

18,12,13

Модель адсорбции на графене

© С.Ю. Давыдов¹, Г.И. Сабирова²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 28 июня 2010 г.)

Предложена простая М-образная модель плотности состояний π -зон графена, в рамках которой определено выражение для локальной плотности состояний на адсорбированном атоме и рассчитаны соответствующие числа заполнения для различных значений параметров модели. Дополнительные упрощения позволили представить зонный вклад n_b в полное число заполнения адатома n_a в аналитическом виде. Рассчитаны вклады локальных состояний n_l в $n_a = n_b + n_l$ для различных значений параметров. Численные оценки заряда выполнены для случая адсорбции атомов щелочных металлов на графене. Полученные результаты проверены с помощью модели двухатомной поверхностной молекулы, рассчитанной по методу связывающих орбиталей Харрисона. Проверка показала хорошее соответствие величины зарядов, полученных в принципиально разных моделях.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и ФАНИ (контракт № 02.740.11.0108 от 15.06.2009), ОФН РАН „Новые материалы“ и программы Президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ и целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ (2009–2010) Минобрнауки РФ № 2.1.1/2503.

1. Введение

В последние годы наблюдается стойкий интерес к адсорбционным свойствам углеродных наноструктур [1–4]. Это неудивительно, так как выявление механизмов взаимодействия чужеродного атома с углеродной структурой важно как с фундаментальной (переход заряда, рассеяние носителей, поверхностный магнетизм), так и с прикладной точки зрения (допирование, пассивация, сенсорика). Для наноструктур изучение адсорбции особенно ценно, так как роль поверхности по отношению к объему в таких структурах велика. Действительно, если характерный линейный размер системы равен L , то отношение площади ее поверхности, пропорциональной L^2 , к объему, пропорциональному L^3 , возрастает с уменьшением L .

С появлением графена [5,6], т. е. двумерной (2D) гексагональной решетки атомов углерода, адсорбционные исследования распространились и на эту новую структуру. Графен вследствие простоты структуры является идеальным объектом для теоретических исследований, тогда как с точки зрения эксперимента ситуация не столь проста: графеновый слой нужно как-то фиксировать в пространстве, по возможности не слишком нарушая его двумерность. Поэтому неудивительно, что число теоретических работ по адсорбции на графене постоянно растет (см., например, [6–15] и ссылки, приведенные там), опережая на порядок экспериментальные исследования [16–20] (см. также ссылки на более ранние работы, приведенные в этих публикациях). Отметим,

что в большинстве случаев для расчетов используется формализм функционала плотности [6,9,10,14,15].

В результате проведенных исследований удалось в общих чертах установить основные характеристики адсорбции частиц различной природы (щелочных металлов, газов, галогенов, водорода): расположение адсорбционных центров, природу связи адсорбат–адсорбент и переход заряда между ними, наведенные адсорбцией изменения электронной структуры графена. Особенно интересно отметить, что при определенной концентрации адатомов в электронном спектре графена могут открыться щели, отсутствовавшие до адсорбции. Более того, щель может появиться и в интегральной плотности состояний однослойного графена.

Помимо численных расчетов в рамках формализма функционала плотности или иных схем существует модельный подход к проблеме адсорбции. Пионером такого подхода был Ньунс [21], применивший гамильтониан Андерсона [22] для описания адсорбции на металлах (см. также [23–25]). Тот же подход был впоследствии обобщен на случай полупроводниковых субстратов (модель Халдейна–Андерсона [26,27], см. также описание адсорбции на полупроводниках в рамках модели Андерсона [28–30]) и графита [31,32]. В настоящей работе предложена модель плотности состояний графена, позволяющая представить плотность состояний на адатоме в аналитическом виде. Более того, используя ряд достаточно прозрачных упрощений, удалось получить явное выражение для числа заполнения адатома и, следовательно, его заряда.

2. Модель плотности состояний графена и плотность состояний на адатоме

Запишем гамильтониан задачи H в виде гамильтониана Халдейна–Андерсона [26,27]

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \varepsilon_a \sum_{\sigma} a_{\sigma}^+ a_{\sigma} + U a_{\uparrow}^+ a_{\uparrow} a_{\downarrow}^+ a_{\downarrow} + N^{-1/2} \sum_{k\sigma} (V_{ka} c_{k\sigma}^+ a_{\sigma} + \text{h.c.}). \quad (1)$$

Здесь ε_k — зонная энергия электрона субстрата, находящегося в состоянии $|k\sigma\rangle$ (мы опускаем зонный индекс, так же как и авторы работ [26,27]), ε_a — энергия атомного электрона, находящегося в состоянии $|a\sigma\rangle$, U — внутриатомное кулоновское отталкивание электронов с противоположными спинами σ , т.е. находящихся в состояниях $|a\uparrow\rangle$ и $|a\downarrow\rangle$ на адатоме, V_{ka} — матричный элемент гибридизации состояний $|k\sigma\rangle$ и $|a\sigma\rangle$, $c_{k\sigma}^+$ ($c_{k\sigma}$) — операторы рождения (уничтожения) электрона в состоянии $|k\sigma\rangle$, a_{σ}^+ (a_{σ}) — аналогичные операторы для электрона в состоянии $|a\sigma\rangle$, h.c. — эрмитово-сопряженные члены, N — число атомов графена. В расширенном приближении Хартри–Фока гамильтониану (1) соответствует функция Грина адатома вида

$$G_{a\sigma}^- = \omega - \varepsilon_{a\sigma} - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega), \quad (2)$$

где

$$\varepsilon_{a\sigma} = \varepsilon_a + U n_{a-\sigma}, \quad n_{a\sigma} = \langle a_{\sigma}^+ a_{\sigma} \rangle, \quad (3)$$

$$\Gamma(\omega) = \pi V^2 N^{-1} \sum_k \delta(\omega - \varepsilon_k), \quad (4)$$

$$\Lambda(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega'. \quad (5)$$

В выражениях (2)–(5) под ω понимается энергетическая переменная, $n_{a\sigma}$ — число заполнения состояния адсорбированного атома (адатома) $|a\sigma\rangle$, $\langle \dots \rangle$ — усреднение по основному состоянию, $\delta(\dots)$ — дельта-функция Дирака, P — символ главного значения, Γ и Λ отвечают соответственно полуширине и гибридизационному сдвигу квазиуровня адатома. В (4) и далее мы пренебрегаем k -зависимостью матричного элемента V_{ka} .

Так как энергетическая плотность состояний графена (в расчете на один атом) $\rho_g(\omega) = N^{-1} \sum_k \delta(\omega - \varepsilon_k)$, вместо (4) можно записать

$$\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_g(\omega), \quad (6)$$

Таким образом, задавая плотность состояний субстрата и воспользовавшись соотношением (6) и (5), найдем функцию Грина (2). В этом и состоит сущность модельного подхода к задаче об адсорбции. К его преимуще-

ствам относится, в частности, возможность получения аналитических результатов, тогда как при использовании формализма функционала плотности приходится проводить численные расчеты в каждом конкретном случае.

