

01

Малые атомные кластеры на графене: модельный подход

© С.Ю. Давыдов

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

Поступило в Редакцию 2 апреля 2012 г.

С использованием M -модели для однослойного графена получены аналитические выражения для плотностей состояний димера и двух типов тримера (цепочка и треугольник). Показано, что все особенности в плотностях состояний адатомов, входящих в рассмотренные малые кластеры, определяются именно основными чертами плотности состояний графена-подложки.

Адсорбционные свойства графена [1–3] представляются весьма важными для изучения, так как в данном двумерном случае любой акт установления связи чужеродного атома с графеновым листом может расцениваться как адсорбция. Для теоретического описания адсорбции в [4,5] была предложена простая модель (M -модель) плотности состояний графена, на основе которой была описана адсорбция одиночных атомов щелочных металлов [4,6], водорода [4,7] и галогенов [7]. Сравнение результатов этих работ с данными других авторов показало полную адекватность M -модели для описания адсорбции. Отметим попутно, что подавляющее большинство теоретических работ по графену основано на использовании формализма функционала плотности и требует численных расчетов, тогда как модельный подход позволяет получить аналитические результаты.

Одной из интересных проблем в физике графена является задача об адсорбированных малых атомных кластерах (см., например, [8–11] и ссылки, приведенные там). Однако во всех этих работах в качестве адсорбата рассматривается только атомарный водород. Здесь мы рассмотрим эту проблему в в общем виде.

В рамках M -модели [4], плотность состояний графена ρ_g задается в виде: $\rho_g(\omega) = 2\rho_m|\omega|/\Delta$ для $|\omega| < \Delta/2$, $\rho_m\Delta/2|\omega|$ для $\Delta/2 < |\omega| < D/2$ и 0 для $|\omega| > D/2$. Здесь ω — энергетическая переменная; $D/2$ — ширины как валентной π , так и проводящей π^* зон, находящихся

соответственно ниже и выше точки Дирака $\omega_D = 0$; Δ — ширина „псевдощели“; $\rho_m = 4/[(1 + 2 \ln 3)\Delta]$, $D/\Delta = 3$. Функция Грина адатома есть

$$g_a = (\Omega_{a\sigma} - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega))^{-1}, \quad (1)$$

где $\Omega = \omega - \varepsilon_a$, ε_a — энергия квазиуровня адатома с полушириной $\Gamma(\omega)$, $\Lambda(\omega)$ — функция сдвига квазиуровня. Эти две последние функции в соответствии с [4,12] имеют вид

$$\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_g(\omega), \quad (2)$$

$$\Lambda(\omega) = 2\rho_m V^2 \lambda(x),$$

$$\lambda(x) = x \ln \left| \frac{x^2}{1-x^2} \right| + \frac{1}{x} \ln \left| \frac{1-x^2}{1-(x/3)^2} \right|, \quad (3)$$

где V — матричный элемент взаимодействия графен-адатом, $x = 2\omega/\Delta$ — приведенная энергия.

В работе [13] для нахождения функции Грина димера G_{ij} использовался искусственный метод [14], где в уравнении Дайсона в качестве затравочной (невозмущенной) бралась функция Грина одиночного адатома g_{ij} , а не свободного атома (индексы i и j обозначают номера адатомов). Тогда уравнение Дайсона приобретает вид

$$G_{ij} = g_{ij} + g_{ip} T_{pk} G_{kj}. \quad (4)$$

Здесь $g_{ij} = \delta_{ij} g_a$, T_{pk} — матричный элемент перехода электрона между адатомами j и j , равный t для ближайших соседей и 0 в остальных случаях, δ_{ij} — символ Кронекера. Тогда для димера получаем

$$G_{ii} = \frac{g_a}{1 - g_a^2 t^2}. \quad (5)$$

Можно показать, что в данном случае такой искусственный подход дает те же результаты, что и метод Александра–Андерсона [15].

