

Энергия связи адсорбированного атома с однослойным графеном

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 мая 2011 г.)

В рамках предложенной ранее M -модели вычислено изменение локальной плотности состояний $\delta\rho_g$ однолистного графена, вызванное адсорбцией одиночного атома. Проанализирована зависимость $\delta\rho_g$ от положения уровня адатома ε_a относительно точки Дирака и других параметров задачи. Показано, что наибольшие изменения $\delta\rho_g$ вызывают адатомы с уровнями ε_a , лежащими вблизи точки Дирака, при этом минимальная плотность состояний графена остается равной нулю. Получено аналитическое выражение для энергии связи W_{ads} адатома с графеном. Приведены оценки W_{ads} в режимах слабой и сильной связи адатом–подложка. В качестве конкретных адсорбатов рассмотрены атомы щелочных металлов и галогенов.

Работа выполнена в рамках программ президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и ФАНИ (контракт № 02.740.11.0108 от 15.06.2009), ОФН РАН „Новые материалы“, программы президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“, Целевые программы „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011 гг.)“ Минобрнауки РФ № 2.1.1/10269 и поддержана грантом РФФИ (проект № 11-02-0662-а).

1. Введение

Повышенный интерес к адсорбционным свойствам углеродных наноструктур [1–4] неувидителен, так как механизмы взаимодействия чужеродного атома с углеродной структурой представляют интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Для наноструктур изучение адсорбции особенно важно, поскольку роль поверхности по отношению к объему в таких структурах тем выше, чем меньше их характерный линейный размер.

С появлением графена [5,6], представляющего собой монослой графита, адсорбционные исследования распространились и на эту новую структуру. Поскольку геометрия графена чрезвычайно проста, неувидительно, что число теоретических работ по адсорбции на графене постоянно растет (см., например, [6–15] и ссылки, приведенные там) и заметно превышает число экспериментальных исследований [16–20] (см. также ссылки на более ранние работы, приведенные в этих публикациях). Отметим, что в большинстве случаев для расчетов используется формализм функционала плотности (см. [6,9,10,14,15]).

Для описания адсорбции в работе [21] была предложена простая модель энергетической плотности состояний ρ_g однослойного графена (M -модель). В этой модели зависимость плотности состояний ρ_g (в расчете на один атом) от энергии ω имеет вид

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

Здесь $D/2$ — ширина π - и π^* -зон графена, лежащих соответственно ниже и выше $\omega = 0$, где нулевая энергия

отвечает дираковской точке; Δ — ширина области „псевдощели“; $D/\Delta = 3$ [21]. Необходимо отметить, что в бездефектном графене плотность состояний $\rho_g(\omega)$ имеет расходимости в точках $\omega = \pm\Delta/2$ (особенности Ван Хо-ва). В M -модели, однако, мы полагаем $\rho_g(\pm\Delta/2) = \rho_m$, где значение $\rho_m = 4/\Delta(1 + 2\ln 3)$ получено из условия нормировки [21].

В дальнейшем нам понадобится функция сдвига уровня адатома $\Lambda(\omega)$, которую можно найти с помощью соотношения

$$\Lambda(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega', \quad (2)$$

где функция полуширины уровня адатома $\Gamma(\omega)$ есть

$$\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_g(\omega), \quad \rho_g(\omega) = N^{-1} \sum_{ki} \delta(\omega - \varepsilon_{ki}). \quad (3)$$

Здесь $\delta(\omega)$ — дельта-функция Дирака, N — число атомов графена. Вид безразмерной функции сдвига уровня адатома $\lambda(x)$ приведен в Приложении.

Легко показать, что адсорбция одиночного атома с одним электроном описывается функцией Грина G_a вида

$$G_a^{-1}(\omega) = \omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega), \quad (4)$$

где ε_a — энергия уровня адатома (здесь и далее спиновые индексы у G_a и ε_a опущены) [21]. Функция Грина G_a позволяет найти резонансные и локальные уровни, возникающие в адсорбционной системе, из решения уравнения $\omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega) = 0$, а также плотность состояний на адатоме $\rho_a(\omega) = -\pi^{-1} \text{Im} G_a(\omega)$. Именно это и было сделано в работе [21]. Здесь мы выясним, как адсорбированный атом влияет на плотность состояний графена.

2. Изменение плотности состояний графена, вызванное адсорбцией

Будем, как и в работе [21], рассматривать адсорбцию одноэлектронного атома, характеризуемого состоянием с энергией ε_a . Введем затравочные функции Грина атома g_{aa} и графена $g_{ii'}$

$$g_a(\omega) = (\omega - \varepsilon_a)^{-1}, \quad (5)$$

$$g_{ii'}(\omega, k) = (\omega - \varepsilon_{ki})^{-1} \delta_{ii'}, \quad (6)$$

где индекс $i = 1, 2$ нумерует зоны π и π^* графена, характеризуемые дисперсией ε_{ki} , $\delta_{ii'}$ — символ Кронекера. Считаем, что имеются матричные элементы V_{kia} , спаривающие атомные состояния $|a\rangle$ и состояния графена $|ki\rangle$ (спиновой индекс опускаем). Будем исходить из уравнения Дайсона вида

$$G = g + gVG \quad (7)$$

и найдем сначала функцию Грина адатома G_a . Можно записать

$$G_a = g_a + g_a \sum_k (V_{ak1} G_{k1a} + V_{ak2} G_{k2a}),$$

$$G_{kia} = g_{ii} V_{kia} G_a,$$

откуда получаем

$$G_a = \frac{g_a}{1 - g_a V^2 \sum_k (g_{11}(k) + g_{22}(k))}, \quad (8)$$

где $V^2 = \langle |V_{kia}|^2 \rangle_k$, т.е. мы пренебрегаем явной зависимостью взаимодействия от волнового вектора k и зонного индекса i [22–24]. Выражение (8) можно переписать в виде

$$G_a = \frac{1}{\omega - \varepsilon_a - V^2 N^{-1} \sum_k [(\omega - \varepsilon_{k1})^{-1} + (\omega - \varepsilon_{k2})^{-1}]}, \quad (9)$$

и представить функцию Грина адатома G_a в виде (4), считая все матричные элементы равными друг другу и не зависящими от волнового вектора и положив

$$\Lambda(\omega) = PV^2 N^{-1} \sum_k [(\omega - \varepsilon_{k1})^{-1} + (\omega - \varepsilon_{k2})^{-1}], \quad (10)$$

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

$$\rho_g(\omega) = N^{-1} \sum_k [\delta(\omega - \varepsilon_{k1}) + \delta(\omega - \varepsilon_{k2})], \quad (11)$$

где $\rho_g(\omega)$ — плотность состояний невозмущенного графена (в расчете на один атом). Отметим, что в работе [21] мы формально включали зонный индекс i в k .

