

13,18

## Адсорбция на графене с дефектами типа вакансий: модельный подход

© 3.3. Алисултанов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
Москва, Россия  
Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ,  
Махачкала, Россия  
E-mail: zaur0102@gmail.com

(Поступила в Редакцию 24 сентября 2012 г.)

Рассматривается влияние дефектов решетки графена на его адсорбционные свойства. Адсорбционные свойства исследуются в рамках модели Андерсона. Неупорядоченность кристаллической решетки графена анализируется с помощью приближения  $T$ -матрицы. Установлено, что характерные уровни энергий дефектов лежат вблизи точки Дирака ( $\pm 1$  eV), так как наиболее существенное искажение спектра из-за дефектов проявляется именно вблизи этой точки. Получены аналитические выражения для плотности состояний неупорядоченного графена и атома, адсорбированного на нем. Выполнен численный расчет величины переходящего заряда в рассматриваемой системе. Полученные значения переходящего заряда находятся в неплохом согласии с результатами других исследований, где аналогичная величина была рассчитана на основе экспериментальных данных или методом функционала плотности. При отсутствии дефектов представленные результаты хорошо согласуются с результатами, получаемыми в рамках  $M$ -модели адсорбции (модель Давыдова). Предложена аппроксимация для плотности состояний неупорядоченного графена и функции сдвига адсорбированного атома. Такая аппроксимация позволяет получать аналитические выражения для переходящего заряда, энергии адсорбции, дипольного момента.

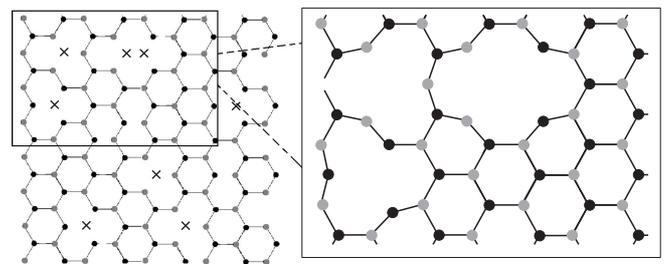
### 1. Введение

Графен после демонстрации возможности его получения и экспериментального доказательства его уникальных свойств [1] несомненно открывает новое направление в физике благодаря множеству совершенно новых явлений. Уникальные свойства графена делают его перспективным материалом для электроники, позволяя наблюдать как обычные квантовые эффекты, так и „неуловимые“ в других материалах квантово-электродинамические эффекты [2]. Линейность спектра вблизи  $K$ -точки зоны Бриллюэна, а также двукратное вырождение из-за наличия двух эквивалентных подрешеток делают электронный газ графена нестандартным и привлекательным объектом для исследования. Особенно важно, что такой спектр устойчив относительно кулоновского взаимодействия. Это обстоятельство является следствием законов симметрии [3].

Одним из основных направлений является исследование адсорбционных свойств графена (см., например, [4–19]). Интерес к такому исследованию обусловлен несколькими причинами. С помощью адсорбированных атомов и молекул можно получать необходимые характеристики, что важно с практической точки зрения. Другое существенное обстоятельство заключается в том, что адсорбция различных атомов и молекул изменяет спектр графена, в котором открывается энергетическая щель. Этот результат интересен с учетом возможных приложений графена. В ряде случаев графен проявляет уникальные адсорбционные свойства. Следует отметить результаты работ [4,6,12–16], в которых бы-

ло показано, что атомы щелочных и редкоземельных металлов могут образовывать на графене термически стабильные металлические островки. Такие островки перспективны, например, с точки зрения возможности выращивания на этом материале наноструктур, свойствами которых можно легко управлять, меняя электронную структуру подложки.

Для нас представляет интерес подход, примененный в работах [17–19], посвященных теоретическому исследованию адсорбции на графене. В [17] была предложена простая модель адсорбции на графене ( $M$ -модель), которая является вполне адекватной и оказалась достаточно эффективной [17–19]. В настоящей работе в рамках такого подхода мы рассмотрим некоторые особенности адсорбции на неупорядоченном графене (рис. 1).



**Рис. 1.** Неупорядоченный графен с дефектами типа вакансий. В местах вакансий могут располагаться чужеродные атомы. Черные и серые кружки — атомы, относящиеся к различным подрешеткам, крестики — узлы решетки, где отсутствуют атомы графена, т. е. имеются дефекты.

Интерес к изучению неупорядоченного графена, как и других неупорядоченных систем, очевиден в связи с тем, что в реальных образцах неизбежны дефекты (в качестве дефектов могут выступать примесные атомы, вакансии и т.д.). Кроме того, неупорядоченность используется для получения щели в энергетическом спектре графена. Электронные состояния неупорядоченного изолированного графена были подробно рассмотрены в работах [20,21], результаты которых также здесь использованы. Отметим также, что в [22] был предсказан эффект появления области с аномальной дисперсией и новой нодальной точки при превышении определенного порогового значения концентрации резонансных дефектов. В работе [23] рассмотрен вопрос о перенормировке скорости Ферми в примесном графене. В [23] было показано, что примеси играют достаточно большую роль в эффекте перенормировки скорости Ферми в непосредственной окрестности точки Дирака (скорость Ферми при определенных условиях увеличивается почти в полтора раза). Подчеркнем, что это очень важный результат. Так, например, в работе [24], где экспериментально наблюдался такой эффект, было высказано утверждение, что наличие примесей в экспериментальных образцах не может влиять на скорость Ферми, а перенормировка последней происходит только за счет кулоновского взаимодействия между электронами. Таким образом, выяснение всех этих вопросов представляет большой интерес. Графен и другие углеродные наноструктуры, содержащие различного рода дефекты, в том числе адсорбированные и интеркалированные атомы, изучались в [25–28], где были исследованы спектральные и транспортные свойства таких систем.

## 2. Плотность состояний неупорядоченного графена

Гамильтониан рассматриваемой задачи запишем в виде

$$H = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \sum_{q,k,\sigma} U_q (A_{k+q,\sigma}^+ A_{k,\sigma} + B_{k+q,\sigma}^+ B_{k,\sigma}) + E_a \sum_{\sigma} a_{\sigma}^+ a_{\sigma} + \vartheta a_{\uparrow}^+ a_{\uparrow} a_{\downarrow}^+ a_{\downarrow} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,\sigma} (V_{ka} c_{k\sigma}^+ a_{\sigma} + V_{ak} a_{\sigma}^+ c_{k\sigma}). \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon_k$  — энергетический спектр электронов графена;  $N$  — число атомов в кристаллической решетке графена;  $c_{k\sigma}^+$  ( $c_{k\sigma}$ ) — оператор рождения (уничтожения) электрона графена, находящегося в состоянии  $k\sigma$ ;  $k$  — двумерный волновой вектор электронов графена;  $\sigma$  — спиновое число;  $a_{\sigma}^+$  ( $a_{\sigma}$ ) — оператор рождения (уничтожения) электрона атома адсорбата;  $V_{ik}$  — матричный элемент гибридизации между состояниями  $a\sigma$  и  $k\sigma$ ;  $E_a$  — энергия электрона адатома;  $\vartheta$  — энергия внутриаомного кулоновского отталкивания электронов

с противоположными спинами;  $U_k = \sum_i U_i e^{-ikr}$ ;  $U_i$  — случайный потенциал на  $i$ -м узле (для вакансий  $U \rightarrow \infty$ ) кристаллической решетки графена;  $A_{k,\sigma}^+$  ( $A_{k,\sigma}$ ) — оператор рождения (уничтожения) электрона графена, относящегося к подрешетке  $A$ ;  $B_{i,\sigma}^+$ ,  $B_{i,\sigma}$  — аналогичные операторы для подрешетки  $B$ . Последний член в гамильтониане (1) мы оставили таким же, как в случае упорядоченного графена. Другими словами, в данном случае предполагается, что адатом одинаково взаимодействует с соответствующим узлом графена независимо от того, есть в нем атом углерода или нет. Однако последнее не совсем верно. Матричный элемент гибридизации в случае неупорядоченного графена следовало бы определить следующим образом:  $V_{ak} = \sum_i V_{ai} \eta_i e^{-ikr}$ , где величина  $\eta$  равна единице, если  $i$ -й узел занят атомом углерода, и нулю в обратном случае. Однако учет этого факта значительно усложняет задачу, поэтому для качественных расчетов мы положим  $\eta_i = 1$ , что вполне разумно для адсорбции одиночных атомов.

