

## Адсорбция натрия и цезия на графите: расчет работы выхода

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург  
E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 мая 2009 г.

В рамках модели Андерсона–Ньюнса рассчитаны изменения заряда адатомов и работы выхода адсорбционных слоев натрия и цезия на графите. Результаты расчета хорошо согласуются с данными эксперимента. Показано, что имеет место переход электронов с адатомов на графитовую подложку, что приводит к понижению работы выхода.

PACS: 71.20.Dg, 73.20.Nb

Последовательное изучение адсорбции атомов щелочных металлов (АМ — alkali metals) на поверхности графита насчитывает уже два десятилетия [1]. Было показано, что при определенных условиях атомы АМ на графите образуют диффузный слой или двумерную (2D) структуру, соизмеримую с подложкой. При определенных концентрациях адсорбированных атомов в 2D-структурах могут наблюдаться скачкообразные структурные фазовые переходы. В пределах одной фазы рост концентрации адатомов сводится к простому увеличению их плотности. Главная технологическая проблема состоит в том, что в ряде случаев при сходных экспериментальных условиях образуются различные 2D-решетки АМ.

В работе [2] была рассмотрена адсорбция калия на графите. Для расчетов использовалась модель Андерсона–Ньюнса, которая вполне адекватно описывает адсорбцию различных атомов на металлических и полупроводниковых подложках [3]. В этой модели считается, что в переходах адатом–подложка участвует только один электрон и что адатомы взаимодействуют путем диполь-дипольного отталкивания. В настоящей работе мы применим этот подход к расчетам изменения

Параметры модели и результаты расчета заряда адатомов ( $\lambda$  — в Å;  $\Omega$ ,  $\Gamma$ ,  $\xi$  и  $\Phi$  — в eV,  $Z_0 \equiv Z(0)$ ,  $Z_{ML} \equiv Z(\Theta = 1)$ )

Адсорбат	Параметр	$\lambda$	$\Omega$	$\Gamma$	$\xi$	$\Phi$	$Z_0$	$Z_{ML}$
Na	Вариант I	1.39	2.05	5.45	11.66	19.12	0.23	0.10
	Вариант II	1.44	1.96	5.41	12.51	19.80	0.22	0.09
K	Вариант I	1.85	2.31	3.45	10.31	16.03	0.38	0.15
	Вариант II	2.02	2.14	3.57	12.36	17.55	0.34	0.12
Cs	Вариант I	2.24	2.32	3.11	10.70	15.40	0.41	0.16
	Вариант II	2.31	2.27	3.17	11.38	15.88	0.40	0.14

работы выхода  $\Delta\phi$  и величины заряда адатома  $Z$  в функции от степени покрытия  $\Theta$  поверхности адатомами.

В модели Андерсона–Ньюнса заряд адатомов вычисляется из уравнения

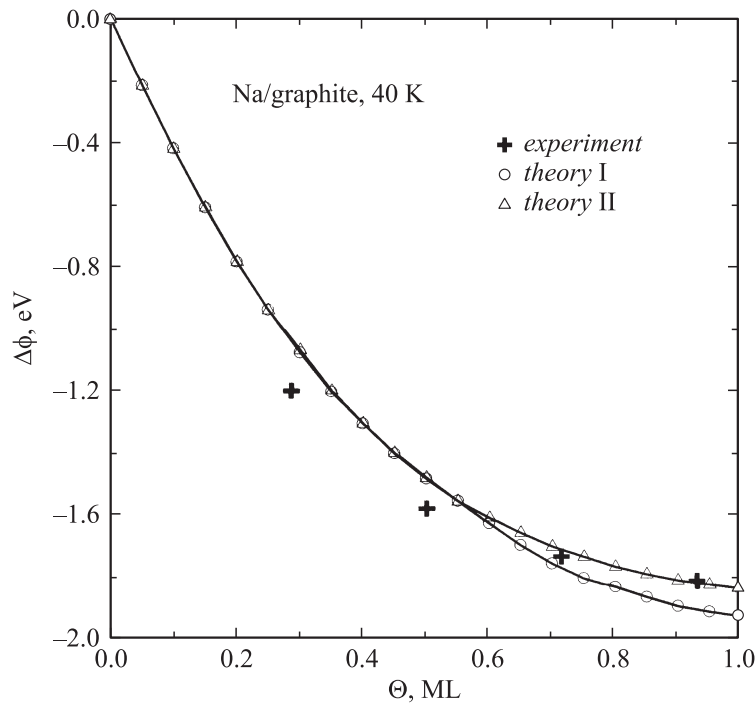
$$Z(\Theta) = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\Omega - \xi\Theta^{3/2}Z(\Theta)}{\Gamma}, \quad (1)$$

