

01;11

## Адсорбция атомов водорода, щелочных металлов и галогенов на графене: расчет заряда адатома

© С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
(ЛЭТИ)

E-mail: sergei\_davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 10 февраля 2011 г.

Рассмотрена задача об адсорбции атома с одним валентным  $s$ -электроном (водород и щелочные металлы) или одной валентной  $p$ -дыркой (галогены) на поверхности однослойного графена и вычислены заряды адатомов. Проанализированы случаи, когда в  $\sigma$ -связи адатом–графен участвуют  $p$ -,  $sp$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -состояния атомов углерода. Показано, что характер гибридизации достаточно слабо влияет на величину перехода заряда. Рассмотрен также характер изменения заряда адатомов в рядах  $Li \rightarrow Cs$  и  $F \rightarrow I$ .

Исследование адсорбционных свойств графена, т.е. обладающей уникальными свойствами двумерной гексагональной углеродной структуры [1], только начинается. На первом месте по изученности стоит атомарный водород [2–6]. Далее идут щелочные металлы [4,5,7,8]. И замыкают рассматриваемый нами ряд галогены [4,9,10]. С точки зрения теории все эти атомы схожи, так как на переход заряда работает лишь одна частица — электрон (водород и щелочные металлы) или дырка (галогены).

В работах [11,12] нами был предложен модельный подход к задаче об адсорбции на графене (М-модель). Плотность состояний графена  $\rho_g$  задавалась в виде:  $\rho_g(\omega) = (2\rho_m|\omega|/\Delta)$  при  $|\omega| < \Delta/2$ ,  $(\rho_m\Delta/2|\omega|)$  при  $\Delta/2 < |\omega| < D/2$ , 0 при  $|\omega| > D/2$ . Здесь  $\omega$  — энергетическая переменная,  $D/2$  — ширина  $\pi$ - и  $\pi^*$ -зон проводимости графена, лежащих соответственно ниже и выше  $\omega = 0$  (нуль энергии совпадает с уровнем Ферми);  $\Delta$  — ширина области „псевдощели“. Далее рассматривался адатом, обладающий уровнем с энергией  $\varepsilon_a$  относительно уровня Ферми. Локальная плотность состояний на адатоме  $\rho_a(\omega)$  в приведенном виде

определяется выражением

$$\bar{\rho}_a(x) = \rho_a(x)(\Delta/2) = \frac{1}{\pi} \frac{\pi\gamma f(x)}{(x - \eta_a - \gamma\lambda(x))^2 + (\pi\gamma f(x))^2}, \quad (1)$$

где введены следующие безразмерные параметры:  $f(x) = \rho_g(x)/\rho_m$ ,  $x = 2\omega/\Delta$ ,  $\gamma = 2\rho_m V^2/\Delta$ ,  $D/\Delta = 3$ ,  $\eta_a = 2\varepsilon_a/\Delta$ ,  $\rho_m = (4/\Delta) \times (1 + 2 \ln 3)^{-1}$ ,  $V$  — матричный элемент взаимодействия орбиталей адатома и углерода.  $\lambda(x) = x \ln |x^2/(1-x^2)| + x^{-1} \ln |(1-x^2)/(1-(x/d)^2)|$  [9,10]. Число заполнения адатома  $n_a$  при нулевой температуре удобно представить в виде суммы зонного  $n_b$  и локального  $n_l$  вкладов [11,12]:

$$n_b = \int_{-3}^0 \bar{\rho}_a(x) dx, \quad n_l = |1 - \gamma(d\lambda(x)/dx)|_{x_l}^{-1}. \quad (2)$$

В случае водорода и щелочных металлов уровень адатома изначально заполнен одним электроном с энергией  $\varepsilon_a^0 = -I$  ( $I$  — энергия ионизации) относительно вакуума. С учетом кулоновского взаимодействия электронов адатома и графена величина энергии ионизации уменьшается и становится равной  $I' = I - e^2/4d$ , где  $d$  — длина адсорбционной связи,  $e$  — заряд позитрона [11, 12]. Энергия уровня адаторма относительно уровня Ферми становится равной  $\varepsilon_a = \phi_g - I + e^2/4d$  ( $\phi_g = 5.11$  eV — работа выхода графена [11,12]), а заряд адатома равен  $Z_a = 1 - n_a$ .

