

18,13,12

К теории адсорбции на аморфном графене

© С.Ю. Давыдов

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

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 11 ноября 2014 г.)

Рассмотрена задача об адсорбции на аморфном однослойном графене, для плотности состояний которого предложена простая аналитическая модель. Получено аналитическое выражение для плотности состояний на адатоме. Оценки для адсорбции H, K, Rb и Cs показали, что величина перехода заряда с адатома на подложку в случае идеального однослойного графена выше, чем в случае аморфного графена.

Работа выполнена в рамках программы государственной финансовой поддержки ведущих университетов РФ (субсидия 074-U01).

1. Введение

Интерес к исследованию адсорбционных свойств графена не случаен, так как любой элементарный акт взаимодействия однослойного графена с посторонним атомом может рассматриваться как адсорбция. Однако, насколько известно автору, практически все теоретические работы по данной тематике посвящены адсорбции на идеальном однослойном графене (ИГ) (см. работы [1,2] и ссылки, приведенные в них).¹ Имеется лишь одна работа [4], где рассматривается адсорбция на ИГ, содержащем вакансии. С другой стороны, наблюдается определенный интерес к аморфному однослойному графену (АГ) [5,6]. Адсорбционные свойства именно АГ рассмотрены в настоящей работе.

В [7] для описания плотности состояний АГ $\rho_{ag}(\omega)$, нормированной на одну $|p_z\rangle$ -орбиталь, было предложено выражение вида

$$\rho_{ag}(\omega) = \begin{cases} \frac{\sqrt{\omega^2 + \Delta^2}}{C}, & |\omega| \leq \xi \\ 0, & |\omega| > \xi, \end{cases} \quad (1)$$

где

$$C = \frac{1}{2} \left(\xi \sqrt{\xi^2 + \Delta^2} + \Delta^2 \ln \frac{\xi + \sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{\Delta} \right).$$

Здесь ω — энергетическая переменная, ξ — характерная энергия, связанная с использованием низкоэнергетического приближения для электронного спектра ИГ и

¹ Здесь следует оговориться, что мы не упоминаем работы по примесям в ИГ, хотя задачи об адатоме и примеси достаточно близки в теоретическом плане [3]. Однако имеются и отличия. Во-первых, адатом не тождествен не только примеси замещения, что очевидно, но и примеси внедрения, так как в значительно меньшей степени деформирует подложку, нежели примесь матрицу. Во-вторых, в формировании электронной структуры адатома существенную роль играют силы изображения, отсутствующие для примеси в объеме матрицы.

пропорциональная интегралу перехода t между соседними атомами углерода в графене (см. подробнее [7]), $\delta = \Delta/\xi$ — параметр аморфности, за нуль энергии принята энергия центра плотности состояний, предположительно совпадающая с точкой Дирака ε_D ИГ. При $\delta \ll 1$ нормировочный коэффициент C принимает вид

$$C \approx \frac{\xi^2}{2} \left(1 + \delta^2 \ln \frac{2}{\delta} \right). \quad (2)$$

При энергиях $|\omega| \gg \Delta$ получаем

$$\rho_{ag}(\omega) \approx \frac{2|\omega|}{\xi^2} \left[1 + \delta^2 \left(\frac{\xi^2}{2\omega^2} + \ln \frac{\delta}{2} \right) \right], \quad (3)$$

что отличается от плотности состояний ИГ $\rho_{ig}(\omega)$, полученной в низкоэнергетическом приближении, только вторым (малым по сравнению с единицей) слагаемым в квадратных скобках. При $|\omega| \ll \Delta$ имеем

$$\rho_{ag}(\omega) \approx \frac{\Delta}{C} \left(1 + \frac{\omega^2}{2\Delta^2} \right). \quad (4)$$

Именно в этой энергетической области и проявляется специфика АГ: вместо линейной зависимости от ω имеем зависимость квадратичную.

2. Общие соотношения

В общем случае функция Грина одиночного адатома $G_a(\omega)$ может быть представлена в виде [1–3]

$$G_a^{-1}(\omega) = \omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega). \quad (5)$$

Здесь ε_a — энергия уровня адатома; функция уширения атомного уровня $\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_{ag}$, где V — матричный элемент взаимодействия адатом–графен; функция сдвига уровня адатома