Перейдем теперь к нахождению функции Грина $G_{ii}(k, k)$ однослойного графена, взаимодействующего с

адатомом. Повторяя процедуру, использованную для нахождения функции Грина адатома G_a , можно показать, что

$$G_{ii'}(k, k') = \frac{\delta_{kk'} \delta_{ii'}}{\omega - \varepsilon_{ki}} + \frac{V^2}{(\omega - \varepsilon_{ki})(\omega - \varepsilon_{k'i'})} \frac{1}{\omega - \varepsilon_a - \Lambda + i\Gamma}. \quad (12)$$

Отметим, что полученное нами выражение (12) совпадает с аналогичными результатами моделей Андерсона [22,23] и Халдейна–Андерсона [25]. Учитывая соотношения (10), (11), а также то обстоятельство, что $\tilde{\rho}_g(\omega) = -\pi^{-1} \text{Im} \sum_i G_{ii}(\omega)$, где $G_{ii}(\omega) = N^{-1} \sum_k G_{ii}(k, k)$, найдем локальную плотность состояний графена (в расчете на один атом), взаимодействующего с адатомом. Получим

$$\tilde{\rho}_g(\omega) = \rho_g(\omega) + \frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\frac{d}{d\omega} (\Lambda - i\Gamma) \right) \frac{1}{\omega - \varepsilon_a - \Lambda + i\Gamma}, \quad (13)$$

откуда находим

$$\tilde{\rho}_g(\omega) = \rho_g(\omega) - \rho_a(\omega) A(\omega),$$

$$A(\omega) = \left(\frac{d\Lambda}{d\omega} + \frac{\omega - \varepsilon_a - \Lambda}{\Gamma} \frac{d\Gamma}{d\omega} \right), \quad (14)$$

где

$$\rho_a(\omega) = \pi^{-1} \Gamma / [(\omega - \varepsilon_a - \Lambda)^2 + \Gamma^2] \quad (15)$$

есть плотность состояний на адатоме [21].

Введем, как и в [21], безразмерные величины, принимая за единицу измерения энергии полуширину „псевдощели“ $\Delta/2$, так что приведенная энергия приобретает вид $x = 2\omega/\Delta$. Положим $\tilde{f}(x) = \tilde{\rho}_g/\rho_m$, $f(x) = \rho_g(x)/\rho_m$, $\tilde{\rho}_a = \rho_a(\Delta/2)$, $\lambda(x) = \Lambda(x)/\rho_m V^2$, $\gamma = 2\rho_m V^2/\Delta$, $\Gamma = \pi\gamma f(x)(\Delta/2)$, $\eta_a = 2\varepsilon_a/\Delta$. Графики функций $f(x)$ и $\lambda(x)$ приведены в работе [21], аналитический вид этих функций и их производных представлен в Приложении. Теперь выражения (14) могут быть переписаны в виде

$$\delta f(x) \equiv \tilde{f}(x) - f(x) = -\frac{1 + 2 \ln 3}{2} \tilde{\rho}_a(x) A(x),$$

$$A(x) = \left(\gamma \frac{d\lambda(x)}{dx} + \frac{x - \eta_a - \gamma\lambda(x)}{f(x)} \frac{df(x)}{dx} \right), \quad (16)$$

$$\tilde{\rho}_a(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\pi\gamma f(x)}{(x - \eta_a - \gamma\lambda(x))^2 + (\pi\gamma f(x))^2}, \quad (17)$$

где $-3 < x < 3$. Зависимость $\delta f(x)$ от параметров задачи представлена на рис. 1, *a*. В точках $x = \pm 1$ производная $d\lambda/dx \rightarrow \infty$, откуда получаем $\delta f(x) \rightarrow -\infty$. На рис. 1, *a*, однако, в этих точках мы изобразили конечные резкие минимумы. Мы также исключили окрестности границ полосы непрерывного спектра (точки $x = \pm 3$), где вновь $d\lambda/dx \rightarrow \infty$ и $\delta f(x) \rightarrow \infty$. Отметим,

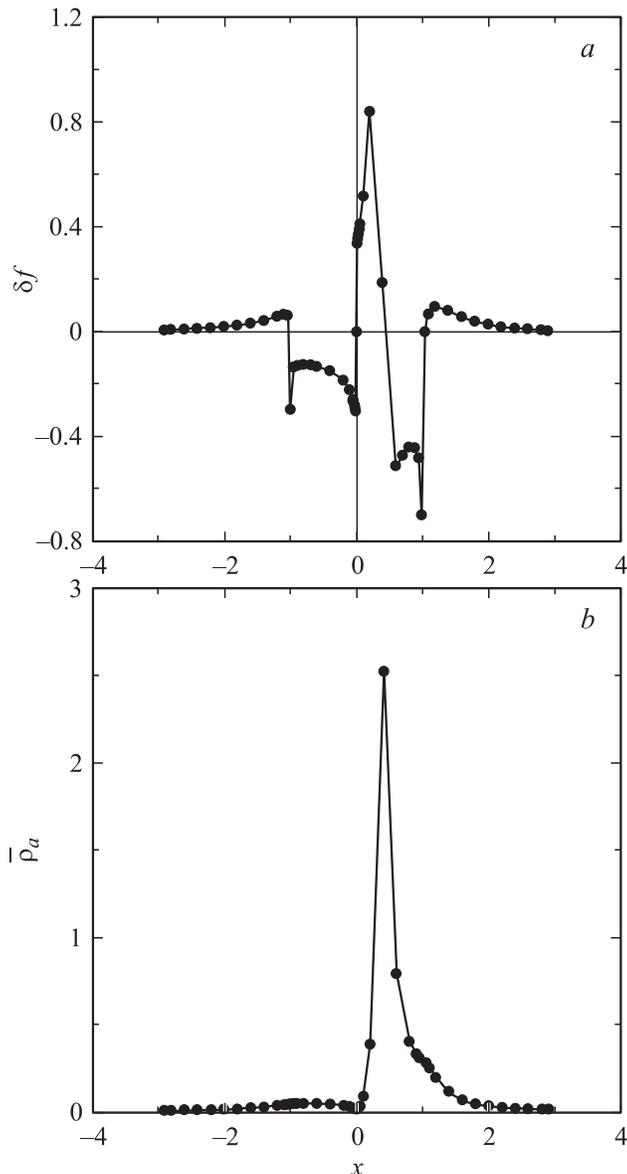


Рис. 1. Функции $\delta f(x)$ (a), и $\bar{\rho}_a(x)$ (b) для $\eta_a = 0.5$ и $\gamma = 0.1$.

что все эти нефизические особенности связаны исключительно с принятой нами аппроксимацией плотности состояний графена $\rho_g(\omega)$. Необходимо сделать еще одно замечание.

Из рис. 1, b следует, что возмущение, связанное с адсорбцией, вызывает перераспределение плотности невозмущенных состояний, ведущее к асимметрии плотности состояний $\bar{\rho}_g(\omega)$ возмущенного графена. При этом максимум плотности состояний возмущенного графена лежит в области положительных энергий, т.е. там же, где и максимум плотности состояний адатома (рис. 1, b), так как $\eta_a > 0$ (см. подробнее в [21]).

Отметим некоторые особенности. Во-первых, асимметрия плотности состояний $\bar{\rho}_g(\omega)$ тем выше, чем ближе уровень η_a к $\omega = 0$. Во-вторых, с ростом константы связи адатом–подложка, т.е. с увеличением парамет-

ра γ , максимум плотности состояний адатома уменьшается (см. подробнее [21]), тогда как максимум функции $\delta f(x)$ растет по модулю. Последнее обстоятельство связано с множителем $A(x) \propto \gamma(d\lambda/dx)$, причем $(d\lambda/dx)_{x \rightarrow 0} \rightarrow -\infty$. И наконец, отметим, что равенство $\rho_g(0) = 0$, справедливое для невозмущенного графена, остается в силе даже при адсорбции адатома с $\varepsilon_a = 0$,¹ т.е. всегда имеем $\bar{\rho}_g(0) = \rho_g(0) = 0$.