Для того чтобы задать плотность состояний графена, следует обратиться к соответствующим расчетам дисперсии π - и π^* -зон, образованных соответственно связывающими и антисвязывающими комбинациями p_z -орбиталей соседних атомов углерода (считаем, что графен лежит в плоскости $(x, y, 0)$). Как известно, графен можно рассматривать как предельный случай графита, когда взаимодействием между гексагональными плоскостями можно пренебречь. Это обстоятельство сыграло свою положительную роль, так как именно такое приближение использовалось в качестве нулевого при расчете зонной структуры графита в ранних работах [33–36]. Исходя из результатов работ [6,34,37,38], зададим плотность состояний графена $\rho_g(\omega)$ (в расчете на один атом) в виде

$$\rho_g(\omega) = \begin{cases} 0, & \omega < -D/2, \\ -\frac{\rho_m \Delta}{2\omega}, & -D/2 < \omega < -\Delta/2, \\ \frac{2\rho_m |\omega|}{\Delta}, & -\Delta/2 < \omega < \Delta/2, \\ \frac{\rho_m \Delta}{2\omega}, & \Delta/2 < \omega < D/2, \\ 0, & \omega > D/2. \end{cases} \quad (7)$$

Здесь $D/2$ — ширина π - и π^* -зон графена, лежащих соответственно ниже и выше $\omega = 0$, где нулевая энергия соответствует дираковской точке K зоны Бриллюэна, Δ — ширина области „псевдощели“. Введем безразмерную плотность состояний $f(x) = \rho_g(x)/\rho_m$, где $x = 2\omega/\Delta$, и пусть $D/\Delta = d$. Зависимость $f(x)$ приведена на рис. 1, где $d = 3$ [33,34,37]. Отметим, что в упорядоченной 2D-структуре в точках $\omega = \pm\Delta/2$ имеет место расхожимость (сингулярность Ван Хова), при которой функция $\rho_g(\omega) \rightarrow \infty$. Мы, однако, обрезали график $\rho_g(\omega)$, положив $\rho_g(\pm\Delta/2) = \rho_m$. Величину ρ_m (в расчете на один атом) легко найти из нормировки, учитывая, что свободная p_z -орбиталь атома графена содержит один электрон. Получаем

$$\rho_m = \frac{4}{1 + 2 \ln d} \frac{1}{\Delta}. \quad (8)$$

Следует отметить, что в дальнейшем нам понадобятся такие характеристики, как функция сдвига Λ , определяемая интегралом по энергии ω от $\rho_g(\omega)$, число заполнения адатома, вычисляемое как интеграл от соответствующей плотности состояний (см. далее), энергия адсорбции, также являющаяся интегральной характеристикой. При расчете таких интегральных параметров неточности моделирования плотности состояний $\rho_g(\omega)$ сглаживаются.

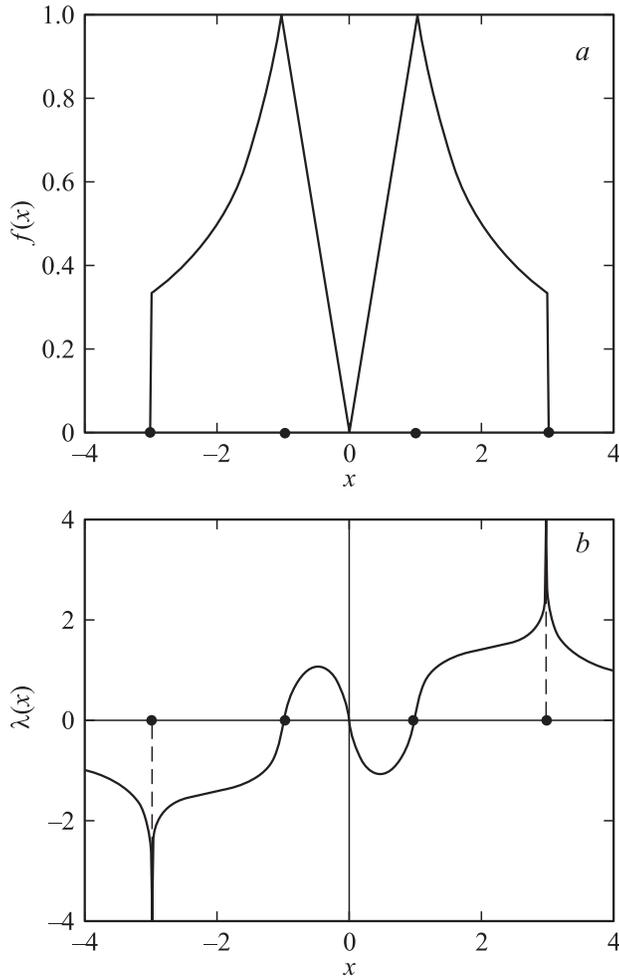


Рис. 1. Зависимость приведенных плотности состояний графена $f = \rho_g/\rho_m$ (a) и функции сдвига уровня адатома $\lambda = \Lambda/\rho_m V^2$ (b) от безразмерной энергии $x = 2\omega/\Delta$.

Локальная плотность состояний (ЛПС) на адатома $\rho_{a\sigma}(\omega) = -\pi^{-1} \text{Im} G_{a\sigma}$, откуда с учетом (3) получим лоренцев контур

$$\rho_{a\sigma}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{(\omega - \varepsilon_{a\sigma} - \Lambda(\omega))^2 + \Gamma(\omega)^2}. \quad (9)$$

Найдем явный вид функции сдвига уровня адатома $\Lambda(\omega)$, воспользовавшись выражениями (5) и (7). Тогда получим

$$\lambda(x) = x \ln \left| \frac{x^2}{1-x^2} \right| + \frac{1}{x} \ln \left| \frac{1-x^2}{1-(x/d)^2} \right|, \quad (10)$$

где $\lambda(x) = \Lambda(x)/\rho_m V^2$. Вид безразмерной функции сдвига представлен на рис. 2. Теперь безразмерная ЛПС на адатома $\bar{\rho}_{a\sigma}$ приобретает вид

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_{a\sigma}(x) &= \rho_{a\sigma}(x) \frac{\Delta}{2} \\ &= \frac{1}{\pi} \frac{\pi \gamma f(x)}{(x - \eta_{a\sigma} - \gamma \lambda(x))^2 + (\pi \gamma f(x))^2}, \end{aligned} \quad (11)$$

где $\gamma = 2\rho_m V^2/\Delta$, $\eta_{a\sigma} = 2\varepsilon_{a\sigma}/\Delta$. Так как функция $\lambda(x)$ ($\Lambda(\omega)$) антисимметрична (рис. 2), легко показать, что $\bar{\rho}_{a\sigma}(x, \eta_a) = \bar{\rho}_{a\sigma}(-x, -\eta_a)$.

Рассмотрим энергии локальных и резонансных состояний системы, наведенных адсорбцией. Эти энергии определяются действительными полюсами функции Грина (2), т.е. решениями уравнения

$$\omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega) = 0 \quad (12)$$

или

$$x - \eta_a - \gamma \lambda(x) = 0. \quad (13)$$

Здесь и далее мы опускаем спиновый индекс σ и рассматриваем все характеристики для одной проекции спина.

