

Спонтанная регенерация атомарно резкой границы раздела графен/графан при термическом разупорядочении

Л. А. Опенов¹⁾, А. И. Подливаев

Московский инженерно-физический институт (Государственный университет), 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 июля 2009 г.

После переработки 11 августа 2009 г.

Методом молекулярной динамики исследовано размытие границы раздела графен/графан при термоактивированной миграции атомов водорода. Вопреки ожиданиям, обнаружено, что даже при достаточно высокой температуре, $T \approx 1500$ К имеет место быстрая спонтанная регенерация этой границы, в результате чего средняя ширина разупорядоченной области не превышает одной длины связи C-C, то есть граница раздела остается почти атомарно резкой. Установлено, что причина этого эффекта заключается в специфической форме потенциального рельефа системы, а именно, – в существенном различии высот энергетических барьеров для прямой и обратной миграции водорода. Предложена простая модель, позволяющая найти температурную зависимость равновесной функции распределения типичных атомных конфигураций, оценить характерное время установления равновесного состояния и тем самым количественно описать результаты “компьютерного эксперимента”.

PACS: 68.65.-k, 71.15.Pd

Недавно в работе [1] было теоретически предсказано существование графана (graphane) – монослоя графена (graphene), полностью насыщенного водородом с обеих сторон. После экспериментального синтеза графана [2] встал вопрос о его возможном применении. Графан, в отличие от графена, является диэлектриком и в принципе может использоваться в наноэлектронике в комбинации с графеном [3]. Например, можно изготовить наноэлектронные устройства различного типа путем селективной сорбции водорода на графене или графеновых нанолентах. На первый взгляд, кажется, что рабочие температуры таких устройств должны быть чрезвычайно низкими, поскольку термоактивированная миграция атомов водорода через границы раздела графен/графан приведет к быстрому размытию этих границ и неконтролируемому изменению электрофизическими характеристик прибора. Ниже мы покажем, что это не так: при проведении “компьютерного эксперимента” по численному моделированию динамики системы графен/графан мы обнаружили, что граница раздела “сопротивляется” термическому разупорядочению и остается атомарно резкой даже при высокой температуре. Этот эффект не только представляет собой фундаментальный интерес, но и важен для практических приложений.

Нашей первоначальной задачей было определение температурной зависимости скорости размытия гра-

ницы раздела графен/графан. Исходный образец графена мы моделировали 88-атомным фрагментом гексагонального углеродного монослоя, пассивированного по краям водородом с целью насытить “болтающиеся” связи у *sp*-гибридизованных атомов углерода для ослабления эффектов конечных размеров (число пассивирующих атомов водорода равно 26). Половину этого образца мы превращали в графан путем постепенного присоединения к каждому из составляющих ее 44 атомов углерода одного атома водорода с той или иной стороны от плоскости исходного монослоя (то есть ориентация каждого атома водорода определяется тем, какой из двух эквивалентных подрешеток графена принадлежит ближайший к нему атому углерода). В результате мы получали кластер $C_{88}H_{70}$, изображенный на рис.1 (конфигурация А на рис.2).

Для моделирования термоактивированной миграции водорода через границу раздела графен/графан мы использовали метод молекулярной динамики [4–6]. В начальный момент времени каждому атому сообщались случайные скорости и смещения так, чтобы импульс и момент импульса кластера были равны нулю. Затем вычислялись действующие на атомы силы. Классические уравнения движения Ньютона интегрировались численно с использованием алгоритма скоростей Верле (velocity Verlet method). Шаг по времени составлял $t_0 = 2.72 \cdot 10^{-16}$ с. Полная энергия системы (сумма потенциальной и кинетической энергий) в процессе моделирования