Результаты работ [11,12] были получены по методу Харрисона [13] в предположении, что адсорбционная  $\sigma$ -связь возникает между  $s$ -состоянием адатома и  $\rho_z$ -состоянием атома углерода. Однако, по мнению ряда авторов (см. [4] и ссылки, приведенные там), энергетически более выгодно, когда со стороны углерода в  $\sigma$ -связи участвуют гибридные состояния вида  $sp^k$ , где  $k = 1, 2, 3$ . Обозначим  $s$ -состояние адатома как  $|s\rangle_a$ , а гибриды вида  $sp^k$  как  $|sp^k\rangle = (|s\rangle + \sqrt{k}|p\rangle)/\sqrt{k+1}$  с энергиями  $\varepsilon_{spk} = (\varepsilon_s + k\varepsilon_p)/(k+1)$ , где  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_p$  — энергии  $s$ - и  $p$ -состояний атома углерода. Обозначая через  $\hat{V}$  оператор взаимодействия орбитали  $|s_a\rangle$  с  $|sp^k\rangle$  и полагая матричный элемент  $V_{s/spk} = -\langle s_a | \hat{V} | sp^k \rangle$ , получим  $V_{s/spk} = (\sqrt{k}V_{sp\sigma} - V_{ss\sigma})/\sqrt{k+1}$ , где  $V_{ss\sigma}$  и  $V_{sp\sigma}$  обозначают матричные элементы  $\sigma$ -взаимодействия соответствующих атомных орбиталей [12]<sup>1</sup>. Эти последние матричные элементы можно представить в ви-

<sup>1</sup> Здесь и ниже мы определяем матричный элемент  $V$ , описывающий взаимодействие адатом–графен, как положительную величину.

**Таблица 1.** Константа взаимодействия адатом–графен ( $\gamma$ ) и числа заполнения адатомов водорода ( $n_b$  и  $n_l$ ) и заряд адатома водорода ( $Z_a$ )

Adsorbate	H ( $d = 1.10 \text{ \AA}$ , $\varepsilon_a = -5.73 \text{ eV}$ )				H ( $d = 1.30 \text{ \AA}$ , $\varepsilon_a = -6.23 \text{ eV}$ )			
	$p$ -	$sp$ -	$sp^2$ -	$sp^3$ -	$p$ -	$sp$ -	$sp^2$ -	$sp^3$ -
$\gamma$	8.83	16.45	16.14	15.65	4.58	8.45	8.28	8.02
$n_b$	0.05 (0.06)	0.02 (0.03)	0.02 (0.03)	0.02 (0.03)	0.10 (0.10)	0.05 (0.06)	0.05 (0.06)	0.05 (0.06)
$n_l$	0.57	0.55	0.56	0.56	0.72	0.71	0.71	0.71
$Z_a$	0.39 (0.38)	0.42 (0.42)	0.42 (0.42)	0.42 (0.41)	0.18 (0.18)	0.24 (0.23)	0.24 (0.23)	0.24 (0.23)

Примечание: для  $n_b$  и  $Z_a$  верхние числа — результаты численного расчета, нижние в скобках — результаты расчета по аналитическим формулам [10].

де  $V_{ij\sigma} = \eta_{ij\sigma}(\hbar^2/m_0d^2)$ , где  $\hbar$  — приведенная постоянная Планка,  $m_0$  — масса свободного электрона, причем  $\eta_{ss\sigma} = -1.32$  и  $\eta_{sp\sigma} = 1.42$  [12]. Полагая  $V_{s/spk} = \eta_{s/spk}(\hbar^2/m_0d^2)$ , получим  $\eta_{s/sp1} = 1.94$ ,  $\eta_{s/sp2} = 1.92$ ,  $\eta_{s/sp3} = 1.89$ , откуда следует, что матричные элементы различаются мало. В работах [10,11], однако, адсорбционная связь описывалась матричным элементом  $V_{s/p} = \langle s_a | \hat{V} | p \rangle$ , для которого  $\eta_{s/p} = 1.42$ , что существенно меньше коэффициентов  $\eta_{s/spk}$ . Отметим, что матричные элементы  $V_{s/p}$ ,  $V_{s/spk}$  определяют величину константы взаимодействия адатом–графен  $\gamma$ .

