

18,08

# Атомы переходных и редкоземельных металлов на однослойном графене: оценки перехода заряда и энергии адсорбции

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 30 января 2013 г.)

Для описания адсорбции атомов  $d$ - и  $f$ -металлов на однослойном графене предлагается гамильтониан, учитывающий  $s$ - и  $d(f)$ -состояния адатома. Показано, что в переход заряда  $\Delta n_a$  между адатомом и графеном-подложкой основной вклад вносят  $s$ -электроны. Расчет  $\Delta n_a$  проводился по аналитическим формулам, предложенным ранее в рамках  $M$ -модели плотности состояний графена. Для оценки энергии адсорбции  $E_{ads}$  предложено простое аналитическое выражение. Расчеты проделаны для  $3d$ -,  $4d$ -,  $5d$ - и  $4f$ -адатомов. Результаты расчетов сопоставлены с данными других авторов.

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

## 1. Введение

В последние годы весьма интенсивно идет теоретическое изучение адсорбции атомов  $d$ -металлов на однослойном графене [1–16], что обусловлено как интересом к фундаментальным аспектам взаимодействия чужеродных атомов с графеном, так и сугубо практическими целями (созданием контактов к графеновому листу, допированием или так называемой функционализацией графена). Среди разнообразных задач, связанных с адсорбцией переходных металлов (ТМ) на однослойном графене, наиболее интересными нам представляются исследования изменения какой-либо адсорбционной характеристики для соответствующего  $d$ -ряда адсорбатов, например, зависимостей перехода электронов между адатомом и графеном (или, что то же самое, заряда адатома  $Z$ ) и энергии адсорбции от номера  $N$  элемента в  $d$ -ряду [4–6,8–12,14].

Все указанные работы посвящены численным расчетам, выполненным в рамках того или иного варианта формализма функционала плотности. В настоящей публикации для тех же целей предлагается модельный гамильтониан, включающий  $s$ - и  $d$ -электроны. Следует напомнить, что аналогичная задача решалась ранее для адсорбции атомов  $d$ -металлов на  $d$ -подложках [17,18]. В свете последующего рассмотрения уместно также упомянуть работу по адсорбции лантана на вольфраме [19], где впервые была введена двухуровневая модель для  $s$ - и  $d$ -оболочек. Для построения модели адсорбции ТМ на графене (а в дальнейшем и для случая редких земель) будем использовать результаты [19,20].

## 2. Общее рассмотрение

Рассмотрим адатом и выделим в его электронной оболочке  $s$ - и  $d$ -электроны с одночастичными энергиями  $E_s$

и  $E_d$  соответственно. Учтем кулоновское отталкивание  $s$ - ( $U_s$ ) и  $d$ -электронов ( $U_d$ ), обладающих противоположными спинами. Будем считать, что состояния  $|s\sigma\rangle$  и  $|dm\sigma\rangle$  ( $\sigma$  — спиновый индекс,  $m$  — номер двухэлектронной орбитали,  $2\sum_m^m 1 = 10$ ) связаны с подложкой матричными элементами  $V_s$  и  $V_d$ , а друг с другом — кулоновским отталкиванием  $U_{sd}$ . Соответствующий гамильтониан  $H$  в рамках расширенного приближения Хартри–Фока может быть представлен в виде

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{k\sigma} \varepsilon_k \hat{n}_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_{s\sigma} \hat{n}_{s\sigma} + \sum_{m\sigma} \varepsilon_{dm\sigma} \hat{n}_{dm\sigma} \\
 & + V_s \sum_{k\sigma} (c_{k\sigma}^+ s_{\sigma} + \text{h.c.}) + V_d \sum_{k\sigma} (c_k^+ d_{\sigma} + \text{h.c.}) \\
 & - U_{sd} n_s \sum_{m\sigma} n_{dm\sigma} - U_s n_{s\uparrow} n_{s\downarrow} - \frac{1}{2} U_d \sum_{m'\sigma' \neq m\sigma} n_{m'\sigma'} n_{m\sigma}.
 \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь  $\varepsilon_k$  — энергия электрона в графене,  $\varepsilon_{dm\sigma} = E_d + U_{sd} n_s + U_d n_{dm-\sigma}$ ,  $\varepsilon_{s\sigma} = E_s + U_{sd} n_d + U_s n_{s-\sigma}$ ;  $\hat{n}_{k\sigma} = c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma}$  — оператор числа заполнения состояния  $|k\sigma\rangle$  в графене,  $c_{k\sigma}^+$  ( $c_{k\sigma}$ ) — операторы рождения (уничтожения) электрона в состоянии  $|k\sigma\rangle$ ;  $\hat{n}_{s\sigma} = s_{\sigma}^+ s_{k\sigma}$  и  $\hat{n}_{dm\sigma} = d_{m\sigma}^+ d_{m\sigma}$  — операторы чисел заполнения состояний  $|s\sigma\rangle$  и  $|dm\sigma\rangle$ ,  $s_{\sigma}^+$  ( $s_{\sigma}$ ) и  $d_{m\sigma}^+$  ( $d_{m\sigma}$ ) — операторы рождения (уничтожения) электрона в состояниях  $|s\sigma\rangle$  и  $|dm\sigma\rangle$ ;  $n_{s,dm\sigma} = \langle \hat{n}_{s,dm\sigma} \rangle$ , где скобки означают усреднение по основному состоянию гамильтониана (1);  $n_{s,dm} = \sum_{\sigma} n_{s,dm\sigma}$ ; h.c. — эрмитово сопряженные слагаемые. Обменным взаимодействием  $d$ -электронов пренебрегаем.

Будем рассматривать немагнитные решения и считать энергии  $\varepsilon_{dm\sigma}$  и  $\varepsilon_{s\sigma}$  вырожденными соответственно десятикратно и двукратно, т.е. положим  $n_{k\uparrow} = n_{k\downarrow} = \frac{1}{2} n_k$ ,  $n_{s\uparrow} = n_{s\downarrow} = \frac{1}{2} s_k$ ,  $n_{dm\uparrow} = n_{dm\downarrow} = \frac{1}{2} dm_k$ . Тогда (1) можно

переписать в виде

$$H = \sum_k \varepsilon_k \hat{n}_k + \varepsilon_s \hat{n}_s + 5\varepsilon_d \hat{n}_d + V_s \sum_{k\sigma} (c_k^\dagger s + \text{h.c.}) + V_d \sum_{k\sigma} (c_k^\dagger d + \text{h.c.}) - 5U_{sd} n_s - \frac{1}{4} U_s n_s^2 - \frac{45}{4} U_d n_d^2, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_d = E_d + U_{sd} n_s + \frac{9}{2} U_d n_d$ ,  $\varepsilon_s = E_s + 5U_{sd} n_d + \frac{1}{2} U_s n_s$ .