3. Энергия связи адсорбированного атома: общие соотношения

Как известно, энергии связи адатома с подложкой $W_b(> 0)$, или энергии адсорбции $W_{\text{ads}} = -W_b(< 0)$, может быть представлена в виде суммы двух слагаемых: металлической W_m и иной W_i составляющих [26]. Первая из них связана с перераспределением электронной плотности при адсорбции, вторая — с появлением сил изображения, если адатом в процессе адсорбции приобретает заряд. В работе [27] было показано, что металлическая составляющая энергии адсорбции может быть рассчитана по формуле

$$W_m = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} (\omega - \varepsilon_F) \delta\rho_{\text{sys}}(\omega) d\omega, \quad (18)$$

где $\delta\rho_{\text{sys}} = (\rho_{\text{sys}} - \rho_{\text{sys}}^0)$ — изменение плотности состояний всей системы (атом + подложка), вызванное адсорбцией, $\rho_{\text{sys}}(\rho_{\text{sys}}^0)$ — плотность состояний адсорбционной системы в конечном (начальном) состоянии. Как и ранее, формула (18) написана с учетом лишь одного спинового состояния, иначе необходимо было бы удвоить значение W_{ads} .² Согласно определению адсорбционной системы,

$$\rho_{\text{sys}}(\omega) = \rho_a(\omega) + \bar{\rho}_g(\omega), \quad (19)$$

где ρ_a и $\bar{\rho}_g$ даются формулами (15) и (14). В исходном состоянии (до акта адсорбции) имеем

$$\rho_{\text{sys}}^0(\omega) = \hat{n}\delta(\omega - \varepsilon_a) + \rho_g(\omega), \quad (20)$$

где множитель $\hat{n} = 1(0)$ для изначально заполненного (пустого) уровня атома. Тогда с учетом (14) имеем

$$\delta\rho_{\text{sys}} = \rho_a(\omega)B(\omega) - \hat{n}\delta(\omega - \varepsilon_a), \quad (21)$$

¹ В этом состоит отличие результатов нашей модели, основанной на гамильтониане Андерсона [22], от полученных в работе [24], где в качестве возмущения графена выступает локализованный на узле потенциал (задача Костера–Слэтера). При таком описании в точке минимума плотности состояний графена может возникнуть острый резонансный пик, но только при нефизическом условии бесконечно большого возмущения.

² В рамках расширенного приближения Хартри–Фока для внутри-атомного кулоновского отталкивания электронов U [22], находящихся на адатоме, можно рассматривать два предельных случая: $U \rightarrow \infty$ и $U \rightarrow 0$. В первом случае на уровне адатома может находиться не более одного электрона, во втором два электрона с одинаковой энергией. Мы здесь рассматриваем только одноэлектронные адатомы-доноры, т.е. полагаем, что $U \rightarrow \infty$.

где

$$B(\omega) = 1 - A(\omega) \quad (22)$$

и $A(\omega)$ дается выражением (14). С учетом (19) и (20) получим

$$W_m = \sum_i \omega_{li} n_{li} - \hat{n} \varepsilon_a + \int_{-D/2}^0 \rho_a(\omega) B(\omega) \omega d\omega. \quad (23)$$

Здесь энергия уровня адатома ε_a теперь уже отсчитывается от уровня Ферми $\varepsilon_F = 0$, так как далее будем рассматривать адсорбцию на собственном (недопированном) графене; ω_{li} и n_{li} — положение локальных уровней и числа их заполнения. Отметим, что в сумму по локальным состояниям входят только те из них, энергии которых лежат ниже уровня Ферми, так что в

нашей модели сумма сводится к одному слагаемому $\omega_l n_l$. В приведенном виде получим

$$w_m = x_l n_l - \hat{n} \eta_a + \frac{1 + 2 \ln 3}{2} J, \quad J = \int_{-3}^0 \bar{\rho}_a(x) B(x) x dx. \quad (24)$$

Здесь $w_m = 2W_m/\Delta$, $x_l = 2\omega_l/\Delta$, $\eta_a = 2\varepsilon_a/\Delta$ и $B(x) = 1 - A(x)$, где $A(x)$ дается выражением (16). График функции $x B(x)$, которая понадобится нам далее, приведен на рис. 2. При $x = -1$ функции $x B(x) \rightarrow \infty$, на рис. 2 изображена конечная величина функции $x B(x)$. Поскольку в приведенных на рис. 2, а случаях $\gamma \ll 1$, максимум функции $x B(x)$ чрезвычайно узок (см. далее). Отметим также, что при $\gamma \ll 1$ непосредственная величина константы взаимодействия γ слабо влияет на величину $x B(x)$. На рис. 2, б представлен график функции $x B(x)/\gamma$ в пределе $x \rightarrow \infty$. Обращает на себя внимание, что основные характерные черты функций при переходе от предела $x \rightarrow 0$ к пределу $x \rightarrow \infty$ сохраняются.

4. Режим слабой связи адатом–подложка

Рассмотрим для иллюстрации предел $\gamma \rightarrow 0$, что отвечает слабой связи адатома с подложкой ($\gamma \propto V/\Delta$). Тогда

$$x B(x) \rightarrow x - (x - \eta_a) \left(\frac{x}{f(x)} \frac{df(x)}{dx} \right), \quad (25)$$

за исключением узких областей в окрестностях точек $x = -1$ и -3 , где производная $(d\lambda/dx) \rightarrow -\infty$. Определим, при каких условиях можно считать, что в окрестностях точек $x = -1$ и -3 значение произведения $\gamma |d\lambda/dx| \ll 1$, и тем самым пренебречь вкладом этого члена в выражение для $A(x)$ (см. (16)). В окрестности точки $x = -1$, т.е. в интервале $(-1 - \beta, -1 + \beta)$, ширина области есть $2\beta \ll \exp(-1/\gamma)$. Для интервала $(-3, -3 + \alpha)$ то же условие $\gamma |d\lambda/dx| \ll 1$ выполняется при $(\gamma/\alpha) \ll 1$.

Воспользовавшись данными Приложения, легко показать, что величина, стоящая в формуле (25) во вторых скобках справа, равна -1 при $-3 < x < -1$ и $+1$ при $-1 < x < 0$. Тогда $x B(x) \rightarrow 2x - \eta_a$ при $-3 < x < -1$ и $x B(x) \rightarrow \eta_a$ при $-1 < x < 0$ (рис. 2). Положим

