

01;13.2

**Модель поверхностного димера в задаче об адсорбции**© С.Ю. Давыдов<sup>1</sup>, А.В. Зубов<sup>2</sup>, А.А. Лебедев<sup>1</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО), Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: sergei\_davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 7 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 11 февраля 2019 г.

Принято к публикации 13 февраля 2019 г.

Адсорбционная система представлена в виде двух областей: димера, включающего адчастицу и поверхностный атом подложки, и всего остального пространства. В качестве подложки рассмотрены металл, полупроводник и графен (полуметалл). Обсуждаются сходства и различия значений чисел заполнения адчастицы, полученных в рамках предлагаемой и стандартной моделей адсорбции.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.09.47713.17730

Несмотря на долгую историю, интерес к фундаментальным проблемам адсорбции по-прежнему не спадает (см., например, материалы International conference on the fundamentals of adsorption (FOA), которая в этом году проводится уже в тринадцатый раз, а также обзоры [1–3]). Следует подчеркнуть, что с появлением графеновой тематики интерес к адсорбционным процессам на углеродных структурах значительно возрос в связи с задачей функционализации графена и его использования в сенсорах [4,5].

Обращаясь к современной теории адсорбции, основанной на модельном рассмотрении задачи [6,7], следует отметить два основных подхода: 1) адатом по отношению к подложке рассматривается как примесь, находящаяся на ее поверхности (твердотельный подход); 2) адатом и определенное число поверхностных атомов рассматриваются как единый кластер (молекулярный, или квантово-химический, подход). В настоящей работе мы предлагаем модель, позволяющую объединить оба подхода.

В стандартной модели адсорбции (СМА) функция Грина адчастицы, содержащей на орбитали с энергией один электрон (дырку), имеет вид

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

Здесь  $\omega$  — энергетическая переменная; функция уширения квазиуровня адчастицы  $\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_s(\omega)$ , где  $\rho_s(\omega)$  — плотность состояний подложки,  $V$  — усредненный по зоне Бриллюэна подложки матричный элемент взаимодействия частица–подложка; функция сдвига квазиуровня

$$\Lambda(\omega) = V^2 P \int_{-\infty}^{\infty} \rho_s(\omega') (\omega - \omega')^{-1} d\omega',$$

где  $P$  — символ главного значения. Полюса функции Грина (1) определяются из уравнения  $\omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega) = 0$ .

В пределе сильной связи  $V^2 \rightarrow \infty$  приближенные решения этого уравнения есть

$$\omega'_{\pm} \approx \left( \varepsilon_a \pm \sqrt{\varepsilon_a^2 + 2V^2 N_s} \right) / 2,$$

где  $N_s$  — число электронов, приходящихся на один атом подложки [7]. Полученные решения отвечают простейшему случаю двухатомной поверхностной молекулы. Ключевым моментом здесь является условие  $V^2 \rightarrow \infty$ , которое следует рассматривать лишь как асимптотическое. Предлагаемая далее модель поверхностного димера (МПД) позволяет, с одной стороны, обойти эту асимптотику, а с другой — конкретизировать геометрию адсорбционного комплекса.

Разобьем пространство адсорбционной системы на две области: димер, состоящий из адсорбированной частицы и связанного с ней ковалентной связью атома подложки, и все остальное пространство. Зададим для изолированных частицы и атома подложки затравочные функции Грина в виде  $g_a^{-1}(\omega) = \omega - \varepsilon_a + is$  и  $g_s^{-1}(\omega) = \omega - \varepsilon_s + is$ , где  $s = 0^+$ . Исходя из уравнения Дайсона [6,7] получим функции Грина для составляющих димера в виде

$$\bar{G}_{a,s}(\omega) = \frac{g_{a,s}(\omega)}{1 - g_a(\omega)g_s(\omega)t^2}, \quad (2)$$

где  $t$  — энергия перехода электрона между частицей и атомом подложки. Локальные уровни, отвечающие полюсам функции Грина (2), равны

$$\omega_{\pm} = (\varepsilon_a \pm R)/2, \quad R = \sqrt{\varepsilon_a^2 + 4t^2}, \quad (3)$$