Другим важным параметром задачи является длина адсорбционной связи  $d$ , так как  $V \propto d^{-2}$  и  $\gamma \propto d^{-4}$ . В соответствии с методом Харрисона,  $d = r_a + r_C$ , где  $r_a$  и  $r_C = 0.77 \text{ \AA}$  — атомные радиусы адатома и атома углерода. Так как  $r_H = 0.53 \text{ \AA}$ , то в случае адсорбции водорода имеем  $d = 1.30 \text{ \AA}$ , тогда как практически общепринятой считается  $d \approx 1.1 \text{ \AA}$  (см., например, [2,4]). Будем также считать  $\lambda = d$ . Результаты расчетов для водорода (как численных, так и с использованием аналитических выражений работы [12]) приведены в табл. 1. Здесь и далее, если не оговорено особо, все атомные и ионные радиусы, энергии ионизации и сродства к электрону берутся из справочника [14].

Как следует из табл. 1, водород по отношению к графену выступает как донор, причем во всех случаях  $n_l \gg n_b$ , а заряд  $Z_a \approx 0.3-0.4$ . При переходах от  $s-p$ -связи адатом–графен к связи  $s-sp^k$  константа взаимодействия  $\gamma$  возрастает, зонная составляющая числа заполнения  $n_b$

**Таблица 2.** Энергетические уровни ( $\epsilon_a$  в eV), числа заполнения адатомов щелочных металлов ( $n_b$ ), заряд адатомов ( $Z_a$ ) и константа взаимодействия адатом–графен ( $\gamma$ )

Absorbate	Li	Na	K	Rb	Cs	
$\epsilon_a$	3.02	2.46	2.55	2.60	2.78	
$n_b$ $p$ -	0.11 (0.11)	0.09(0.08)	0.04(0.04)	0.04(0.04)	0.03(0.03)	
	0.43	0.27	0.14	0.12	0.10	
$s p$ -	0.18(0.18)	0.15(0.14)	0.08(0.08)	0.07(0.07)	0.05(0.05)	
	0.81	0.50	0.25	0.22	0.18	
$s p^2$ -	0.18(0.17)	0.15(0.14)	0.08(0.08)	0.07(0.06)	0.05(0.05)	
	0.79	0.49	0.25	0.21	0.18	
$s p^3$ -	0.17(0.17)	0.15(0.14)	0.08(0.07)	0.06(0.06)	0.05(0.05)	
	0.76	0.48	0.24	0.21	0.17	
$Z_a$	$p$ -	0.89(0.89)	0.91(0.91)	0.96(0.96)	0.96(0.96)	0.97(0.97)
	$s p$ -	0.82(0.82)	0.85(0.86)	0.92(0.92)	0.93(0.93)	0.95(0.95)
	$s p^2$ -	0.82(0.83)	0.85(0.86)	0.92(0.92)	0.93(0.94)	0.95(0.95)
	$s p^3$ -	0.83(0.83)	0.85(0.86)	0.92(0.93)	0.94(0.94)	0.95(0.95)

*Примечание:* для  $n_b$  и  $Z_a$  без скобок приведены результаты численного расчета, в скобках — результаты расчета по аналитическим формулам [10]; в строках для  $n_b$  нижний ряд чисел представляет значения параметра  $\gamma$ .

уменьшается, а заряд адатома водорода увеличивается. Различия  $\gamma$ ,  $n_b$  и  $Z_a$  для  $k = 1, 2, 3$  сравнительно малы.

Теперь перейдем к щелочным металлам. Что касается адсорбционной связи, то в [12] были использованы значения  $d = r_a + r_c$ , а именно: 2.34, 2.63, 3.13, 3.25 и 3.39 Å для Li, Na, K, Rb и Cs соответственно. В работе [4] для того же ряда Li → Cs взяты величины  $d = 2.02, 2.63, 2.67, 3.01$  и 2.92 Å, тогда как в [5], где рассматривается системы К/графен, за  $d$  принято значение 2.42 Å (см. также [7,8]). Таким образом, наши значения длин адсорбционной связи несколько выше, чем в [4,5]. Отметим, что в отличие от адсорбции водорода, где адатом располагается непосредственно над атомом углерода, в [11] считалось, что атом щелочного металла расположен в центре углеродных гексагонов. При этом  $\epsilon_a = \phi_0 - I + e^2/4\lambda$ , где  $\lambda$  — расстояние от центра адатома до плоскости изображения, проходящей через центры атомов углерода [12]. Результаты расчетов для щелочных металлов представлены в табл. 2. Отметим, что во всех случаях  $n_l \approx 0$  и  $0.82 < Z_a < 0.97$ . Так же как