Перейдем теперь к тримерам: 1) линейной или изломанной цепочке из трех адатомов, 2) равностороннему треугольнику, образованному тремя адатомами. При этом рассматриваются абсолютно эквивалентные адсорбционные позиции, причем все расстояния между ближайшими соседями (и соответствующие интегралы перехода) считаются равными. Вообще говоря, такая идеальная картина могла бы иметь место только на так называемой гладкой поверхности, под которой понимается ситу-

ация, при которой взаимодействие между адатомами намного больше, чем между атомами подложки.

Используя уравнение Дайсона, получим для тримера-цепочки следующие диагональные функции Грина:

$$G_{11,33} = \frac{g_a(1 - g_a^2 t^2)}{1 - 2g_a^2 t^2}, \quad G_{22} = \frac{g_a}{1 - 2g_a^2 t^2}, \quad (6)$$

где мы считаем адатомы 1 и 3 концевыми адатомами цепочки (между этими адатомами взаимодействие t отсутствует), а адатом 2 — центральным адатомом. Выражения (6) могут быть переписаны в виде

$$G_{11,33} = g_a(1 - g_a^2 t^2)\bar{G}(\sqrt{2}), \quad G_{22} = \bar{G}(\sqrt{2}), \quad (7)$$

где $\bar{G}(\sqrt{2}) = (g_+(\sqrt{2}) + g_-(\sqrt{2}))/2$, $g_{\pm}(\sqrt{2}) = (\tilde{\Omega} + i\Gamma \pm t\sqrt{2})^{-1}$, $\tilde{\Omega} = \Omega - \Lambda(\omega)$. Отметим, что функции Грина димера $G_{11} = G_{22} = \bar{G}(1)$. Плотности состояний, соответствующие функциям Грина (7), есть:

$$\rho_{11,13} = \left(1 - t^2 \frac{\tilde{\Omega} - \Gamma^2}{(\tilde{\Omega}^2 + \Gamma^2)^2}\right)\bar{\rho}(\sqrt{2}) - \frac{2t^2\tilde{\Omega}\Gamma}{(\tilde{\Omega}^2 + \Gamma^2)^2}A(\sqrt{2}),$$

$$\bar{\rho}(\sqrt{2}) = \frac{1}{2}(\bar{\rho}_+(\sqrt{2}) + \bar{\rho}_-(\sqrt{2})), \quad \bar{\rho}_{\pm}(\sqrt{2}) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\tilde{\Omega} \pm t\sqrt{2})^2 + \Gamma^2}, \quad (8)$$

$$A(\sqrt{2}) = \frac{1}{2\pi}(A_+(\sqrt{2}) + A_-(\sqrt{2})), \quad A_{\pm}(\sqrt{2}) = \frac{\tilde{\Omega} \pm t\sqrt{2}}{(\tilde{\Omega} \pm t\sqrt{2})^2 + \Gamma^2},$$

$$\rho_{22} = \bar{\rho}(\sqrt{2}). \quad (9)$$

Для тримера-треугольника находим

$$G_{11,22,23} = g_a \frac{1 - g_a^2 t^2}{1 - 3g_a^2 t^2 - 2g_a^3 t^3}. \quad (10)$$

Это выражение может быть трансформировано в

$$G_{ii} = \frac{g_a^{-1} - t}{(g_a^{-1} + t)(g_a^{-1} - 2t)}, \quad (11)$$

откуда

$$\rho_{ii} = \frac{\Gamma}{\pi} \frac{(\Omega - t)^2 + 2t^2 + \Gamma^2}{[(\Omega + t)(\Omega - 2t) - \Gamma^2]^2 + \Gamma^2(2\Omega - t)^2}. \quad (12)$$

