

К теории электронных состояний моноатомных слоев щелочных и редкоземельных металлов, адсорбированных на поверхности графена

3.3. Алисултанов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, г. Москва, 119991, Россия
Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, ул. М. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия
E-mail: zaur0102@gmail.com

Статья поступила в редакцию 3 июля 2012 г., после переработки 13 августа 2012 г.

В модели Андерсона рассмотрены электронные состояния упорядоченных слоев щелочных и редкоземельных металлов, адсорбированных на поверхности графена. Анализируется поведение плотности состояний такой системы. Рассмотрен случай адсорбированного металлического нанослоя с дискретным энергетическим спектром носителей. Предложена система, электронными состояниями которой можно управлять с помощью приложенного электрического поля, что представляет большой практический интерес. Качественное отличие подхода в существующих теоретических работах по данной проблеме в том, что в отличие от настоящей работы в них все же используется «одноатомный» формализм, не затрагивающий зонную структуру металлического адсорбата. Также рассмотрен возможный способ описания электронных состояний адсорбированного слоя атомов Gd и других металлических слоев, образующих на поверхности графена фрактальную структуру.

У моделі Андерсона розглянуто електронні стани впорядкованих шарів лужних та рідкісноземельних металів, які адсорбовані на поверхні графена. Аналізується поведінка щільності станів такої системи. Розглянуто випадок адсорбованого металевих нанослою з дискретним енергетичним спектром носіїв. Запропоновано систему, електронними станами якої можна управляти за допомогою прикладеного електричного поля, що представляє великий практичний інтерес. Якісна відмінність підходу в існуючих теоретичних роботах з цієї проблеми в тому, що на відміну від даної роботи в них все ж використовується «одноатомний» формалізм, що не порушує зонну структуру металевих адсорбатів. Також розглянуто можливий спосіб опису електронних станів адсорбованого шару атомів Gd і інших металевих шарів, що утворюють на поверхні графена фрактальну структуру.

PACS: **68.43.-h** Хемосорбция/физсорбция: адсорбенты на поверхностях;
73.22.Pr Электронные свойства графена;
73.20.Nb Электронные состояния адсорбата;
73.63.-b Электронные состояния низкоразмерных систем.

Ключевые слова: графен, адсорбция, монослой, электронные состояния.

1. Введение. Адсорбция атомов на графене

Интерес к адсорбционным свойствам графена в последнее время сильно возрос. Прежде всего, это связано с демонстрацией возможности получения однослойного графена и экспериментальным доказательством его уникальных свойств [1]. Благодаря этим свойствам графен, как монослойный, так и двухслойный, может стать перспективным материалом для нанoeлектроники [2–4]. Исследование адсорбционных свойств графена интересно с нескольких фундаментальных позиций.

Во-первых, адсорбция различных атомов и молекул может кардинальным образом изменить электронный спектр графена: открыть щель, что интересно с точки зрения приложений. Во-вторых, графен с линейной дисперсией носителей представляет собой нестандартную подложку для адатомов. В свете сказанного большой интерес представляет исследование адсорбции металлических атомов на графене и, вообще, на углеродных структурах. Графен и другие углеродные наноструктуры, содержащие различного рода дефекты, в том числе адсорбированные и интеркалированные

атомы, изучались в [5–8], где были исследованы спектральные и транспортные свойства таких систем. Еще в работе [9] экспериментально было показано, что при адсорбции металлических атомов на углеродных структурах могут образовываться непрерывные и квазинепрерывные кластеры. В работе [10] сообщалось о возможности управления диффузией металлических атомов между кластером и поверхностью углеродной структуры, на котором атомы адсорбированы. Адсорбция атомов палладия и некоторых других благородных металлов на поверхности нанотрубок и графена изучалась в работах [11,12]. В [13–17] рассмотрена адсорбция атомов щелочных металлов на графене, а в [18–20] — адсорбция атомов переходных металлов. В работах [13,15] показано, что при адсорбции атомов простых и щелочных металлов на поверхности графена возможно образование металлических слоев, что связано с малыми диффузионными барьерами. Следует подчеркнуть, что образование на каких-либо подложках островков металлических атомов ранее не наблюдалось. Например, в работе [21], в которой дан обзор работ по адсорбции щелочных металлов на графите, наиболее близкому по свойствам к графену, показано, что образование небольших островков наблюдается при достаточно низких температурах ($T < 90$ К). Причем существует некоторая критическая концентрация адатомов (для разных металлов разная), ниже которой конденсированные островки не наблюдаются (адсорбат при этом находится в «жидкой фазе», в которой среднее расстояние между адатомами значительно меняется). Возможность образования металлических островков — еще одна особенность графена. Так, например, появляется возможность выращивать на поверхности графена наноструктуры, свойствами которых можно, в принципе, управлять, меняя электронную структуру графена. В настоящей работе развиваются теоретические аспекты такой возможности. Исследование таких систем представляет большой интерес и принципиально отличается от адсорбции одиночных атомов и неметаллического слоя, так как в отличие от последнего случая мы рассматриваем две взаимодействующие подсистемы, имеющие разные непрерывные спектры.

Итак, при адсорбции металлических атомов на графене при малых диффузионных барьерах («гладкая» поверхность) возможно образование металлических островков. Мы используем определение понятия диффузионного барьера, предложенное в работе [13]. Экспериментальное изучение адсорбции металлических атомов на поверхности графена показало, что, как правило, наблюдается три адсорбционных центра (рис. 1).

Эти позиции отличаются наиболее высокими значениями энергии адсорбции. Наиболее вероятной из трех позиций является Н (hollow), а самой маловероятной — Т (top) позиция. Разность энергий системы меж-

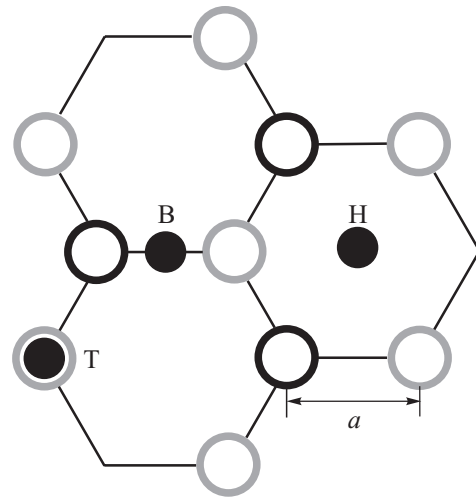


Рис. 1. Три наиболее вероятных расположения адатома на графене: Н (hollow)-позиция в центре гексагона, В (bridge)-позиция в центре прямой, соединяющей ближайшие атомы углерода в графене, Т (top)-позиция непосредственно над атомом углерода. Темными и светлыми кружками обозначены атомы углерода различных подрешеток.

ду Н и В (bridge) позициями называется диффузионным барьером (диффузия между местом, где энергия адсорбции максимальна, и местом со второй по величине энергией адсорбции).

