

01;06

## О роли дефектов кристаллической решетки в формировании адсорбционных свойств графена

© 3.3. Алисултанов, Р.П. Мейланов, А.К. Нухов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва  
Дагестанский государственный университет, Махачкала  
E-mail: zaur0102@gmail.com

Поступило в Редакцию 19 сентября 2012 г.

В рамках модели Андерсона рассмотрена задача об адсорбции на неупорядоченном графене. Получены аналитические выражения для плотности состояний изолированного неупорядоченного графена и атома, адсорбированного на нем. Продемонстрировано влияние дефектов типа вакансий на адсорбированные характеристики адатома. Сделаны оценки величины переходящего заряда для атомов переходных металлов.

Уникальные свойства графена [1] делают его перспективным материалом для электроники, позволяя использовать как обычные квантовые эффекты, так и „неуловимые“ в других материалах квантово-электродинамические эффекты [2]. Одним из основных направлений является исследование адсорбционных свойств графена (см., например, [3–14]). Интерес к исследованию адсорбционных свойств графена обусловлен несколькими причинами. Одно из важных обстоятельств состоит в том, что адсорбция и десорбция позволяют получать желаемые характеристики с помощью адсорбированных атомов и молекул.

Большинство теоретических расчетов в этом направлении делаются численными методами в рамках формализма функционала плотности. Однако имеются и модельные подходы. Так, в работе [13] была предложена простая модель адсорбции на графене (М-модель), которая является вполне адекватной и оказалась достаточно эффективной [13,14]. В данной работе в рамках модели Андерсона, использованной также и в работах [13,14], мы рассмотрим роль дефектов решетки графена в формировании его адсорбционных свойств. Интерес к изучению неупорядоченного графена (НГ), как и других неупорядоченных систем,

очевиден в связи с тем, что в реальных образцах неизбежны дефекты (в качестве дефектов могут выступать примесные атомы, вакансии и т.д.). Электронные состояния НГ были подробно рассмотрены в работах [15,16], результаты которых также будут здесь использованы.

Гамильтониан рассматриваемой задачи (без учета спина) запишем в виде

$$H = \sum_k \varepsilon_k c_k^+ c_k + \sum_{q,k} U_q (A_{k+q}^+ A_k + B_{k+q}^+ B_k) + E_a a^+ a + \vartheta a_{\uparrow}^+ a_{\uparrow} a_{\downarrow}^+ a_{\downarrow} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k (V_{ka} c_k^+ a + V_{ak} a^+ c_k). \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon_k$  — спектр электронов графена,  $N$  — число атомов в решетке графена,  $c_{k\sigma}^+$  ( $c_{k\sigma}$ ) — оператор рождения (уничтожения) электрона графена, находящегося в состоянии  $|k\rangle$ ,  $k$  — двумерный волновой вектор электронов графена,  $a^+$  ( $a$ ) — оператор рождения (уничтожения) электрона атома адсорбата,  $V_{ak}$  — матричный элемент гибридизации,  $E_a$  — энергия электрона адатома,  $\vartheta$  — энергия внутриатомного кулоновского отталкивания электронов,  $U_k = \sum_i U_i e^{-kr}$ ,  $U_i$  — случайный потенциал на  $i$ -м узле (для вакансий  $U \rightarrow \infty$ ) решетки графена,  $A_k^+$ ,  $A_k$  ( $B_i^+$ ,  $B_i$ ) — оператор рождения (уничтожения) электрона графена, относящегося к подрешетке  $A$  (к подрешетке  $B$ ). Сначала оставим только первые два члена в гамильтониане (1) и получим соответствующие функции Грина (ФГ) (случай изолированного НГ), а также исследуем плотность состояний (ПС). Затем, используя полученные ФГ в качестве затравочных и воспользовавшись полным гамильтонианом (1), получим окончательные ФГ для системы „НГ–адатом“. Используя результат работы [16], для ФГ НГ можно записать  $G(k, \omega) = [G_0^{-1}(k, \omega) - T(\omega)]^{-1}$ , где собственно энергетическая часть  $T(\omega)$  ( $T$  — матрица) определяется из выражения [16]:  $T(\omega) = nU(1 - U\overline{G}_0(\omega))^{-1}$ ,  $n = N_{dis}/N$  — концентрации дефектов,  $\overline{G}_0(\omega) = N^{-1} \sum_k G_0(k, \omega)$ , а  $G_0(k, \omega)$  есть ФГ, соответствующая гамильтониану  $H_0 = \sum_k \varepsilon_k c_k^+ c_k$ . Для вакансий  $U \rightarrow \infty$ , а следовательно,  $T(\omega) = -n(\overline{G}_0(\omega))^{-1}$ . Далее будем рассматривать только дефекты типа вакансий. Учитывая, что  $G_0^{-1}(k, \omega) = \omega - \varepsilon_k$ , окончательно получаем  $G(k, \omega) = [\omega - \varepsilon_k - T(\omega)]^{-1}$ . ПС (здесь и дальше под ПС подразумевается ПС, приходящаяся на один атом графена) определяется обычным

