

Адсорбция на перестраиваемом бислое графена. Модельный подход

© 3.3. Алисултанов[†]

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук,
367003 Махачкала, Россия

(Получена 27 сентября 2013 г. Принята к печати 12 ноября 2012 г.)

В рамках модели Андерсона рассмотрена задача об адсорбции атомов на поверхности перестраиваемого бислоя графена. Получены аналитические выражения для плотности состояний бислоя графена и адатома, исследован зарядовый обмен между адатомами и бислоем графена. Сделаны оценки заряда адатомов некоторых элементов. Исследовано изменение плотности состояний перестраиваемого бислоя графена, вызванное адсорбцией атомов.

1. Введение. Гамильтониан бислоя графена

Можно с уверенностью утверждать, что после демонстрации возможности получения однослойного графена и экспериментального доказательства его уникальных свойств [1] исследование графена — двумерного аллотропа углерода — как теоретическое, так и экспериментальное стало сегодня одной из самых актуальных проблем физики конденсированного состояния. Бум, связанный с графеном, обусловлен возможностью наблюдения в нем как известных „экзотических“ и „неуловимых“ в других материалах явлений, так и принципиально новых эффектов [2]. Кроме того, благодаря своим уникальным свойствам (линейный спектр вблизи K -точки зоны Бриллюэна, устойчивый относительно кулоновского взаимодействия [3]) графен может стать перспективным материалом для нанoeлектроники. Последнее обстоятельство привлекает наибольшее внимание.

Большой интерес представляет исследование адсорбционных свойств графеновых слоев [4–12] (см. также литературу, приведенную в этих работах). Этот интерес обусловлен несколькими причинами. Во-первых, адсорбция различных атомов и молекул изменяет спектр графена: открывается щель, что интересно с точки зрения приложений графена. Во-вторых, графен с необычной дисперсией носителей представляет собой интересную подложку для адатомов. Подавляющее число теоретических расчетов в этом направлении делается численными методами в рамках теории функционала плотности и с использованием аппроксимации псевдопотенциала. Наряду с этим для исследования системы „графен–другая электронная система“, где в качестве другой электронной системы могут выступать адатом, металлическая или полупроводниковая подложка, можно применить известный подход, основанный на модельных гамильтонианах типа Андерсона–Ньюнса [13,14], Халдейна–Андерсона [15]. В работах [16,17] в рамках этих подходов была предложена модель для описания адсорбции на монослое графена (M -модель), которая зарекомендовала себя как неплохая модель, позволяющая получать вполне адекватные результаты. В этих и

дальнейших (см., например, [18]) работах этого автора исследовались почти все адсорбционные характеристики для системы „монослой графена–адсорбат“ для различных типов адсорбата: одиночные атомы и молекулы, монокатомные слои, малые атомные кластеры и т. д.

Наряду с монослоем представляет интерес также и бислой графена. С теоретической точки зрения бислой интересен тем, что электроны в нем описываются необычным уравнением, содержащим, в отличие от уравнения Шредингера, производные 4-го порядка, что дает принципиально новые решения для различных задач. С практической точки зрения бислой интересен прежде всего тем, что он может стать главным элементом электроники на основе графена. Действительно, в энергетическом спектре электронов бислоя, к которому приложено напряжение затвора (перестраиваемый бислой графена), имеется щель, шириной которой можно управлять с помощью приложенного поля. Исследование адсорбционных свойств бислоя графена посвящено относительно малое число работ по сравнению с монослоем. В работах [19–22] была исследована адсорбция различных атомов и молекул на поверхности бислоя графена. В работе [19] экспериментально изучалась адсорбция молекул кислорода на бислое, причем была показана возможность контролируемой адсорбции с помощью напряжения затвора. В работе [20] с помощью сканирующей туннельной микроскопии были исследованы адсорбционные свойства атомов железа при низких температурах. В [21] было показано, что при адсорбции на бислое молекул воды и NH_3 в спектре бислоя появляется щель, а в [22] была исследована адсорбция калия. В настоящей работе в рамках подхода, основанного на модельных гамильтонианах типа гамильтониана Андерсона, мы рассмотрим задачу об адсорбции одиночного атома на поверхности бислоя графена.

В элементарной ячейке бислоя графена имеются четыре атома углерода. В приближении сильной связи, когда учитываются только ближайшие соседние атомы и наиболее существенные интегралы перекрытия, гамильтониан бислоя может быть записан как [2]

$$H = \begin{pmatrix} U + \Delta & t_1^* & t_{\perp} & 0 \\ t_1 & U - \Delta & 0 & 0 \\ t_{\perp} & 0 & -U + \Delta & t_1 \\ 0 & 0 & t_1^* & -U - \Delta \end{pmatrix}, \quad (1)$$

[†] E-mail: zaur0102@gmail.com

Значения основных интегралов перекрытия

Источник	t	t_{\perp}	Δ
[23], эксперимент (ИК спектроскопия)	3.16 ± 0.3	0.378 ± 0.005	0.015 ± 0.005
[24], эксперимент (ИК спектроскопия)		0.381 ± 0.003	0.022 ± 0.003
[25], эксперимент (ИК спектроскопия)		0.40	0.018
[26], эксперимент (рамановская спектроскопия)	2.9	0.30	
[27], эксперимент (рамановская спектроскопия)	3.0	0.35	
[28], расчет (<i>ab initio</i>)	2.6	0.34	
[29], расчет (<i>ab initio</i>)	3.4013	0.3963	

Примечание. Значения приведены в эВ.