$$\Lambda(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega', \quad (6)$$

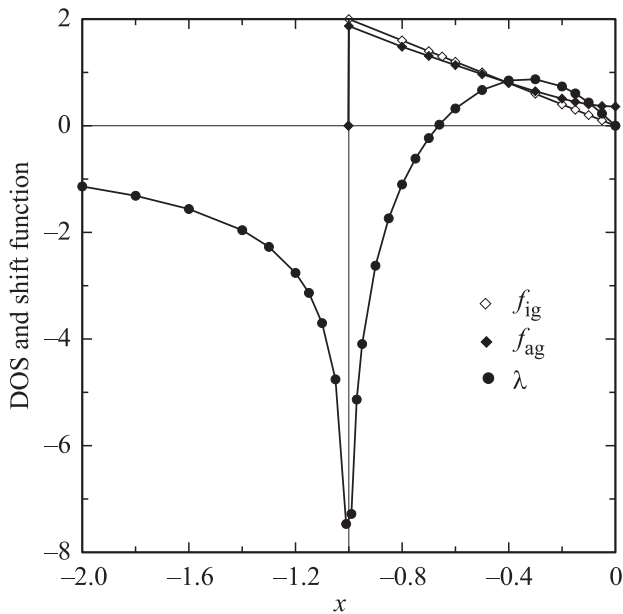


Рис. 1. Зависимости приведенных плотностей состояний идеального (f_{ig}) и аморфного (f_{ag}) графена и приведенная функция сдвига уровня адатома λ от безразмерной энергии $x = \omega/\xi$ при $\nu = 1$, $\delta = 0.2$. Функции $f_{ig}(x)$ и $f_{ag}(x)$ четные, функция $\lambda(x)$ нечетная.

P — символ главного значения. Воспользовавшись результатами работы [7], легко показать, что

$$\Lambda(\omega) = \frac{V^2}{C} \left[\sqrt{\omega^2 + \Delta^2} \left(\text{Arsh} \frac{\omega\xi + \Delta^2}{\Delta|\xi - \omega|} + \text{Arsh} \frac{\omega\xi - \Delta^2}{\Delta|\xi + \omega|} \right) - 2\omega \text{Arsh} \frac{1}{\delta} \right]. \quad (7)$$

При $\Delta = 0$ выражение (7) переходит в

$$\Lambda(\omega) = \frac{2\omega V^2}{\xi^2} \ln \frac{\omega^2}{|\xi^2 - \omega^2|}.$$

При $|\omega| \gg \xi$ получаем $\Lambda(\omega) \approx (\Delta^2 V^2 / \omega C) \ln(2/\delta)$. В области малых энергий $|\omega| \ll \xi$, $|\omega| \ll \Delta^2/\xi$ имеем $\Lambda(\omega) \approx -(2\omega V^2 / C) \ln(2/\delta)$, где учтено, что $\ln(2/\delta) > 1$. В случае $\omega \rightarrow \pm\xi$ находим, что $\Lambda(\omega) \rightarrow \mp(V^2/C) \times \sqrt{\xi^2 + \Delta^2} \ln(2\xi^2/\Delta|\xi \pm \omega|)$.

Для дальнейшего анализа введем безразмерные величины: $x = \omega/\xi$, $c = C/\xi^2$, $\gamma = \Gamma/\xi$, $\lambda = \Lambda/\xi$, $\nu = V/\xi$, $f_{ig} = \rho_{ig}\xi$, $f_{ag} = \rho_{ag}\xi$. На рис. 1 представлены приведенные плотности состояний $f_{ig}(x)$ и $f_{ag}(x)$ для ИГ и АГ соответственно. Там же изображена приведенная функция сдвига $\lambda(x)$. Поскольку функции f_{ig} и $f_{ag}(x)$ являются четными, а функция $\lambda(x)$ нечетная, на рис. 1 представлена только область отрицательных приведенных энергий $x < 0$.

Плотность состояний на адатоме $\rho_a(\omega)$ есть

$$\rho_a(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{(\omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega))^2 + \Gamma(\omega)^2}. \quad (9)$$

Рис. 2 демонстрирует вид функций $f_a(x) = \rho_a\xi$ в зависимости от значений параметров ν и $e = \varepsilon_a/\xi$. В случае $e = 0$ (рис. 2, *a*) функция $f_a(x)$ симметрична, поэтому на рисунке представлена только левая часть кривой. В случае $e \neq 0$ (рис. 2, *b, c*) эта симметрия теряется. Однако замена приведенной энергии уровня адатома e на $-e$ переводит графики из отрицательной области энергий в положительную и, наоборот, из положительной в отрицательную.

Как следует из рис. 2, главные максимумы $f_a(x)$ лежат в области малых энергий, что обусловлено в основном минимальным значением функции $\Gamma(\omega)$ при $\omega = 0$, равным

$$\Gamma_{\min} = \pi V^2 \Delta / C. \quad (10)$$

Можно показать, что при $\omega \rightarrow 0$ и $\varepsilon_a = 0$ в квадратичном приближении по ω получим

$$\rho_a(\omega) \approx \frac{\xi^2}{2\pi^2 V^2 \Delta} \left[1 - \frac{\omega^2}{2\Delta^2} \left(1 + \frac{a^2 \xi^4}{2\pi^2 V^4} \right) \right], \quad (11)$$

где $a = 1 + (2V^2/C) \ln(2/\delta)$; при $\varepsilon_a \neq 0$ в линейном по ω приближении получим

$$\rho_a(\omega) \approx \frac{2V^2 \Delta}{\xi^2 b^2} \left(1 + \frac{2a\varepsilon_a}{b^2} \omega \right), \quad (12)$$