образом:  $\rho(\omega) = \pi^{-1} \text{Im} \bar{G}(\omega - i0)$ , где  $\bar{G}(\omega) = N^{-1} \sum_k G(k, \omega)$ . Таким образом, получаем

$$\rho(\omega) = \frac{SB(\omega)}{2\pi^2 v_F^2 \hbar^2} \ln \frac{(\omega - \xi - A(\omega))^2 + B^2(\omega)}{(\omega - A(\omega))^2 + B^2(\omega)} - \frac{S(\omega - A(\omega))}{\pi^2 v_F^2 \hbar^2} \left[ \text{arctg} \frac{\omega - \xi - A(\omega)}{B(\omega)} - \text{arctg} \frac{(\omega - A(\omega))}{B(\omega)} \right], \quad (2)$$

где  $\xi$  — ширина зоны Бриллюэна графена ( $|\xi| \sim 3 \text{ eV}$ ), а  $A(\omega)$  и  $B(\omega)$  имеют вид

$$A(\omega) = \frac{n\Lambda(\omega)}{(\Lambda(\omega))^2 + \pi^2(\rho_0(\omega))^2}, \quad B(\omega) = \frac{\pi n \rho_0(\omega)}{(\Lambda(\omega))^2 + \pi^2(\rho_0(\omega))^2},$$

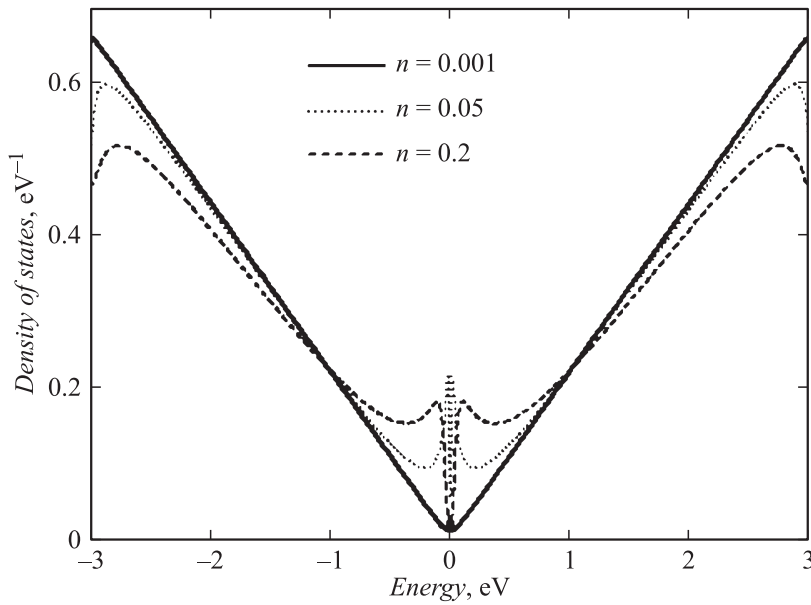
$$\rho_0(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k \delta(\omega - \varepsilon_k) = \frac{S|\omega|}{\pi v_F^2 \hbar^2}, \quad \Lambda(\omega) = -\frac{S\omega}{2\pi v_F^2 \hbar^2} \ln \left| \frac{\omega^2 - \xi^2}{\omega^2} \right|. \quad (3)$$

Легко видеть, что при  $n \rightarrow 0$ ,  $\rho \rightarrow \rho_0$ . Величину  $S$  определим из естественного условия, что один атом недопированного графена содержит один электрон в  $2p_z$ -состоянии, т.е.  $\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho_0(\omega) d\omega = 1$ , где  $\varepsilon_F$  — энергия