где

$$t_1 = t(e^{iq_x a} + e^{-iq_x(a/2)}e^{iq_y(\sqrt{3}a/2)} + e^{-iq_x(a/2)}e^{-iq_y(\sqrt{3}a/2)}),$$

t — энергия перехода на ближайшие соседние атомы в структуре монослоя графена, \mathbf{q} — двумерный волновой вектор электронов, a — расстояние между ближайшими атомами в монослое графена, t_{\perp} — эффективная энергия перехода между слоями; Δ — щель в спектре электронов бислоя графена, вызванная слабым нарушением симметрии между подрешетками в монослое, когда последний взаимодействует со вторым монослоем; U — запрещенная щель в спектре, вызванная приложенным электрическим полем. В таблице приведены данные по значениям интегралов перекрытия t , t_{\perp} и щели Δ . Далее рассмотрим поставленную задачу для наиболее интересного случая, когда $U \neq 0$ (перестраиваемый бислой графена).

2. Электронный спектр перестраиваемого бислоя графена

В случае $U \neq 0$ гамильтониан (1) запишется следующим образом (без учета нарушения симметрии между слоями, т. е. $\Delta = 0$):

$$H = \begin{pmatrix} U & t_1^* & t_{\perp} & 0 \\ t_1 & U & 0 & 0 \\ t_{\perp} & 0 & -U & t_1 \\ 0 & 0 & t_1^* & -U \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Здесь и далее будем рассматривать область импульсного пространства вблизи точки Дирака. Для этой области энергетический спектр монослоя имеет наиболее простой вид: $t_1 = \pm 3/2ta|\mathbf{k}|$, где $\mathbf{k} = \mathbf{q} - \mathbf{Q}$, $\mathbf{Q} = (2\pi/3a, 2\pi/3\sqrt{3}a)$ — волновой вектор точки Дирака, а разные знаки „+“ и „-“ относятся соответственно к зоне проводимости и валентной зоне. Энергетический спектр находится с помощью соответствующего детерминанта и имеет вид

$$\varepsilon_{\text{BLG}}(U, k) = v_b [v_F^2 \hbar^2 k^2 + t_{\perp}^2 / 2 + U^2 + v_{sb} [(t_{\perp}^2 + U^2) v_F^2 \hbar^2 k^2 + t_{\perp}^4 / 4]^{1/2}]^{1/2}, \quad (3)$$

где $v_F = 3ta/2\hbar$ — скорость Ферми для электронов монослоя графена ($v_F \approx 1 \cdot 10^8$ см/с), индекс BLG

означает bilayer graphene, $v_b = \pm 1$ — зонный (band) индекс ($v_b = +1$ соответствует зоне проводимости, $v_b = -1$ — валентной зоне), $v_{sb} = \pm 1$ — подзонный (subband) индекс ($v_{sb} = +1$ соответствует подзоне I, а $v_{sb} = -1$ — подзоне II). Энергетический спектр (3) приведен на рис. 1. Здесь и далее положим $t_{\perp} = 0.4$ эВ. Как видно из рис. 1, наличие напряжения на затворе приводит к возникновению щели в спектре. Это связано с тем, что внешнее поле нарушает симметрию между двумя слоями.

Для функции Грина бислоя графена имеем

$$G_k^0(U, \omega) = \frac{1}{4} \sum_{v_b, v_{sb} = \pm 1} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\text{BLG}}(U, k) - is}, \quad (4)$$

где $s = 0^+$, а коэффициент 1/4 в правой части обусловлен увеличением в 4 раза количества полюсов из-за суммирования по зонному и подзонному индексам. Проведем

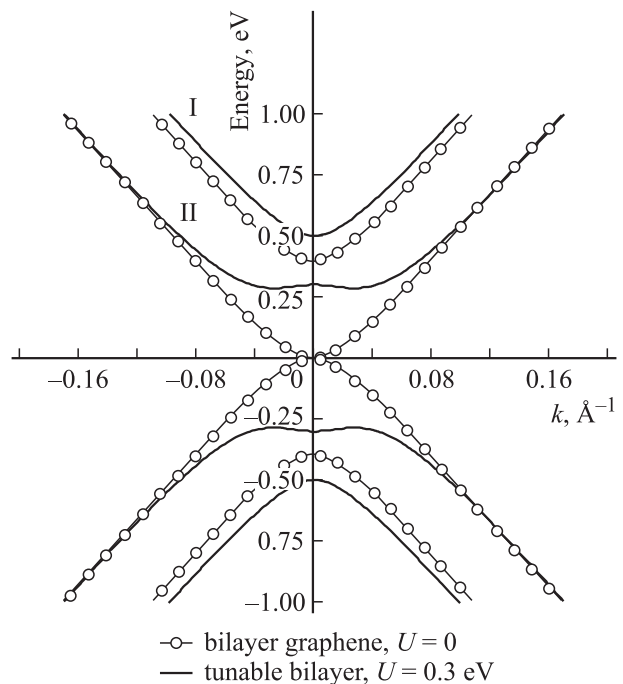


Рис. 1. Энергетический спектр электронов бислоя графена.

