

# Об электронном состоянии атома, адсорбированного на эпитаксиальном графене, сформированном на металлической и полупроводниковой подложках

© С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия  
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2014 г.)

Предложена теоретическая схема вычисления плотности состояний и числа заполнения адатома. В рамках теории возмущений рассмотрены два предельных случая связи в адсорбционной системе адатом–однослойный графен–субстрат: случаи сильной и слабой связи графена с подложкой. С использованием простых моделей изучено влияние металлического и полупроводникового субстратов на электронное состояние адатома. Во всех рассмотренных случаях показано, что поправки первого порядка теории возмущений понижают число заполнения адатома.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 12-02-00165а) и государственной финансовой поддержке ведущих университетов РФ (субсидия 074-У01).

## 1. Введение

Уникальность свойств графена в настоящее время хорошо известна и в значительной степени теоретически объяснена (см., например, обзоры [1–7]). Графен, связанный с подложкой и, как правило, сформированный на ней [1,4,6,7], называется эпитаксиальным. Задача об адсорбции на эпитаксиальном графене (ЭГ) важна как в чисто теоретическом, так и в прикладном плане. В первом случае интересно выяснить, каковы „удельные веса“ влияния листа ЭГ и подложки, на которой этот лист сформирован, на электронное состояние адатома. Во втором случае интерес к задаче об адсорбции, скажем, металлов на ЭГ продиктован, например, необходимостью формирования контактов для приборных структур; с другой стороны, особенности адсорбции газов представляют интерес для сенсорики. Несомненный интерес адсорбция представляет и для целей функционализации однолистного беспримесного графена.

В рамках модельного подхода задача об адсорбции на ЭГ рассматривалась в работе [8]. Здесь мы рассмотрим особенности электронного состояния атома, адсорбированного на ЭГ, в предельных случаях слабой и сильной связей листа графена с твердотельной подложкой, для чего воспользуемся теорией, развитой в работе [9].

## 2. Общие соотношения

Из самых общих соображений функция Грина  $G_a(\omega)$  для атома, адсорбированного на ЭГ, может быть записана

на в виде

$$G_a^{-1}(\omega) = \bar{\Omega}_a + i\Gamma_a(\omega). \quad (1)$$

Здесь  $\bar{\Omega}_a = \omega - \varepsilon_a - \Lambda_a(\omega)$ ,  $\omega$  — энергетическая переменная,  $\varepsilon_a$  — энергия одноэлектронного уровня адатома, „работающего“ на переход заряда; функция сдвига квазиуровня

$$\Lambda_a(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_a(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'}, \quad (2)$$

где  $P$  — символ главного значения,  $\Gamma_a(\omega) = \pi V_{a/eg}^2 \rho_{eg}(\omega)$  — функция уширения квазиуровня адатома, где  $\rho_{eg}(\omega)$  — плотность состояний (ПС) ЭГ,  $V_{a/eg}$  — матричный элемент взаимодействия адатом–ЭГ.

ПС на адатоме  $\rho_a(\omega)$ , отвечающая функции Грина (1), имеет вид

$$\rho_a(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_a(\omega)}{[\omega - \varepsilon_a - \Lambda_a(\omega)]^2 + \Gamma_a^2(\omega)}, \quad (3)$$

а число заполнения  $n_a$  уровня  $\varepsilon_a$  адатома при нулевой температуре равно

$$n_a = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho_a(\omega) d\omega, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_F$  — уровень Ферми. Таким образом, определив ПС ЭГ  $\rho_{eg}(\omega)$ , достаточно просто вычислить характеристики адсорбированного состояния.

Для нахождения функции  $\rho_{eg}(\omega)$ , определяющей характеристики адсорбции  $\Gamma_a(\omega)$  и  $\Lambda_a(\omega)$ , был использован прием, достаточно подробно описанный в работах [8,9]. Поэтому здесь мы приведем лишь конечную формулу, полученную в низкоэнергетическом