Гамильтониан (1) с точностью до обозначений эквивалентен гамильтониану Александера–Андерсона, отвечающему задаче о двух примесных атомах в металлической матрице [21]. Действительно, в случае гамильтониана Александера–Андерсона речь идет о двух одноуровневых адатомах, здесь же об одном адатоме с двумя различными уровнями. Тогда функции Грина  $G_s$  и  $G_d$  для состояний  $|s\rangle$  и  $|d\rangle$  могут быть представлены в виде (см. [22,23])

$$G_{s,d} = (\omega - \varepsilon_{s,d} - \Lambda_{s,d} + i\Gamma_{s,d})^{-1}, \quad (3)$$

$$\Lambda_{s(d)}(\omega) = V_{s(d)}^2 P \sum_k (\omega - \varepsilon_k + is)^{-1},$$

$$\Gamma_{s(d)}(\omega) = \pi V_{s(d)}^2 \rho_g(\omega),$$

$$\rho_g(\omega) = \sum_k \delta(\omega - \varepsilon_k). \quad (4)$$

Здесь  $\omega$  — энергетическая переменная,  $\rho_g(\omega)$  — плотность состояний графена,  $\delta(\dots)$  — функция Дирака,  $P$  — символ главного значения,  $s = 0^+$ . В (3) для простоты мы пренебрегли косвенным взаимодействием  $|s\rangle$ - и  $|d\rangle$ -состояний через электронный газ графена (см. [22,23]). Получаем, таким образом, две формально не зависящие друг от друга функции Грина  $G_j = (\omega - \bar{\varepsilon}_j - \Lambda_j + i\Gamma_j)^{-1}$  (где  $j = s, d$ ), связанные, однако, кулоновским отталкиванием  $U_{sd}$ .

Перейдем теперь к вычислению соответствующих плотностей состояний  $\rho_j$ . Для этого воспользуемся  $M$ -моделью плотности состояний графена [24]. В рамках  $M$ -модели плотность состояний графена  $\rho_g(\omega)$  задавалась в виде  $\rho_g(\omega) = 2\rho_m |\omega|/\Delta$  при  $|\omega| < \Delta/2$ ,  $\rho_m \Delta/2 |\omega|$  при  $\Delta/2 < |\omega| < 3\Delta/2$  и 0 при  $|\omega| > 3\Delta/2$ . Здесь нуль энергии совпадает с точкой Дирака;  $\Delta = 2t$  — ширина области „псевдощели“,  $t$  — интеграл перехода электрона между ближайшими соседями в графене,  $\rho_m = 4/(1 + 2 \ln 3) \Delta^{-1}$ . Локальная плотность состояний на адатоме  $\rho_j(\omega)$  для одного спинового направления определяется выражением

$$\rho_j(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_j(\omega)}{(\omega - \bar{\varepsilon}_j - \Lambda_j(\omega))^2 + \Gamma_j^2(\omega)}, \quad j = s, d, \quad (5)$$

где  $\Lambda_j(\omega) = \rho_m V_j^2 \lambda(x)$ ,  $\lambda(x) = x \ln |x^2/(1-x^2)| + x^{-1} \ln |(1-x^2)/(1-(x/3)^2)|$ ,  $x = 2\omega/\Delta$ . Числа заполнения  $n_j$  состояний  $|s\rangle$  и  $|dm\rangle$  (для одного спинового направления) при нулевой температуре

**Таблица 1.** Энергетические параметры (в eV), числа заполнения и составляющие энергии адсорбции (в eV) для  $3d$ -адатомов

Параметр	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$\varepsilon_s$	0.77	0.76	1.12	1.17	0.45	0.07	0.13	0.37	0.19
$V_s$	1.89	2.18	2.50	2.60	2.53	2.63	2.65	2.68	2.57
$V_d$	1.47	1.52	1.68	1.58	1.48	1.35	1.27	1.17	1.00
$-E_{\text{ion}}$	1.09	1.28	1.40	1.43	1.28	1.10	1.05	1.15	1.05
$E_{\text{pot}}$	1.45	1.71	1.63	1.66	2.32	2.79	2.75	2.53	2.62
$-\delta E_{\text{kin1}}$	1.07	1.27	1.59	1.68	1.53	1.49	1.48	1.56	1.42
$-\delta E_{\text{kin2}}$	0.24	0.53	0.37	0.60	0.44	0.56	0.59	0.57	0.55

удобно представить в виде суммы зонного  $n_{bj}$  и локального  $n_{lj}$  вкладов [24]

$$n_{bj} = \int_{-3\Delta/2}^0 \rho_j(\omega) d\omega, \quad n_{lj} = \left| 1 - \frac{d\Lambda_j(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega_{lj}}^{-1}, \quad (6)$$

где предполагается, что уровень Ферми проходит через точку Дирака, так что следует учитывать только локальный уровень  $\omega_{lj}$ , лежащий ниже дна валентной зоны графена, энергия которого относительно точки Дирака равна  $-3\Delta/2$ . Способ вычисления энергии адсорбции  $E_{\text{ads}}$ , приведен в работе [25].

### 3. Оценки перехода заряда

Начнем с оценки матричных элементов  $V_s$  и  $V_d$ ; для этого воспользуемся методом связывающих орбиталей Харрисона [26–28]. Несмотря на то что многие ТМ адсорбируются в позиции  $H$  (центр гексагона), оценки для простоты будут сделаны для позиции  $T$ , когда адсорбированный атом находится непосредственно над атомом углерода графена.