**Таблица 3.** Энергетические уровни ( $\varepsilon_a$  в eV), числа заполнения адатомов галогенов ( $n_b$  и  $n_l$ ), заряды адатомов ( $Z_a$ ) и константа взаимодействия адатом–графен ( $\gamma$ )

Adsorbate	F	Cl	Br	I	
$\varepsilon_a$	-1.00	-0.49	-0.10	0.41	
$n_b$ $p$ -	0.05(0.06)	0.14(0.17)	0.21(0.24)	0.31(0.32)	
	8.00	3.29	2.38	1.63	
$s p$ -	0.04(0.05)	0.10(0.12)	0.15(0.17)	0.23(0.23)	
	10.75	4.43	3.19	2.19	
$s p^2$ -	0.03(0.04)	0.09(0.11)	0.14(0.16)	0.22(0.22)	
	11.24	4.63	3.34	3.28	
$s p^3$ -	0.03(0.04)	0.09(0.11)	0.14(0.16)	0.22(0.22)	
	11.25	4.63	3.34	2.29	
$n_l$	$p$ -	0.47	0.37	0.28	0.12
	$s p$ -	0.48	0.41	0.35	0.28
	$s p^2$ -	0.48	0.42	0.36	0.24
	$s p^3$ -	0.48	0.42	0.36	0.24
$Z_a$	$p$ -	-0.52(-0.53)	-0.51(-0.54)	-0.49(-0.52)	-0.42(-0.43)
	$s p$ -	-0.52(-0.52)	-0.51(-0.53)	-0.50(-0.52)	-0.51(-0.50)
	$s p^2$ -	-0.52(-0.52)	-0.51(-0.53)	-0.50(-0.52)	-0.46(-0.45)
	$s p^3$ -	-0.52(-0.52)	-0.51(-0.53)	-0.50(-0.52)	-0.46(-0.45)

*Примечание:* для  $n_b$  и  $Z_a$  без скобок приведены результаты численного расчета, в скобках — результаты расчета по аналитическим формулам [10]; в строках для  $n_b$  нижний ряд чисел представляет значения параметра  $\gamma$ .

и в случае водорода, при переходе к гибридизованным орбиталим  $\gamma$  увеличивается,  $n_b$  уменьшается, а заряд адатома  $Z_a$  растет, причем значения  $n_b$  и  $Z_a$  практически не зависят от  $k$ , а  $\gamma$  зависит слабо. Спад  $\gamma$  и  $n_b$  и рост  $Z_a$  в ряду Li → Cs связаны главным образом с увеличением  $d$ . Отметим, что расчет [7] дает  $Z_a \approx 1$  для всех щелочных металлов, тогда как в [8] для заряда лития получено значение 0.72.

Рассмотрим теперь адсорбцию атомов галогенов (F, Cl, Br, I), которые во внешней  $p$ -оболочке содержат одну дырку (вакансию). Такой адатом выступает как акцептор, захватывающий электрон подложки, тогда как адсорбированные атомы водорода и щелочных металлов выступают как доноры. Энергия атомного уровня относительно вакуума равна  $\varepsilon_a^0 = -A$ , где  $A$  — сродство к электрону. С учетом кулоновского