На рис. 2 представлено графическое решение уравнения (13). В случае $\gamma = \text{const}$ (рис. 2, a) смещение уровня η_a по оси приведенной энергии x от $-\infty$ до $+\infty$ меняет число локальных и резонансных уровней. Так, при $\eta_a \ll -3$ ($\varepsilon_a \ll -D/2$) имеются два локальных уровня x_{l-} и x_{l+} , лежащих соответственно ниже и

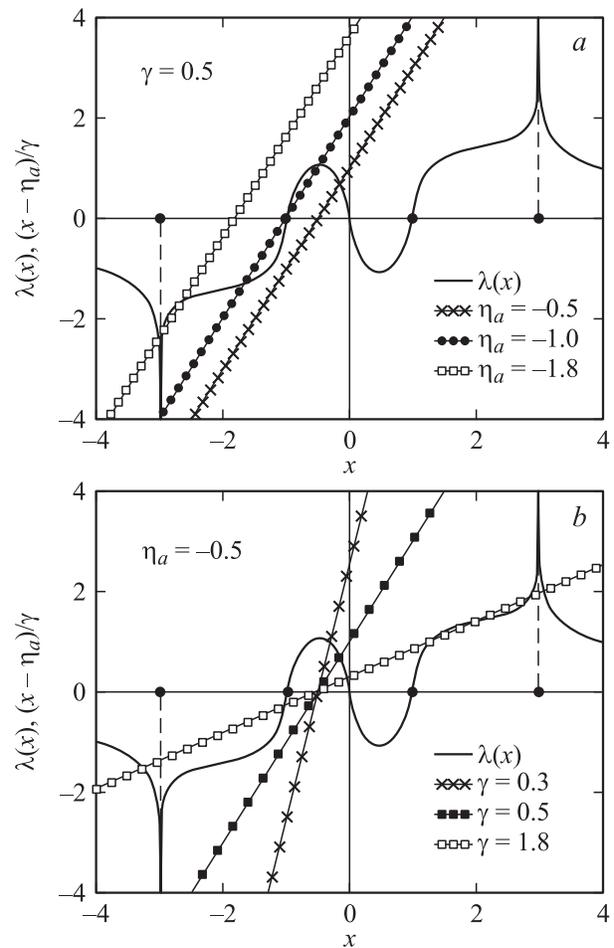


Рис. 2. Графическое решение уравнения $x - \eta_a - \gamma \lambda(x) = 0$ (13). a — $\gamma = 0.5$, $\eta_a = -0.5, -1.0, -1.8$; b — $\eta_a = -0.5$, $\gamma = 0.3, 0.5, 1.8$. Прямые линии соответствуют функциям $(x - \eta_a)/\gamma$.

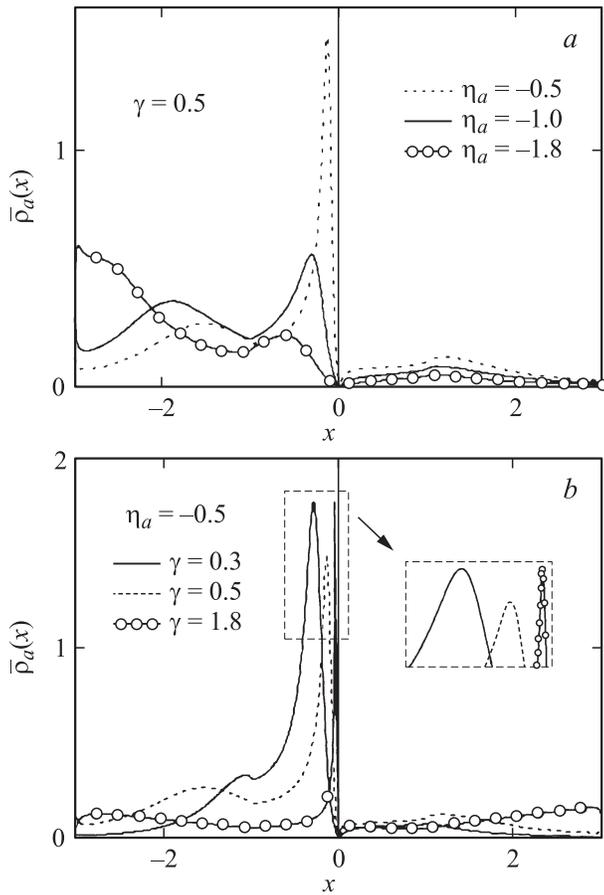


Рис. 3. Приведенная локальная плотность состояний на адатоме $\bar{\rho}_a(x) = \rho_a(x)\Delta/2$. *a* — $\gamma = 0.5$ и $\eta_a = -0.5, -1.0, -1.8$, *b* — $\eta_a = -0.5$ и $\gamma = 0.3, 0.5, 1.8$. На вставке в увеличенном виде показано взаиморасположение максимумов ЛПС для различных значений γ .

выше области сплошного спектра $(-3, +3)$: $x_{l-} \sim \eta_a$ и $x_{l+} \sim 3$. Имеется также один резонансный уровень $x_r \sim 3$, расположенный у верхнего края сплошного спектра. Здесь, однако, следует отметить, что уровни $x_{l+} \sim 3$ и $x_r \sim 3$ могут быть артефактами, связанными с расходимостями функции сдвига $\lambda(x)$ при $x = \pm 3$ (рис. 1, *b*). Эти расходимости в свою очередь отвечают скачкам плотности состояний графена в этих точках (рис. 1, *a*). При более реалистичной аппроксимации, исключающей такие скачки, функция $\lambda(x)$ имела бы при $x = \pm 3$ экстремум конечной величины. Тогда при $\eta_a \ll -3$ может выполняться неравенство $(3 - \eta_a)/\gamma > \lambda(3)$, в результате чего уровни $x_{l+} \sim 3$ и $x_r \sim 3$ в системе не возникают.

При смещении η_a в область сплошного спектра $(-3, +3)$ в системе могут реализовываться пять (рис. 2, *a*, $\eta_a = -1.8$ и -0.5) или семь (рис. 2, *a*, $\eta_a = -1.0$) уровней, четыре из которых (два локальных и два резонансных) лежат у нижней и верхней границ плотности состояний, тогда как оставшиеся (резонансные) попадают в область сплошного спектра. При $\eta_a \gg 3$ возникает картина, зеркально отражающая слу-

чай $\eta_a \ll -3$: в системе наблюдается уровни $x_{l-} \sim -3$, $x_r \sim -3$ и $x_{l+} \sim \eta_a$.

Теперь обратимся к рис. 2, *b*. При $\eta_a = \text{const}$ с ростом γ число уровней в системе также меняется: так, например, в области $(-3, +3)$ могут быть расположены пять резонансных уровней ($\gamma = 1.8$).

