определяемой заданным радиусом скругления.

Никаких особенностей полученное решение, однако, не обнаруживает.

Более существенным, является то, что при переходе от фасетированной поверхности *SiC* к графену экспериментально наблюдаемый период структуры резко возрастает. Причина этого очевидна. Чтобы образовать непрерывный слой графена над кромкой ступени, требуется разрушить более число слоёв атомов *SiC,* чем для формирования графена над центральными областями частей ступени. В результате этого кромки ступеней могут вообще исчезать, и тогда поверхность *SiC* под образовавшимся графеном подвергается новому фасетированию с возникновением нового периода структуры.

Ясно, однако, что если на скошенном участке ступени успевает сформироваться единственный графеновый островок, а на участке (0001) – ни одного, фактор гигантского увеличения периода не успевает сказаться. Формируется система графеновых нанолент, разделённых изолирующими полосками *SiC*. Если увеличить время сублимации и позволить сформироваться значительному числу графеновых слоёв, период структуры увеличивается, но возникает чередование участков с большим и меньшим числом графеновых слоёв. Обе ситуации интересны для приложений. Первая ситуация интересна для получения $\Delta E_g \neq 0$, как подробно излагается выше. Во второй ситуации чередование графеновых нанолент с разным числом слоёв, разными шири́нами и, соответственно, разными проводимостями и значениями ΔE_g, может создать возможность усиления ТГц излучения аналогично тому, как это происходит в системе чередующихся графеновых и металлических нанолент [12].

Однако число слоёв на разумном временном масштабе эксперимента определяется температурой. Расчёт скорости испарения при разных температурах отжига вицинальной поверхности *SiC* (на углеродной грани), аналогично расчёту, выполненному нами в [9] для сингулярных *Si*- и *C*- граней *SiC*, позволяет выбрать разумную температуру отжига для выхода регулируемого числа слоёв.

Таким образом, расчётное моделирование графена на вицинальных гранях *SiC,* комбинирующее метод гриновских функций и использование SEQCM для определения параметров модели, позволяет рассматривать и заранее оценивать весьма разнообразные физические идеи.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. МАКСИМАЛЬНАЯ ПЛОЩАДЬ ОДНОРОДНОГО ФРАГМЕНТА МОНОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА

Будем считать, что в ходе сублимации кремниевой компоненты с Si-грани карбида кремния (0001) сформировался сплошной бесконечный графеновый слой, реконструированный по схеме $(6\sqrt{3}\times6\sqrt{3})R30°$ по отношению к решётке *SiC* (**рис. 8**). Рассмотрим его фрагмент площадью $L\times L$. В реконструкции $(6\sqrt{3}\times6\sqrt{3})R30°$ боковые стороны ячеек реконструкции (серый цвет на рис. 8) включают 13 графеновых ячеек и связи в них растянуты по сравнению с невозмущённым графеном примерно на 0.14%. Тогда при некоторой площади фрагмента становится

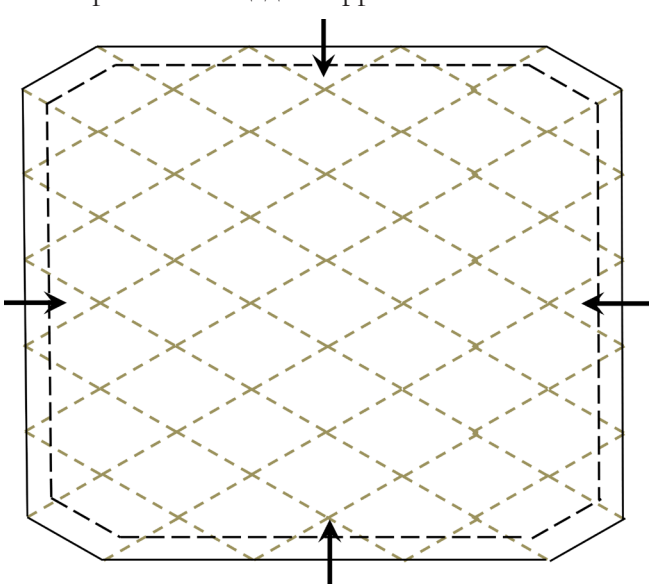

Рис. 8. *Фрагмент графеновой плоскости, реконструированный по схеме $(6\sqrt{3}\times6\sqrt{3})R300$ (внешний квадрат, сплошная линия, узлы надструктур образуют ромбическую решётку, обозначенную серым цветом), и его преобразование во фрагмент квази-свободного графена, химически связанного с SiC лишь частично.*