где $b^2 = \varepsilon_a^2 + (4\pi^2 V^4 \delta^2 / \xi^2)$. Из выражений (11) и (12) следует, что при $\varepsilon_a = 0$ максимум $\rho_a(\omega)$ имеет место при $\omega = 0$. В случае $\varepsilon_a < 0$ максимум смещается в область отрицательных энергий, в случае $\varepsilon_a > 0$ — в область положительных энергий. Отметим также, что малые боковые максимумы (рис. 2, *a* и *b*) расположены вблизи энергий ω_{\pm} ($|\omega_{\pm}| < \xi$), являющихся корнями уравнения

$$\omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega) = 0, \quad (13)$$

где $\omega_- < 0$ и $\omega_+ > 0$ — есть низший и высший по энергии корни уравнения (13). При этом $\rho_a(\omega_{\pm}) = 1/\pi\Gamma(\omega_{\pm})$.

Напомним, что в ИГ плотность состояний адатома (дефекта) для случая $\varepsilon_a = \varepsilon_D$ содержит расходимость $\rho_a(\omega) \rightarrow 0$ [1,4,8,9]. Тот же результат следует и из выражения (11) при $\Delta \rightarrow 0$, так как в (1) энергия точки Дирака принята за начало отсчета энергии.

3. Переход заряда между адатомом и субстратом

Рассмотрим теперь переход заряда между адатомом и АГ. Для этого определим число заполнения уровня адатома n_a . Как известно [3], число заполнения может быть представлено в виде суммы зонного n_b и локального n_l вкладов. Зонный вклад при нулевой температуре вычисляется по стандартной формуле

