

08

Адсорбция редкоземельных атомов на эпитаксиальном графене: аналитические оценки

© С.Ю. Давыдов¹, О.В. Посредник²¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: lesya76@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 июля 2025 г.

В окончательной редакции 28 августа 2025 г.

Принято к публикации 1 сентября 2025 г.

Эпитаксиальный однослойный графен рассматривается как „инструмент“ извлечения атомов редкоземельных металлов из окружающей среды. С учетом диполь-дипольного отталкивания и конечной концентрации редкоземельных металлов проведены оценки перехода заряда Z_a между адслоем и графеном и значения энергии адсорбции E_{ads} . Обсуждается влияние SiC-подложки на Z_a и E_{ads} .

Ключевые слова: конечная концентрация адатомов, диполь-дипольное отталкивание, SiC-подложка.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.01.61921.20447

Основным способом „добычи“ редкоземельных металлов (REM), интерес к использованию которых постоянно растет, является извлечение атомов REM из водных растворов [1], выветренной породы [2], постоянных магнитов FeNdB и SmCo [3]. В работе [4] описан метод извлечения атомов REM путем их адсорбции на мезопористом углероде с присоединенными к нему молекулами ДНК; в [5] представлен способ, использующий для тех же целей пиролитические углеродные материалы. Таким образом, проблема взаимодействия REM с углеродными структурами является актуальной. Простейшей подобной структурой является однослойный графен (single layer graphene, SLG), который в абсолютно свободном состоянии не существует и, следовательно, не может быть инструментом „добычи“ REM. Поэтому в настоящей работе мы рассмотрим адсорбцию атомов REM на эпитаксиальном графене (эпиграфене), сформированном на политипах карбида кремния. Выбор подложки обусловлен следующим: во-первых, поли типы SiC служат для получения SLG и BLG (bilayer graphene) путем термодесорбции атомов кремния с поверхности карбида кремния; во-вторых, структура графен/SiC часто используется в приборах нанoeлектроники [6].

Насколько известно авторам, вопрос об адсорбции одиночного редкоземельного атома на свободном однослойном графене был впервые рассмотрен в работах [7,8]. Преследуя цель получить лишь достаточно грубые (в лучшем случае полуколичественные) оценки энергии адсорбции, можно считать, что с p_z -орбиталями атомов углерода графена взаимодействует одна s -орбиталь REM с энергией ε_s . Тогда функция Грина адатома REM имеет вид

$$G_s^{-1}(\omega) = \omega - \varepsilon_s - \Lambda_G(\omega) + i\Gamma_G(\omega), \quad (1)$$

где ω — энергетическая переменная, $\Lambda_G(\omega)$ и $\Gamma_G(\omega)$ — соответственно функции сдвига и уширения s -состояния

адатома, вызванные его взаимодействием с SLG, которые однозначно определяются моделью плотности состояний графена $\rho_G(\omega)$. В [7] в качестве $\rho_G(\omega)$ была выбрана M -модель [9]. В [10] продемонстрировано, что M -модель и низкоэнергетическое приближение к электронному спектру графена (линеаризация плотности состояний по энергии вблизи точки Дирака ε_D) дают близкие значения чисел заполнения адатомов. Из (1) следует, что плотность состояний на s -уровне адатома $\rho_s(\omega) = -\pi^{-1}\text{Im}G_s(\omega)$ представляет собой псевдолоренцев контур с зависящими от ω центром распределения и его полушириной. В теории адсорбции и эпитаксиальных слоев часто прибегают к следующему упрощению: за центр распределения Лоренца принимают энергию ω^* , являющуюся корнем уравнения

$$\omega - \varepsilon_s - \Lambda_G(\omega) = 0, \quad (2)$$

а в качестве полуширины на половине высоты берут $\Gamma_s(\omega^*)$.