Ферми, равная нулю для недопированного графена. Из этого условия получаем:  $S = 2\pi v_F^2 / \xi^2$ . На рис. 1 изображена плотность состояний (2) НГ. Здесь и дальше мы приняли, что  $|\xi| = 3 \text{ eV}$ . Следуя принятой нами последовательности действий, перепишем гамильтониан (1) таким образом, чтобы в качестве затравочных ФГ при его использовании выступали ФГ изолированного НГ. Тогда

$$H = \sum_{k,\sigma} \tilde{\varepsilon}_k(\omega) c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + E_a \sum_{\sigma} a_{\sigma}^+ a_{\sigma} + \vartheta a_{\uparrow}^+ a_{\uparrow} a_{\downarrow}^+ a_{\downarrow} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,\sigma} (V_{ka} c_{k,\sigma}^+ a_{\sigma} + v_{ak} a_{\sigma}^+ c_{k,\sigma}), \quad (4)$$

где  $\tilde{\varepsilon}_k(\omega) = \varepsilon_k + T(\omega)$ . Используя гамильтониан (4), для ФГ атома получим  $G_a^{-1}(\omega) = \omega - \varepsilon_a - \Sigma(\omega) - i\Gamma(\omega)$ , где  $\varepsilon_a = E_a + \vartheta n_a$ ,



**Рис. 1.** Плотность состояний неупорядоченного графена при различных значениях концентрации вакансий.

$\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho(\omega)$ ,  $\Sigma(\omega) = \pi^1 P \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma(\omega') d\omega' / (\omega - \omega')$ ,  $n_a$  — число заполнения адатома. Для ПС на адатоме  $\rho_a(\omega) = \pi^{-1} \text{Im} G_a$  получаем  $\rho_a(\omega) = \pi^{-1} \Gamma(\omega) / ((\omega - \varepsilon_a - \Sigma(\omega))^2 + \Gamma^2(\omega))$ .

Функция сдвига имеет вид

$$\Sigma(\omega) = \frac{BV^2}{\xi^2} \left[ \text{arctg} \frac{\xi^2 + B^2 - (\omega + A)^2}{2B(\omega + A)} - \text{arctg} \frac{B^2 - (\omega + A)^2}{2B(\omega + A)} \right] - \frac{(\omega + A)V^2}{2\xi^2} \ln \frac{(\xi^2 + B^2 - (\omega + A)^2)^2 + 4B^2(\omega + A)^2}{(B^2 + (\omega + A)^2)^2}. \quad (5)$$

При  $n \rightarrow 0$  имеет место естественный переход:  $\Sigma(\omega) \rightarrow V^2 \Lambda(\omega)$ . Функция сдвига изображена рис. 2. Из рис. 2 видно, что наиболее сильная зависимость функции сдвига от концентрации вакансий наблюдается