приближении, когда реальный электронный спектр однолистного графена аппроксимируется выражением  $\varepsilon_{\pm}(\mathbf{q}) = \varepsilon_D \pm (3/2)t|\mathbf{q}|$  (см., например, [1]), где  $\varepsilon_D$  — энергия точки Дирака свободного однослойного графена, равная энергии  $|p_z\rangle$ -состояния атома углерода,  $\mathbf{q}$  — волновой вектор, отсчитываемый от волнового вектора точки Дирака  $\mathbf{K}$ , причем  $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$ ,  $t$  — матричный элемент взаимодействия  $|p_z\rangle$ -состояний ближайших атомов графена, находящихся на расстоянии  $a$ ; верхний знак относится к зоне  $\pi^*$  — зоне проводимости ( $\Omega = \omega - \varepsilon_D > 0$ ), нижний знак соответствует зоне  $\pi$  — валентной зоне свободного графена ( $\Omega < 0$ ). Итак, имеем

$$\rho_{eg}(\omega) = \frac{1}{\pi\xi^2} \left[ \Gamma_{eg}(\omega) \ln \frac{(\bar{\Omega}_D \mp \xi)^2 + \Gamma_{eg}^2(\omega)}{\bar{\Omega}_D^2 + \Gamma_{eg}^2(\omega)} + 2\bar{\Omega}_D \left( \arctan \frac{\bar{\Omega}_D}{\Gamma_{eg}(\omega)} - \arctan \frac{\bar{\Omega}_D \mp \xi}{\Gamma_{eg}(\omega)} \right) \right]. \quad (5)$$

Здесь функция уширения (полуширина) квазиуровня атома углерода есть  $\Gamma_{eg}(\omega) = \pi V_{g/sub}^2 \rho_{sub}(\omega)$ , где  $V_{g/sub}$  — матричный элемент взаимодействия субстрат-графен;  $\rho_{sub}(\omega)$  — энергетическая ПС подложки; функция сдвига квазиуровня

$$\Lambda_{eg}(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_{eg}(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'};$$

$$\bar{\Omega}_D \equiv \Omega_D - \Lambda_{eg}(\omega); \quad \Omega_D = \omega - \varepsilon_D;$$

$\xi \equiv 3taq_B/2$  — энергия обрезания,  $q_B$  — вектор обрезания; верхний знак относится к зоне  $\pi^*$  — зоне проводимости ЭГ ( $\bar{\Omega}_D > 0$ ), нижний знак соответствует зоне  $\pi$  — валентной зоне ЭГ ( $\bar{\Omega}_D < 0$ ).

Рассмотрим для простоты два предельных случая связи графен-подложка [9].

### 3. Режим сильной связи графена с подложкой

Будем полагать, что  $\Gamma_{eg}(\omega) \gg \xi$ . Такое неравенство можно трактовать как сильную связь углеродных атомов с атомами субстрата по сравнению с их (атомов углерода) связью в графеновом листе. Тогда можно показать [9], что ПС ЭГ приближенно равна

$$\begin{aligned} \rho_{eg}(\omega) &\approx \rho_{eg}^0(\omega)[1 + C(\omega)], \\ \rho_{eg}^0(\omega) &= \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{eg}(\omega)}{\bar{\Omega}_D^2 + \Gamma_{eg}^2(\omega)}, \\ C(\omega) &= \frac{4}{3} \xi \frac{|\bar{\Omega}_D|}{\bar{\Omega}_D^2 + \Gamma_{eg}^2(\omega)}. \end{aligned} \quad (6)$$

Отметим, что  $\rho_{eg}^0(\omega)$  есть ПС изолированных атомов углерода, связанных с подложкой, природу которой нужно в дальнейшем конкретизировать.

ПС на адатоме  $\rho_a(\omega)$  определяется выражением (3), где  $\Gamma_a(\omega) = \pi V_{a/eg}^2 \rho_{eg}(\omega)$ ,  $V_{a/eg}$  — матричный элемент взаимодействия адатом-ЭГ, и  $\rho_{eg}(\omega)$  дается формулой (6). Представим  $\Gamma_a(\omega)$  в виде суммы вида

$$\Gamma_a(\omega) = \Gamma_a^0(\omega) + \gamma_a(\omega), \quad (7)$$

где  $\Gamma_a^0(\omega) = \pi V_{a/eg}^2 \rho_{eg}^0(\omega)$  и  $\gamma_a(\omega) = \pi V_{a/eg}^2 \rho_{eg}^0(\omega) C(\omega)$ . Аналогично запишем

$$\Lambda_a(\omega) = \Lambda_a^0(\omega) + \lambda_a(\omega), \quad (8)$$

где  $\Lambda_a^0(\omega)$  и  $\lambda_a(\omega)$  вычисляются по формуле (2) с полуширинами  $\Gamma_a^0(\omega)$  и  $\gamma_a(\omega)$  соответственно. Отметим, что характеристики  $\Gamma_a^0(\omega)$  и  $\Lambda_a^0(\omega)$  относятся к адсорбции атома на подложке, содержащей не взаимодействующие атомы углерода, характеристики  $\gamma_a(\omega)$  и  $\lambda_a(\omega)$  описывают добавки, вносимые взаимодействием между атомами углерода.