$$J = J_1 + J_2, \quad (26)$$

где

$$J_1 = \int_{-3}^{-1} \bar{\rho}_a(x) B(x) x dx, \quad (27)$$

$$J_2 = \int_{-1}^0 \bar{\rho}_a(x) B(x) x dx.$$

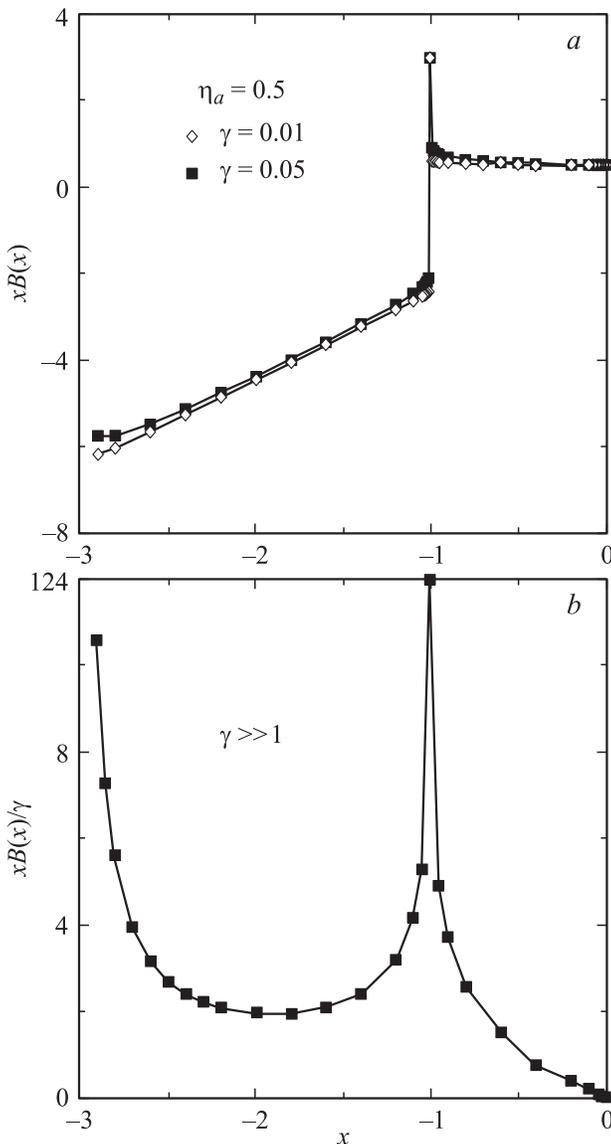


Рис. 2. Функция $x B(x)$ для $\gamma = 0.01$ и 0.05 при $\eta_a = 0.05$ (а) и функция $x B(x)/\gamma$ в пределе $x \rightarrow \infty$ (б).

Тогда получим

$$J_1 = 2 \int_{-3}^{-1} \bar{\rho}_a(x) x dx - \eta_a n_{b1},$$

$$J_2 = \eta_a n_{b2}, \quad (28)$$

причем

$$n_{b1} = \int_{-3}^{-1} \bar{\rho}_a(x) dx,$$

$$n_{b2} = \int_{-1}^0 \bar{\rho}_a(x) dx, \quad (29)$$

где индекс b указывает, что речь идет о слагаемых зонного вклада $n_b = n_{b1} + n_{b2}$ в полное число заполнения адатома $n_a = n_l + n_b$ [21]. Следовательно,

$$J = \eta_a (n_{b2} - n_{b1}) + S,$$

$$S = 2 \int_{-1}^0 \bar{\rho}_a(x) x dx, \quad (30)$$

где мы пренебрегли вкладами в интеграл J функции $\gamma(d\lambda/dx)$ в окрестностях точек $x = -1$ и -3 . С учетом результатов [21] для подынтегрального выражения интеграла S в (30) получим

$$x \bar{\rho}_a(x) \approx -\frac{\gamma x^2}{(x - \eta_{a2})^2 + (\pi \gamma x)^2}, \quad (31)$$

где $\eta_{a2} = \eta_a + \gamma a_2$ [21]. Тогда интеграл S в линейном приближении по малому параметру γ приобретает вид

$$S \approx -2\gamma \left(1 + 2\eta_{a2} \ln \left| \frac{\eta_{a2}}{1 + \eta_{a2}} \right| \right). \quad (32)$$

При выводе выражения (32) дополнительно предполагалось, что $\gamma|\eta_{a2}| \ll 1$, и исключался случай $\eta_{a2} = 0$.

Приближенные значения $n_{b1} \equiv I_1$ и $n_{b2} \equiv I_2$ определены в [21]. Далее рассмотрим область положительных значений η_{a1} и η_{a2} . Тогда в первом порядке по γ можно показать, что

$$n_{b1} \approx \gamma \frac{4 + \eta_a}{3(1 + \eta_a)(3 + \eta_a)}, \quad (33)$$

$$n_{b2} \approx \gamma \left(\ln \frac{1 + \eta_a}{\eta_a} - \frac{1}{1 + \eta_a} \right), \quad (34)$$

где мы положили $\eta_{a1} = \eta_{a2} = \eta_a > 0$.

Обсудим теперь вклад локальных состояний в энергию адсорбции, т.е. первый член в правой части выражения (24). Как показано в работе [21], значения x_l есть корни уравнения

$$x - \eta_a - \gamma \lambda(x) = 0, \quad (35)$$

удовлетворяющие условию $x_l < -3$, т.е. отвечающие уровням, лежащим ниже полосы сплошного спектра.

В работе [21] показано, что в случае $0 < \eta_a \ll 1$ получаем уровень $x_l \approx -3(1 + \exp(-3/\gamma))^{1/2}$. В случае $\eta_a \gg 3$ имеем $x_l \approx -3(1 + \exp(-3\eta_a/\gamma))^{1/2}$. Отметим, что в пределе $\gamma \rightarrow 0$ значения $\gamma \rightarrow 0$ значения x_l не могут быть линеаризованы по γ . В дальнейшем при проведении оценок мы просто положим $x_l \approx -3$ для всех положительных значений η_a .

Число заполнения локального уровня n_l вычисляется по формуле

$$n_l = \left| 1 - \gamma \frac{d\lambda(x)}{dx} \right|_{x_l}^{-1}, \quad (36)$$

где значение производной $d\lambda/dx$ приведено в Приложении. Легко показать, что в случае положительных значений η_a получим $n_l \approx (9/2) \exp(-3/\gamma)$ при $\eta_a \ll 1$ и $n_l \approx (9/2) \exp(-3\eta_a/\gamma)$ при $\eta_a \gg 3$. Для оценок положим $n_l \approx 0$ для всех $\eta_a > 0$. Таким образом, в пределе $\gamma \rightarrow 0$ произведение $x_l n_l$ исчезающе мало.

Окончательно в первом порядке по параметру γ находим следующее выражение для приведенной металлической составляющей энергии адсорбции:

$$w_m \approx -\hat{n} \eta_a + \frac{1 + 2 \ln 3}{2}$$

$$\times \left[\eta_a (n_{b2} - n_{b1}) - 2\gamma \left(1 + 2\eta_a \ln \left| \frac{\eta_a}{1 + \eta_a} \right| \right) \right]. \quad (37)$$

Результаты расчета w_m представлены на рис. 3, *a* для двух случаев: 1) изначально (до адсорбции) уровень атома занят одним электроном ($\hat{n} = 1$); 2) до адсорбции уровень атома пуст ($\hat{n} = 0$).

Теперь рассмотрим ионную составляющую энергии адсорбции W_i . Существуют различные подходы к ее вычислению [26,28]. Мы, однако, ограничимся классической оценкой. Считая однослойный графен идеально проводящей плоскостью, энергию взаимодействия адатома, обладающего зарядом Z , с зарядом изображения $-Z$, согласно элементарной электростатике, можно записать как

$$W_i = -\frac{Z^2 e^2}{4a}, \quad (38)$$

где a — половина длины плеча диполя, образованного заряженным адатомом и его изображением (иногда a называют длиной адсорбционной связи), e — величина заряда электрона. Если до адсорбции уровень атома был пуст, то в результате адсорбции имеет место переход электронов с подложки на адатом, в результате чего последний приобретает заряд $Z = -n_a$. Если же изначально уровень атома содержал электрон, то имеет место переход с адатома на подложку, так что заряд адатома $Z = 1 - n_a$. Будем предполагать, что $n_b \gg n_l$. Тогда заряд адатома определяется только зонной составляющей числа заполнения n_b . На рис. 3, *b* представлены зависимости $-Z^2 \propto W_i$ от η_a .

