

Малые атомные кластеры на металле, полупроводнике и графене: модельный подход

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 9 апреля 2012 г.)

С использованием простейших моделей для плотностей состояний металла, полупроводника и однослойного графена получены аналитические выражения для плотностей состояний адсорбированных мономера, димера и тримера. Показано, что все особенности в плотностях состояний малых кластеров определяются не столько самими кластерами-адсорбентами, сколько основными чертами плотности состояний субстрата.

Работа выполнена в рамках программ президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ и поддержана грантом РФФИ (проект № 12-02-00165 а).

1. Введение

Интерес к электронной структуре малых адсорбированных кластеров возрос в последнее время в связи с изучением адсорбционных свойств графена [1–8]. В работе [9] нами была предложена простая схема определения плотностей состояний (ПС) димера и тримера, адсорбированных на графене. Оказалось, что различия электронных структур димера и тримера во многом нивелируются влиянием графена-подложки. В настоящей работе продолжено изучение такого нивелирования, для этого рассмотрена адсорбция трех существенно различных адсорбентов (атома, димера и тримера) на металле, полупроводнике и однослойном графене. Используются простейшие модели подложек.

2. Теория

Для адсорбции одиночного атома, содержащего единственный электрон на уровне с энергией E , воспользуемся гамильтонианом вида

$$H_0 = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + E a^\dagger a + V \sum_k (c_k^\dagger a + a^\dagger c_k). \quad (1)$$

Здесь ε_k — энергия электрона субстрата в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$, где \mathbf{k} — волновой вектор; V — матричный элемент, связывающий состояние $|\mathbf{k}\rangle$ с состоянием электрона $|a\rangle$ на уровне E . Здесь мы опустили спиновый индекс, так как андерсоновское внутриатомное кулоновское отталкивание не рассматривается [10]. Легко показать, что функция Грина, соответствующая такому гамильтониану, есть

$$g_a = (\omega - E - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega))^{-1}. \quad (2)$$

Здесь ω — энергетическая переменная, функция полуширины квазиуровня адатома

$$\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_{\text{sub}}(\omega), \quad (3)$$

функция сдвига квазиуровня адатома (гибридизационный сдвиг), связанная с функцией $\Gamma(\omega)$ соотношением причинности вида

$$\Lambda(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega', \quad (4)$$

P — символ главного значения.

Взаимодействие адатомов будем рассматривать как прямой обмен электронами между ближайшими соседями i и j , для чего введем оператор

$$T_{ij} = t(a_i^\dagger a_j + a_j^\dagger a_i) \quad (i \neq j), \quad (5)$$

где t — интеграл (амплитуда) перехода.

Для нахождения соответствующих функций Грина G_{ij} воспользуемся уравнением Дайсона

$$G_{ij} = g_{ij} + g_{ip} T_{pq} G_{qj}, \quad (6)$$

где подразумевается суммирование по повторяющимся индексам и $g_{ij}(\omega) = \delta_{ij} g_a(\omega)$, δ_{ij} — символ Кронекера. В дальнейшем будем рассматривать только диагональные функции Грина. Тогда для димера получим

$$G_{\text{dim}} = \frac{g_a}{1 - g_a^2 t^2}. \quad (7)$$

Для тримера, образующего прямую или изломанную цепочку атомов, где два периферийных атома 1 и 3 взаимодействуют с центральным атомом 2, но не между собой, найдем

$$G_{\text{trim}}^{(1,3)} = \frac{g_a(1 - g_a^2 t^2)}{1 - 2g_a^2 t^2}, \quad G_{\text{trim}}^{(2)} = \frac{g_a}{1 - 2g_a^2 t^2}, \quad (8)$$

верхний индекс обозначает атом тримера. Отметим, что такой способ нахождения функции Грина для системы конечного числа адатомов был первоначально предложен в [11]. Искусственность такого подхода заключается

в том, что в качестве нулевой функции Грина в уравнении Дайсона выступает функция Грина одиночного адатома, а не свободного атома, что позволяет избежать учета косвенного обмена между адатомами. Недавно мы показали [12], что такое приближение дает для димера результаты, совпадающие с результатами строгого рассмотрения задачи [13].

