

01

Колебания атома, адсорбированного на однослойном графене: учет электрон-фононного взаимодействия

© С.Ю. Давыдов

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

Поступило в Редакцию 27 мая 2012 г.

С использованием простых моделей электрон-фононной связи адатом–подложка и плотности состояний графена (M-модель) проанализирована возможность сосуществования электронных состояний адатома, различающихся числами заполнения. Оценки показывают, что такая возможность наиболее вероятна для адсорбции щелочных металлов на графене.

Хорошо известно, что одной из наиболее популярных моделей адсорбции является модель Андерсона [1], первоначально предназначенная для описания магнитной примеси в металле. В работе [2] Халдейн обобщил модель Андерсона, учтя взаимодействие примесной орбитали с бозонным полем. Результаты работы [2] могут быть непосредственно отнесены к задаче о колебании одиночного адсорбированного атома на поверхности металла, при этом под бозонами следует понимать фононы. Более простой подход к проблеме колеблющегося адатома был предложен в работе [3] и обобщен в [4,5]. В работах [2–5] было показано, что при определенных условиях (см. ниже) электрон-фононное взаимодействие может „заготовить“ два устойчивых состояния адатома, каждому из которых соответствует свое значение числа заполнения и соответствующее положение равновесия (длина адсорбционной связи).

При этом под действием внешних полей или взаимодействия адатомов между такими двумя состояниями могут происходить электронные переходы, ведущие к перестройке адсорбированного слоя (в частности, к удвоению его постоянной решетки). В данной работе мы используем этот подход для описания колебаний атома, адсорбированного на однослойном графене. Отметим, что изучению электрон-фононного взаимодействия в однослойном графене посвящено довольно ограниченное число работ (см. [6–10] и ссылки, приведенные там). Более того, все эти работы посвящены собственно графену, а не примесному или адсорбированному атому.

Рассмотрим систему, состоящую из одиночного атома с уровнем энергии E и подложки, спектр электронных состояний которой есть ε_k . Взаимодействие между атомом и подложкой описывается матричным элементом V . Электронной подсистеме такой структуры можно сопоставить гамильтониан вида

$$H_{el} = \sum \varepsilon_k c_k^+ c_k + E a^+ a + V \sum_k (c_k^+ a + a^+ c_k), \quad (1)$$

где $c_k^+(c_k)$ — оператор рождения (уничтожения) электрона в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$, $a^+(a)$ — операторы рождения (уничтожения) электрона в состоянии $|a\rangle$ на уровне энергии E . Пусть теперь адатом, обладая массой M , колеблется с частотой ω_0 в направлении z , перпендикулярном поверхности подложки. При этом фононную подсистему можно описать классическим гамильтонианом

$$H_{ph} = \frac{1}{2} M \dot{z}^2 + \frac{1}{2} M (z - z_0)^2, \quad (2)$$

где z_0 — положение равновесия адатома с числом заполнения n_0 относительно поверхности подложки $z = 0$. Теперь учтем электрон-фононное взаимодействие:

$$H_{el-ph} = w (z - z_0) a^+ a, \quad (3)$$

где w — константа электрон-фононного взаимодействия [3]. Применяя к полному гамильтониану системы $H = H_{el} + H_{ph} + H_{el-ph}$ теорему $\partial \langle H \rangle / \partial z = \langle \partial H / \partial z \rangle$, получим

$$z - z_0 = -(w / M \omega_0^2) (n - n_0), \quad (4)$$

где $n = \langle a^+ a \rangle$ — число заполнения изолированного адатома, скобки означают усреднение по основному состоянию, z — положение равновесия адатома, отвечающее числу заполнения n [3]. Из (1) и (3)

следует, что энергия квазиуровня ε с учетом электрон-фононного взаимодействия есть

$$\varepsilon \equiv \varepsilon(n) = E - (w^2/M\omega_0^2)(n - n_0). \quad (5)$$

В работах [1–5] для металлической матрицы или подложки $\rho_{sub}(\omega)$ принималась равной константе. Тогда для определения числа заполнения адатома n имеем уравнение вида

$$\text{ctg}(\pi n) = (E^* - E_F^*) - \xi^* n, \quad (6)$$

где $E_F^* = E_F/\Gamma$, $E^* = E/\Gamma + \xi^* n_0$, $\xi^* = w^2/M\omega_0^2\Gamma$ [3]. Легко показать, что при $\xi^* < \pi$ имеется только одно решение уравнения, при $\xi^* > \pi$ таких решений три, однако только два из них (с максимальным и минимальным значениями n) отвечают устойчивым положениям равновесия адатома [3].