В работе [22] исследована адсорбция атомов редкоземельных металлов Nd, Yb, Gd и Eu на графене. Эти атомы с точки зрения адсорбции занимают промежуточное место между щелочными и переходными металлами. С помощью сканирующей туннельной микроскопии было обнаружено, что диффузионный барьер для адатомов Eu и Yb на графене оказывается очень низким: 0,14 и 0,15 эВ соответственно (для атомов Nd и Gd — 0,35 и 0,23 эВ соответственно). Для щелочных металлов диффузионные барьеры оказываются порядка 0,1 эВ [13]. Отметим для сравнения, что диффузионные барьеры для многих переходных металлов имеют значения порядка 0,5 эВ. Следует отметить другой интересный экспериментальный результат работы [22], заключающийся в том, что в отличие от других атомов атомы Gd при комнатной температуре образуют на поверхности графена металлический слой с фрактальной структурой (в Приложении обсуждается возможное описание электронных состояний такой системы). Отметим, наконец, что искажение структуры графена при адсорбции на нем щелочных и редкоземельных атомов незначительно. Например, при адсорбции Nd и Gd искажения решетки составляют около 1%, а при адсорбции Eu и Yb искажения не наблюдаются вовсе [13,22]. В работе [13] было показано, что адсорбция атомов 1–3 групп периодической таблицы не изменяет электронные состояния графена, а адсорбция атомов переходных, благородных металлов, а также металлов

четвертой группы значительно влияет на электронные состояния. Искажения решетки графена в направлении, перпендикулярном плоскости, для большинства металлов при адсорбции на Н-центре адатомов не превышают 2%. Однако для В- и Т-позиций искажения для некоторых металлов (например, Au, Pd, Sn) могут достигать до 15%.

В настоящей работе исследуются электронные состояния упорядоченных металлических слоев, адсорбированных на графене. Отметим, что многие адсорбционные свойства таких слоев существенно отличаются от адсорбционных свойств одиночных адатомов, так как в случае слоев значительную роль играет взаимодействие адатомов. Рассмотрение проводится в рамках модели Андерсона [23,24]. Описание в рамках этой модели адсорбции на графене одиночных атомов впервые встречается в работах Давыдова [25,26]. В этих работах предложена модель адсорбции атомов на графене (М-модель). Более того, в работе [27] предсказан важный эффект появления энергетической щели в плотности состояний графена за счет косвенного взаимодействия адсорбированных на нем адатомов. Полученные в этих работах результаты особенно ценны для аналитических исследований адсорбционных свойств графена, а также представляют большой практический интерес. Модель Андерсона также хорошо зарекомендовала себя при описании электронных состояний эпитаксиального графена [28–30]. Следует отметить, что полученные Давыдовым результаты вполне адекватны, о чем свидетельствует сравнение с экспериментальными данными работ [16,22–29].

Качественное отличие подхода в перечисленных теоретических работах в том, что в отличие от настоящей работы в них все же используется «одноатомный» формализм, не затрагивающий зонную структуру металлического адслоя. Отметим, что гамильтониан, содержащий прямой обмен электронами адслоя, а следовательно, учитывающий зонную структуру адслоя, был использован Мишрой [31,32] и Брако и Ньюнсом [33] в обобщенной модели Андерсона–Ньюнса [31–36]. Необходимо также отметить, что гамильтониан с прямым взаимодействием между адатомами встречается и в более ранней работе [37].

2. Металлический слой, адсорбированный на графене

Рассмотрим адсорбированный на поверхности графена металлический слой. Наиболее вероятное Н-расположение адатомов показано на рис. 2, а на рис. 3 показано В-расположение.

В случае адсорбции одиночных атомов или молекул электроны в основном локализованы на них, а при увеличении же степени покрытия у электронов появляется возможность быть делокализованными в большой области пространства. Адсорбированные атомы могут

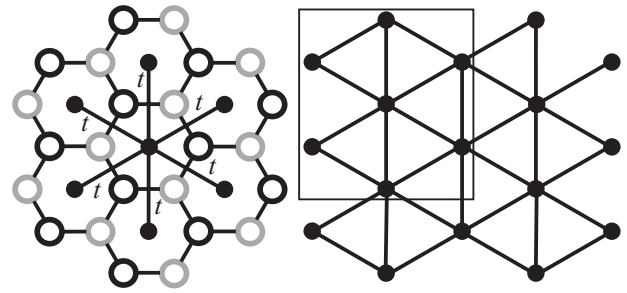


Рис. 2. Расположение атомов адсорбированного на графене металлического слоя в позиции Н. В элементарной ячейке решетки адслоя находится один атом.

обмениваться электронами между собой как напрямую, так и косвенно, т.е. через электронный газ графена. Таким образом, в монослое формируется двумерная зона Бриллюэна.

В настоящей работе будет рассмотрена наиболее вероятная структура адсорбированного слоя щелочных и редкоземельных атомов. Для этого случая гамильтониан можно записать следующим образом:

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} + \sum_{i,\sigma} \tilde{E}_a a_{i\sigma}^{\dagger} a_{i\sigma} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,i,\sigma} (V_{ki} c_{k,\sigma}^{\dagger} a_{i\sigma} + V_{ik} a_{i\sigma}^{\dagger} c_{k,\sigma}). \quad (1)$$

Здесь ϵ_k — энергия электронов графена, t_{ij} — матричный элемент перехода электрона между соседними адатомами, N — число атомов в кристаллической решетке графена, $c_{k\sigma}^{\dagger}$ ($c_{k\sigma}$) — оператор рождения (уничтожения) электрона графена, находящегося в состоянии $k\sigma$, k — двумерный волновой вектор элек-

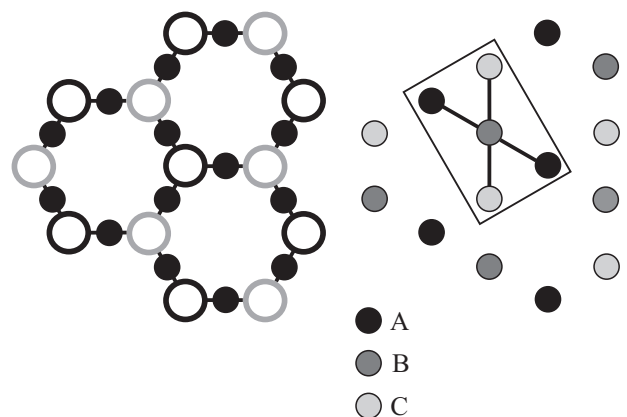


Рис. 3. Расположение атомов адсорбированного на графене металлического слоя в позиции В. В элементарной ячейке находится три атома, соответственно, имеется трехкратное вырождение по подрешеткам. Справа показана решетка адслоя, в которой разными цветами обозначены атомы, принадлежащие различным подрешеткам.

