

Об электронном состоянии атома, адсорбированного на эпитаксиальном графене, сформированном на металлической и полупроводниковой подложках

© С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
 Санкт-Петербург, Россия
 Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
 информационных технологий, механики и оптики,
 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2014 г.)

Предложена теоретическая схема вычисления плотности состояний и числа заполнения адатома. В рамках теории возмущений рассмотрены два предельных случая связи в адсорбционной системе адатом–однослойный графен–субстрат: случаи сильной и слабой связи графена с подложкой. С использованием простых моделей изучено влияние металлического и полупроводникового субстратов на электронное состояние адатома. Во всех рассмотренных случаях показано, что поправки первого порядка теории возмущений понижают число заполнения адатома.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 12-02-00165а) и государственной финансовой поддержке ведущих университетов РФ (субсидия 074-У01).

1. Введение

Уникальность свойств графена в настоящее время хорошо известна и в значительной степени теоретически объяснена (см., например, обзоры [1–7]). Графен, связанный с подложкой и, как правило, сформированный на ней [1,4,6,7], называется эпитаксиальным. Задача об адсорбции на эпитаксиальном графене (ЭГ) важна как в чисто теоретическом, так и в прикладном плане. В первом случае интересно выяснить, каковы „удельные веса“ влияния листа ЭГ и подложки, на которой этот лист сформирован, на электронное состояние адатома. Во втором случае интерес к задаче об адсорбции, скажем, металлов на ЭГ продиктован, например, необходимостью формирования контактов для приборных структур; с другой стороны, особенности адсорбции газов представляют интерес для сенсорики. Несомненный интерес адсорбция представляет и для целей функционализации однолистного беспримесного графена.

В рамках модельного подхода задача об адсорбции на ЭГ рассматривалась в работе [8]. Здесь мы рассмотрим особенности электронного состояния атома, адсорбированного на ЭГ, в предельных случаях слабой и сильной связей листа графена с твердотельной подложкой, для чего воспользуемся теорией, развитой в работе [9].

2. Общие соотношения

Из самых общих соображений функция Грина $G_a(\omega)$ для атома, адсорбированного на ЭГ, может быть записана

на в виде

$$G_a^{-1}(\omega) = \bar{\Omega}_a + i\Gamma_a(\omega). \quad (1)$$

Здесь $\bar{\Omega}_a = \omega - \varepsilon_a - \Lambda_a(\omega)$, ω — энергетическая переменная, ε_a — энергия одноэлектронного уровня адатома, „работающего“ на переход заряда; функция сдвига квазиуровня

$$\Lambda_a(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_a(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'}, \quad (2)$$

где P — символ главного значения, $\Gamma_a(\omega) = \pi V_{a/eg}^2 \rho_{eg}(\omega)$ — функция уширения квазиуровня адатома, где $\rho_{eg}(\omega)$ — плотность состояний (ПС) ЭГ, $V_{a/eg}$ — матричный элемент взаимодействия адатом–ЭГ.

ПС на адатоме $\rho_a(\omega)$, отвечающая функции Грина (1), имеет вид

$$\rho_a(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_a(\omega)}{[\omega - \varepsilon_a - \Lambda_a(\omega)]^2 + \Gamma_a^2(\omega)}, \quad (3)$$

а число заполнения n_a уровня ε_a адатома при нулевой температуре равно

$$n_a = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho_a(\omega) d\omega, \quad (4)$$

где ε_F — уровень Ферми. Таким образом, определив ПС ЭГ $\rho_{eg}(\omega)$, достаточно просто вычислить характеристики адсорбированного состояния.

Для нахождения функции $\rho_{eg}(\omega)$, определяющей характеристики адсорбции $\Gamma_a(\omega)$ и $\Lambda_a(\omega)$, был использован прием, достаточно подробно описанный в работах [8,9]. Поэтому здесь мы приведем лишь конечную формулу, полученную в низкоэнергетическом