Матричный элемент связи состояния адатома  $|s\rangle$  с орбиталью углерода  $|p_z\rangle$  есть  $V_{sd} \equiv V_{s p \sigma} = \eta_{s p \sigma} (\hbar^2/m_0 d^2)$ , где  $\eta_{s p \sigma} = 1.42$  (здесь индекс  $\sigma$  означает  $\sigma$ -связь),  $m_0$  — масса свободного электрона,  $\hbar$  — приведенная постоянная Планка,  $d = r_a(\text{C}) + r_a(\text{TM})$  — длина адсорбционной связи углерод–атом ТМ ( $r_a(\text{C})$  — атомный радиус углерода, равный  $0.77 \text{ \AA}$  [28]). Матричный элемент связи состояний адатома  $|d\rangle$  с  $|p_z\rangle$ -орбиталью углерода положим равным  $V_d \equiv V_{p d \sigma} = \eta_{p d \sigma} (\hbar^2 r_d^{3/2}/m_0 d^{7/2})$ , где  $\eta_{p d \sigma} = 2.95$ ,  $r_d$  — радиус  $d$ -состояния (см. [26], Т. 2). Значения  $V_s$  и  $V_d$  представлены в табл. 1. Величины  $r_a$  брались из справочника [29].

Из табл. 1 следует, что  $V_s > V_d$ , причем это неравенство усиливается при переходе к элементам конца  $d$ -рядов. Здесь, однако, необходимо отметить следующее обстоятельство. В соответствии с исходным гамильтонианом Андерсона [30,31] матричные элементы  $V_s$  и  $V_d$  являются величинами, усредненными по

<sup>1</sup> Мы принимаем положительное значение коэффициента  $\eta_{p d \sigma}$  для того, чтобы  $V_s$  и  $V_d$  имели одинаковые знаки.

волновым векторам  $\mathbf{k}$ :  $V_s = \sqrt{\langle |V_{sk}|^2 \rangle_k}$ ,  $V_d = \sqrt{\langle |V_{dk}|^2 \rangle_k}$ , где  $V_{ak} = \langle a | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle$  ( $|a\rangle$  — есть орбиталь  $|s\rangle$  или  $|d\rangle$ ),  $\hat{V}$  — оператор перехода электрона между атомом и графеном,  $\langle \dots \rangle_k$  — усреднение по волновым векторам первой зоны Бриллюэна графена. Как показано в работе [32],

$$V_{ak} = \langle a | \hat{V} | p_z \rangle_0 + (N_g - 1)^{-1/2} \sum_{n \neq 0} \exp(i\mathbf{kR}_n) \langle a | \hat{V} | p_z \rangle_n,$$

где  $|p_z\rangle$  — орбиталь графена,  $\mathbf{R}_n$  — радиус-вектор  $n$ -го атома графена,  $n = 0$  соответствует атому углерода, на котором адсорбирован атом ТМ,  $N_g$  — число узлов решетки графена. Если можно пренебречь перекрытием волновых орбиталей атома и трех соседних по отношению к нему атомов графена (трех ближайших соседей нулевого атома углерода), то допустимо положить  $V_{s(d)} \approx \langle s(d) | \hat{V} | p_z \rangle$ . Отметим, что для всех ТМ-элементов выполняется неравенство  $r_a(\text{ТМ}) > 1.42 \text{ \AA}$  (расстояние между ближайшими соседями в графене), так что пренебрежение перекрытием с ближайшими соседями может вносить заметную ошибку. Это в особенности относится к начальным элементам  $d$ -рядов, так как атомные радиусы  $r_a$  убывают от начала  $d$ -рядов к их концу. Таким образом, приведенные в табл. 1 значения матричных элементов являются сугубо оценочными величинами. Отметим, что матричные элементы  $V_s$  и  $V_d$  имеют один порядок величины, так что с этой точки зрения нужно учитывать как  $|s\rangle$ , так и  $|d\rangle$ -состояния.

Значения энергий  $\epsilon_d^0$  и  $\epsilon_s^0$  для свободных атомов ТМ приведены в [28]. Отметим, что  $\epsilon_d^0 = E_d + 2U_{sd} + (N - 1)U_d$ ,  $\epsilon_s^0 = E_s + NU_{sd} + U_s$ , где  $N$  — номер ТМ-элемента в  $d$ -ряду. Здесь везде предполагается, что в  $|s\rangle$ -состоянии свободного атома ТМ находятся два электрона. В том случае, когда  $|s\rangle$ -состояние занимает один электрон (Cr, Mo, Ru, Rh, Pt, Cu, Ag, Au [33]), имеем  $\epsilon_d^0 = E_d + U_{sd} + (N - 1)U_d$ ,  $\epsilon_s^0 = E_s + NU_{sd}$ ; если электронов в  $|s\rangle$ -состоянии нет (Pd [33]), то  $\epsilon_d^0 = E_d + (N - 1)U_d$ ,  $\epsilon_s^0 = E_s + NU_{sd}$ . Теперь можем выразить энергии  $\epsilon_d$  и  $\epsilon_s$  через  $\epsilon_d^0$  и  $\epsilon_s^0$ . При этом в дальнейшем необходимо вычислить значения кулоновских взаимодействий, что можно сделать по схеме, описанной в [17]. Поскольку в настоящее время, насколько известно автору, экспериментальные характеристики адсорбции ТМ на графене отсутствуют, здесь ограничимся простыми оценками.

Предположим, что на адсорбцию работают только два одноэлектронных уровня: наиболее высоко лежащие  $s$ - и  $d$ -уровни, которые будем считать заполненными.<sup>2</sup> Для свободного атома энергию  $\epsilon_s^0$  положим равной взятой с обратным знаком энергии ионизации  $I$ , значения  $\epsilon_d^0$  возьмем из таблиц, приведенных в [26], Т. 2 (здесь энергии отсчитываются от вакуума). Представим  $\epsilon_{s,d}^0 = \bar{\epsilon}_{s,d}^0 + U_{sd}$ . Как и в работе [19], будем считать, что вследствие взаимодействия с электронным газом подложки уровень  $s$  испытывает кулонов-

<sup>2</sup> Здесь считаем, что при приближении к подложке атома палладия один  $d$ -электрон переходит в  $s$ -состояние.

ский сдвиг:  $\epsilon'_s = -I + V_{\text{im}}$ , где потенциал изображения  $V_{\text{im}} = e^2/4r_a(\text{ТМ})$ ,  $e$  — заряд позитрона [34,35]. Уровень  $d$ , встроенный в  $s$ -оболочку, кулоновского сдвига не испытывает. Полагая работу выхода чистого графена  $\phi = 5.11 \text{ eV}$  [36], получим для адатомов  $3d$ -ряда, отсчитываемых от уровня Ферми, значения энергий  $\epsilon_s = \epsilon'_s + \phi$ , приведенные в табл. 1.

