

01.1

Взаимодействие атомов в слоях, адсорбированных на графене

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики
E-mail: sergei_davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 29 января 2014 г.

В режиме поверхностной молекулы рассматривается адсорбция на однослойном графене при конечных концентрациях адатомов. Учитываются основные каналы взаимодействия адатомов: диполь-дипольное отталкивание и обмен. Показано, что учет взаимодействия ведет к деполаризации адатомов.

В последнее время возникло внимание к графену как к материалу для резистивных датчиков газовых частиц [1–4]. В работах [5–7], посвященных изменению поверхностной проводимости оксидных полупроводников, покрытых слоем частиц газа, было показано, что доминирующим фактором этого изменения является переход заряда Δn между адчастицей и подложкой. Для того чтобы перенести разработанную в [5–7] теорию на случай графена, необходимо знать зависимость Δn от безразмерной концентрации адчастиц, или степени покрытия Θ . Модель адсорбции для одиночного атома, адсорбированного на однослойном графене, была построена в [8]. Здесь эта модель обобщается на конечные покрытия. До сих пор в этом направлении была сделана лишь одна упрощенная оценка [9].

При наличии конечной концентрации адатомов на поверхности твердого тела в расчет должно приниматься их взаимодействие. Существуют три основных канала такого взаимодействия: диполь-дипольное отталкивание заряженных адатомов, прямое и косвенное обменное взаимодействие [10].

Начнем с дипольного взаимодействия. Было показано (см., например, [11]), что в присутствии такого взаимодействия энергия квазиуров-

ня адатома ε_a переходит в квазиуровень с энергией

$$\tilde{\varepsilon}_a(\Theta) = \varepsilon_a - \xi\Theta^{3/2}Z_a(\Theta), \quad (1)$$

где константа дипольного взаимодействия $\xi = 2e^2d^2N_{ML}^{3/2}\bar{A}$, $\Theta = N_a/N_{ML}$, $N_a(N_{ML})$ есть концентрация адчастиц в слое (в монослое), $\bar{A} \sim 10$ — коэффициент, слабо зависящий от геометрии адслоя, $\tilde{Z}_a(\Theta)$ — заряд адатома, d — длина адсорбционной связи, e — заряд позитрона. Для электроположительных адатомов, т.е. при $\tilde{Z}_a > 0$, увеличение Θ ведет к сдвигу квазиуровня $\tilde{\varepsilon}_a(\Theta)$ вниз, в результате чего его заполнение увеличивается, а величина заряда уменьшается. Если же адатомы электроотрицательны ($\tilde{Z}_a < 0$), то квазиуровень сдвигается вверх, опустошаясь при этом, что вновь ведет к уменьшению $|\tilde{Z}_a|$. Таким образом, в обоих случаях с увеличением концентрации адатомов происходит их деполаризация.

Подтвердим вывод о деполаризации количественными оценками. Как показано в [8] для адсорбции одиночного атома, число заполнения квазиуровня n_a может быть представлено в виде суммы локальной n_l и зонной n_b составляющих. То же относится и к $\Theta \neq 0$; $\tilde{n}_a(\Theta) = \tilde{n}_l(\Theta) + \tilde{n}_b(\Theta)$. В [8] также продемонстрировано, что для адатомов водорода на однослойном графене n_l дает главный вклад в n_a . Предположим, что подобная ситуация реализуется и при конечных покрытиях. В пределе поверхностной молекулы (см. подробности в [8]) можно показать, что уравнение для нахождения локальных уровней, наводимых адсорбцией, есть

$$\omega - \tilde{\varepsilon}(\Theta) - \frac{2V^2}{\omega} \approx 0, \quad (2)$$

откуда

$$\omega_{\pm}^*(\Theta) \approx \frac{1}{2}[\varepsilon_a(\Theta) \pm R(\Theta)], \quad R(\Theta) = (\tilde{\varepsilon}_a^2(\Theta) + 8V^2)^{1/2}, \quad (3)$$

где ω — энергетическая переменная, V — матричный элемент взаимодействия адатома с графеном, индексы $+$ и $-$ относятся соответственно к антисвязывающему и связывающему состояниям поверхностной молекулы. Нас, естественно, интересует только заполненное состояние $\omega_-^*(\Theta)$.

Рассмотрим случай малых покрытий, считая $\Theta \ll 1$, и положим $\tilde{\varepsilon}_a(\Theta) \approx \varepsilon_a - \xi\Theta^{3/2}Z_a$, т.е. проигнорируем зависимость заряда от Θ .