приближении, когда реальный электронный спектр однолистного графена аппроксимируется выражением $\varepsilon_{\pm}(\mathbf{q}) = \varepsilon_D \pm (3/2)t|\mathbf{q}|$ (см., например, [1]), где ε_D — энергия точки Дирака свободного однослойного графена, равная энергии $|p_z\rangle$ -состояния атома углерода, \mathbf{q} — волновой вектор, отсчитываемый от волнового вектора точки Дирака \mathbf{K} , причем $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$, t — матричный элемент взаимодействия $|p_z\rangle$ -состояний ближайших атомов графена, находящихся на расстоянии a ; верхний знак относится к зоне π^* — зоне проводимости ($\Omega = \omega - \varepsilon_D > 0$), нижний знак соответствует зоне π — валентной зоне свободного графена ($\Omega < 0$). Итак, имеем

$$\rho_{eg}(\omega) = \frac{1}{\pi\xi^2} \left[\Gamma_{eg}(\omega) \ln \frac{(\bar{\Omega}_D \mp \xi)^2 + \Gamma_{eg}^2(\omega)}{\bar{\Omega}_D^2 + \Gamma_{eg}^2(\omega)} + 2\bar{\Omega}_D \left(\arctan \frac{\bar{\Omega}_D}{\Gamma_{eg}(\omega)} - \arctan \frac{\bar{\Omega}_D \mp \xi}{\Gamma_{eg}(\omega)} \right) \right]. \quad (5)$$

Здесь функция уширения (полуширина) квазиуровня атома углерода есть $\Gamma_{eg}(\omega) = \pi V_{g/sub}^2 \rho_{sub}(\omega)$, где $V_{g/sub}$ — матричный элемент взаимодействия субстрат-графен; $\rho_{sub}(\omega)$ — энергетическая ПС подложки; функция сдвига квазиуровня

$$\Lambda_{eg}(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_{eg}(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'};$$

$$\bar{\Omega}_D \equiv \Omega_D - \Lambda_{eg}(\omega); \quad \Omega_D = \omega - \varepsilon_D;$$

$\xi \equiv 3taq_B/2$ — энергия обрезания, q_B — вектор обрезания; верхний знак относится к зоне π^* — зоне проводимости ЭГ ($\bar{\Omega}_D > 0$), нижний знак соответствует зоне π — валентной зоне ЭГ ($\bar{\Omega}_D < 0$).

Рассмотрим для простоты два предельных случая связи графен-подложка [9].

3. Режим сильной связи графена с подложкой

Будем полагать, что $\Gamma_{eg}(\omega) \gg \xi$. Такое неравенство можно трактовать как сильную связь углеродных атомов с атомами субстрата по сравнению с их (атомов углерода) связью в графеновом листе. Тогда можно показать [9], что ПС ЭГ приближенно равна

$$\begin{aligned} \rho_{eg}(\omega) &\approx \rho_{eg}^0(\omega)[1 + C(\omega)], \\ \rho_{eg}^0(\omega) &= \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{eg}(\omega)}{\bar{\Omega}_D^2 + \Gamma_{eg}^2(\omega)}, \\ C(\omega) &= \frac{4}{3} \xi \frac{|\bar{\Omega}_D|}{\bar{\Omega}_D^2 + \Gamma_{eg}^2(\omega)}. \end{aligned} \quad (6)$$

Отметим, что $\rho_{eg}^0(\omega)$ есть ПС изолированных атомов углерода, связанных с подложкой, природу которой нужно в дальнейшем конкретизировать.

ПС на адатоме $\rho_a(\omega)$ определяется выражением (3), где $\Gamma_a(\omega) = \pi V_{a/eg}^2 \rho_{eg}(\omega)$, $V_{a/eg}$ — матричный элемент взаимодействия адатом-ЭГ, и $\rho_{eg}(\omega)$ дается формулой (6). Представим $\Gamma_a(\omega)$ в виде суммы вида

$$\Gamma_a(\omega) = \Gamma_a^0(\omega) + \gamma_a(\omega), \quad (7)$$

где $\Gamma_a^0(\omega) = \pi V_{a/eg}^2 \rho_{eg}^0(\omega)$ и $\gamma_a(\omega) = \pi V_{a/eg}^2 \rho_{eg}^0(\omega) C(\omega)$. Аналогично запишем

$$\Lambda_a(\omega) = \Lambda_a^0(\omega) + \lambda_a(\omega), \quad (8)$$

где $\Lambda_a^0(\omega)$ и $\lambda_a(\omega)$ вычисляются по формуле (2) с полуширинами $\Gamma_a^0(\omega)$ и $\gamma_a(\omega)$ соответственно. Отметим, что характеристики $\Gamma_a^0(\omega)$ и $\Lambda_a^0(\omega)$ относятся к адсорбции атома на подложке, содержащей не взаимодействующие атомы углерода, характеристики $\gamma_a(\omega)$ и $\lambda_a(\omega)$ описывают добавки, вносимые взаимодействием между атомами углерода.