тронов графена, $a_{i\sigma}^{\pm}$ ($a_{i\sigma}$) — оператор рождения (уничтожения) электрона i -го атома адсорбата, V_{ik} — матричный элемент гибридизации между состояниями $i\sigma$ и $k\sigma$, r_i — двумерный радиус-вектор i -го адатома, $\tilde{E}_a = E_a + \mathfrak{G}\langle a_{\sigma}^{\dagger} a_{-\sigma} \rangle$ — энергия электрона в атоме адслоя, перенормированная за счет кристаллического потенциала адрешетки и внутриатомного кулоновского отталкивания, \mathfrak{G} — энергия внутриатомного кулоновского отталкивания. Введем следующие функции Грина (ФГ):

$$D_{kk'}(\omega) = \langle \langle c_k | c_{k'}^{\dagger} \rangle \rangle_{\omega}, \quad G_{ij} = \langle \langle a_i | a_j^{\dagger} \rangle \rangle_{\omega},$$

где $D_{kk'}(\omega)$ — ФГ электронов графена, G_{ij} — ФГ электронов адслоя. Чтобы получить уравнения для ФГ, воспользуемся известным соотношением

$$\omega \langle \langle A | B \rangle \rangle_{\omega} = \langle [A, B] \rangle + \langle \langle \{AH - HA\} | B \rangle \rangle_{\omega}, \quad (2)$$

где A, B — фермиевские операторы. С помощью соотношения (2) можно получить следующее уравнение для ФГ адслоя:

$$G_{ij} = G_{ii}^0 + G_{ii}^0 \sum_l (t_{il} + W_{il}) G_{lj}, \quad (3)$$

$$W_{ij} = \frac{1}{N} \sum_k \frac{V_{ik} V_{kj}}{\omega - \varepsilon_k}, \quad G_{ii}^0 = \frac{1}{\omega - \tilde{E}_a}.$$

Применяя фурье-преобразование к обеим частям уравнения (3), получаем окончательное выражение для ФГ адслоя

$$\bar{G}_{ii} = \frac{1}{N_a} \sum_q \frac{1}{\omega - \tilde{E}_a - t(q) - W(\omega, q)}, \quad (4)$$

$$t(q) = \sum_j t_{ij} e^{iqr_{ij}}, \quad W(\omega, q) = \sum_j W_{ij} e^{iqr_{ij}}, \quad r_{ij} = r_i - r_j,$$

где q — двумерный волновой вектор электронов адслоя, N_a — число атомов в адслое. Для ФГ графена имеем

$$D_{kk'} = D_{kk}^0 \delta_{kk'} + D_{kk}^0 \sum_{i,j} V_{ki} \bar{G}_{ij} V_{jk'} D_{kk'}, \quad (5)$$

$$\bar{G}_{ij} = \frac{1}{N_a} \sum_q \frac{e^{iqr_{ij}}}{\omega - \tilde{E}_a - t(q) - W(\omega, q)}, \quad D_{kk}^0 = \frac{1}{\omega - \varepsilon_k}.$$

Суммирование по k проводится внутри зоны Бриллюэна графена, а суммирование по q — внутри зоны Бриллюэна адслоя. Для упрощения задачи положим, что $t_{ij} \rightarrow t$. Учитывая, что $r_j = r_i + a_j$, где a_j — вектор, связывающий соседние атомы адслоя и имеющий координаты: $a_1 = a(0, -\sqrt{3})$, $a_2 = a/2(3, -\sqrt{3})$, $a_3 = a/2(3, \sqrt{3})$, $a_4 = a(0, \sqrt{3})$, $a_5 = a/2(-3, \sqrt{3})$, $a_6 = a/2(-3, -\sqrt{3})$ (рис. 3), получаем следующее выражение для энергетического спектра адслоя:

$$E_q = \tilde{E}_a + 2t \left(\cos \sqrt{3} a q_y + 2 \cos \frac{\sqrt{3} a}{2} q_y \cos \frac{3a}{2} q_x \right). \quad (6)$$

Для энергетического спектра графена имеем известное выражение

$$\varepsilon_k = \pm t_1 \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3} k_y a) + 4 \cos(\sqrt{3} k_y a / 2) \cos(3 k_x a / 2)},$$

где t_1 — матричный элемент перехода электрона между соседними атомами углерода в графене, a — расстояние между ближайшими атомами в графене. Знак интеграла перекрытия t зависит от типа адатомов и от состояния, в котором находится электрон. Например, для s -электронов интеграл перекрытия отрицательный, а для p -электронов — положительный.

Чтобы рассчитать функции Грина (4), (5), необходимо воспользоваться аппроксимациями для энергетических спектров адслоя и графена. Для этого следует разложить спектры в окрестности K -точек зоны Бриллюэна для каждой подсистемы. Спектр электронов графена разлагаем в окрестности точки Дирака с координатами $K = (2\pi/3a, 2\pi/3\sqrt{3}a)$. Тогда в линейном приближении получаем $\varepsilon_{\kappa} = \pm(3/2)t_1 a |\kappa|$, где $\kappa = k - K$. Здесь не будем конкретизировать тип адатомов, а в общем виде рассмотрим случай $t < 0$. Чтобы еще упростить задачу, положим, что $\tilde{E}_a = 6t$. Тогда при малых значениях волновых векторов q_x, q_y адслоя получим для спектра электронов $E_q = 9ta^2 q^2 / 2$.

Нас будет интересовать качественное описание рассматриваемой системы. Поэтому предположим, что потенциал гибридизации есть константа: $V_{ik} V_{kj} = |V|^2 \delta_{kk'} \delta(R_{ij})$. Тогда $W(\omega) = |V|^2 N^{-1} \sum_k (\omega - \varepsilon_k)^{-1}$. Следуя работам [27,38], аппроксимируем электронный спектр изолированного графена следующим образом: $\rho = \pi^{-1} s / [(\omega - \varepsilon_{\kappa})^2 + s^2]$, где $s = 0^+$, в промежутке $|\omega| < \xi_1$, ξ_1 — энергия «обрезания» для зоны Бриллюэна графена. Тогда

$$W(\omega) = \frac{|V|^2}{N} \sum_{\kappa} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\kappa} - is} = \Lambda(\omega) + i\pi |V|^2 \rho_g^0(\omega),$$

где $\rho_g^0(\omega) = N^{-1} \sum_{\kappa} \delta(\omega - \varepsilon_{\kappa})$ — плотность состояний

изолированного графена, $\Lambda(\omega) = |V|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_g^0(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'}$ —

сдвиг спектра электрона адслоя за счет взаимодействия с графеном. Здесь мы не будем учитывать сдвиг энергии электрона адслоя, т.е. положим $\Lambda(\omega) = 0$. Тогда для ФГ адслоя получим

$$\bar{G}_{ii} = \frac{1}{N_a} \sum_q \frac{1}{\omega - E_q - i\pi |V|^2 \rho_g^0(\omega)}. \quad (7)$$

Проводя интегрирование в промежутке $|\omega| < \xi_2$, где ξ_2 — энергия «обрезания» для зоны Бриллюэна адслоя, получаем окончательно

$$\bar{G}_{ii} = \frac{S}{18\pi t a^2} \ln \frac{\omega - i\pi |V|^2 \rho_g^0(\omega)}{\omega - \xi_2 - i\pi |V|^2 \rho_g^0(\omega)}, \quad (8)$$

где S — площадь графена, соответствующая адслою. Для ФГ возмущенного графена аналогично имеем

$$\bar{D} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \frac{|V|^2}{N_a} \sum_q \frac{1}{\omega - E_q - i\pi |V|^2 \rho_g^0(\omega)} - is \right)^{-1}. \quad (9)$$

Проводя интегрирование, окончательно имеем

$$\bar{D} = -\frac{\xi_1 S}{(3t_1 a)^2 \pi} + \frac{(\omega - |V|^2 \bar{G}_{ii}(\omega) - is) S}{(3t_1 a)^2 \pi} \ln \frac{\omega - |V|^2 \bar{G}_{ii}(\omega) - is}{\omega - \xi_1 - |V|^2 \bar{G}_{ii}(\omega) - is}. \quad (10)$$

