

01

## Об адсорбции атома водорода на графене

© С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова

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

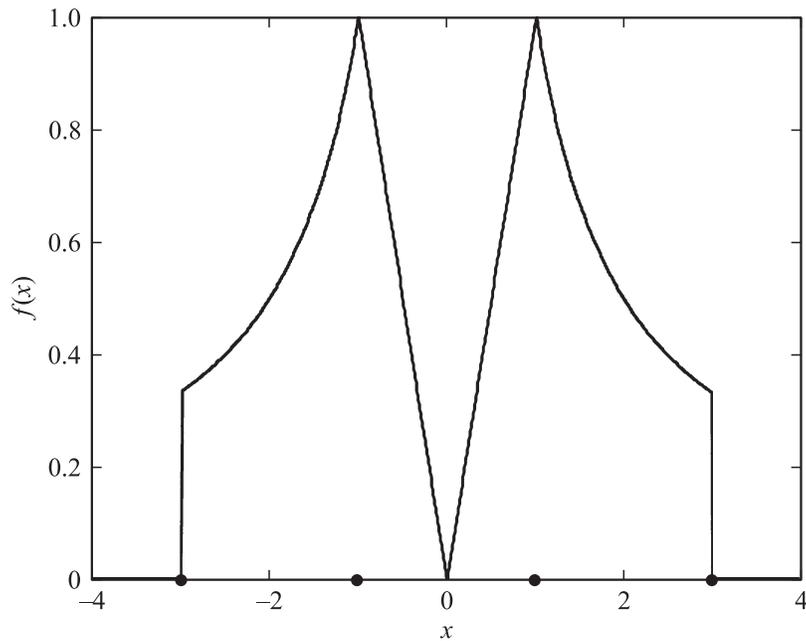
E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 16 июля 2010 г.

Адсорбция атомарного водорода на однослойном графене рассмотрена с использованием модельной плотности состояний (M-модель). Получено аналитическое выражение для плотности состояний адатома и его число заполнения  $n_a$ . Показано, что основной вклад  $n_i$  в полное число заполнения  $n_a$  вносит локальный уровень адатома, лежащий ниже границы сплошного спектра. Для случая  $n_i \gg (n_a - n_i)$  предложен вариант приближения поверхностной молекулы.

В последнее десятилетие интерес к исследованию взаимодействия атомов водорода с углеродными наноструктурами и, в частности к адсорбции, постоянно возрастал [1]. С появлением графена этот интерес заметно усилился [2], так как для однослойного графена любой взаимодействующий с ним атом является адсорбированным атомом. Судя по числу публикаций (см., например, последние работы [3–7] и ссылки, приведенные там), наибольший интерес вызывает адсорбция водорода. Интерес этот вызван двумя основными причинами: во-первых, при определенной концентрации адатомов водорода в системе происходит переход полуметалл–полупроводник (в спектре графена открывается щель); во-вторых, графен перспективен с точки зрения водородной энергетики как удобный объект для хранения водорода [3,6,7]. Как правило, все теоретические работы в этой области основаны на численных расчетах из первых принципов [4–9]. Здесь мы предлагаем модельный подход к проблеме.

Сравнение с результатами численных расчетов (см. обзор [3]) показывает, что локальную плотность состояний (ЛПС) графена (на один атом графена)  $\rho_g(\omega)$ , где  $\omega$  — энергетическая переменная, можно



**Рис. 1.** Зависимость локальной плотности состояний графена  $f = \rho_g/\rho_m$  от безразмерной энергии  $x = 2\omega/\Delta$ .