где  $\Omega = (\varepsilon_a - E_F)$  — энергетический зазор между квазиуровнем адатома  $\varepsilon_a$  и уровнем Ферми подложки  $E_F$ ,  $\Gamma$  — полуширина квазиуровня адатома;  $\xi = 2e^2\lambda^2N_{ML}^{3/2}\bar{A}$  — константа диполь-дипольного отталкивания ( $e$  — заряд позитрона),  $\lambda$  — длина адсорбционной связи (см. ниже),  $N_{ML}$  — концентрация адатомов в монослое (ML),  $\bar{A} \sim 10$  — коэффициент, связанный с геометрией решетки адатома, аналогичный постоянной Маделунга для объемного кристалла. При выводе выражения (1) предполагалось, что адатомы образуют некоторую решетку, которая с ростом степени покрытия  $\Theta$  сжимается. При этом структурные фазовые переходы игнорируются. Такое игнорирование основано на том обстоятельстве, что тип решетки достаточно слабо влияет на коэффициент  $\bar{A}$  вследствие дальнего действия и цилиндрической симметрии дипольных сил.

Изменение работы выхода системы вследствие адсорбции  $\Delta\phi$  имеет вид

$$\Delta\phi(\Theta) = -\Phi\Theta Z(\Theta), \quad (2)$$

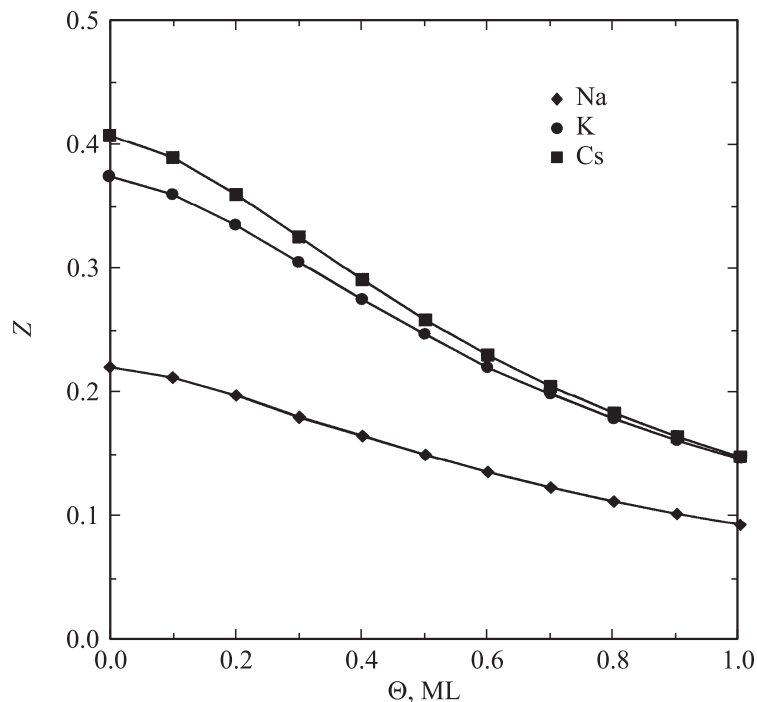
где константа работы выхода  $\Phi = 4\pi e^2 N_{ML} \lambda$ .