Тогда легко показать, что

$$\frac{d|\omega_{-}^{*}(\Theta)|}{d\Theta} \approx \frac{3}{4} \Theta^{1/2} \xi Z_a \left(1 - \frac{\varepsilon_a}{(\varepsilon_a^2 + 8V^2)^{1/2}} \right). \quad (4)$$

Воспользовавшись соотношением $\tilde{n}_l = |1 - d\Lambda/d\omega|^{-1}$ и тем обстоятельством, что в режиме поверхностной молекулы функция сдвига квазиуровня $\lambda = 2V^2/\omega$, получим для локального уровня $\omega_{-}^{*}(\Theta)$ число заполнения

$$\tilde{n}_l(\Theta) = \frac{1}{1 + 2V^2/(\omega_{-}^{*})^2}. \quad (5)$$

Так как согласно (4) с ростом Θ значение $\omega_{-}^{*}(\Theta)$ растет, увеличивается и значение числа заполнения. Тот же самый вывод может быть сделан и относительно зонного вклада $\tilde{n}_b(\Theta)$, что потребовало бы, однако, самосогласованных расчетов по приближенным формулам, приведенным в [8].

В качестве примера рассмотрим адсорбцию атомарного водорода на однослойном графене с работой выхода $\phi_g = 4.26$ eV [12]. Полагая энергию квазиуровня адатома относительно уровня Ферми равной $\varepsilon_a = -I + \phi_g + e^2/4d$ [6–8], где I — энергия ионизации атома водорода, получим $\varepsilon_a = -2.55$ eV (за длину адсорбционной связи d здесь принято значение радиуса Бора $r_B = 0.53$ Å). Для константы дипольного взаимодействия $\xi = 2e^2 d^2 N_{ML}^{3/2} \bar{A}$ найдем константу дипольного взаимодействия $\xi = 18.55$ eV (здесь мы приняли $N_{ML} = S^{-1}$, где площадь, приходящаяся на один атом графена, $S = 3\sqrt{3}a^2/4$, $a = 1.42$ Å — расстояние между ближайшими атомами углерода в графене). Матричный элемент взаимодействия адатома с графеном V положим равным ковалентному матричному элементу Харрисона [13] $V_{sp\sigma} = 1.42(\hbar^2/md'^2) = 6.40$ eV ($d' = r_a(\text{C}) + r_B$, где атомный радиус углерода $r_a(\text{C}) = 0.77$ Å [14], m — масса свободного электрона). Полагая для простоты $Z_a \sim 1$, из выражения (3) для $\Theta = 0.1$ получим $R(0.1) = 9.19$ eV, $\omega_{+}(0.1) = 3.03$ eV, $\omega_{-}(0.1) = -6.17$ eV. Тогда из (5) находим $\tilde{n}_a \approx \tilde{n}_l \approx 0.32$ и $\tilde{Z}_a \approx 0.68$, что подтверждает вывод о деполаризации адатомов.

Начнем с прямого обмена, имеющего место для высоких покрытий, когда начинают непосредственно перекрываться атомные орбитали $|a\rangle$ соседних адатомов. Все особенности обмена (как прямого, так и косвенного) можно показать, рассматривая два взаимодействующих адатома, или димер [15].

Плотность состояний димера $\rho_{dim}(\omega)$ удобно представить в виде [15]:

$$\rho_{dim}(\omega) = \frac{1}{2} [\rho_{a+}(\omega) + \rho_{a-}(\omega)], \quad (6)$$

$$\rho_{a\pm}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{(\omega - \varepsilon_a \pm t_a)^2 + \Gamma^2(\omega)}, \quad (7)$$

и через t_a обозначен матричный элемент прямого обмена.

Вновь для простоты воспользуемся моделью поверхностной молекулы. Тогда вместо уравнения (2) получим

$$\left(\omega - \varepsilon_a - \frac{2V^2}{\omega} \right)^2 - t_a^2 = 0. \quad (8)$$

Для локального состояния, лежащего ниже валентной зоны графена, вместо ω_{\pm}^* получим

$$\omega_{\pm}^{\pm} \approx \frac{1}{2} (\varepsilon_a \pm t_a - R_{\pm}), \quad R_{\pm} = ((\varepsilon_a \pm t_a)^2 + 8V^2)^{1/2}. \quad (9)$$

Таким образом, можно сказать, что имеет место расщепление уровня ε_a на два уровня $\varepsilon_a \pm t_a$. Соответственно для локального числа заполнения вместо (5) получим

$$n_l = \frac{1}{1 + V^2[\vartheta - (\omega_{\pm}^{\pm})^{-2} + \vartheta_+ (\omega_{\pm}^{\pm})^{-2}]}. \quad (10)$$

Здесь множители ϑ_{\pm} , равные 0 или 1, учитывают, попадает ли соответственно уровень ω_{\pm}^{\pm} под валентную зону графена ($\vartheta = 1$) или нет ($\vartheta = 0$). Так, например, при больших значениях t_a и $\varepsilon_a < 0$, когда, собственно, только и справедлив подход, основанный на модели поверхностной молекулы, заполненным будет только уровень ω_{\pm}^{\pm} , так что в формуле (10) нужно положить $\vartheta_+ = 0$ при дополнительном условии $|\varepsilon_a| \ll t_a$. Более строгий критерий заполнения $\omega_{\pm}^{\pm} \ll -3t_g$, где $-3t_g$ есть нижний край сплошного спектра графена, а нуль энергии совмещен с точкой Дирака недопированного графена [8].