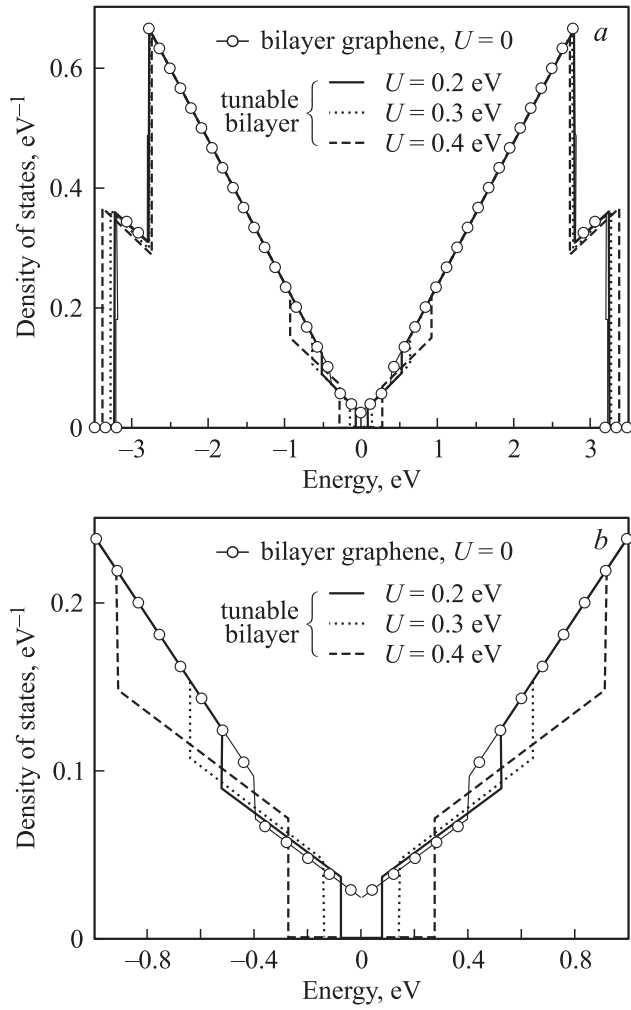


Рис. 2. Плотность состояний перестраиваемого бислоя графена. *a, b* — различные значения ширины запрещенной щели.

суммирование в (4), получим

$$G_k^0(U, \omega) = \frac{(\omega - is)[(\omega - is)^2 - v_F^2 \hbar^2 k^2 - t_\perp^2/2 - U^2]}{[(\omega - is)^2 - v_F^2 \hbar^2 k^2 - t_\perp^2/2 - U^2]^2 - [(t_\perp^2 + U^2)v_F^2 \hbar^2 k^2 + t_\perp^4/4]} \quad (5)$$

Проведя в (5) суммирование по k , окончательно можно написать

$$G^0(U, \omega) = -\frac{(\omega - is)S}{2\pi\hbar^2 v_F^2} \ln \frac{(\xi^2 + C)^2 + 3U^4/4 - B^2 + t_\perp^2 U^2}{C^2 + 3U^4/4 - B^2 + t_\perp^2 U^2} + \frac{B^2 S}{4\pi\hbar^2 v_F^2 (\omega - is) \sqrt{B^2 - t_\perp^2 U^2 - 3U^4/4}} \ln \left| \frac{A_+ + \xi^2}{A_- - \xi^2} \right| \left| \frac{A_-}{A_+} \right|, \quad (6)$$

где введены обозначения

$$A_\pm = \sqrt{B^2 - t_\perp^2 U^2 - 3U^4/4} \pm C, \\ B = \sqrt{(t_\perp^2 + U^2)(\omega - is)}, \quad C = U^2/2 - (\omega - is)^2.$$

Для дальнейшего удобно пользоваться упрощенным вариантом выражения (6). Для соответствующего упрощения заметим, что $t_\perp^2, U^2 \ll 1$ и, следовательно, членами, содержащими U^4 и $t_\perp^2 U^2$, можно пренебречь. После этого (6) принимает вид

$$G^0(U, \omega) = -\frac{(\omega - is)}{2\pi\hbar^2 v_F^2} \ln \frac{(\xi^2 + C)^2 - B^2}{C^2 - B^2} + \frac{\sqrt{t_\perp^2 + U^2}}{4\pi\hbar^2 v_F^2} \ln \left| \frac{B + C + \xi^2}{B - C - \xi^2} \right| \left| \frac{B - C}{B + C} \right|. \quad (7)$$

При $U \rightarrow 0$ (7) дает функцию Грина бислоя графена.

Для плотности состояний перестраиваемого бислоя графена имеем

$$\rho_{\text{BLG}}^0(U, \omega) = \pi^{-1} \text{Im} G^0(U, \omega) \\ = \frac{S}{2\pi^2 \hbar^2 v_F^2} [F(U, \alpha = 1) + F(U, \alpha = -1)], \quad (8)$$

$$F(U, \alpha) = \left(\omega + \frac{\alpha \sqrt{t_\perp^2 + U^2}}{2} \right) \times \left[\text{arctg} \frac{\alpha \sqrt{t_\perp^2 + U^2} \omega + \omega^2 - U^2/2}{s(\alpha \sqrt{t_\perp^2 + U^2} + 2\omega)} - \text{arctg} \frac{\alpha \sqrt{t_\perp^2 + U^2} \omega + \omega^2 - \xi^2 - U^2/2}{s(\alpha \sqrt{t_\perp^2 + U^2} + 2\omega)} \right].$$

Как легко заметить, при $t_\perp \rightarrow 0$ и $U \rightarrow 0$ выражение (8) дает плотность состояний монослоя графена

$$\rho_{\text{BLG}}^0(U = 0, \omega)|_{t_\perp \rightarrow 0} = \rho_{\text{BLG}}^0(\omega) = \frac{S|\omega|}{\pi\hbar^2 v_F^2} \Theta(\xi - |\omega|).$$