Для примера рассмотрим некоторые частные случаи, допускающие аналитическое решение. Пусть $|\eta_a| \ll 1$. При этом, как следует из рис. 2, будет существовать резонансный уровень $|x_{r0}| \ll 1$, энергию которого можно оценить из приближенного уравнения

$$\frac{x - \eta_a}{\gamma} \approx 2x \ln |x|,$$

откуда получим

$$x_{r0} \approx \frac{\eta_a}{1 - 2\gamma \ln |x_{r0}|}. \quad (14)$$

Еще два уровня (резонансный и локальный) возникают на правой ($\eta_a < 0$) или левой ($\eta_a > 0$) границах плотности состояний. Их энергии равны соответственно

$$\begin{aligned} x_l^{(2)} &= d\sqrt{1 + \exp(-d/\gamma)}, \\ x_r^{(2)} &= d\sqrt{1 - \exp(-d/\gamma)}, \quad \eta_a < 0, \\ x_l^{(1)} &= -d\sqrt{1 + \exp(-d/\gamma)}, \\ x_r^{(1)} &= -d\sqrt{1 - \exp(-d/\gamma)}, \quad \eta_a > 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Пусть теперь $|\eta_a| \gg d$. Из рис. 2 видно, что при этом в системе возникают два локальных уровня ($x'_l \propto \eta_a$ и $x''_l \sim \pm d$) и один резонансный, лежащий вблизи верхней ($\eta_a < 0$) или нижней ($\eta_a > 0$) границ плотности состояний. Энергии их таковы:

$$\begin{aligned} x'_l &= \frac{1}{2} \eta_a \left[1 + \sqrt{1 + (2\gamma/\eta_a)^2} \right], \\ x''_l &= \pm d\sqrt{1 + \exp(-d|\eta_a|/\gamma)}, \\ x_r &= \pm d\sqrt{1 - \exp(-d|\eta_a|/\gamma)}, \end{aligned} \quad (16)$$

где знаки \pm относятся соответственно к случаям $\eta_a < 0$ и $\eta_a > 0$.

Зависимость приведенной плотности состояний на адатоме для различных значений параметров γ и η_a представлены на рис. 3. Рассмотрим сначала ситуацию, когда $\gamma = \text{const}$, а положение уровня адатома $\eta_a < 0$ меняется (рис. 3, *a*). Основной особенностью плотности состояний является наличие центрального (при энергии x_0) и бокового (при $x_1 < x_0$) максимумов. Сопоставление рис. 3, *a* и 2, *a* указывает на то, что эти максимумы связаны с соответствующими резонансными уровнями системы.

При смещении уровня адатома $\eta_a < 0$ от центра плотности состояний к ее левой границе $x = -3$ наблюдается сдвиг обоих максимумов в сторону отрицательных энергий и перераспределение их весов: боковой максимум $\bar{\rho}_a(x_1)$ растет, а центральный $\bar{\rho}_a(x_0)$ уменьшается.

Легко понять, что сдвиги положения максимумов x_0 и x_1 влево объясняются ростом $|\eta_a|$, приводящим к смещению резонансного уровня $x_r = \eta_a + \gamma\lambda(x_r)$ к $x = -3$. Более подробный анализ приведен в Приложении 1.

На рис. 3, *b* приведены графики для $\eta_a = -0.5$ и трех различных значений γ . Здесь следует отметить, во-первых, смещение главного максимума $\bar{\rho}_a(x_0)$, расположенного в точке x_0 ($x_0 < 0$ при $\eta_a < 0$, $|x_0| \ll 1$), к центру плотности состояний $x = 0$. Объяснить такое поведение центрального максимума можно следующим образом. С ростом γ положение сдвинутого уровня адатома $\eta'_a(x_0) = \eta_a + \gamma\lambda(x_0)$ смещается в сторону нуля, так как $\eta_a < 0$, а $\lambda(x_0) > 0$. При этом величина $f(x_0)$ уменьшается, а значение $\bar{\rho}_a(x_0)$ возрастает. (Отметим в скобках, что положение x_r , определяемое решением уравнения $\eta'_a(x_r) = \eta_a + \gamma\lambda(x_r)$, при малых значениях $\gamma\lambda(x)$ почти совпадает с x_0). Во-вторых, рис. 3, *a* демонстрирует смещение с ростом γ бокового максимума $\bar{\rho}_a(x_1)$ к левой границе $x = -3$ плотности состояний. Объясняется это тем обстоятельством, что в этом направлении смещается значение $\eta'_a(x_1) = \eta_a + \gamma\lambda(x_1)$, так как в данном случае $\lambda(x_1) < 0$ и величина $|\lambda(x_1)|$ растет с увеличением $|x_1|$. И наконец, необходимо отметить немонотонную зависимость величины главного максимума $\bar{\rho}_a(x_0)$ от параметра γ , что связано как со смещением x_0 , так и с особенностями приведенной плотности состояний графена. Подробнее все эти зависимости обсуждаются в Приложении 1.

3. Заряд адатома

При нулевой температуре число заполнения адатома определяется стандартным образом

$$n_a = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_a(\omega) d\omega, \quad (18)$$

где E_F — уровень Ферми. Мы здесь рассматриваем случай, когда число электрона на адатоме не может превышать единицы. В рамках расширенной теории Хартри-Фока энергии уровней адатома для двух проекций спина определяются выражением (3). Если предположить, что внутриатомное кулоновское отталкивание $U \rightarrow \infty$, получим $\varepsilon_{a\uparrow} \approx \varepsilon_a$, $\varepsilon_{a\downarrow} \approx \varepsilon_a + U$ и $n_{a\uparrow} \approx n_a$, $n_{a\downarrow} \approx 0$, т.е. заполненным является одно спиновое состояние.¹ Именно такую ситуацию мы и рассматриваем.

Удобно представить n_a в виде суммы зонного n_b и локального n_l вкладов

$$n_a = n_b + n_l, \quad n'_l = \sum_i n_{li}, \quad (19)$$

¹ Если выйти за рамки теории Хартри-Фока и рассмотреть динамический аспект проблемы, то можно показать, что результирующий спиновый момент на адатоме подавляется вследствие виртуальных переходов электрона адатом-подложка, идущих с переворотом спина (эффект Кондо).

где

$$n_b = \int_{-D/2}^{E_F} \rho_a(\omega) d\omega = \int_{-d}^{\varepsilon_F} \bar{\rho}_a(x) dx, \quad (20)$$

$$n_{li} = \left| 1 - \frac{\partial \Lambda(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega_{li}}^{-1} = \left| 1 - \gamma \frac{\partial \lambda(x)}{\partial x} \right|_{x_{li}}^{-1}. \quad (21)$$

Здесь $\varepsilon_F = 2E_F/\Delta$ — приведенное значение уровня Ферми. Отметим, что при $T = 0$ формула (21) справедлива только для $x_{li} < \varepsilon_F$, в противном случае $n_{li} = 0$ (индекс i нумерует различные локальные состояния). В однослойном нелегированном графене уровень Ферми $E_F = 0$. Поэтому при нулевой температуре во втором члене в (19) следует учитывать только вклад локального уровня, лежащего ниже полосы сплошного спектра.