С учетом малости отношений $\gamma_a(\omega)/\Gamma_a^0(\omega)$ и $\lambda_a(\omega)/\Lambda_a^0(\omega)$ перепишем (3) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \rho_a(\omega) &\approx \rho_a^0(\omega) \left(1 + \frac{\gamma_a(\omega)}{\Gamma_a^0(\omega)} \right) \\ &+ 2 \frac{[\Omega_a - \Lambda_a^0(\omega)]\lambda_a(\omega) - \Gamma_a^0(\omega)\gamma_a(\omega)}{[\Omega_a - \Lambda_a^0(\omega)]^2 + [\Gamma_a^0(\omega)]^2}, \end{aligned} \quad (9)$$

где $\Omega_a = \omega - \varepsilon_a$ и ПС адатома, адсорбированного на поверхности субстрата, содержащего не взаимодействующие атомы углерода, есть

$$\rho_a^0(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_a^0(\omega)}{[\Omega_a - \Lambda_a^0(\omega)]^2 + [\Gamma_a^0(\omega)]^2}. \quad (10)$$

Сделаем некоторые оценки, учтя, что максимум $\rho_a^0(\omega)$ лежит вблизи энергии ω' , отвечающей корню уравнения

$$\omega - \varepsilon_a - \Lambda_a^0(\omega) = 0. \quad (11)$$

Перепишем выражение (9), заменив во всех величинах, входящих в скобки, ω на ω'

$$\begin{aligned} \rho_a(\omega) &\approx \rho_a^0(\omega)(1 - \bar{C}), \\ \bar{C} &\approx \frac{4}{3} \xi \frac{|\bar{\Omega}'|}{\bar{\Omega}_a'^2 + \Gamma_{eg}^2}, \end{aligned} \quad (12)$$

где $\bar{\Omega}' = \omega' - \varepsilon_D - \Lambda_{eg}(\omega')$. Тогда

$$n_a^0 \approx \frac{1}{\pi} \operatorname{arccot} \frac{\omega' - \varepsilon_F}{\Gamma_a^0(\omega')}. \quad (13)$$

Окончательно для числа заполнения получим

$$n_a \approx n_a^0(1 - \bar{C}). \quad (14)$$

3.1. Металлическая подложка. Рассмотрим для начала металлическую подложку. Если, следуя работе Андерсона [10] (см. также [11,12]), считать плотность состояний субстрата $\rho_{sub}(\omega) = \rho_m = \text{const}$ (приближение бесконечно широкой зоны), то получаем

$\Gamma_{eg} = \Gamma_m = \pi V_{gm}^2 \rho_m = \text{const}$ и $\Lambda_{eg}(\omega) = \Lambda_m = 0$ (V_{gm} — матричный элемент взаимодействия атом углерода–металл). В пределе сильной связи имеем $\Gamma_m \gg \xi$. Тогда в соответствии с (6) получим

$$\begin{aligned} \rho_{eg}(\omega) &\approx \rho_{eg}^0(\omega)[1 + C(\omega)], \\ \rho_{eg}^0(\omega) &= \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_m}{\Omega_D^2 + \Gamma_m^2}, \\ C(\omega) &= \frac{4}{3} \xi \frac{|\Omega_D|}{\Omega_D^2 + \Gamma_m^2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Для дальнейших оценок нужно упростить полученные выражения. Заменяя функцию $C(\omega)$ ее максимальным значением в точках $|\Omega_D| = \Gamma_m$, получим $\bar{C}_m = (2/3)(\xi/\Gamma_m)$, откуда следует, что $\bar{C}_m \ll 1$. Тогда $\gamma_a(\omega) = \bar{C}_m \Gamma_a^0(\omega)$, $\lambda_a(\omega) = \bar{C}_m \Lambda_a^0(\omega) = 0$. Вместо (9) получаем

$$\begin{aligned} \rho_a(\omega) &\approx \rho_a^0(\omega)(1 - \bar{C}_m), \\ \rho_a^0(\omega) &= \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_a^0(\omega)}{\Omega_a^2 + [\Gamma_a^0(\omega)]^2}. \end{aligned} \quad (16)$$