Из таблиц [26] следует, что для  $3d$ -ряда энергия наиболее высоко лежащего  $d$ -уровня (Sc) равна относительно уровня Ферми  $-4.24 \text{ eV}$ . Для энергий, меньших  $\Delta/2 = 2.38 \text{ eV}$ , гибридационный сдвиг  $\Lambda < 0$  [24]. Более того, в адсорбированном состоянии  $d$ -уровень испытывает дополнительный энергетический сдвиг  $-U_{sd}Z_s$ , где  $Z_s = 1 - n_s$ . Следовательно,  $d$ -уровни адатомов  $3d$ -ряда лежат достаточно глубоко под уровнем Ферми, так что для последующих оценок можно считать  $Z_d = 1 - n_d \approx 0$ . Таким образом,  $|d\rangle$ -состояния практически не вносят вклада в переход заряда, и задача сводится к расчету  $Z_s = 1 - n_s$ . Значения чисел заполнения  $n_s$  вычислялись по аналитическим выражениям работы [24], хорошо зарекомендовавшим себя при описании адсорбции атомов водорода, щелочных металлов и галогенов на графене [24,37,38]. Как показывают результаты этих работ, для энергий  $\epsilon_a$ , лежащих заметно выше уровня Ферми, вкладом локальных состояний можно пренебречь.

В рамках принятой нами двухуровневой модели величина перехода заряда  $\Delta n_a = \Delta n_s + \Delta n_d$ , где  $\Delta n_{s(d)}$  есть переход заряда с  $s(d)$ -уровней на графен. Легко понять, что  $\Delta n_{s,d} = 1 - n_{s,d} = Z_{s,d}$ .  $\Delta n_d \approx 0$ , поэтому  $0 < \Delta n_a \approx \Delta n_s < 1$ .

Результаты расчета для  $3d$ -ряда в сопоставлении с данными работ [4,14] показаны на рис. 1. Полученные

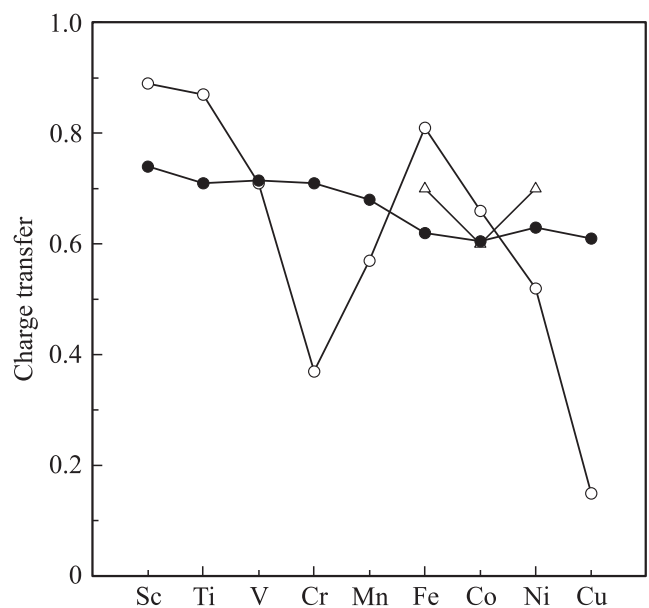
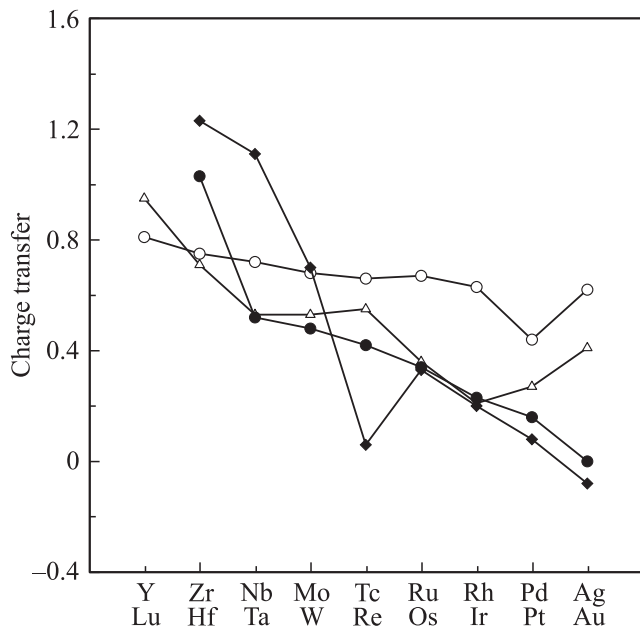


Рис. 1. Значения перехода заряда для  $3d$ -адатомов. Темными кружками обозначены наши результаты, светлыми кружками — результаты работы [14], треугольниками — работы [4].



**Рис. 2.** Значения перехода заряда для 4*d*- и 5*d*-адатомов. Наши результаты обозначены светлыми кружками (4*d*) и треугольниками (5*d*), темными кружками (4*d*) и ромбами (5*d*) отмечены результаты работы [9].

нами значения перехода заряда представляются вполне разумными по порядку величины, хотя о согласии с данными других авторов говорить не приходится: в особенностях зависимостей  $\Delta n_a$  от номера  $N$  адатома в 3*d*-ряду наблюдаются существенные различия. Из-за полного отсутствия экспериментальных данных, обсуждение полученных результатов преждевременно. Для полноты картины, однако, отметим, что, например, в [13] для адатома Ti получено теоретическое значение перехода заряда, равное  $-0.18$ , а в [12] для адатома Fe — значение порядка 0.1.

Оценки по таблицам [26] показывают, что наиболее высоко лежащие *d*-уровни 4*d*- и 5*d*-рядов (Y и Lu) имеют относительно уровня Ферми энергии  $-1.69$  и  $-1.51$  eV соответственно. Будем поэтому и в данном случае считать *d*-состояния не участвующими в переходе заряда. Результаты расчетов для 4*d*- и 5*d*-адатомов представлены в табл. 2 и 3 и на рис. 2. На рис. 2 приведены также результаты работы [9], где рассматривался случай высокой концентрации 5*d*-адатомов. Отметим один существенный момент: при высоких концентрациях адатомов имеет место сильная их деполяризация (см., например, [39]), так что полученные в [9] для Zr, Nb, Mo и Hf большие значения перехода заряда представляются несколько сомнительными.

#### 4. Оценки энергии адсорбции

Энергию адсорбции одиночного адатома на однолистном графене  $E_{ads}$  можно представить в виде суммы

ионной  $E_{ion}$  и металлической  $E_{met}$  составляющих [25]. Ионная составляющая может быть оценена классической формулой

$$E_{ion} = -\frac{Z_a^2 e^2}{4r_a}, \quad (7)$$

где заряд адатома  $Z_a = Z_s + Z_d$ ,  $r_a$  — радиус атома ТМ. В дальнейшем, как и выше, будем полагать, что  $Z_a \approx Z_s$ . Значения  $E_{ion}$  приведены в табл. 1–3.