Для плотностей состояний адслоя и возмущенного графена получаем

$$\begin{aligned} \rho_a(\omega) &= \pi^{-1} \text{Im} \bar{G}(\omega) = \\ &= \frac{S}{18\pi^2 t a^2} \left[\text{arctg} \frac{\omega}{\Gamma_0(\omega)} - \text{arctg} \frac{(\omega - \xi_2)}{\Gamma_0(\omega)} \right], \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \rho_g(\omega) &= \pi^{-1} \text{Im} \bar{D}(\omega) = \frac{\Gamma(\omega) S}{18 (t_1 a \pi)^2} \ln \frac{F^2(\xi_1) + \Gamma^2(\omega)}{F^2(0) + \Gamma^2(\omega)} + \\ &+ \frac{F(0) S}{9 (t_1 a \pi)^2} \left[\text{arctg} \frac{F(0)}{\Gamma(\omega)} - \text{arctg} \frac{F(\xi_1)}{\Gamma(\omega)} \right], \end{aligned} \quad (12)$$

где $F(\xi_1) = \omega - \xi_1 - |V|^2 \text{Re} \bar{G}_{ii}(\omega)$, $\Gamma_0(\omega) = \pi |V|^2 \rho_g^0(\omega)$, $\Gamma(\omega) = \pi |V|^2 \rho_a(\omega)$. Легко показать, что при $V \rightarrow 0$ эти выражения переходят в выражения для плотностей состояний изолированного графена и «изолированного адслоя». Известно, что плотность состояний графена вблизи точки Дирака имеет вид

$$\rho_g^0(\omega) = \frac{S |\omega|}{\pi v_F^2 \hbar^2}, \quad (13)$$

где $v_F = 3t_1 a / 2\hbar$ — скорость Ферми электронов графена, которая составляет порядка 10^8 см/с. В данном случае одному адатому соответствует одна элементарная ячейка графена. Следовательно, на один адатом приходится два атома графена. Последнее означает, что $S = 2S_1$. Величину S_1 , которая представляет собой площадь, приходящуюся на один атом графена, определим из естественного условия, что один атом недопированного графена содержит один электрон в $2p_z$ -состоянии, т.е.

$$\frac{S_1}{\pi v_F^2 \hbar^2} \int_{-\xi_1}^0 |\omega| d\omega = 1.$$

Из этого условия получаем

$$S_1 = \frac{2\pi v_F^2 \hbar^2}{\xi_1^2}.$$

Предположим, что $t \approx 1,5$ эВ и $\xi_1 = 1,5\xi_2 = 3$ эВ. Учитывая, что $t_1 \approx 2,8$ эВ, получаем, что $\Gamma_0(\omega) = \alpha V^2 |\omega|$, где $\alpha \approx 1,4$. На рис. 4 приведены кривые плотностей состояний адслоя и возмущенного графена при различных значениях потенциала гибридизации. Рассмотренные значения потенциала гибридизации вполне разумны. Действительно, оценка величины V , например с помощью связывающих орбиталей Харрисона [39], показывает, что для щелочных и редкоземельных металлов V принимает значения из промежутка 1–2 эВ.

На рис. 5 приведены плотности состояний графена вблизи точки Дирака при различных значениях потенциала гибридизации. Видно, что, во-первых, плотность состояний смещена вверх на значение $\rho_g(0)$, а во-вторых, в непосредственной окрестности точки Дирака ($\sim \pm 1$ эВ) адсорбция приводит к искажению линейной

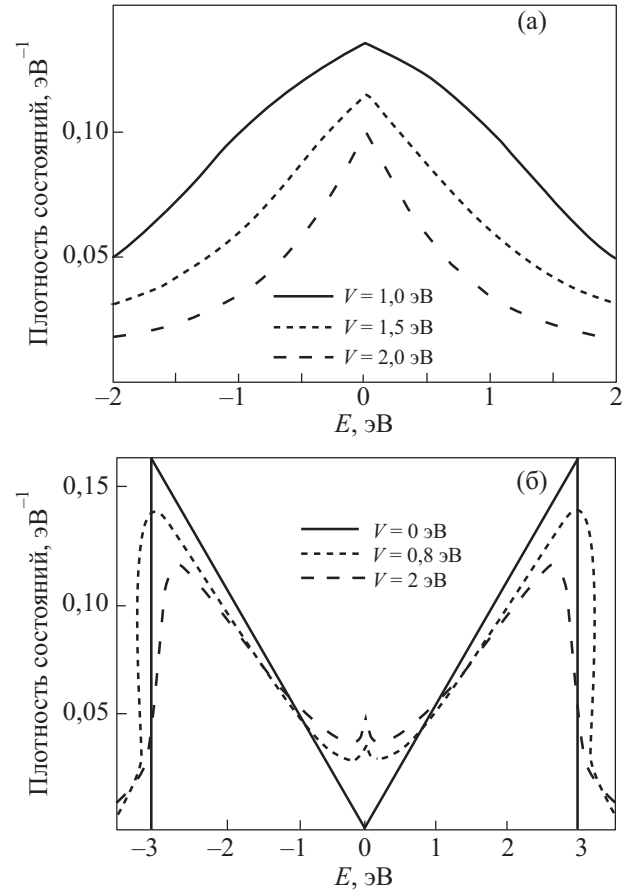


Рис. 4. Плотности состояний адсорбированного на графене металлического слоя (а) и возмущенного графена (б) при различных значениях потенциала гибридизации.

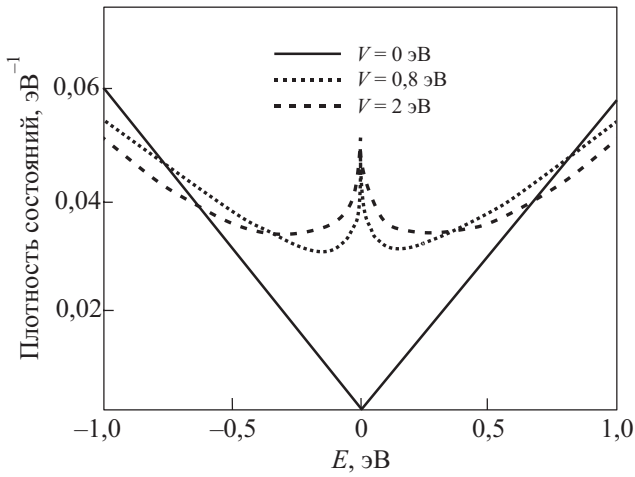


Рис. 5. Плотность состояний графена в непосредственной окрестности точки Дирака при различных значениях потенциала гибридизации.