Рассмотрим сначала режим слабой связи адатома с подложкой, когда $V_s^2 \ll t^2$, где V_s — матричный элемент взаимодействия орбитали s атома REM и p_z -орбитали атома углерода, t — энергия перескока электрона между ближайшими соседями в графене (hopping energy). При этом уровень ε_s свободного атома сдвигается в положение $\omega^* \equiv \bar{\varepsilon}_s \approx \varepsilon_s + \Lambda_G(\varepsilon_s) \sim \varepsilon_s$, черта сверху здесь и далее указывает на принадлежность символа к характеристике адсорбированного атома. Тогда плотность состояний (на одну спиновую проекцию) $\bar{\rho}_a(\omega)$ и заряд адатома Z_a (при нулевой температуре) могут быть приближенно представлены в виде

$$\bar{\rho}_a(\omega) \approx \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_s}{(\omega - \bar{\varepsilon}_s)^2 + \Gamma_s^2}, \quad \bar{Z}_a \approx \frac{2}{\pi} \arctan \frac{\bar{\varepsilon}_s - \varepsilon_F}{\Gamma_s}, \quad (3)$$

где $\Gamma_s = \Gamma_G(\bar{\varepsilon}_s)$, ε_F — уровень Ферми, равный нулю для недопированного графена. Результаты расчета перехода

заряда между REM и SLG, численно равного Z_a , представлены на рис. 6 [7]; там же в табл. 4 приведены значения энергии адсорбции E_{ads} . Отметим, что в [7] использовалась M -модель плотности состояний свободного графена [9], а его работа выхода принималась равной $\varphi_{SLG-1} = 5.11$ eV [11], тогда как в настоящее время ее общепринятое значение равно $\varphi_{SLG-2} = 4.5$ eV [10]. Так как отношение $(\varphi_{SLG-1} - \varphi_{SLG-2})/\varphi_{SLG-1} \sim 0.1$, а энергии ионизации атомов REM $I \sim 5-6$ eV [12], ясно, что тенденции изменений Z_a и E_{ads} в ряду лантанидов, выявленные в [7], остаются справедливыми и для $\varphi_{SLG-2} = 4.5$ eV.

Перейдем к случаю конечной концентрации адатомов, считая, что атомы REM образуют 2D гексагональную решетку. Введем степень покрытия $\Theta = N/N_{ML}$, где $N(N_{ML})$ — концентрация адатомов в субмонослое (монослое). Если представить, что поверхность графена покрыта плотноупакованными дисками с радиусами R , центры которых лежат в вершинах и центрах гексагонов (см. рис. 1.27а в [12]), то $\Theta = r_{af}^2/R^2$, где r_{af} — радиус редкоземельного атома. Отметим, что расстояние между ближайшими соседями в массивных образцах REM $a_f \approx 2r_{af}$, так что $a_{Gr}/a_f \sim 0.4$ (см. табл. 1.4 в [13] и данные [12]). Действительно, согласно результатам расчетов в рамках DFT (density functional theory) [14], атомы REM на графене образуют двумерные островки с плотной гексагональной упаковкой.

Рассмотрим зависимости адсорбционных характеристик от степени покрытия Θ графена адатомами REM, моделируя слой адатомов REM гексагональной решеткой параллельных диполей, образованных зарядами адатомов и их изображениями в подложке [15,16]. Величина перехода заряда, численно равная самому заряду адатома $Z_a(\Theta)$, определяется самосогласованным уравнением

$$\bar{Z}_a(\Theta) = \frac{2}{\pi} \arctan \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_F - \Theta^{3/2} \xi \bar{Z}_a(\Theta)}{\Gamma_s}. \quad (4)$$