Так как $\Gamma_a^0(\omega) = \pi V_{a/eg}^2 \rho_{eg}^0(\omega)$, то, согласно (2), получаем

$$\Lambda_a^0(\omega) = \pi V_{a/eg}^2 \frac{\Omega_D}{\Omega_D^2 + \Gamma_m^2}. \quad (17)$$

Максимальное значение второй поправки имеет место при $\bar{\Omega}_a = 0$ и равно $-2\bar{C}_m$, откуда

$$\rho_a(\omega) \approx \rho_a^0(\omega)(1 - \bar{C}_m) \quad (18)$$

и

$$n_{am} \approx n_{am}^0(1 - \bar{C}_m). \quad (19)$$

Таким образом, наличие на поверхности металлической подложки монослоя углерода, т.е. графенового листа, понижает число заполнения адатома из-за увеличения вероятности ухода электрона в ЭГ с ростом отношения ξ/Γ_m .

Для качественной оценки числа заполнения n_{am}^0 положим $V_{a/eg}^2 \ll \Gamma_m^2$, что позволяет представить

$$\rho_a^0(\omega) \approx \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_a^0(\omega_a^*)}{(\omega - \omega_a^*)^2 + [\Gamma_a^0(\omega_a^*)]^2}, \quad (20)$$

где энергия $\omega_a^* \approx \varepsilon_a + \Lambda_a^0(\varepsilon_a)$ есть приближенное значение корня уравнения $\bar{\Omega}_a = 0$. Теперь легко получить

$$n_{am}^0 \approx \frac{1}{\pi} \operatorname{arccot} \frac{\omega_a^* - \varepsilon_F}{\Gamma_a^0(\omega_a^*)}. \quad (21)$$

Так как мы рассматриваем здесь режим сильной связи графена с подложкой, интересно сопоставить число заполнения n_{am} атома, адсорбированного на ЭГ, с числом заполнения того же атома \tilde{n}_{am} , но адсорбированного на чисто металлической (без графенового покрытия)

поверхности. Легко показать [10–12], что в принятом выше приближении бесконечно широкой зоны получаем

$$\tilde{n}_{am} = \frac{1}{\pi} \operatorname{arccot} \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_F}{\tilde{\Gamma}_a}, \quad (22)$$

где $\tilde{\Gamma}_a(\omega) = \pi V_{am}^2 \rho_m$, V_{am} — матричный элемент взаимодействия адатом–металлический субстрат; функция сдвига квазиуровня $\tilde{\Lambda}_a(\omega) = 0$. Как следует из сравнения выражений (21) и (22), для дальнейшего сопоставления чисел заполнения n_{am} и \tilde{n}_{am} нужно конкретизировать как адатом, так и металл. Если, однако, считать, что $\omega_a^* \sim \varepsilon_a$ и $\tilde{\Gamma}_m \sim \Gamma_a^0(\omega_a^*)$, то отношение $n_{am}/\tilde{n}_{am} \sim 1 - \bar{C}_m$ и уменьшается с ростом ξ/Γ_m .

3.2. Полупроводниковая подложка. Для описания ПС полупроводниковой подложки воспользуемся моделью Халдейна–Андерсона [11–13]: $\rho_{sub}(\omega) = \rho_s = \text{const}$ при $|\omega| \geq E_g/2$ и $\rho_{sub}(\omega) = 0$ при $|\omega| < E_g/2$, где E_g — ширина запрещенной зоны, центр которой принят за начало отсчета энергии. Теперь функция уширения $\Gamma_{eg}(\omega)$ становится равной $\Gamma_s(\omega) = \pi V_{gs}^2 \rho_s(\omega)$ при $|\omega| \geq E_g/2$ и 0 при $|\omega| < E_g/2$ (V_{gs} — матричный элемент взаимодействия атом углерода–полупроводник); функция сдвига $\Lambda_{eg}(\omega)$ принимает вид $\Lambda_s(\omega) = (\Gamma_s/\pi) \ln |(\omega - E_g/2)/(\omega + E_g/2)|$, где $\Gamma_s = \text{const}$. В пределе сильной связи имеем $\Gamma_s \gg \xi$.

