01

О роли температуры в задаче об адсорбции на графене

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

(Поступило в Редакцию 7 сентября 2015 г. В окончательной редакции 11 декабря 2015 г.)

В рамках простых моделей рассмотрено влияние температуры на заряд атомов, адсорбированных на металлической, полупроводниковой и графеновой подложках. Показано, что в случае металлов роль температуры незначительна, а в случае полупроводников температура может существенно влиять только на заполнение локальных состояний в запрещенной зоне. При адсорбции на однослойном нелегированном графене роль температуры является определяющей в случае близости энергии уровня адатома к точке Дирака.

1. Задача об адсорбции одиночного атома, характеризуемого уровнем с энергией ε_{a0}, сводится к нахождению функции Грина G_a вида [1,2]

$$G_a^{-1} = \omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega). \tag{1}$$

Здесь ω — энергетическая переменная, $\Gamma(\omega) = \pi V_{a/sub}^2 \rho_{sub}(\omega)$ — функция уширения квазиуровня адатома, $V_{a/sub}$ — матричный элемент взаимодействия адатома с подложкой, $\rho_{sub}(\omega)$ — плотность состояний подложки, $\Lambda(\omega)$ — функция сдвига квазиуровня адатома, определяемая соотношением

$$\Lambda(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(\omega')d\omega'}{\omega - \omega'}, \tag{2}$$

где P — символ главного значения. Локальная плотность состояний (ЛПС) на адатоме $\rho_a(\omega)$ есть

$$\rho_a(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{[\omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega)]^2 + \Gamma^2(\omega)}, \tag{3}$$

а число заполнения адатома n_a равно

$$n_a(T) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \rho_a(\omega) f(\omega) d\omega, \tag{4}$$

где $f(\omega) = \{1 + \exp[(\omega - \mu)/T]\}^{-1}$ — функция распределения Ферми–Дирака, μ — химический потенциал, T — температура в энергетических единицах [1,2]. Таким образом, для вычисления $n_a(T)$ достаточно задать плотность состояний подложки. Для того чтобы выяснить, как температура влияет на адсорбцию на графене и в чем состоит специфика этого субстрата, обратимся сперва к адсорбции на металле и полупроводнике.

2. Адсорбцию на металле рассмотрим в рамках простейшего варианта модели Андерсона [1,2], полагая плотность состояний подложки $\rho_m(\omega) = \overline{\rho}_m = \text{const}$, откуда получим для функций $\Gamma(\omega)$ и $\Lambda(\omega)$, входящих в (3), значения $\Gamma_m = \text{const}$ и $\Lambda_m(\omega) = 0$ соответственно. Считая далее, что функция $\rho_a^m(\omega)$ достаточно медленно меняется в интервале энергий $|\omega - \mu| \le T$, легко показать (см., например, [3]), что

$$\Delta n_a(T) = n_a(T) - n_a(0) \approx \frac{\pi}{3} T^2 \frac{\varepsilon_a \Gamma_m}{(\varepsilon_a^2 + \Gamma_m^2)}, \tag{5}$$

где мы положили $\mu(0) = E_F = 0$. При $|\varepsilon_a| \ll \Gamma_m$ получаем изменение числа заполнения $\Delta n_a(T) \sim (T/\Gamma_m)^2 \times \times (\varepsilon_a/\Gamma_m)$; в случае обратного неравенства $|\varepsilon_a| \ge \Gamma_m$ имеем $\Delta n_a(T) \sim (T/\varepsilon_a)^2(\Gamma_m/\varepsilon_a)$; при $|\varepsilon_a| \sim \Gamma_m$ находим $\Delta n_a(T) \sim \text{sgn}(\varepsilon_a)(T/\Gamma_m)^2$. Так как $\Gamma_m \sim 0.1-1$ eV [1], при комнатной температуре $|\Delta n_a(T)| \ll 1$. Такую поправку нельзя считать малой в случае, когда само число заполнения $n_a(T) \ll 1$, что характерно, например, для адсорбции атомов щелочных металлов на тугоплавких металлических подложках [4,5]. В подобных случаях, однако, основной интерес представляет не число заполнения n_a, а заряд адатома $Z_a = 1 - n_a$, по сравнению с которым найденная поправка мала.

Перейдем теперь к полупроводниковой подложке с плотностью состояний $\rho_{sc}(\omega)$, задаваемой моделью Халдейна–Андерсона [1,2]: $\rho_{sc}(\omega) = \overline{\rho}_{sc} = \text{const}$ при $|\omega| > E_g/2$ и $\rho_{sc}(\omega) = 0$ при $|\omega| \le E_g/2$, где центр запрещенной зоны шириной E_g принят за нуль энергии. Легко показать [1], что ЛПС адатома $\rho_a^{sc}(\omega)$ определяется формулой (3) с функциями уширения и сдвига, равными соответственно $\Gamma_{sc}(\omega) = = \overline{\Gamma}_{sc}$ при $|\omega| > E_g/2$, $\Gamma_{sc}(\omega) = 0$ при $|\omega| \le \le E_g/2$ и $\Lambda_{sc} = (\overline{\Gamma}_{sc}/\pi) \ln|(\omega - E_g/2)/(\omega + E_g/2)|$. Функция $\rho_a^{sc}(\omega)$ не удовлетворяет условию гладкости, если химический потенциал лежит вблизи границ запрещенной зоны, где плотность состояний полупроводниковой подложки меняется скачком. Далее, в результате адсорбции в запрещенной зоне появляется локальное состояние с энергией ω_l, отвечающей уравнению

$$\omega - \varepsilon_a - \Lambda_{sc}(\omega) = 0, \tag{6}$$

и локальной плотностью $\rho_l = n_l \delta(\omega - \omega_l)$, где n_l — число заполнения локального состояния,