Дальше поступим следующим образом. Сначала оставим только первые два члена в гамильтониане (1) и получим соответствующие функции Грина (случай изолированного неупорядоченного графена), а также исследуем плотность состояний. Затем, используя полученные функции Грина в качестве затравочных и воспользовавшись полным гамильтонианом (1), найдем окончательные функции Грина для системы неупорядоченный графен–адатом.

Гамильтониан изолированного неупорядоченного графена запишется в виде

$$H_1 = H_0 + H_{\text{dis}} = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \sum_{q,k,\sigma} U_q (A_{k+q,\sigma}^+ A_{k,\sigma} + B_{k+q,\sigma}^+ B_{k,\sigma}), \quad (2)$$

где  $H_{\text{dis}}$  — это гамильтониан, соответствующий дефектам.

В однодефектном случае  $U_q = U/N$  [20] и справедливо уравнение

$$G(k, \omega) = G_0(k, \omega) + G_0(k, \omega) T_{\text{dis}}(\omega) G(k, \omega), \quad (3)$$

где собственно энергетическая часть  $T_{\text{dis}}(k, \omega)$  (однодефектная  $T$ -матрица) определяется как [29]

$$T_{\text{dis}}(\omega) = \frac{U}{N} (1 - U \bar{G}_0(\omega))^{-1}, \quad (4)$$

где

$$\bar{G}_0(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k G_0(k, \omega), \quad (5)$$

а  $G_0(k, \omega)$  есть функция Грина, соответствующая гамильтониану  $H_0$ .

Для случая конечной (но малой) концентрации дефектов  $n = N_{\text{dis}}/N$  имеем

$$G(k, \omega) = G_0(k, \omega) + G_0(k, \omega) T(\omega) G(k, \omega), \quad (6)$$

где  $T(\omega)$  определяется выражением

$$T(\omega) = N_{\text{dis}} T_{\text{dis}}(\omega) = nU(1 - U\bar{G}_0(\omega))^{-1}. \quad (7)$$

Для вакансий  $U \rightarrow \infty$ , а следовательно,  $T(\omega) = -n(\bar{G}_0(\omega))^{-1}$ . Далее будем рассматривать только дефекты типа вакансий.

Из уравнения Дайсона [20] получаем выражение для функции Грина электрона неупорядоченного изолированного графена

$$G(k, \omega) = [G_0^{-1}(k, \omega) - T(\omega)]^{-1}. \quad (8)$$

Учитывая, что  $G_0^{-1}(k, \omega) = \omega - \varepsilon_k$ , окончательно получаем

$$G(k, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_k - T(\omega)}. \quad (9)$$

Плотность состояний (здесь и далее подразумевается плотность состояний, приходящаяся на один атом графена) определяется обычным образом:  $\rho(\omega) = \pi^{-1} \text{Im} \bar{G}(\omega - i0)$ , где  $\bar{G}(\omega) = N^{-1} \sum_k G(k, \omega)$ . Таким образом, получаем

$$\begin{aligned} \rho(\omega) = & \frac{SB}{2\pi^2 v_F^2 \hbar^2} \ln \left[ \frac{((\omega - A) - 4B^2 - \xi^2)^2 + 4B^2(\omega - A)^2}{((\omega - A)^2 + 4B^2)} \right] \\ & - \frac{S(\omega - A)}{\pi^2 v_F^2 \hbar^2} \left[ \text{arctg} \frac{(\omega - A)^2 - 4B^2 - \xi^2}{2B(\omega - A)} \right. \\ & \left. - \text{arctg} \frac{(\omega - A)^2 - 4B^2}{2B(\omega - A)} \right], \end{aligned} \quad (10)$$

где  $\xi$  — ширина зоны Бриллюэна графена ( $\xi \simeq 2.8 \text{ eV}$ ), а функции  $A(\omega)$  и  $B(\omega)$  определены следующим образом:

$$A(\omega) = \frac{n\Lambda(\omega)}{(\Lambda(\omega))^2 + \pi^2(\rho_0(\omega))^2},$$

$$B(\omega) = \frac{\pi n \rho_0(\omega)}{(\Lambda(\omega))^2 + \pi^2(\rho_0(\omega))^2},$$

$$\rho_0(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k \delta(\omega - \varepsilon_k) = \frac{S|\omega|}{\pi^2 v_F^2 \hbar^2},$$

$$\Lambda(\omega) = P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\rho_0(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'} = -\frac{S\omega}{2\pi^2 v_F^2 \hbar^2} \ln \left| \frac{\omega^2 - \xi^2}{\omega^2} \right|. \quad (11)$$

Легко видеть, что при  $n \rightarrow 0$ ,  $\rho \rightarrow \rho_0$ . Величину  $S$  определим аналогично работам [17] исходя из естественного условия, что один атом недопированного графена содержит один электрон в  $2p_z$ -состоянии, т. е.

$$\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho_0(\omega) d\omega = \frac{S}{\pi^2 v_F^2 \hbar^2} \int_{-\xi}^0 |\omega| d\omega = 1, \quad (12)$$

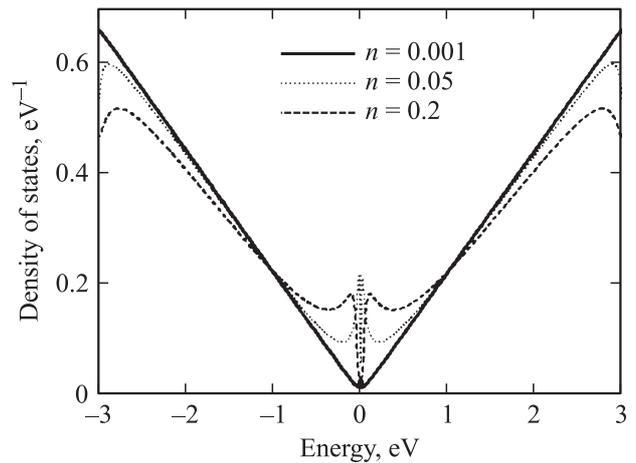


Рис. 2. Плотность состояний неупорядоченного графена при различных значениях концентрации вакансий.

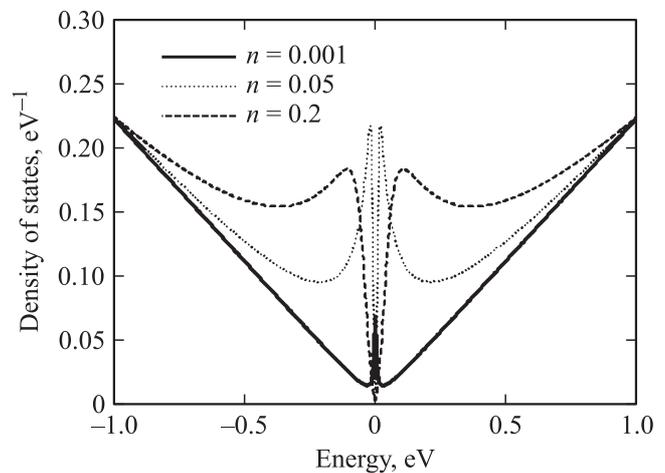


Рис. 3. Плотность состояний неупорядоченного графена в непосредственной окрестности нуля.