Обсудим полученные результаты. Из рис. 3 следует, что в случае изначально пустого уровня обе составляющие

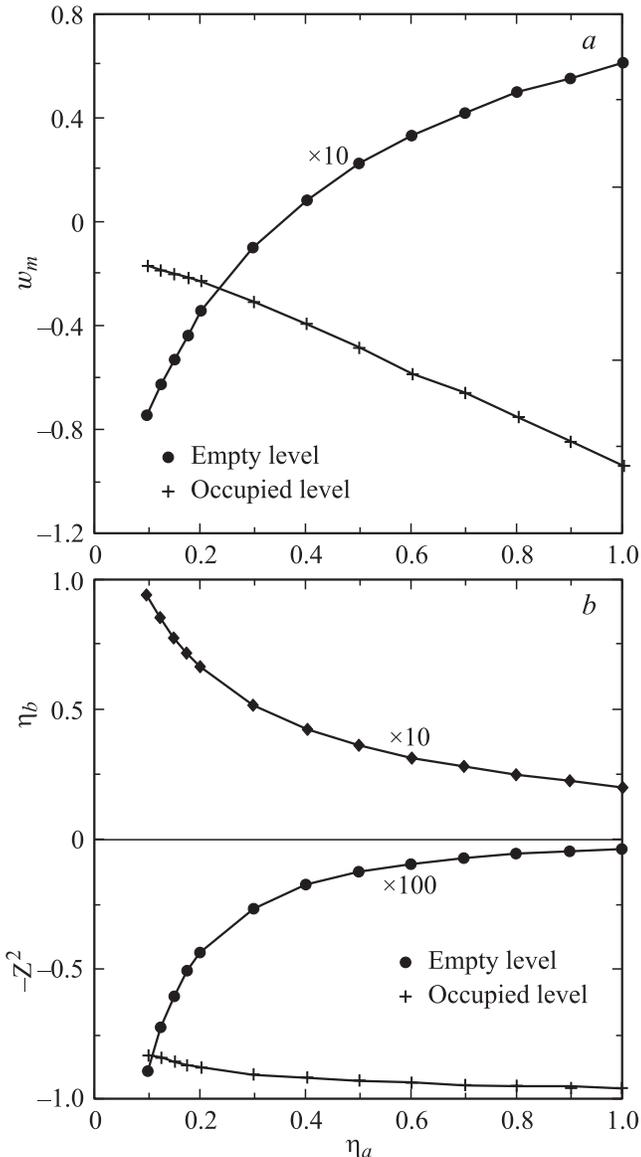


Рис. 3. *a*) Зависимости приведенной металлической составляющей энергии адсорбции w_m от безразмерной энергии уровня адатома η_a в режиме слабой связи адатом–подложка ($\gamma = 0.05$) для случаев изначально пустого (кружки) и заполненного одним электроном (крестики) уровня адатома. Зависимость $w_m(\eta_a)$ для изначально пустого уровня адатома увеличена в 10 раз. *b*) Зависимость зонного вклада в число заполнения уровня адатома n_b (ромбы) и взятого со знаком минус квадрата заряда адатома $-Z^2$ от энергии уровня η_a в режиме слабой связи адатом–подложка ($\gamma = 0.05$) для случаев изначально пустого (кружки) и заполненного одним электроном (крестики) атомного уровня. Зависимости $n_b(\eta_a)$ и $-Z^2(\eta_a)$ для изначально пустого уровня атома увеличены в 10 и 100 раз соответственно.

щие энергии адсорбции w_m и w_i ($w_i = 2W_i/\Delta$), а следовательно, и полная энергия адсорбции $w_{ads} = w_m + w_i$ возрастают со сдвигом уровня адатома η_a вверх по энергии. Такая тенденция легко объяснима: с ростом η_a заполнение уровня электронами убывает (рис. 3, *b*). Сле-

довательно, понижается неопределенность положения электронов Δr , так как меньшее их число может перейти с подложки на адатом. Тогда из соотношения неопределенностей следует, что возрастает неопределенность в импульсе $\Delta p \sim \hbar/\Delta r$, а вместе с тем и сам импульс p . Следовательно, растет кинетическая энергия электрона, что вносит положительный вклад в металлическую составляющую энергии (рис. 3, *a*), понижая тем самым величину (модуль) отрицательной энергии адсорбции. Одновременно уменьшается (по модулю) заряд адатома, что ведет к уменьшению $|w_i|$ (рис. 3, *b*). Таким образом, в случае пустого уровня энергия адсорбции w_{ads} уменьшается по величине.

В случае изначально заполненного уровня отрицательное значение энергии w_m со сдвигом η_a вверх растет по величине (рис. 3, *a*). Это объясняется главным образом тем обстоятельством, что увеличивается энергия перехода электрона с атомного уровня на уровень Ферми подложки–градиента. При этом увеличивается заряд адатома, а вместе с ним и значение $|w_i|$ (рис. 3, *b*). Следовательно, в этом случае энергия адсорбции w_{ads} растет по модулю.

Отметим, что рассмотренный в данном разделе случай $\eta_a > 0$ отвечает, например, адсорбции щелочных металлов на графене [29].

5. Режим сильной связи адатом–подложка

Для полноты картины необходимо хотя бы кратко рассмотреть случай $\gamma \rightarrow \infty$, что отвечает сильной связи адатома с подложкой. В конце раздела 2 уже указывалось, что модель плотности состояний графена $\rho_g(\omega)$, предложенная в работе [21] и хорошо работающая при расчете интегральных характеристик (таких, например, как числа заполнения адатомов n_a [29,30]), может приводить к нефизическим на первый взгляд результатам при расчете производных типа $d\Lambda(\omega)/d\omega$ и $d\Gamma(\omega)/d\omega$ (например, к отрицательным значениям $\tilde{\rho}_g(\omega)$ в некоторых энергетических областях), что особенно вероятно в пределе $\gamma \rightarrow \infty$ (см. слагаемое $\gamma(d\lambda/dx)$ в (16)).³ Нужно, однако, отдавать себе отчет, что физический смысл для адсорбционной системы имеет только суммарная плотность состояний $\rho_{sys}(\omega) = \rho_a(\omega) + \tilde{\rho}_g(\omega)$, а не ее отдельные слагаемые.

Считая члены $\gamma|d\lambda/dx|$, $\gamma|\lambda|$ самыми большими величинами, входящими в выражение (16), для энергетических областей $-3 < x < -1$ и $1 < x < 3$ получим

$$A(x) \approx 2\gamma A'_1(x),$$

$$A'_1(x) = \frac{1}{9-x^2} + \ln\left(\frac{x^2}{x^2-1}\right), \quad (39)$$

³ Вообще говоря, это известное явление: дифференцирование всегда усиливает ошибку, заложенную в аппроксимации, тогда как интегрирование ее сглаживает.