ПС ЭГ $\rho_{tg}(\omega)$ для энергий $|\omega| \geq E_g/2$ обращается в

$$\begin{aligned} \rho_s(\omega) &\approx \rho_s^0(\omega)[1 + C_s(\omega)], \\ \rho_s^0(\omega) &= \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_s}{\Omega_D^2 + \Gamma_s^2}, \\ C_s(\omega) &= \frac{4}{3} \xi \frac{|\bar{\Omega}_D|}{\Omega_D^2 + \Gamma_s^2}. \end{aligned} \quad (23)$$

Для области щели $|\omega| < E_g/2$ получим

$$\begin{aligned} \rho_s^0(\omega) &= \delta(\bar{\Omega}_D), \\ C_s(\omega) &= 4\xi/3|\bar{\Omega}_D|. \end{aligned} \quad (24)$$

ПС на адатоме $\rho_a(\omega)$ по-прежнему задается выражением (3), где $\Gamma_a(\omega) = \pi V_{a/eg}^2 \rho_s(\omega)$, $\rho_s(\omega)$ определяется формулами (23), (24), $\Lambda_a(\omega)$ — интегралом (2). Для дальнейшего анализа вновь прибегнем к упрощениям, введя энергию $\omega_D^* \approx \varepsilon_D + \Lambda_s(\varepsilon_D)$ и положив для энергий $|\omega| \geq E_g/2$.

$$\begin{aligned} \rho_s^0(\omega) &= \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_s}{(\omega - \omega_D^*)^2 + \Gamma_s^2}, \\ C_s(\omega) &= \frac{4}{3} \xi \frac{|\omega - \omega_D^*|}{(\omega - \omega_D^*)^2 + \Gamma_s^2}. \end{aligned} \quad (25)$$

Далее, аппроксимируем функцию $C_s(\omega)$ постоянными значениями $\bar{C}_{s1} = 4\xi|\omega_D^*|/3[(\omega_D^*)^2 + \Gamma_s^2]$ для $|\omega| \geq E_g/2$ и $\bar{C}_{s2} = 4\xi/3|\omega_D^*|$ для $|\omega| < E_g/2$. Тогда можем записать $\gamma_a(\omega) = \bar{C}_{s1} \Gamma_a^0(\omega)$ для $|\omega| \geq E_g/2$ и $\gamma_a(\omega) = \Gamma_a^0(\omega) = 0$ для $|\omega| < E_g/2$; $\lambda_a(\omega) = \bar{C}_{s1} \Lambda_a^0(\omega)$ для $|\omega| \geq E_g/2$ и

$\lambda_a(\omega) = \bar{C}_{s2}\Lambda_a^0(\omega)$ для $|\omega| < E_g/2$. При $|\omega| \geq E_g/2$ вместо (10) получаем выражение (16), но с заменой \bar{C}_m на \bar{C}_{s1} , откуда $\rho_{a1}(\omega) \approx \rho_a^0(\omega)(1 - \bar{C}_{s1})$, где $\rho_a^0(\omega)$ дается формулой (16).

Аппроксимируя $\Gamma_a^0(\omega)$ постоянным значением $\Gamma_a^0(0) = V_{a/eg}^2 \Gamma_s / [(\omega_D^*)^2 + \Gamma_s^2]$, согласно (2), получаем

$$\Lambda_a^0(\omega) = \Gamma_a^0(0) \ln \left| \frac{\omega - E_g/2}{\omega + E_g/2} \right|. \quad (26)$$

В случае полупроводниковой подложки число заполнения адатома n_{as} удобно представить в виде суммы $n_{as} = n_{as}^b + n_{as}^l$, где n_{as}^b является зонным вкладом (вклад валентной зоны), а n_{as}^l — локальным вкладом n_{as}^l уровня ω_l , лежащего в области запрещенной зоны (т.е. $-E_g/2 \leq \omega_l \leq E_g/2$) [11–13]. Зонный вклад в суммарное число заполнения адатома равен

$$n_{as}^b = \int_{-\infty}^{-E_g/2} \rho_{a1}(\omega) d\omega, \quad (27)$$

или

$$n_{as}^b \approx (1 - \bar{C}_{s1}) n_{as}^{b0},$$

$$n_{as}^{b0} = \int_{-\infty}^{-E_g/2} \rho_a^0(\omega) d\omega. \quad (28)$$

По аналогии с [12], можно показать, что

$$n_{as}^{b0} \approx \frac{1}{\pi} \operatorname{arccot} \frac{\varepsilon_a + R_a}{\Gamma_a^0(0)},$$

$$R_a = \sqrt{\frac{E_g^2}{4} + \frac{\Gamma_a^0(0) E_g}{\pi}}. \quad (29)$$

Отметим, что в случае адсорбции на чистом (без графена) полупроводнике зонный вклад в суммарное число заполнения адатома равен [12]

$$\tilde{n}_{as}^b \approx \frac{1}{\pi} \operatorname{arccot} \frac{\varepsilon_a + R}{\Gamma_s},$$

$$R = \sqrt{\frac{E_g^2}{4} + \frac{\Gamma_s E_g}{\pi}}. \quad (30)$$

Если вновь предположить, что $\Gamma_s \sim \Gamma_a^0(0)$, то $n_{as}^{b0}/\tilde{n}_{as}^b \sim 1 - \bar{C}_{s1}$.