$$n_b = \int_{-\xi}^{\varepsilon_F} \rho_a(\omega) d\omega, \quad (14)$$

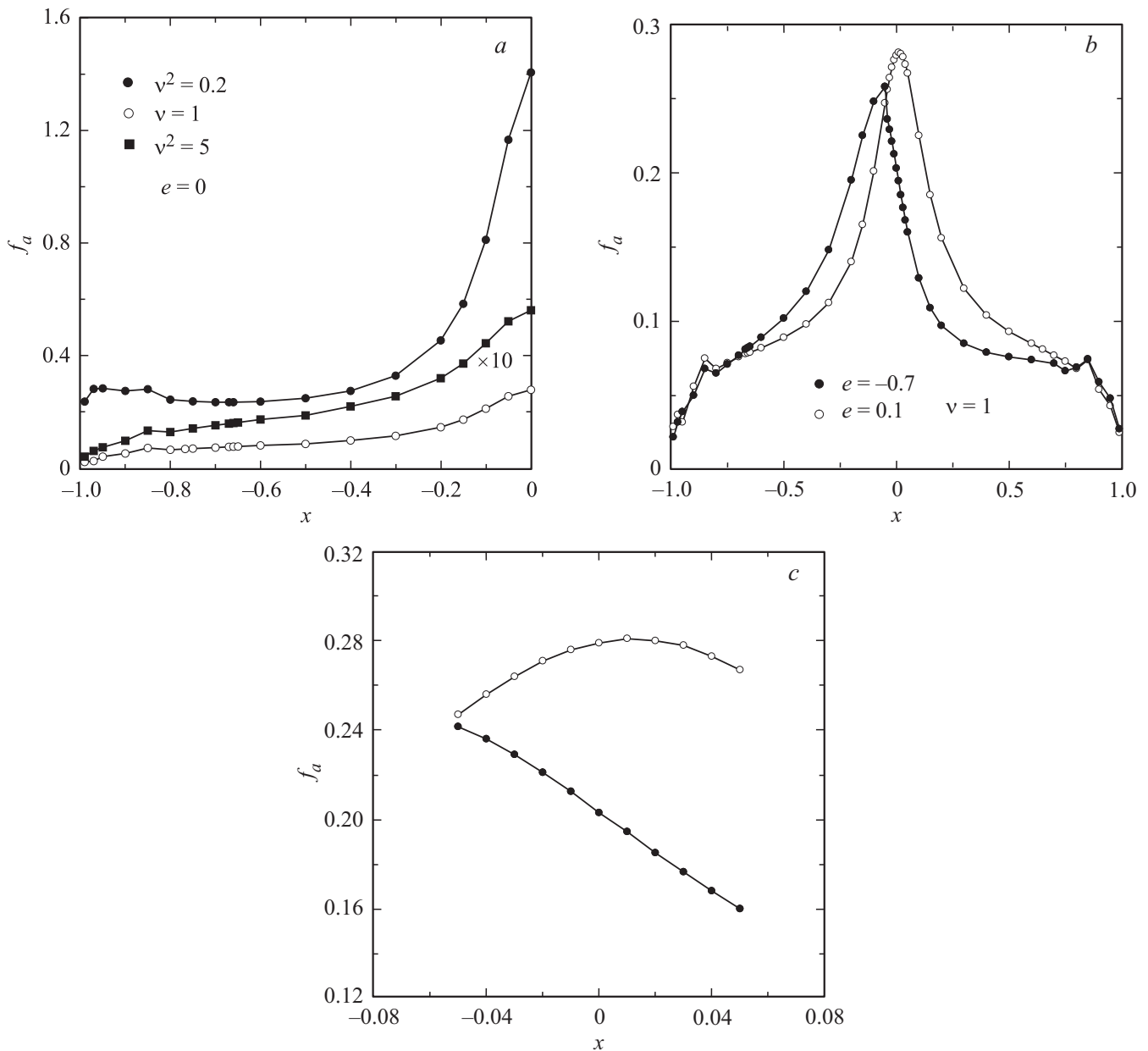


Рис. 2. Зависимости приведенных плотностей состояний адатома от безразмерной энергии $x = \omega/\xi$ при $\delta = 0.2$. *a* — при $e = 0$ и $v^2 = 0.2$ (темные кружки), $v = 1$ (светлые кружки), $v^2 = 5$ (темные квадраты); *b* — при $v = 1$ и $e = -0.7$ (темные кружки), $e = 0.1$ (светлые кружки); *c* — то же, что на части *b*, для малых энергий.

где ϵ_F — уровень Ферми. Локальный вклад определяется как

$$n_l = \left| 1 - \frac{d\Lambda(\omega)}{d\omega} \Big|_{\omega_l}^{-1}, \quad (15)$$

где ω_l — локальный уровень, лежащий ниже дна валентной зоны,² а значение $d\Lambda/d\omega$ приведено в Приложении.

² Строго говоря, в системе адатом–АГ нет чисто локальных уровней, так как „хвосты“ зонных состояний перекрывают все энергетическое пространство вне полосы сплошного спектра. Однако, приняв модель плотности состояний в виде (1), т. е. игнорируя наличие „хвостов“, вклад n_l вычислять необходимо.

Для оценки величины n_b упростим выражение для плотности состояний адатома (9), представив его в виде

$$\rho_a(\omega) \approx \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_0}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma_0^2}, \quad (16)$$

где $\Gamma_0 = \Gamma(\omega_0)$ и ω_0 — энергия, отвечающая наибольшему по величине максимуму плотности состояний адатома.

В общем случае положение экстремумов для плотности состояний адатома (9) определяется корнями уравнения (П1), приведенного в Приложении. На рис. 3 представлены (в приведенной форме) функции $M(x)$ (*a*)

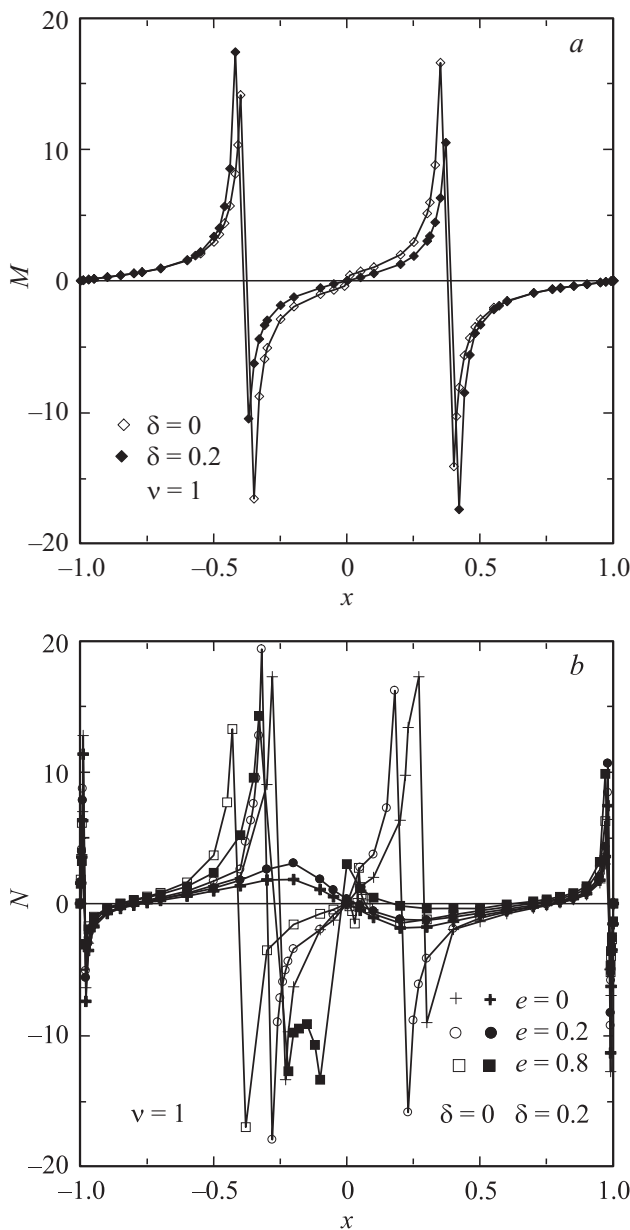


Рис. 3. Функции $M(x) = \pi v^2 x / c(1 - \lambda')\sqrt{x^2 + \delta^2}$ (a) и $N(x) = 2D/(D^2 - 1)$ (b), где $D = (x - e - \lambda)/\gamma$, при $v = 1$ и различных значениях δ и e . Асимптотические разрывы функций $M(x)$ и $N(x)$ заменены конечными значениями.

