

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-4-665-667

УДК 538.9

Модель адсорбции на эпитаксиальном графене: аналитические результаты

Сергей Юрьевич Давыдов¹, Александр Александрович Лебедев²✉

^{1,2} Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация

^{1,2} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

¹ sergei_davydov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3845-4780>

² shura.lebe@mail.ioffe.ru✉, <https://orcid.org/0000-0003-0829-5053>

Аннотация

Рассмотрена система атом/графен/подложка и предложена схема получения аналитических выражений для чисел заполнения адатома. Учитывалась возможность наличия щели в электронном спектре графена. В качестве подложек рассматривались простые и переходные металлы и полупроводники, для описания плотностей состояний которых использовались простые теоретические модели.

Ключевые слова

адатом, графен, щель в спектре, металлические и полупроводниковая подложки

Благодарности

Авторы признательны поддержке Российского научного фонда, грант № 22-12-00134 (С.Ю. Давыдов) и финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2021-1349) (А.А. Лебедев).

Ссылка для цитирования: Давыдов С.Ю., Лебедев А.А. Модель адсорбции на эпитаксиальном графене: аналитические результаты // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 4. С. 665–667. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-4-665-667

Model of adsorption on epitaxial graphene: analytical results

Sergey Yu. Davydov¹, Alexander A. Lebedev²✉

^{1,2} Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation

^{1,2} ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

¹ sergei_davydov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3845-4780>

² shura.lebe@mail.ioffe.ru✉, <https://orcid.org/0000-0003-0829-5053>

Abstract

The atom/graphene/substrate system is considered and a scheme for obtaining analytical expressions for the adatom occupation numbers is proposed. The possibility of the presence of a gap in the electronic spectrum of graphene was taken into account. Simple and transition metals and semiconductors were considered as substrates, and simple theoretical models were used to describe their densities of states.

Keywords

adatom, graphene, gap in spectrum, metallic and semiconducting substrates

Acknowledgements

The authors are grateful to the support of the Russian Science Foundation, grant No. 22-12-00134 (S.Yu. Davydov) and the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. 075-15-2021-1349) (A.A. Lebedev).

For citation: Davydov S.Yu., Lebedev A.A. Model of adsorption on epitaxial graphene: analytical results. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 665–667 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-4-665-667

Постоянный интерес к адсорбционным процессам обусловлен не только практическими достоинствами получаемых результатов для нужд микро- и нанотехнологий, но и возможностью получения фундаментальной информации об элементарных физико-химических процессах образования конденсированных структур [1, 2]. Одно из уникальных свойств графена [3–6] — способность регистрировать наличие единственной адсорбированной молекулы [7]. Данное свойство привело к разработке резистивных газовых и биосенсоров на основе графена [8].

В настоящей работе предложен аналитический подход к определению электронного состояния частицы, адсорбированной на эпитаксиальном графене (эпи-графене), сформированном на металлах и полупроводниках. При этом рассмотрены графены со сплошным спектром разрешенных состояний (бесщелевой) и со щелью в электронном спектре (щелевой).

Адсорбцию одиночного атома, содержащего один электрон в состоянии с энергией ε_a , опишем функцией Грина G_a вида

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

где ω — энергетическая переменная; $\Gamma(\omega) = \pi V_{a/sub}^2 \rho_{sub}(\omega)$ — функция уширения квазиуровня адатома вследствие взаимодействия с подложкой, $V_{a/sub}$ — матричный элемент взаимодействия адатома с подложкой, $\rho_{sub}(\omega)$ — плотность состояний подложки; $\Lambda(\omega)$ — функция сдвига квазиуровня адатома, являющаяся гильберт-трансформантой функции $\Gamma(\omega)$ [1].

Исходя из выражения (1), рассчитаем плотность состояний на адатоме $\rho_a(\omega)$ и число заполнения адатома n_a

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

$$n_a(T) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \rho_a(\omega) f(\omega) d\omega,$$

где $f(\omega) = \{1 + \exp[(\omega - \mu)/T]\}^{-1}$ — функция распределения Ферми–Дирака; μ — химический потенциал; T — температура в энергетических единицах [1, 2].

Рассмотрим адсорбцию на свободном щелевом графене, задав его функцию Грина в виде:

$$g_{\Delta}^{\pm}(\omega, \mathbf{k}) = (\omega - \varepsilon_{\Delta}^{\pm}(\mathbf{k}) + i0^+)^{-1}, \quad (3)$$

где $\varepsilon_{\Delta}^{\pm}(\mathbf{k}) = \varepsilon_D \pm \sqrt{\Delta^2 + (3tka/2)^2}$, ε_D — энергия точки Дирака, принимаемая далее за нуль, t — матричный элемент перехода электрона между ближайшими соседями в графене, находящимися на расстоянии a , Δ — полуширина щели; $\mathbf{k}$ — волновой вектор; верхний (нижний) знак соответствует зоне проводимости (валентной зоне). Положив в (3) $\Delta = 0$, получим функцию Грина бесщелевого графена.