Пусть, например, $\varepsilon_a \sim 0$ и $t_g \ll V \ll t_a$. В случае изолированного атома ($t_a = 0$) по аналогии с (5) имеем $n_l \approx 0.5$, так как теперь $\omega_{\pm}^* \approx -V\sqrt{2}$. Пусть теперь образуется димер с межатомным взаимодействием t_a . Тогда $\omega_{\pm}^{\pm} \sim \pm t_a$, так что в формуле (10) нужно положить $\vartheta_+ = 0$, что дает $n_l \approx (1 + V^2/t_a^2)^{-1} > 0.5$.

Вновь обращаясь к случаю адсорбции водорода и используя метод Харрисона [13], получим для ковалентных матричных элементов $t_a = |V_{ssp}| = 1.32(\hbar^2/ma^2) = 4.99 \text{ eV}$ и $t_g = |V_{pp\pi}| = 0.63(\hbar^2/ma^2) = 2.38 \text{ eV}$ (здесь предполагается, что каждый атом углерода сорбирует один атом водорода, т.е. $\Theta = 1$). Из выражения (9) находим $R_+ = 18.27 \text{ eV}$, $R_- = 19.61$ и $\omega_+^- = -7.92 \text{ eV}$, $\omega_-^- = -8.59 \text{ eV}$. Так как оба уровня лежат ниже нижнего края сплошного спектра графена ($-3t_g = -7.14 \text{ eV}$), то из формулы (10) получаем $n_a \approx n_l = 0.45$ и $Z_a = 0.55$. Таким образом, учет прямого обмена также приводит к деполяризации.

Как показано в [15], учет косвенного обмена через электронный газ графена приводит (качественно) к тем же эффектам, что и прямой обмен. Нетрудно также учесть одновременное действие обоих обменов (см. подробности в [12]).

Таким образом, мы показали, что адсорбция на однослойном графене подчиняется качественно тем же закономерностям, что и адсорбция на других твердотельных подложках (металлах, полупроводниках, оксидах): все главные каналы взаимодействия адатомов приводят к деполяризации, возрастающей при увеличении их концентрации.

Для целей реальной сенсорики, однако, необходимо так же с общих позиций изучить адсорбцию на эпитаксиальном графене [16,17] и установить, „просачиваются“ ли (и если да, то насколько) характеристики подложки в адсорбированный слой. Более того, необходимо изучить на простых моделях типа [18], как влияет адслой на проводимость эпитаксиального графена. Именно этими вопросами мы и намерены заняться.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ, проект № 12-02-00165а, и при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01).

Список литературы

- [1] *Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.H., Blake P., Katsnelson M.I., Novoselov K.S.* // *Nature Mater.* 2007. V. 6. P. 652–655.
- [2] *Yoon H.J., Jun D.H., Yang J.H., Zhou Z., Yang S.S., Cheng M.M.-C.* // *Sensors and Actuators.* B. 2011. V. 157. P. 310–313.
- [3] *Basu S., Bhattacharyya P.* // *Sensors and Actuators.* B. 2013. V. 173. P. 1–21.

- [4] *Llobet E.* // *Sensors and Actuators*. В. 2013. V. 179. P. 32–45.
- [5] *Давыдов С.Ю., Мошников В.А., Федотов А.А.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 12. С. 39–44; ЖТФ. 2006. Т. 51. В. 1. С. 141–142.
- [6] *Аньчков Д.Г., Давыдов С.Ю., Трошин С.В.* // Письма в ЖТФ. Т. 33. В. 18. С. 47–53.
- [7] *Аньчков Д.Г., Давыдов С.Ю.* // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 4. С. 820–823.
- [8] *Давыдов С.Ю., Сабирова Г.И.* // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 3. С. 608–616; Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 24. С. 77–84; Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 11. С. 51–57.
- [9] *Давыдов С.Ю.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 4. С. 41–46.
- [10] *Браун О.М., Медведев В.К.* // УФН. 1989. Т. 157. В. 4. С. 631–666.
- [11] *Давыдов С.Ю., Трошин С.В.* // ФТТ. 2007. Т. 49. В. 8. С. 1583–1513.
- [12] *Chan K.T., Neaton L.B., Cohen M.L.* // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 77. P. 235 430.
- [13] *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983; *Harrison W.A.* // *Phys. Rev. B*. 1983. V. 27. N 6. P. 3592–3604.
- [14] Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
- [15] *Давыдов С.Ю.* // ФТП. 2012. Т. 46. В. 3. С. 379–383; ФТТ. 2012. Т. 54. В. 8. С. 1619–1622.
- [16] *Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov R.S., Geim A.K.* // *Rev. Mod. Phys.* 2009. V. 81. N 1. P. 109–162.
- [17] *Abergel D.S.L., Apalkov V., Berashevich J., Ziegler K., Chakraborty T.* // *Adv. Physics*. 2010. V. 59. N 4. P. 261–482.
- [18] *Давыдов С.Ю.* // ФТТ. 2014. Т. 56. В. 4. С. 816–820.