¹⁾e-mail: LAOpenov@mephi.ru

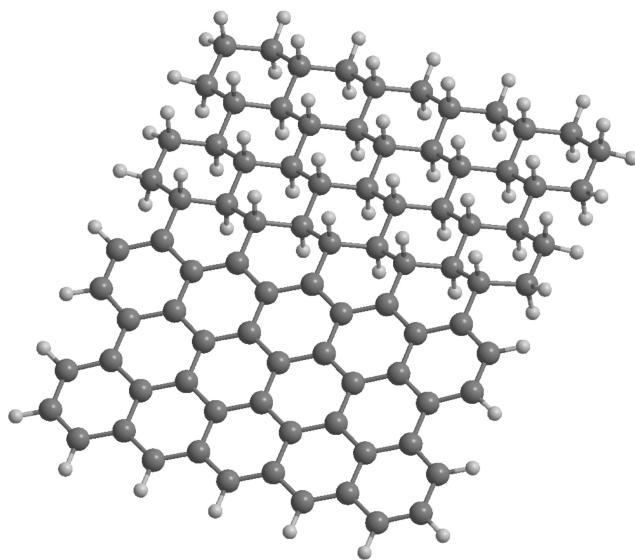


Рис.1. Кластер $C_{88}H_{70}$ – модель системы графен/графан. Большие и маленькие шарики – атомы углерода и водорода, соответственно

оставалась неизменной, что отвечает микроканоническому ансамблю (система теплоизолирована от окружения) [4–6]. При этом “динамическая” температура T является мерой энергии относительного движения атомов и вычисляется по формуле [5] $\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2}k_B T(3n - 6)$, где $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ – усредненная по времени кинетическая энергия системы, k_B – постоянная Больцмана, n – число атомов в системе (в нашем случае $n = 158$). Для расчета сил межатомного взаимодействия использовалась модифицированная по сравнению с [7] неортогональная модель сильной связи [8], которая представляет собой разумный компромисс между более строгими *ab initio* методами и чрезмерно упрощенными классическими потенциалами межатомного взаимодействия. Она достаточно хорошо описывает как небольшие углеродные (например, фуллерены [8]) и углеводородные (например, кубан C_8H_8 [9, 10]) кластеры, так и макроскопические системы [8], а в отличие от первопринципных методов требует гораздо меньших затрат компьютерных ресурсов и поэтому позволяет изучить эволюцию системы из ~ 100 атомов в течение достаточного для набора необходимой статистики времени ~ 1 нс.

При $T = 2000$ – 2500 К за время < 10 пс имело место полное размытие границы раздела вследствие миграции большого количества атомов водорода из графана в графен и/или их десорбции. Однако при понижении температуры до $T = 1500$ – 1800 К мы наблюдали следующую картину. Вслед за миграцией

одного атома водорода на длину связи С-С (конфигурация В на рис.2 и аналогичные ей конфигурации, об-