Рассчитаем плотность состояний щелевого графена

$$\rho_{\Delta}(\omega) = \begin{cases} 2|\omega|/\xi^2, & \Delta \leq |\omega| \leq R, \\ 0, & |\omega| < \Delta, |\omega| > R, \end{cases} \quad (4)$$

где $R = \sqrt{\Delta^2 + \xi^2}$ и $\xi = t\sqrt{2\pi\sqrt{3}}$ — энергия обрезания (при $\Delta = 0$ получим плотность состояний бесщелевого графена $\rho_0(\omega)$).

Воспользовавшись формулами (3) и (4), введем в функцию Грина $G_a(\omega)$ и плотность состояний $\rho_a(\omega)$ вместо $\Gamma(\omega)$ и $\Lambda(\omega)$ значения $\Gamma_{\Delta}(\omega) = \pi V_{a/FG}^2 \rho_{\Delta}(\omega)$ и $\Lambda_{\Delta}(\omega) = (2\omega V_{a/FG}^2 / \xi^2) \ln|(\omega^2 - \Delta^2)/(\omega^2 - \Delta^2 - \xi^2)|$, где V_{FG} — матричный элемент связи адатома со свободным графеном (FG — free graphene) [9]. Далее, вводя $\varepsilon_a^{\Delta} = \varepsilon_a + \Lambda_{\Delta}(\varepsilon_a^{\Delta})$ и $\Gamma_{\Delta}(\varepsilon_a^{\Delta})$ [1, 2], из (2) при $T = 0$ получим зонный вклад n_a^{band} в суммарное число заполнения адатома n_a в виде:

$$n_a^{band} \approx (2/\pi) \arctg[(\varepsilon_a^{\Delta} - \mu)/\Gamma(\varepsilon_a^{\Delta})]. \quad (5)$$

Учтем, что если «уровень» ε_a^{Δ} перекрывается со щелью ($|\varepsilon_a^{\Delta}| \leq \Delta$), то при $T = 0$ возникает дополнительный локальный вклад $n_a^{loc} = v_a^{loc} \Theta(\mu - \varepsilon_a^{\Delta})$, где $\Theta(\dots)$ — функция Хэвисайда и $v_a^{loc} = [1 - d\Lambda_{\Delta}(\omega)/d\omega]_{\varepsilon_a^{\Delta}}^{-1}$ [1, 2]. При $T \neq 0$ получим $n_a^{loc} = v_a^{loc} f(\varepsilon_a^{\Delta})$. Результирующее число заполнения адатома $n_a = n_a^{band} + n_a^{loc}$. В случае адсорбции на бесщелевом графене при $\varepsilon_a^0 = \varepsilon_a + \Lambda(\varepsilon_a^0) \sim 0$ в плотности состояний $\rho_a^0(\omega)$ вблизи точки Дирака $\varepsilon_D = 0$ возникает резкий пик, проявляющийся в температурной зависимости чисел заполнения [10].

Перейдем к адсорбции на щелевом эпиграфене, функция Грина которого имеет вид

$$\tilde{g}_{\Delta}^{\pm}(\omega, \mathbf{q}) = (\omega - \varepsilon_{\Delta}^{\pm}(\mathbf{k}) - \Sigma_{EG}(\omega))^{-1},$$

где $\Sigma_{EG}(\omega) = \Lambda_{EG}(\omega) - i\Gamma_{EG}(\omega)$ — наведенная подложкой, на которой находится графен, собственно-энергетическая часть, $\Gamma_{EG}(\omega) = \pi V_{EG}^2 \rho_{sub}(\omega)$ — функция уширения состояний графена, $\Lambda_{EG}(\omega)$ — функция сдвига состояний эпитаксиального графена (EG — epitaxial graphene), являющаяся гильберт-трансформантой функции $\Gamma_{EG}(\omega)$, $\rho_{sub}(\omega)$ — плотность состояний подложки, V_{EG} — матричный элемент взаимодействия эпиграфена с подложкой.

Рассмотрим возможные подложки. Для простых sp -металлов положим $\rho_{sub}(\omega)$ равным $\rho_m = \text{const}$ (модель Андерсона) [1, 2], так что $\Gamma_m = \pi V_m^2 \rho_m$ и $\Lambda_m(\omega) = 0$, где V_m — матричный элемент взаимодействия графен — sp -металл (далее исключим индексы Δ и 0). Для описания $\rho_{sub}(\omega)$ d -металлов примем модель Фриделя: $\rho_d(\omega) = \bar{\rho}_d = 10/W_d$ при $|\omega - \bar{\omega}_d| \leq W_d/2$, $\rho_d(\omega) = 0$ при $|\omega - \bar{\omega}_d| > W_d/2$, где W_d — ширина d -зоны, центр которой расположен в точке $\bar{\omega}_d$. Отсюда получим $\Gamma_d(\omega) = \pi V_d^2 \rho_d(\omega)$ и $\Lambda_d(\omega) = (\bar{\rho}_d V_d^2) \ln|(\omega - W_d/2)/(\omega + W_d/2)|$, где V_d — матричный элемент взаимодействия графен — d -металл.

