

01;11

## Адсорбция калия на графите: расчет работы выхода

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: Sergei Davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 8 апреля 2009 г.

В рамках модели Андерсона–Ньюнса рассчитаны изменения заряда адатомов и работы выхода адсорбционной системы К/графит. Результаты расчета хорошо согласуются с данными эксперимента. Показано, что имеет место переход электронов с адатомов калия на графитовую подложку, что приводит к понижению работы выхода.

PACS: 71.20.Dg, 73.20.Nb

Систематические исследования взаимодействия атомов щелочных металлов (АМ — alkali metals) с поверхностью графита начались около 20 лет назад [1]. Графит является резко анизотропным материалом с относительно сильным взаимодействием атомов углерода внутри слоя, но слабым взаимодействием между соседними слоями. Вследствие такой анизотропии неудивительно, что атомы различной химической природы могут интеркалировать.

АМ, однако, не всегда проникают в межслоевую область графита. При нанесении на графит атомы АМ адсорбируются на его поверхности, образуя диффузный слой или двумерную (2D) структуру, соизмеримую с подложкой. В таких 2D-структурах при определенных концентрациях адсорбированных атомов могут наблюдаться скачкообразные структурные фазовые переходы. В пределах одной фазы рост концентрации сводится к простому увеличению плотности адатомов. Главная технологическая проблема состоит в том, что в ряде случаев при сходных экспериментальных условиях образуются различные 2D-решетки АМ.

Недавно было обнаружено [2–4], что 2D-слои атомов углерода — графены — обладают целым рядом удивительных свойств. Так как с теоретической точки зрения графитовую подложку можно в первом

приближении моделировать 2D-листом, проводимые расчеты можно в известной степени отнести и к графенам.

В настоящей работе мы сосредоточимся на расчете перехода заряда между атомом калия и графитовой подложкой, что позволит нам рассчитать изменения работы выхода адсорбционной системы и сопоставить полученные результаты с данными эксперимента [1,5,6].

Для расчетов будет использована модель Андерсона–Ньюнса, которая вполне адекватно описывает адсорбцию различных атомов на металлических и полупроводниковых подложках (см. работы [7–10] и ссылки, приведенные там). В этой модели считается, что в переходах адатом–подложка участвует только один электрон и что адатомы взаимодействуют путем диполь-дипольного отталкивания. При этом заряд адатома  $Z$  определяется из самосогласованного уравнения

$$Z(\Theta) = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\Omega - \xi \Theta^{3/2} Z(\Theta)}{\Gamma}. \quad (1)$$

Здесь  $\Theta = N/N_{ML}$  — степень покрытия, где  $N$  и  $N_{ML}$  обозначают концентрации адатомов на поверхности и в монослое;  $\Omega = (\varepsilon_a - E_F)$  — энергетический зазор между квазиуровнем адатома  $\varepsilon_a$  и уровнем Ферми подложки  $E_F$ ;  $\Gamma$  — полуширина квазиуровня адатома;  $\xi = 2e^2\lambda^2 N_{ML}^{3/2} \bar{A}$  — константа диполь-дипольного отталкивания, где  $e$  — заряд позитрона,  $\lambda$  — длина адсорбционной связи (см. ниже),  $\bar{A} \sim 10$  — коэффициент, связанный с геометрией решетки адатома, аналогичный постоянной Маделунга для объемного кристалла. При выводе выражения (1) предполагалось, что адатомы образуют некоторую решетку, которая с ростом степени покрытия  $\Theta$  сжимается, т.е. структурные фазовые переходы игнорируются. Это можно сделать на том основании, что тип решетки достаточно слабо влияет на коэффициент  $\bar{A}$ , что объясняется дальнедействием и цилиндрической симметрией дипольных сил.

Изменение работы выхода системы вследствие адсорбции  $\Delta\phi$  имеет вид

$$\Delta\phi(\Theta) = -\Phi\Theta Z(\Theta), \quad (2)$$

где константа изменения работы выхода  $\Phi = 4\pi e^2 N_{ML} \lambda$ .

Определение параметров модели осуществлялось следующим образом. За концентрацию адатомов в монослое (ML) принимаем  $N_{ML} = 4.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  [5]. Такая плотность адатомов соответствует структуре слоя атомов калия  $2 \times 2$ , когда на один поверхностный атом

углерода приходится 1/4 атомов калия. Расстояния между атомами калия в такой структуре равны  $4.92 \text{ \AA}$  [1], тогда как расстояния между ближайшими соседями (БС) в объеме равны  $d_m(\text{K}) = 4.525 \text{ \AA}$  [11]. Отметим, что  $(d_m(\text{K}))^{-2} = 4.88 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , что практически совпадает со значением  $N_{ML}$ . Таким образом, при  $\Theta = 1$  (1 ML) атомы калия плотно упакованы.