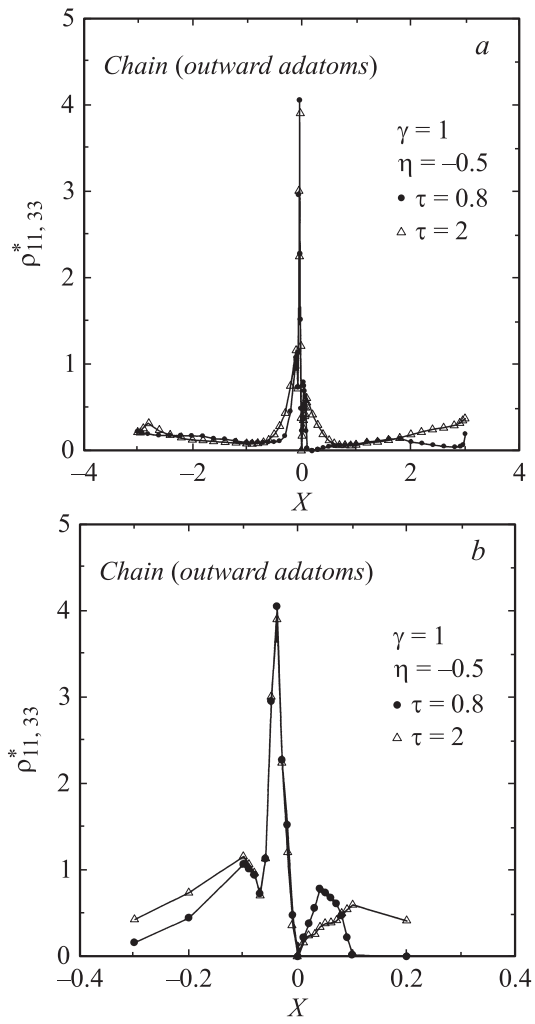


Рис. 1. Приведенная плотность состояний ρ^* на адатомах тримера-цепочки в зависимости от приведенной энергии x : a — концевые адатомы, b — то же, что на a , но в увеличенном масштабе, c — центральный адатом.

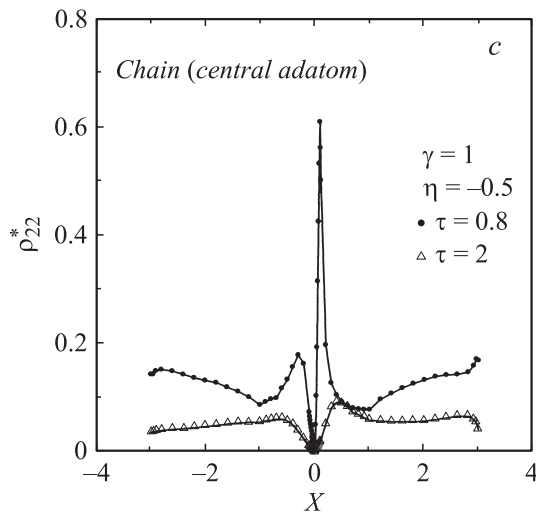


Рис. 1 (продолжение).

Перейдем к обсуждению полученных результатов. На рис. 1 изображены приведенные плотности состояний для тримера-цепочки. Прежде всего, отметим, что качественной разницы между плотностями состояний центрального и периферийных адатомов нет. Это обстоятельство легко объяснить, рассмотрев тот же кластер для свободных атомов, т.е. для случая $\Gamma(\omega) = 0$. Действительно, из полюсов функций Грина $G_{11,33}$ и G_{22} получим, что в такой системе реализуются уровни $\Omega_0 = 0$ и $\Omega^\mp = \mp\sqrt{2}t$, которым соответствуют нормированные на единицу плотности состояний

$$\rho_{11,33}(\Omega) = \frac{1}{2}\delta(\Omega) + \frac{1}{4} \left[\delta(\Omega - \sqrt{2}t) + \delta(\Omega + \sqrt{2}t) \right], \quad (13)$$

$$\rho_{22}(\Omega) = \frac{1}{2} \left[\delta(\Omega - \sqrt{2}t) + \delta(\Omega + \sqrt{2}t) \right], \quad (14)$$

где $\delta(\dots)$ — дельта-функция Дирака. Отметим, что в (14) состояние $\Omega_0 = 0$ входит с нулевым весом. Из сравнения рис. 1, *a* и *b* с рис. 1, *c* видно, что наличие подложки-графена сглаживает различие плотностей состояний для центрального и периферийных адатомов.