Локальный вклад в число заполнения адатома есть

$$n_{as}^l = \vartheta(\varepsilon_F - \omega_l) \left| 1 - (1 + \bar{C}_{s2}) \frac{d\Lambda_a^0(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega_l}^{-1}, \quad (31)$$

где функция Хевисайда $\vartheta(\varepsilon_F - \omega_l)$ гарантирует, что этот вклад отличен от нуля и равен единице лишь при условии $\varepsilon_F > \omega_l$. Отметим, что ω_l является решением уравнения $\omega - \varepsilon_a - \Lambda_a(\omega) = 0$ в области щели, так что

$$\omega_l = \varepsilon_a + (1 + \bar{C}_{s2}) \Lambda_a^0(\omega_l). \quad (32)$$

При $\xi = 0$ имеем

$$\omega_l^0 = \varepsilon_a + \Lambda_s^0(\omega_l^0). \quad (33)$$

Тогда для $\delta\omega_l \equiv \omega_l - \omega_l^0$ получим приближенно

$$\delta\omega_l \approx \bar{C}_{s2} \Lambda_a^0(\omega_l^0). \quad (34)$$

В нулевом приближении локальный вклад есть

$$n_{as}^{l0} = \vartheta(\varepsilon_F - \omega_l^0) \left| 1 - \frac{d\Lambda_a^0(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega_l^0}^{-1}. \quad (35)$$

Используя (26), получим (см., например, [11])

$$n_{as}^{l0} = \vartheta(\varepsilon_F - \omega_l^0) \left(1 + \frac{\Gamma_a^0(0)}{\pi} \frac{E_g}{(E_g/2)^2 - (\omega_l^0)^2} \right)^{-1}. \quad (36)$$

В случае адсорбции на чистом полупроводнике число заполнения локального состояния \tilde{n}_{as}^l дается формулой (36) с учетом (33) и заменой $\Gamma_a^0(0)$ на Γ_s .

Отметим, что уровни ω_l и ω_l^0 могут располагаться по разные стороны от уровня Ферми. Поэтому оценки вкладов локального состояния должны рассчитываться для конкретной системы.

4. Режим слабой связи графена с подложкой

Будем полагать, что $\Gamma_{eg}(\omega) \ll \xi$. Такое неравенство можно трактовать как слабую связь углеродных атомов с атомами субстрата по сравнению с их связью между собой в графеновом листе. Поэтому в качестве нулевого приближения теории следует рассматривать адсорбцию на однослойном свободном графене (СГ), тогда как учет подложки будет первым приближением.

Функция Грина атома, адсорбированного на СГ, может быть записана в виде

$$(G_{ag}^0(\omega))^{-1} = \omega - \varepsilon_a - \Lambda_{ag}^0(\omega) + i\Gamma_{ag}^0(\omega). \quad (37)$$

где $\Gamma_{ag}^0(\omega) = \pi V_{ag}^2 \rho_g^0(\omega)$, $\rho_g^0(\omega)$ — ПС однослойного СГ, V_{ag} — матричный элемент взаимодействия адатом–СГ; функция сдвига квазиуровня адатома $\Lambda_{ag}^0(\omega)$ вычисляется по формуле (2) с заменой $\Gamma_a(\omega)$ на $\Gamma_{ag}^0(\omega)$.

Оставаясь в рамках низкоэнергетического приближения к описанию спектра СГ, легко показать (см., например, [9]), что ПС СГ есть

$$\rho_g^0(\Omega_D) = 2 \frac{|\Omega_D|}{\xi^2}, \quad |\Omega_D| \leq \xi, \quad (38)$$

где $\Omega_D = \omega - \varepsilon_D$. Число заполнения СГ $n_g^0 = 1 \mp (\varepsilon_F - \varepsilon_D)^2 / \xi^2$ для $\varepsilon_F < \varepsilon_D$ и для $\varepsilon_F > \varepsilon_D$ соответственно. Подчеркнем, что по предположению $(\varepsilon_F - \varepsilon_D)^2 / \xi^2 \ll 1$.