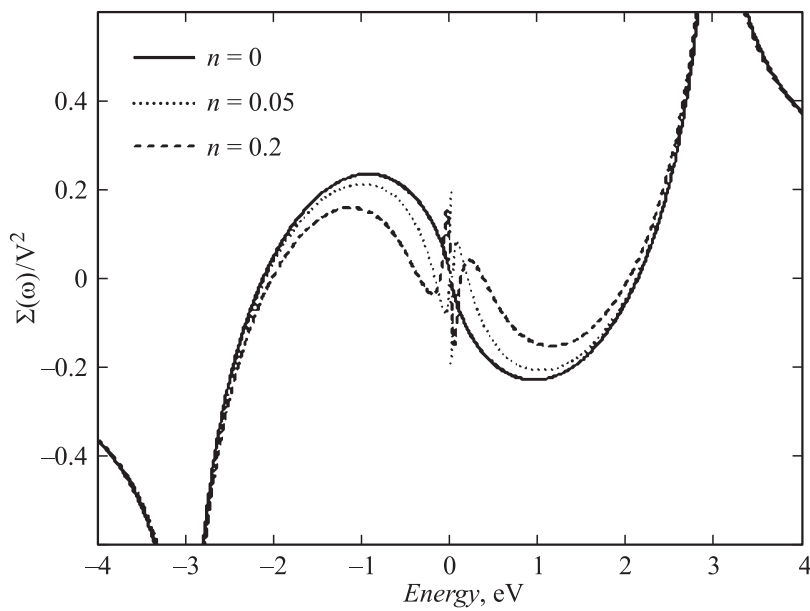
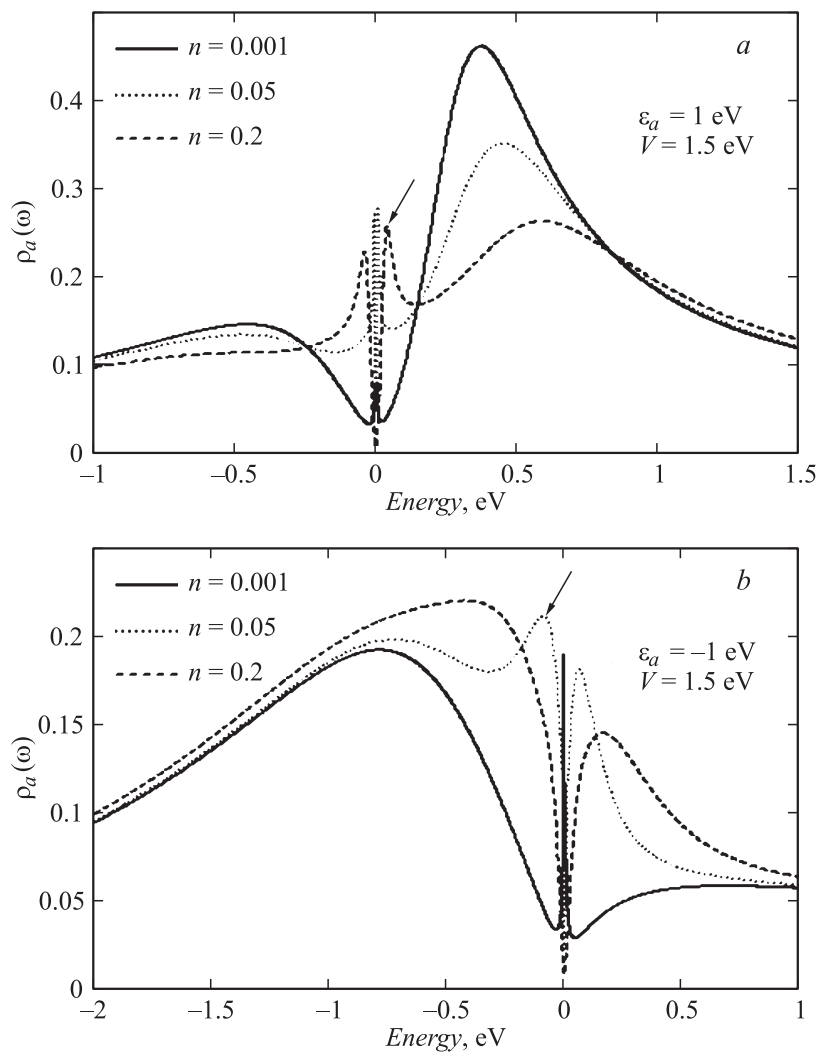


Рис. 2. Функция сдвига.

вблизи нуля ( $\pm 1$  eV). Для больших энергий функция сдвига практически не зависит от концентрации вакансий. Это означает, что гибридный сдвиг квазиуровня адатома определяется в основном атомом подложки, с которым непосредственно взаимодействует адатом. ПС адатома изображена на рис. 3. При увеличении концентрации вакансий, вблизи нуля появляется дополнительный максимум (новый квазиуровень). Однако не исключено, что этот максимум может быть артефактом, связанным с принятыми аппроксимациями. Наконец, сделаем некоторые оценки для атомов переходных металлов, адсорбированных на НГ. Адсорбция некоторых переходных атомов (Mn, Fe, Co) на графене в рамках теории функционала плотности изучалась в работе [17]. Величину переходящего заряда определим стандартным образом:  $\Delta q = (1 - n_a)e$ , где  $n_a = \int_{-\xi}^{\epsilon_F} \rho_a(\omega) d\omega$ . Энергию квазиуровня и потенциал гибридизации определим аналогично работе [13]. Потенциал



**Рис. 3.** Плотность состояний адатома:  $a, b$  — при различных концентрациях вакансий;  $c, d$  — при различных значениях потенциала гибридизации и фиксированной концентрации вакансий.