**Рис. 1.** Изменение работы выхода  $\Delta\phi(\Theta)$  при адсорбции атомов натрия на графите.

Адсорбция атомов Na на графите экспериментально исследовалась в работе [4]. Следуя [1,4], принимаем  $N_{ML} = 7.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Так как расстояние между ближайшими соседями (БС)  $d_{nn}(\text{Na}) = 3.659 \text{ \AA}$  [5], мы получаем  $N_{ML} = (d_{nn})^{-2} = 7.47 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , что очень близко к вышеприведенному значению. Так как  $r_a(\text{Na}) = 1.86 \text{ \AA}$  [6], получаем для длины связи C–Na величину  $d = r_a(\text{Na}) + r_a(\text{C}) = 2.63 \text{ \AA}$ . Так как расстояние между БС в графите равно  $b = 1.42 \text{ \AA}$  [6], то  $d_{\perp} = \sqrt{d^2 - b^2} = 2.21 \text{ \AA}$ .

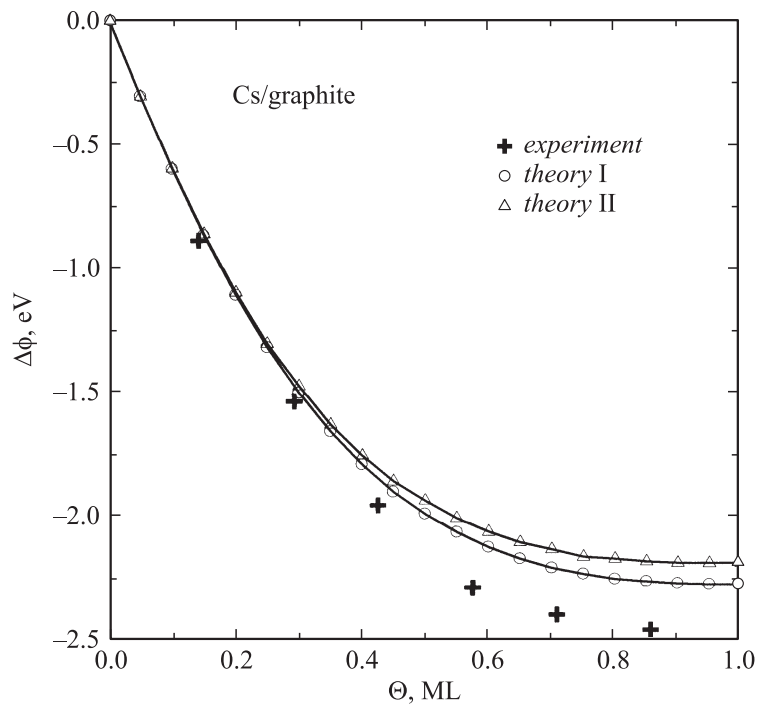
Как и в работе [3], будем оценивать длину адсорбционной связи двойко. По варианту I принимаем  $\lambda = [r_a(\text{K}) + r_i(\text{K})]/2$ , т.е. среднему арифметическому атомного и ионного радиусов калия, что дает



**Рис. 2.** Изменение заряда адатомов  $Z(\Theta)$  при адсорбции атомов натрия, калия и цезия на графите.

$\lambda = 1.39 \text{ \AA}$ , так как  $r_i(\text{Na}) = 0.92 \text{ \AA}$  [6]. По варианту II длина связи  $\lambda = d_{\perp} - r_a(\text{C}) = 1.44 \text{ \AA}$ . Так как энергия ионизации атома натрия  $I = 5.14 \text{ eV}$  [6] и работа выхода чистой поверхности графита  $\phi = 4.6 \text{ eV}$  [7], то  $\Omega = I - \phi + e^2/4\lambda = 2.25 \text{ eV}$  для варианта I и  $1.96 \text{ eV}$  для варианта II.

Для определения параметра  $\Gamma$  будем использовать схему, приведенную в [2]. Параметры модели сведены в таблицу, куда также помещены данные из работы [2]. Отметим, что мы взяли данные эксперимента [4] для температуры подложки, равной  $40 \text{ K}$ ,  $1 \text{ ML}$  атомов натрия соответствует времени экспозиции  $t_{ev} = 70 \text{ s}$ . Расчетная зависимость  $\Delta\phi(\Theta)$  для системы Na/графит в сопоставлении с данными эксперимента [4] пред-



**Рис. 3.** Изменение работы выхода  $\Delta\phi(\Theta)$  при адсорбции атомов цезия на графите.

ставлена на рис. 1. Хорошо видно, что вариант II дает лучшее согласие с опытом. Введем относительную ошибку описания  $\eta$ , определив ее как

$$\eta = \left| \frac{\Delta\phi_{\text{exper.}} - \Delta\phi_{\text{theor.}}}{\Delta\phi_{\text{exper.}}} \right|. \quad (3)$$

Максимальное значение  $\eta$ , не превышающее 10%, имеет место при  $\Theta \approx 0.35$ . На рис. 2 приведена зависимость (для системы Na/графит) заряда адатомов от покрытия  $Z(\Theta)$  для варианта II.