тогда как для области $-1 < x < 1$ найдем

$$A(x) = 2\gamma A'_2(x),$$

$$A'_2(x) = \frac{1}{9-x^2} - \frac{1}{x^2} \ln\left(\frac{1-x^2}{1-(x^2/9)}\right). \quad (40)$$

При этом $B(x) \approx -A(x)$, а плотность состояний на адатоме $\bar{\rho}_a(x)$ принимает вид

$$\bar{\rho}_a(x) \approx \frac{1}{\gamma} \rho'_a(x),$$

$$\rho'_a(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\pi f(x)}{\lambda(x)^2 + (\pi f(x))^2}. \quad (41)$$

Тогда вместо выражения (24) для металлической составляющей энергии адсорбции получим

$$w_m \approx x_l n_l - \hat{n} \eta_a - (1 + 2 \ln 3) J', \quad J' = J'_1 + J'_2,$$

$$J'_1 = \int_{-3}^{-1} \rho'_a(x) A'_1(x) x dx, \quad J'_2 = \int_{-1}^0 \rho'_a(x) A'_2(x) x dx. \quad (42)$$

Подчеркнем, что в пределе $\gamma \rightarrow \infty$ интеграл J' не содержит никаких параметров и является просто числом c , т.е. величина $w_m \propto x_l n_l - \hat{n} \eta_a + c$. Что же касается ионной составляющей энергии адсорбции, то в том же пределе плотность состояний адатома $\rho_a \ll 1$, откуда следует, что и $n_b \ll 1$. Таким образом, при $\eta_a < 0$ суммарное число заполнения адатома n_a будет определяться именно локальными состояниями x_l , т.е. $n_a \approx n_l$ (см. [29]).

6. Вклад локальных состояний в энергию адсорбции

Предположим теперь, что вклад локальных состояний x_l в общее число заполнения адатома n_a доминирует, т.е. $n_l \ll n_b$. Такой случай реализуется, например, при адсорбции атомов водорода, фтора, хлора на графене [29,30]. Тогда вместо выражения (24) можно приближенно записать

$$w_m \approx x_l n_l - \hat{n} \eta_a. \quad (43)$$

Будем рассматривать случай $\eta_a < 0$, как в [30].

Как следует из работы [21], ситуация, когда справедливо неравенство $n_l \gg n_b$, наиболее вероятна при $|\eta_a| \gg 3$. Тогда ниже полосы сплошного спектра возникает состояние с энергией $x_l \approx (\eta_a/2) [1 + \sqrt{1 + \gamma(2/\eta_a)^2}]$,⁴ число заполнения которого $n_l \approx [1 + (2\gamma/x_l^2)]^{-1}$. В случае $\gamma \ll |\eta_a|$ имеем $x_l \approx \eta_a [1 + (\gamma/\eta_a^2)]$, $n_l \approx [1 - (2\gamma/\eta_a^2)]$. Отсюда зонная составляющая энергии адсорбции, связанная с наличием локальных состояний, имеет вид $w_m \approx \eta_a [1 - \hat{n} - (\gamma/\eta_a^2)]$, а ионная составляющая $w_i = -e^2(\hat{n} - n_l)^2/2a\Delta$. Если, однако, $\gamma \gg |\eta_a|$, то $x_l \approx -\sqrt{\gamma}$, $n_l \approx 1/3$. Тогда $w_m \approx -\sqrt{\gamma}/3$ и $w_i = -e^2(\hat{n} - 1/3)^2/2a\Delta$.

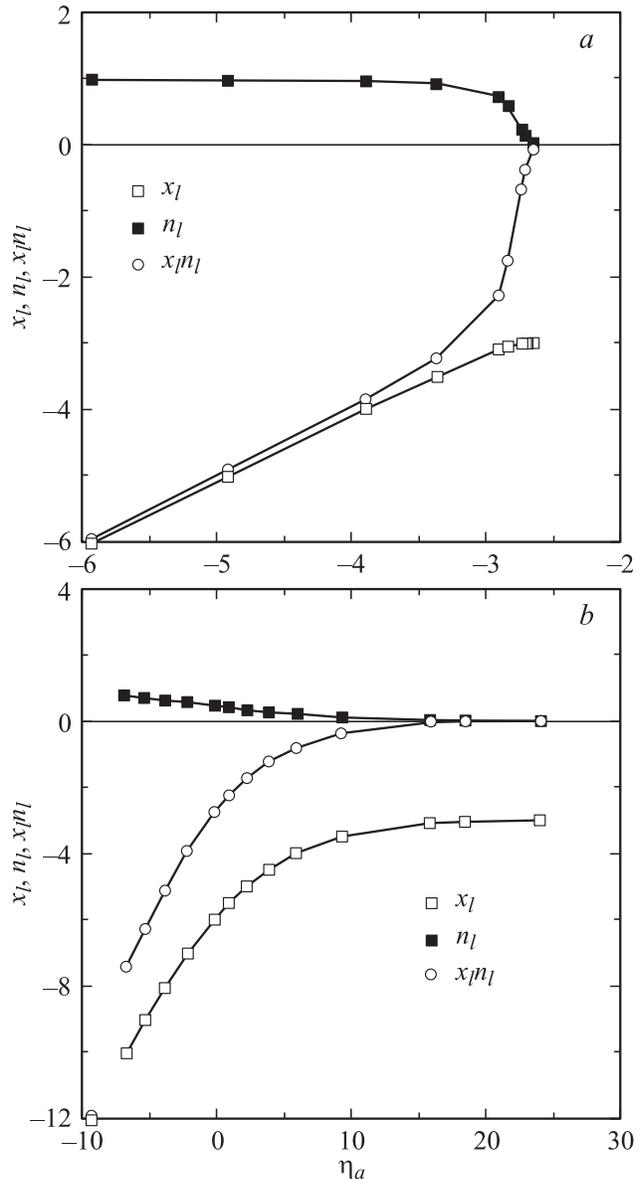


Рис. 4. Положение локального уровня x_l , число его заполнения n_l и вклад локальных состояний в металлическую составляющую энергии адсорбции $x_l n_l$ в зависимости от η_a . $\gamma = 0.1$ (a) и 10 (b).

Результаты расчета энергии локальных уровней x_l , их заполнения n_l и вклада в энергию адсорбции $x_l n_l$ в зависимости от положения уровня адатома η_a представлены на рис. 4 для двух значений константы связи γ . Из рис. 4 следует, что как в режиме слабой ($\gamma = 0.1$, рис. 4, a), так и в режиме сильной ($\gamma = 10$, рис. 4, b) связи со сдвигом уровня η_a вверх энергия локального состояния x_l смещается к нижней границе сплошного спектра, в результате чего число заполнения n_l и произведение $x_l n_l$ стремятся к нулю. Различие характера изменений определяется константой γ , что становится

⁴ В работе [21] в формуле (16) допущена опечатка. Правильное значение приведено в настоящей работе.

очевидным, если переписать уравнение (35) в виде $(x - \eta_a)/\gamma = \lambda(x)$.

В случае $n_l \gg n_b$ вклад локальных состояний в ионную составляющую энергии адсорбции, как и ранее, пропорционален $-Z^2$, где $Z = -n_l$ для изначально пустого уровня адсорбируемого атома и $Z = 1 - n_l$, если до адсорбции атом содержал на внешней орбитали один электрон. Тогда со сдвигом η_a вверх величина $w_i \approx w_{\text{ads}}$ в первом случае уменьшается до нуля, а во втором — возрастает до максимума.