Учитывая, что $s = 0^+$, выражение (8) можно переписать в более удобном для аналитических расчетов виде

$$\rho_{\text{BLG}}^0(U, \omega) = \frac{S}{2\pi\hbar^2 v_F^2} \left\{ \left(\omega + \sqrt{t_\perp^2 + U^2} / 2 \right) \times \left[\Theta(\omega_1 - \omega) \Theta(\omega) - \Theta\left(-\omega - \sqrt{t_\perp^2 + U^2}\right) \Theta(\omega + \omega_2) \right] + \left(\omega - \sqrt{t_\perp^2 + U^2} / 2 \right) \left[\Theta(\omega_2 - \omega) \Theta\left(\omega - \sqrt{t_\perp^2 + U^2}\right) - \Theta(-\omega) \Theta(\omega + \omega_1) \right] \right\}, \quad (9)$$

где $\Theta(x)$ — единичная функция Хевисайда, $\Theta(x > 0) = 1$ и $\Theta(x < 0) = 0$,

$$\omega_{1,2} = \frac{\mp \sqrt{t_\perp^2 + U^2} + \sqrt{t_\perp^2 + U^2 + 4(\xi^2 + U^2/2)}}{2}.$$

Здесь и далее под плотностью состояний изолированного бислоя графена будет пониматься плотность состояний, приходящаяся на один атом бислоя. Учитывая, что на каждом атоме углерода в $2p_z$ -состоянии находится один электрон, величину S найдем из условия

$$\int_{-\xi}^{\varepsilon_F} \rho_{\text{BLG}}(\omega) d\omega = 1, \quad (10)$$

где ε_F — энергия Ферми, равная нулю для недопированного бислоя графена. Из этого условия для случая $U = 0$ получаем

$$S = \frac{4\pi\hbar^2 v_F^2}{\xi^2 - t_{\perp}(\xi - \omega_1) + \omega_1^2}.$$

Плотность состояний (8) изображена на рис. 2. Рис. 2 полностью отражает наличие щели в спектре перестраиваемого бислоя графена.

3. Плотность состояний адатома

После рассмотрения плотности состояний бислоя графена приступим к поставленной во Введении задаче. Гамильтониан системы „бислоя графена–адатом“ в модели Андерсона имеет вид

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\text{BLG}}(U, \mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + E_a \sum_{\sigma} a_{\sigma}^{\dagger} a_{\sigma} + \vartheta a_{\uparrow}^{\dagger} a_{\uparrow} a_{\downarrow}^{\dagger} a_{\downarrow} + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} a_{\sigma} + \text{h.c.}), \quad (11)$$

где E_a — энергия атомного электрона в состоянии $|a\sigma\rangle$, ϑ — внутриатомное кулоновское отталкивание электронов с противоположными спинами, $c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$ ($c_{\mathbf{k}\sigma}$) — оператор рождения (уничтожения) электронов бислоя, находящихся в состоянии $|\mathbf{k}\sigma\rangle$, a_{σ}^{\dagger} (a_{σ}) — оператор рождения (уничтожения) электронов адатома, V — потенциал гибридизации (в данной работе мы следуем приближению, в котором эта величина не зависит от $|\mathbf{k}\sigma\rangle$), N — число атомов бислоя графена, σ — спиновое число. Далее, мы ограничимся одним спиновым состоянием. В расширенной аппроксимации Хартри–Фока [16] с помощью гамильтониана (11) получим функцию Грина для адатома:

$$G_a^{-1}(U, \omega) = \omega - \varepsilon_a - \Lambda(U, \omega) + i\Gamma(U, \omega), \quad (12)$$

где $\varepsilon_a = E_a + \vartheta n_{a\sigma}$, $n_{a\sigma} = \langle a_{\sigma}^{\dagger} a_{\sigma} \rangle$,

$$\Lambda(U, \omega) = \pi^{-1} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(U, \omega') d\omega'}{\omega - \omega'}, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Gamma(U, \omega) &= \pi V^2 N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega - \varepsilon_{\text{BLG}}(U, \mathbf{k})) \\ &= \pi V^2 \rho_{\text{BLG}}(U, \omega). \end{aligned} \quad (14)$$

Соответственно для плотности состояний адатома $\rho_a(\omega) = \pi^{-1} \text{Im} G(\omega)$ имеем

$$\rho_a(U, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(U, \omega)}{[\omega - \bar{E}_a - \Lambda(U, \omega)]^2 + \Gamma^2(U, \omega)}. \quad (15)$$

Для функции сдвига с помощью (13) получим

$$\begin{aligned} \Lambda(U, \omega) &= -\frac{2V^2}{\xi^2 - t_{\perp}(\xi - \omega_1) + \omega_1^2} \\ &\times [D_+(U, \omega) + D_-(U, \omega)], \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} D_{\pm}(U, \omega) &= \left(\omega \pm \sqrt{t_{\perp}^2 + U^2} / 2 \right) \\ &\times \ln \left| \frac{\pm \sqrt{t_{\perp}^2 + U^2} \omega + \omega^2 - U^2/2 - \xi^2}{\pm \sqrt{t_{\perp}^2 + U^2} \omega + \omega^2 - U^2/2} \right|. \end{aligned}$$

При $t_{\perp} \rightarrow 0$ и $U \rightarrow 0$ выражение (16) дает функцию сдвига для атома, адсорбированного на монослое графена,

$$\Lambda(U = 0, \omega) = -\frac{2V^2\omega}{\xi^2} \ln \left| \frac{\omega^2 - \xi^2}{\omega^2} \right|.$$

Функция сдвига (16) изображена на рис. 3.