сдвига энергия дырочного уровня адатома относительно уровня Ферми имеет вид  $\varepsilon_a = \phi_g - A - e^2/4\lambda$ , где  $\lambda$  принимаем равным радиусу однократно заряженного аниона галогена  $r_i^-$ . При расчете матричных элементов нужно учитывать, что  $p_z$ -орбиталь адатома вытянута в отрицательном направлении оси  $z$ . Матричные элементы в данном случае таковы:  $V_{p/p} = V_{pp\sigma} = \eta_{pp\sigma}(\hbar^2/m_0d^2)$ , где  $\eta_{p/p} = \eta_{pp\sigma} = 2.22$  [13],  $V_{p/spk} = (V_{sp\sigma} + \sqrt{k}V_{pp\sigma})/\sqrt{(k+1)} = \eta_{p/spk}\hbar^2/m_0d^2$ , где  $\eta_{p/sp1} = 2.57$ ,  $\eta_{p/sp2} = 2.63$ ,  $\eta_{p/sp3} = 2.63$ . Под  $d$  будем понимать сумму атомных радиусов углерода и галогенов (в качестве последних берутся атомные радиусы Полинга [15]). Заряд адатома в данном случае есть  $Z_a = -n_a$ , так как заряд определяется переходом электронов с подложки на адатом. Результаты расчета энергетических параметров для галогенов сведены в табл. 3. При переходе от связи  $p-p$  к связям  $p-sp^k$  константа взаимодействия  $\gamma$  вновь возрастает и также, как и в рассмотренных ранее случаях, сравнительно слабо зависит от  $k$ . Аналогичным образом ведут себя числа заполнения  $n_b$  и  $n_l$ . В ряду  $F \rightarrow I$  величина константы  $\gamma$  спадает, что объясняется увеличением ионных радиусов в этом ряду. При этом, однако, значения  $n_b$  увеличиваются, а  $n_l$  уменьшаются. Для адатомов фтора  $n_l$  в 10–15 раз больше  $n_b$ , причем это неравенство возрастает при переходе от связи  $p-p$  к связям  $p-sp^k$ . В случае адатомов йода  $n_b \sim n_l$  для связей  $p-sp^k$ , тогда как для связи  $p-p$  значение  $n_b$  в 3 раза превосходит  $n_l$ . Для всех типов связи отрицательный заряд в ряду  $F \rightarrow I$  убывает по величине, меняясь, однако, очень слабо при переходе от фтора к бромю. Интересно также отметить, что для адатомов F, Cl и Br заряд практически не зависит от типа связи адатом–графен, тогда как для адатома йода максимальный по модулю заряд соответствует связи  $p-sp$ . К сожалению, в известных нам работах по взаимодействию галогенов с графеном [4,9,10] рассматривались энергетические аспекты проблемы и данные по переходу заряда не приводились.

Подводя итоги, отметим в первую очередь вполне удовлетворительное согласие результатов численного расчета с расчетами по представленным нами в [12] аналитическим выражениям. Второй момент — достаточно слабая зависимость величины перехода заряда от типа орбитали атома углерода, участвующей в адсорбционной связи. Этот аспект проблемы, являющийся по данным ряда работ (см., например, [4,9,10]) важным при расчете энергетических характеристик адсорбционной системы, в случае перехода заряда не является определяющим. Необходимо, однако, подчеркнуть, что все сделанные

выводы следует подвергнуть экспериментальной проверке, так как сопоставление с расчетами других авторов не дает все же возможности говорить об адекватном теоретическом описании реальной ситуации.

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“, 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“.

## Список литературы

- [1] *Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K.* // *Rev. Mod. Phys.* 2009. V. 81. N 1. P. 109–162.
- [2] *McKay H., Wales D.J., Jenkins S.J., Verges J.A., de Andres P.L.* // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. P. 075425.
- [3] *Soriano D., Munoz-Rojas F., Fernandez-Rossier J., Palacios J.J.* // arXiv: 1001.1263.
- [4] *Klintonberd M., Lebegue S., Katsnelson M.I., Eriksson O.* // arXiv: 1001.3829.
- [5] *Pinto H., Jones R., Goss J.P., Briddon P.R.* // arXiv: 1003.0624.
- [6] *Lee H., Ihm J., Cohen M.L., Louie S.G.* // *Nano Letters.* 2010. V. 10. N 3. P. 793–798.
- [7] *Jin K.-H., Choi S.-M., Jhi S.-H.* // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82. P. 033414.
- [8] *Khantha M., Cordero N.A., Molina L.M., Alonso J.A., Girifalco L.A.* // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. P. 125422.
- [9] *Rudenko A.N., Keil F.J., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I.* // arXiv: 1002.2536.
- [10] *Wehling T.O., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I.* // arXiv: 0903.2006.
- [11] *Давыдов С.Ю., Сабирова Г.И.* // *Письма в ЖТФ.* 2010. Т. 36. В. 24. С. 77–84.
- [12] *Давыдов С.Ю., Сабирова Г.И.* // *ФТТ.* 2011. Т. 53. В. 3. С. 608–616.
- [13] *Harrison W.A.* // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 27. N 6. P. 3592–3604.
- [14] *Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.*
- [15] *Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия, 1974. 200 с.*