Здесь $\xi = 2e^2 l_{ads}^2 N_{ML}^3 / A$ — константа диполь-дипольного отталкивания, e — элементарный заряд, l_{ads} — длина адсорбционной связи, $A \approx 10$ — коэффициент [15,16], в случае недопированного графена $\varepsilon_F = 0$. Полагая $N_{ML} = a_f^{-2}$ и $l_{ads} = a_f$, получаем $\xi \approx 150$ eV. Для численных оценок принимаем $\varepsilon_s = 1.5$ eV и $\Gamma_s = 0.5$ eV. Тогда при $\Theta = 1$ получаем заряд адатома в монослое $Z_a(1) \approx \varepsilon_s/\xi \sim 0.01$, что почти на два порядка меньше заряда одиночного адатома REM. Это деполаризация, к которой приводит любое взаимодействие атомов в адсорбированном слое [15,16]. При этом считается, что с ростом Θ решетка адатомов равномерно сжимается, сохраняя гексагональную структуру. Зависимость работы выхода эпитаксиального графена (epitaxial graphene, EG), или эпиграфена, $\Delta\varphi_{EG}(\Theta)$, равной $\Delta\varphi_{EG}(\Theta) = -\Theta\Phi Z_a(\Theta)$, где $\Phi = 4\pi e^2 l_{ads}^2 N_{ML}$, аналогична зависимости, представленной на рис. 9.1 в [16]. Из этого рисунка ясно, как с увеличением концентрации адатомов убывает их заряд $Z_a(\Theta)$. Полагая, как и выше,

$l_{ads}^2 N_{ML} = 1$, получаем $\Phi \approx 180$ eV. Таким образом, монослой SLG понижает работу выхода эпиграфена почти на 2 eV.

Перейдем к оценкам энергии адсорбции атомов REM на SLG, которую можно представить в виде суммы ионной и металлической составляющих [7,16]: $E_{ads}(\Theta) = E_{ion}(\Theta) + E_{met}(\Theta)$, где мы опустили вклад потенциальной энергии E_{pot} , не зависящей от Θ . Оценить ионную составляющую можно с помощью простой электростатической формулы $E_{ion}(\Theta) \approx -Z_a^2(\Theta)e^2/4l_{ads}$. Металлическую составляющую энергии адсорбции для одиночного атома, согласно [7], можно представить в виде $E_{met}(0) \approx -3\hbar^2/8m_e r_{af}^2$, где m_e — масса электрона, а также учтено, что в свободном атоме кинетическая энергия электрона имеет порядок $\hbar^2/2m_e r_{af}^2$, а в адатоме — $\hbar^2/2m_e l_{ads}^2$ [7]. В случае монослоя, когда атомный s -электрон практически полностью делокализован вследствие перехода в зону проводимости эпиграфена, имеем $E_{met}(1) \approx -\hbar^2/2m_e r_{af}^2$. Таким образом, при адсорбции одиночного атома REM имеем $E_{ion} \approx -1.4$ eV, $E_{met} \approx -1.3$ eV и $E_{ads} \approx -2.7$ eV; в монослое энергия адсорбции в расчете на один адатом равна $E_{ads} \approx E_{met} \approx -1.7$ eV. Здесь следует заметить, что последняя оценка относится к адсорбции не взаимодействующих друг с другом атомов. Однако, так как монослой REM представляет собой 2D REM, нужно учитывать делокализацию уже трех электронов (двух s и одного d) и дополнительный вклад взаимодействия f - и d -орбиталей [17]. Полученная нами оценка $|E_{ads}| \approx 1.7$ eV отлично согласуется с результатами численных расчетов энергии адсорбции для Nd и Gd (1.88 и 1.61 eV соответственно), но значительно превышает результаты для Eu (0.90 eV) и Yb (0.32 eV) (см. табл. 1 в [14]).

До сих пор здесь, как и в [7], мы рассматривали режим слабой связи адатомов с графеном. Именно этот режим отвечает потребностям нанoeлектроники, так как гарантирует сохранение графеном его уникальных характеристик. Однако для целей „добычи“ REM интерес представляет обратная ситуация. В режиме сильной связи, когда $V_s^2 \gg t^2$, вместо эпиграфена имеется гексагональная решетка слабо связанных между собой димеров, состоящих из атомов REM и углерода. Легко показать, что энергия связи такого димера углерода равна $E_b = 2V_2(1 - 2\alpha_c^2/3)/\alpha_c$ [18,19], где ковалентная энергия σ -связи p_z -орбитали углерода с s -орбиталью REM равна $V_2 = 1.42(\hbar^2/m_e l_{ads}^2)$, полярная энергия $V_3 = (\varepsilon_p + I_{REM})/2$ и ковалентность связи $\alpha_c = V_2/\sqrt{V_2^2 + V_3^2}$, $\varepsilon_p = -11.07$ eV — энергия p -состояния атома углерода [20], $I = 5-6$ eV — энергия ионизации REM [12]. Расчет дает $V_2 \approx 1.14$ eV, $V_3 \approx 2.1-2.5$ eV, $\alpha_c \approx 0.48-0.55$, откуда получаем $E_b \approx 3.3-4.0$ eV. Отметим, что оценки матричных элементов V_2 выполнены нами для случая так называемой адсорбции a -типа (atop), когда адатом связан с единственным атомом углерода. В [14], однако, показано, что