где  $\varepsilon_F$  — энергия Ферми, равная нулю для недопированного графена. Из этого условия получаем

$$S = \frac{2\pi v_F^2 \hbar^2}{\xi^2}.$$

Здесь следует отметить, что в нашем случае  $S \neq S_1/2$  ( $S_1 = 3\sqrt{3}a^2/2$  — площадь одной элементарной ячейки графена). Это связано с тем, что мы ограничили зону Бриллюэна и рассматриваем только область энергий ( $\pm\xi$ ), где спектр линейный, а следовательно, значение интеграла в (12) уменьшилось. Таким образом, имеем

$$\rho_0(\omega) = \frac{2|\omega|}{\xi^2}, \quad \Lambda(\omega) = -\frac{\omega}{\xi^2} \ln \left| \frac{\omega^2 - \xi^2}{\omega^2} \right|. \quad (13)$$

На рис. 2 изображена плотность состояний (10) неупорядоченного графена. Здесь и далее мы приняли  $|\xi| = 3 \text{ eV}$ .

На рис. 3 показано более детальное поведение плотности состояний при низких энергиях.

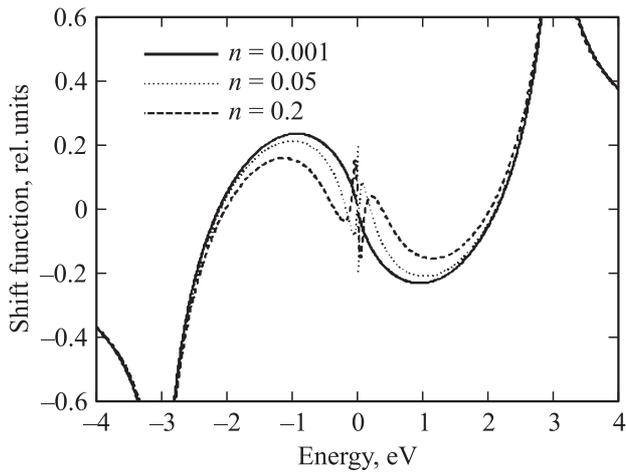


Рис. 4. Функция сдвига при различных значениях концентрации вакансий.

### 3. Адаом на неупорядоченном графене

Следуя принятой нами последовательности действий, перепишем гамильтониан (1) таким образом, чтобы в качестве затравочных функций Грина в нем выступали функции (9). Тогда

$$H = \sum_{k,\sigma} \tilde{\epsilon}_k(\omega) c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + E_a \sum_{\sigma} a_{\sigma}^+ a_{\sigma} + \vartheta a_{\uparrow}^+ a_{\uparrow} a_{\downarrow}^+ a_{\downarrow} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,\sigma} (V_{ka} c_{k\sigma}^+ a_{\sigma} + V_{ak} a_{\sigma}^+ c_{k\sigma}), \quad (14)$$

где  $\tilde{\epsilon}_k(\omega) = \epsilon_k + T(\omega)$ . Используя гамильтониан (14), для функции Грина адаатома получим

$$G_a^{-1}(\omega) = \omega - \epsilon_a - \Sigma(\omega) - i\Gamma(\omega), \quad (15)$$

где

$$\epsilon_a = E_a + \vartheta n_a, \quad (16)$$

$$\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho(\omega), \quad (17)$$

$$\Sigma(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'}. \quad (18)$$

Здесь  $n_a$  — число заполнения адаатома,  $\Gamma$  и  $\Sigma$  — полуширина и сдвиг квазиуровня адаатома соответственно. Условие (18) есть общее свойство аналитических функций, доказываемое в учебниках по статистической физике (см., например, [30]).

После сделанных замечаний и принятых аппроксимаций перейдем непосредственно к исследованию характеристик адсорбированного на неупорядоченном графене атома. Рассмотрим функцию сдвига. С помощью гамиль-

тониана (14) получим

$$\begin{aligned} \Sigma(\omega) &= \frac{V^2}{2} \sum_{a=\pm 1} \sum_k \frac{\omega - \alpha \epsilon_k + A}{(\omega - \alpha \epsilon_k + A)^2 + B^2} \\ &= \frac{BV^2}{\xi^2} \left[ \operatorname{arctg} \frac{\xi^2 + B^2 - (\omega + A)^2}{2B(\omega + A)} - \operatorname{arctg} \frac{B^2 - (\omega + A)^2}{2B(\omega + A)} \right] \\ &\quad - \frac{(\omega + A)V^2}{2\xi^2} \ln \frac{(\xi^2 + B^2 - (\omega + A)^2)^2 + 4B^2(\omega + A)^2}{(B^2 + (\omega + A)^2)^2}. \end{aligned} \quad (19)$$

Легко показать, что при  $n \rightarrow 0$  имеет место естественный переход:  $\Sigma(\omega) \rightarrow V^2 \Lambda(\omega)$ . Функция сдвига изображена на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что наиболее сильная зависимость функции сдвига от концентрации вакансий наблюдается вблизи нуля ( $\pm 1$  eV). Для больших энергий функция сдвига практически не зависит от концентрации вакан-

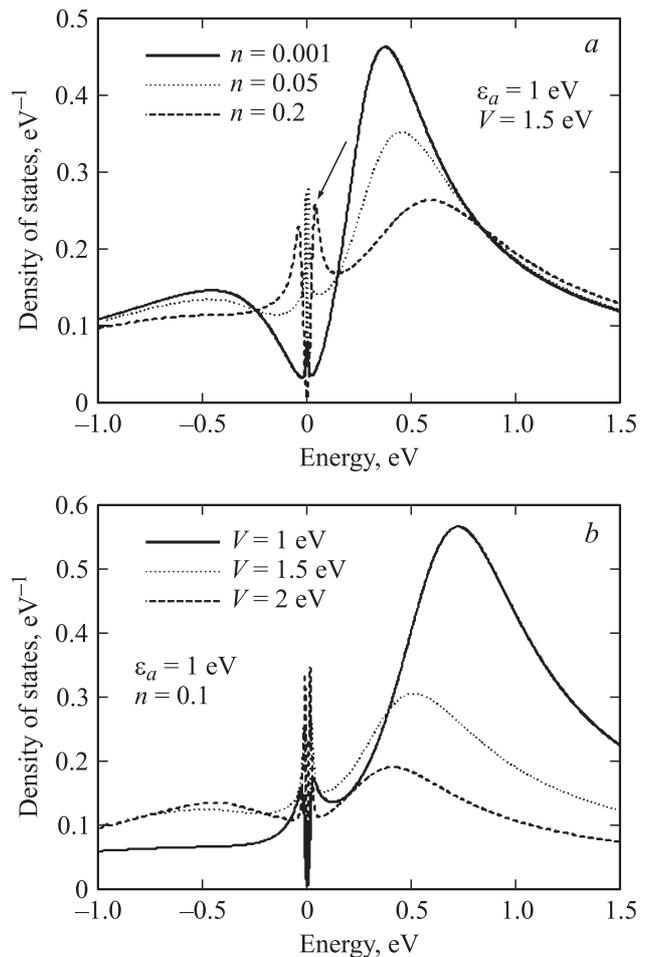
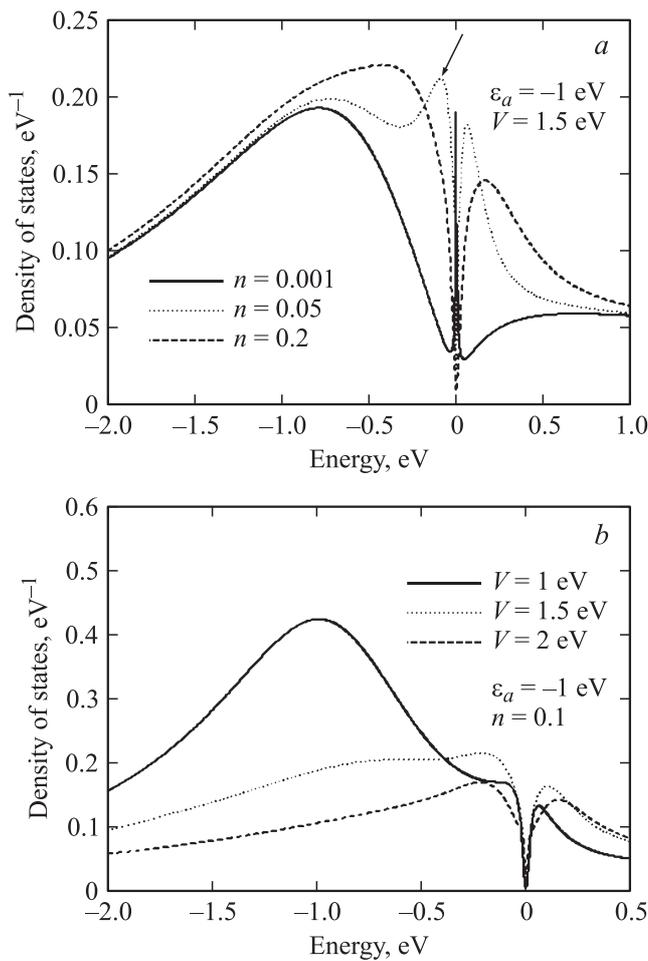