Перейдем теперь к конкретизации субстрата, начав с металла. Если предположить, что $\rho_{\text{sub}}(\omega) = \rho_m(\omega) = \text{const}$ в интервале $|\omega| \leq D$, то из выражения (4) получим $\Lambda(\omega) \propto \ln |(\omega - D)/(\omega + D)|$. Если теперь перейти к пределу $D \rightarrow \infty$, то функция $\Lambda(\omega) \rightarrow 0$. Это так называемое приближение бесконечно широкой зоны Андерсона [10]. При этом $\Gamma(\omega) \equiv \Gamma$ является константой.

Для полупроводника воспользуемся простейшей моделью ПС, предложенной Халдейном и Андерсоном [14], согласно которой $\rho_{\text{sub}}(\omega) = \rho_{\text{sc}}(\omega)$ равно $\rho = \text{const}$ при $|\omega| \geq E_g/2$ и нулю при $|\omega| < E_g/2$, где E_g — ширина запрещенной зоны (начало отсчета энергии совпадает с серединой запрещенной зоны). При этом $\Gamma(\omega) \equiv \Gamma = \text{const}$, если $|\omega| \geq E_g/2$, и $\Gamma(\omega) \equiv 0$, если $|\omega| < E_g/2$. Тогда функция сдвига квазиуровня принимает вид $\Lambda(\omega) = (\Gamma/\pi) \ln |(\omega - E_g/2)/(\omega + E_g/2)|$.

Для описания ПС однослойного графена используем M -модель [15], в рамках которой ПС графена ρ_g равна $\rho_g(\omega) = 2\rho_m|\omega|/\Delta$ для $|\omega| < \Delta/2$, $\rho_m\Delta/2|\omega|$ для $\Delta/2 < |\omega| < D/2$ и нулю для $|\omega| > D/2$. Здесь $D/2$ обозначает ширину как валентной π -, так и проводящей π^* -зоны, которые находятся соответственно ниже и выше точки Дирака $\omega_D = 0$ (начало отсчета энергии); Δ — ширина „псевдощели“; $\rho_m = 4/[(1 + 2 \ln 3)\Delta]$, $D/\Delta = 3$. При этом

$$\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_g(\omega), \quad (9)$$

$$\Lambda(\omega) = 2\rho_m V^2 \lambda(x),$$

$$\lambda(x) = x \ln \left| \frac{x^2}{1-x^2} \right| + \frac{1}{x} \ln \left| \frac{1-x^2}{1-(x/3)^2} \right|, \quad (10)$$

где $x = 2\omega/\Delta$ — приведенная энергия.

Перейдем теперь к определению соответствующих локальных ПС $\rho(\omega)$ исходя из того, что $\rho(\omega) = \pi^{-1} \text{Im}G(\omega)$. Тогда для единичного адсорбированного атома (мономера) имеем

$$\rho_a(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{\Omega^2 + \Gamma^2(\omega)}, \quad (11)$$

где $\Omega = \omega - E - \Lambda(\omega)$. Для димера получим

$$\rho_{\text{dim}}(\omega, t) = \frac{1}{2} (\rho_-(\omega, t) + \rho_+(\omega, t)), \quad (12)$$

где

$$\rho_{\pm}(\omega, t) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{(\Omega \pm t)^2 + \Gamma^2(\omega)}. \quad (13)$$

Для тримера-цепочки находим

$$\rho_{\text{trim}}^{\text{out}} = \left(1 - t^2 \frac{\Omega^2 - \Gamma^2(\omega)}{[\Omega^2 + \Gamma^2(\omega)]^2} \right) \rho_{\text{dim}}(\omega, t\sqrt{2}) - \frac{2t^2 \Omega \Gamma(\omega)}{[\Omega^2 + \Gamma^2(\omega)]^2} A, \quad (14)$$

где

$$A = \frac{1}{2\pi} (A_+ + A_-), \quad A_{\pm} = \frac{\Omega \pm t\sqrt{2}}{(\Omega \pm t\sqrt{2})^2 + \Gamma^2(\omega)},$$

$$\rho_{\text{trim}}^{\text{cent}} = \rho_{\text{dim}}(\omega, t\sqrt{2}). \quad (15)$$

Здесь выражение (14) относится к периферийным адатомам тримера, выражение (15) — к центральному адатому.