и $N(x)$ (b), являющиеся соответственно левой и правой частями уравнения (П1). Здесь следует обратить внимание на то, что функции $M(x)$ для случаев $\delta = 0$ и 0.2 мало различаются, тогда как различия функций $N(x)$ для тех же случаев велики. Последнее обстоятельство объясняется, во-первых, тем, что функция $N(x)$ имеет два полюса при $D = \pm 1$, во-вторых, наличием полюсов у функции $\lambda(x)$ при $x = \pm 1$ и, наконец, обращением функции $\gamma(x)$ в нуль при $x = 0$ и $\delta = 0$. Именно эти три причины наряду с обращением D в нуль при $(x - e - \lambda) = 0$ приводят к сложной зависимости N

от x . Таким образом, большие различия $N(x)$ и малые различия $M(x)$ для случаев $\delta = 0$ и 0.2 могут в принципе приводить к значительным различиям зонных вкладов n_b для ИГ и АГ.

Отметим, что функция $N(x)$, как и плотности состояний (9) и (16), инвариантна относительно одновременной замены e на $-e$ и x на $-x$.

Сделаем некоторые аналитические оценки. Воспользовавшись результатами, приведенными в Приложении, можно показать, что при $\delta \ll 1$, $|\epsilon_a| \ll \xi$ и $|D_0 = (\omega_0 - \epsilon_a - \Lambda_0)/\Gamma_0| \ll 1$, где $\Lambda_0 = \Lambda(\omega_0)$, в линейном приближении имеем

$$\omega_0 \approx \frac{2a\epsilon_a}{2a^2 + (\pi V^2/C)^2}. \tag{17}$$

В режиме сильной связи адатома с атомом графена по сравнению со связью атомов графена между собой ($\xi \sim t$), т.е. при условии $V \gg \xi$, получаем $\omega_0 \approx 4\epsilon_a C/V^2(8 \ln^2(2/\delta) + \pi^2)$, так что $\omega_0/\epsilon_a \ll 1$. В режиме слабой связи адатом–графен, когда $V \ll \xi$, имеем

$$\omega_0 \approx \epsilon_a/a, \tag{18}$$

откуда следует, что $\omega_0/\epsilon_a < 1$.

Полагая $|\epsilon_a| \gg \xi$ и $|D_0| \gg 1$, при $\delta \ll 1$ получим

$$\omega_0 \approx -\frac{2a\Delta^2}{\epsilon_a}. \tag{19}$$

Воспользовавшись аппроксимацией (16), получим из (14)

$$n_b \approx \frac{1}{\pi} \left(\arctan \frac{\xi + \omega_0}{\Gamma_0} - \arctan \frac{\omega_0 - \epsilon_F}{\Gamma_0} \right). \tag{20}$$

В области малых энергий с учетом (3) и (10) имеем

$$\Gamma_0 = \Gamma_{\min} \left(1 + \frac{\omega_0^2}{\Delta^2} \right). \tag{21}$$

Пусть $\epsilon_F = 0$ (недопированный графен). Для случая АГ (т.е. при $\Delta \neq 0$) при $|\omega_0|/\Gamma_{\min} \ll 1$ получим в линейном приближении

$$n_b \approx \frac{1}{\pi} \left(\arctan \frac{\xi}{\Gamma_0} - \frac{\xi^2}{\xi^2 + \Gamma_0^2} \frac{\omega_0}{\Gamma_0} \right). \tag{22}$$

Поскольку $\xi/\Gamma_{\min} \propto \xi^2/V^2$, в режиме слабой связи адатом–графен имеем $\xi/\Gamma_{\min} \gg 1$ и получаем $n_b^{\delta} \approx 0.5(1 - 2\omega_0/\pi\Gamma_{\min})$. В режиме сильной связи $\xi/\Gamma_{\min} \ll 1$, т.е. для АГ получим $n_b^{\delta} \approx \xi/\Gamma_{\min}$. В случае ИГ имеем $\Gamma_{\min} = 0$, откуда для $\omega_0 < 0$ получаем $n_b^0 \sim 1$, для $\omega_0 > 0$ имеем $n_b^0 \sim 0$. При $\epsilon_a = \epsilon_F$ имеем $n_b = 0.5$. Таким образом, между зонными вкладами в числа заполнения атома, адсорбированного на АГ и ИГ, имеются существенные различия.