Для функции сдвига квазиуровня, вызванного взаимодействием с графеном, имеем

$$\Lambda_{ag}^0(\Omega_D) = 2 \frac{V_{ag}^2}{\xi^2} \Omega_D \ln \left| \frac{\Omega_D^2}{\xi^2 - \Omega_D^2} \right|. \quad (39)$$

Для оценки числа заполнения атома n_{ag}^0 , адсорбированного на СГ, аппроксимируем функции $\Gamma_{ag}^0(\omega)$ и $\Lambda_{ag}^0(\omega)$ выражениями $\bar{\Gamma}_{ag}^0 = \pi V_{ag}^2 \rho_g^0(\xi)$ и $\bar{\Lambda}_{ag}^0(\Omega_D) = \Omega_D a$, где $a = 2(V_{ag}/\xi)^2 \ln[\xi^2/(\xi^2 + \varepsilon_D^2)]$, причем, полагая $(V_{ag}/\xi)^2 \ll 1$, получаем $|a| \ll 1$. Тогда

$$n_{ag}^0 \approx \frac{1+a}{\pi} \left(\arctan \frac{(1-a)(\varepsilon_F - \varepsilon_D)}{\bar{\Gamma}_{ag}^0} + \arctan \frac{(1-a)(\xi + \varepsilon_D)}{\bar{\Gamma}_{ag}^0} \right). \quad (40)$$

Воспользовавшись выражением (24) работы [9] при $|\Omega_D| = \xi$, найдем главную поправку к плотности состояний $\rho_g^0(\omega)$ в виде

$$\delta\rho_g(\omega) \approx -2 \arctan(\Gamma_{sub}/\xi)/\pi\xi, \quad (41)$$

где $\Gamma_{sub}(\omega)$ для металлической подложки есть Γ_m , а для полупроводниковой подложки — Γ_s при $|\omega| \geq E_g/2$ и 0 при $|\omega| < E_g/2$. Теперь соответствующая поправка к функции уширения есть $\gamma_a(\omega) = \pi V_{ag}^2 \delta\rho_g(\omega)$.

Для металлической подложки имеем $\gamma_{ag}^m = \Gamma_m(V_{ag}^2/\xi^2) \ln(\xi^2/\Gamma_m^2)$ и $\lambda_{ag}^m = 0$. Тогда добавка к n_{ag}^0 и суммарное число заполнения n_{ag}^m равны

$$\delta n_{ag}^m \approx \frac{1}{\pi} \operatorname{arccot} \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_F}{\gamma_{ag}^m},$$

$$n_{ag}^m \approx n_{ag}^0 - \delta n_{ag}^m. \quad (42)$$

В случае полупроводниковой подложки $\gamma_{ag}^s = \Gamma_s(V_{ag}^2/\xi^2) \ln(\xi^2/\Gamma_s^2)$ для $|\omega| \geq E_g/2$ и $\gamma_{ag}^s = 0$ для $|\omega| < E_g/2$, откуда $\lambda_{ag}^s = \gamma_{ag}^s \ln|(\omega - E_g/2)/(\omega + E_g/2)|$. По аналогии с (29), запишем

$$n_{ag}^{sb} \approx \frac{1}{\pi} \operatorname{arccot} \frac{\varepsilon_a + R_{ag}^s}{\gamma_{ag}^s},$$

$$R_{ag}^s = \sqrt{\frac{E_g^2}{4} + \frac{\gamma_{ag}^s E_g}{\pi}}. \quad (43)$$

Так как локальный вклад отсутствует (запрещенная зона подложки перекрыта сплошным спектром графена), то $n_{ag}^s = n_{ag}^0 - n_{ag}^{sb}$. Заметим, что, как и в случае сильной связи, имеет место понижение числа заполнения вследствие увеличения вероятности ухода электрона с адатома.