зависимости плотности состояний от энергии, что означает искажение энергетического спектра графена. Последнее, вообще говоря, можно интерпретировать как перенормировку скорости Ферми электронов графена. Действительно, как видно на рис. 5, наклон кривой плотности состояний вблизи точки Дирака меньше, чем вдали от нее. Например, для $V = 2$ эВ область изменения угла наклона можно оценить как 0,1–1 эВ (для энергий, меньших 0,1 эВ, в данном случае вообще нельзя говорить о каком-нибудь наклоне, а следовательно, и о скорости Ферми). Причем наклон тем меньше и тем больше область такого поведения плотности состояний, чем больше потенциал гибридизации. Если представить плотность состояний в аномальной области в виде $S|\omega|/\pi\tilde{v}_F^2\hbar^2$, где \tilde{v}_F — перенормированная скорость Ферми, то становится понятным, что изменение наклона плотности состояний возможно только за счет изменения скорости Ферми. В данном случае, когда угол наклона уменьшается, можно сделать вывод, что скорость Ферми увеличивается. Некоторые весьма грубые оценки показывают, что для $V = 2$ эВ в интервале энергий 0,4–1 эВ $\tilde{v}_F \approx 1,3v_F$, а для промежутка 0,1–0,4 эВ увеличение скорости Ферми достаточно существенное (на порядок). Вопрос о перенормировке скорости Ферми в примесном графене подробно рассмотрен в работе [40], где адсорбированные атомы рассматривались как примеси (в модели Андерсона это одно и то же). В [40] показано, что примеси играют достаточно большую роль в эффекте перенормировки скорости Ферми в непосредственной окрестности точки Дирака (скорость Ферми при определенных условиях увеличивается почти в полтора раза). Подчеркнем, что это очень важный результат. Так, например, в работе [41], в которой наблюдался такой эффект, высказано утверждение, что наличие примесей в образцах не может влиять на скорость

Ферми. Так что выяснение всех этих тонкостей представляет большой интерес.

В общем случае, с учетом сдвига энергии носителей, имеем следующие выражения для ПС адслоя и возмущенного графена:

$$\rho_a^1(\omega) = \frac{S}{18\pi^2 ta^2} \times \left[\operatorname{arctg} \frac{\omega - \Lambda(\omega)}{\Gamma_0(\omega)} - \operatorname{arctg} \frac{(\omega - \Lambda(\omega) - \xi_2)}{\Gamma_0(\omega)} \right],$$

$$\rho_g^1(\omega) = \frac{\Gamma_1(\omega)S}{18(t_1 a \pi)^2} \ln \frac{F_1^2(\xi_1) + \Gamma_1^2(\omega)}{F_1^2(0) + \Gamma_1^2(\omega)} + \frac{F_1(0)S}{9(t_1 a \pi)^2} \left[\operatorname{arctg} \frac{F_1(0)}{\Gamma_1(\omega)} - \operatorname{arctg} \frac{F_1(\xi_1)}{\Gamma_1(\omega)} \right],$$

где $F_1(\xi_1) = \omega - \Lambda(\omega) - \xi_1 - |V|^2 \operatorname{Re} \bar{G}_{ii}^1(\omega)$, $\Gamma_1(\omega) = \pi |V|^2 \rho_a^1(\omega)$,

$$\bar{G}_{ii}^1 = \frac{S}{18\pi ta^2} \ln \frac{\omega - \Lambda(\omega) - i\pi |V|^2 \rho_g^0(\omega)}{\omega - \Lambda(\omega) - \xi_2 - i\pi |V|^2 \rho_g^0(\omega)}.$$

После проведенного исследования коротко остановимся на обсуждении естественного вопроса: насколько адекватно использование метода сильной связи для определения электронного спектра адслоя с регулярной структурой? Основным положением метода сильной связи является достаточно хорошая локализация атомных уровней. Хорошо известно, что это условие означает малость интегралов

$$\int dr \psi_m^*(r) \psi_n(r - R)$$

по сравнению с единицей [42]. Здесь $\psi_n(r)$ — атомная волновая функция, R — вектор решетки Браве, m, n — номера узлов кристаллической решетки. Это условие приводит к тому, что должна быть малой разность $E(k) - E_m$ [42], где $E(k)$ — электронный спектр, E_m — энергия атомного уровня в m -ом узле решетки. Таким образом, энергия $E(k)$ должна быть близка к какой-либо энергии атомного уровня E_0 . Теперь поставленный вопрос сводится к тому, насколько подложка влияет на энергию атомного уровня, а следовательно, и на разность $E(k) - E_0$? В рассматриваемом нами случае указанное условие выглядит следующим образом:

$$\tilde{E}_a - 6t + 9ta^2 q^2 / 2 \approx E_a.$$

Используя соображения Харрисона [39], внутриатомное кулоновское отталкивание можно представить в виде $\mathfrak{A}(a_\sigma^+ a_\sigma^-) \approx e^2 / 4\lambda$, λ — среднее расстояние между адатомом и поверхностью графена. Тогда необходимое условие принимает вид

$$e^2/4\lambda - 6t + 9ta^2q^2/2 \approx 0.$$

Нас интересуют качественные эффекты, поэтому предполагаем, что это условие выполняется. Отметим, что возможность использования метода сильной связи для расчета спектров небольших адсорбированных атомных кластеров, в отличие от систем с регулярной структурой, не вызывает сомнений.

Наконец, приведем некоторые соображения по поводу того, какой тип адсорбции наиболее вероятен. Выше нами определена константа взаимодействия адатома с графеном: $\Gamma_0(\omega) = \pi|V|^2 \rho_g^0(\omega)$. Ясно, что чем больше эта величина, тем больше энергия связи адатома с графеном. Поскольку потенциал гибридизации зависит от типа адсорбции, то понятно, что для различных типов адсорбции величина Γ_0 будет принимать различные значения. Однако Γ_0 определяется еще одной величиной, зависящей от типа адсорбции. Это площадь S , входящая в выражение для ρ_g^0 . Действительно, для различных типов адсорбции S принимает разные значения. Например, для Т-типа на один адатом приходится один атом графена, т.е. $S = S_1$, а для Н-типа $S = 2S_1$. Для В-типа S принимает промежуточное значение между S_1 и $2S_1$. Уже из этого ясно, что Н-тип адсорбции наиболее вероятен, а Т-тип — наименее вероятен.

3. Металлический нанослой, адсорбированный на графене

Согласно экспериментальным данным (см., например, [13,22]), размеры многих адсорбированных металлических слоев не превышают нескольких десятков нанометров. Очевидно, что спектр электронов таких островков будет дискретным из-за квантовых размерных эффектов. Такие нанослои представляют большой практический интерес, так как это есть не что иное, как двумерные квантовые точки (ДКТ) с дискретными энергетическими состояниями носителей. Рассмотрим вопрос об электронных состояниях таких ДКТ, сформированных на поверхности графена. Получим выражение для плотности состояний ДКТ, взаимодействующей с графеном. Запишем гамильтониан рассматриваемой системы в виде

$$H = \sum_k \epsilon_k c_k^\dagger c_k + \sum_n E_n a_n^\dagger a_n + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,n} (V_{kn} c_k^\dagger a_n + V_{nk} a_n^\dagger c_k). \quad (14)$$

Здесь n — квантовое число, описывающее движение электронов ДКТ, E_n — энергия электронов ДКТ, a_n^\dagger (a_n) — оператор рождения (уничтожения) электрона ДКТ, находящегося в квантовом состоянии n , V_{nk} — матричный элемент взаимодействия ДКТ с графеном (гибридизация между состояниями $|k\rangle$ и $|n\rangle$),

N — число атомов графена. Для функций Грина электронов ДКТ получим уравнение

$$(\omega - E_n)G_{nn'} = \delta_{nn'} + \frac{1}{N} \sum_{k,n''} V_{nk} V_{kn''} \frac{1}{\omega - \epsilon_k} G_{n''n'}. \quad (15)$$

Полагая, что $V_{nk} V_{kn'} = |V|^2 \delta_{kk} \delta_{nn'}$, получаем окончательно

$$\left(\omega - E_n - \frac{|V|^2}{N} \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k} \right) G_{nn'} = \delta_{nn'}. \quad (16)$$