Рис. 5. Плотность состояний адаатома с положительной энергией квазиуровня при различных концентрациях вакансий (a) и при различных значениях потенциала гибридизации и фиксированной концентрации вакансий (b). Стрелка указывает на дополнительный максимум, возникающий в плотности состояний.



**Рис. 6.** Плотность состояний адатома с отрицательной энергией квазиуровня при различных концентрациях вакансий (a) и при различных значениях потенциала гибридизации и фиксированной концентрации вакансий (b). Стрелка указывает на дополнительный максимум, возникающий в плотности состояний.

сий. Это означает, что гибридизационный сдвиг квазиуровня адатома определяется в основном несколькими атомами подложки, с которыми непосредственно взаимодействует адатом. Поэтому неупорядоченность влияет на этот сдвиг незначительно. Для плотности состояний на адатоме  $\rho_a(\omega) = \pi^{-1} \text{Im } G_a$  получаем

$$\rho_a(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{(\omega - \varepsilon_a - \Sigma(\omega))^2 + \Gamma^2(\omega)}. \quad (20)$$

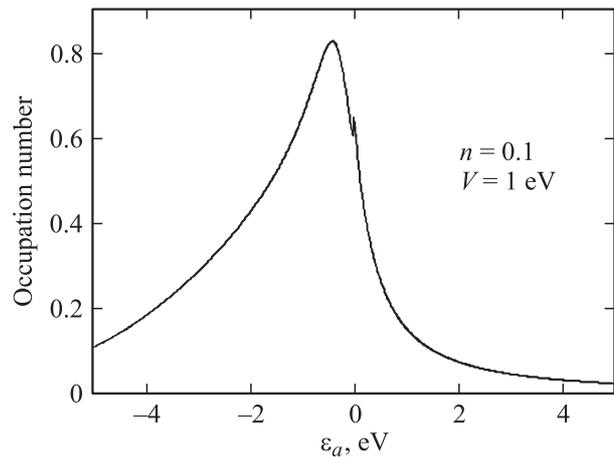
Плотность состояний адатома представлена на рис. 5, 6, где использовались точные выражения для плотности состояний неупорядоченного графена (10) и функции сдвига (19). При увеличении концентрации вакансий вблизи нуля появляется дополнительный максимум (новый квазиуровень). Однако не исключено, что этот максимум может быть артефактом, связанным с принятыми аппроксимациями.

#### 4. Заряд адатома

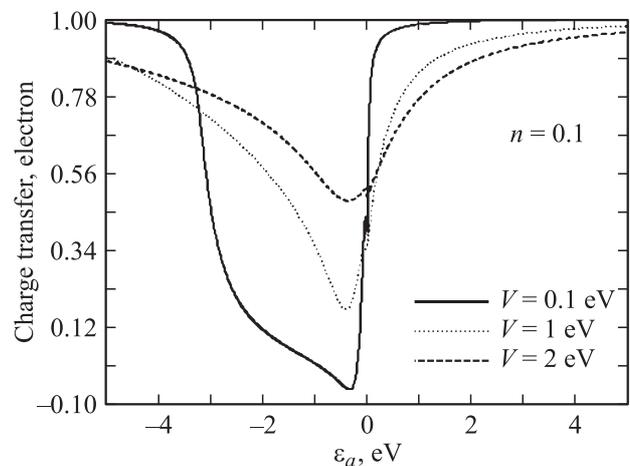
Число заполнения адатома определим стандартным образом [31]:

$$n_a = \int_{-\xi}^{\varepsilon_F} \rho_a(\omega) d\omega. \quad (21)$$

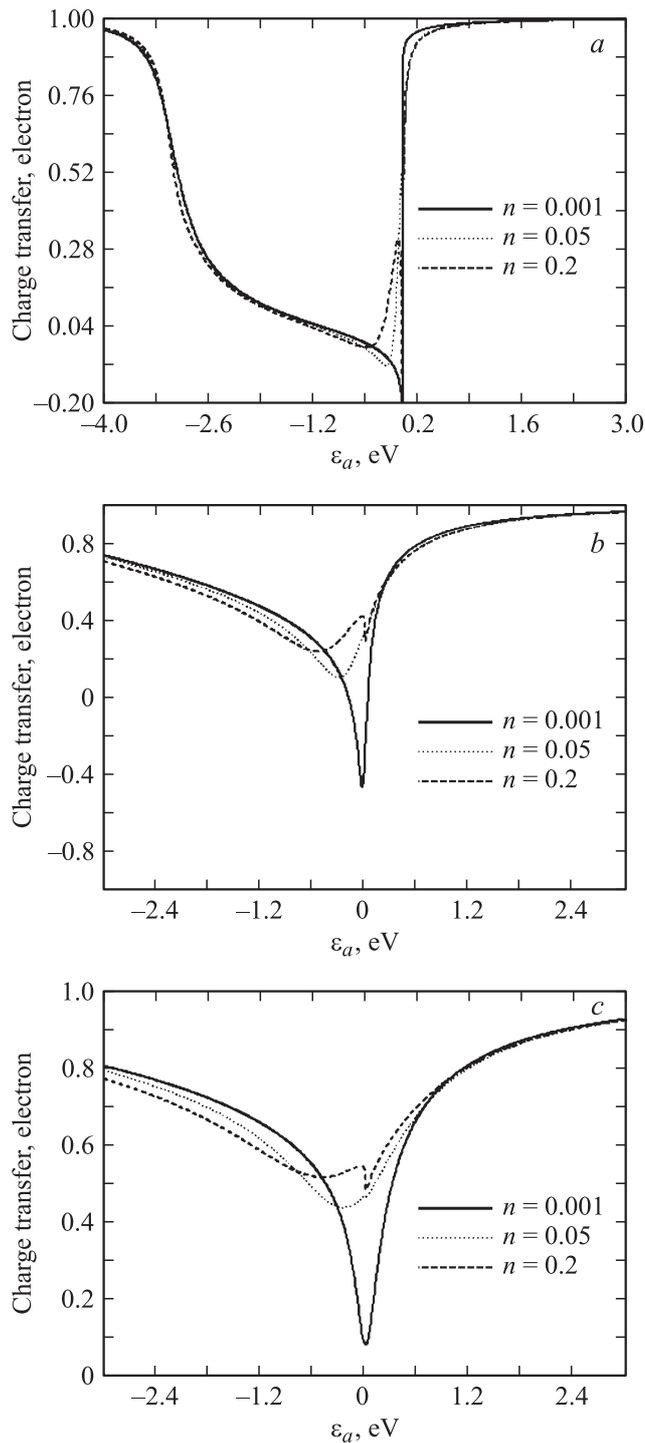
Здесь мы рассмотрим общие законы изменения заряда адатома при варьировании таких величин, как потенциал гибридизации, энергия квазиуровня адатома, концентрация вакансий. Расчеты для атомов конкретных элементов проведены в разделе 6. Необходимо отметить, что число заполнения определяется также и локальным вкладом помимо зонного вклада, который выражается формулой (21). Однако в настоящей работе мы пренебрегаем этим вкладом, так как здесь нас интересуют больше качественные эффекты, чем количественные.