выгодным его отрыв от окружающего графена и превращение в свободный «лоскуток» (flake). Это происходит, когда выигрыш в энергии перекрывает проигрыш в энергии.

Выигрыш $\Delta E^{(1)}$ связан с устранением напряженных углерод-углеродных связей в сетке графена. Он пропорционален общему числу связей в освободившемся от напряжений лоскутке графена площадью $L\times L$:

$$\Delta E^{(1)} = B\Delta E_1 = (3/2)N_{at}^{(1)}\Delta E_1 = 3\frac{L^2}{s_6}E_1,$$

где $B \approx 3N_{at}^{(1)}/2$ число C-C связей в лоскутке, $N_{at}^{(1)}$ число атомов в нем, $s_6 = 3a^2\sqrt{3}/2$ площадь ячейки графена, ΔE_1 дополнительное напряжение, приходящееся в растянутом графене на одну связь.

Проигрыш в энергии связан с двумя факторами:

– появлением углеродных атомов с нескомпенсированной валентной связью на кромке «лоскутка»: $\Delta E^{(2)} = \frac{4L}{\overline{l}_{za}}E_{rad}$, где E_{rad} – энергия, приходящаяся на одну оборванную валентную связь – радикал (rad.), $\overline{l}_{za} = (l_{arm} + l_{zigz})/2$ среднее расстояние между радикалами вдоль направлений *armchair* и *zigzag* в лоскутке, равных $l_{\text{arm}} = 3a/2$ и $l_{\text{zigz}} = a\sqrt{3}$;

– потерей атомов графена, наиболее сильно связанных с нижерасположенным кремнием: $\Delta E^{(3)} = \frac{L^2}{s_{\sup}}\Delta E'$, где $\Delta E'$ – разность энергий связи C-Si между углеродным атомом, расположенным в узле сверхрешётки $(6\sqrt{3}\times6\sqrt{3})R30°$ и атомом углерода, расположенного над Si- гранью SiC в некоторым усреднённом положении, $s_{\sup} = (1/2)a^2_{\sup}\sqrt{3}$ – площадь ячейки надструктуры ($a_{\sup}=13\bar{a}\sqrt{3}$ – сторона ячейки надструктуры).

Из условия $\Delta E^{(1)} > \Delta E^{(2)} + \Delta E^{(3)}$ получаем тогда

$$\frac{L}{\overline{l}_{za}} > \frac{4E_{rad}}{3\Delta E_1}\frac{\overline{l}_{za}^2}{s_6}\left(1-\frac{3\Delta E'}{4E_{rad}}\frac{s_6}{s_{\sup}}\right)^{-1}. \qquad \text{П1}$$

Энергия растяжения связи оценивалась на основе потенциала Бреннера [11] – наиболее совершенного потенциала молекулярной механики для углерод-водородных систем.

При малом относительном растяжении $\xi = R_1/R_1^{(e)} - 1$ длины C-C связи $\Delta E_1 = D(\beta^{(e)}R_1^{(e)}\xi)^2$, , где численное значение произведения параметров модели $\beta^{(e)}R_1^{(e)} = 2, D = 6.31eV$.