Для дальнейшего анализа удобно иметь аналитическое (пусть и приближенное) выражение для n_b . Получим такое выражение следующим образом. Аппроксимируем функцию сдвига выражением

$$\lambda(x) = \begin{cases} -a_1, & -3 < x < -1, \\ a_2, & -1 < x < 0, \\ -a_2, & 0 < x < 1, \\ a_1, & 1 < x < 3, \end{cases} \quad (22)$$

где a_1 и a_2 — положительные константы, которые находятся из условия

$$(d-1)a_1 = \int_1^d \lambda(x) dx, \quad a_2 = \int_0^1 \lambda(x) dx. \quad (23)$$

Непосредственный расчет дает $a_1 = 1.39$, $a_2 = 0.77$.

Воспользовавшись аппроксимацией (22), положим $n_b = I(\eta_a, \gamma)$ и представим этот интервал в виде

$$I(\eta_a, \gamma) = I_1(\eta_a, \gamma) + I_2(\eta_a, \gamma), \quad (24)$$

$$I_1(\eta_a, \gamma) = -\gamma \int_{-3}^{-1} \frac{x dx}{(x - \eta_{a1})^2 x^2 + \pi^2 \gamma^2}, \quad (25)$$

$$I_2(\eta_a, \gamma) = -\gamma \int_{-1}^0 \frac{x dx}{(x - \eta_{a2})^2 + \pi^2 \gamma^2 x^2}. \quad (26)$$

где

$$\eta_{a1,2} = \eta_a \mp \gamma a_{1,2}. \quad (27)$$

Явные выражения для интегралов $I_1 = I_{11} + I_{12}$ и I_2 приведены в Приложении 2.

Результаты численного расчета зонного вклада в число заполнения адатома n_b совместно с результатами аппроксимации представлены на рис. 4. Сопоставление результатов показывают, что предложенная нами аппроксимация абсолютно адекватна при малых значениях параметра γ , передавая все особенности зависимости n_b от η_a (рис. 4, *a*). С ростом γ , однако, аппроксимация

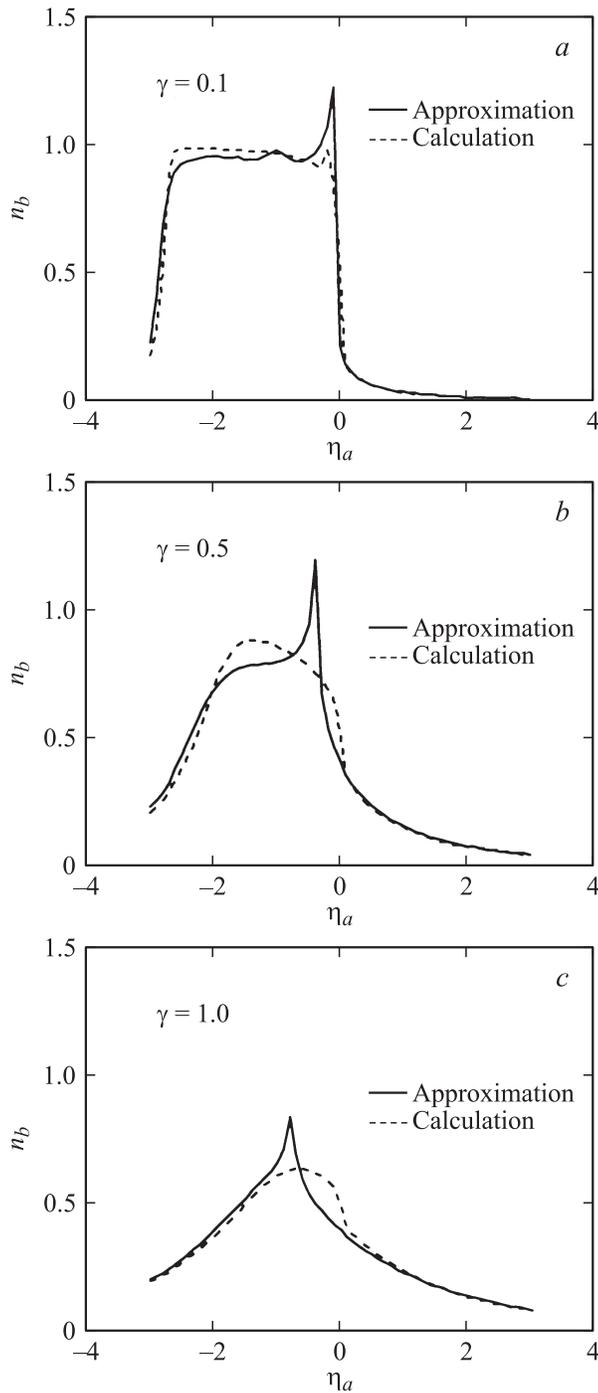


Рис. 4. Зависимости зонного вклада n_b в число заполнения n_a от положения уровня адатома η_a относительно уровня Ферми, принятого за точку отсчета для значений параметра $\gamma = 0.1$ (a), 0.5 (b) и 1.0 (c).

хорошо работает только вне области расположения особенностей ЛПС на адатома вблизи уровня Ферми (ср. рис. 3 и 4, b, c), тогда как в области таких особенностей точный расчет сглаживает пики, даваемые аппроксимацией.

Перейдем теперь к вычислению вклада локализованных состояний в число заполнения (19). Исходя из

выражения (10), получим

$$\frac{d\lambda(x)}{dx} = \ln\left(\frac{x^2}{x^2-1}\right) - \frac{1}{x^2} \ln\left(\frac{x^2-1}{(x/d)^2-1}\right) - \frac{2}{x^2-d^2}, \quad (28)$$

где $|x| > d$. Легко видеть, что при $x \rightarrow d$ имеем $n_l \rightarrow 0$. Отметим также, что при $x \rightarrow 0$ получаем $n_l \rightarrow 0$, так как $(d\lambda/dx)_{x \rightarrow 0} \rightarrow 2 \ln|x| + 1 + 1/d^2 \rightarrow -\infty$. Зависимость заполнения локального уровня n_l адатома от положения η_a представлена на рис. 5. Как указано выше, при приближении локального уровня к границам сплошного спектра n_l резко убывает до нуля. Зависимость полного заряда адатома $n_a = n_b + n_l$ от η_a приведена на рис. 6, из которого следует, что с ростом η_a число заполнения адатома n_a уменьшается. Это вполне естественно, так как чем выше (относительно фермиевского) лежит

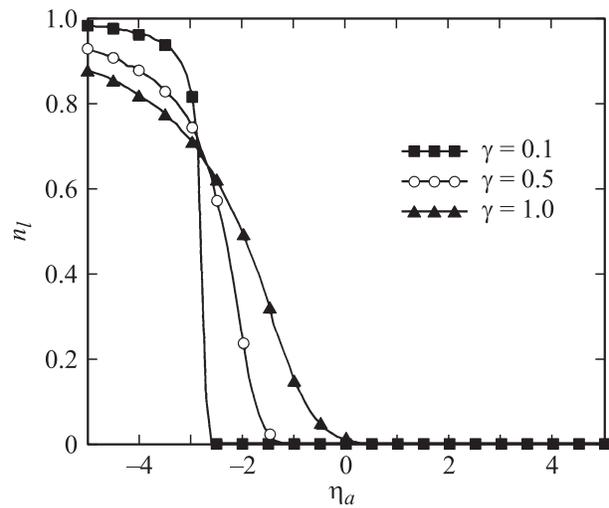


Рис. 5. Зависимость числа заполнения локального состояния n_l от положения уровня адатома η_a для значений параметра $\gamma = 0.1, 0.5$ и 1.0.