**Рис. 7.** Зависимость числа заполнения адатома от энергии квазиуровня при фиксированном значении концентрации вакансий.



**Рис. 8.** Зависимость величины переходящего заряда от энергии квазиуровня при различных значениях потенциала гибридизации и фиксированном значении концентрации вакансий.



**Рис. 9.** Зависимость величины переходящего заряда от энергии квазиуровня при различных значениях концентрации вакансий и фиксированном значении потенциала гибридизации.  $V, \text{eV}$ :  $a$  — 0.1,  $b$  — 1,  $c$  — 2.

На рис. 7 представлена зависимость числа заполнения адатома от энергии квазиуровня при фиксированном значении концентрации вакансий.

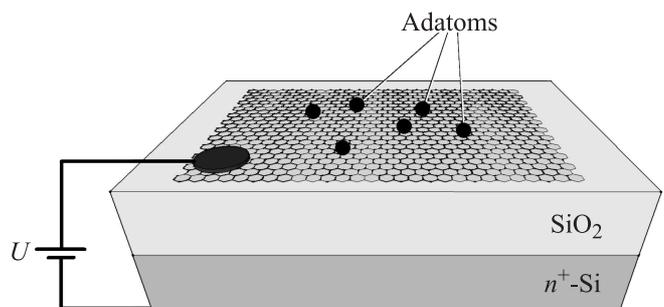
Наиболее важной величиной, определяющей природу адсорбции, является переходящий заряд, равный

индуцированному заряду адатома, определенному как  $\Delta q = (1 - n_a)e$ , где  $e$  — заряд электрона. На рис. 8 показана зависимость величины переходящего заряда от энергии квазиуровня адатома при различных значениях потенциала гибридизации и фиксированном значении концентрации вакансий.

Из рис. 8 видно, что в интервале энергий, соответствующих зоне Бриллюэна графена, переходящий заряд много меньше, чем за его пределами. Это можно понять из следующих соображений: состояния из этого интервала заняты электронами графена; следовательно, вероятность перехода электрона на эти состояния мала. При увеличении потенциала гибридизации область подобных энергий сужается. Это обстоятельство указывает на то, что электроны графена, занимавшие ранее такие состояния, покидают их, переходя на адатом и тем самым высвобождая эти энергетические уровни.

На рис. 9 приведены зависимости величины переходящего заряда от энергии квазиуровня адатома при различных значениях потенциала гибридизации и концентрации вакансий. Из этого рисунка видно, что наиболее существенно дефекты влияют на переходящий заряд вблизи нулевой энергии. Вдали от нуля дефекты практически никакой роли не играют. Это обстоятельство связано с тем, что влияние дефектов на плотность состояний изолированного графена, а следовательно, и на функцию сдвига адатома существенно именно вблизи нулевой энергии.

Отметим, что одно из уникальных свойств графена как материала для электроники заключается в следующем. С помощью приложенного электрического поля можно легко управлять уровнем Ферми графена, допируя его электронами или дырками. В то же время величина переходящего заряда, которая определяет природу адсорбции, а следовательно, и энергию связи, зависит от энергии Ферми графена (21). Таким образом, появляется возможность варьировать адсорбцию атомов на графене (рис. 10). Управление адсорбцией и десорбцией является центральной проблемой физики поверхности, потому что это позволяет получать необходимые характеристики с помощью адсорбированных атомов и молекул и



**Рис. 10.** Структурная схема системы, позволяющей управлять адсорбцией атомов на графене за счет изменения уровня Ферми графена (допирования электронами или дырками).

представляет большой практический интерес. В случае графена, очевидно, это особенно важно. Аналогичная идея была рассмотрена в работах [32,33], где в рамках простой модели исследовались электронные состояния системы квантовая точка–монослой (бислой) графена–подложка  $\text{SiO}_2 + n^+\text{-Si}$  и было показано, что, варьируя уровень Ферми графена, можно управлять количеством носителей в квантовой точке, от которого зависят оптические свойства последней.

### 5. Аппроксимации для неупорядоченного графена и адатома на нем

Выражения для плотности состояний неупорядоченного графена, а также для функции сдвига уровня адатома достаточно сложные, что не позволяет получать аналитические выражения для таких важных характеристик, как заряд адатома, дипольный момент, энергия связи и т.д. В то же время аналитические выражения полезны для выявления качественных особенностей. В связи с этим дальнейшие наши действия будут состоять в том, чтобы аппроксимировать плотность состояний неупорядоченного графена и функцию сдвига таким образом, чтобы можно было проводить аналитические расчеты.

Начнем с плотности состояний неупорядоченного графена. Схема аппроксимации демонстрируется на рис. 11.

Плотность состояний неупорядоченного графена будем аппроксимировать линейными функциями с различными наклонами на разных участках (рис. 11). Линейные функции наиболее удобны в данном случае, хотя такая аппроксимация достаточно грубая. Аппроксимационная кривая строится на точках экстремума точной функции плотности состояний, которые в свою очередь зависят от концентрации вакансий. Соответственно аппроксимация будет содержать концентрацию вакансий. С учетом сказанного аппроксимация плотности состояний может быть записана в виде

$$\rho(\omega) = \begin{cases} a|\omega|, & |\omega| < \Omega_{34}, \\ -b(|\omega| - \omega_1), & \Omega_{34} < |\omega| < \Omega_{25}, \\ c|\omega| + d, & \Omega_{25} < |\omega| < \Omega_{61}, \\ 0, & \Omega_{61} < |\omega|. \end{cases} \quad (22)$$