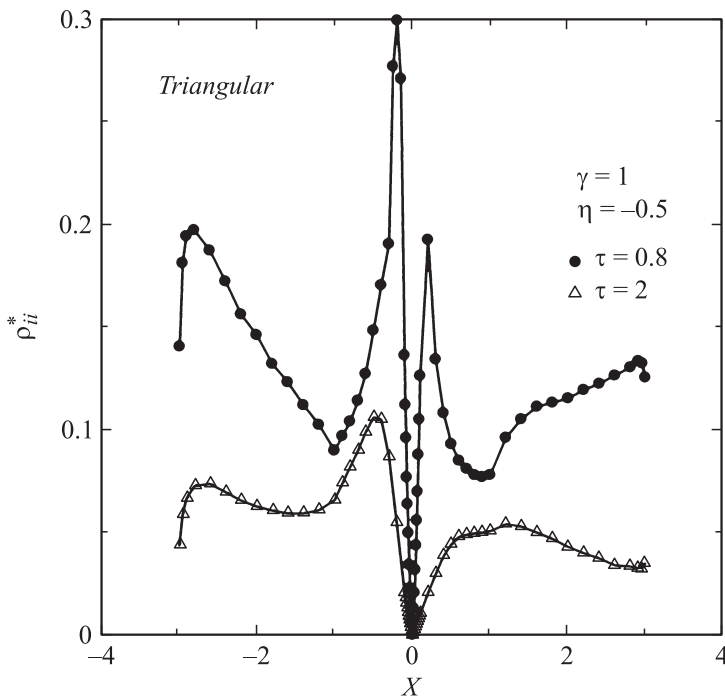


Рис. 2. Приведенная плотность состояний ρ^* на адатоме тримера-треугольника в зависимости от приведенной энергии x .

Воспользовавшись выражениями (8), легко показать, что при $|x| \ll 1$ и $\eta^2 \neq 2\tau^2$ безразмерные плотности состояний $\rho_{ii}^* \equiv \rho_{ii} (\Delta/2)$ принимают вид

$$\rho_{11,33}^* \approx 2\gamma|x| \frac{\eta^2}{(\eta^2 - 2\tau^2)^2}, \quad \rho_{22}^* \approx 2\gamma|x| \frac{\eta^2 + 2\tau^2}{(\eta^2 - 2\tau^2)^2}, \quad (15)$$

что объясняет линейную зависимость ρ_{ii}^* от $|x|$ в этой области. Обращает на себя внимание, однако, то обстоятельство, что главные узкие низкоэнергетические максимумы для центрального и периферийных атомов лежат по разные стороны от начала координат. Этот факт связан с тем обстоятельством, что прямой обмен t является

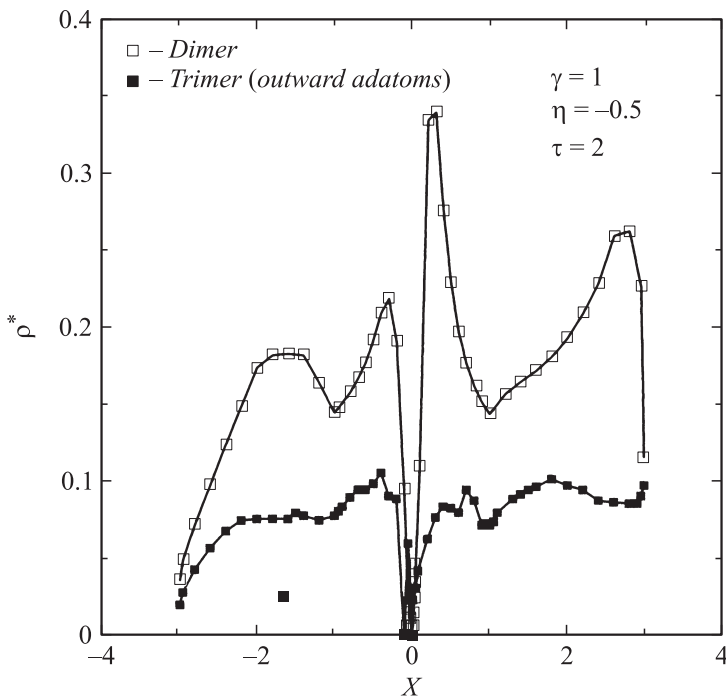


Рис. 3. Сопоставление приведенных плотностей состояний тримера (концевые адатомы) и димера.