представить в виде

$$\rho_g(\omega) = \begin{cases} 0, & |\omega| > D/2; \\ \frac{\rho_m \Delta}{2|\omega|}, & \Delta/2 < |\omega| < D/2; \\ \frac{2\rho_m |\omega|}{\Delta}, & |\omega| < \Delta/2. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $D/2$  — ширина  $\pi$ - и  $\pi^*$ -зон проводимости графена, лежащих соответственно ниже и выше  $\omega = 0$ , где нулевая энергия совпадает с уровнем Ферми [3];  $\Delta$  — ширина области „псевдощели“. Введем безразмерную ЛПС  $f(x) = \rho_g(x)/\rho_m$ , где безразмерная энергия  $x = 2\omega/\Delta$ , и  $D/\Delta = 3$ . График приведенной ЛПС  $f(x)$  представлен на рис. 1. Такую модель ЛПС будем называть *M*-моделью. Отме-

тим, что в упорядоченной 2D-структуре в точках  $x = \pm 1$  ( $\omega = \pm \Delta/2$ ) имеет место расходимость, при которой функция  $\rho_g(\omega) \rightarrow \infty$ . Мы, однако, обрезали график  $\rho_g(\omega)$ , положив  $\rho_g(\pm \Delta/2) = \rho_m$ . Величину  $\rho_m = (4/\Delta)(1 + 2 \ln 3)^{-1}$  (в расчете на один атом) легко найти из условия нормировки. В рамках модели Андерсона (см., например, [8] и ссылки, приведенные там) можно показать, что без учета спина функция Грина  $G_a$  для адсорбированного на графене одиночного атома имеет вид

$$G_a^{-1} = \omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega), \quad (2)$$

где  $\varepsilon_a$  — положение центра квазиуровня адатома относительно уровня Ферми;  $\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_g(\omega)$  — полуширина квазиуровня адатома ( $V$  — матричный элемент взаимодействия адатом–графен); функция сдвига квазиуровня есть

$$\Lambda(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega'. \quad (3)$$

Отметим, что в соответствии с теорией функций Грина корни уравнения

$$\omega - \varepsilon_a - \Delta(\omega) = 0 \quad (4)$$

дают положение резонансных и локальных уровней адатома. ЛПС на адатоме  $\rho_a(\omega) = \Gamma/\pi[(\omega - \varepsilon_a - \Lambda)^2 + \Gamma^2]$  можно преобразовать к безразмерному виду

$$\bar{\rho}_a(x) = \rho_a \frac{\Delta}{2} = \frac{1}{\pi} \frac{\pi \gamma f(x)}{(x - \eta_a - \gamma \lambda(x))^2 + (\pi \gamma f(x))^2}, \quad (5)$$

где  $\gamma = 2\rho_m V^2/\Delta$ ,  $\eta_a = 2\varepsilon_a/\Delta$  и приведенная функция сдвига  $\lambda(x) = \Lambda(x)/\rho_m V^2 = x \ln |x^2/(1-x^2)| + x^{-1} \ln |(1-x^2)/(1-(x/d)^2)|$ .

При нулевой температуре число заполнения адатома  $n_a = \int_{-\infty}^0 \rho_a(\omega) d\omega$ . Удобно представить  $n_a$  в виде суммы зонного  $n_b$  и локального  $n_l$  вкладов, определяемых следующими выражениями [8]:

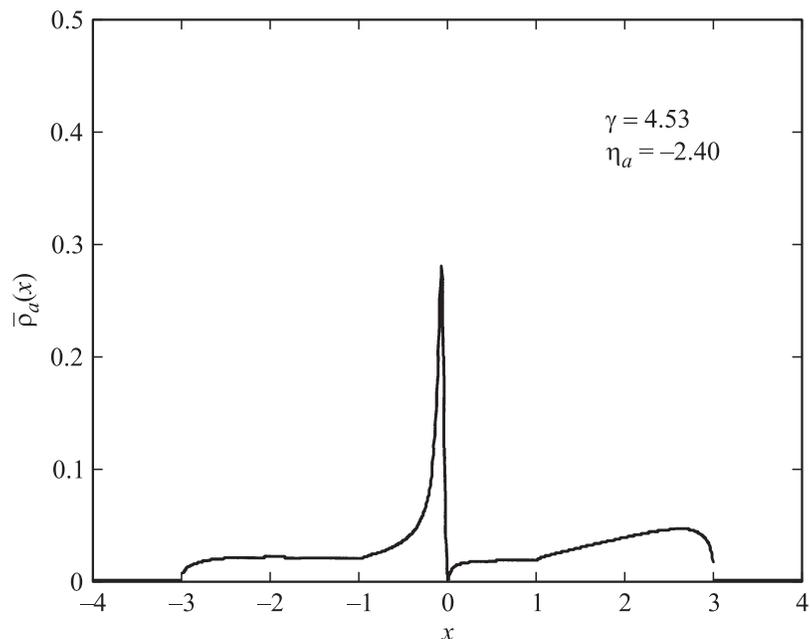
$$n_b = \int_{-d}^0 \bar{\rho}_a(x) dx, \quad n_l = \left| 1 - \gamma \frac{\partial \lambda(x)}{\partial x} \right|_{x_l}^{-1}, \quad (6)$$