Перейдем теперь к металлической составляющей энергии адсорбции  $E_{met}$  [25], которая в общем виде может быть представлена как  $E_{met} = \int_{-\infty}^0 \omega \delta\rho_{sys}(\omega) d\omega$ , где  $\delta\rho_{sys} = \rho_{sys} - \rho_{sys}^0$  — изменение плотности состояний системы „атом плюс подложка“, вызванное адсорбцией,  $\rho_{sys}(\rho_{dyd}^0)$  — плотность состояний системы в конечном (начальном) состоянии.

Прежде всего отметим, что  $\gamma_{s,d} = 2\rho_m V_{s,d}^2 / \Delta < 1$  для всех переходных металлов, адсорбированных на графене (рис. 3). Поскольку  $\gamma_{s,d} \propto (V_{s,d} / \Delta)^2$ , такое неравенство отвечает слабой связи адатома с графеном-подложкой (по сравнению со связью соседних атомов углерода в графене). Однако непосредственно воспользоваться оценками работы [25], полученными для случая  $\gamma_{s,d} \ll 1$ , возможным не представляется, так что требуется численный расчет. Оставаясь в рамках поставленной здесь цели не рассчитать, а только оценить адсорбционные характеристики, сделаем некоторые грубые, но простые оценки.

**Таблица 2.** Энергетические параметры (в eV), числа заполнения и составляющие энергии адсорбции (в eV) для 4*d*-адатомов

Параметр	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
$\epsilon_s$	0.88	0.73	0.83	0.59	0.48	0.43	0.28	-0.60	0.03
$V_s$	1.63	1.93	2.20	2.30	2.38	2.43	2.36	2.36	2.22
$V_d$	1.62	1.93	2.00	1.96	1.86	1.77	1.54	1.43	1.18
$-E_{ion}$	1.30	1.27	1.29	1.19	1.15	1.18	1.04	0.51	0.96
$E_{pot}$	1.11	1.52	1.65	1.98	2.17	2.26	2.35	3.23	2.47
$-\delta E_{kin1}$	0.94	1.12	1.30	1.32	1.36	1.42	1.28	0.89	1.14
$-\delta E_{kin2}$	0.11	0.20	0.29	0.36	0.41	0.42	0.44	0.67	0.40

**Таблица 3.** Энергетические параметры (в eV), числа заполнения и составляющие энергии адсорбции (в eV) для 5*d*-адатомов

Параметр	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
$\epsilon_s$	1.46	0.57	-0.31	-0.32	-0.14	-0.97	-1.29	-1.26	-1.62
$V_s$	1.55	1.94	2.18	2.28	2.36	2.38	2.38	2.32	2.22
$V_d$	1.49	1.92	2.11	2.10	2.06	1.91	1.79	1.61	1.42
$-E_{ion}$	1.74	1.14	0.69	0.72	0.79	0.34	0.12	0.19	0.42
$E_{pot}$	0.47	1.69	2.78	2.87	2.77	3.62	3.94	3.85	4.12
$-\delta E_{kin1}$	1.04	1.07	0.95	1.02	1.12	0.74	0.43	0.53	0.75
$-\delta E_{kin2}$	0.03	0.24	0.48	0.52	0.54	0.78	0.97	0.84	0.62

**Таблица 4.** Энергетические параметры (в eV), числа заполнения и составляющие энергии адсорбции (в eV) для 4f-адатомов

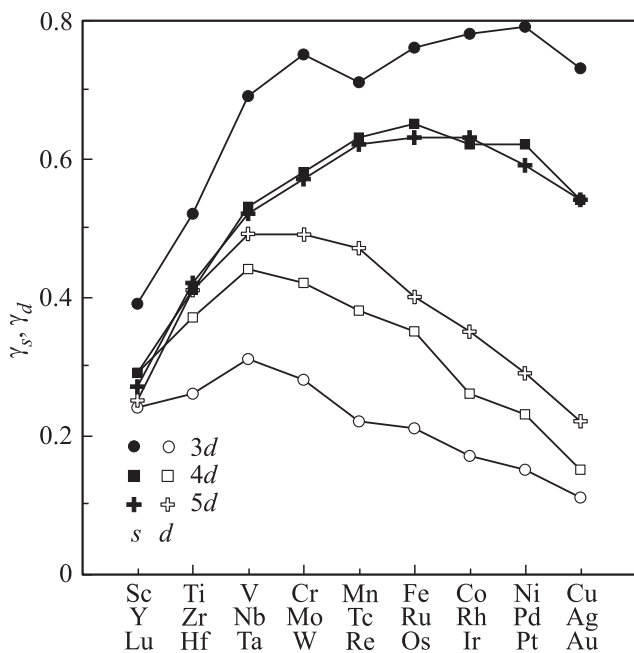
Параметр	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
$\epsilon_s$	1.55	1.62	1.57	1.52	1.47	1.21	0.97	1.28	1.20	1.14	1.05	0.99	0.73
$V_s$	1.61	1.61	1.61	1.62	1.64	1.37	1.65	1.68	1.68	1.69	1.69	1.70	1.48
$V_f$	0.24	0.22	0.20	0.19	0.18	0.15	0.15	0.16	0.15	0.15	0.14	0.14	0.14
$-E_{\text{ion}}$	1.47	1.48	1.48	1.47	1.46	1.39	1.34	1.35	1.54	1.19	1.12	1.34	1.25
$E_{\text{pot}}$	0.43	0.36	0.42	0.47	0.53	0.56	1.04	0.75	0.83	0.91	1.00	1.07	1.14
$-\delta E_{\text{kin1}}$	0.99	0.99	0.99	1.00	1.00	0.79	0.97	1.02	1.06	0.91	0.91	1.00	0.84
$-\delta E_{\text{kin2}}$	0.08	0.08	0.08	0.08	0.09	0.15	0.12	0.10	0.08	0.15	0.17	0.12	0.09

Во-первых, будем учитывать вклад только *s*-электронов. Отметим, что предположение о малой роли *d*-состояний в переходе заряда априори не свидетельствует о том, что и при расчете энергии связи адатом–подложка ими можно пренебречь (см. далее). Во-вторых, представим  $E_{\text{met}}$  в виде суммы вкладов потенциальной и кинетической составляющих.