Перейдем теперь к ПС адатома, адсорбированного на графене, выражение для которой в рамках М-модели [11] с учетом (5) имеет вид

$$\rho_a(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{(\omega - \varepsilon - \Lambda(\omega))^2 + \Gamma(\omega)^2}. \quad (7)$$

Здесь сдвиг квазиуровня адатома $\Lambda(\omega)$ дается выражением

$$\Lambda(\omega)/\rho_m V^2 = \frac{\omega}{t} x \ln \left| \frac{\omega^2}{t^2 - \omega^2} \right| + \frac{t}{\omega} \ln \left| \frac{t^2 - \omega^2}{t^2 - (\omega/3)^2} \right|, \quad (8)$$

где t — интеграл перехода между ближайшими соседями в графене, $\rho_m = 2/(1 + \ln 3)t$. Полуширина квазиуровня $\Gamma(\omega)$ есть

$$\Gamma(\omega) = \begin{cases} 0, & |\omega| > 3t, \\ \frac{\rho_m t}{|\omega|}, & t < |\omega| < 3t, \\ \frac{\rho_m |\omega|}{t}, & |\omega| < t. \end{cases} \quad (9)$$

Здесь учтено, что $\Delta = 2t$ (см. работу [11]) и нулевая энергия совпадает с точкой Дирака.

Число заполнения адатома n складывается из локального n_l и зонного n_b вкладов. В работе [11] для числа заполнения адатома n_b приведена аналитическая аппроксимация. Здесь это особенно удобно, так как сводит процесс самосогласования к решению трансцендентного уравнения. Полученные в [11] выражения, однако, достаточно громоздки, а нас здесь интересует, главным образом, качественная сторона явления, поэтому прибегнем к дальнейшим упрощениям.

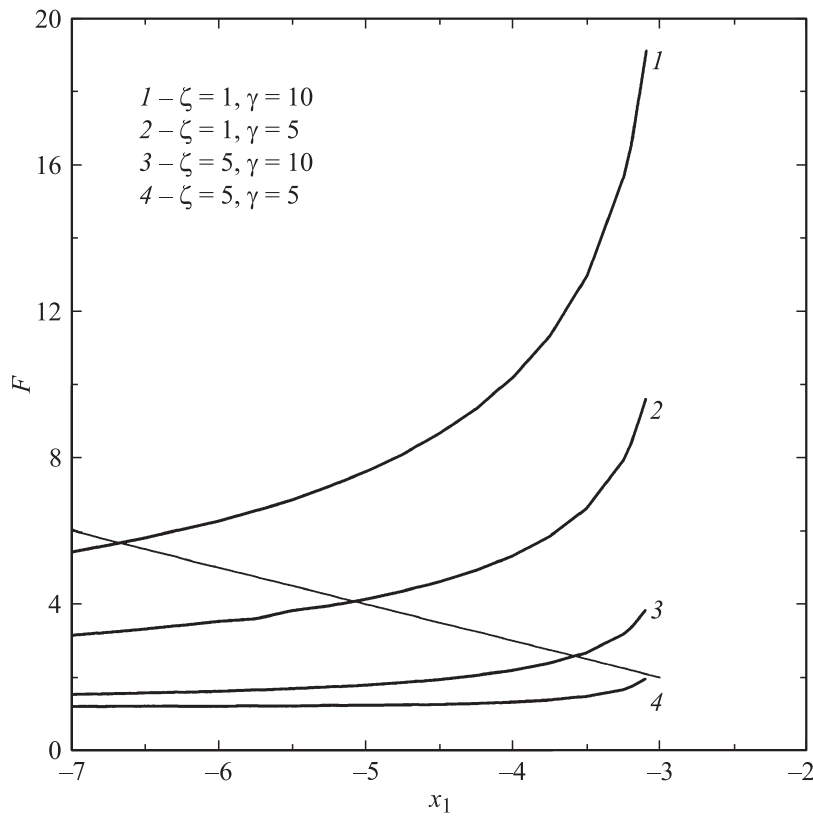
Так как $\Delta = 2t$ [11], где энергия (интеграл) перехода между ближайшими соседями в графене $t \approx 2.5 - 3$ eV [11,12], то $\gamma = \rho_m V^2 / t \gamma \propto (V/t_g)^2$. Тогда неравенство $\gamma \gg 1$ отвечает сильной связи адатома с графеном (по сравнению с взаимодействием атомов графена между собой); неравенство $\gamma \ll 1$ означает соответственно слабую связь. Как показывают оценки [13,14], для адсорбции атомов водорода $\gamma \gg 1$ и $n_b \ll n_l \sim 0.5-0.7$; для щелочных металлов $\gamma < 1$ (для Rb и Cs имеем $\gamma \ll 1$), $n_l \approx 0$, $n_b \ll 1$; для галогенов $\gamma > 1$ (для F имеем $\gamma \gg 1$), $n_b \sim n_l$. Таким образом, в эксперименте реализуются оба предельных случая связи адатом–подложка.