$\delta(\ldots)$ — дельта-функция Дирака. Очевидно, что для локального состояния о „гладкости“ говорить вообще не приходится.

Число заполнения адатома $n_a(T)$ в случае полупроводникового субстрата удобно представить в виде $n_a(T) = n_v(T) + n_c(T) + n_l(T)$, где $n_v(T)$ и $n_c(T)$ есть зонные вклады валентной и проводящей зон соответственно. Значение $n_v(T)$ вычисляется по формуле (4) с интегрированием от $-\infty$ до $-E_g/2$, значение $n_c(T)$ — по той же формуле, но с интегрированием от $E_g/2$ до ∞. Локальное число заполнения (см. [1,2]) есть

$$n_l(T) = \left(1 + \frac{1}{\pi}\,\frac{E_g\overline{\Gamma}_{sc}}{(E_g/2)^2 - \omega_l^2}\right)^{-1} f(\omega_l). \qquad (7)$$

Численный расчет [2] показал, что влияние температуры на зонные вклады n_c крайне мало, так что $n_v(T) \approx n_v(0)$ и $n_c(T) \approx n_c(0) = 0$. Рассмотрим некоторые простые частные случаи.

Пусть $|\varepsilon_a| \gg E_g$. Воспользовавшись (6), легко показать, что $\omega_l^{\mp} = \mp(1-\alpha)(E_g/2)$, где $\alpha \approx \approx 2\exp(\pm\pi\varepsilon_a/\overline{\Gamma}_{sc})$, причем верхний знак относится к случаю $\varepsilon_a < 0$, нижний знак — к случаю $\varepsilon_a > 0$. Тогда $n_l^{\mp}(T) \approx (\alpha\pi E_g/2\overline{\Gamma}_{sc}) f(\omega_l^{\mp})$, так что $n_l^{\mp}(T) \ll 1$, и их температурными вариациями можно пренебречь. Для $|\varepsilon_a| \ll E_g$ найдем $\omega_l \approx \approx \varepsilon_a/(1+4\overline{\Gamma}_{sc}/\pi E_g)$ и $n_l(t) \approx (\omega_l/\varepsilon_a) f(\omega)$, откуда $n_l(T) \approx \approx \{1+\exp[(\varepsilon_a-\mu)/T]\}^{-1}$ при $\overline{\Gamma}_{sc} \ll E_g$, так что температурные вариации числа заполнения локального уровня могут быть существенными (см. рис. 2 в [2]).

3. Перейдем теперь к адсорбции на свободном однослойном графене, для плотности состояний которого в [6] была предложена так называемая M-модель: $\rho_g(\omega) = \rho_{\max}|\omega|/t$ при $|\omega| \le t$, $\rho_g(\omega) = = \rho_{\max} t/|\omega|$ при $t < |\omega| \le 3t$, $\rho_g(\omega) = 0$ при $|\omega| > 3t$, где $\rho_{\max} = 2/(1+2\ln 3)t$ — нормировочный множитель, t — энергия перехода электрона между соседними узлами решетки графена, за нуль энергии принята энергия точки Дирака ω_D. В [6] для достаточно широкого набора параметров было показано, что ЛПС адатома $\rho_a^g(\omega)$ имеет характерный центральный пик при энергиях, близких к точке Дирака. Максимум этого пика возрастет, а ширина его убывает по мере приближения уровня адатома к ω_D, переходя при $\varepsilon_a = \omega_D$ в дельта-функцию (см. рис. 3, a в [6]). Рассмотрим, как эта особенность влияет на температурную зависимость числа заполнения.

Пусть $|\varepsilon_a| \ll t$. Тогда выражение (6) сводится к уравнению $\omega_0 \approx \varepsilon_a/[1-(2\rho_{\max}V_{a/sub}^2)/t)\ln|\omega_0/t|]$, так что $|\omega_0| < |\varepsilon_a|$. Положим теперь $\rho_a^g(\omega) \sim \delta(\omega-\omega_0)$. Отсюда, с учетом (4) получим для зонного вклада $n_b(T) \sim [1+\exp[(\omega_0/T)]^{-1}$, где мы приняли $\mu = 0$ (собственный графен). При $|\omega_0| \ge T$ зависимость числа заполнения от температуры будет достаточно резкой.