Адсорбция атомов цезия на графите экспериментально исследовалась в работе [7]. Принимаем  $N_{\text{ML}} = 3.8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  как в [1,7]. С учетом того, что в объеме цезия расстояние между БС рав-

но  $d_m(\text{Cs}) = 5.235 \text{ \AA}$  [5], получаем  $N_{\text{ML}} = 3.65 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , что вновь близко к значению, принятому в [1,7]. Так как  $r_a(\text{Cs}) = 2.62 \text{ \AA}$  и  $r_i(\text{Cs}) = 1.86 \text{ \AA}$  [6], получаем  $\lambda = 2.24 \text{ \AA}$  по варианту I и  $2.31 \text{ \AA}$  по варианту II. Параметры сведены в таблицу, результаты расчета  $\Delta\phi(\Theta)$  и данные эксперимента [7] приведены на рис. 3. Как и выше, считаем, что 1 ML атомов Cs соответствует времени экспозиции  $t_{ev} = 70 \text{ s}$  [7]. Сравнение с данными эксперимента показывает, что лучшее согласие имеет место для варианта I. При этом максимальная относительная ошибка  $\eta$  соответствует  $\Theta \approx 0.7$  и не превосходит 8%. На рис. 2 (для системы Cs/графит) зависимость  $Z(\Theta)$  представлена для варианта I.

Таким образом, в рамках единой модели мы адекватно описали адсорбции Na, K и Cs на поверхности графита. Хорошо известно, что графит является резко анизотропным материалом с относительно сильным взаимодействием атомов углерода внутри слоя, но слабым взаимодействием между соседними слоями. Так как процессы перехода заряда с адатома на подложку имеют место именно в приповерхностной области, адсорбцию на графите с достаточно хорошей точностью можно считать эквивалентной адсорбции на одной лишь его, графита, поверхностной плоскости. Такая плоскость представляет собой графен — двумерную структуру с очень необычными свойствами [8–10]. Таким образом, задачи об адсорбции на графите и на графене имеют много общего. В дальнейшем мы предполагаем использовать эту общность для описания адсорбции АМ на графенах, исследование которой уже началось [11,12].

Работа выполнена в рамках программ „Квантовая физика конденсированного состояния“ президиума РАН и „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010)“ Минобрнауки РФ (№ 2.1.1/2503) и поддержана грантом РФФИ (проект 07-02-00636а).

## Список литературы

- [1] Caragin M., Finberg S. // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. N 35. P. R995–R1024.
- [2] Давыдов С.Ю. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 8. С. 92–94.
- [3] Давыдов С.Ю., Трошин С.В. // ФТТ. 2007. Т. 49. В. 8. С. 1508–1513.
- [4] Breitholz M., Kihlgren T., Lindgren S.-A., Walldén L. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 235416.

- [5] *Kittel Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
- [6] *Физические величины: Справочник* / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [7] *Breitholz M., Algdal J., Kihlgren T., Lindgren S.-A., Walldén L.* // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. P. 125 108.
- [8] *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.* // *Science.* 2004. V. 306. P. 666–669.
- [9] *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A.* // *Nature.* 2005. V. 438/10. P. 197–200.
- [10] *Meyer J.C., Geim A.K., Novoselov K.S., Booth T.J., Roth S.* // *Nature.* 2007. V. 446/1. P. 60–63.
- [11] *Duplock E.J., Scheffler M., Lindan P.J.D.* // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. P. 225 502.
- [12] *Pivetta M., Patthey F., Barke I., Hövel H., Delley B., Schneider W.-D.* // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 165 430.