3. Обсуждение результатов

Результаты расчетов по формулам (11)–(15) представлены на рис. 1–4. Прежде чем перейти к анализу результатов, запишем нормированные на единицу ПС для свободных (не взаимодействующих с подложкой) кластеров.

Для атома

$$\rho_{a0}(\Omega_0) = \delta(\Omega_0), \quad (16)$$

для димера

$$\rho_{\text{dim}0}(\Omega_0) = \frac{1}{2} [\delta(\Omega_0 - t) + \delta(\Omega_0 + t)], \quad (17)$$

для тримера

$$\rho_{\text{trim}0}^{\text{out}}(\Omega_0) = \frac{1}{2} \delta(\Omega_0) + \frac{1}{4} [\delta(\Omega_0 - t\sqrt{2}t) + \delta(\Omega_0 + t\sqrt{2}t)], \quad (18)$$

$$\rho_{\text{trim}0}^{\text{cent}}(\Omega_0) = \frac{1}{2} [\delta(\Omega_0 - t\sqrt{2}) + \delta(\Omega_0 + t\sqrt{2})], \quad (19)$$

где $\Omega_0 = \omega - E$, $\delta(\dots)$ — δ -функция Дирака.

Сопоставляя результаты, представленные на рис. 1, с выражениями (16)–(19) для свободных кластеров, помимо естественного уширения состояний (перехода локальных уровней в квазиуровни) можно отметить полное соответствие для изолированного адатома и димера (рис. 1, *a*). Что же касается тримера, то, как следует из рис. 1, *b*, в точке $y = \Omega/\Gamma = 0$ ($\Omega = \omega - E$) наблюдается не максимум, а минимум, как и в случае димера. В общем случае легко показать, что при $\tau \equiv t/\Gamma \ll 1$ имеем вместо (12) и (13) следующее выражение:

$$\rho_{\text{dim}}(\Omega, t) \approx \rho_a(\Omega) \left(1 - t^2 \frac{\Gamma^2 - 3\Omega^2}{(\Omega^2 + \Gamma^2)^2} \right). \quad (20)$$

Аналогичное выражение с заменой t^2 на $2t^2$ справедливо для функции $\rho_{\text{dim}}(\Omega, t\sqrt{2})$, входящей в выражения (14) и (15) для тримера. В том же приближении второе слагаемое в правой части (14) равно приблизительно

$$-\rho_a(\Omega) \frac{2t^2 \Omega^2}{(\Omega^2 + \Gamma^2)^2}. \quad (21)$$

Тогда для периферийных адатомов тримера получаем

$$\rho_{\text{trim}0}^{\text{out}} \approx \rho_a(\Omega) \left(1 + 4t^2 \frac{\Omega^2}{(\Omega^2 + \Gamma^2)^2} \right). \quad (22)$$

Таким образом, в данном случае при малых значениях $|y| \equiv |\Omega|/\Gamma$ имеем при $\Omega = 0$ минимум.

В случае $\tau \equiv t/\Gamma \gg 1$ и $\tau \gg |y|$ имеем $\rho_{\text{dim}}(\Omega, t\sqrt{2}) \approx \Gamma/2\pi t^2$ и $A \approx \Omega/2\pi t^2$, так что

$$\rho_{\text{trim}}^{\text{out}} \approx \rho_a(\Omega) \frac{\Gamma^2 - 3\Omega^2}{2(\Omega^2 + \Gamma^2)}. \quad (23)$$

Таким образом, в данном случае при $\Omega = 0$ имеем максимум. Этот результат вполне очевиден: в пределе $\tau \equiv t/\Gamma \gg 1$, т.е. в случае, когда взаимодействие