С учетом малости отношений  $\gamma_a(\omega)/\Gamma_a^0(\omega)$  и  $\lambda_a(\omega)/\Lambda_a^0(\omega)$  перепишем (3) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \rho_a(\omega) &\approx \rho_a^0(\omega) \left( 1 + \frac{\gamma_a(\omega)}{\Gamma_a^0(\omega)} + 2 \frac{[\Omega_a - \Lambda_a^0(\omega)]\lambda_a(\omega) - \Gamma_a^0(\omega)\gamma_a(\omega)}{[\Omega_a - \Lambda_a^0(\omega)]^2 + [\Gamma_a^0(\omega)]^2} \right), \end{aligned} \quad (9)$$

где  $\Omega_a = \omega - \varepsilon_a$  и ПС адатома, адсорбированного на поверхности субстрата, содержащего не взаимодействующие атомы углерода, есть

$$\rho_a^0(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_a^0(\omega)}{[\Omega_a - \Lambda_a^0(\omega)]^2 + [\Gamma_a^0(\omega)]^2}. \quad (10)$$

Сделаем некоторые оценки, учтя, что максимум  $\rho_a^0(\omega)$  лежит вблизи энергии  $\omega'$ , отвечающей корню уравнения

$$\omega - \varepsilon_a - \Lambda_a^0(\omega) = 0. \quad (11)$$

Перепишем выражение (9), заменив во всех величинах, входящих в скобки,  $\omega$  на  $\omega'$

$$\begin{aligned} \rho_a(\omega) &\approx \rho_a^0(\omega)(1 - \bar{C}), \\ \bar{C} &\approx \frac{4}{3} \xi \frac{|\bar{\Omega}'|}{\bar{\Omega}'^2 + \Gamma_{eg}^2}, \end{aligned} \quad (12)$$

где  $\bar{\Omega}' = \omega' - \varepsilon_D - \Lambda_{eg}(\omega')$ . Тогда

$$n_a^0 \approx \frac{1}{\pi} \operatorname{arccot} \frac{\omega' - \varepsilon_F}{\Gamma_a^0(\omega')}. \quad (13)$$

Окончательно для числа заполнения получим

$$n_a \approx n_a^0(1 - \bar{C}). \quad (14)$$

3.1. Металлическая подложка. Рассмотрим для начала металлическую подложку. Если, следуя работе Андерсона [10] (см. также [11,12]), считать плотность состояний субстрата  $\rho_{sub}(\omega) = \rho_m = \text{const}$  (приближение бесконечно широкой зоны), то получаем

$\Gamma_{eg} = \Gamma_m = \pi V_{gm}^2 \rho_m = \text{const}$  и  $\Lambda_{eg}(\omega) = \Lambda_m = 0$  ( $V_{gm}$  — матричный элемент взаимодействия атом углерода–металл). В пределе сильной связи имеем  $\Gamma_m \gg \xi$ . Тогда в соответствии с (6) получим

$$\begin{aligned} \rho_{eg}(\omega) &\approx \rho_{eg}^0(\omega)[1 + C(\omega)], \\ \rho_{eg}^0(\omega) &= \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_m}{\Omega_D^2 + \Gamma_m^2}, \\ C(\omega) &= \frac{4}{3} \xi \frac{|\Omega_D|}{\Omega_D^2 + \Gamma_m^2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Для дальнейших оценок нужно упростить полученные выражения. Заменяя функцию  $C(\omega)$  ее максимальным значением в точках  $|\Omega_D| = \Gamma_m$ , получим  $\bar{C}_m = (2/3)(\xi/\Gamma_m)$ , откуда следует, что  $\bar{C}_m \ll 1$ . Тогда  $\gamma_a(\omega) = \bar{C}_m \Gamma_a^0(\omega)$ ,  $\lambda_a(\omega) = \bar{C}_m \Lambda_a^0(\omega) = 0$ . Вместо (9) получаем

$$\begin{aligned} \rho_a(\omega) &\approx \rho_a^0(\omega)(1 - \bar{C}_m), \\ \rho_a^0(\omega) &= \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_a^0(\omega)}{\Omega_a^2 + [\Gamma_a^0(\omega)]^2}. \end{aligned} \quad (16)$$

Так как  $\Gamma_a^0(\omega) = \pi V_{a/eg}^2 \rho_{eg}^0(\omega)$ , то, согласно (2), получаем

$$\Lambda_a^0(\omega) = \pi V_{a/eg}^2 \frac{\Omega_D}{\Omega_D^2 + \Gamma_m^2}. \quad (17)$$