Как видно из рис. 3, при малых энергиях функция сдвига адатома на бислое практически не отличается от случая, когда атом адсорбирован на монослое. Лишь вблизи энергий $\pm\sqrt{t_{\perp}^2 + U^2}$ и нуля появляются небольшие резонансы. В окрестности энергий $\pm\xi$ появляются также резонансы, которые представляют собой особенности при $\pm\omega_1, \omega_2$. Тот факт, что функция сдвига в случае бислоя мало отличается от таковой в

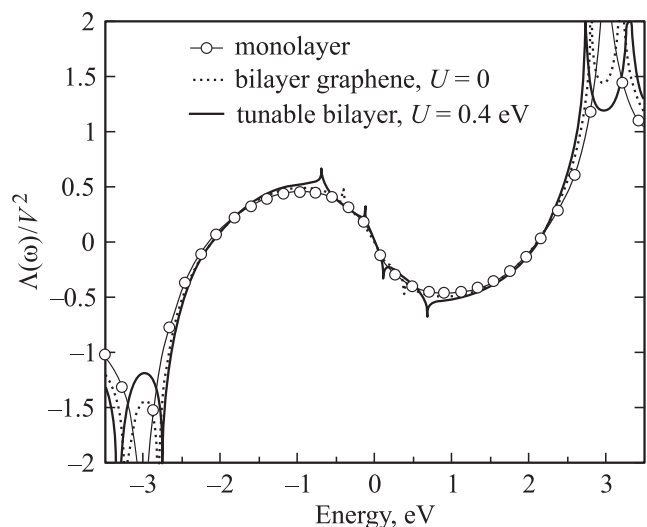


Рис. 3. Функция сдвига для адатома на монослое и бислое графена.

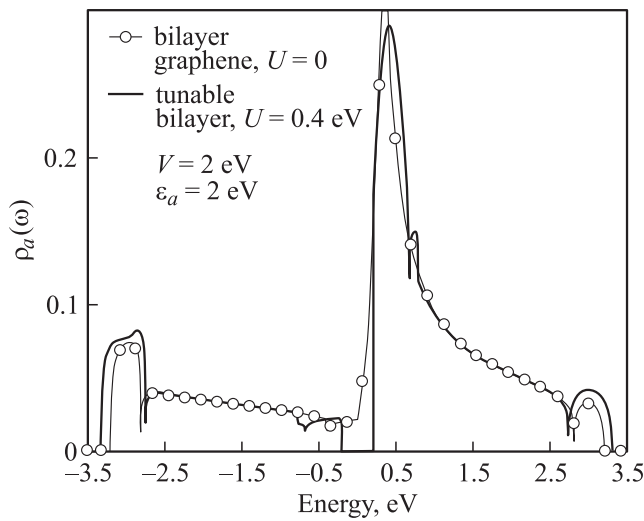


Рис. 4. Плотность состояний атома, адсорбированного на бислое графена.

случае монослоя, означает, что гибридационный сдвиг определяется в основном одним, поверхностным, слоем бислоя графена, т.е. монослоем.

На рис. 4. изображена плотность состояний адатома (15). Из рис. 4. видно, что наличие щели в бислое графена отражается также и на адсорбированном атоме.

4. Число заполнения и заряд адатома

Число заполнения адатома определим стандартным образом [16]:

$$n_a = \int_{-\xi}^{\epsilon_F} \rho_a(\omega) d\omega. \quad (17)$$

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 будут проведены в конце статьи. Необходимо отметить, что число заполнения определяется также и локальным вкладом, помимо зонного вклада, который выражается последним записанным выражением. Однако в настоящей работе мы пренебрегаем этим вкладом, так как здесь нас будут интересовать больше качественные эффекты, чем количественные. Подробное исследование локальных и резонансных уровней, а также локальный вклад в число заполнения будет проведено в отдельной статье.

Наиболее важной величиной, определяющей природу адсорбции, является переходящий заряд, равный индуцированному заряду адатома и определенному, очевидно, как $\Delta q = (1 - n_a)e$, где e — заряд электрона. На рис. 5 показана зависимость величины переходящего заряда от энергии квазиуровня адатома для различных подложек. Из этого рисунка видно, что наиболее заметна разница

между бислоем и монослоем вблизи нулевой энергии, т.е. для адатомов, энергия квазиуровня которых расположена вблизи нуля.

5. Изменение плотности состояний перестраиваемого бислоя графена, вызванное адсорбцией

При адсорбции атомов на графене, очевидно, изменяется электронная структура самого графена. Здесь мы рассмотрим задачу об изменении плотности состояний бислоя графена, вызванном адсорбцией атомов. Для функции Грина возмущенного бислоя графена, на котором адсорбирован атомный слой с концентрацией n , воспользовавшись уравнением Дайсона, в первом приближении получим

$$G_{kk'} = G_{kk'}^0 \delta_{kk'} + \frac{1}{N_a} G_k^0 \sum_{i,j} V_{ki} G_{ij} V_{jk} G_{kk'}^0, \quad (18)$$

где суммирование проводится по всем узлам решетки адатомов, а N_a — общее число узлов в решетке адатомов (при T -типе адсорбции, когда адатом расположен непосредственно над атомом подложки, $N_a = N$), G_{ij} — функция Грина одиночного адатома. Заметим, что мы пренебрегаем возможными взаимодействиями между адатомами (прямой и косвенный обмен электронами, дипольное взаимодействие и т.д.). Далее считается, что на один адатом приходится один атом графена. Учитывая, что функция $G_{ij} = G_a$ не зависит от расположения