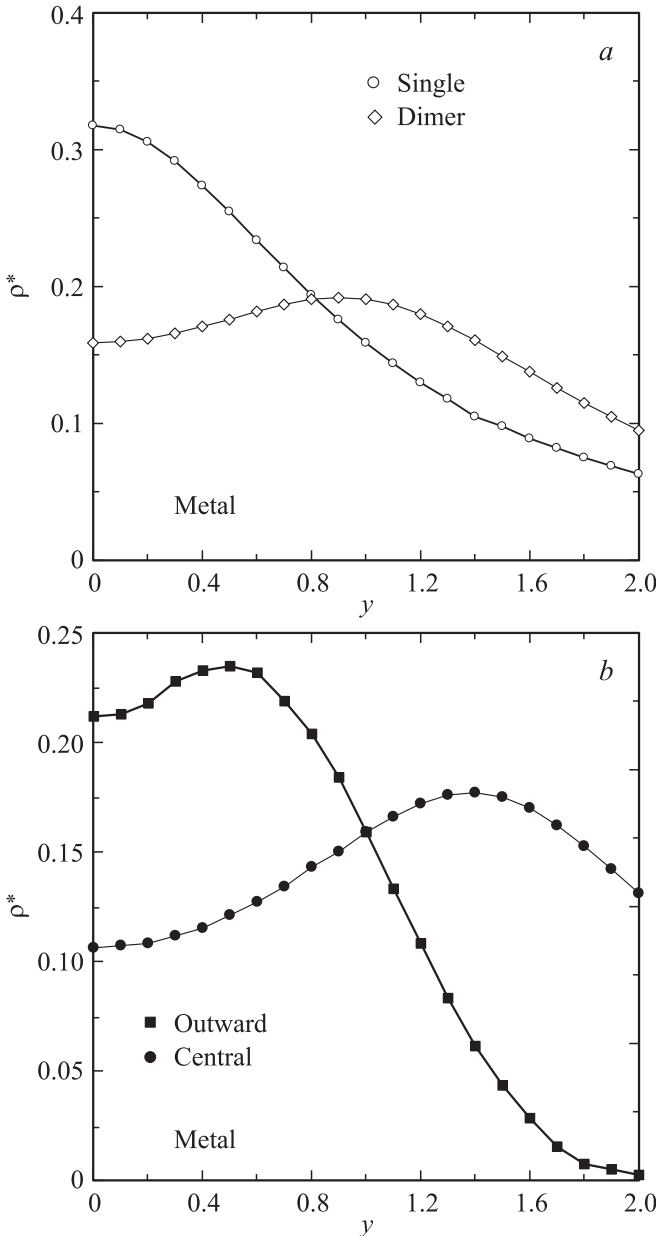


Рис. 1. Зависимость приведенной плотности состояний $\rho^* = \rho\Gamma$ от относительной энергии для одиночного атома и димера (a) и тримера (центральный атомом и периферийный атомом) (b), адсорбированных на металле. Относительная энергия $y = \Omega/\Gamma$ ($\Omega = \omega - E$), константа взаимодействия $\tau = t/\Gamma$ для димера и тримера принята равной единице. Показаны зависимости только для $y > 0$, для $y < 0$ имеет место зеркально-симметричная картина.