За расстояние между атомом калия и первым графитовым слоем можно принять  $d_{\perp} = 2.79 \text{ \AA}$ , что по данным [1] соответствует усредненному расстоянию С–К, равному  $d = 3.13 \text{ \AA}$ . Атомный и ионный радиусы калия равны соответственно  $r_a(\text{K}) = 2.36$  и  $r_i(\text{K}) = 1.33 \text{ \AA}$  [12], а атомный радиус атома углерода  $r_a(\text{C}) = 0.77 \text{ \AA}$ . Отсюда ясно, что  $d = r_a(\text{K}) + r_a(\text{C})$ . Так как расстояние между БС в графите равно  $b = 1.42 \text{ \AA}$  [13], то  $d_{\perp} = \sqrt{d^2 - b^2}$ .

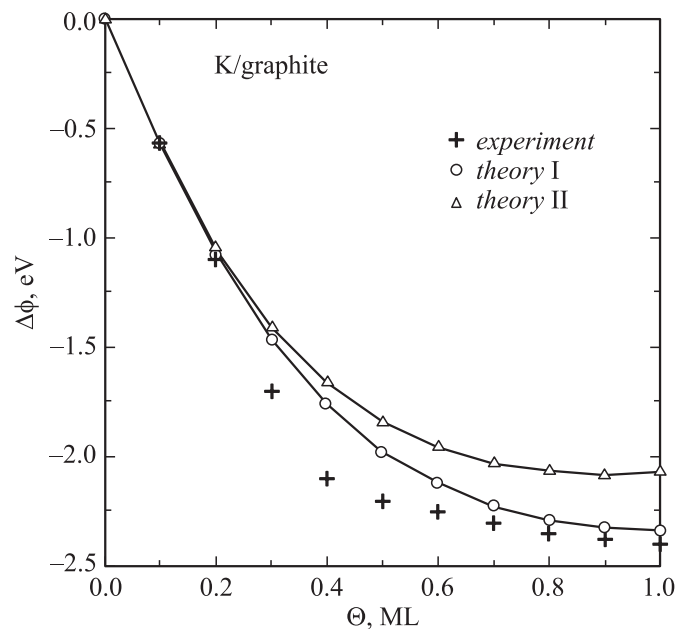
Работу выхода подложки графита примем равной  $\phi = 4.7 \text{ eV}$  [12]. Оценим энергию  $\Omega$ , воспользовавшись выражением

$$\Omega = I - \phi + \frac{e^2}{4\lambda}, \quad (3)$$

где  $I = 4.34 \text{ eV}$  — энергия ионизации атома калия [12]. Последнее слагаемое в правой части (3) отвечает сдвигу уровня адатома вверх за счет кулоновского отталкивания между электронами подложки и электроном адатома [14]. Встает вопрос, что принять за параметр  $\lambda$ , представляющий собой половину длины плеча диполя, т.е. половину толщины двойного электрического слоя, образованного заряженными адатомами и их изображениями в подложке. Часто полагают

$$\lambda = \frac{1}{2} [r_a(\text{K}) + r_i(\text{K})]. \quad (4)$$

Такое определение  $\lambda$  основано на следующих аргументах. При малых покрытиях атом К находится в состоянии, близком к ионному, так что его радиус порядка  $r_i(\text{K})$ . При увеличении степени покрытия имеет место деполяризация адатома, так что при  $\Theta \sim 1$  радиус калия  $\sim r_a(\text{K})$ . Беря среднее арифметическое этих величин (4), получаем  $\lambda = 1.845 \text{ \AA}$ . С другой стороны, можно положить  $\lambda = d_{\perp} - r_a(\text{C}) = 2.02 \text{ \AA}$ . При этом в обоих случаях предполагается, что плоскость зеркального изображения проходит „по верхушкам“ атомов углерода. В первом случае (I) получаем  $\Omega = 2.31$ ,  $\Phi = 16.02$ ,  $\xi = 10.31 \text{ eV}$ , во втором (II) —  $\Omega = 2.14$ ,  $\Phi = 17.54$ ,  $\xi = 12.36 \text{ eV}$  ( $\bar{A} = 10$ ).



**Рис. 1.** Зависимость изменения работы выхода  $\Delta\phi$  от степени покрытия  $\Theta$ .

Перейдем теперь к непосредственной обработке данных работы [5]. Рассмотрим малые покрытия и определим значение производной  $(\partial\Delta\phi/\partial\Theta)$  при  $\Theta \rightarrow 0$ . Воспользовавшись выражением (2), получим

$$\left(\frac{\partial\phi(\Theta)}{\partial\Theta}\right)_{\Theta \rightarrow 0} = -\Phi Z_0, \quad (5)$$

где  $Z_0 \equiv Z(\Theta = 0)$ . Определив из экспериментальных данных отношение  $\Delta\phi/\Delta\Theta$  для линейного участка зависимости  $\phi(\Theta)$  при малых (близких к нулевым) покрытиях и зная величину  $\Phi$ , найдем значение начального заряда  $Z_0$ . Из рис. 1 работы [5] легко получить  $\Delta\phi/\Delta\Theta = 6 \text{ eV}$ . Тогда, воспользовавшись выражением (1), можем определить отношение  $\Omega/\Gamma = \text{tg}(\pi Z_0/2)$ , что дает 0.67 для варианта I и 0.60 для варианта II. Отсюда получаем  $\Gamma = 3.45$  и  $3.57 \text{ eV}$  для I и II вариантов соответственно. Параметры модели сведены в таблицу. Результаты расчета