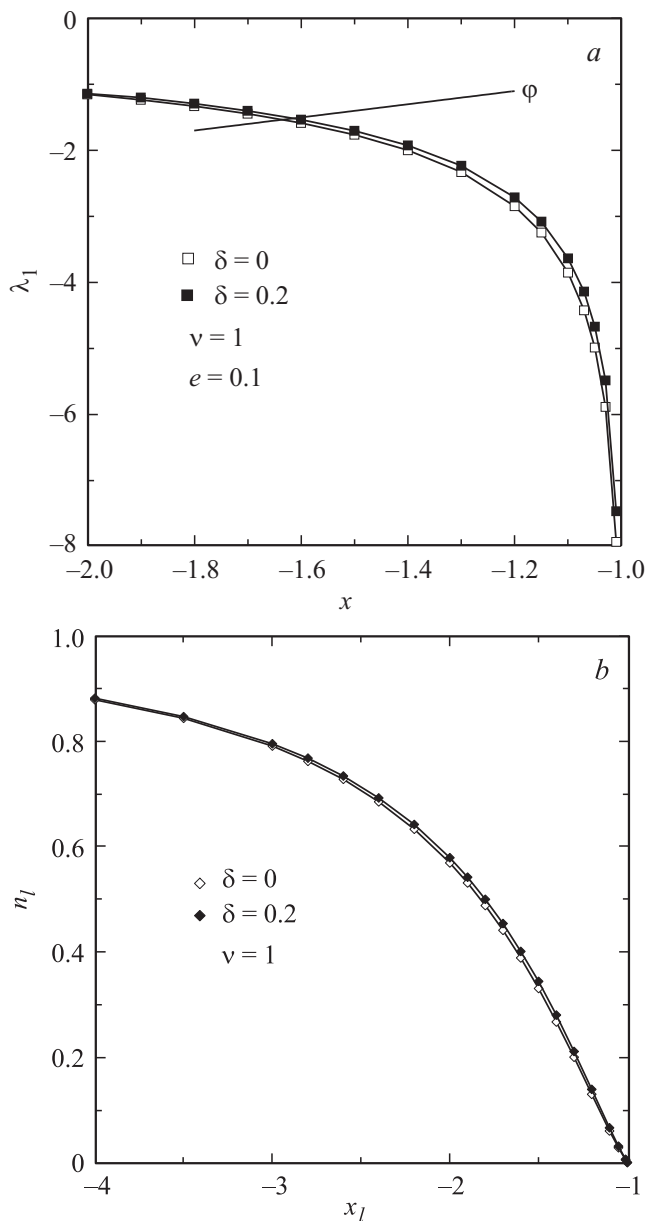


Рис. 4. Схема графического решения уравнения $\varphi(x) = \lambda_1(x)$, где $\varphi(x) = (x - e)/\nu^2$, $\lambda_1(x) = \lambda(x)/\nu^2$, являющегося безразмерным аналогом уравнения (13), для области приведенных энергий $x < -1$ (a) и зависимость локального числа заполнения n_l от положения локального уровня x_l (b) при $\nu = 1$, $\delta = 0$ (светлые символы), $\delta = 0.2$ (темные символы) и $e = 0.1$.

Перейдем теперь к оценке локального вклада n_l , определив для начала энергию локального уровня $\omega_l < -\xi$ из уравнения (13), которое в приведенных единицах можно свести к виду $\varphi(x) = \lambda_1$, где $\varphi(x) = (x - e)/\nu^2$, $\lambda_1 = \lambda/\nu^2$. Схема графического решения этого уравнения приведена на рис. 4, a. Из рисунка, в частности, следует, что $x_l^0 < x_l^\delta$ (или $|x_l^0| > |x_l^\delta|$), где x_l^0 и x_l^δ — корни уравнения $\varphi(x) = \lambda_1$ при $\delta = 0$ и $\delta \neq 0$ соответственно. С другой стороны, из рис. 4, b, где изображены зависимости $n_l(x_l)$, следует, что $n_l^0(x_l) < n_l^\delta(x_l)$. Так как

с ростом x_l значения $n_l^0(x_l)$ и $n_l^\delta(x_l)$ возрастают, числа заполнения $n_l^0(x_l^0)$ и $n_l^\delta(x_l^\delta)$ различаются незначительно (для рассмотренного на рис. 3 случая числа заполнения практически одинаковы).

Сделаем некоторые аналитические оценки. Пусть $\delta \ll 1$ и $|\varepsilon_a| \ll \xi$. Полагая $\omega_l = -\xi - \alpha$, где $\alpha \ll \xi$, для АГ получим $\alpha \approx (2\xi/\delta) \exp(-C/V^2)$, что справедливо только в режиме слабой связи и при выполнении неравенства $\exp(-C/V^2) \gg \delta$, найдем

$$\omega_l^\delta \approx -\xi [1 - (2/\delta) \exp(-\xi^2/2V^2)]. \quad (23)$$

В случае ИГ для тех же условий получим

$$\omega_l^0 \approx -\xi [1 - (1/2) \exp(-\xi^2/2V^2)]. \quad (24)$$

Таким образом, $\omega_l^0 < \omega_l^\delta$ и, согласно данным рис. 4, b, имеем $n_l^0 > n_l^\delta$.