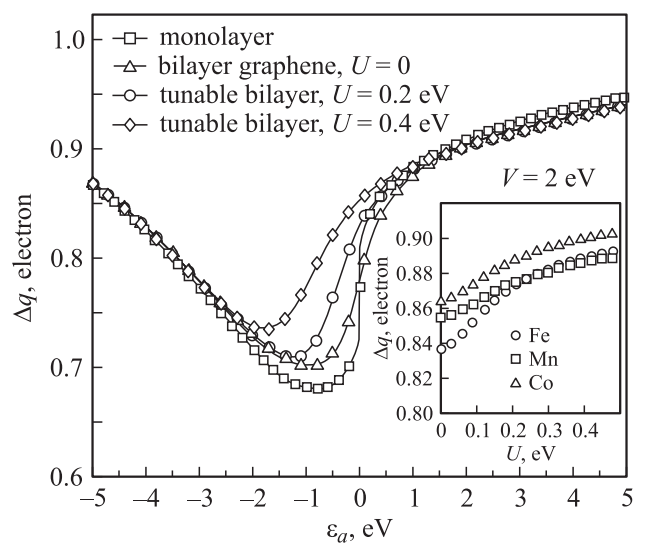


Рис. 5. Величина переходящего заряда в случае различных подложек: монослой графена, бислоя графена, перестраиваемый бислоя графена. На вставке — зависимость величины переходящего заряда от ширины запрещенной щели для конкретных элементов.

адатома в решетке, а также $V_{ki} = V$, получим

$$G_k = G_k^0 + nV^2 G_k^0 G_a G_k^0. \quad (19)$$

Прежде чем проводить суммирование по зонам и подзонам, заметим, что

$$\begin{aligned} (G_k^0)^2 &= \frac{1}{[\omega - \varepsilon_{\text{BLG}}(k) - is]^2} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \omega} \left[\frac{1}{\omega - \varepsilon_{\text{BLG}}(k) - is} \right] = -\frac{\partial G_k^0}{\partial \omega}. \end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned} G(U, \omega) &= \frac{1}{4N} \sum_{k, \nu_b, \nu_{sb} = \pm 1} G_k(U, \omega) \\ &= G^0(U, \omega) - nV^2 \frac{\partial G^0(U, \omega)}{\partial \omega} G_a(U, \omega). \end{aligned} \quad (20)$$

Для плотности состояний окончательно имеем

$$\begin{aligned} \rho(U, \omega) &= \pi^{-1} \text{Im} G(U, \omega) = \rho^0(U, \omega) \\ &- nV^2 \text{Im} \left\{ \frac{\partial}{\partial \omega} [\pi^{-1} \text{Re} G^0(U, \omega) + i\rho^0(U, \omega)] \right\} \\ &\times [\text{Re} G_a(U, \omega) + i\pi\rho_a(U, \omega)], \end{aligned} \quad (21)$$

где

$$\text{Re} G_a(U, \omega) = \frac{\pi[\omega - \tilde{E}_a - \Lambda(U, \omega)]\rho_a(U, \omega)}{\Gamma(U, \omega)},$$

$$\text{Re} G^0(U, \omega) = \Lambda(U, \omega)/V^2.$$

Окончательно для плотности состояний имеем

$$\begin{aligned} \rho(U, \omega) &= \rho^0(U, \omega) - nV^2 \rho_a(U, \omega) \left[\frac{\partial}{\partial \omega} \text{Re} G^0(U, \omega) \right. \\ &\left. + \frac{\pi[\omega - \varepsilon_a - \Lambda(U, \omega)]}{\Gamma(U, \omega)} \frac{\partial}{\partial \omega} \rho^0(U, \omega) \right]. \end{aligned} \quad (22)$$

Написанные выражения аналогичны приведенным в работе [30], за тем исключением, что здесь рассматривается случай адсорбированного слоя, а в [30] рассматривался случай адсорбции одиночного атома. Разница заключается в том, что в данном случае выражение для плотности состояний возмущенного адсорбцией графена содержит концентрацию адатомов. В случае адсорбции одиночного адатома необходимо положить $n \rightarrow 0$, что дает $\rho(U, \omega) \rightarrow \rho^0(U, \omega)$. Последнее является вполне разумным, так как изменение, вносимое одним атомом, ничтожно мало. Совершенно другой результат мы будем иметь, если рассматривается не полная плотность состояний, а локальная, т.е. плотность состояний непосредственно под адатомом. В этом случае необходимо положить $n = 1$, что и было сделано в [30] при исследовании энергии связи атома с графеном. Здесь же мы

рассматриваем изменение полной плотности состояний графена, а не локальной. Случай $n = 1$ здесь соответствует режиму монослоя. Как мы увидим далее, для больших концентраций адатомов искажение плотности состояний существенно, что вполне логично, так как адсорбция деформирует $2p_z$ -орбитали атомов углерода, за счет которых и формируется зона Бриллюэна графена.

Помимо искажения кривой плотности состояний, очевидно, имеет место смещение точки Дирака, т.е. изменение энергии уровня Ферми. Действительно, зарядовый обмен между графеном и адсорбатом, вообще говоря, изменяет концентрацию носителей в графене, что и