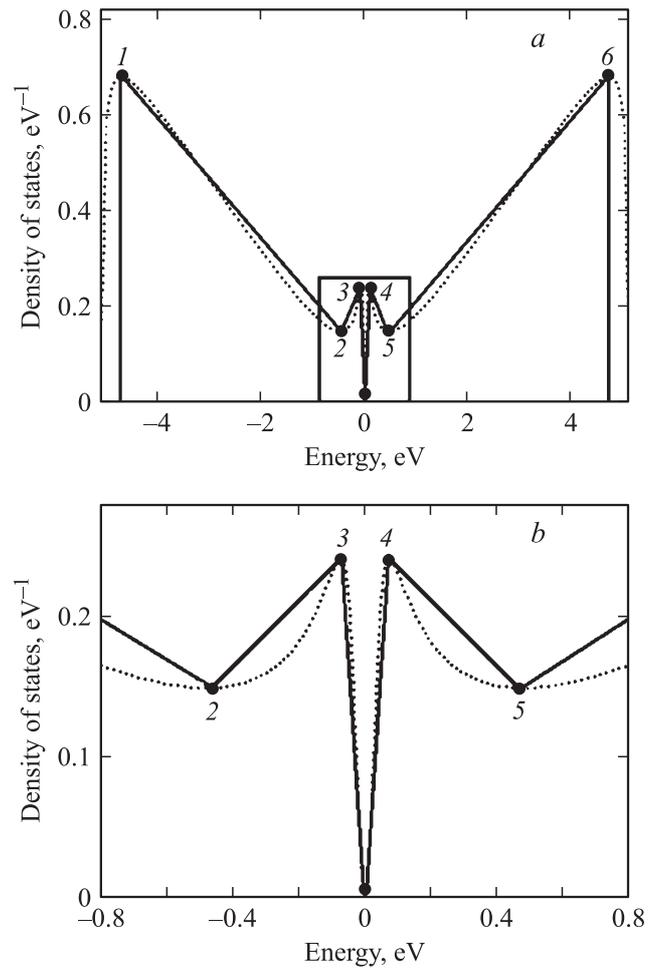
Характеристические параметры в выражении (22) определены следующим образом:

$$a = \frac{\rho(\Omega_{34})}{\Omega_{34}}, \quad b = \frac{\rho(\Omega_{34}) - \rho(\Omega_{25})}{\Omega_{25} - \Omega_{34}}, \quad c = \frac{\rho(\Omega_{61}) - \rho(\Omega_{25})}{\Omega_{61} - \Omega_{25}},$$

а характеристические энергии находятся из условия

$$\left. \frac{\partial \rho(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega=\pm\Omega_{34}} = \left. \frac{\partial \rho(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega=\pm\Omega_{25}} = \left. \frac{\partial \rho(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega=\pm\Omega_{61}} = 0, \quad (23)$$

т.е. являются экстремумами функции  $\rho(\omega)$ . Ясно, что при  $n = 0$  должны выполняться условия  $\Omega_{34} = \Omega_{35} = 0$  и  $\Omega_{61} = \xi$ ,  $c = 2/\xi^2$ ,  $d = 0$ .



**Рис. 11.** *a)* Плотность состояний неупорядоченного графена (пунктирная линия) при  $n = 0.1$  и схема используемой аппроксимации (сплошная линия). *b)* То же в непосредственной окрестности нуля. 1–6 — точки экстремумов.

На рис. 12 показано графическое решение уравнения (23). Аналитическое решение этого уравнения затруднено. Ясно видно, что при  $n \rightarrow 0$  выполняется указанное выше условие:  $\Omega_{34}, \Omega_{25} \rightarrow 0$  и  $\Omega_{61} \rightarrow \xi$ . При малых концентрациях вакансий ( $n \leq 0.02$ ) из двух характеристических частот ( $\Omega_{34}$  и  $\Omega_{25}$ ) остается отличной от нуля только одна:  $\Omega_{25}$ . Это видно из рис. 12, *a* (см. кривые для  $n = 0.01$  и  $0.02$ ). Это обстоятельство связано с тем, что при малых концентрациях площадь треугольника, образованного точками 3, 4 и точкой „нуль“ на оси абсцисс рис. 11, близка к нулю. Поэтому точки 3 и 4 сливаются в одну, а именно в нуль. Площадь указанного треугольника пренебрежимо мала и для сравнительно больших концентраций вакансий ( $n \approx 0.1$ ), что позволяет в ряде случаев пренебрегать этим участком аппроксимационной кривой. В дальнейшем также положим  $\Omega_{34} = 0$ .

Перейдем к разработке аппроксимации для функции сдвига. Функцию сдвига также будем аппроксимировать

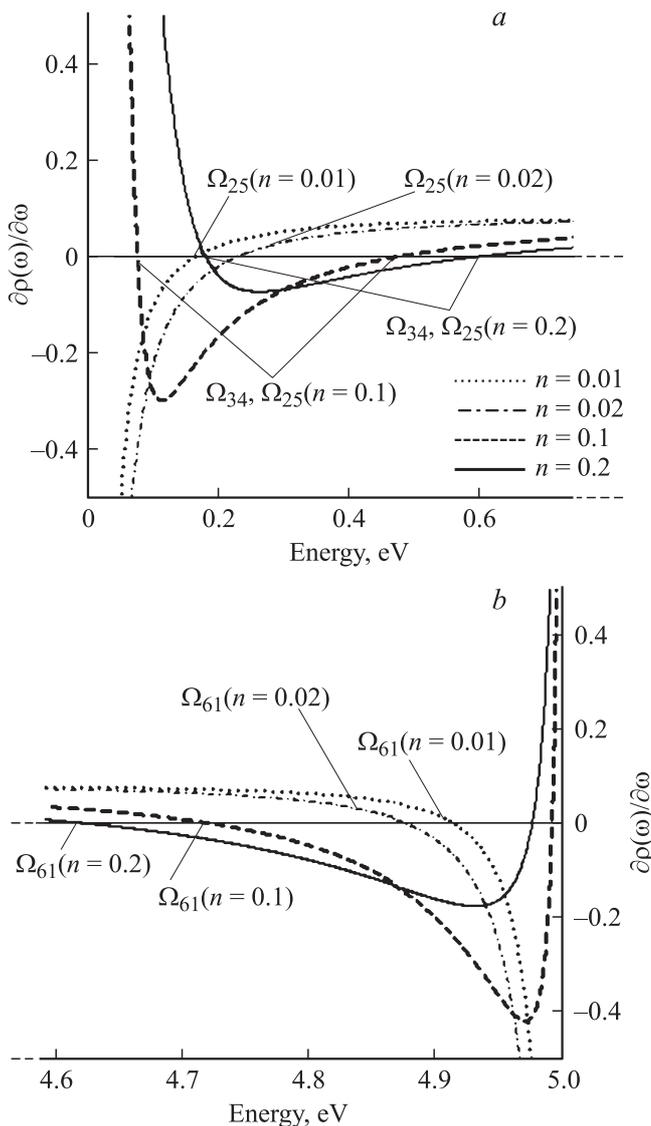


Рис. 12. Поведение функции  $d\rho(\omega)/d\omega$ . *a* — в окрестности нуля, *b* — в окрестности точки  $\omega = \xi$  ( $|\xi| = 5$  eV).

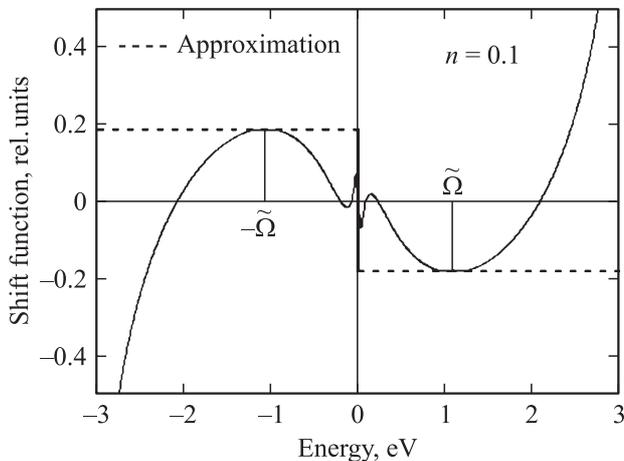


Рис. 13. Аппроксимация функции сдвига.