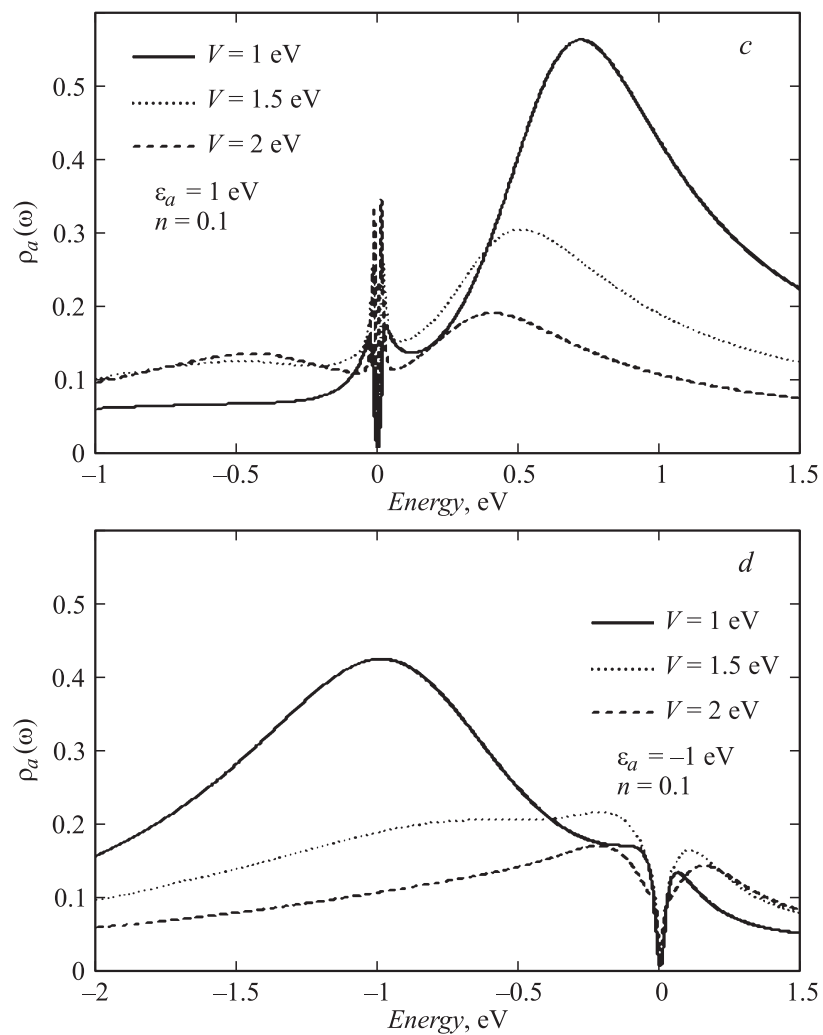


Рис. 3 (продолжение).

Некоторые характеристики и величина переходящего заряда в системе „НГ–адатом“ для атомов переходных элементов

Atom	Mn	Fe	Co
$\varepsilon_a$ , eV	0.35	0.06	0.25
$V_{sp\sigma}$ , eV	2.21	2.34	2.43
$\Delta q$ , Ref. 17	0.84	1.28	1.10
$\Delta q$ , Данная работа			
$n = 0$	0.62	0.55	0.65
$n = 0.05$	0.76	0.77	0.79
$n = 0.1$	0.78	0.78	0.8

гибридизации определяем используя метод связывающих орбиталей Харрисона (подробнее [13,18]). Результаты численного расчета переходящего заряда при различных значениях концентрации вакансий представлены в таблице.

Данное сообщение направлено на демонстрацию влияния неупорядоченности на общие адсорбционные свойства графена. Более подробное исследование адсорбции на неупорядоченном графене будет проведено в отдельной статье.

## Список литературы

- [1] *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // Nature. 2005. V. 438. P. 197.*
- [2] *Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R. et al. // Rev. Mod. Phys. 2008. V. 81. P. 109.*
- [3] *Chan K.T., Neaton J.B., Cohen M.L. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 235 430.*
- [4] *Lugo-Solis A., Vasiliev I. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 235 431.*
- [5] *Klintenberg M., Lebègue S., Katsnelson M.I., Eriksson O. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 085 433.*
- [6] *Jin K.-H., Choi S.-M., Jhi S.-H. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 033 414.*
- [7] *Wehling T.O., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I. // Phys. Rev. 2009. B. V. 80. P. 085 428.*
- [8] *Sevincli H., Topsaka M., Durgun E., Ciraci S. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 195 434.*
- [9] *Johll H., Kang H.C., Tok E.S. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 245 416.*
- [10] *Wu M., Liu E.-Z., Ge M.Y., Jiang J.Z. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 102 505.*
- [11] *Liu X., Wang C.Z., Hupalo M. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 245 408.*



- [12] *Liu X., Wang C.Z., Yao Y.X. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 235 411.
- [13] *Давыдов С.Ю., Сабирова Г.И.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 24. С. 77; ФТТ. 2011. Т. 53. С. 608.
- [14] *Давыдов С.Ю.* // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 12. P. 2414; Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 4. С. 41.
- [15] *Peres N.M.R., Guinea F., Castro Neto A.H.* // Phys. Rev. B. 2006. Т. 73. P. 125411.
- [16] *Pereira V.M., Lopes dos Santos J.M.B., Castro Neto A.H.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 115 109.
- [17] *Mao Y., Yuan J., Zhong J.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 115 209.
- [18] *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983. Т. 1. 382 с.