Максимальное значение второй поправки имеет место при  $\bar{\Omega}_a = 0$  и равно  $-2\bar{C}_m$ , откуда

$$\rho_a(\omega) \approx \rho_a^0(\omega)(1 - \bar{C}_m) \quad (18)$$

и

$$n_{am} \approx n_{am}^0(1 - \bar{C}_m). \quad (19)$$

Таким образом, наличие на поверхности металлической подложки монослоя углерода, т.е. графенового листа, понижает число заполнения адатома из-за увеличения вероятности ухода электрона в ЭГ с ростом отношения  $\xi/\Gamma_m$ .

Для качественной оценки числа заполнения  $n_{am}^0$  положим  $V_{a/eg}^2 \ll \Gamma_m^2$ , что позволяет представить

$$\rho_a^0(\omega) \approx \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_a^0(\omega_a^*)}{(\omega - \omega_a^*)^2 + [\Gamma_a^0(\omega_a^*)]^2}, \quad (20)$$

где энергия  $\omega_a^* \approx \varepsilon_a + \Lambda_a^0(\varepsilon_a)$  есть приближенное значение корня уравнения  $\bar{\Omega}_a = 0$ . Теперь легко получить

$$n_{am}^0 \approx \frac{1}{\pi} \text{arccot} \frac{\omega_a^* - \varepsilon_F}{\Gamma_a^0(\omega_a^*)}. \quad (21)$$

Так как мы рассматриваем здесь режим сильной связи графена с подложкой, интересно сопоставить число заполнения  $n_{am}$  атома, адсорбированного на ЭГ, с числом заполнения того же атома  $\tilde{n}_{am}$ , но адсорбированного на чисто металлической (без графенового покрытия)

поверхности. Легко показать [10–12], что в принятом выше приближении бесконечно широкой зоны получаем

$$\tilde{n}_{am} = \frac{1}{\pi} \text{arccot} \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_F}{\tilde{\Gamma}_a}, \quad (22)$$

где  $\tilde{\Gamma}_a(\omega) = \pi V_{am}^2 \rho_m$ ,  $V_{am}$  — матричный элемент взаимодействия адатом–металлический субстрат; функция сдвига квазиуровня  $\tilde{\Lambda}_a(\omega) = 0$ . Как следует из сравнения выражений (21) и (22), для дальнейшего сопоставления чисел заполнения  $n_{am}$  и  $\tilde{n}_{am}$  нужно конкретизировать как адатом, так и металл. Если, однако, считать, что  $\omega_a^* \sim \varepsilon_a$  и  $\tilde{\Gamma}_m \sim \Gamma_a^0(\omega_a^*)$ , то отношение  $n_{am}/\tilde{n}_{am} \sim 1 - \bar{C}_m$  и уменьшается с ростом  $\xi/\Gamma_m$ .

3.2. Полупроводниковая подложка. Для описания ПС полупроводниковой подложки воспользуемся моделью Халдейна–Андерсона [11–13]:  $\rho_{sub}(\omega) = \rho_s = \text{const}$  при  $|\omega| \geq E_g/2$  и  $\rho_{sub}(\omega) = 0$  при  $|\omega| < E_g/2$ , где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны, центр которой принят за начало отсчета энергии. Теперь функция уширения  $\Gamma_{eg}(\omega)$  становится равной  $\Gamma_s(\omega) = \pi V_{gs}^2 \rho_s(\omega)$  при  $|\omega| \geq E_g/2$  и 0 при  $|\omega| < E_g/2$  ( $V_{gs}$  — матричный элемент взаимодействия атом углерода–полупроводник); функция сдвига  $\Lambda_{eg}(\omega)$  принимает вид  $\Lambda_s(\omega) = (\Gamma_s/\pi) \ln |(\omega - E_g/2)/(\omega + E_g/2)|$ , где  $\Gamma_s = \text{const}$ . В пределе сильной связи имеем  $\Gamma_s \gg \xi$ .

