

К вопросу о миграции примесных атомов в графене

А.С. Долгов, Ю.Л. Жабчик*

Национальный Аэрокосмический Университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ»,
ул. Чкалова, 17, 61070 Харьков, Украина

(Получено 21.02.2013; опубликовано online 17.10.2013)

Рассматриваются некоррелированные случайные перескоки субъектов миграции из разрешенных позиций в идентичные ближайшие в двумерной гексагональной структуре, моделирующей распределение узлов графена. Примесные атомы размещаются в межузельных позициях между двумя атомами каждой из сторон шестиугольников. Предлагаемая схема соответствует достаточно высоким температурам, где элементарный акт миграции представляет собой классический надбарьерный перескок, вероятность которого определяется температурой. В технике производящих функций записано точное решение неограниченной совокупности микроскопических уравнений миграции и найдены соответствующие макроскопические характеристики. Анизотропия раннего этапа миграции может служить инструментом диагностики состояния матрицы, а также формирования заданных примесных геометрических структур, сочлененных с графеном. Найден темп диффузионного расплывания, который сравнивается с темпом диффузионного расплывания ячеечной миграции. Обсуждаются особенности эволюции макроскопической картины распределения примесной компоненты на решетке графена, задаваемые микроскопической геометрией перемещения примесных атомов.

Ключевые слова: Графен, Примеси, Миграция, Производящая функция, Распределения атомов.

PACS number: 66.30.Pa

1. ВВЕДЕНИЕ

Открытие графена [1, 2] явилось толчком к теоретическому прогнозированию и экспериментальному изучению всего комплекса свойств структуры и процессов в ней [3]. Одной из тенденций в этой области следует считать постепенное расширение круга вопросов, привлекающих внимание исследователей. В частности, все более актуализируется проблема роли дефектов исходной структуры. Экспериментально установлено [4], что весьма низкие уровни примесного загрязнения графена приводят к значительному изменению его характеристик, в частности, одной из важнейших – проводимости, что предлагается использовать в качестве индикатора присутствия и концентрации примесных атомов [5, 6].

Не вызывает сомнения, что свойства структуры зависят не только от общего числа дефектов, но и от их распределения – противоположное предположение применительно, по крайней мере, к некоторым предельным ситуациям приводило бы к абсурдным заключениям. Распределение примесей, фиксируемое в той или иной конкретной ситуации, является результатом миграционных процессов в предшествующий период и может изменяться при варьировании условий: изменение температуры, деформация, введение дополнительных источников и стоков. Таким образом, миграция примесных атомов в значительной мере предопределяет общую картину формируемых распределений примесной компоненты и, следовательно, также и важные свойства всей структуры.

Особенности всевозможных миграционных процессов не охватываются простыми схемами: варьирование структуры и свойств объекта требует использования самостоятельных или модифицированных концепций для разных случаев. Ниже рассматривается один из вариантов переноса примесных атомов в двумерной гексагональной структуре, моделирующей распределение узлов графена.

2. МОДЕЛЬ

Приводимые ниже построения предполагают некоррелированные случайные перескоки субъектов миграции из разрешенных позиций в идентичные ближайшие. Предлагаемая схема соответствует достаточно высоким температурам, где элементарный акт миграции представляет собой классический надбарьерный перескок, вероятность которого определяется температурой. Тем самым эффекты квантовой природы, предопределяющие возможность возникновения квазичастиц – «примесонов» и соответствующих примесных зон не входят в обсуждение.