7. Анализ конкретных адсорбционных систем

Вообще говоря, метод модельных гамильтонианов, использованный в настоящей работе, в наибольшей степени подходит для описания изменения адсорбционных характеристик в ряду сходных по химической природе атомов, адсорбированных на одной и той же подложке (в нашем случае на графене). Задача такого подхода — установить, какой фактор отвечает за изменение величины энергии адсорбции в этом ряду, т.е. выявить или объяснить найденную в эксперименте тенденцию к вариации энергии связи адатом–подложка при переходе от атома к атому. Здесь мы обсудим щелочные металлы и галогены и лишь кратко остановимся на переходных металлах.

По данным работы [29] для щелочных металлов, адсорбированных на графене, энергия уровня адатома $\eta_a \approx 1$, а константа связи $\gamma < 1$, причем γ убывает в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$. Так же показано, что $n_l \ll n_b \ll 1$. Поэтому обратимся к формулам (24), (26)–(30) и (32)–(34). Из анализа этих выражений и данных [29] следует, что

$$w_m \propto -\eta_a, \quad (44)$$

тогда как добавка от интеграла J в принятом здесь приближении будет вносить лишь небольшую поправку Δw_m .

Здесь следует уточнить один момент. В работах [21,29,30] мы полагали $\eta_a = \eta_a^0 + e^2/2a\Delta$, или $\varepsilon_a = \varepsilon_a^0 \pm e^2/4a$, где добавка к уровню свободного атома ε_a^0 ($\eta_a^0 = 2\varepsilon_a^0/\Delta$) есть кулоновский сдвиг из-за наличия электрона (знак плюс) или дырки (знак минус) на внешней орбитали атома [31]. Соответственно для уровня, содержащего электрон, $\varepsilon_a^0 = \phi_g - I$, ϕ_g — работа выхода графена, I — энергия ионизации адсорбируемого атома; для уровня, содержащего дырку, $\varepsilon_a^0 = \phi_g - A$, где A — энергия сродства к электрону. В том случае, когда кулоновский сдвиг не учитывается, в выражении для энергии адсорбции (23) нужно заменить ε_a на ε_a^0 (см. например, [32]). В случае учета кулоновского сдвига можно в выражении (23) энергию ε_a оставить, но при этом добавить в правую часть выражения (23) член $\hat{n}(e^2/4a)$, что переводит энергию W_m в

$$\tilde{W}_m = W_m + \hat{n} \frac{e^2}{4a}. \quad (45)$$

Воспользовавшись результатами [21] ($\phi_g = 5.11 \text{ eV}$), получим $\varepsilon_a = 3.02, 2.46, 2.55, 2.60$ и 2.70 eV для $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ и Cs соответственно. Следовательно, по нашим оценкам величина $|W_m| \propto \varepsilon_a$ удовлетворяет в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ следующему соотношению: $\text{Li} > \text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na}$. С другой стороны, в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ нарастает величина a , пропорциональная ионному (атомному) радиусу, так что $(e^2/4a) = 3.30, 2.50, 1.78, 1.67$ и 1.56 eV для $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ и Cs соответственно. Отметим, что при расчете W_i параметр a в (38) принимали равным длине адсорбционной связи λ из [21]. Поэтому ряд неравенств, приведенных для W_m , для энергии \tilde{W}_m может претерпеть существенные изменения. Напомним, кроме того, что добавка ΔW_m здесь опущена.

Воспользовавшись формулой (38) и результатами работы [21], получим для ионной составляющей энергии адсорбции $W_i = -2.62, -2.07, -1.64, -1.54$ и -1.47 eV для $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ и Cs соответственно. Задача об энергии связи щелочных атомов (при нулевых или очень малых концентрациях) с графеном рассматривалась в работах [33–35]. Так, например, для Li (малые покрытия с расстоянием между ближайшими атомами лития, равным 18.45 a.u.) получено значение энергии связи, равное 1.598 eV [33]. В работе [34] для адатомов Li, Na и K получены значения $W_b = -W_{\text{ads}}$, равное соответственно $1.096, 0.462$ и 0.802 eV , что полностью согласуется с найденным нами неравенством для $|W_m|$. Заметим, что приведенный здесь ряд значений W_b отвечает наиболее энергетически выгодной адсорбционной позиции H — центру гексагона [34]. Далее, по данным работы [35] для малых, но конечных покрытий (один адатом на 72 углеродных атома) величина W_b убывает в ряду Li, Cs ($\sim 1.8 \text{ eV}$) $\rightarrow \text{K}, \text{Rb}$ ($\sim 1.6 \text{ eV}$) $\rightarrow \text{Na}$ ($\sim 1.2 \text{ eV}$), что в разумных пределах также соответствует найденному нами неравенству для $|W_m|$. Интересно отметить, что в случае адсорбции атомов щелочных металлов на графите [36] $W_b = 1.21, 0.55, 0.99, 1.02$ и 1.04 eV для $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ и Cs соответственно, т.е. для энергии связи адатом–подложка вновь имеем последовательность неравенств вида $\text{Li} > \text{Cs} \geq \text{Rb} \geq \text{K} > \text{N}$.

Здесь необходимо сделать одно существенное замечание. Во всех перечисленных работах использовался тот или иной вариант метода функционала плотности, не учитывающий в явном виде вклада сил изображения, хотя перераспределение электронной плотности в графене (подложке), наведенной адсорбцией, учитывается. С другой стороны, в рамках метода модельного гамильтониана силы изображения явно учитываются в виде ионной составляющей энергии адсорбции W_i [26] или введением поверхностных плазмонов [28,37]. Поскольку $W_i = -(3.6Z^2/a) \text{ eV}$, где a измеряется в \AA , в случае больших значений заряда адатома учет сил изображения существенно повышает результирующую величину энергии адсорбции $|W_{\text{ads}}|$ (см. приведенные выше значения W_i). Таким образом, для окончательного вывода об энергии адсорбции атомов щелочных металлов на

графене требуются экспериментальные данные, в настоящее время, насколько известно автору, отсутствующие.

Перейдем теперь к адсорбции галогенов. Согласно [29], имеем $-1 < \eta_a < 0$ ($\phi_g = 4.6 \text{ eV}$), $\gamma > 1$. Далее, для F и Cl можно считать, что $n_l \gg n_b$, для Br и I числа заполнения n_l и n_b являются величинами одного порядка. Поэтому здесь ограничимся оценками только для адатомов фтора и хлора, для которых $W_m \approx \varepsilon_l n_l$ ($\varepsilon_l \equiv x_l(\Delta/2)$), $W_l \approx -e^2 n_l^2 / 4a$ (подчеркнем, что для галогенов $W_m = \tilde{W}_m$, см. (45)). Поскольку $\Delta/2 \approx 2.38 \text{ eV}$ [21] и x_l для F и Cl составляет -5.33 и -6.4 для p - p -связи адатом-подложка [29], $W_m \approx -6.1$ и -7.0 eV соответственно. Если же связь адатом-подложка есть p - $s p^3$ -связь, то значения x_l для F и Cl равны -3.11 и -3.34 [29], $W_m \approx -3.63$ и -3.90 eV для F и Cl соответственно. Воспользовавшись данными работы [29], найдем значения W_i : -0.73 , -0.51 , -0.46 и -0.35 eV для F, Cl, Br и I соответственно.