По мере удаления уровня адатома от точки Дирака его ЛПС сглаживается, а главный максимум сдвигается к границе сплошного спектра. Пусть для $\varepsilon_a < 0$ максимум имеет место при энергии $\omega_- < 0$ (см. рис. 3, a в [6]), а для $\varepsilon_a > 0$ — при $\omega_+ > 0$ энергии. Для оценки соответствующего значения $n_b(T)$ представим ЛПС адатома в виде (3), заменив $\Gamma(\omega)$ на $\Gamma_\pm = \pi V_{a/sub}^2 \rho_g(\omega_\pm)$ и $\Lambda(\omega)$ на $\Lambda_g(\omega_\pm)$, включив этот сдвиг в $\omega_\pm$. Считая, что функция $\rho_a^g(\omega)$ достаточно медленно меняется в интервале энергий $|\omega-\mu| \le T$, значение $\Delta n_b(T)$ определяется выражением (5) с заменой ε_a и Γ_m соответственно на $\omega_\pm$ и $\Gamma_\pm$. Тогда при $|\omega_\pm| \ll \Gamma_\pm$ получаем $\Delta n_b(T) \sim (T/\Gamma_\pm)^2(\omega_\pm/\Gamma_\pm)$. В случае $|\omega_\pm| \gg \Gamma_\pm$ имеем $\Delta n_b(T) \sim (T/\omega_\pm)^2(\Gamma_\pm/\omega_\pm)$, при $|\varepsilon_a| \sim \Gamma_m$ найдем $\Delta n_b(T) \sim \omega_\pm(T/\Gamma_\pm)^2$. Так как $\Gamma_\pm \sim \Gamma_m$, имеем $|\Delta n_b(T)| \ll 1$. Для наведенного адсорбцией локального уровня ω_l, лежащего ниже дна плотности состояний графена, $\exp(\omega_l/T) \approx 0$ и $f(\omega_l) \approx 1$, откуда следует, что локальный вклад n_l практически не зависит от температуры. Таким образом, найденные выше наведенное температурой изменения зонного вклада $\Delta n_b \approx \Delta n_a$.

4. Обсудим полученные результаты, начав с металлической подложки, для которой, согласно модели Андерсона, заполнение адатома слабо зависит от температуры. Вообще говоря, такая модель применима только к простым, или sp-металлам. Для $d(f)$-металлов в соответствии с моделью Фриделя (см., например, [7]) нужно положить $\rho_m(\omega) = \overline{\rho}_{m1}$ для $|\omega| > W/2$ и $\rho_m(\omega) = \overline{\rho}_{m2}$ для $|\omega| \le W/2$, где W — ширина $d(f)$-полосы, $\overline{\rho}_{m1,2}$ — константы, определяемые из условия нормировки на число электронов, приходящихся на один атом, причем $\overline{\rho}_{m1} < \overline{\rho}_{m2}$. При этом качественные выводы п. 2 остаются в силе, за исключением ситуации, когда химический потенциал располагается вблизи краев $d(f)$-полосы, что имеет место только для металлов начала и конца $d(f)$-ряда.

В случае полупроводниковой подложки вывод о роли локальных состояний может быть обобщен и на наличие узких примесных зон [1]. При слабом вырождении, когда химический потенциал находится вблизи потолка валентной зоны или дна зоны проводимости, температура влияет также на зонные вклады $n_v(T)$ и $n_c(T)$. В этом случае, однако, уместнее использовать для плотности состояний не ступенчатую модель Халдейна–Андерсона, а параболическую модель [8]. Вообще говоря, плотности состояний реальных металлов и полупроводников зависят от энергии достаточно сложным образом. Однако при нахождении числа заполнения, т. е. при интегрировании по энергии (4), недостатки аппроксимаций определенным образом нивелируются.

В случае свободного однолистного графена значительное температурное влияние на переход заряда имеет место в случае, когда уровень адатома ε_a находится вблизи точки Дирака ω_D, т. е. именно специфического для графена энергетического интервала. При этом основную роль играет не линейный ход плотности состояний $\rho_g(\omega)$, а сам факт ее обнуления при $\omega = \omega_D$. Интересно отметить также, что M-модель в значительно большей степени соответствуют реальной плотности состояний графена (см. [9] и ссылки, приведенные там), чем модели Андерсона и Халдейна–Андерсона плотностям состояний конкретных металлов и полупроводников.

Список литературы

[1] *Давыдов С.Ю.* Теория адсорбции: метод модельных гамильтонианов. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2013. 235 с. twirpx.com/file/1596114/.
[2] *Давыдов С.Ю., Трошин С.В.* // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 8. С. 1508–1513.
[3] *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.
[4] *Большов Л.А., Напартович А.П., Наумовец А.Г., Федорус А.Г.* // УФН. 1977. Т. 122. Вып. 1. С. 25–158.
[5] *Браун О.М., Медведев В.К.* // УФН. 1989. Т. 157. Вып. 4, С. 631–666.
[6] *Давыдов С.Ю., Сабирова Г.И.* // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 3. С. 608–616.
[7] *Ирхин В.Ю., Ирхин Ю.П.* Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f-металлах и их соединениях. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 472 с.
[8] *Давыдов С.Ю.* // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 4. С. 155–158.
[9] *Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K.* // Rev. Mod. Phys. 2009. Vol. 81. N 1. P. 109–162.