где мы положили  $\varepsilon_s = 0$ . Отметим, что  $\omega_+ > 0$  и  $\omega_- < 0$ . Соответствующие уровням (3) локальные плотности состояний  $\bar{\rho}_{a,s}(\omega) = -\pi^{-1} \text{Im} \bar{G}_{a,s}(\omega)$  для частицы и атома

равны

$$\bar{\rho}_{a,s}(\omega) = D_{\pm}\delta(\omega - \omega_{\pm}) + D_{\mu}\delta(\omega - \omega_{-}),$$

$$D_{\pm} = (1 \pm \varepsilon_a/R)/2, \quad (4)$$

где  $\delta(\dots)$  — дельта-функция Дирака. Отметим, что состояния  $\omega_{-}$  и  $\omega_{+}$  отвечают связывающим и антисвязывающим состояниям димера, а множители  $D_{-}$  и  $D_{+}$  — вероятностям их заполнения. Плотность состояний свободного димера  $\bar{\rho}_{dim} = \bar{\rho}_a(\omega) + \bar{\rho}_s(\omega)$  есть

$$\bar{\rho}_{dim}(\omega) = \delta(\omega - \omega_{+}) + \delta(\omega - \omega_{-}). \quad (5)$$

Учтем теперь взаимодействие частицы с подложкой. Легко показать, что при  $\Gamma \ll t$  локальные плотности состояний (4) и (5) переходят в плотности состояний МПД вида

$$\rho_{a,s}(\omega) = D_{\pm}\rho_{\pm}(\omega) + D_{\mu}\rho_{-}(\omega),$$

$$\rho_{dim}(\omega) = \rho_{+}(\omega) + \rho_{-}(\omega),$$

$$\rho_{\pm}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{(\omega - \omega_{\pm} - \Lambda(\omega))^2 + \Gamma^2(\omega)}. \quad (6)$$

Задавая функции  $\Gamma(\omega)$  и  $\Lambda(\omega)$ , будем считать, что вычленение из подложки одного атома не изменяет интегральной (средней по всей бесконечной поверхности) плотности состояний подложки.

Начнем с металлической подложки и положим  $\rho_{sub}(\omega) = \rho_m = \text{const}$ , откуда получим  $\Gamma(\omega) = \Gamma_m = \pi V^2 \rho_m$  и  $\Lambda(\omega) = \Lambda_m = 0$  [6,7]. Тогда плотности состояний димера  $\rho_{dim}^m(\omega)$  представляют собой сумму двух лоренцевых контуров:  $\rho_{\pm}(\omega) = \Gamma_m/\pi[(\omega - \omega_{\pm})^2 + \Gamma_m^2]$ . При температуре  $T = 0$  число заполнения димера

$$n_{dim}^m = 2 \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho_{dim}^m(\omega) d\omega$$

(где  $\varepsilon_F$  — уровень Ферми системы) равно

$$n_{dim}^m = n_{+}^m + n_{-}^m, \quad n_{\pm}^m = (2/\pi) \arccot[(\omega_{\pm} - \varepsilon_F)/\Gamma_m]. \quad (7)$$

В СМА плотность состояний, отвечающая функции Грина (1), равна  $\rho_a(\omega) = \Gamma(\omega)/\pi[(\omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega))^2 + \Gamma^2(\omega)]$ , а число заполнения адчастицы  $n_a^m = (2/\pi) \arccot[(\varepsilon_a - \varepsilon_F)/\Gamma_m]$ . Рассматривая величину  $\Delta n^m = n_{dim}^m - n_a^m$  при нулевой температуре, легко показать, что  $\Delta n^m > 0$ , так как уровень  $\omega_{-}$  лежит ниже уровня  $\varepsilon_a$ .