ПС ЭГ  $\rho_{tg}(\omega)$  для энергий  $|\omega| \geq E_g/2$  обращается в

$$\begin{aligned} \rho_s(\omega) &\approx \rho_s^0(\omega)[1 + C_s(\omega)], \\ \rho_s^0(\omega) &= \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_s}{\Omega_D^2 + \Gamma_s^2}, \\ C_s(\omega) &= \frac{4}{3} \xi \frac{|\bar{\Omega}_D|}{\Omega_D^2 + \Gamma_s^2}. \end{aligned} \quad (23)$$

Для области щели  $|\omega| < E_g/2$  получим

$$\begin{aligned} \rho_s^0(\omega) &= \delta(\bar{\Omega}_D), \\ C_s(\omega) &= 4\xi/3 |\bar{\Omega}_D|. \end{aligned} \quad (24)$$

ПС на адатоме  $\rho_a(\omega)$  по-прежнему задается выражением (3), где  $\Gamma_a(\omega) = \pi V_{a/eg}^2 \rho_s(\omega)$ ,  $\rho_s(\omega)$  определяется формулами (23), (24),  $\Lambda_a(\omega)$  — интегралом (2). Для дальнейшего анализа вновь прибегнем к упрощениям, введя энергию  $\omega_D^* \approx \varepsilon_D + \Lambda_s(\varepsilon_D)$  и положив для энергий  $|\omega| \geq E_g/2$ .

$$\begin{aligned} \rho_s^0(\omega) &= \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_s}{(\omega - \omega_D^*)^2 + \Gamma_s^2}, \\ C_s(\omega) &= \frac{4}{3} \xi \frac{|\omega - \omega_D^*|}{(\omega - \omega_D^*)^2 + \Gamma_s^2}. \end{aligned} \quad (25)$$

Далее, аппроксимируем функцию  $C_s(\omega)$  постоянными значениями  $\bar{C}_{s1} = 4\xi|\omega_D^*|/3[(\omega_D^*)^2 + \Gamma_s^2]$  для  $|\omega| \geq E_g/2$  и  $\bar{C}_{s2} = 4\xi/3|\omega_D^*|$  для  $|\omega| < E_g/2$ . Тогда можем записать  $\gamma_a(\omega) = \bar{C}_{s1}\Gamma_a^0(\omega)$  для  $|\omega| \geq E_g/2$  и  $\gamma_a(\omega) = \Gamma_a^0(\omega) = 0$  для  $|\omega| < E_g/2$ ;  $\lambda_a(\omega) = \bar{C}_{s1}\Lambda_a^0(\omega)$  для  $|\omega| \geq E_g/2$  и

$\lambda_a(\omega) = \bar{C}_{s2}\Lambda_a^0(\omega)$  для  $|\omega| < E_g/2$ . При  $|\omega| \geq E_g/2$  вместо (10) получаем выражение (16), но с заменой  $\bar{C}_m$  на  $\bar{C}_{s1}$ , откуда  $\rho_{a1}(\omega) \approx \rho_a^0(\omega)(1 - \bar{C}_{s1})$ , где  $\rho_a^0(\omega)$  дается формулой (16).

Аппроксимируя  $\Gamma_a^0(\omega)$  постоянным значением  $\Gamma_a^0(0) = V_{a/eg}^2 \Gamma_s / [(\omega_D^*)^2 + \Gamma_s^2]$ , согласно (2), получаем

$$\Lambda_a^0(\omega) = \Gamma_a^0(0) \ln \left| \frac{\omega - E_g/2}{\omega + E_g/2} \right|. \quad (26)$$

В случае полупроводниковой подложки число заполнения адатома  $n_{as}$  удобно представить в виде суммы  $n_{as} = n_{as}^b + n_{as}^l$ , где  $n_{as}^b$  является зонным вкладом (вклад валентной зоны), а  $n_{as}^l$  — локальным вкладом  $n_{as}^l$  уровня  $\omega_l$ , лежащего в области запрещенной зоны (т.е.  $-E_g/2 \leq \omega_l \leq E_g/2$ ) [11–13]. Зонный вклад в суммарное число заполнения адатома равен

$$n_{as}^b = \int_{-\infty}^{-E_g/2} \rho_{a1}(\omega) d\omega, \quad (27)$$

или

$$n_{as}^b \approx (1 - \bar{C}_{s1}) n_{as}^{b0},$$

$$n_{as}^{b0} = \int_{-\infty}^{-E_g/2} \rho_a^0(\omega) d\omega. \quad (28)$$

По аналогии с [12], можно показать, что

$$n_{as}^{b0} \approx \frac{1}{\pi} \operatorname{arccot} \frac{\varepsilon_a + R_a}{\Gamma_a^0(0)},$$

$$R_a = \sqrt{\frac{E_g^2}{4} + \frac{\Gamma_a^0(0) E_g}{\pi}}. \quad (29)$$

Отметим, что в случае адсорбции на чистом (без графена) полупроводнике зонный вклад в суммарное число заполнения адатома равен [12]

$$\tilde{n}_{as}^b \approx \frac{1}{\pi} \operatorname{arccot} \frac{\varepsilon_a + R}{\Gamma_s},$$

$$R = \sqrt{\frac{E_g^2}{4} + \frac{\Gamma_s E_g}{\pi}}. \quad (30)$$

Если вновь предположить, что  $\Gamma_s \sim \Gamma_a^0(0)$ , то  $n_{as}^{b0}/\tilde{n}_{as}^b \sim 1 - \bar{C}_{s1}$ .