более энергетически выгодным является c -тип (center) адсорбции, когда атом расположен над центром углеродного гексагона. Эти случаи (совместно с b -типом (bridge) адсорбции) подробно рассматривались в работе [21], где на простой модели показано, что максимальное значение энергии адсорбции одиночного атома слабо зависит от типа адсорбции (см. рис. 5 в [21]).

В заключение кратко рассмотрим, как наличие SiC-подложки влияет на приведенные выше результаты. Согласно [22], энергии центров запрещенных зон политипов SiC-подложки $\bar{\omega}_c$ равны (в eV): -0.70 (2C), -0.51 (8H), -0.50 (21R), -0.45 (6H), -0.36 (15R), -0.34 (27R) и -0.29 (4H), где за нуль энергии принята точка Дирака ε_D недопированного SLG. Воспользовавшись для описания плотности состояний SiC-подложки моделью Халдейна–Андерсона [14,15]: $\rho_{\text{SiC}}(\omega) = \rho = \text{const}$ при $|\Omega_c| \leq E_g/2$ и 0 при $|\Omega_c| > E_g/2$ (где $\Omega_c = \omega - \omega_c$, E_g — ширина запрещенной зоны политипа SiC), получим функцию уширения состояний эпитаксиального графена $\Gamma_{\text{EG}}(\omega) = \tilde{\Gamma} = \text{const}$ при $|\Omega_c| \leq E_g/2$ и 0 при $|\Omega_c| > E_g/2$, а функция сдвига $\Lambda_{\text{EG}}(\omega) = (\tilde{\Gamma}/\pi) \ln |(\Omega_c - E_g/2)/(\Omega_c + E_g/2)|$. В режиме слабой связи графена с подложкой $\tilde{\Gamma} = \pi \tilde{V}^2 \rho \ll E_g$ (\tilde{V} — матричный элемент взаимодействия графен–подложка, тильда над символом означает его принадлежность к эпитаксиальному графену) получим смещение точки Дирака эпитаксиального графена $\delta\varepsilon_D \approx -4\omega_c \tilde{\Gamma}/E_g$, так что $|\Delta\rho_{\text{SLG}}| = |\delta\varepsilon_D| \ll |\omega_c|$. Следовательно, использование для грубых оценок результатов [7] при наличии подложки вполне приемлемо. Модельный подход к описанию влияния подложки на адсорбционные свойства эпитаксиального графена достаточно подробно изложен в работе [23].