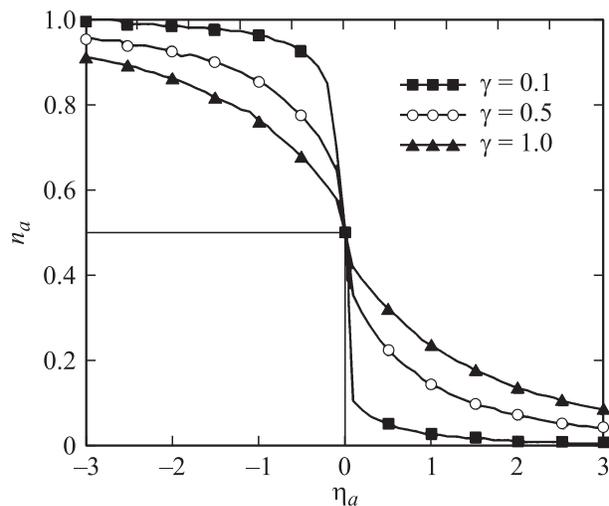


Рис. 6. Зависимость полного числа заполнения $n_a = n_b + n_l$ от положения уровня адатома η_a для значений параметра $\gamma = 0.1, 0.5$ и 1.0.

уровень адатома, тем меньше он заполнен. Подчеркнем еще один момент: так как при $\eta_a = 0$ плотность ЛПС на адатоме является четной функцией относительно уровня Ферми, т.е. $\bar{\rho}_a(x, 0) = \bar{\rho}_a(-x, 0)$, и локальные уровни $\mp x_l$ также расположены зеркально относительно $x = 0$, то из соображений симметрии следует, что при этом $n_a = n_b + n_l = 0.5$. Это обстоятельство может служить для проверки правильности результатов расчета.

4. Адсорбция атомов щелочных металлов: оценки заряда

Атомы щелочных металлов, содержащие один электрон на внешней s -орбите, являются удобным объектом для проверки применимости предложенной модели. Параметры, их описывающие, приведены в таблице. Значения атомных радиусов r_a и энергий ионизации I взяты из [39], центр плотности состояний находится на $\phi_0 = 5.11$ eV [40] ниже уровня вакуума [41]. Если учесть отталкивание электронов адатома и графена, то можно показать [42,43], что s -уровень адатома сдвигается вверх на величину $e^2/4\lambda$ (кулоновский сдвиг), где λ — расстояния от центра адатома до плоскости изображения. В соответствии с вариантом II работ [31,32], когда считается, что адатом находится в центре гексагона, положим $\lambda = \sqrt{(r_a + r_c)^2 - d_g^2} - r_c$, где $d_g = 1.42$ Å — расстояние между ближайшими соседями в графене, $r_c = 0.77$ Å [39]. Сдвиг s -уровня адатома вверх эквивалентен понижению энергии ионизации $I \rightarrow I' = I - e^2/4\lambda$. Тогда $\eta_a = 2(\phi_0 - I')/\Delta$.

Для нахождения параметра Δ воспользуемся методом связывающих орбиталей Харрисона [44–46]. В соответствии с модельными представлениями [6,33] и нашими обозначениями (рис. 1) имеем $\Delta/2 = t$, где t — энергия (интеграл) перехода между ближайшими соседями. Положим t равным взятому с обратным знаком матричному элементу энергии π -взаимодействия между ближайшими соседями, т.е.

$$-t = V_{pp\pi} = \eta_{pp\pi} \frac{\hbar^2}{m_0 d_g^2}, \quad (29)$$

где $\eta_{pp\pi} = -0.63$ [40], m_0 — масса свободного электрона. Отсюда $\Delta = 4.76$ eV ($t = 2.38$ eV). Эта величина хорошо соотносится с $t = 2.7$ [47,48] и 2.8 eV [49].

Энергию V , представляющую собой матричный элемент σ -взаимодействия s -орбитали адатома и p_z -орбитали графена, также определим по Харрисону, положив

$$V = V_{sp\sigma} = \eta_{sp\sigma} \frac{\hbar^2}{m_0 (r_c + r_a)^2}. \quad (30)$$

Результаты расчетов энергии V , значений параметра γ и вычисленные по формулам Приложения 2 значения n_b представлены в таблице.

Теперь оценим вклад локального состояния, являющегося вблизи нижней границы валентной зоны графена. Воспользовавшись выражением (17), можно оценить энергию локального состояния как

Исходные данные и результаты расчета для адсорбции атомов щелочных металлов на графене

Параметр	Li	Na	K	Rb	Cs
$r_a, \text{Å}$	1.57	1.86	2.36	2.48	2.62
$\lambda, \text{Å}$	1.09	1.44	2.02	2.15	2.31
I, eV	5.39	5.14	4.34	4.18	3.89
η_a	1.27	1.04	1.07	1.09	1.17
V, eV	1.98	1.56	1.10	1.02	0.94
γ	0.43	0.27	0.13	0.12	0.10
Z_a	0.90	0.92	0.96	0.96	0.97
(расчет)					
Z_a	0.89	0.91	0.96	0.96	0.97
(аппроксимация)					
V_3, eV	2.87	3.06	3.53	3.66	3.85
α_p	0.82	0.89	0.95	0.96	0.97
\bar{Z}	0.82	0.89	0.95	0.96	0.97

Примечание. $\phi = 5.11$ eV, $a_1 = 1.39$, $a_2 = 0.77$.

$x_l' = -d\sqrt{1 + \exp(-d\eta_a/\gamma)}$. Наименьшее значение показатель экспоненты имеет место для лития, где $d\eta_a/\gamma \sim 10$. При этом вклад локальных состояний пренебрежимо мал, так что можно положить $n_b \approx n_a = 1 - Z_a$. Из таблицы следует, что заряд адатомов близок к единице и нарастает в ряду Li→Cs, что представляется вполне естественным. Подчеркнем очень хорошее согласие данных численного расчета и результатов, полученных с помощью аппроксимации.

Для количественной проверки полученных результатов вновь воспользуемся методом связывающих орбиталей Харрисона и рассчитаем эффективный заряд \bar{Z} на σ -связях щелочной адатом–атом углерода. Для этого помимо энергии V , именуемой в теории Харрисона ковалентной энергией V_2 , нужно знать еще полярную энергию $V_3 = (\epsilon_s - \epsilon_p)/2$, где ϵ_s — энергия s -состояния адсорбированного атома, ϵ_p — энергия p -состояния атома углерода. В расчетах полагаем $\epsilon_s = -I$, $\epsilon_p = -11.07$ eV [43,44]. Зная V_2 и V_3 , можно вычислить полярность связи $\alpha_p = V_3/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$, равную в данном случае заряду адатома \bar{Z} . Все перечисленные величины внесены в таблицу. Сравнение вычисленных значений зарядов Z_a и \bar{Z} показывает очень хорошее согласие, хотя величины эти получены в рамках совершенно различных схем расчета.