Локальный вклад в число заполнения адатома есть

$$n_{as}^l = \vartheta(\varepsilon_F - \omega_l) \left| 1 - (1 + \bar{C}_{s2}) \frac{d\Lambda_a^0(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega_l}^{-1}, \quad (31)$$

где функция Хевисайда  $\vartheta(\varepsilon_F - \omega_l)$  гарантирует, что этот вклад отличен от нуля и равен единице лишь при условии  $\varepsilon_F > \omega_l$ . Отметим, что  $\omega_l$  является решением уравнения  $\omega - \varepsilon_a - \Lambda_a(\omega) = 0$  в области щели, так что

$$\omega_l = \varepsilon_a + (1 + \bar{C}_{s2}) \Lambda_a^0(\omega_l). \quad (32)$$

При  $\xi = 0$  имеем

$$\omega_l^0 = \varepsilon_a + \Lambda_s^0(\omega_l^0). \quad (33)$$

Тогда для  $\delta\omega_l \equiv \omega_l - \omega_l^0$  получим приближенно

$$\delta\omega_l \approx \bar{C}_{s2} \Lambda_a^0(\omega_l^0). \quad (34)$$

В нулевом приближении локальный вклад есть

$$n_{as}^{l0} = \vartheta(\varepsilon_F - \omega_l^0) \left| 1 - \frac{d\Lambda_a^0(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega_l^0}^{-1}. \quad (35)$$

Используя (26), получим (см., например, [11])

$$n_{as}^{l0} = \vartheta(\varepsilon_F - \omega_l^0) \left( 1 + \frac{\Gamma_a^0(0)}{\pi} \frac{E_g}{(E_g/2)^2 - (\omega_l^0)^2} \right)^{-1}. \quad (36)$$

В случае адсорбции на чистом полупроводнике число заполнения локального состояния  $\tilde{n}_{as}^l$  дается формулой (36) с учетом (33) и заменой  $\Gamma_a^0(0)$  на  $\Gamma_s$ .

Отметим, что уровни  $\omega_l$  и  $\omega_l^0$  могут располагаться по разные стороны от уровня Ферми. Поэтому оценки вкладов локального состояния должны рассчитываться для конкретной системы.

#### 4. Режим слабой связи графена с подложкой

Будем полагать, что  $\Gamma_{eg}(\omega) \ll \xi$ . Такое неравенство можно трактовать как слабую связь углеродных атомов с атомами субстрата по сравнению с их связью между собой в графеновом листе. Поэтому в качестве нулевого приближения теории следует рассматривать адсорбцию на однослойном свободном графене (СГ), тогда как учет подложки будет первым приближением.

Функция Грина атома, адсорбированного на СГ, может быть записана в виде

$$(G_{ag}^0(\omega))^{-1} = \omega - \varepsilon_a - \Lambda_{ag}^0(\omega) + i\Gamma_{ag}^0(\omega). \quad (37)$$

где  $\Gamma_{ag}^0(\omega) = \pi V_{ag}^2 \rho_g^0(\omega)$ ,  $\rho_g^0(\omega)$  — ПС однослойного СГ,  $V_{ag}$  — матричный элемент взаимодействия адатом–СГ; функция сдвига квазиуровня адатома  $\Lambda_{ag}^0(\omega)$  вычисляется по формуле (2) с заменой  $\Gamma_a(\omega)$  на  $\Gamma_{ag}^0(\omega)$ .

Оставаясь в рамках низкоэнергетического приближения к описанию спектра СГ, легко показать (см., например, [9]), что ПС СГ есть

$$\rho_g^0(\Omega_D) = 2 \frac{|\Omega_D|}{\xi^2}, \quad |\Omega_D| \leq \xi, \quad (38)$$

где  $\Omega_D = \omega - \varepsilon_D$ . Число заполнения СГ  $n_g^0 = 1 \mp (\varepsilon_F - \varepsilon_D)^2 / \xi^2$  для  $\varepsilon_F < \varepsilon_D$  и для  $\varepsilon_F > \varepsilon_D$  соответственно. Подчеркнем, что по предположению  $(\varepsilon_F - \varepsilon_D)^2 / \xi^2 \ll 1$ .