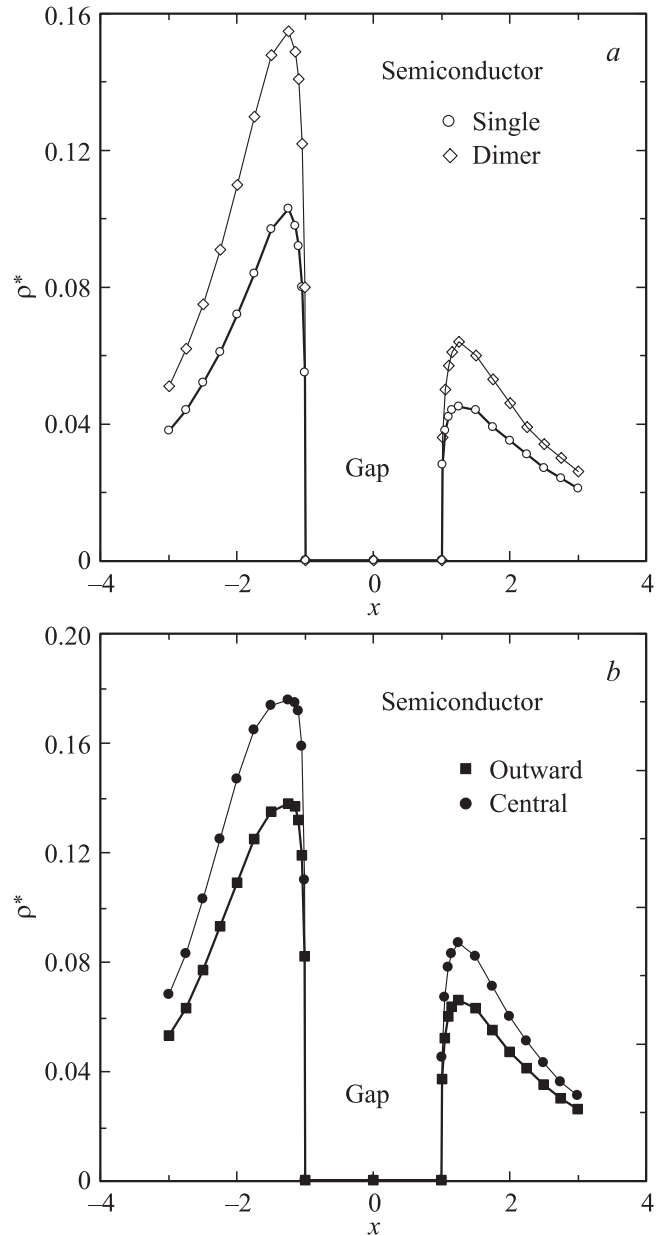


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для адсорбции на полупроводнике, $\rho^* = \rho(E_g/2)$. Относительная энергия $x = 2\omega/E_g$, $\eta = 2E/E_g = -0.5$, $\gamma = 2\Gamma/E_g = 1$, $\tau = t/\Gamma = 1$.

между атомами тримера гораздо сильнее, чем их взаимодействие с подложкой, тример находится в состоянии, близком к свободному, что и проявляется в наличии максимума в точке $\Omega = 0$.

Перейдем теперь к адсорбции на полупроводнике. Из рис. 2 следует, что ПС в этом случае напоминают аналогичные ПС для адсорбции на металле (рис. 1), с тем, однако, отличием, что средняя часть ПС, т.е. область минимума, „вырезается“ запрещенной зоной подложки. Необходимо подчеркнуть, что на рис. 2 представлены только ПС для непрерывного спектра, а локальные состояния малых кластеров ω_l не изображены. Рассмотрим их здесь отдельно. Как известно, энергию состояний

системы дают полюса соответствующей функции Грина, т.е. в нашей задаче значения $|\omega_l| < E_g/2$ для димера определяются из уравнения

$$\omega - E - \Lambda(\omega) \mp t = 0, \quad (24)$$

которое в безразмерной форме может быть представлено в виде

$$x - \eta - \frac{\gamma}{\pi} \ln \frac{1-x}{1+x} \mp \tau = 0. \quad (25)$$

Для одиночного адатома в (24) и (25) следует заменить t и τ на 0, для тримера вместо t и τ нужно ввести $t\sqrt{2}$ и $\tau\sqrt{2}$. Здесь $x = 2\omega/E_g$, $\eta = 2E/E_g$, $\gamma = 2\Gamma/E_g$, $\tau = t/\Gamma$. Приняв, как и для кривых, представленных на рис. 2, $\eta = -0.5$, $\gamma = 1$, $\tau = 1$, получим для одиночного адатома $x_{10} \approx -0.30$; для димера — $x_{11} \approx -0.80$ и $x_{12} \approx 0.30$; для тримера — $x_{10} \approx -0.30$, $x_{11} \approx -0.92$, $x_{12} \approx 0.54$. В этих точках ПС даются выражением $\delta(x - x_{li})$, где $i = 0, 1, 2$.

Обратимся теперь к максимумам, перекрывающимся с зонами и лежащим вблизи краев этих зон (рис. 2), для этого вернемся к уравнению (25). Предположим, что положения максимумов даются значениями в валентной зоне и зоне проводимости соответственно: $x_{\mp} = \mp(1 + \alpha_{\mp})$, где $0 < \alpha_{\mp} \ll 1$. Принимая для простоты, что $\eta - \tau < 0$ и $|\eta - \tau| \gg 1$, получим для димера $\alpha_{-} \approx 2 \exp[\pi(\eta - \tau)/\gamma]$. Если же $\eta + \tau \gg 1$, то $\alpha_{+} \approx 2 \exp[-\pi(\eta + \tau)/\gamma]$. Для перехода к одиночному адатому следует положить в этих формулах $\tau = 0$, а для тримера заменить τ на $\tau\sqrt{2}$.