Откуда получаем следующее выражение для спектральной функции ДКТ:

$$A_n(\omega) = \pi^{-1} \text{Im} (G_{nn}) = \frac{1}{\pi} \frac{\pi|V|^2 \rho(\omega)}{(\omega - E_n - \Lambda(\omega))^2 + \pi^2 |V|^4 \rho^2(\omega)}, \quad (17)$$

где $\Lambda(\omega) = |V|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega') d\omega' / (\omega - \omega')$ — функция сдвига уровней ДКТ за счет взаимодействия с графеном, $\rho_g(\omega) = N^{-1} \sum_k \delta(\omega - \epsilon_k)$ — плотность состояний изолированного графена. Для плотности состояний ДКТ получаем

$$\rho(\omega) = \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{n_F} \frac{\pi|V|^2 \rho_g(\omega)}{(\omega - E_n - \Lambda(\omega))^2 + \pi^2 |V|^4 \rho_g^2(\omega)}, \quad (18)$$

где n_F — число состояний под уровнем Ферми в ДКТ. В наиболее общем виде вопрос о спектральной функции ДКТ может быть рассмотрен в рамках техники функций Грина в формализме Каданова–Бейма. Этот метод использован в работе [43].

Исследуем функцию сдвига уровней ДКТ. Как сказано выше, плотность состояний графена вблизи точки Дирака имеет вид

$$\rho_g(\omega) = \frac{|\omega| S}{\pi v_F^2 \hbar^2} = \beta |\omega|.$$

Воспользуемся аппроксимацией, о которой говорилось выше, и проведем интегрирование до энергии обрезания

$$\Lambda(\omega) = |V|^2 \beta \omega \ln \left| \frac{\omega^2}{\omega^2 - \xi^2} \right|. \quad (19)$$

На рис. 6 изображена зависимость приведенной функции сдвига $\Lambda/|V|^2 \beta$ от энергетической переменной. Мы приняли, что $|\xi_1| = 3$ эВ. Резонансное поведение функции сдвига вблизи точек $\pm \xi_1$ связано исключительно с принятой аппроксимацией обрезания области интегрирования. В дальнейшем сдвиг уровней будем аппроксимировать «ступенькой», изображенной на рис. 6 пунктирной линией

$$\Lambda_{\text{approx}} / |V|^2 \beta = \Delta E \Theta(-\omega) - \Delta E \Theta(\omega), \quad (20)$$

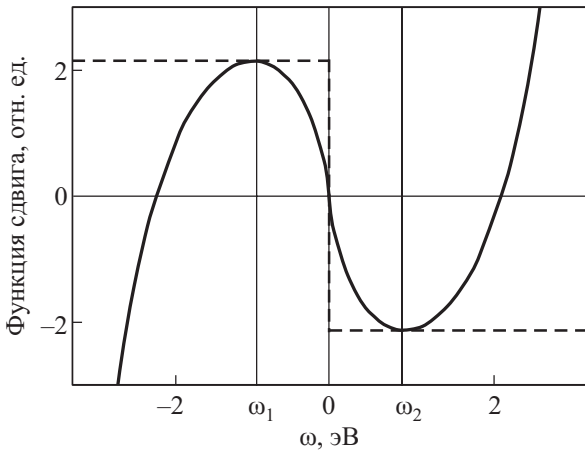


Рис. 6. Зависимость приведенной функции сдвига уровней ДКТ от энергетической переменной.

где $\Delta E = |\Lambda(\omega_{1,2})|/|V|^2 \beta|$, $\omega_{1,2}$ являются корнями уравнения $\partial\Lambda(\omega)/\partial\omega = 0$.

Учтя все приведенные замечания и аппроксимации, перейдем к рассмотрению вопроса о зарядовом обмене между ДКТ и графеном. Рассмотрим систему, изображенную на рис. 7. Такое рассмотрение интересно с точки зрения возможности управлять электронными свойствами ДКТ, в частности количеством носителей, варьируя электронные состояния графена.

ДКТ можно представить в виде прямоугольной потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками. Такая аппроксимация латерального потенциала достаточно эффективна и вполне разумна при аналитических расчетах (см., например, [44]). Здесь важно проквантовать движение электрона адсорбированного слоя со спектром E_p . Для этого запишем выражение для спектра в виде $E_q = 9ta^2 q^2/2$. Стандартное квантование дает $q_x = n_x \pi/L_x$, $q_y = n_y \pi/L_y$, где L_x — линейный размер ДКТ в направлении x , L_y — линейный размер ДКТ в направлении y , n_x — квантовое число, описывающее движение электрона ДКТ вдоль оси x , n_y — квантовое число, описывающее движение электрона ДКТ вдоль оси y . Тогда для дискретного спектра ДКТ получим

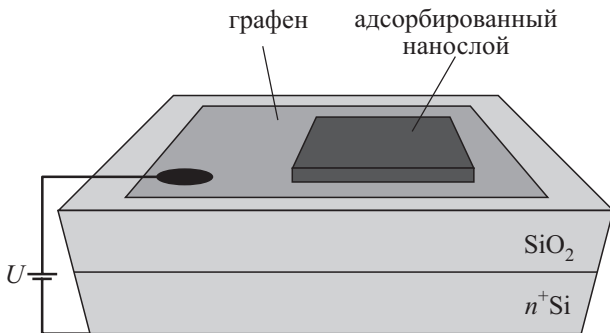


Рис. 7. Структурная схема рассматриваемой системы.

$$E_n = 9ta^2 \pi^2 [(n_x/L_x)^2 + (n_y/L_y)^2]/2,$$

где $n = (n_x, n_y)$. Для упрощения поставленной задачи положим: $L_x = L_y = L$, $n_x^2 + n_y^2 = n^2$, $E_n = 9ta^2 \pi^2 n^2/2L^2$.

Для плотности состояний, с учетом принятой аппроксимации (20), имеем

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \sum_n^{n_F} \frac{|V|^2 \beta \omega}{(\omega - E_n - \Lambda_{\text{approx}})^2 + |V|^4 \beta^2 \omega^2}. \quad (21)$$

Интегрируя уравнение (21) от нуля до $\Delta\Omega_F = \epsilon_F - E_F$, можно получить выражение для величины переходящего заряда ДКТ, сформированной на поверхности графена

$$\langle n \rangle_{\pm} = \pm \frac{1}{\pi} \frac{1}{(1 + |V|^4 \beta^2)} \sum_n^{n_F} \left\{ \frac{|V|^2 \beta}{2} \ln \frac{F_n^2(\Delta\Omega_F) + 1}{F_n^2(0) + 1} + \arctg(F_n(\Delta\Omega_F)) - \arctg(F_n(0)) \right\}, \quad (22)$$

где знак плюс соответствует переходу заряда из графена в ДКТ ($\epsilon_F > E_F$), а минус — переходу носителей из ДКТ в графен ($\epsilon_F < E_F$),

$$F_n(\Delta\Omega_F) = [\Delta\Omega_F (1 + |V|^4 \beta^2) - \tilde{E}_n] / (\tilde{E}_n |V|^2 \beta),$$

ϵ_F — локальная энергия Ферми электронов графена, $E_F = E_{n_F}$ — локальная энергия Ферми электронов квантовой точки. Энергия Ферми электронов графена отлична от нуля вследствие приложенного напряжения (см. рис. 7). Более того, с помощью последнего можно легко управлять величиной энергии Ферми. Прикладывая напряжение с различной полярностью, можно допировать графен как электронами, так и дырками. Тем самым можно легко управлять уровнем Ферми, т.е. количеством и типом носителей в графене, а следовательно, и величиной переходящего заряда (рис. 8).