Для функции сдвига квазиуровня, вызванного взаимодействием с графеном, имеем

$$\Lambda_{ag}^0(\Omega_D) = 2 \frac{V_{ag}^2}{\xi^2} \Omega_D \ln \left| \frac{\Omega_D^2}{\xi^2 - \Omega_D^2} \right|. \quad (39)$$

Для оценки числа заполнения атома  $n_{ag}^0$ , адсорбированного на СГ, аппроксимируем функции  $\Gamma_{ag}^0(\omega)$  и  $\Lambda_{ag}^0(\omega)$  выражениями  $\bar{\Gamma}_{ag}^0 = \pi V_{ag}^2 \rho_g^0(\xi)$  и  $\bar{\Lambda}_{ag}^0(\Omega_D) = \Omega_D a$ , где  $a = 2(V_{ag}/\xi)^2 \ln[\xi^2/(\xi^2 + \varepsilon_D^2)]$ , причем, полагая  $(V_{ag}/\xi)^2 \ll 1$ , получаем  $|a| \ll 1$ . Тогда

$$n_{ag}^0 \approx \frac{1+a}{\pi} \left( \arctan \frac{(1-a)(\varepsilon_F - \varepsilon_D)}{\bar{\Gamma}_{ag}^0} + \arctan \frac{(1-a)(\xi + \varepsilon_D)}{\bar{\Gamma}_{ag}^0} \right). \quad (40)$$

Воспользовавшись выражением (24) работы [9] при  $|\Omega_D| = \xi$ , найдем главную поправку к плотности состояний  $\rho_g^0(\omega)$  в виде

$$\delta\rho_g(\omega) \approx -2 \arctan(\Gamma_{sub}/\xi)/\pi\xi, \quad (41)$$

где  $\Gamma_{sub}(\omega)$  для металлической подложки есть  $\Gamma_m$ , а для полупроводниковой подложки —  $\Gamma_s$  при  $|\omega| \geq E_g/2$  и 0 при  $|\omega| < E_g/2$ . Теперь соответствующая поправка к функции уширения есть  $\gamma_a(\omega) = \pi V_{ag}^2 \delta\rho_g(\omega)$ .

Для металлической подложки имеем  $\gamma_{ag}^m = \Gamma_m(V_{ag}^2/\xi^2) \ln(\xi^2/\Gamma_m^2)$  и  $\lambda_{ag}^m = 0$ . Тогда добавка к  $n_{ag}^0$  и суммарное число заполнения  $n_{ag}^m$  равны

$$\delta n_{ag}^m \approx \frac{1}{\pi} \operatorname{arccot} \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_F}{\gamma_{ag}^m},$$

$$n_{ag}^m \approx n_{ag}^0 - \delta n_{ag}^m. \quad (42)$$

В случае полупроводниковой подложки  $\gamma_{ag}^s = \Gamma_s(V_{ag}^2/\xi^2) \ln(\xi^2/\Gamma_s^2)$  для  $|\omega| \geq E_g/2$  и  $\gamma_{ag}^s = 0$  для  $|\omega| < E_g/2$ , откуда  $\lambda_{ag}^s = \gamma_{ag}^s \ln|(\omega - E_g/2)/(\omega + E_g/2)|$ . По аналогии с (29), запишем

$$n_{ag}^{sb} \approx \frac{1}{\pi} \operatorname{arccot} \frac{\varepsilon_a + R_{ag}^s}{\gamma_{ag}^s},$$

$$R_{ag}^s = \sqrt{\frac{E_g^2}{4} + \frac{\gamma_{ag}^s E_g}{\pi}}. \quad (43)$$

Так как локальный вклад отсутствует (запрещенная зона подложки перекрыта сплошным спектром графена), то  $n_{ag}^s = n_{ag}^0 - n_{ag}^{sb}$ . Заметим, что, как и в случае сильной связи, имеет место понижение числа заполнения вследствие увеличения вероятности ухода электрона с адатома.

## 5. Заключение

В настоящей работе в рамках простых моделей мы рассмотрели задачу об адсорбции на ЭГ, сформированном на металлической и полупроводниковой подложках. Рассматривались два предельных случая. В первом случае сильной связи графена с подложкой считалось, что взаимодействие атома углерода с субстратом гораздо сильнее его взаимодействия с другими углеродными атомами, составляющими графен, так что в нулевом приближении адатомы углерода можно считать изолированными. При этом электронная структура ЭГ в большой степени определяется структурой субстрата. Так, например, запрещенная зона полупроводниковой подложки „прорастает“ в графен.