Авторы надеются, что им удалось показать, что эпитаксиальный SLG представляет собой удобный „инструмент“ для извлечения редкоземельных атомов из окружающей среды. То же можно сказать об эпитаксиальных BLG (bilayer graphene) и FLG (few-layer graphene).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] I. Anastopoulos, A. Bhatnagar, E.C. Lima, J. Mol. Liq., **221**, 954 (2016). DOI: 10.1016/j.molliq.2016.06.076
- [2] A.M. Borst, M.P. Smith, A.A. Finch, G. Estrade, C. Villanova-de-Benavent, P. Nason, E. Marquis, N.J. Horsburgh, K.M. Goodenough, C. Xu, J. Kynický, K. Gerak, Nat. Commun., **11**, 4386 (2020). DOI: 10.1038/s41467-020-17801-5
- [3] A. Vardanyan, A. Guillon, T. Budnyak, G.A. Seisenbaeva, Nanomaterials, **12**, 974 (2022). DOI: 10.1021/acsami.0c09393
- [4] C.E. Unsworth, C.C. Kuo, A. Kuzmin, S. Khalid, D. Saha, ACS Appl. Mater. Interfaces, **12**, 43180 (2020). DOI: 10.1021/acsami.0c10184
- [5] M. Nogueira, M. Bernardo, M. Ventura, I. Matos, F. Pinto, N. Lapa, Processes, **12**, 2257 (2024). DOI: 10.3390/pr12102257
- [6] А.А. Лебедев, П.А. Иванов, М.Е. Левинштейн, Е.Н. Мохов, С.С. Нагалюк, А.Н. Анисимов, П.Г. Баранов, УФН, **189** (8), 803 (2019). DOI: 10.3367/UFNr.2018.10.038437 [A.A. Lebedev, P.A. Ivanov, M.E. Levinshtein, M.E. Mokhov, S.S. Nagalyuk, A.N. Anisimov, P.G. Baranov, Phys. Usp., **189** (8), 754 (2019). DOI: 10.3367/UFNr.2018.10.038437].
- [7] С.Ю. Давыдов, ФТТ, **55** (7), 1433 (2013). [S.Yu. Davydov, Phys. Solid State, **55** (7), 1536 (2013). DOI: 10.1134/S1063783413070093].
- [8] Z.Z. Alisultanov, Low Temp. Phys., **39**, 172 (2013). DOI: 10.1063/1.4791767
- [9] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова, ФТТ, **53** (3), 608 (2011). [S.Yu. Davydov, G.I. Sabirova, Phys. Solid State, **53** (3), 654 (2011). DOI: 10.1134/S1063783411030061].
- [10] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник, ФТТ, **57** (8), 1654 (2015). [S.Yu. Davydov, O.V. Posrednik, Phys. Solid State, **57** (8), 1686 (2015). DOI: 10.1134/S1063783415080053].
- [11] D. Niesner, T. Fauster, J. Phys.: Condens. Matter, **26**, 393001 (2014). DOI: 10.1088/0953-8984/26/39/393001
- [12] Физические величины. Справочник, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (Энергоатомиздат, М., 1991).
- [13] Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела (Наука, М., 1975). [C. Kittel, Introduction to solid state physics (Wiley, N.Y., 1971).].
- [14] X. Liu, C.Z. Wang, M. Hupalo, Y.X. Yao, M.C. Tringides, W.C. Lu, K.M. Ho, Phys. Rev. B, **82**, 245408 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.245408
- [15] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин, ФТТ, **40** (8), 1508 (2007). [S.Yu. Davydov, S.V. Troshin, Phys. Solid State, **40** (8), 1583 (2007). DOI: 10.1134/S1063783407080318].
- [16] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник, Элементарное введение в теорию наносистем (Лань, СПб., 2014).
- [17] W.A. Harrison, G.K. Straub, Phys. Rev. B, **36**, 2695 (1987). DOI: 10.1103/physrevb.36.2695
- [18] W.A. Harrison, Phys. Rev. B, **27**, 3592 (1983). DOI: 10.1103/PhysRevB.27.3592
- [19] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник, ФТТ, **57** (4), 819 (2015). [S.Yu. Davydov, O.V. Posrednik, Phys. Solid State, **57** (4), 837 (2015). DOI: 10.1134/S1063783415040095].
- [20] W.A. Harrison, Phys. Rev. B, **31**, 2121 (1985). DOI: 10.1103/PhysRevB.31.2121
- [21] T.L. Einstein, J.R. Schrieffer, Phys. Rev. B, **7**, 3629 (1973). DOI: 10.1103/PhysRevB.7.3629
- [22] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, ФТТ, **65** (12), 2048 (2023). DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56719.4910k [S.Yu. Davydov, A.A. Lebedev, Phys. Solid State, **65** (12), 1966 (2023). DOI: 10.61011/PSS.2023.12.57638.4910k].
- [23] С.Ю. Давыдов, ФТТ, **56** (7), 1430 (2014). [S.Yu. Davydov, Phys. Solid State, **56** (7), 1483 (2014). DOI: 10.1134/S1063783414070087].