где  $x_l < -3$ .

Перейдем к определению параметров задачи. Для нахождения параметра  $\Delta$  воспользуемся методом связывающих орбиталей Харрисона [9,10]. В соответствии с моделью ЛПС графена и нашими обозначениями (рис. 1) имеем  $\Delta/2 = t$ , где  $t$  — энергия (интеграл) перехода между ближайшими соседями (б.с.) в графене. Положим  $t$  равным взятому с обратным знаком матричному элементу энергии  $\pi$ -взаимодействия между б.с., т.е.  $t = -V_{pp\pi} = -\eta_{pp\pi}(\hbar^2/m_0d_g^2)$ , где  $\eta_{pp\pi} = -0.63$  [10],  $m_0$  — масса свободного электрона,  $d_g = 1.42 \text{ \AA}$  — расстояние между б.с. в графене [3]. Отсюда  $\Delta = 4.76 \text{ eV}$  ( $t = 2.38 \text{ eV}$ ). Энергию  $V$ , представляющую собой матричный элемент  $\sigma$ -взаимодействия  $s$ -орбитали адатома и  $p_z$ -орбитали графена, также определим по Харрисону, положив  $V = \eta_{sp\sigma}\hbar^2/(m_0d^2)$ , где  $\eta_{sp\sigma} = 1.42$  [10],  $d$  — длина адсорбционной связи. Как показано в работах по адсорбции водорода на графене (см., например, [3])  $d = 1.1 \text{ \AA}$ , причем адатом Н располагается непосредственно над атомом С. При этом, однако, атом С смещается вверх на  $0.4 \text{ \AA}$  [3]. Возникает, таким образом, локальная структура, напоминающая искаженный тетраэдр, что, в принципе, должно приводить к дегбридизации всех соседних связей и, следовательно, к соответствующему изменению ЛПС графена. Здесь мы будем игнорировать этот эффект. Тогда, в соответствии со схемой Харрисона [9], положим  $d = r_H + r_C$ , где  $r_H = 0.53 \text{ \AA}$  есть атомный радиус водорода,  $r_C = 0.77 \text{ \AA}$  — атомный радиус углерода, откуда  $d = 1.3 \text{ \AA}$ . Отсюда для параметра  $\gamma = 2\rho_m V^2/\Delta$  получаем  $\gamma = 4.53$ .

Остается оценить теперь только значение энергии  $\epsilon_a$ , определяющей „центра тяжести“ квазиуровня адатома. Невзаимодействующий с графеном уровень атома водорода  $\epsilon_a^0$  расположен ниже уровня вакуума на  $I = 13.60 \text{ eV}$ , где  $I$  — энергия ионизации. При приближении атома к графену уровень  $\epsilon_a^0$  испытывает кулоновский сдвиг вверх на величину  $\Delta_C = e^2/4d$  [11]. Так как работа выхода графена  $\phi_0 = 5.11 \text{ eV}$  [12], то  $\epsilon_a = \phi_0 - I + e^2/4d$ , откуда  $\epsilon_a = -5.72 \text{ eV}$  ( $\eta_a = -2.40$ ).