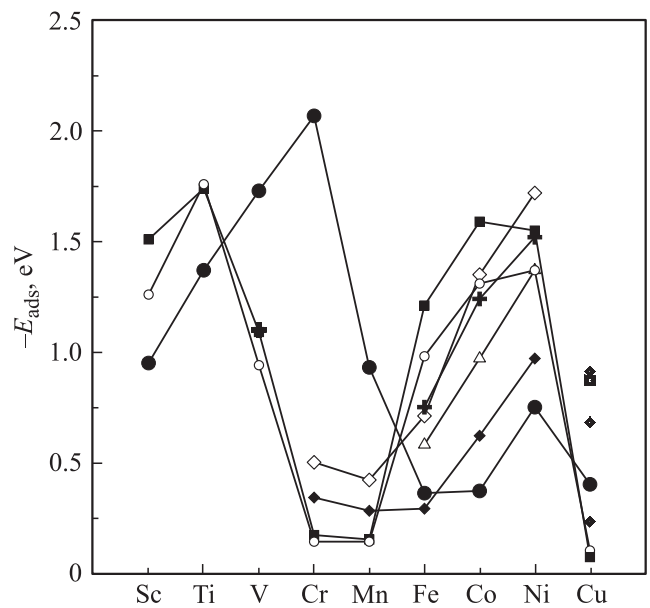
Под потенциальной энергией  $E_{\text{pot}}$  будем понимать энергию, требуемую для перевода электрона с *s*-уровня свободного атома  $\epsilon_s^0$  на уровень Ферми графена в том случае, когда уровень адатома лежит выше уровня Ферми, и на уровень  $\epsilon_s$ , когда этот уровень находится под уровнем Ферми, т. е. положим

$$E_{\text{pot}} = \begin{cases} I - \phi, & \epsilon_s > 0, \\ V_{\text{im}}, & \epsilon_s < 0, \end{cases} \quad (8)$$

где, как и в табл. 1–4, энергия уровня адатома  $\epsilon_s$  отсчитывается от уровня Ферми. Отметим, что для



**Рис. 3.** Значения параметров  $\gamma_s$  и  $\gamma_d$  для 3d-, 4d- и 5d-адатомов.  $\gamma_s$  — темные символы,  $\gamma_d$  — светлые символы. Кружки относятся к 3d-ряду, квадраты — к 4d-ряду, крестики — к 5d-ряду.

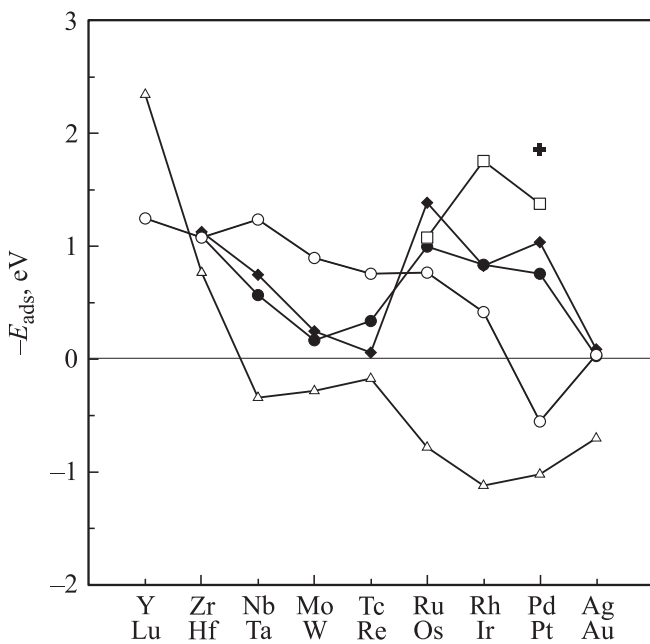


**Рис. 4.** Значения энергии адсорбции  $E_{\text{ads}}$  для 3d-адатомов. Наши результаты обозначены темными кружками ( $w_{\text{ads}} = 0$ ), темными квадратами отмечены значения, взятые из работы [8], крестиками — из [11], темными ромбами — из [12], светлыми кружками — из [14], светлыми ромбами — из [4]. Для случая адсорбции атомов Cu приведены также результаты работы [6]: маленькие ромбы — результаты трех методов расчета для T-позиции, маленький квадрат — для B-позиции.

всех рассмотренных в работе случаев  $E_{\text{pot}} > 0$ . Вклад кинетической энергии оценим исходя из соотношения неопределенностей  $\Delta r \cdot \Delta p \sim \hbar$ , где  $\Delta r$  и  $\Delta p$  — соответственно неопределенности в координате и импульсе. В свободном атоме  $\Delta r \sim r_a$ . Полагая  $\Delta p \sim p$ , получим кинетическую энергию электрона в свободном атоме, равную  $\hbar^2/2mr_a^2$ . В адсорбированном состоянии  $Z_a$  электронов переходят на графен, где теперь  $\Delta r \rightarrow \infty$ . Следовательно, в результате делокализации атомного электрона при адсорбции имеется выигрыш в энергии

$$\delta E_{\text{kin1}} = -\hbar^2 Z_a / 2m_0 r_a^2. \quad (9)$$

Для  $n_a = 1 - Z_a$  электронов, локализованных на адатоме, характерная длина локализации имеет порядок  $d$ , так



**Рис. 5.** Значения энергии адсорбции  $E_{ads}$  для  $4d$ - и  $5d$ -атомов. Результаты наших оценок при  $w_{ads} = 0$  обозначены светлыми кружками ( $4d$ ) и треугольниками ( $5d$ ), темными кружками ( $4d$ ) и ромбами ( $5d$ ) отмечены результаты работы [9], светлыми квадратами ( $4d$ ) и крестиком ( $5d$ ) — результаты работы [10].

что в данном случае выигрыш в кинетической энергии

$$\delta E_{kin2} = -(\hbar^2 n_a / 2m_0)(r_a^{-2} - d^{-2}). \quad (10)$$

Таким образом, энергию адсорбции можем записать в виде суммы

$$E_{ads} \approx E_{ion} + E_{pot} + \delta E_{kin1} + \delta E_{kin2} + w_{ads}, \quad (11)$$

где слагаемое  $w_{ads}$  содержит вклады  $d$ -электронов и изменения состояния графена, наведенное адсорбцией.