Если $|\varepsilon_a| \gg \xi$, то для АГ получим

$$\omega_l^\delta \approx \frac{\varepsilon_a}{2} \left(1 \mp \operatorname{sgn}(\varepsilon_a) \sqrt{1 + \frac{8\delta^2 V^2}{\varepsilon_a^2}} \right). \quad (25)$$

В случае ИГ с учетом (8) найдем

$$\omega_l^0 \approx \frac{\varepsilon_a}{2} \left(1 \mp \operatorname{sgn}(\varepsilon_a) \sqrt{1 + \frac{8V^2}{\varepsilon_a^2}} \right). \quad (26)$$

Для локального уровня, лежащего ниже дна валентной зоны, которому соответствуют верхние знаки в выражениях (25) и (26), вновь получаем $\omega_l^0 < \omega_l^\delta$ и $n_l^0 > n_l^\delta$.

4. Численные оценки

Для численных оценок рассмотрим адсорбцию атомов водорода, воспользовавшись результатами работы [10], полученными в рамках M-модели для ИГ [1]. Энергетические параметры в безразмерной форме $e = -2.62$ и $\nu = 2.69$ для связей p-орбиталей атома и углерода пересчитаны из данных [10] для $\xi = t = 2.38$ eV [1,10]. Принимаем также $\delta = 0.2$ и $\varepsilon_F = 0$. Предполагаем, что, как и в случае ИГ, $n_l \gg n_b$, так что в расчете может быть использовано приближение поверхностной молекулы [1]. Тогда, считая $|x_l| \gg 1$ и преобразовывая уравнение (13) к безразмерному виду, имеем для АГ

$$x - e - \frac{\nu^2 \delta^2}{xc} \ln(2/\delta) \approx 0. \quad (27)$$

Отсюда находим $x_l^\delta \approx -3.01$ и $n_a^\delta \approx n_l^\delta \approx 0.88$. Аналогичным образом для ИГ получаем с учетом (8) уравнение

$$x - e - \frac{2\nu^2}{x} \approx 0, \quad (28)$$

из которого находим $x_l^0 \approx -5.33$ и $n_a^0 \approx n_l^0 \approx 0.66$. Отметим, что в [1] в модели поверхностной молекулы

Адсорбция атомов щелочных металлов на АГ и ИГ

Параметр	K	Rb	Cs
e	1.07	1.09	1.17
ν	0.46	0.43	0.39
$-x_0^\delta$	0.957	0.981	1.000
$-x_0^0$	0.996	0.998	1.000
γ_0^δ	1.17	1.04	0.88
γ_0^0	1.32	1.16	0.94
n_b^δ	0.007	0.003	0
n_b^0	0	0	0

$x_l^0 \approx -5.19$, а в [10] в рамках M -модели получено $n_a^0 \approx n_l^0 \approx 0.61$.³

Столь существенное различие между значениями $x_l^\delta \approx -3.01$ и $x_l^0 \approx -5.33$ связано с большой величиной параметра ν . Действительно, при $\nu = 1$ получаем соответственно -2.68 и -3.24 . Более того, расчет в режиме поверхностной молекулы увеличивает значения $|x_l|$ и, как следствие, различия между x_l^δ и x_l^0 .

Рассмотрим теперь адсорбцию щелочных металлов, а именно K, Rb и Cs, параметры для которых взяты из работы [10] и в безразмерной форме приведены в таблице. Выбор K, Rb и Cs обусловлен малостью параметра ν (слабая связь адатом–графен) и тем, что в рамках M -модели для ИГ имеет место неравенство $n_l \ll n_b$. Именно в этом, а также в значениях параметра e состоит отличие адсорбции щелочных металлов от адсорбции водорода (сильная связь адатом–графен). Так как $\nu^2 \ll 1$, ищем значения x_l^δ в виде $x_l^\delta = -1 - \eta^\delta$, где $\eta^\delta \ll 1$. Тогда из (27) получим $\eta^\delta \approx (2/\delta) \exp[-c(1+e)/\nu^2]$. Исходя из близкой к симметричной зависимости $\lambda(x)$ в окрестности $x = -1$, положим $x_0^\delta = -1 + \eta^\delta$. В случае ИГ, полагая $x_{l,0}^\delta = -1 \mp \eta^0$, найдем из (28) значение $\eta^0 \approx (1/2) \exp[-(1+e)/2\nu^2]$. Оценки показывают, что $\eta^0 < \eta^\delta$, так что во всех случаях можно считать $n_l^{\delta,0} \approx 0$.