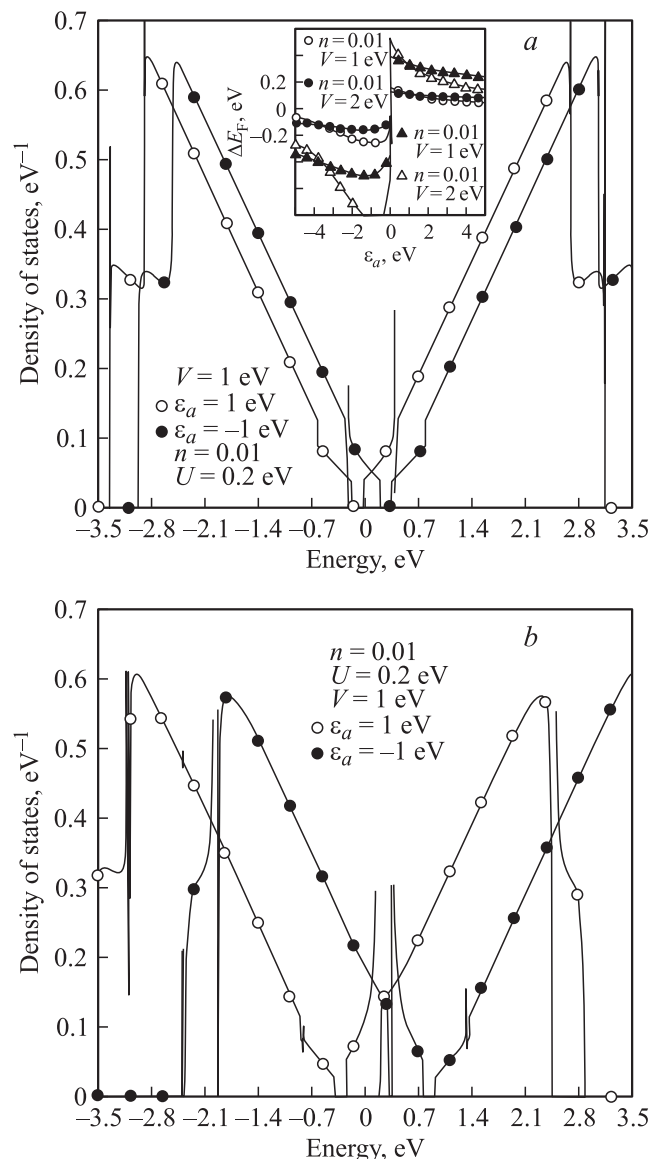


Рис. 6. Плотность состояний возмущенного адсорбцией бислоя графена при концентрации адатомов $n = 0.01$ (a), 0.1 (b). На вставке (a) — зависимость смещения уровня Ферми бислоя графена от энергии квазиуровня адатома при различных значениях концентрации адатомов и величины потенциала гибридизации.

приводит к смещению уровня Ферми. Для определения связи между изменением энергии Ферми и концентрацией адатомов, мы воспользуемся приближением, в котором вычислим изменение энергии Ферми монослоя, которое затем поделим на $\sqrt{2}$. Действительно, носители, перешедшие с адсорбата на подложку, равномерно распределяются между двумя слоями, а энергия Ферми в монослое пропорциональна \sqrt{c} , где c — концентрация носителей. Таким образом, становится понятным, откуда появляется множитель $1/\sqrt{2}$. С учетом сказанного имеем

$$\int_0^{\Delta E_F} \rho_{\text{MLG}}^0(\omega) d\omega = 2n\Delta q,$$

где множитель 2 в правой части связан с тем, что N есть число атомов в бислое, а не в монослое, n' — концентрация носителей, приходящаяся на бислою графена. Из последнего выражения сразу же получаем

$$\Delta E_F = \pm \xi \sqrt{n\Delta q}, \quad (23)$$

где знак „+“ соответствует переходу заряда с адсорбата на графен ($\varepsilon_a > E_F^0$), знак „-“ — переходу заряда из графена в адсорбат ($\varepsilon_a < E_F^0$).

С учетом всего сказанного на рис. 6. представлены кривые плотности состояний бислоя графена, возмущенного адсорбцией атомов при различных значениях концентрации адатомов.

6. Обсуждение и заключение

Для оценок адсорбционных величин конкретных атомов необходимо знать такие величины, как потенциал гибридизации и энергия квазиуровня адатома. Энергию квазиуровня определим аналогично работам [17,18], а именно с помощью соотношения

$$\varepsilon_a = \Phi - I + e^2/4\lambda, \quad (24)$$

где Φ — работа выхода графена, I — потенциал ионизации адатома, λ — среднее расстояние между адатомом и поверхностью графена, $e^2/4\lambda$ — внутриатомное кулоновское отталкивание. Работа выхода графена, согласно [31], составляет 4.6 эВ, а согласно [32] — 5.11 эВ. Мы последуем за работой [17] и положим $\Phi = 5.11$ эВ. Потенциалы ионизации различных атомов найдем из [33]. Величину λ определим аналогично работе [17] из выражения $\lambda = \sqrt{(r_a + r_c)^2 - a^2} - r_c$, 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 [34,35]:

$$V = V_{ija} = \eta_{ija} \frac{\hbar^2}{m_0(r_a + r_c)^2}, \quad (25)$$

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 (σ - или π -связь) между адатомом и графеном, η_{ija} — характерная константа взаимодействия, m_0 — масса свободного электрона. Понятно, что в данном случае $j = p$.

В разд. 3 было указано, что разница между бислоем и монослоем наиболее заметна вблизи нулевой энергии, т.е. для адатомов, энергия квазиуровня которых расположена вблизи нуля. Оценка энергии квазиуровня по написанным выше формулам показывает, что этому условию удовлетворяют атомы переходных элементов: $\varepsilon_a(\text{Fe}) = 0.06$ эВ, $\varepsilon_a(\text{Co}) = 0.25$ эВ, $\varepsilon_a(\text{Mn}) = 0.35$ эВ. Для потенциалов гибридизации указанных элементов имеем соответственно: 2.34, 2.43, 2.21 эВ. На вставке к рис. 5 представлены зависимости переходящего заряда от величины запрещенной щели.