Для плотности состояний полупроводников $\rho_{sc}(\omega)$ воспользуемся моделью Халдейна–Андерсона: $\rho_{sc}(\omega) = \bar{\rho}_{sc} = \text{const}$ при $|\omega| \leq E_g/2$, $\rho_{sc}(\omega) = 0$ при $|\omega| > E_g/2$. В результате получим $\Lambda_{sc}(\omega) = (\bar{\rho}_{sc} V_{sc}^2) \ln|(\omega - E_g/2)/(\omega + E_g/2)|$, где V_{sc} — матричный элемент взаимодействия графен — полупроводник.

Отметим, что даже в рамках приближенного подхода плотности состояний эпиграфена представляют собой довольно громоздкие выражения. Однако, если пренебречь затуханием электронных состояний, положив $\Gamma_{EG}(\omega) = 0$, то для плотностей состояний щелевого эпиграфена $\tilde{\rho}_{\Delta}(\Omega)$ справедлива формула (4) с заменой ω на $\Omega = \omega - \Lambda_{EG}(\omega)$, где $\Lambda_{EG}(\omega) = \Lambda_m(\omega)$, $\Lambda_d(\omega)$ или $\Lambda_{sc}(\omega)$. Перепишем формулу (5) в виде:

$$\tilde{n}_a^{band} \approx (2/\pi) \arctg[(\tilde{\epsilon}_a^{EG} - \mu)/\Gamma(\tilde{\epsilon}_a^{EG})],$$

$$\tilde{n}_a^{loc} = \tilde{v}_a^{loc} f(\tilde{\epsilon}_a^{EG}), \quad \tilde{v}_a^{loc} = |1 - d\Lambda_{EG}(\omega)/d\omega|_{\tilde{\epsilon}_a^{EG}}^{-1},$$

где $\tilde{\epsilon}_a^{EG} = \epsilon_a + \Lambda_{EG}(\tilde{\epsilon}_a^{EG})$. Заметим, что учет сдвига электронных состояний $\Lambda(\omega)$ и пренебрежением их затуханием $\Gamma(\omega)$ эквивалентно стандартной теории возмущений в нерелятивистской квантовой механике.

В работе представлен алгоритм рассмотрения сложной системы атом/графен/подложка, заключающийся в последовательности шагов: атом $\leftrightarrow$ свободный графен $\leftrightarrow$ подложка. Возможна и инверсия: подложка $\leftrightarrow$ графен $\leftrightarrow$ атом. Выбор направления шагов зави-

сит от имеющейся экспериментальной информации. Из рассмотренных подложек наиболее интересными представляются полупроводниковые субстраты, так как интерфейс щелевой графен/полупроводник представляет собой гетеропереход. Среди d -металлов предпочтительными являются $3d$ -магнетики (Fe, Co, Ni), так как вследствие эффекта близости они могут создавать намагниченность эпитаксиального графена. Подчеркнем, что выбор адсорбатов широк: от малых газовых молекул до макро- и биомолекул. Примеры конкретного использования предложенной в настоящей работе схемы для сложных систем приведены в работах [11, 12].