Результаты расчета для зонного вклада $n_b^{\delta,0} \approx n_a^{\delta,0}$ представлены в таблице. Из таблицы следует, что мы получаем еще меньшие числа заполнения по сравнению с результатами M -модели для ИГ [10], причем, как и в [10], они убывают в ряду $K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$. Таким образом, в рассмотренных случаях адсорбции водорода и щелочных металлов имеем $n_a^0 < n_a^\delta$. Заряд адатома $Z_a^{\delta,0} = 1 - n_a^{\delta,0}$, так что $Z_a^0 > Z_a^\delta$. Полученный результат легко понять: плотность состояний АГ при малых энергиях не обращается в нуль, как у ИГ, а большей плотности состояний соответствует, естественно, большее число заполнения. Из полученного неравенства также следует, что величина перехода заряда между адатомом и подложкой, равная $Z_a^{\delta,0}$, для ИГ больше, чем для АГ.

В работах [11,12] рассматривалась адсорбция на аморфном полупроводнике и поликристаллическом ме-

талле. В случае полупроводникового субстрата оказалось, что заряд адатома на аморфной подложке меньше, чем на кристаллической. Это объясняется уменьшением плотности состояний подложки в области потолка валентной зоны вследствие ее (плотности состояний) размытия при аморфизации. В случае металлического субстрата и электроположительной адсорбции ($Z_a > 0$) поликристалличность металла, учитываемая как разброс работ выхода для различных металлических граней, выходящих на поверхность подложки, также приводит к уменьшению заряда [12]. Таким образом, структурная неупорядоченность графена проявляется в адсорбции противоположным образом, чем это имеет место при адсорбции на разупорядоченных металле и полупроводнике.

Здесь, однако, следует сделать одно замечание. В настоящей работе плотности состояний АГ и ИГ рассматривались лишь для области малых энергий, тогда как для металла и полупроводника в [11,12] использовались модели Андерсона и Халдейна–Андерсона (см., например, [3]), справедливые для всего энергетического интервала.

Нам, к сожалению, неизвестны экспериментальные данные, с которыми можно было бы сравнить полученные здесь результаты.

Приложение

Условие наличия экстремумов плотности состояний адатома $d\rho_a(\omega)/d\omega = 0$, где $\rho_a(\omega)$ определяется формулой (9), сводится к уравнению

$$\frac{\pi V^2}{C(1-\Lambda')} \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 + \Delta^2}} = \frac{2D}{D^2 - 1}, \quad (P1)$$

где $D = (\omega - \varepsilon_a - \Lambda)/\Gamma$ и $\Lambda' = 2\Lambda/d\omega$. Воспользовавшись (7), можно показать, что

$$\Lambda'(C/V^2) = \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 + \Delta^2}} (\text{Arsh } L_\pm + \text{Arsh } L_\mp) - 2\text{Arsh}(1/\delta) + \frac{(\xi^2 + \Delta^2)\sqrt{\omega^2 + \Delta^2}}{\Delta} B, \quad (P2)$$

$$B = \begin{cases} \frac{1}{R_\pm(\xi-\omega)^2} - \frac{1}{R_\mp(\xi+\omega)^2}, & \omega < -\xi, \\ \frac{1}{R_\pm(\xi-\omega)^2} + \frac{1}{R_\mp(\xi+\omega)^2}, & \omega < \xi, \\ \frac{1}{R_\pm(\xi-\omega)^2} + \frac{1}{R_\mp(\xi+\omega)^2}, & \omega > \xi, \end{cases} \quad (P2)$$

где

$$L_\pm = \frac{\omega\xi + \Delta^2}{\Delta|\xi - \omega|}, \quad L_\mp = \frac{\omega\xi - \Delta^2}{\Delta|\xi + \omega|}, \quad (P3)$$

$$R_\pm = \sqrt{1 + L_\pm^2}, \quad R_\mp = \sqrt{1 + L_\mp^2}. \quad (P4)$$

³ Отметим, что M -модель отвечает всему энергетическому интервалу разрешенных состояний ИГ, а не только низкоэнергетической его части, как предлагаемая здесь модель АГ.

Список литературы

- [1] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. ФТТ **53**, 608 (2011).
- [2] С.Ю. Давыдов. ФТТ **55**, 1433 (2013).
- [3] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. Элементарное введение в теорию наносистем. Лань, СПб (2014). 192 с.
- [4] З.З. Алисултанов. ФТТ **55**, 1211 (2013).
- [5] V. Karko, D.F. Drabold, V.F. Thorpe. arXiv: 0912.0729.
- [6] E. Holmström, J. Fransson, O. Eriksson, R. Lizarraga, B. Sanyal, M.I. Katsnelson. arXiv: 1104.5535.
- [7] С.Ю. Давыдов. ФТП **49**, 5, 628 (2015).
- [8] А. Feher, И.А. Господарев, В.И. Гришаев, К.В. Кравченко, Е.В. Манжелей, Е.С. Сыркин, С.Б. Федосьев. ФНТ **35**, 862 (2009).
- [9] Yu.V. Skrupnyk, V.M. Loktev. ФНТ **34**, 1040 (2008).
- [10] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. Письма в ЖТФ **37**, 11, 51 (2011).
- [11] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. ФТТ **50**, 1206 (2008).
- [12] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. ЖТФ **78**, 5, 134 (2008).