Величина $\Delta E'$ определялась с помощью метода AM1 семейства методов SEQCM пакета *HyperChem*. Бралась структура с площадью, несколько большей, нежели элементарная ячейка $(6\sqrt{3}\times6\sqrt{3})R30°$. Она включала два слоя атомов SiC (фактически политип $2H$) и графеновый фрагмент над ней. Положения атомов SiC считались далее фиксированными. Вначале рассматривался свободный графеновый фрагмент и находилось оптимальное расстояние между заданными узлами реконструкции $(6\sqrt{3}\times6\sqrt{3})R30°$ в верхнем слое атомов SiC и атомами графена, ближайшими к ним. Затем эти ближайшие атомы в точности устанавливались в соответствующие узлы, их координаты фиксировались, и проводилась оптимизация по положению всех остальных атомов графена.

Энергия E_{rad} полагалась равной $E_{\text{rad}} = 2.5eV$ – половине энергии ковалентной C-C связи. Параметр ξ в реконструкции $6\sqrt{3}$ составляет ξ=0.1%, и тогда $\Delta E_1 = 5\cdot10^{-5}eV$. Получаем $L/\overline{l}_{za} \approx 1.7\cdot10^5, L \approx 40\mu m$.

Это примерно в 40 раз больше, чем величина, наблюдаемая экспериментально. Отсюда следует, что бесконечная поверхность графена, реконструированная по схеме $(6\sqrt{3}\times6\sqrt{3})R30°$, не реализуется, и уже на стадии реконструкции поверхность имеет дефекты. Более детальное рассмотрение показывает, что зародыши графена могут сшиваться друг с другом, не образуя дефектов, до размера (2÷4)μ*m*, что лишь в несколько раз превышает экспериментальный результат.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ В НАНОТРУБКЕ ТИПА ZIGZAG ПО СРАВНЕНИЮ С БЕСКОНЕЧНЫМ ГРАФЕНОМ

Параметризуем общую энергию связи нанотрубки типа zigzag следующим образом.

Пусть нанотрубка имеет *n* ярусов гексагонов и *m* гексагонов по длине окружности. Тогда

- число вертикальных (то есть параллельных образующей нанотрубки) связей равно *mn*. Пусть величина энергии таких связей равна $E_1(m) > 0$;
- число внешних связей (то есть связей, на одном конце которых находится радикал) равно $2m + 2m = 4m$. Пусть величина энергии таких связей E_2;
- число искомых связей (искаженных связей, расположенных под углом и к образующей, и к поперечному сечению нанотрубки) равно

$2m\ (n-1)$. Пусть энергия такой связи равна $E_0 = E_0(m)$.

Тогда энергии связи нанотрубки с числом ярусов n, n+1, n+2 равны

$$E_{(n)} = E_0 2m(n-1) + E_1 mn + E_2 4m,$$
$$E_{(n+1)} = E_0 2mn + E_1 m(n+1) + E_2 4m,$$
$$E_{(n+2)} = E_0 2m(n+1) + E_1 m(n+2) + E_2 4m,$$

а разности энергий

$$\Delta E_{(n)} = E_{(n+1)} - E(n) = E_0 2m + E_1 m,$$
$$\Delta E_{(n+1)} = E_{(n+2)} - E_{(n+1)} = E_0 2m + E_1 m,$$