На рис. 4 представлены значения энергий адсорбции атомов  $3d$ -ряда, рассчитанные по формуле (11) при  $w_{ads} = 0$ , в сопоставлении с результатами других авторов. По величине наши оценки  $E_{ads}$  отвечают в среднем результатам численных расчетов [4,6,8,11,12,14], хотя в характере зависимостей  $E_{ads}(N)$  наблюдаются различия. В частности, найденные нами пики  $E_{ads}(N)$  сдвинуты от Ti и Co к Cr и Ni. Здесь, как и при обсуждении зависимостей  $\Delta n_a(N)$ , следует отметить, что из-за полного отсутствия соответствующих экспериментальных данных преждевременно было бы проводить подробный сравнительный анализ.

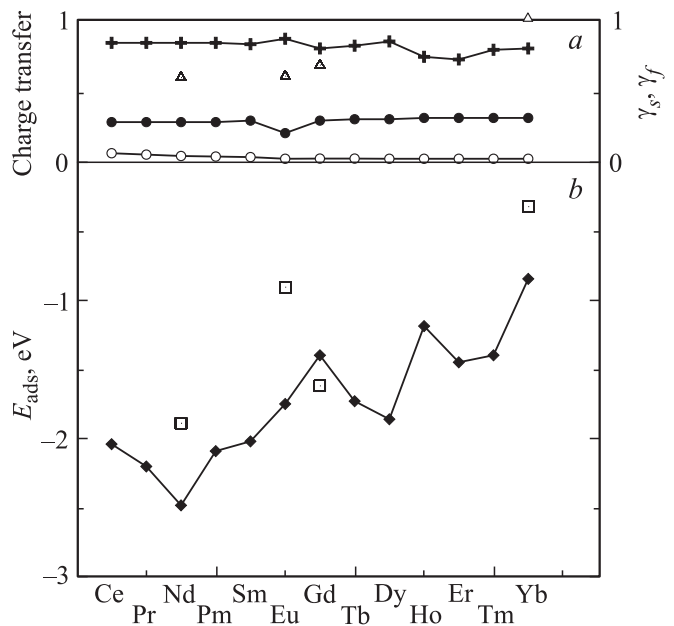
Рис. 5 демонстрирует зависимости  $E_{ads}(N)$  для  $4d$ - и  $5d$ -атомов, вычисленные по формуле (11) при  $w_{ads} = 0$ , там же приведены результаты расчетов [9,10]. Для  $4d$ -ряда (за исключением Pd, обладающего anomalно высокой энергией ионизации  $I = 8.34$  eV) наблюдается достаточно хорошее согласие результатов

настоящей работы и [9]. Что же касается  $5d$ -атомов, то о согласии с [9,10] говорить не приходится. Более того, наши оценки дают  $E_{ads} < 0$  только для Lu и Hf. Происходит это вследствие высоких значений энергий ионизации  $I$ , приводящих, по-видимому, к переоценке положительного вклада  $E_{pot}$ . Таким образом, роль отброшенного нами в (11) слагаемого  $w_{ads}$  возрастает при переходе от  $3d$ - к  $5d$ -ряду. По поводу сравнения полученных нами оценок с результатами работ других авторов следует отметить, что в [9] рассматривалась высокая степень покрытия графена атомами, а в [10] — адсорбция на графеновой ленте, пассивированной водородом.

### 5. Редкоземельные атомы

В отличие от случая переходных металлов адсорбция редкоземельных металлов (REM) на графене изучена слабо. Нам известны только три работы [40–42], причем вторая из них посвящена лантану, у которого  $f$ -электроны отсутствуют, а в третьей рассматриваются слои REM.

Легко понять, что все общие формулы раздела 2 настоящей работы могут быть переписаны для случая REM с заменой всех символов  $d$  на  $f$ , следует также заменить числа 5 на 7 и 9/2 на 13/2 в формулах, следующих за гамильтонианом (2). Энергии  $f$ -уровней [43] лежат, как легко показать, глубоко под уровнем Ферми графена.



**Рис. 6.** Переход заряда и энергия адсорбции для атомов  $4f$ -атомов.  $a$  — крестиками отмечены наши значения перехода заряда, треугольниками — результаты работы [40]; темные кружки —  $\gamma_s$ , светлые кружки —  $\gamma_f$  (наши данные).  $b$  — наши оценки энергии адсорбции при  $w_{ads}$  отмечены ромбами, результаты работы [40] — квадратами.

Согласно [44], матричный элемент  $V_f \equiv V_{pf\sigma}$  равен (см. сноску 1)

$$V_f = (3\sqrt{15}/2\pi)(\hbar^2/m_0) \frac{(r_p r_f^3)^{1/2}}{d^4}, \quad (12)$$

где параметр  $p$ -состояния атома углерода  $r_p = 6.59 \text{ \AA}$  [44],  $r_f$  — радиус  $f$ -состояния [45],  $d = r_a(\text{C}) + r_a(\text{REM})$ , где  $R_a(\text{REM})$  — атомный радиус REM [29]. Матричные элементы  $V_s$  и  $V_f$  приведены в табл. 4, откуда следует, что  $V_f \ll V_s$ . Это неравенство (наряду с глубоким залеганием  $f$ -уровней) позволяет рассматривать в дальнейшем только  $s$ -состояния. Результаты расчетов для  $4f$ -адатомов приведены в табл. 4<sup>3</sup> и на рис. 6, где представлены, в частности, значения перехода заряда, рассчитанные нами по аналитическим выражениям [24], в сопоставлении с результатами работы [40]. Там же приведены соответствующие значения параметров  $\gamma_s$  и  $\gamma_f$ .

Из рис. 6 следует, что наши оценки вполне удовлетворительно согласуются с результатами [40], за тем, однако, исключением, что при переходе от Eu к Gd изменение энергий адсорбции имеет разные знаки. Отметим, что предположение о неучастии в адсорбционной связи  $f$ -уровней оправдано в большей степени, чем для  $5d$ -уровней, так как для всех  $4f$ -адатомов получаем  $E_{\text{ads}} < 0$ .

## 6. Заключение

В настоящей работе рассчитаны числа заполнения  $n_a$  и тем самым заряды, или переход электронов, для адатомов переходных металлов и лантанидов. Расчет был проведен в предположении, что, во-первых, на переход заряда работает лишь  $s$ -уровень адатома и, во-вторых, что вклад резонансных состояний в число заполнения много больше, чем вклад локальных состояний. При этом рассматривался немагнитный случай заполнения и использовались приближенные аналитические выражения работы [24]. Таким образом, при расчете  $n_a$  делалось достаточно много предположений, о справедливости которых можно будет судить только на основе экспериментальных данных, в настоящее время отсутствующих. Что же касается согласия полученных нами значений с результатами работ других авторов, то здесь имеются как сходства, так и различия.