Для описания адсорбции на полупроводнике примем для плотности состояний подложки модель Халдейна–Андерсона [7], согласно которой  $\rho_{sub}(\omega) = \rho_{sc} = \text{const}$  при  $|\omega| > E_g/2$ , и  $\rho_s(\omega) = 0$  при  $|\omega| \leq E_g/2$  где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны, центр которой принят за нуль энергии (что эквивалентно принятому нами ранее условию  $\varepsilon_s = 0$ ). Тогда  $\Gamma(\omega) = \Gamma_{sc} = \pi V^2 \rho_{sc}$  при  $|\omega| > E_g/2$ ,  $\Gamma(\omega) = 0$  при  $|\omega| \leq E_g/2$  и

$$\Lambda_{sc}(\omega) = (\Gamma_{sc}/\pi) \ln |(\omega - E_g/2)/(\omega + E_g/2)|.$$

Число заполнения адчастицы при нулевой температуре в МПД равно

$$n_{dim}^{sc} = n_V^{sc} + n_{l-}^{sc} \Theta(\varepsilon_F - \omega_{l-}) + n_{l+}^{sc} \Theta(\varepsilon_F - \omega_{l+}). \quad (8)$$

где

$$n_V^{sc} = 2 \int_{-\infty}^{-E_g/2} \rho_{dim}^{sc}(\omega) d\omega$$

— вклад валентной зоны полупроводника;  $\rho_{dim}^{sc}(\omega)$  дается формулами (6);  $n_{l\pm}^{sc}$  — вклады локальных состояний  $\omega_{l\pm}$ , находящихся в запрещенной зоне;  $\Theta(x)$  — функция Хэвисайда, равная единице при  $x \geq 0$  и нулю при  $x < 0$ .

Обобщая результаты, приведенные в [7], на рассматриваемую ситуацию, можем переписать выражения (7) для вкладов валентной зоны  $n_V^{sc}$ , заменив в них  $\Gamma_m$  на  $\Gamma_{sc}$  и  $\omega_{\pm}$  на  $\bar{\omega}_{\pm} = \omega_{\pm} + r$ , где  $r = \sqrt{(E_g/2)^2 + \Gamma_{sc} E_g/2\pi}$ . Таким образом, соотношение вкладов  $n_V^{sc}$  в МПД и СМА то же, что и для металлической подложки:  $\Delta n_V^{sc} = n_V^{sc} - n_V > 0$ , где  $n_V$  — вклад валентной зоны в СМА. С увеличением сдвига  $r$  вклад валентной зоны в число заполнения уменьшается. Воспользовавшись результатом работы [8], можно утверждать также, что в областях  $\bar{\omega}_{\pm} < -E_g/2$  и  $\bar{\omega}_{\pm} > \varepsilon_F$  (при  $T = 0$ ) вкладом  $n_{l\pm}^{sc}$  локальных состояний  $\omega_{l\pm}^{sc}$  можно пренебречь. Поскольку энергия состояний  $\omega_{l\pm}^{sc}$  определяется из уравнения (3) для  $|\omega| \leq E_g/2$ , несложно показать, что вклад локальных состояний  $n_{l\pm}^{sc}$  в МПД может быть как больше, так и меньше значения  $n_l$  в СМА. Действительно, пусть  $\varepsilon_F = 0$  (собственный полупроводник). Тогда максимальное значение  $n_l = 2/(1 + 2\Gamma_{sc}/\pi E_g)$  в СМА достигается при  $\omega_l = 0^-$ , что имеет место при  $\varepsilon_a = 0^-$  [7]. При этом  $\omega_{\pm} = \pm t$ , так что для любого конечного значения  $t$  имеем  $n_{dim}^{sc} = n_{l-}^{sc} < n_l$  ( $n_{l+}^{sc} = 0$ ). Пусть теперь  $\varepsilon_a = 0^+$  и  $n_l = 0$  (см. (8)). Если при этом  $t < E_g/2$ , имеем  $n_{dim}^{sc} > n_l = 0$ . Таким образом, качественный характер различия результатов для чисел заполнения в МПД и СМА определяется локализованными в запрещенной зоне полупроводника состояниями, наведенными адсорбцией.