Литература

1. Давыдов С.Ю., Трошин С.В. Адсорбция на металлах и полупроводниках: модели Андерсона–Ньюна и Халдейна–Андерсона // *Физика твердого тела*. 2007. Т. 49. № 8. С. 1508–1513.
2. Давыдов С.Ю., Лебедев А.А., Посредник О.В. Элементарное введение в теорию наносистем. СПб.: Лань, 2014. С. 142–162.
3. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // *Nature Materials*. 2007. V. 6. N 3. С. 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
4. Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. The electronic properties of graphene // *Reviews of Modern Physics*. 2009. V. 81. N 1. P. 109–162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
5. Sun Y., Wang R., Liu K. Substrate induced changes in atomically thin 2-dimensional semiconductors: Fundamentals, engineering, and applications // *Applied Physics Reviews*. 2017. V. 4. N 1. P. 011301. <https://doi.org/10.1063/1.4974072>
6. Liu Y., Pharr M., Salvatore G.A. Lab-on-skin: a review of flexible and stretchable electronics for wearable health monitoring // *ACS Nano*. 2017. V. 11. N 10. P. 0614–0635. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04898>
7. Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P., Katsnelson M.I., Novoselov K.S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene // *Nature Materials*. 2007. V. 6. N 9. P. 652–665. <https://doi.org/10.1038/nmat1967>
8. Kumar V., Kumar A., Lee D.-J., Park S.-S. Estimation of number of graphene layers using different methods: a focused review // *Materials*. 2021. V. 14. N 16. P. 4590. <https://doi.org/10.3390/ma14164590>
9. Давыдов С.Ю. К теории адсорбции на графеноподобных соединениях // *Физика и техника полупроводников*. 2017. Т. 51. № 2. С. 226–233. <https://doi.org/10.21883/FTP.2017.02.44110.8336>
10. Давыдов С.Ю. О роли температуры в задаче об адсорбции на графене // *Журнал технической физики*. 2016. Т. 86. № 7. С. 145–147.
11. Давыдов С.Ю. К модельному описанию электронного спектра графеноподобных Янус-структур // *Физика твердого тела*. 2022. Т. 64. № 2. С. 262–268. <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.02.51939.218>
12. Давыдов С.Ю. Влияние межслойного взаимодействия на электронный спектр вертикальной сверхрешетки // *Физика твердого тела*. 2022. Т. 64. № 11. С. 1828–1833. <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.11.53342.392>

Авторы

Давыдов Сергей Юрьевич — доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация; ведущий инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 7103364563](https://orcid.org/0000-0003-3845-4780), <https://orcid.org/0000-0003-3845-4780>, sergei_davydov@mail.ru

Лебедев Александр Александрович — доктор физико-математических наук, профессор, руководитель отделения, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация; профессор практики, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 55136581600](https://orcid.org/0000-0003-0829-5053), <https://orcid.org/0000-0003-0829-5053>, shura.lebe@mail.ioffe.ru

References

1. Davydov S.Yu., Troshin S.V. Adsorption on metals and semiconductors: Anderson-Newns and Haldane-Anderson models. *Physics of the Solid State*, 2007, vol. 49, no. 8, pp. 1583–1588. <https://doi.org/10.1134/s1063783407080318>
2. Davydov S.Yu., Lebedev A.A., Posrednik O.V. *An Elementary Introduction to Nanosystem Theory*. St. Petersburg, Lan' Publ., 2014, pp. 142–162. (in Russian)
3. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, no. 3, pp. 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
4. Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 2009, vol. 81, no. 1, pp. 109–162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
5. Sun Y., Wang R., Liu K. Substrate induced changes in atomically thin 2-dimensional semiconductors: Fundamentals, engineering, and applications. *Applied Physics Reviews*, 2017, vol. 4, no. 1, pp. 011301. <https://doi.org/10.1063/1.4974072>
6. Liu Y., Pharr M., Salvatore G.A. Lab-on-skin: a review of flexible and stretchable electronics for wearable health monitoring. *ACS Nano*, 2017, vol. 11, no. 10, pp. 0614–0635. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04898>
7. Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P., Katsnelson M.I., Novoselov K.S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, no. 9, pp. 652–665. <https://doi.org/10.1038/nmat1967>
8. Kumar V., Kumar A., Lee D.-J., Park S.-S. Estimation of number of graphene layers using different methods: a focused review. *Materials*, 2021, vol. 14, no. 16, pp. 4590. <https://doi.org/10.3390/ma14164590>
9. Davydov S.Y. On the theory of adsorption on graphene-like compounds. *Semiconductors*, 2017, vol. 51, no. 2, pp. 217–224. <https://doi.org/10.1134/S1063782617020051>
10. Davydov S.Y. On the role of temperature in the problem of adsorption on graphene. *Technical Physics*, 2016, vol. 61, no. 7, pp. 1106–1108. <https://doi.org/10.1134/S1063784216070100>
11. Davydov S.Yu. To the model description of electronic spectrum for the graphene-like Janus structures. *Physics of the Solid State*, 2022, vol. 64, no. 2, pp. 270–276. <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.02.52975.218>
12. Davydov S.Yu. Effect of interlayer coupling on the electron spectra of vertical superlattice. *Physics of the Solid State*, 2022, vol. 64, no. 11, pp. 1792–1797. <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.11.54209.392>

Authors

Sergey Yu. Davydov — D.Sc. (Physics & Mathematics), Professor, Leading Researcher, Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation; Leading Engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 7103364563](https://orcid.org/0000-0003-3845-4780), <https://orcid.org/0000-0003-3845-4780>, sergei_davydov@mail.ru

Alexander A. Lebedev — D.Sc. (Physics & Mathematics), Professor, Head of Department, Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation; Professor of Practice, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 55136581600](https://orcid.org/0000-0003-0829-5053), <https://orcid.org/0000-0003-0829-5053>, shura.lebe@mail.ioffe.ru