Во втором случае рассматривалась слабая связь графена с подложкой. При этом в качестве нулевого приближения теории рассматривалась задача об адсорбции атома на свободном однолистном графене (СГ). Взаимодействие системы адатом–СГ с подложкой не вносит сколь-либо сильные изменения в электронную структуру СГ. Так, например, в случае полупроводниковой подложки графен остается бесщелевым.

Во всех рассмотренных случаях поправка  $\delta n_a$  к нулевому приближению к числу заполнения адатома  $n_a^0$  отрицательна, так что  $n_a = n_a^0 + \delta n_a < n_a^0$ . С физической точки зрения понижение результирующего числа заполнения связано с открытием дополнительного канала ухода электрона с адатомом. В случае сильной связи этот канал образуют атомы углерода графена (ближайшие к углеродному атому, который непосредственно связан с адатомом), на которые может перейти электрон с адатома. В нулевом приближении электрон изолированного адатома мог уйти только в подложку. В случае слабой связи дополнительный канал делокализации электрона адатома представляет субстрат. Отметим, что понижение результирующего числа заполнения  $n_a$  можно трактовать как увеличение перехода заряда в системе адатом–ЭГ.

Рассмотрим качественное изменение энергии адсорбции  $E_{ads}$ , вызванное поправками  $\delta n_a$ . Как известно [11],  $E_{ads}$  можно представить в виде суммы ионной  $E_{ads}^{ion}$  и металлической  $E_{ads}^{met}$  составляющих.

Оценить ионную составляющую можно по классической формуле  $E_{ads}^{ion} = -Z_a^2 e^2 / 4l_{ads}$ , где  $Z_a = 1 - n_a$  — заряд адатома,  $e$  — величина заряда электрона,  $l_{ads}$  — длина адсорбционной связи. Таким образом, учет поправок  $\delta n_a$  ведет к увеличению заряда  $Z_a$  и, следовательно, величины ионной составляющей  $|E_{ads}^{ion}|$ .

Для оценки влияния учета  $\delta n_a < 0$  на  $E_{ads}^{met}$  поступим следующим образом. Как замечено выше, поправка  $\delta n_a$  связана с открытием дополнительного пространства для делокализации электрона адатома. Исходя из соотношения неопределенностей Гейзенберга  $\Delta r \cdot \Delta p \sim \hbar$  ( $\Delta r$  и  $\Delta p$  — неопределенности координаты и импульса соответственно,  $\hbar$  — постоянная Планка), ясно, что увеличение  $\Delta r$  ведет к уменьшению  $\Delta p$  и, тем самым,

самого импульса  $p$ , в результате чего положительная кинетическая энергия электронов понижается, а суммарная отрицательная энергия системы возрастает. Отсюда возрастает и величина  $|E_{ads}^{met}|$ . Таким образом, учет поправок  $\delta n_a$  ведет к увеличению заряда  $|E_{ads}|$ .

В настоящей работе мы часто прибегали к достаточно грубым оценкам, которых, в принципе, можно бы было избежать. Нужно, однако, понимать, что для получения более точных результатов необходимо знать значения входящих в формулы параметров, что невозможно в отсутствие соответствующих экспериментальных данных по адсорбции на ЭГ.

## Список литературы

- [1] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2008).
- [2] V.N. Kotov, B. Uchoa, V.V. Pereira, A.H. Castro Neto, F. Guinea. arXiv: 1012.3484.
- [3] I.V. Falkovsky, D.V. Vassilevich. arXiv: 1111.3017.
- [4] D.R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, V. Yu. arXiv: 1110.6557.
- [5] Y.H. Wu, T. Yu, Z.X. Shen. *J. Appl. Phys.* **108**, 071 301 (2010).
- [6] J. Haas, W.A. de Heer, E.H. Conrad. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 323 202 (2008).
- [7] Th. Seyller, A. Botwick, K.V. Emtsev, K. Horn, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, J.D. Riley, E. Rotenberg, F. Speck. *Phys. Status Solidi B* **245**, 1436 (2008).
- [8] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **56**, 1430 (2014).
- [9] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **47**, 97 (2013).
- [10] P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [11] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. *Элементарное введение в теорию наносистем*. Лань, СПб. (2014).
- [12] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. *ФТТ* **49**, 1508 (2007).
- [13] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. *Phys. Rev. B* **13**, 2553 (1976).