Отметим следующие моменты. Во-первых, из рис. 2 следует, что высота максимумов ПС, перекрывающихся с валентной зоной, превышает высоты максимумов, перекрывающихся с зоной проводимости. Это обстоятельство связано с тем, что мы в расчетах положили $\eta = -0.5$. Если бы мы взяли значение $\eta > 0$, то имели бы обратную картину: максимумы в зоне проводимости превышали бы максимумы в валентной зоне. Во-вторых, из рис. 2, *a* видно, что максимум ПС для димера выше максимума для мономера. Дело в том, что в любом димере (как свободном, так и адсорбированном) максимумы ПС сдвинуты из центральной области в периферийные (см. (13) и (17)), тогда как запрещенная зона в наших расчетах (при взятых нами параметрах) „вырезает“ как раз область, близкую к центральной. То же рассуждение может быть применено и к случаю тримера (рис. 2, *b*). Более того, сравнивая формулы (18) и (19), видим, что вес боковых максимумов для центрального атома в 2 раза выше, чем для концевых атомов.

Рассмотрим теперь адсорбцию на графене. Как следует из рис. 3 и 4, картина здесь более сложная. Для анализа выражений (11)–(15) перейдем к безразмерным единицам: $x = 2\omega/\Delta$, $\eta = 2E/\Delta$, $\gamma = 2\rho_m V^2/\Delta$, $\tau = \gamma/\Gamma$, $\rho^* = \rho(\Delta/2)$. Рассмотрим сначала предел $x \rightarrow 0$. Тогда для одиночного адатома в первом приближении по x получим вместо (11) выражение