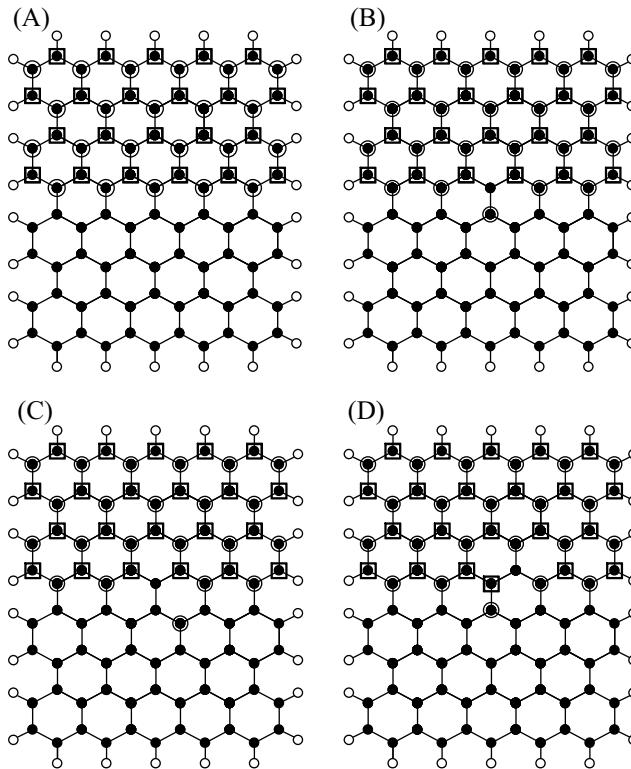


Рис.2. Схематическое изображение типичных конфигураций кластера $C_{88}H_{70}$, чаще всего наблюдавшихся при моделировании термической устойчивости границы раздела графен/графан. Черные кружки – атомы углерода. Маленькие светлые кружки – пассивирующие атомы водорода. Большие светлые кружки и квадраты – атомы водорода, расположенные в разных подрешетках (сверху и снизу от плоскости кластера, соответственно). А – исходное состояние, В – конфигурация, образующаяся после миграции одного атома водорода из графана в графен на длину связи С-С, С – конфигурация, образующаяся после миграции одного атома водорода из графана в графен на две связи С-С, Д – конфигурация, образующаяся после миграции двух относящихся к разным подрешеткам атомов водорода на длину связи С-С каждый

разующиеся при миграции других пограничных атомов водорода на длину связи С-С) следовал, как правило, быстрый (за время ~ 1 пс) перескок этого атома в исходное положение (то есть происходил возврат в конфигурацию А), тогда как его повторная миграция в область графена (конфигурация С на рис.2 и аналогичные ей конфигурации) имела место чрезвычайно редко. Иногда после первого элементарного акта миграции освободившийся узел занимал атом водорода из другой подрешетки (конфигурация Д на

рис.2 и аналогичные ей конфигурации), который, однако, вскоре (опять же за время ~ 1 пс) возвращался на свое место, то есть восстанавливалась конфигурация В, которая затем переходила в начальную конфигурацию А. Несколько раз мы наблюдали регенерацию границы раздела графен/графан даже после гораздо более сложной последовательности перескоков сразу нескольких атомов водорода, принадлежащих разным подрешеткам. При $T = 1700\text{--}1800$ К полное восстановление разупорядоченной границы раздела происходило 10–15 раз за время моделирования (~ 0.1 нс), после чего либо имела место десорбция одного атома или одной молекулы водорода, либо ширина разупорядоченной области достигала нескольких длин связи С–С, то есть размытие границы становилось необратимым. Дальнейшее понижение температуры приводило к резкому увеличению характерного времени начала разупорядочения границы раздела, в результате чего увеличивался и средний промежуток времени между ее двумя последовательными восстановлениями, а значит, и время, требующееся для необратимого размытия этой границы.

Чтобы выяснить причину термической устойчивости границы графен/графан, мы изучили вид гиперповерхности потенциальной энергии системы E_{pot} как функции координат составляющих ее атомов и нашли высоты энергетических барьеров, разделяющих изображенные на рис.2 атомные конфигурации А, В, С, Д (подробнее о методе расчета см. в [4, 5, 11, 12]). На рис.3 изображен профиль E_{pot} вдоль координаты реакции, проходящей через конфигурации А, В и Д. Видно, что для переходов А \leftrightarrow В и В \leftrightarrow Д высоты U_{AB} и U_{BD} , препятствующих разупорядочению барьеров, больше высот U_{BA} и U_{DB} (соответственно) барьеров, препятствующих возвращению системы в исходное состояние после миграции одного и двух атомов водорода. Для переходов между конфигурациями В и С тоже оказывается $U_{BC} > U_{CB}$, то есть барьер для перехода в более далекую от исходной конфигурацию С выше барьера для обратного перехода. Расчетные значения высот перечисленных барьеров составили $U_{AB} = 0.96$ эВ, $U_{BA} = 0.35$ эВ, $U_{BD} = 0.50$ эВ, $U_{DB} = 0.39$ эВ, $U_{BC} = 0.81$ эВ, $U_{CB} = 0.62$ эВ. Поскольку высота U_{ij} барьера между двумя атомными конфигурациями i и j определяет, согласно формуле Аррениуса