Задаче об энергии взаимодействия атомов галогенов с графеном посвящены работы [11,13,38]. В этих работах, к сожалению, не рассматривались адсорбция одиночного атома или хотя бы малые концентрации адсорбата. Так, например, в [13] изучалась адсорбция двухатомных молекул галогенов, тогда как в [11,38] рассматривались сплошные монослойные покрытия как галогенный аналог графана. Поэтому непосредственное сравнение наших результатов с указанными исследованиями невозможно. Следует, однако, отметить, что в ряду молекул $F_2 \rightarrow I_2$ энергия их связи с графеном нарастает от 187 до 352 meV (эти данные соответствуют адсорбционной позиции в центре гексагона) [13]. Та же тенденция наблюдается и для сплошных покрытий [11]. Отметим также, что для адсорбции атомов фтора на поверхностях одностенных углеродных нанотрубок расчет дает энергию адсорбции порядка -2.7 eV почти независимо от положения адсорбируемого атома и хиральности нанотрубки [39]. Это значение по модулю приблизительно на 1 eV ниже полученного нами для энергии W_m , рассчитанной для p - $s p^3$ -связи фтора с графеном (тот же тип связи рассматривался и в [39]). Здесь вновь встает вопрос об учете сил изображения, обсуждавшийся нами выше. Однако в случае галогенов интерес представляют не только отсутствующие экспериментальные данные, но и результаты новых расчетов.

8. Заключение

Подводя предварительные итоги, следует отметить, что в [21,29,30] и настоящей работе нами в рамках единого модельного подхода (M -модель) рассмотрены все основные характеристики адсорбции одиночных атомов на графене: плотность состояний, число заполнения (заряд) и энергия связи. Далее мы планируем рассмотреть основные каналы взаимодействия атомов в адсорбированном субмонослое и обобщить результаты, полученные ранее, на конечные степени покрытия.

Приложение

В приведенной форме плотность состояний $f(x) = \rho_g(x)/\rho_m$ ($x = 2\omega/\Delta$) и ее производная df/dx имеют вид

$$f(x) = \begin{cases} 0, & x < -3; \\ -\frac{1}{x}, & -3 < x < -1; \\ |x|, & -1 < x < 1; \\ \frac{1}{x}, & 1 < x < 3; \\ 0, & x > 3; \end{cases} \quad (\text{П1})$$

$$\frac{df(x)}{dx} = \begin{cases} 0, & x < -3; \\ \delta(x+3), & x = -3; \\ \frac{1}{x^2}, & -3 < x < -1; \\ -1, & -1 < x < 0; \\ 0, & x = 0; \\ 1, & 0 < x < 1; \\ -\frac{1}{x^2}, & 1 < x < 3; \\ -\delta(x-3), & x = 3; \\ 0, & x > 3. \end{cases} \quad (\text{П2})$$

Функция сдвига $\lambda(x) = \Lambda(x)/\rho_m V^2$ и ее производная имеют вид

$$\lambda(x) = x \ln \left| \frac{x^2}{1-x^2} \right| + \frac{1}{x} \ln \left| \frac{1-x^2}{1-(x/3)^2} \right|, \quad (\text{П3})$$

$$\frac{d\lambda}{dx} = \ln \left| \frac{x^2}{1-x^2} \right| - \frac{1}{x^2} \ln \left| \frac{1-x^2}{1-(x/3)^2} \right| + \frac{2}{9-x^2}. \quad (\text{П4})$$

Список литературы

- [1] Ю.С. Нечаев, О.К. Алексеева. Успехи химии **73**, 1308 (2004).
- [2] M. Caragin, S. Finberg. J. Phys.: Cond. Matter **17**, R995 (2005).
- [3] Ю.С. Нечаев. УФН **176**, 581 (2006).
- [4] С.В. Булярский, А.С. Басаев. ЖЭТФ **135**, 788 (2009).
- [5] A.K. Geim, K.S. Novoselov. Nature Mater. **6**, 183 (2007).
- [6] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [7] V.V. Cheianov, O. Siljuåsen, B.L. Altshuler, V. Fal'ko. Phys. Rev. B **80**, 233 409 (2009).
- [8] Y.-H. Lu, L. Chi, Y.-P. Feng. Phys. Rev. B **80**, 233 410 (2009).
- [9] J. Dai, J. Yuan, P. Giannozzi. Appl. Phys. Lett. **95**, 232 105 (2009).
- [10] H. McKay, D.J. Wales, S.J. Jenkins, J.A. Verges, P.L. de Andres. Phys. Rev. B **81**, 075 425 (2010).
- [11] M. Klintonberg, S. Lebegue, M.I. Katsnelson, O. Eriksson. arXiv:1001.3829.
- [12] V.V. Cheianov, O. Siljuåsen, B.L. Altshuler, V. Fal'ko. arXiv:1002.2330.
- [13] A.N. Rudenko, F.J. Keil, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein. arXiv:1002.2436.

- [14] A. Saffarzadeh. arXiv:1002.3941.
- [15] J. Soltys, J. Piechota, M. Lopuszynski, S. Krukowski. arXiv:1002.4717.
- [16] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov. *Nature Mater.* **6**, 652 (2007).
- [17] T.O. Wehling, K.S. Novoselov, S.V. Morozov, E.E. Vdovin, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, A.I. Lichtenstein *Nano Lett.* **8**, 173 (2008).
- [18] H.E. Romero, P. Joshi, A.K. Gupta, H.R. Gutierrez, M.W. Cole, S.A. Tadigadapa, P.C. Eklund. *Nanotechnology* **6**, 652 (2007).
- [19] G. Lu, L.E. Ocola, *J. Chem. Nanotechnology* **20**, 445 502 (2009).
- [20] H. Pinto, R. Jones, J.P. Gross, P.R. Briddon. arXiv:1003.0624.
- [21] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. *ФТТ* **53**, 608 (2011).
- [22] P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [23] Ч. Киттель. *Квантовая теория твердых тел.* Наука, М. (1967). 492 с.
- [24] C. Bena, S. Kivelson. *Phys. Rev. B* **72**, 125 432 (2005).
- [25] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. *Phys. Rev. B* **13**, 2553 (1976).
- [26] J.W. Cadzук, J.K. Hartman, T.N. Thodin. *Phys. Rev. B* **4**, 241 (1971).
- [27] T.L. Einstein, J.R. Schrieffer. *Phys. Rev. B* **7**, 3629 (1973).
- [28] О.М. Браун, А.И. Волокинтин. *ФТТ* **23**, 3530 (1981).
- [29] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. *Письма в ЖТФ*, **37**, 11, 51 (2011).
- [30] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. *Письма в ЖТФ* **36**, 24, 77 (2010).
- [31] J.W. Gadzuk. *Phys. Rev. B* **1**, 2110 (1970).
- [32] D.M. Newns. *Phys. Rev.* **178**, 1123 (1969).
- [33] M. Khantha, N.A. Cordero, L.M. Molina, J.A. Alonso, L.A. Girifalko. *Phys. Rev. B* **70**, 125 422 (2004).
- [34] K.T. Chan, J.B. Neaton, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **77**, 235 430 (2008).
- [35] K.-H. Jin, S.-M. Choi, S.-H. Jhi. *Phys. Rev. B* **82**, 033 414 (2010).
- [36] K. Retkönen, J. Akola, M. Manninen. *Phys. Rev. B* **75**, 075 401 (2007).
- [37] О.М. Браун, В.К. Медведева. *УФН* **157**, 631 (1989).
- [38] O. Leenaerts, H. Peelaers, A.D. Hernandez-Nieves, D. Partoens, F.M. Peeters. arXiv:1009.3847.
- [39] О.Б. Томилин, И.В. Станкевич, Е.Е. Мурюмин, С.А. Лесин, Н.П. Сыркина. *ФТТ* **53**, 187 (2011).