В работе [22] с помощью фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением изучалась адсорбция калия на поверхности бислоя графена. Бислою графена находился на поверхности SiC, однако эта подложка не оказывает существенного влияния на электронный спектр, так как разность энергий между уровнем Ферми бислоя и валентной зоной SiC составляет ~ 2.6 эВ. Соответствующая разность между уровнем Ферми и зоной проводимости SiC равна ~ 0.4 эВ, что приводит к смещению уровня Ферми бислоя на эту величину, связанному с переходом носителей из подложки в бислою. Согласно [22], в зависимости от степени покрытия калием поверхности бислоя переходящий заряд, приходящийся на одну элементарную ячейку графена, имеет значение из промежутка 0.0075–0.035. Перешедший заряд измерялся по смещению уровня Ферми, которое оказалось равным 0.32 эВ для максимальной величины переходящего заряда (0.035). Чтобы оценить смещение уровня Ферми в нашей модели мы воспользуемся формулой (23). Согласно формулам (17), (24), (25), для калия величина переходящего заряда, приходящегося на один адатом, равна 0.91. Определим концентрацию атомов калия в случае, когда переходящий заряд составил 0.035 электрона на элементарную ячейку графена или 0.0175 на один атом графена: $n = 0.0175/2 \cdot 0.91 = 0.0096 \approx 0.01$. Для такой концентрации смещение уровня Ферми из (23) равно 0.3 эВ, что находится в хорошем согласии с результатом работы [22].

В работах [4,12] было показано, что атомы щелочных и редкоземельных металлов могут образовывать на графене термически стабильные металлические островки. 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 большой 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 монослое графена было проделано в работе [36]. Представляет интерес провести аналогичное рассмотрение для бислоя графена.

Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov et al. *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 (2009).
- [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. Lebègue, 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. Juhl, 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] P.W. Anderson. *Phys. Rev.*, **124**, 41 (1961).
- [14] D.M. Newns. *Phys. Rev.*, **178**, 1123 (1969).
- [15] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. *Phys. Rev. B*, **13**, 2553 (1976).
- [16] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. *Письма ЖТФ*, **36**, 77 (2010); *ФТТ*, **53**, 608 (2011).
- [17] С.Ю. Давыдов. *Письма ЖТФ*, **38** (4), 41 (2012).
- [18] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **46**, 379 (2012); *ФТТ*, **54**, 1612 (2012).
- [19] Y. Sato, K. Takai, T. Enoki. *Nano Lett.*, **11**, 1530 (2011).
- [20] M. Gyamfi, T. Eelbo, M. Wasniowska, R. Wiesendanger. *Phys. Rev. B*, **84**, 113 403 (2011).
- [21] R.M. Ribeiro, N.M.R. Peres, J. Coutinho, P.R. Briddon. *Phys. Rev. B*, **78**, 075 442 (2008).
- [22] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg. *Science*, **313**, 951 (2006).
- [23] A.B. Kuzmenko, E. van Heumen, D. van der Marel, P. Lerch, P. Blake, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Phys. Rev. B*, **79**, 115 441 (2009).
- [24] A.B. Kuzmenko, I. Crassee, D. van der Marel, P. Blake, K.S. Novoselov. *Phys. Rev. B*, **80**, 165 406 (2009).
- [25] L.M. Zhang, Z.Q. Li, D.N. Basov, M.M. Fogler, Z. Hao, M.C. Martin. *Phys. Rev. B*, **78**, 235 408 (2008).
- [26] L.M. Malard, J. Nilsson, D.C. Elias, J.C. Brant, F. Plentz, E.S. Alves, A.H. Castro Neto, M.A. Pimenta. *Phys. Rev. B*, **76**, 201401(R) (2007).
- [27] L.M. Malard, J. Nilsson, D.L. Mafra, D.C. Elias, J.C. Brant, F. Plentz, E.S. Alves, A.H. Castro Neto, M.A. Pimenta. *Phys. Status Solidi B*, **245**, 2060 (2008).
- [28] H. Min, B. Sahu, S.K. Banerjee, A.H. MacDonald. *Phys. Rev. B*, **75**, 155 115 (2007).
- [29] P. Gava, M. Lazzeri, A. Marco Saitta, F. Mauri. *Phys. Rev. B*, **79**, 165 431 (2009).
- [30] С.Ю. Давыдов. *ФТТ*, **53** (12), 2414 (2011).
- [31] S.J. Sque, R. Jones, P.R. Briddon. *Phys. Status Solidi A*, **204**, 3078 (2007).
- [32] A. Mattausch, O. Pankratov. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 076 802 (2007).
- [33] *Физические величины. Справочник*, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (М., Энергоатомиздат, 1991).
- [34] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B*, **27** (6), 3592 (1983).
- [35] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B*, **31** (4), 2121 (1985).
- [36] З.З. Алисултанов. *Физика низких температур*, **39** (2), 225 (2013).

Редактор Л.В. Шаронова

Adsorption on tunable bilayer graphene. Model approach

Z.Z. Alisultanov

Prokhorov General Physics Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia
Institute of Physics,
Daghestan Scientific Centre,
Russian Academy of Sciences,
367003 Makhachkala, Russia

Abstract In the framework of the Anderson model we consider the problem of atomic adsorption on the surface of the tunable bilayer graphene. The analytical expressions for the density of states of bilayer graphene, and adatom, were obtained, the charge exchange between adatoms and bilayer graphene was investigated. Estimations of the adatom charge of some elements have been done. The change in the density of states of the tunable bilayer graphene was studied, caused by the adsorption of atoms.