Для описания адсорбции на однослойном графене воспользуемся упрощенной (низкоэнергетической) моделью плотности состояний графена  $\rho_g(\omega)$  [7]:  $\rho_g(\omega) = 2|\omega|/\xi^2$  при  $|\omega_D| \leq \xi$  и 0 в остальных случаях, где  $\xi$  — энергия обрезания, энергия точки Дирака  $\varepsilon_D = 0$ , что в данном случае соответствует условию  $\varepsilon_s = 0$ . Тогда  $\Gamma_g(\omega) = \pi \rho_g(\omega) V^2$  и  $\Lambda_g(\omega) = (2V^2/\xi^2) \ln(\omega^2/|\xi^2 - \omega^2|)$ . Число заполнения адчастицы  $n_{dim}^g$ , как и в предыдущем случае, удобно представить в виде суммы зонного  $n_b^g$  и локального  $n_{l-}^g$  вкладов (8), причем  $n_{l-}^g = |1 - d\Lambda_g(\omega)/d\omega|_{\omega_{l-}}^{-1}$ , где  $\omega_{l-} < -\xi$  — локальный уровень, лежащий ниже дна валентной зоны графена.

В [8] в рамках СМА предложены аналитические формулы, позволяющие вычислить значения  $n_b$  и  $n_l$ . Эти формулы нетрудно переписать для МПД, приняв во внимание расщепление уровня  $\varepsilon_a$  на состояния  $\omega_{\pm}$ . Здесь

мы, однако, поступим проще. В табл. 1 и 2 работы [8] приведены исходные данные и результаты расчета чисел заполнения адатомов щелочных металлов и галогенов. Из этих таблиц следует, что смещение уровня  $\varepsilon_a$  в сторону меньших энергий (при переходе от щелочных металлов к галогенам) приводит к увеличению как  $n_b$ , так и  $n_l$ . Ясно поэтому, что в МПД будет наблюдаться та же тенденция, так что  $\Delta n_{b,l}^g = n_{b,l}^g - n_{b,l} > 0$ .

Суммируя, можно утверждать, что в ситуации, когда в спектре подложки отсутствует щель (металлы, графен), использование МПД приводит к большим числам заполнения, чем СМА. Этот вывод справедлив и в том случае, если для плотности состояний металлической подложки вместо аппроксимации  $\rho_s(\omega) = \rho_m = \text{const}$ , которая хорошо работает для простых металлов, использовать модель типа „пьедестал“ (модель Фриделя для  $d$ -полосы переходных металлов [9]). Однако при наличии щели в спектре графена лежащие внутри нее локальные состояния могут изменить этот вывод.

Здесь мы рассматривали  $A$ -тип (atop) адсорбции, когда адчастица взаимодействует с одним поверхностным атомом подложки, находясь непосредственно над этим атомом. Нетрудно, однако, обобщить полученные результаты на  $B$ -тип (bridge) адсорбции, когда адчастица взаимодействует с двумя ближайшими к ней соседними поверхностными атомами, и  $C$ -тип (center) адсорбции, когда адчастица находится в центре поверхностной элементарной ячейки. Именно эта возможность кардинально отличает МПД от СМА.

## Список литературы

- [1] Браун О.М., Медведев В.К. // УФН. 1989. Т. 157. № 4. С. 631–666.
- [2] Dobrowski A. // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 93. N 1–3. P. 135–224.
- [3] Kralik M. // Chem. Papers. 2014. V. 68. N 12. P. 1625–1638. DOI: 10.2478/sl.1696-014-0624-9
- [4] 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.
- [5] Cooper D.R., D'Anjou B., Ghattamaneni N., Harack B., Hilke M., Horth A., Majlis N., Massicotte M., Vandsburger L., Whiteway E., Yu Y. // International Scholarly Research Network: Condens. Matter Phys. 2012. V. 2012. P. 501686 (1–56). DOI: 10.5402/2012/501686; arXiv: 1110.6857
- [6] Davison S.G., Sulston K.W. Green-function theory of chemisorption. Berlin: Springer, 2006. 211 p.
- [7] Давыдов С.Ю. Теория адсорбции: метод модельных гамильтонианов. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2013. 235 с.; twirpx.com/file/1596114/
- [8] Давыдов С.Ю., Посредник О.В. // ФГТ. 2015. Т. 57. В. 8. С. 1654–1657.
- [9] Ирхин В.Ю., Ирхин Ю.П. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в  $d$ - и  $f$ -металлах и их соединениях. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 476 с.