$$\rho_a^* \approx \frac{\gamma(x)}{\eta^2} \quad (26)$$

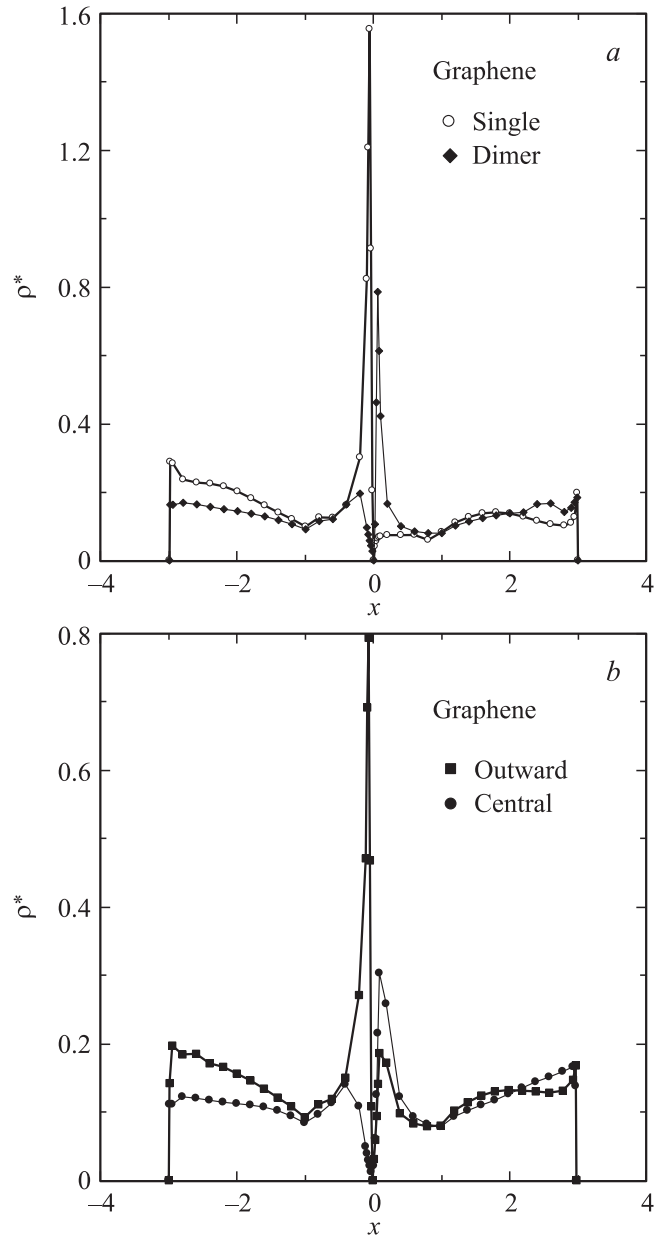


Рис. 3. То же, что на рис. 1, для адсорбции на графене, $\rho^* = \rho(\Delta/2)$. Относительная энергия $x = 2\omega/\Delta$, $\eta = 2E/\Delta = -0.5$, $\gamma = 2\rho_m V^2/\Delta = 1$, $\tau = t/\Gamma = 1$.

при условии, что $\eta \neq 0$. Для димера вместо (12) будем иметь

$$\rho_{\text{dim}}^* \approx \gamma|x| \frac{\eta^2 + \tau^2}{(\eta^2 - \tau^2)^2}, \quad (27)$$

полагая, что $\eta^2 \neq \tau^2$. В случае тримера, считая $\eta \neq 0$ и $\eta^2 \neq 2\tau^2$, вместо (14) и (15) найдем

$$(\rho_{\text{trim}}^{\text{out}})^* \approx \frac{\gamma|x|}{\eta^2(\eta^2 - 2\tau^2)^2} [(\eta^2 - \tau^2)^2 + \tau^2(\eta^2 + \tau^2)], \quad (28)$$

$$(\rho_{\text{trim}}^{\text{cent}})^* \approx \gamma|x| \frac{\eta^2 + 2\tau^2}{(\eta^2 - 2\tau^2)^2}. \quad (29)$$

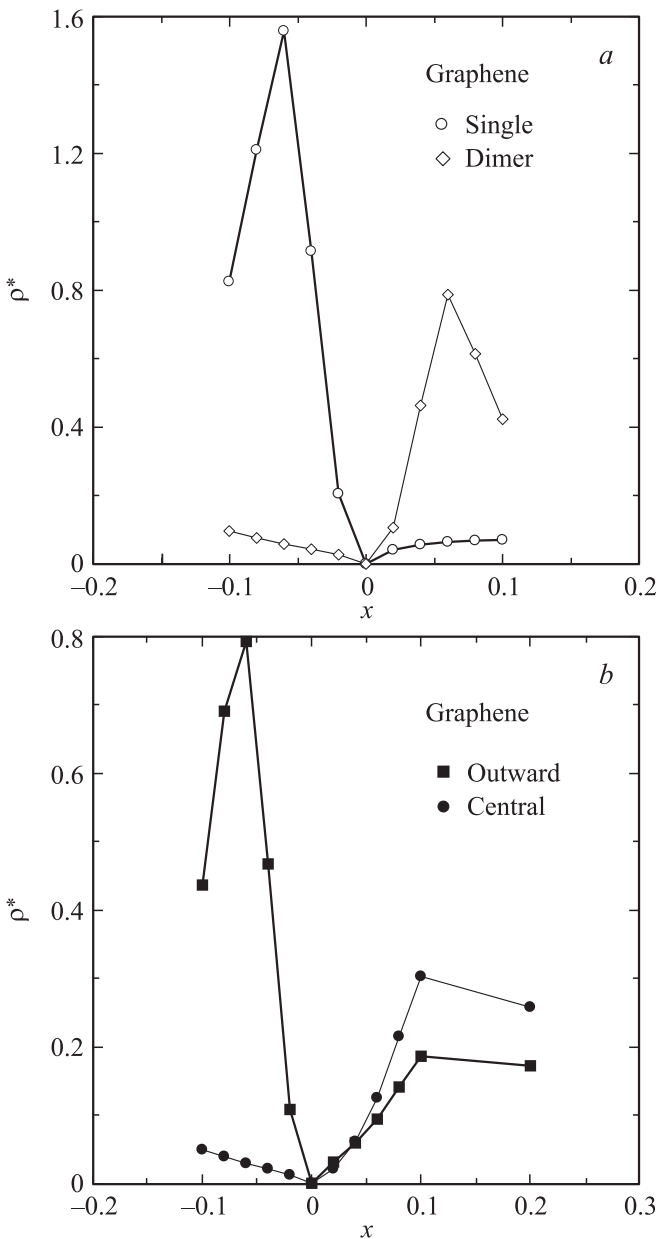


Рис. 4. То же, что на рис. 3, в увеличенном виде.