Нам, к сожалению, неизвестны данные по адсорбции щелочных металлов на графене. Поэтому приходится пользоваться данными обзора [50] по адсорбции на графите. В соответствии с работой [50] связь атома щелочного металла с поверхностью графита носит преимущественно ионный характер, и заряд адатома нарастает в ряду Na → K → Cs. Что же касается значений заряда, то тут данные различных расчетов сильно отличаются друг от друга: так, например, для адсорбции калия (при малых его концентрациях на поверхности) значения Z_a меняются от 0.15 до 1 (см. табл. 4 в [50]). Отметим также, что в работах [31,32] одного из авторов (С.Ю.Д.) в рамках модели Андерсона ($\rho_g = \text{const}$) для нулевых

покрытий были получены значения Z_a , равные 0.23, 0.38 и 0.41 для Na, K и Cs соответственно. Различия полученных в [31,32] результатов с теми, что приведены в настоящей работе, заключаются не только в различии моделей плотности состояний подложки, но и в величине работы выхода подложки: в [31,32] $\phi_0 = 4.60$ eV для графита [51], тогда как в настоящей работе $\phi_0 = 5.11$ eV для графена [40]. Необходимы, таким образом, дополнительные экспериментальные исследования.

Итак, в настоящей работе предложена M -образная модель плотности состояний графена, с помощью которой получена ЛПС на адатоме и числа заполнения адатома. Предложена аппроксимация, позволяющая вполне адекватно аналитическим образом описать числа заполнения. Показано, что M -модель позволяет получить разумные значения зарядов адсорбированных атомов щелочных металлов.

Приложение 1

Для того чтобы объяснить поведение центрального $\bar{\rho}_a(x_0)$ и бокового $\bar{\rho}_a(x_1)$ максимумов (рис. 3), рассмотрим экстремумы функции $\bar{\rho}_a(x)$, определяемые уравнением

$$\frac{df}{dx}(1 - 2\pi^2 f \gamma \bar{\rho}_a) - \frac{2\bar{\rho}_a}{\gamma} \left(1 - \gamma \frac{d\lambda}{dx}\right) = 0, \quad (\text{П.1.1})$$

где

$$\frac{d\lambda}{dx} = \ln \left| \frac{x^2}{1-x^2} \right| - \frac{1}{x^2} \ln \left| \frac{1-x^2}{1-(x/3)^2} \right| + \frac{2}{9-x^2}. \quad (\text{П.1.2})$$

Будем искать положение главного максимума, полагая, что $|x_0| \ll 1$. В этой области $f = -x$, $df/dx = -1$, $\lambda(x) \sim 2x \ln|x|$ и $d\lambda/dx \sim 2 \ln|x|$. Будем считать, что резонансный уровень x_r совпадает с x_0 . Тогда получим, что $\bar{\rho}_a(x_0) \sim (|x_0| \gamma \pi^2)^{-1}$. При этом $(1 - 2\pi^2 f \gamma \bar{\rho}_a) \sim -1$ и из уравнения (П.1.1) следует, что $\bar{\rho}_a \propto \gamma$ (рис. 3, b для $\gamma = 0.5$ и 1.8, так как только эти два случая удовлетворяют условию $|x_0| \ll 1$). С ростом $|\eta_a|$ происходит сдвиг x_0 в область больших по модулю энергий, что и вызывает уменьшение высоты главного максимума плотности состояний (рис. 3, a), так как $\bar{\rho}_a(x_0) \propto |x_0|^{-1}$.

Теперь рассмотрим поведение бокового максимума $\bar{\rho}_a(x_1)$. Будем искать решения уравнения (П.1.1) в области $-3 < x < -1$, где $f = -1/x$, $df/dx = 1/x^2$. Если вновь считать, что максимум $\bar{\rho}_a(x_1)$ расположен вблизи резонансного уровня $x_r \sim \eta_a - \gamma \lambda(x_r)$, то $\bar{\rho}_a(x_1) \sim |x_1|/\pi^2 \gamma$. Отсюда сразу же следует, что с ростом γ максимум $\bar{\rho}_a(x_1)$ понижается (рис. 3, b). С увеличением $|\eta_a|$ растет значение $|x_1|$, в результате чего максимум $\bar{\rho}_a(x_1)$ возрастает (рис. 3, a).

Приложение 2

Для вычисления интеграла I_1 введем новую переменную $y = x - \eta_{a1}/2$. Тогда $x^2(x - \eta_{a1})^2 = (y^2 - \frac{1}{4}\eta_{a1}^2)^2$.

Интеграл I_1 можно представить в виде

$$I_1 = I_{11} + I_{12}, \quad (\text{П.2.1})$$

где

$$I_{11} = \frac{1}{2} \gamma \cdot \int_{(1+\eta_{a1}/2)^2}^{(3+\eta_{a1}/2)^2} \frac{dz}{(z - \frac{1}{4}\eta_{a1}^2)^2 + (\pi\gamma)^2}, \quad z = y^2, \quad (\text{П.2.2})$$

$$I_{12} = -\frac{1}{2} \gamma \eta_{a1} \cdot \int_{-(3+\eta_{a1}/2)}^{-(1+\eta_{a1}/2)} \frac{dy}{(y^2 - \frac{1}{4}\eta_{a1}^2)^2 + (\pi\gamma)^2}. \quad (\text{П.2.3})$$

Воспользовавшись значениями табличных интегралов [52], найдем

$$I_{11} = \frac{1}{2\pi} \left(\text{arctg} \frac{3(3 + \eta_{a1})}{\pi\gamma} - \text{arctg} \frac{1 + \eta_{a1}}{\pi\gamma} \right), \quad (\text{П.2.4})$$

$$I_{12} = -\frac{\text{sgn}(\eta_{a1})}{4\pi(1 + \beta^2)^{1/4}} \times \left[\sin(\alpha/2) \ln \left(\frac{g_1 - g_3 +}{g_1 + g_3 -} \right) + 2 \cos(\alpha/2)(H_3 - H_1) \right], \quad (\text{П.2.5})$$

$$H_1 = \text{arctg}(h_1) + \pi\theta \left(-1 - \frac{1}{2} \eta_{a1} \right),$$

$$H_3 = \text{arctg}(h_3) + \pi\theta \left(-3 - \frac{1}{2} \eta_{a1} \right), \quad (\text{П.2.6})$$