$$P_{ij}(T) = A_{ij} \times \exp\left(-\frac{U_{ij}}{k_B T}\right), \quad (1)$$

вероятность P_{ij} перехода $i \rightarrow j$ в единицу времени (здесь A_{ij} – частотный фактор с размерностью с^{-1}), то при $U_{ij} > U_{ji}$ и $k_B T \ll U_{ji}$ система будет гораздо

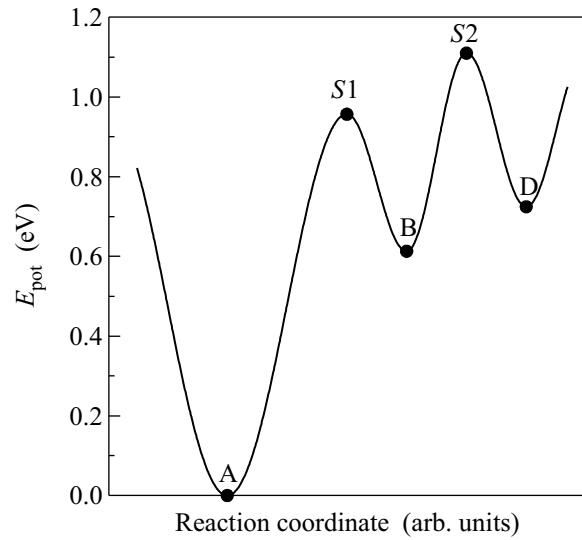


Рис.3. Схематическое изображение профиля потенциальной энергии E_{pot} кластера $C_{88}H_{70}$ в окрестности конфигураций А, В, Д (см. рис.2). $S1$ и $S2$ – седловые точки. За начало отсчета принята энергия конфигурации А. Высоты энергетических барьеров равны $U_{AB} = E_{S1} - E_A$, $U_{BA} = E_{S1} - E_B$, $U_{BD} = E_{S2} - E_B$, $U_{DB} = E_{S2} - E_D$

чаще находиться в конфигурации i , чем в конфигурации j (если, конечно, один из частотных факторов не является аномально малым или аномально большим по сравнению с другим).

Так как $U_{BC} > U_{BD} > U_{BA}$, то становится понятно, почему при $k_B T \ll U_{BA}$, во-первых, после миграции одного атома водорода система почти всегда возвращается в исходное состояние, во-вторых, последующая миграция атома водорода в другой подрешетке происходит гораздо реже и, в-третьих, удаление атома от границы раздела на две связи С–С крайне маловероятно. Такие же соотношения имеют место и между высотами барьеров, которые разделяют конфигурации, образующиеся при миграции других четырех граничных атомов водорода нашей модельной системы (см. рис.2) и последующей миграции соответствующих атомов другой подрешетки. Таким образом, физическая причина термической устойчивости границы раздела графен/графан заключается в специфической форме потенциального рельефа системы, а именно, – в значительном различии высот энергетических барьеров для “прямых” и “обратных” перескоков атомов водорода, см. рис.2 и 3. Здесь, впрочем, необходимо отметить, что при одновременной миграции сразу нескольких атомов водорода потенциальный рельеф оказывается гораздо более сложным, и при достаточно сильном разупорядочении барьер для обратной миграции того или иного

атома иногда несколько превышает барьер, преодоленный этим атомом по пути к данной конфигурации. Это касается, в частности, миграции не перпендикулярно границе раздела, а вдоль нее. В результате система может надолго “застрять” в состоянии, довольно сильно отличающемся от исходного. Заметим, однако, что чем ниже температура, тем реже наблюдается как миграция одного атома на две и более длины связи С-С от границы раздела, так и одновременная миграция сразу нескольких атомов. При $T = 1500$ К в нашем компьютерном эксперименте такие конфигурации ни разу не образовались за время около 1 нс, что отвечает 3 миллионам шагов молекулярной динамики. При дальнейшем понижении температуры следует ожидать экспоненциального роста промежутка времени, на протяжении которого образуются (и быстро “заливаются”) только “минимально разупорядоченные” конфигурации В и Д.