Рассмотрим для начала случай сильной связи $\gamma \gg 1$ и будем считать, что основной вклад в число заполнения дает локальное состояние $x_l < -3$, лежащих ниже π -зоны графена. Тогда, с одной стороны, должно выполняться уравнение $x_l - \eta(n_l) - \gamma \lambda(x_l) = 0$, откуда находим $n_l = (\eta^* - x_l + \gamma \lambda(x_l)) / \xi$. С другой стороны, $n_l = |1 - \gamma (d\lambda/dx)|_{x_l}^{-1}$, где $d\lambda(x)/dx = \ln |x^2/(x^2-1)| - x^2 \ln |(x^2-1)/((x/3)^2-1)| - 2/(x^2-9)$ [11]. Приравняв эти два выражения для n_l , получим уравнение для нахождения корней x_l

$$(\eta^* - x_l) / \xi = F(x_l), \quad (10)$$

где $F(x_l) = -(\gamma/\xi)\lambda(x_l) + |1 - \gamma (d\lambda/dx)|_{x_l}^{-1}$, откуда нетрудно найти n_l . Графическое решение уравнения (10) представлено на рисунке. Из рисунка следует, что имеется лишь одно решение \bar{x}_l , отвечающее пересечению прямой линии (левая часть уравнения (10)) с функцией $F(x_l)$, и, следовательно, лишь одно значение n_l . Таким образом, в режиме сильной связи $\gamma \gg 1$ и при условии $n_l \gg n_b$ ожидать каких-либо электронных переходов, стимулированных электрон-фононным взаимодействием, не приходится. Как уже отмечалось, этот случай моделирует адсорбцию атома водорода [11].

Перейдем теперь к случаю слабой связи $\gamma \ll 1$, полагая, что $n_l \ll n_b \ll 1$, отвечающему адсорбции атомов щелочных металлов



Зависимость функции F от приведенной энергии локального уровня x_l для различных значений параметров задачи. Прямой линии отвечает зависимость $(\eta^* - x_l)/\xi$ при $\eta^* = -1$ и $\xi = 1$.

[11,14]. Тогда, используя формулы (24)–(26) работы [11], в линейном по γ приближении для $\eta \gg 1$ получим $n_b \approx \gamma a / \eta^2$, где $a = (2 \ln 3 - 1)/2 \approx 0.6$. Отбрасывая члены $\sim n_b^3$, найдем

$$n_{b1,2} \approx (\eta^*/4\xi)(1 \pm R), \quad (11)$$

где $R = \sqrt{1 - (8a\xi/(\eta^*)^3)}$. При этом должны выполняться условия $\eta^*/4\xi \ll 1$ и $8a\xi/(\eta^*)^3 < 1$, первое из которых указывает, что безраз-

мерная константа электрон-фононного взаимодействия ξ должна быть достаточно велика — результат, совпадающий с выводами работа [2–5] по адсорбции на металле. Следовательно, в данном случае электрон-фононное взаимодействие может „заготовить“ два электронных состояния адатома, отвечающих двум разным длинам адсорбционной связи, что при соответствующих внешних воздействиях делает возможным структурные перестройки в адсорбированном слое.

Таким образом, если достаточно сильное электрон-фононное взаимодействие может создать ситуацию, при которой возможны два электронных состояния, то это наиболее вероятно для адатомов, аналогичных щелочным металлам.

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] *Anderson P.W.* // Phys. Rev. 1961. V. 124. N 1. P. 41–53.
- [2] *Haldane F.D.M.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. N 1. P. 281–289.
- [3] *Кравцов В.Е., Мальшиков А.Г.* // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. В. 2(8). С. 691–704.
- [4] *Давыдов С.Ю.* // ФТТ. Т. 22. В. 11. С. 3358–3360.
- [5] *Давыдов С.Ю., Чесноков А.Д.* // ФТТ. 1982. Т. 24. В. 1. С. 305–307.
- [6] *Manes J.L.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 045 430.
- [7] *Bianchi M., Rienks E.D.L., Balog R., Hornekær L., Hofmann Ph., Lizit S., Baraldi A.* // arXiv: 0910.4126.
- [8] *Borysenko K.M., Mullen J.T., Barry E.A., Paul S., Semenov Y.G., Zavada J.M., Nardelli M.B., Kim K.W.* // arXiv: 0912.0562.
- [9] *Рейх К.В., Эйдельман Е.Д.* // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 8. С. 1618–1620.
- [10] *Badalyan S.M., Peters F.M.* // arXiv: 1201.2723.
- [11] *Давыдов С.Ю., Сабирова Г.И.* // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 3. С. 608–616.
- [12] *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.
- [13] *Давыдов С.Ю., Сабирова Г.И.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 24. С. 77–84.
- [14] *Давыдов С.Ю., Сабирова Г.И.* // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 11. С. 51–57.