где

$$Q(z) = \begin{cases} 1, & z > 0, \\ 0, & z < 0, \end{cases}$$

$$\text{sgn}(\xi) = 1 \text{ при } \xi > 0 \text{ и } \text{sgn}(\xi) = -1 \text{ при } \xi < 0,$$

$$g_{1\pm} = \left(1 + \frac{1}{2} \eta_{a1} \right)^2 \pm 2q \cos(\alpha/2) \left(1 + \frac{1}{2} \eta_{a1} \right) + q^2, \quad (\text{П.2.7})$$

$$h_1 = \frac{(1 + \frac{1}{2} \eta_{a1})^2 - q^2}{2q \sin(\alpha/2) (1 + \frac{1}{2} \eta_{a1})},$$

$$h_3 = \frac{(3 + \frac{1}{2} \eta_{a1})^2 - q^2}{2q \sin(\alpha/2) (3 + \frac{1}{2} \eta_{a1})}, \quad (\text{П.2.8})$$

$$\sin(\alpha/2) = \sqrt{\frac{1}{2}(1 - \cos \alpha)},$$

$$\cos(\alpha/2) = \sqrt{\frac{1}{2}(1 + \cos \alpha)}, \quad \cos \alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + \beta^2}}, \quad (\text{П.2.9})$$

$$q = \frac{1}{2} |\eta_{a1}| (1 + \beta^2)^{1/4}, \quad (\text{П.2.10})$$

$$\beta = \frac{4\pi\gamma}{\eta_{a1}^2}. \quad (\text{П.2.11})$$

Вновь воспользовавшись [52], для интеграла I_2 получим следующее выражение ($\eta_{a2} \neq 0$):

$$I_2 = \frac{\gamma}{2(1 + (\pi\gamma)^2)} \left[\ln \frac{(1 + \eta_{a2})^2 + (\pi\gamma)^2}{\eta_{a2}^2} + \frac{2}{\pi\gamma} \left(\arctg \frac{1}{\pi\gamma} - \arctg \frac{1 + \eta_{a2} + (\pi\gamma)^2}{|\eta_{a2}|\pi\gamma} \right) \right]. \quad (\text{П.2.12})$$

Отметим, что θ -функции в (П.2.6) обеспечивают непрерывность арктангенсов при вариации параметра η_{a1} .

Список литературы

- [1] Ю.С. Нечаев, О.К. Алексеева. Успехи химии. **73**, 1308 (2004).
- [2] M. Caragin, S. Finberg. J. Phys.: Condens. Matter **17**, R995 (2005).
- [3] Ю.С. Нечаев. УФН **176**, 581 (2006).
- [4] С.В. Булярский, А.С. Басаев. ЖЭТФ **135**, 788 (2009).
- [5] A.K. Geim, K.S. Novoselov. Nature Mater. **6**, 183 (2007).
- [6] A.H. Castro Nero, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [7] V.V. Cheianov, O. Siljuäsen, B.L. Altshuler, V. Fal'ko. Phys. Rev. B **80**, 233 409 (2009).
- [8] Y.-H. Lu, L. Chi, Y.-P. Feng. Phys. Rev. B **80**, 233 410 (2009).
- [9] J. Dai, J. Yuan, P. Giannozzi. Appl. Phys. Lett. **95**, 232 105 (2009).
- [10] H. McKay, D.J. Wales, S.J. Jenkins, J.A. Verges, P.L. de Andres. Phys. Rev. B **81**, 075 425 (2009).
- [11] M. Klintonberg, S. Lebergue, M.I. Katsnelson, O. Eriksson. ArXiv: 1001.3829.
- [12] V.V. Cheianov, O. Siljuäsen, B.L. Altshuler, V. Fal'ko. ArXiv: 1002.2330.
- [13] A.N. Rudenko, F.J. Keil, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein. ArXiv: 1002. 2536.
- [14] A. Saffarzadeh. ArXiv: 1002. 3941.
- [15] J. Soltys, J. Piechota, M. Lopuszynski, S. Krukowski. ArXiv: 1002.4717.
- [16] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov. Nature Mater. **6**, 652 (2007).
- [17] T.O. Wehling, K.S. Novoselov, S.V. Morozov, E.E. Vdovin, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, A.I. Lichtenstein. Nano Lett. **8**, 173 (2008).
- [18] H.E. Romero, P. Joshi, A.K. Gupta, H.R. Gutierrez, M.W. Cole, S.A. Tadigadapa, P.C. Eklund. Nanotechnology **6**, 652 (2007).
- [19] G. Lu, L.E. Ocola, J. Chen. Nanotechnology **20**, 445 502 (2009).
- [20] H. Pinto, R. Jones, J.P. Gross, P.R. Briddon. ArXiv: 1003.0624.
- [21] D.M. Newns. Phys. Rev. **178**, 3, 1123 (1969).
- [22] P.W. Anderson. Phys. Rev. **124**, 1, 41 (1961).
- [23] Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус. УФН **122**, 1, 125 (1977).
- [24] О.М. Браун. УФЖ **23**, 8, 1233 (1978).
- [25] О.М. Браун, В.К. Медведев. УФН **157**, 4, 631 (1989).
- [26] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. Phys. Rev. B **13**, 6, 2553 (1976).
- [27] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. ФТТ **49**, 8, 1508 (2007).
- [28] С.Ю. Давыдов. ФТТ **51**, 4, 803 (2009).
- [29] С.Ю. Давыдов. ФТП **43**, 7, 865 (2009).
- [30] С.Ю. Давыдов. ФТП **31**, 10, 1236 (1997).
- [31] С.Ю. Давыдов. Письма в ЖТФ **35**, 18, 28 (2009).
- [32] С.Ю. Давыдов. Письма в ЖТФ **35**, 21, 50 (2009).
- [33] P.R. Wallace. Phys. Rev. **71**, 9, 622 (1947).
- [34] C.A. Coulson, R. Taylor. Proc. Phys. Soc. A **65**, 815 (1952).
- [35] J.W. McClure. Phys. Rev. **108**, 3, 612 (1957).
- [36] B. Ahuja, S. Auluck, J. Trigg, J.M. Wills, O. Eriksson, B. Johansson. Phys. Rev. B **51**, 8, 4813 (1995).
- [37] V. Kapko, D.A. Drabold, M.F. Thorpe. ArXiv: 0912.0729.
- [38] C. Bena, S.A. Kivelson. Phys. Rev. B **72**, 125 432 (2005).
- [39] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [40] A. Mattausch, O. Pankratov. Phys. Rev. Lett. **99**, 076 802 (2007).
- [41] G.S. Painter, D.E. Ellis. Phys. Rev. B **1**, 12, 4747 (1970).
- [42] J.W. Gadzuk. Phys. Rev. B **1**, 5, 2110 (1970).
- [43] Т. Эйнштейн, Дж. Герц, Дж. Шриффер. В сб.: Теория хемосорбции / Под ред. Дж. Смита. Мир, М. (1983). 334 с.
- [44] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). Т. 1. 382 с.
- [45] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **27**, 6, 3592 (1983).
- [46] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **31**, 4, 2121 (1985).
- [47] M. Ezawa. ArXiv: 1003. 1766v1 (2010).
- [48] S. Wu, F. Lin. ArXiv: 1001.2057v1 (2010).
- [49] W. Li, R. Tao. ArXiv: 1001.4168v1 (2010).
- [50] M. Caragiui, S. Finberg. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 35, R995 (2005).
- [51] M. Breitgolz, J. Algdal, T. Kihlgren, S.-A. Lindgren. Phys. Rev. B **70**, 125 108 (2004).
- [52] И.С. Градштейн, И.М. Рыжик. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. Наука, М. (1971). 1108 с.