Для оценки термодинамически равновесной функции распределения f_i чаще всего наблюдавшихся при моделировании конфигураций А, В и Д мы использовали уравнения химической кинетики, опирающиеся на следующую модель. Пусть имеется статистический ансамбль из большого количества систем графен/графан (в нашем случае – кластеров $C_{88}H_{70}$). В начальный момент времени все они находятся в конфигурации А. Обозначая $f_A(t)$, $f_B(t)$, $f_D(t)$ вероятность найти систему в конфигурации А, В, Д, соответственно, в момент времени t , получим систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{df_A(t)}{dt} &= P_{BA}f_B(t) - P_{AB}f_A(t), \\ \frac{df_B(t)}{dt} &= P_{AB}f_A(t) - P_{BA}f_B(t) + \\ &\quad + 2P_{DB}f_D(t) - 2P_{BD}f_B(t), \\ 2\frac{df_D(t)}{dt} &= 2P_{BD}f_B(t) - 2P_{DB}f_D(t) \end{aligned} \quad (2)$$

с начальным условием

$$f_A(0) = 1, f_B(0) = 0, f_D(0) = 0, \quad (3)$$

где условные вероятности переходов P_{ij} определяются формулой (1), причем мы учли только переходы $A \leftrightarrow B$ и $B \leftrightarrow D$ (то есть, в соответствии со сказанным выше, пренебрегли переходами в более разупорядоченные конфигурации), а также приняли во внимание факт наличия двух эквивалентных конфигураций Д, см. рис.2. Заметим, что, как следует из (2) и (3), $f_A(t) + f_B(t) + 2f_D(t) = 1$ в любой момент времени. В стационарном (термодинамически

равновесном) состоянии $df_i(t)/dt = 0$ для всех рассматриваемых конфигураций $i = A, B, D$, поэтому для равновесных (при $t \rightarrow \infty$) значений f_i мы получаем из (2) и (3) систему линейных однородных уравнений, решение которой имеет вид:

$$\begin{aligned} f_A &= 1 - \frac{P_{AB}(P_{DB} + 2P_{BD})}{P_{AB}(P_{DB} + 2P_{BD}) + P_{BA}P_{DB}}, \\ f_B &= \frac{P_{AB}P_{DB}}{P_{AB}(P_{DB} + 2P_{BD}) + P_{BA}P_{DB}}, \\ f_D &= \frac{P_{AB}P_{BD}}{P_{AB}(P_{DB} + 2P_{BD}) + P_{BA}P_{BD}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Так как величина U_{AB} гораздо больше высот всех других барьеров, то из (1) и (4) следует, что при $T < 2000$ К значение f_A близко к единице, тогда как $f_B \ll 1$ и $f_D \ll 1$.