следующим образом (рис. 13):

$$\Sigma(\omega) = \Sigma(-\tilde{\Omega})\Theta(-\omega) + \Sigma(\tilde{\Omega})\Theta(\omega), \quad (24)$$

где  $\Theta(\omega)$  — единичная функция Хевисайда, а характерная частота определена из условия

$$\left. \frac{\partial \Sigma(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega=\pm\tilde{\Omega}} = 0. \quad (25)$$

Используя выражения (20)–(22), (24) получим следующее выражение для числа заполнения адатома:

$$\begin{aligned} n_a = & -\frac{V^2c}{2(1+\pi^2V^4c^2)} \ln \frac{(\Omega_{25}+A)^2 + \pi^2V^4c^2A^2}{(\xi+A)^2 + \pi^2V^4c^2A^2} \\ & + \frac{1}{\pi(1+\pi^2V^4c^2)} \left[ \operatorname{arctg} \frac{\Omega_{25}+A}{\pi V^2cA} - \operatorname{arctg} \frac{\xi+A}{\pi V^2cA} \right] \\ & + \frac{V^2b}{2(1+\pi^2V^4b^2)} \ln \frac{(B-\omega_1)^2 + \pi^2V^4b^2B^2}{(B-\omega_1+\Omega_{25})^2 + \pi^2V^4b^2B^2} \\ & + \frac{1}{\pi(1+\pi^2V^4b^2)} \left[ \operatorname{arctg} \frac{B-\omega_1}{\pi V^2bB} - \operatorname{arctg} \frac{B-\omega_1+\Omega_{25}}{\pi V^2bB} \right], \end{aligned} \quad (26)$$

где  $\omega_1 = \rho(\Omega_{34})/b$ ,

$$A = \frac{\varepsilon_a + \Sigma(\tilde{\Omega})}{1 + \pi^2V^4c^2}, \quad B = \frac{\omega_1 + \varepsilon_a \Sigma(\tilde{\Omega})}{1 + \pi^2V^4b^2},$$

а также положено  $\Omega_{61} = \xi$  и  $d = 0$ . Ввиду громоздкости получаемых выражений и нехватки места конкретные расчеты с использованием предложенных аппроксимаций мы проведем в отдельной работе.

### 6. Оценка заряда для атомов некоторых металлов

Для расчета заряда атомов нам понадобятся две характеристики адатома: энергия квазиуровня и потенциал гибридизации, который зависит от типа адатома, а также от типа адсорбции. Многочисленные расчеты и экспериментальные измерения (см., например, [4,12,13]) показывают, что при адсорбции металлических атомов, как правило, наблюдаются три адсорбционных центра (рис. 14). Эти позиции отличаются наиболее высокими значениями энергии адсорбции. Наиболее вероятной из трех позиций является позиция *H* (hollow), а самой маловероятной — позиция *T* (top). В настоящей работе мы рассматриваем наиболее вероятный случай, т.е. предполагаем, что атом адсорбируется в центре гексагона. Энергию квазиуровня определим аналогично работам [17], а именно с помощью соотношения [34]

$$\varepsilon_a = \Phi - I + e^2/4\lambda, \quad (27)$$

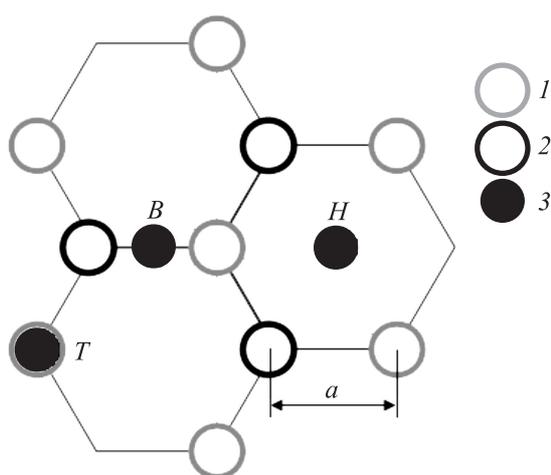
где  $\Phi$  — работа выхода графена,  $I$  — потенциал ионизации адатома,  $\lambda$  — среднее расстояние между адатомом

**Таблица 1.** Приблизительные значения энергии квазиуровня и потенциалов гибридизации для атомов некоторых металлов

Параметр	Li	Na	K	Ca	Al	Ga	In	Nd	Gd	Eu	Yb	Mn	Fe	Co
$\lambda, \text{\AA}$	1.09	1.44	2.02	1.86	1.37	1.37	1.60	2.32	2.21	2.23	2.03	2.67	1.26	1.2
$\epsilon_a, \text{\AA}$	3	2.48	2.55	0.93	1.74	1.74	1.57	1.14	0.7	1.05	0.61	0.35	0.06	0.25
$V_{sp\sigma}, \text{eV}$	1.98	1.56	1.10	1.61				1.26	1.32	1.31	1.44	2.21	2.34	2.43
$V_{pp\sigma}, \text{eV}$					4.24	4.24	3.67							
$V_{pp\pi}, \text{eV}$					-1.41	-1.41	-1.22							

**Таблица 2.** Величина переходящего заряда в системе графен-адатом для атомов различных элементов, вычисленная в ряде работ (для данных, полученных в настоящей работе, также указаны три типа гибридизации, для которых проводились расчеты)

Источник	Li	Na	K	Ca	Al	Ga	In	Nd	Gd	Eu	Yb	Mn	Fe	Co
[4]	0.90	0.73	0.76	0.78	0.88	0.88	0.84							
[12]								0.61	0.70	0.62	1.04			
[41]												0.84	1.28	1.10
[17]	0.90	0.92	0.96											
Наст. раб. ( $n = 0$ )														
$sp$	0.91	0.93	0.94	0.79				0.75	0.82	0.77	0.85	0.62	0.55	0.65
$pp\sigma$					0.91	0.91								
$pp\pi$					0.86	0.86								
Наст. раб. ( $n = 0.05$ )														
$sp$	0.93	0.92	0.94	0.78				0.78	0.88	0.80	0.89	0.76	0.77	0.78
$pp\sigma$					0.93	0.93								
$pp\pi$					0.86	0.86								
Наст. раб. ( $n = 0.2$ )														
$sp$	0.93	0.93	0.94	0.78				0.79	0.90	0.80	0.90	0.78	0.78	0.8
$pp\sigma$					0.94	0.94								
$pp\pi$					0.86	0.86								



**Рис. 14.** Три наиболее вероятных положения адатома на графене:  $H$  (hollow) — позиция в центре гексагона,  $B$  (bridge) — позиция в центре прямой, соединяющей ближайшие атомы углерода в графене,  $T$  (top) — позиция непосредственно над атомом углерода. 1, 2 —  $A$ - и  $B$ -подрешетки графена, 3 — адатомы.

и поверхностью графена,  $e^2/4\lambda$  — внутриатомное кулоновское отталкивание. Работа выхода графена согласно [35] составляет 4.6 eV, а согласно [36] — 5.11 eV. Мы вслед за авторами [17] положим  $\Phi = 5.11$  eV. Потенциалы ионизации различных атомов найдем из [37]. Величину  $\lambda$  определим аналогично работе [17] по выражению  $\lambda = \sqrt{(r_a + r_c)^2 - a^2} - r_c$ , где  $r_a$  — радиус адатома,  $r_c = 0.77 \text{\AA}$  — радиус атома углерода,  $a = 1.42 \text{\AA}$  — расстояние между ближайшими соседними атомами в графене. Потенциал гибридизации определим, как и в работе [17], по Харрисону [38–40]

$$V = V_{ija} = \eta_{ija} \frac{\hbar^2}{m_0(r_a + r_c)^2}, \quad (28)$$

где индексы  $i, j$  означают соответственно состояния адатома и графена, которые участвуют в гибридизации ( $i, j = s, p, d, f, \dots$ ),  $\alpha = \pi, \sigma$  — тип связи между адатомом и графеном,  $\eta_{ija}$  — характерная константа взаимодействия,  $m_0$  — масса свободного электрона. Понятно, что в данном случае  $j = p$ . Приблизительные значения параметров адатомов приведены в табл. 1.