Приведенная ЛПС (5) в области сплошного спектра представлена на рис. 2. Имеется также локальный уровень  $x_l = -5.39$ , плотность состояний на котором  $\rho_l(x) = n_l\delta(x - x_l)$ . На рис. 3 для иллюстрации показано графическое решение уравнения  $x - \eta_a - \gamma\lambda(x) = 0$ , являющегося безразмерным вариантом уравнения (4). Из сравнения рис. 3 и 2 следует, что за наличие центрального пика отвечает корень  $x_0$ . Боковой максимум при  $x \sim 3$  соответствует местоположению пересечения прямой



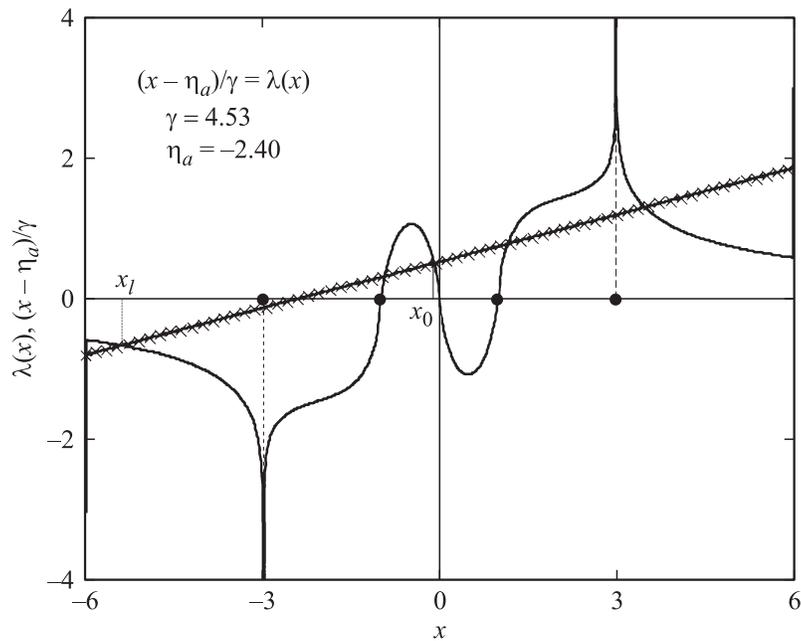
**Рис. 2.** Приведенная ЛПС на адатоме в области сплошного спектра.

линии  $(x - \eta_a)/\gamma$  с функцией  $\lambda(x)$  вблизи верхней границы сплошного спектра. Отметим, что плотность локального уровня  $\rho_l(x) = n_l \delta(x - x_l)$  на рис. 3 не изображена.

Расчет показывает, что  $n_b = 0.10$ ,  $n_l = 0.59$ , откуда  $n_a = 0.69$ . Заряд адатома водорода  $Z_a = 1 - n_a = 0.31$ .

Для проверки полученных результатов хорошо было бы иметь экспериментальные данные о зависимости работы выхода адсорбционной системы от поверхностной концентрации адатомов  $\Theta$ , позволяющей найти зависимость  $Z_a(\Theta)$ . Такое исследование необходимо еще и потому, что при адсорбции H на германии и кремнии наблюдаются интересные особенности (см. подробнее [13,14]).

Так как при адсорбции водорода на графене имеет место ситуация, когда с известным преувеличением можно считать, что  $n_l \gg n_b$ , можно использовать упрощенный подход к задаче в духе приближения сильной



**Рис. 3.** Графическое решение уравнения  $x - \eta_a - \gamma\lambda(x) = 0$  (безразмерный вариант уравнения (4)).

связи [15], или поверхностной молекулы. Будем искать решение уравнения (4) в области  $|\omega| \gg D/2$ . В этой области функция сдвига (3) может быть представлена в виде

$$\Lambda(\omega) \approx \frac{V^2}{\omega} \left( \int_{-D/2}^{D/2} \rho_g(\omega') d\omega' + \frac{1}{\omega} \int_{-D/2}^{D/2} \rho_g(\omega') \omega' d\omega' \right), \quad (7)$$