Как следует из (26)–(29), при малых энергиях все зависимости для ПС линейны по $|x|$. Именно в этом проявляется специфика графена-подложки. Далее, из рис. 3 и особенно из рис. 4 ясно видно соответствие между ПС одиночного адатома и периферийных адатомов тримера, а также между ПС димера и центрального адатома тримера. Здесь прежде всего следует отметить, что знаменатель выражения (26) есть η^2 . Если выйти за пределы первого приближения по x и учесть, что $\lambda(x) \rightarrow x \ln|x|$ при $x \rightarrow 0$, то вместо η^2 следует записать $(\eta + \gamma x \ln|x|)^2$. Поскольку в расчетах мы полагали $\eta < 0$, ясно, что максимум ПС для мономера должен смещаться в область $x < 0$, что и наблюдается на рис. 3 и 4. С другой стороны,

знаменатель выражения (27) может быть представлен как $[(\eta^2 - \tau^2)^2 + 4\gamma x \ln|x|(\eta(\eta^2 - \tau^2))]$ (для знаменателя в формуле (29) справедливо то же выражение, но с заменой τ^2 на $2\tau^2$). С учетом того что в наших расчетах принято $\eta < 0$, $\eta^2 < \tau^2$, ясно, что максимумы ПС для димера и центрального атома тримера будут смещаться в направлении $x > 0$ (рис. 3 и 4). Наконец, знаменатель в выражении (28) может быть представлен в виде $\eta^2(\eta^2 - 2\tau^2)^2[1 + 2\gamma x \ln|x|(3\eta^2 - 2\tau^2)/\eta(\eta^2 - 2\tau^2)]$. Поскольку в наших расчетах $3\eta^2 < 2\tau^2$, максимум ПС для внешнего адатома тримера будет смещаться в направлении $x < 0$ (рис. 3 и 4).

4. Заключение

Таким образом, проведенный анализ ПС малых кластеров показывает, что у различных кластеров, адсорбированных на подложке одной природы, имеет место сходство ПС, тогда как для ПС одноименных кластеров, адсорбированных на подложках разной природы, наблюдаются значительные различия.

Список литературы

- [1] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1, 109 (2009).
- [2] Y.H. Wu, T. Yu, Z.X. Shen. *J. Appl. Phys.* **108**, 071 301 (2010).
- [3] R. Martinazzo, S. Casolo, G.F. TANDARDINI. arXiv: 1104.1302.
- [4] Y. Ferro, S. Morriset, A. Allouche. *Chem. Phys. Lett.* **478**, 1, 42 (2009).
- [5] D. Soriano, F. Manoz-Rojas, J. Fernandez-Rossier, J.J. Palacios. arXiv: 1001.1263.
- [6] A. Ranjbar, F.M.S. Bahramy, H. Khazaei, H. Mizuseki, Y. Kawazoe. *Phys. Rev. B* **82**, 165 446 (2010).
- [7] L.F. Huang, M.Y. Ni, Y.G. Li, W.H. Zhou, X.H. Zheng, L.J. Guo, Z. Zeng. arXiv: 1011.3332.
- [8] Z. Sljivancanin, M. Andersen, L. Hornekær, B. Hammer. arXiv: 1102.4984.
- [9] С.Ю. Давыдов. *Письма в ЖТФ* **38**, 15, 25 (2012).
- [10] P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **124**, 1, 41 (1961).
- [11] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **20**, 6, 1752 (1978).
- [12] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **46**, 3, 379 (2012).
- [13] S. Alexander, P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **133**, 6A, A1594 (1964).
- [14] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. *Phys. Rev. B* **13**, 6, 2553 (1976).
- [15] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. *ФТТ* **53**, 3, 608 (2011).