Количество носителей, как известно, определяет оптические свойства квантовых точек. Возможность управления оптическими свойствами квантовых точек является актуальной проблемой наноэлектроники и представляет большой практический интерес.

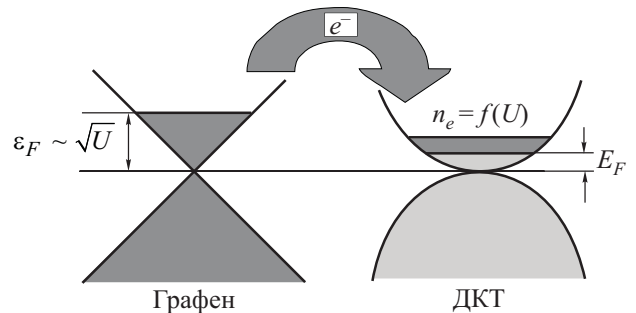


Рис. 8. Демонстрация обмена зарядом между графеном и адсорбированным нанослоем (ДКТ).

Аналогичная система была исследована нами в работе [45]. А в работе [43] рассмотрены электронные состояния такой системы, помещенной во внешнее квантующее магнитное поле, а также рассмотрен случай, когда квантовая точка сформирована на поверхности бислоя графена.

4. Заключение

Отметим, что взаимодействие двух структур с разными импульсными пространствами (разными зонами Бриллюэна) — актуальная проблема теории адсорбции, которая рассматривалась сравнительно мало. В настоящей работе предпринята попытка такого рассмотрения. Аналогичное исследование было проведено в работе [46], где рассматривалось косвенное взаимодействие атомов эпитаксиального графена. Необходимо отметить, что остается открытым вопрос о косвенном взаимодействии в рассмотренной нами системе. Следует подчеркнуть, что это взаимодействие играет важную роль, так как учет его приводит к возникновению щели в энергетическом спектре адслоя, а также в спектре подложки. Для неметаллических адатомов на поверхности графена этот вопрос рассматривался в работе [27], где было показано, что учет косвенного взаимодействия адатомов приводит к возникновению щели в плотности состояний графена, что чрезвычайно важно с точки зрения практического применения графена. Для рассмотренной в данной работе системы гамильтониан, учитывающий косвенное взаимодействие, можно записать в виде [46].

$$H = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + t \sum_{i,j,\sigma} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + \sum_{i,\sigma} \tilde{E}_a a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{q,i,\sigma} \left(e^{-iqr_i} a_{i\sigma} \sum_g c_{q+g,\sigma}^+ + e^{iqr_i} a_{i\sigma}^+ \sum_g c_{q+g,\sigma} \right).$$

Суммирование по q проведено по зоне Бриллюэна решетки адатомов. При суммировании по g вектор $q+g$ расположен в зоне Бриллюэна графена. Переходя в импульсное пространство с помощью преобразования $a_{i\sigma} = N_a^{-1/2} \sum_q a_{q\sigma} e^{iqr_i}$, получаем окончательное выражение для гамильтониана

$$H = \sum_k \varepsilon_k c_k^+ c_k + \sum_q E_q a_q^+ a_q + \frac{V\sqrt{N_a}}{\sqrt{N}} \sum_{q,\sigma} \left(a_{q\sigma} \sum_g c_{q+g,\sigma}^+ + a_{q\sigma}^+ \sum_g c_{q+g,\sigma} \right).$$

Отметим, что в данном случае также возникнет щель в плотности состояний графена. Природа возникновения щели за счет косвенного взаимодействия исчерпывающим образом описана в работе [27], где, однако, рассматривалась адсорбция неметаллических атомов, расположенных в структуре Т (см. рис. 1). Важно то,

что щель зависит от степени покрытия адслоя. Используя (4), можно рассчитать электронные состояния. Этот вопрос представляет большой интерес и требует отдельного рассмотрения.

Другой интересной задачей, которую можно поставить и решить, используя изложенную выше теорию, является исследование неупорядоченных металлических слоев, адсорбированных на графене. Интерес вызван тем обстоятельством, что в реальной системе получение строго упорядоченных структур маловероятно. Влияние дефектов для некоторых явлений очень важно. Исследование концентрационных зависимостей электронных состояний адслоя и графена представляет большой практический интерес.

Приложение

Электронные состояния Gd и других металлических слоев, адсорбированных на графене и образующих фрактальную структуру

Как уже отмечалось во введении, атомы Gd, адсорбированные на графене, образуют слои с фрактальной структурой [22]. При различных температурах напыления поверхности графена образуются различные структуры. Очевидно, что форма структуры, а следовательно, и фрактальная размерность, определяются величиной диффузионного барьера ΔE и отношением энергии адсорбции к объемной энергии E_a/E_c [1]. Можно предположить, что атомы других металлов со значениями ΔE и E_a/E_c , близкими к таковым для Gd, также будут образовывать фрактальные адсорбированные слои. На рис. 9 приведено изображение, полученное в работе [22] с помощью сканирующей туннельной микроскопии при различных степенях покрытия поверхности графена атомами Gd.

Наиболее корректное с физической точки зрения описание твердых тел с фрактальной структурой, по мнению автора, впервые встречается в работе Рехвиашвили [47] и развивается в работах этого же автора [48,49]. Используя вполне физические соображения и с целью описания теплофизических свойств, в этой ра-

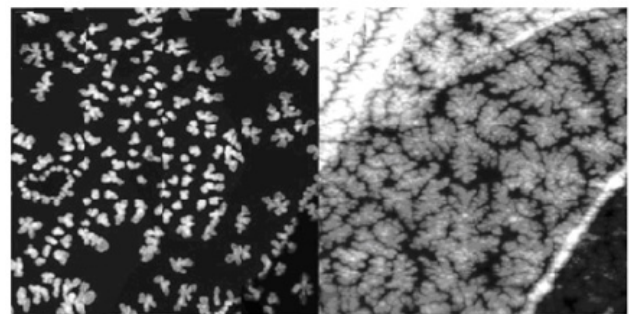


Рис. 9. Адсорбированный на графене слой атомов Gd при различных степенях покрытия. Результат работы [22].

боте утверждается, что твердое тело с фрактальной структурой можно представить как фрактал, заполненный газом фононов. При этом фрактальная размерность вводится как параметр, определяющий степень заполнения фононами твердого тела. В духе работ [47–49] в данной работе твердое тело с фрактальной структурой представляется как фрактал, заполненный электронами. Такая модель позволяет исследовать электронные свойства твердых тел с фрактальной структурой. Следуя работе [49], введем фрактальную размерность как феноменологический параметр, определяющий степень заполнения электронами твердого тела (в данном случае монослоя)

$$D = \frac{\ln(N/A)}{\ln(k)}, \quad (\text{П.1})$$

где N — число электронов, k — волновой вектор, A — некоторая постоянная, зависящая от свойств системы. Величина D изменяется от 1 до 2. Из выражения (П.1) для числа электронов имеем $N = Ak^D$. Следовательно, для элемента фазового объема имеем: $g(k) = dN/dk = ADk^{D-1}$. Используя результат работы [49], получаем окончательно

$$g(k) = \frac{2}{\Gamma(D/2)} \left(\frac{S^{1/2}}{2\pi\hbar} \right)^D \pi^{D/2} k^{D-1}. \quad (\text{П.2})$$

Таким образом, для плотности состояний такой структуры получим

$$\rho(D, \omega) = \frac{2}{\Gamma(D/2)} \left(\frac{S^{1/2}}{2\pi\hbar} \right)^D \pi^{D/2} \int A(k, \omega) k^{D-1} dk, \quad (\text{П.3})$$

где спектральная функция $A(k, \omega)$ определяется из (7). Таким образом, можно связать плотность состояний адслоя и графена с фрактальной размерностью адслоя.

1. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, and A.A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
2. A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, and A.K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2008).
3. Л.А. Фальковский, *ФНТ* **37**, 1022 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 815 (2011)].
4. S. Das Sarma, Sh. Adam, E.H. Hwang, and E. Rossi, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 407 (2011).
5. Yu.V. Skrypnik and V.M. Loktev, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 1002 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 762 (2007)].
6. Yu.V. Skrypnik and V.M. Loktev, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 1040 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 818 (2008)].
7. V.M. Loktev and V. Turkovski, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 805 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 632 (2009)].
8. A. Feher, И.А. Господарев, В.И. Гришаев, К.В. Кравченко, Е.В. Манжелий, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **35**, 862 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 679 (2009)].

9. Y. Zhang, N.W. Franklin, R.J. Chen, and H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **331**, 35 (2000).
10. B.C. Regan, S. Aloni, R.O. Ritchie, U. Dahmen, and A. Zettl, *Nature* **428**, 924 (2004).
11. A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai, *Nature* **424**, 654 (2003).
12. Z. Chen, J. Appenzeller, J. Knoch, Y.-M. Lin, and P. Avouris, *Nano Lett.* **5**, 1497 (2005).
13. K.T. Chan, J. B. Neaton, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **77**, 235430 (2008).
14. A. Lugo-Solis and I. Vasiliev, *Phys. Rev. B* **76**, 235431 (2007).
15. M. Klintonberg, S. Lebègue, M.I. Katsnelson, and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **81**, 085433 (2010).
16. K.-H. Jin, S.-M. Choi, and S.-H. Jhi, *Phys. Rev. B* **82**, 033414 (2010).
17. T.O. Wehling, M.I. Katsnelson, and A.I. Lichtenstein, *Phys. Rev. B* **80**, 085428 (2009).
18. H. Sevincli, M. Topsakal, E. Durgun, and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **77**, 195434 (2008).
19. H. Johll, H.C. Kang, and E.S. Tok, *Phys. Rev. B* **79**, 245416 (2009).
20. M. Wu, E.-Z. Liu, M.Y. Ge, and J.Z. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 102505 (2009).
21. M. Caragiu and S.J. Finberg, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, R995 (2005).
22. X. Liu, C.Z. Wang, D. Mishima, M.B. Santos, and Y. Hirayama, *Phys. Rev. B* **82**, 245408 (2010).
23. P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
24. D.M. Newns, *Phys. Rev.* **178**, 1123 (1969).
25. С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова, *Письма в ЖТФ* **36**, 77 (2010); *ФТТ* **53**, 608 (2011).
26. С.Ю. Давыдов, *ФТТ* **53**, 2414 (2011); *Письма в ЖТФ* **38**, 41 (2012).
27. С.Ю. Давыдов, *ФТП* **46**, 204 (2012).
28. С.Ю. Давыдов, *Письма в ЖТФ* **37**, 64 (2011); *ФТП* **45**, 629 (2011); *ФТП* **45**, 1102 (2011).
29. 3.3. Алисултанов, Р.П. Мейланов, *ФТТ* **54**, 1398 (2012); *ФММ* **113**, 1 (2012).
30. 3.3. Алисултанов, С.В. Гарнов, Р.П. Мейланов, *ФТТ* **54**, 2394 (2012).
31. A.K. Mishra and S.K. Rangarajan, *J. Phys. Chem.* **91**, 3425 (1987).
32. A.K. Mishra, *J. Phys. Chem. B* **103**, 1484 (1999).
33. R. Brako and D. M. Newns, *Rep. Prog. Phys.* **52**, 665 (1989).
34. A.V.B. Cruz and A.K. Mishra, *J. Electroanal. Chem.* **659**, 50 (2011).
35. A.K. Mishra and S.K. Rangarajan, *J. Electroanal. Chem.* **229**, 67 (1987).
36. E. Anda and J.E. Ure, *Surf. Sci.* **83**, 572 (1979).
37. M. Tsukada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **41**, 899 (1976).
38. С.Ю. Давыдов, *ФММ* **47**, 481 (1979).
39. У. Харрисон, *Электронная структура и свойства твердых тел*, Мир, Москва (1983), т. 1.
40. Скрипник Ю. В., Локтев В.М., *Письма ЖЭТФ* **94**, 605 (2011).

41. A.S. Mayorov, D.C. Elias, M. Mucha-Kruczynski, R.V. Gorbachev, T. Tudorovskiy, A. Zhukov, S.V. Morozov, M.I. Katsnelson, V.I. Fal'ko, A.K. Geim, and K.S. Novoselov, *Nature Phys.* **7**, 701 (2011).
42. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела*, Мир, Москва (1979), т. 1.
43. З.З. Алисултанов, *ФТП* **46**, 204 (2012).
44. G.W. Вгунт, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1140 (1987).
45. З.З. Алисултанов, Р.П. Мейланов, А.К. Нухов, Г.М. Мусаев, Э.И. Идаятов. *Письма в ЖТФ* **38**, 1 (2012).
46. А.И. Волокитин, *ФММ* **50**, 629 (1980).
47. С.Ш. Рехвиашвили, *Письма в ЖТФ* **30**, 65 (2004).
48. С.Ш. Рехвиашвили, *ЖТФ* **78**, 54 (2008); *ЖТФ* **36**, 42 (2010).
49. С.Ш. Рехвиашвили, *ФММ* **105**, **453**, (2008).

On the theory of electronic states of monoatomic layers of alkaline- and rare-earth metals adsorbed on the surface of graphene

Z.Z. Alisultanov

Using the Anderson model, we examined the electronic states of ordered layers of alkaline and rare-earth metals adsorbed on the surface of graphene. We

analyze the behavior of the density of states of the system. The case of the adsorbed metal nanolayer with a discrete energy spectrum of carriers is also discussed. We have proposed a system with electronic states that can be controlled by an applied electric field, the system being of great practical interest. The qualitative difference in the approach of the existing theoretical works on this problem is that, unlike the present work they do use the «single adatomic» formalism, which does not contain the band structure of the metal adlayer. We also considered a possible way of describing the electronic states of the adsorbed layer of atoms Gd and other metal layers with a fractal structure on the surface of graphene.

PACS: **68.43.-h** Chemisorption/physisorption: adsorbates on surfaces;
73.22.Pr Electronic structure of graphene;
73.20.Hb Impurity and defect levels; energy states of adsorbed species;
73.63.-b Electronic transport in nanoscale materials and structures.

Keywords: graphene, adsorption, monolayer, electronic states.