Учитывая, что первый интеграл в скобках равен 1 и вычисляя второй интеграл, получим уравнение (4) в виде

$$\omega - \varepsilon_a - \frac{V^2}{\omega} - \frac{2V^2\Delta}{3(1 + 2\ln 3)\omega^2} = 0. \quad (8)$$

Отбрасывая последний член в правой части уравнения (8), найдем в нулевом приближении

$$\omega_{a,b}^{(0)} \approx \frac{1}{2} \varepsilon_a \pm R, \quad R = \left( \frac{\varepsilon_a^2}{4} + V^2 \right)^{1/2}, \quad (9)$$

где индексы  $a$  и  $b$  обозначают антисвязывающее и связывающее состояния, которым в формуле (9) отвечают знаки  $+$  и  $-$  соответственно. Такое решение может реализоваться при условии, что  $|\varepsilon_a| \gg D/2$  и/или  $|V| \gg D/2$ . (Второе из этих неравенств как раз и отвечает случаю сильной связи, или поверхностной молекулы). Вводя линейную поправку на последний член в правой части (8), получим

$$\omega_{a,b} \approx \frac{1}{2} \varepsilon_a \pm R + \frac{4}{3(1 + 2 \ln 3)} \frac{V^2 \Delta}{\varepsilon_a^2 \pm 2\varepsilon_a R + 4R^2}. \quad (10)$$

Возникают, таким образом, два локальных уровня, расположенные выше и ниже полосы сплошного спектра. Заполненным из них, естественно, является только нижний уровень. Подставляя найденные выше параметры, получим  $\omega_b \approx -9.61 \text{ eV}$ , т.е.  $x_l = -4.04$ , что с учетом сделанных допущений неплохо коррелирует с „точным“ значением  $x_l = -5.39$ , найденным выше. Можно показать также, что при  $V \gg |\varepsilon_a|/2$  имеем  $\omega_{a,b} \propto \pm V$ . Если же  $V \ll |\varepsilon_a|/2$ , то требуемое решение  $\omega^* \propto \varepsilon_a$ . Это локальный уровень, лежащий при  $\varepsilon_a < 0$  ( $\varepsilon_a > 0$ ) вдали от нижней (верхней) границы зоны. При этом второй локальный уровень образуется вблизи верхней (нижней) границы зоны.

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“ и 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] Нечаев Ю.С. // УФН. 2006. Т. 176. В. 6. С. 581–610.
- [2] Castro Nero 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.

- [3] *McKay H., Wales D.J., Jenkins S.J., Verges J.A., de Andres P.L.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 075425.
- [4] *Soriano D., Munoz-Rojas F., Fernandez-Rossier J., Palacios J.J.* // arXiv: 1001.1263.
- [5] *Klintenberg M., Lebegue S., Katsnelson M.I., Eriksson O.* // arXiv: 1001.3829.
- [6] *Lee H., Ihm J., Cohen M.L., Louie S.G.* // Nano Letters. 2010. V. 10. N 3. P. 793–798.
- [7] *Ao Z.M., Peeters F.M.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 205406.
- [8] *Давыдов С.Ю., Трошин С.В.* // ФГТ. 2007. Т. 49. В. 8. С. 1508–1513.
- [9] *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983. Т. 1. 381 с.
- [10] *Harrison W.A.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 6. P. 3592–3604.
- [11] *Brako R., Newns D.M.* // Rep. Prog. Phys. 1989. V. 52. N 6. P. 655–698.
- [12] *Mattausch A., Pankratov O.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 076802.
- [13] *Давыдов С.Ю.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 1. С. 112–114.
- [14] *Давыдов С.Ю.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 1. С. 141–142.
- [15] *Newns D.M.* // Phys. Rev. 1969. V. 178. N 3. P. 1123–1135.