должны не зависеть от n. При расчете с помощью SEQCM пакета *HyperChem* (метод AM1) это соотношение выполняется с высокой степенью точности, и можно рассматривать разность $\Delta E_{(n)}$ при любом числе ярусов n. Из разности $\Delta E_{(n)}$ определить E_0 и E_1 порознь невозможно. Учтём, однако, что связи с энергиями E_0 и E_1 несколько отличаются длиной и валентными углами, формируемыми связями конечных атомов с соседними атомами C. Эти факторы учитываются в Бреннеровском потенциале. Подставляя в выражение этого потенциала расстояния и углы, рассчитанные в *HyperChem*, получим отношение E_0/E_1. При этом абсолютная величина E_1 отличается от энергии связи в плоском бесконечном графене менее, чем на 0.3%. С другой стороны, отличие E_0/E_1 от 1 более заметно: $E_0/E_1 = 0.984$. Такое же значение E_0/E_1 принято для отношения γ'/γ в наших расчётных формулах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hass J, Varchon F, Milla'n-Otoya JE et al. Why Multilayer Graphene on 4H-SiC 000_1 Behaves Like a Single Sheet of Graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100:125504–10.
2. Hara H, Sano Y, Arima K, Kagi K, Murata J, Kubota A, Mimura H, Yamauchi K. Catalyst-referred etching of silicon. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007, 8:162-165.
3. Fujii M, Tanaka S. Ordering Distance of Surface Nanofacets on Vicinal 4H-SiC(0001). *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99:016102.
4. Давыдов СЮ. О переходе заряда в системе адсорбированные молекулы-монослой графена-SiC-подложка. *ФТП*, 2011, 45(5):629-633.
5. Давыдов СЮ, Ледедев АА, Посредник ОВ. *Введение в физику наносистем*. Учебн. пособие. С.-Петербург, Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2009, 112 с.
6. Castro-Neto AH, Guinea F, Peres NM et al. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 2009, 81:109. arXiv.org > cond-mat > arXiv:0709.1163.
7. Norimatsu W, Kusunoki M. Formation process of graphene on SiC(0001). *Physica E.*, 2000, 42:691–694.
8. Alekseev NI, Luchinin VV, Charykov NA. Initial Stage of the Epitaxial Assembly of Graphene from Silicon Carbide and Its Simulation by Semiemprical Quantum Chemical Methods: Carbon Face. *Russ.Journ.of Phys. Chem. A*, 2013, 87(10):1709-1720.
9. Алексеев НИ. *Моделирование процессов формирования углеродных наноматериалов. Графен, нанотрубки, фуллерены*. СПбГЭТУ «ЛЭТИ», СПб., 2014, 292 с.
10. Hicks J, Shepperd K, Wang F, Conrad EH. The structure of graphene grown on the SiC (000—1) surface. *J.Phys.D. Applied Physics*, 2012, 45(15):154002.
11. Brenner DW. Empirical potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition on Diamond Films. *Physical Review B,* 1990, 42:9458-9471.
12. Popov VV, Polischuk OV, Davoyan AR, Ryzhii V, Otsuji T, Shur MS. Plasmonic terahertz lasing in an array of Gr nanocavities. *Phys. Rev. B.*, 2012, 86:195437.

Алексеев Николай Игоревич
д.ф.-м.н., в.н.с.
С.-Пб гос. электротехнический ун-т "ЛЭТИ"
5, ул. проф. Попова, 197376, С.-Петербург, Россия
nialekseyev@yandex.ru

Лучинин Виктор Викторович
д.т.н., проф., зав.кафедрой микро- и наноэлектроники
С.-Пб гос. электротехнический ун-т "ЛЭТИ"
5, ул. проф. Попова, 197376, С.-Петербург, Россия
luchinin@eltech-fel.ru

SIMULATION OF GRAPHENE SYNTHESIS ON FACETED SURFACE OF SILICON CARBIDE FOR HIGH CRISTALLINITY GRAPHENE STRUCTURES FORMATION

Nikolay I. Alekseyev, Viktor V. Luchinin

St.-Petersburg ElectroTechnical University LETI, http://www.eltech.ru
197376 St.-Petersburg, Russian Federation
nialekseyev@yandex.ru, luchinin@eltech-fel.ru

Abstract. **The silicone carbide SiC faceted surface is optimized with a viewpoint of producing high-crystallinity graphene with the possibly maximal bandgap. We considered the faceting folds, which appear in the course of splitting vicinal SiC (11−2n) face for the steps as the source of opening non-zero bandgap in the graphene. The structure with spatial period of ~30nm, where the lower estimation of ΔE_g gives 0.2÷0.25eV, is offered as optimal for the practice. An approach to practical production of this structure is estimated.**

Keywords: **graphene, silicon carbide, simulation of synthesis, facetiously surface, bandgap, vicinal face.**

PACS: 68.15, 81.15

Bibliography − 12 references *Recieved 13.09.2015*

RENSIT, 2015, 7(2):135-144 **DOI: 10.17725/rensit.2015.07.135**