недиагональным взаимодействием и не может сместить центр тяжести плотности состояний полной системы.

Перейдем теперь к случаю треугольного тримера. Сопоставление рис. 2 с рис. 1 показывает, что в последнем случае картина куда более симметрична относительно точки Дирака. Для объяснения этого вновь обратимся к случаю кластера свободных атомов, рассматривая функцию Грина (10) и пренебрегая для простоты слагаемым $g_0^3 t^3$ в ее знаменателе. Тогда легко показать, что в системе реализуются три условия $\Omega_0 \approx 0$ и $\Omega^\mp \approx \mp\sqrt{3}t$, которым соответствует нормированная на единицу плотность состояний

$$\rho_{ii}(\Omega) \approx \frac{1}{3}\delta(\Omega) + \frac{1}{3}[\delta(\Omega - \sqrt{3}t) + \delta(\Omega + \sqrt{3}t)], \quad (16)$$

что похоже на плотность состояний (13) с тем, однако, отличаем, что все состояния имеют равный вес.

Рис. 3 демонстрирует высокую степень подобия плотностей состояний димера и тримера (периферийные адатомы цепочки), хотя соответствующие функции Грина (5) и первая из (6) заметно отличаются. Отличаются и формулы плотности состояний: $\rho^* = \bar{\rho}(1)$ для димера и первое из выражений (8) для тримера. Не помогает в данном случае и обращение к кластерам свободных атомов, так как для димера соответствующая плотность состояний будет равна

$$\rho_{dim}(\Omega) = \frac{1}{2} [\delta(\Omega - t) + \delta(\Omega + t)]. \quad (17)$$

Объяснение такого сходства лежит в особенностях плотности состояний одиночного атома, адсорбированного на графене (в [4] приведены графики соответствующих плотностей состояний для многих случаев), причем главной особенностью является „псевдощель“, содержащая в центре точку Дирака. Именно эта особенность спектра однолистного графена приводит к появлению главного резкого низкоэнергетического максимума как для изолированного адатома, так и для малых кластеров. Вторая особенность плотности состояний графена — наличие максимумов на границах „псевдощели“ — приводит к дополнительным боковым максимумам также во всех рассмотренных случаях. Таким образом, именно электронная структура самого графена формирует все особенности плотности состояний адсорбированной системы.

Работа выполнена в рамках программ президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ и поддержана грантом РФФИ (проект № 12-02-00165 а).

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] *Wu Y.H., Yu T., Shen Z.X.* // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. P. 071301.
- [3] *Martinazzo R., Casolo S., Tandardini G.F.* // arXiv: 1104. 1302.
- [4] *Давыдов С.Ю., Сабирова Г.И.* // *ФТТ.* 2011. Т. 53. В. 3. С. 608–616.
- [5] *Давыдов С.Ю.* // *ФТТ.* 2011. Т. 53. В. 12. С. 2414–2423.
- [6] *Давыдов С.Ю., Сабирова Г.И.* // *Письма в ЖТФ.* 2010. Т. 36. В. 24. С. 77–80.

- [7] Давыдов С.Ю., Сабирова Г.И. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 11. С. 51–57.
- [8] Soriano D., Manoz-Rojas F., Fernandez-Rossier J., Palacios J.J. // arXiv: 1001.1263.
- [9] Ranjbar A., Bahramy M.S., Khazaei H., Mizuseki H., Kawazoe Y. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 165446.
- [10] Huang L.F., Ni M.Y., Li Y.G., Zhou W.H., Zheng X.H., Guo L.J., Zeng Z. // arXiv: 1011.3332.
- [11] Sljivancanin Z., Andersen M., Hornekaer L., Hammer B. // arXiv: 1102.4984.
- [12] Anderson P.W. // Phys. Rev. 1961. V. 124. N 1. P. 41–53.
- [13] Давыдов С.Ю. // ФТП. 2012. Т. 46. В. 3. С. 379–383.
- [14] Давыдов С.Ю. // ФТТ. 1978. Т. 20. В. 6. С. 1752–1757.
- [15] Alexander S., Anderson P.W. // Phys. Rev. 1964. V. 133. N 6A. P. A1594–A1603.