Параметры модели и результаты расчета заряда ( $Z_0 \equiv Z(0)$ ,  $Z_{ML} \equiv Z(\Theta = 1)$ )

Вариант	$\lambda$ , Å	$\Omega$ , eV	$\Gamma$ , eV	$\xi$ , eV	$\Phi$ , eV	$Z_0$	$Z_{ML}$
I	1.845	2.31	3.45	10.31	16.02	0.375	0.146
II	2.020	2.14	3.57	12.36	17.54	0.342	0.118

зависимости  $\Delta\phi(\Theta)$  в сопоставлении с данными эксперимента [5] представлены на рис. 1. Из рисунка следует, что расчет по варианту I в целом лучше отражает экспериментальную ситуацию. Однако при  $\Theta \rightarrow 1$  наклон зависимости  $\Delta\phi(\Theta)$ , т.е.  $(\partial\Delta\phi/\partial\Theta)$ , лучше описывается вариантом II. Наибольшие расхождения между результатами расчета и опытными данными наблюдаются для области промежуточных покрытий  $\Theta \sim 0.3-0.6$ . Суммируя, следует считать согласие теории и эксперимента вполне удовлетворительным.

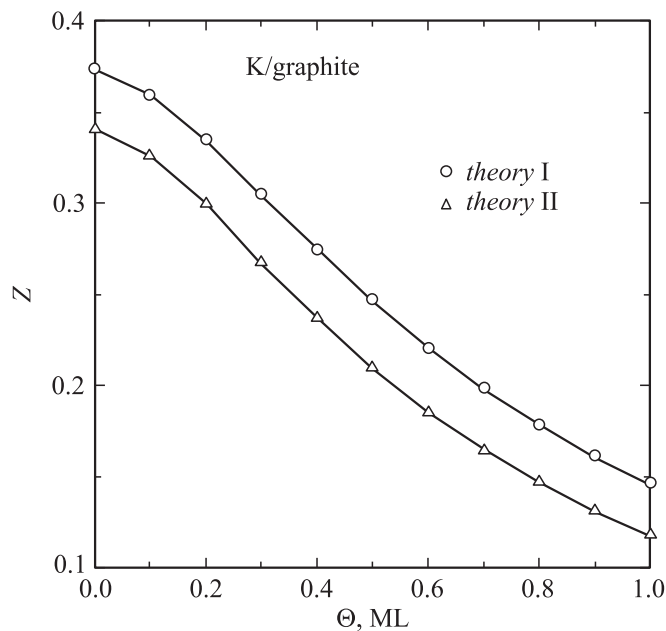


Рис. 2. Зависимость изменения заряда адатомов  $Z$  от степени покрытия  $\Theta$ .

На рис. 2 представлена зависимость изменения заряда адатомов  $Z$  от степени покрытия  $\Theta$ . В обоих случаях (I и II) зависимость  $Z$  от  $\Theta$  имеет один и тот же характер, отражающий деполяризацию адатомов с ростом  $\Theta$ .

Таким образом, модель Андерсона–Ньюнса вполне адекватно описывает адсорбцию калия на графите. Поэтому мы предполагаем использовать эту модель для описания адсорбции других АМ на графите.

Работа выполнена в рамках программ „Квантовая физика конденсированного состояния“ Президиума РАН и „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010)“ Минобрнауки РФ (№ 2.1.1/2503).

## Список литературы

- [1] *Caragin M., Finberg S.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. N 35. P. R995–R1024.
- [2] *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.* // Science. 2004. V. 306. P. 666–669.
- [3] *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A.* // Nature. 2005. V. 438/10. P. 197–200.
- [4] *Meyer J.C., Geim A.K., Novoselov K.S., Booth T.J., Roth S.* // Nature. 2007. V. 446/1. P. 60–63.
- [5] *Osterlund L., Chakarov D.V., Kasemo B.* // Surf. Sci. 1999. V. 120. P. 174–189.
- [6] *Sandell A., Hjorstam O., Nilson A., Brühwiller P.A., Eriksson O., Bennich P., Rudolf P., Wills J.M., Johansson B., Mårtensson N.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. N 3. P. 4994–4997.
- [7] *Давыдов С.Ю., Павлык А.В.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 4. С. 98–101.
- [8] *Давыдов С.Ю.* // ФТГ. 2005. Т. 47. В. 9. С. 1711–1714.
- [9] *Давыдов С.Ю.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 1. С. 141–142.
- [10] *Давыдов С.Ю., Трошин С.В.* // ФТГ. 2007. Т. 49. В. 8. С. 1508–1513.
- [11] *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
- [12] *Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.* М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [13] *Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г.* Оптические свойства полупроводников: Справочник. Киев: Наук. думка, 1987. 608 с.
- [14] *Эйнштейн Т., Герц Дж., Шриффер Дж.* Теория хемосорбции: Сборник / Под ред. Дж. Смита. М.: Мир, 1983. 336 с.