5. Заключение

В настоящей работе в рамках простых моделей мы рассмотрели задачу об адсорбции на ЭГ, сформированном на металлической и полупроводниковой подложках. Рассматривались два предельных случая. В первом случае сильной связи графена с подложкой считалось, что взаимодействие атома углерода с субстратом гораздо сильнее его взаимодействия с другими углеродными атомами, составляющими графен, так что в нулевом приближении адатомы углерода можно считать изолированными. При этом электронная структура ЭГ в большой степени определяется структурой субстрата. Так, например, запрещенная зона полупроводниковой подложки „прорастает“ в графен.

Во втором случае рассматривалась слабая связь графена с подложкой. При этом в качестве нулевого приближения теории рассматривалась задача об адсорбции атома на свободном однолистном графене (СГ). Взаимодействие системы адатом–СГ с подложкой не вносит сколь-либо сильные изменения в электронную структуру СГ. Так, например, в случае полупроводниковой подложки графен остается бесщелевым.

Во всех рассмотренных случаях поправка δn_a к нулевому приближению к числу заполнения адатома n_a^0 отрицательна, так что $n_a = n_a^0 + \delta n_a < n_a^0$. С физической точки зрения понижение результирующего числа заполнения связано с открытием дополнительного канала ухода электрона с адатомом. В случае сильной связи этот канал образуют атомы углерода графена (ближайшие к углеродному атому, который непосредственно связан с адатомом), на которые может перейти электрон с адатома. В нулевом приближении электрон изолированного адатома мог уйти только в подложку. В случае слабой связи дополнительный канал делокализации электрона адатома представляет субстрат. Отметим, что понижение результирующего числа заполнения n_a можно трактовать как увеличение перехода заряда в системе адатом–ЭГ.

Рассмотрим качественное изменение энергии адсорбции E_{ads} , вызванное поправками δn_a . Как известно [11], E_{ads} можно представить в виде суммы ионной E_{ads}^{ion} и металлической E_{ads}^{met} составляющих.

Оценить ионную составляющую можно по классической формуле $E_{ads}^{ion} = -Z_a^2 e^2 / 4l_{ads}$, где $Z_a = 1 - n_a$ — заряд адатома, e — величина заряда электрона, l_{ads} — длина адсорбционной связи. Таким образом, учет поправок δn_a ведет к увеличению заряда Z_a и, следовательно, величины ионной составляющей $|E_{ads}^{ion}|$.

Для оценки влияния учета $\delta n_a < 0$ на E_{ads}^{met} поступим следующим образом. Как замечено выше, поправка δn_a связана с открытием дополнительного пространства для делокализации электрона адатома. Исходя из соотношения неопределенностей Гейзенберга $\Delta r \cdot \Delta p \sim \hbar$ (Δr и Δp — неопределенности координаты и импульса соответственно, \hbar — постоянная Планка), ясно, что увеличение Δr ведет к уменьшению Δp и, тем самым,

самого импульса p , в результате чего положительная кинетическая энергия электронов понижается, а суммарная отрицательная энергия системы возрастает. Отсюда возрастает и величина $|E_{ads}^{met}|$. Таким образом, учет поправок δn_a ведет к увеличению заряда $|E_{ads}|$.

В настоящей работе мы часто прибегали к достаточно грубым оценкам, которых, в принципе, можно бы было избежать. Нужно, однако, понимать, что для получения более точных результатов необходимо знать значения входящих в формулы параметров, что невозможно в отсутствие соответствующих экспериментальных данных по адсорбции на ЭГ.

Список литературы

- [1] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2008).
- [2] V.N. Kotov, B. Uchoa, V.V. Pereira, A.H. Castro Neto, F. Guinea. arXiv: 1012.3484.
- [3] I.V. Falkovsky, D.V. Vassilevich. arXiv: 1111.3017.
- [4] D.R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, V. Yu. arXiv: 1110.6557.
- [5] Y.H. Wu, T. Yu, Z.X. Shen. *J. Appl. Phys.* **108**, 071 301 (2010).
- [6] J. Haas, W.A. de Heer, E.H. Conrad. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 323 202 (2008).
- [7] Th. Seyller, A. Botwick, K.V. Emtsev, K. Horn, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, J.D. Riley, E. Rotenberg, F. Speck. *Phys. Status Solidi B* **245**, 1436 (2008).
- [8] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **56**, 1430 (2014).
- [9] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **47**, 97 (2013).
- [10] P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [11] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. *Элементарное введение в теорию наносистем*. Лань, СПб. (2014).
- [12] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. *ФТТ* **49**, 1508 (2007).
- [13] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. *Phys. Rev. B* **13**, 2553 (1976).