Энергия адсорбции  $E_{\text{ads}}$  в настоящей работе не вычислялась сколь-либо строго. Вместо этого для оценки величины  $E_{\text{ads}}$  была предложена простая формула (11), учитывающая только эффекты, связанные с  $s$ -уровнем адатома ( $w_{\text{ads}} = 0$ ). Такой подход дал вполне разумные результаты для адатомов  $3d$ -,  $4d$ - (за исключением Pd) и  $4f$ -рядов, но оказался непригодным для большинства адатомов  $5d$ -ряда. Причины последнего обстоятельства

<sup>3</sup> Для Pt мы приняли  $r_a = 1.81 \text{ \AA}$ , что является средним арифметическим атомных радиусов Nd и Sm [29].

неясны. Не исключено, что вследствие меньшей локализации  $5d$ -состояний (по сравнению со всеми рассмотренными)  $5d$ -адатомы в наибольшей степени возмущают подложку (графен), что не учитывается нами в настоящей работе. И здесь, как и в случае перехода заряда, для дальнейшего анализа нужны экспериментальные данные.

## Список литературы

- [1] I. Gierz, C. Riedl, U. Starke, C.R. Ast, K. Kern. *Nano Lett.* **8**, 12, 4603 (2008).
- [2] K.T. Chan, J.B. Neaton, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **77**, 235 430 (2008).
- [3] K. Pi, M. McCreary, W. Bao, W. Han, Y.F. Chiang, Y. Li, S.-W. Tsai, C.N. Lau, R.K. Kawakami. *Phys. Rev. B* **80**, 075 406 (2009).
- [4] H. Johll, H.C. Kang, E.S. Tok. *Phys. Rev. B* **79**, 245 416 (2009).
- [5] C. Cao, M. Wu, J. Jiang, H.-P. Cheng. *Phys. Rev. B* **81**, 205 424 (2010).
- [6] M. Amft, S. Lebegue, O. Eriksson, N.V. Skorodumova. arXiv: 1011.1113.
- [7] D. Jacob, G. Kotliar. arXiv: 1006.2779.
- [8] H. Valencia, A. Gil, G. Frapper. *J. Phys. Chem. C* **114**, 33, 14 141 (2010).
- [9] V. Zolyomi, A. Rusznyak, J. Kurti, C.J. Lambert. *J. Phys. Chem. C* **114**, 43, 18 548 (2010).
- [10] R.C. Longo, J. Carrete, L.J. Gallego. *Phys. Rev. B* **83**, 235 415 (2011).
- [11] X. Liu, C.Z. Wang, Y.X. Yao, W.C. Lu, M. Hupalo, M.C. Tringides, K.M. Ho. *Phys. Rev. B* **83**, 235 411 (2011).
- [12] T.O. Wehling, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson. arXiv: 1107.3012.
- [13] J.E. Santos, N.M.R. Peres, J.M.B. Lopes dos Santos, A.H. Castro Neto. *Phys. Rev. B* **84**, 085 430 (2011).
- [14] J. Ding, Z. Qiao, W. Feng, Y. Yao, Q. Niu. arXiv: 1108.6235.
- [15] K. Pi, K.M. McCreary, W. Bao, W. Han, Y.F. Chiang, Y. Li, S.-W. Tsai, C.N. Lau, R.K. Kawakami. *Phys. Rev. B* **76**, 075 429 (2007).
- [16] Y.L. Mao, J.M. Yuan, J.X. Zhong. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 115 209 (2008).
- [17] B.J. Thorpe. *Surf. Sci.* **33**, 2, 306 (1972).
- [18] S.Yu. Davydov, S.K. Tikhonov. *Surf. Sci.* **371**, 1, 157 (1997).
- [19] С.Ю. Давыдов. *ФММ* **46**, 2, 241 (1978).
- [20] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. *Phys. Rev. B* **13**, 6, 2553 (1976).
- [21] S. Alexander, P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **133**, 6A, A1594 (1964).
- [22] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **46**, 3, 379 (2012).
- [23] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **54**, 8, 1619 (2012).
- [24] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. *ФТТ* **53**, 3, 608 (2011).
- [25] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **53**, 12, 2414 (2011).
- [26] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М.* (1983). Т. 1. 382 с.; Т. 2. 332 с.
- [27] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **27**, 6, 3592 (1983).
- [28] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **31**, 4, 2121 (1985).
- [29] *Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М.* (1991). 1232 с.
- [30] P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **124**, 1, 41 (1961).

- [31] Ч. Киттель. Квантовая теория твердых тел. Наука, М. (1967). 492 с.
- [32] С.Ю. Давыдов. ФТП **46**, 2, 204 (2012).
- [33] А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. Энергоатомиздат, М. (1986). 344 с.
- [34] J.W. Gadzuk. Phys. Rev. B **1**, 5, 2110 (1970).
- [35] Теория хемосорбции / Под ред. Дж. Смита. Мир, М. (1983). 336 с.
- [36] A. Mattausch, O. Pankratov. Phys. Rev. Lett. **99**, 076 802 (2007).
- [37] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. Письма в ЖТФ **36**, 24, 77 (2010).
- [38] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. Письма в ЖТФ **37**, 11, 51 (2011).
- [39] S.Yu. Davydov. Appl. Surf. Sci. **257**, 5, 1506 (2010).
- [40] X. Liu, C.Z. Wang, M. Hupalo, Y.X. Yao, M.C. Tringides, W.C. Lu, K.M. Ho. Phys. Rev. B **82**, 245 408 (2010).
- [41] J.-H. Park, J. Yu, Y.-K. Kwon, G. Kim. arXiv: 1009.6146.
- [42] З.З. Алисултанов. ФНТ **39**, 2, 225 (2013).
- [43] В.Ю. Ирхин, Ю.П. Ирхин. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в *d*- и *f*-металлах и их соединениях. УрО РАН, Екатеринбург (2004). 472 с.
- [44] W.A. Harrison, G.K. Straub. Phys. Rev. B **36**, 5, 7668 (1987).
- [45] G.K. Straub, W.A. Harrison. Phys. Rev. B **31**, 12, 7668 (1985).