Для количественного определения f_A , f_B и f_D необходимо знать входящие в (4) частотные факторы A_{ij} . Их расчет представляет собой самостоятельную, достаточно сложную задачу. Поскольку при моделировании динамики разупорядочения границы графен/графан мы очень много раз (около 100) наблюдали переходы между конфигурациями А и В, то нам удалось набрать большую статистику и непосредственно определить частотные факторы этих переходов, аппроксимируя расчетные зависимости времен переходов $\tau_{AB} = P_{AB}^{-1}$ и $\tau_{BA} = P_{BA}^{-1}$ от обратной температуры прямыми линиями и используя формулу (1). Мы нашли $A_{AB} \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ и $A_{BA} \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ (попутно полученные при этом величины U_{AB} и U_{BA} в пределах статистической погрешности совпадают с приведенными выше значениями, определенными принципиально другим способом). Принимая для оценки, что частотные факторы A_{BD} и A_{DB} имеют порядок $A_{ij} \sim 10^{14} \text{ с}^{-1}$, мы рассчитали функцию распределения по конфигурациям для нескольких температур, при которых проводилось моделирование. Так, например, при $T = 1800$ К мы нашли $f_A = 0.866$, $f_B = 0.068$ и $f_D = 0.033$. Эти величины f_i очень хорошо (с учетом грубоści сделанных приближений) согласуются со значениями $f_A = 0.814$, $f_B = 0.119$ и $f_D = 0.032$, определенными как относительная доля времени, в течение которого система находится в том или ином состоянии при моделировании ее временной эволюции (полное число шагов молекулярной динамики превысило 200 тысяч; удельный вес других, более разупорядоченных конфигураций, составил 0.003). Такое соответствие статистических и динамических данных является следствием эргодичности (среднее по ансамблю систем равно среднему по траектории

одной системы). Характерное время установления равновесного состояния τ можно определить точно из (2) и (3), но аналитическое решение имеет громоздкий вид, и поэтому мы ограничимся оценкой $\tau^{-1} \sim \max\{P_{AB}, P_{BA}, P_{BD}, P_{DB}\}$. Так как при фиксированной температуре $P_{BA}, P_{DB} \gg P_{AB}, P_{BD}$, то это время определяется преимущественно скоростью переходов $B \rightarrow A$ и $D \rightarrow B$. Например, при комнатной температуре получим $\tau \sim 10$ нс.

В заключение подчеркнем, что в настоящей работе частотный фактор A_{AB} был численно определен для небольшой модельной системы с длиной границы раздела графен/графан $L \approx 1$ нм, и вклад в него давали процессы миграции только пяти пограничных атомов водорода. Увеличение L приведет к соответствующему (пропорциональному числу граничных атомов, то есть линейному по L) увеличению A_{AB} , а значит – к увеличению вероятности образования разупорядоченных конфигураций при данной температуре и уменьшению времени начала их образования. Но и при $L \sim 1$ мкм статистический вес этих конфигураций останется очень малым, порядка 10^{-7} при комнатной температуре. Таким образом, граница раздела (если она является прямой линией) очень устойчива (можно даже сказать – аномально устойчива) к термическому разупорядочению, что делает гибридные системы графен/графан перспективными кандидатами в наноэлектронные устройства.

И, наконец, отметим, что в данной работе была рассмотрена только “зигзагообразная” граница раз-

дела графен/графан. В дальнейшем было бы интересно изучить также и термическую устойчивость “кресельной” границы раздела.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 09-02-00701-а) и АВЦП “Развитие научного потенциала высшей школы” (проект # 2.1.1/468).

1. J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and G. D. Barber, *Phys. Rev. B* **75**, 153401 (2007).
2. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin et al., *Science* **323**, 610 (2009).
3. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
4. И. В. Давыдов, А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *ФТТ* **47**, 751 (2005).
5. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *ФТТ* **48**, 2104 (2006).
6. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 73 (2006).
7. J. Zhao and J. P. Lu, *Phys. Lett. A* **319**, 523 (2003).
8. M. M. Maslov, A. I. Podlivaev, and L. A. Openov, *Phys. Lett. A* **373**, 1653 (2009).
9. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, *ФТТ* **50**, 1146 (2008).
10. М. М. Маслов, Д. А. Лобанов, А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *ФТТ* **51**, 609 (2009).
11. V. F. Elesin, A. I. Podlivaev, and L. A. Openov, *Phys. Low-Dim. Struct.* **11/12**, 91 (2000).
12. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *Письма в ЖЭТФ* **81**, 656 (2005).