Численные расчеты величины переходящего заряда, а также сравнение с данными других работ содержатся в табл. 2. Из этой таблицы можно заключить, что наиболее существенное влияние дефекты оказывают на величину переходящего заряда для атомов переходных элементов. Для всех элементов прослеживается одна общая закономерность: величина переходящего заряда, приходящаяся на один атом графена, растет при увеличении концентрации вакансий. Это очевидно, так как при уменьшении количества атомов графена доля приходящегося на каждый атом заряда должна увеличиваться. Отметим, что в настоящей работе считается, что основной вклад в адсорбцию вносит гибридизация  $s$ -орбитали атомов переходных металлов с  $2p_z$ -орбиталью атома углерода. Однако это не совсем правильно, поскольку для переходных металлов решающую роль играют  $d$ -орбитали. С этим обстоятельством, по-видимому, связано относительно плохое согласие между результатами настоящей работы и [41] (табл. 2). Однако здесь нас интересовало не столько количественное соответствие численному расчету, сколько качественное влияние дефектов на адсорбцию.

Во Введении было указано, что атомы щелочных и редкоземельных металлов могут образовывать на графене термически стабильные металлические островки [4,6,12–16]. Исследование таких островков принципиально отличается от исследования одиночных атомов, так как в случае адсорбции одиночных атомов или молекул электроны в основном локализованы на них, а при увеличении степени покрытия у электронов появляется возможность быть делокализованными в большей области пространства. Адсорбированные атомы могут обмениваться электронами между собой как напрямую, так и косвенно, т.е. через электронный газ графена. Таким образом, в монослое формируется двумерная зона Бриллюэна. Исследование электронных состояний таких слоев на упорядоченном графене было осуществлено в работе [42]. Представляет интерес провести аналогичное рассмотрение для графена с дефектами.

## Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov. *Nature* **438**, 197 (2005).
- [2] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2008).
- [3] E.G. Mishchenko. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 216 801 (2007).
- [4] K.T. Chan, J.B. Neaton, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **77**, 235 430 (2008).
- [5] A. Lugo-Solis, I. Vasiliev. *Phys. Rev. B* **76**, 235 431 (2007).
- [6] M. Klintonberg, S. Lebegue, M.I. Katsnelson, O. Eriksson. *Phys. Rev. B* **81**, 085 433 (2010).
- [7] K.-H. Jin, S.-M. Choi, S.-H. Jhi. *Phys. Rev. B* **82**, 033 414 (2010).
- [8] T.O. Wehling, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein. *Phys. Rev. B* **80**, 085 428 (2009).
- [9] H. Sevincli, M. Topsakal, E. Durgun, S. Ciraci. *Phys. Rev. B* **77**, 195 434 (2008).
- [10] H. Johll, H.C. Kang, E.S. Tok. *Phys. Rev. B* **79**, 245 416 (2009).
- [11] M. Wu, E.-Z. Liu, M.Y. Ge, J.Z. Jiang. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 102 505 (2009).
- [12] X. Liu, C.Z. Wang, M. Hupalo, Y.X. Yao, M.C. Tringides, W.C. Lu, K.M. Ho. *Phys. Rev. B* **82**, 245 408 (2010).
- [13] X. Liu, C.Z. Wang, Y.X. Yao, W.C. Lu, M. Hupalo, M.C. Tringides, K.M. Ho. *Phys. Rev. B* **83**, 235 411 (2011).
- [14] X. Liu, C.Z. Wang, M. Hupalo, W.C. Lu, M.C. Tringides, Y.X. Yao, K.M. Ho. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9157 (2012).
- [15] M. Hupalo, X. Liu, C.Z. Wang, W.C. Lu, Y.X. Yao, K.M. Ho, M.C. Tringides. *Adv. Mater.* **23**, 2082 (2011).
- [16] M. Hupalo, S. Binz, M.C. Tringides. *J. Phys.: Cond. Matter* **23**, 045 005 (2011).
- [17] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. *Письма в ЖТФ* **36**, 24, 77 (2010); *ФТТ* **53**, 3, 608 (2011).
- [18] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **53**, 12, 2414 (2011); *Письма в ЖТФ* **38**, 4, 41 (2012).
- [19] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **46**, 2, 204 (2012).
- [20] N.M.R. Peres, F. Guinea, A.H. Castro Neto. *Phys. Rev. B* **73**, 125 411 (2006).
- [21] V.M. Pereira, J.M.B. Lopes dos Santos, A.H. Castro Neto. *Phys. Rev. B* **77**, 115 109 (2008).
- [22] Ю.В. Скрипник, В.М. Локтев. *Письма в ЖЭТФ* **93**, 787 (2011).
- [23] Ю.В. Скрипник, В.М. Локтев. *Письма в ЖЭТФ* **94**, 605 (2011).
- [24] D.C. Elias, R.V. Gorbachev, A.S. Mayorov, S.V. Morozov, A.A. Zhukov, P. Blake, L.A. Ponomarenko, I.V. Grigorieva, K.S. Novoselov, F. Guinea, A.K. Geim. *Nature Phys.* **7**, 701 (2011).
- [25] V.M. Loktev, Yu.V. Skrypnyk. *ФНТ* **33**, 9, 1002 (2007).
- [26] V.M. Loktev, Yu.V. Skrypnyk. *ФНТ* **34**, 10, 1040 (2008).
- [27] V.M. Loktev, V. Turkovski. *ФНТ* **35**, 8/9, 805 (2009).
- [28] A. Feher, I.A. Gospodarev, V.I. Grishaev, K.V. Kravchenko, E.V. Manzhelii, E.S. Syrkin, S.B. Feodosyev. *ФНТ* **35**, 8/9, 862 (2009).
- [29] S. Doniach, E.H. Sondheimer. *Green's functions for solid state physicists*. World Scientific, Singapore (1988). 317 p.
- [30] Л. Каданов, Г. Бейм. *Квантовая статистическая механика*. Мир, М. (1964). 256 с.
- [31] A.M. Brodskiy, M.I. Urbakh. *Progr. Surf. Sci.* **8**, 103 (1977).
- [32] 3.3. Алисултанов, Р.П. Мейланов, А.К. Нухов, Г.М. Мусаев, Э.И. Идаятов. *Письма в ЖТФ* **38** 1, 1 (2012).
- [33] 3.3. Алисултанов. *ФТП* **47**, 6, 805 (2013).
- [34] Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус. *УФН* **122**, 125 (1977).
- [35] S.J. Sque, R. Jones, P.R. Briddon. *Phys. Status Solidi A* **204**, 3078 (2007).
- [36] A. Mattausch, O. Pankratov. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 076 802 (2007).
- [37] *Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова*. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [38] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **27**, 6, 3592 (1983).
- [39] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **31**, 4, 2121 (1985).
- [40] S. Froyen, W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **20**, 2420 (1979).
- [41] Y. Mao, J. Yuan, J. Zhong. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 115 209 (2008).
- [42] 3.3. Алисултанов. *ФНТ* **39**, 2, 225 (2013).