Набор номинальных позиций мигрирующих атомов представляет собой трансляционно-инвариантную решетку, задаваемую гексагональной структурой графена. При этом названные разрешенные позиции должны обеспечивать равноправие размещения относительно примыкающих атомов основной решетки и, значит, также идентичность взаимодействия с этими атомами. Если не интересоваться размещением примесных атомов относительно плоскости графена, что создавало бы дополнительные подварианты, то вариантов размещения примесных атомов только три. В структуре, где примесные атомы связываются с центрами гексагонов графена, количество узлов примесной решетки вдвое уступает числу узлов матрицы. Этот случай изучался ранее [7]. Если же атомы примеси объединяются с узлами графена, то совокупность возможных позиций примеси совпадает с решеткой графена [8]. Третий вариант соответствует размещению примесных атомов между двумя атомами каждой из сторон шестиугольников. Примесных позиций в этом случае в полтора раза больше, чем узлов графена. Последнее обстоятельство, в частности, представляет интерес с точки зрения перспектив создания эффективных накопителей водорода и, возможно, иных веществ. Гипотетическая возможность полного заполнения указанных позиций обеспечивала бы

* julia.zhabchyk@gmail.com

массовое соотношение водорода и углерода, равное 1/8, что есть аномально высокое значение.

В силу сказанного, названный вариант миграции представляет самостоятельный интерес и принимается в качестве объекта анализа.

3. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Каждая из возможных позиций обозначается двумя индексами, причем первый индекс «*m*» символизирует изменение нумерации в направлении нормали к сторонам гексагонов, а индекс «*n*» вдоль соответствующих сторон. При этом изменения индекса на единицу соответствует сдвигу на величину $(\sqrt{3}/4)a$ в направлении «*m*» и $(3/4)a$ в ортогональном направлении.

Уравнения переноса в безразмерном виде записываются так (для определенности отсчет составляющих индекса позиции начинается от позиции, находящейся на стороне вдоль направления «*n*»).

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\varphi_{4m,4n}}{d\tau} &= \varphi_{4m-1,4n-1} + \varphi_{4m-1,4n+1} + \varphi_{4m+1,4n-1} + \\ &+ \varphi_{4m+1,4n+1} - 4\varphi_{4m,4n} \\ \frac{d\varphi_{4m-1,4n+1}}{d\tau} &= \varphi_{4m-3,4n+1} + \varphi_{4m-2,4n+2} + \varphi_{4m,4n} + \\ &+ \varphi_{4m+1,4n+1} - 4\varphi_{4m-1,4n+1} \\ \frac{d\varphi_{4m+1,4n+1}}{d\tau} &= \varphi_{4m,4n} + \varphi_{4m-1,4n+1} + \varphi_{4m+2,4n+2} + \\ &+ \varphi_{4m+3,4n+1} - 4\varphi_{4m+1,4n+1} \end{aligned} \right. \quad (1)$$

Невыписанные 3 уравнения (1) получаются из первых трех уравнений соответствующим сдвигом индексов. Обращаем внимание, что выбор нумерации таков, что суммы двух чисел, представляющих соответствующую позицию, всегда четные.

Вводя в рассмотрение Фурье-суммы (производящие функции) $G_{00}, G_{11}, G_{-1,-1}, G_{22}, G_{-1,1}, G_{1,-1}$ по общей форме

$$G_{\alpha\beta}(s_1, s_2, \tau) = \sum_{m,n} \varphi_{4m+\alpha,4n+\beta} e^{i[(4m+\alpha)s_1+(4n+\beta)s_2]}, \quad (2)$$

где α, β – целые числа, задающие приведенный набор из шести величин $G_{\alpha\beta}$, от бесконечной совокупности уравнений (1) переходим к эквивалентной системе из шести уравнений для величин $G_{\alpha\beta}$.

Объединяя функции (2) по признаку структурного единства соответствующих уравнений из числа (1)

$$\begin{aligned} G_a &= G_{00} + G_{22} \\ G_b &= G_{11} + G_{-1,-1} \\ G_c &= G_{1,-1} + G_{-1,1} \end{aligned}$$

получаем систему из трех уравнений

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dG_a}{d\tau} &= 2 \cos(s_1 + s_2)G_b + 2 \cos(s_1 - s_2)G_c - 4G_a \\ \frac{dG_b}{d\tau} &= 2 \cos(s_1 + s_2)G_a + 2 \cos(2s_1)G_c - 4G_b \\ \frac{dG_c}{d\tau} &= 2 \cos(s_1 - s_2)G_a + 2 \cos(2s_1)G_c - 4G_b \end{aligned} \right. \quad (3)$$

Соотношения (3) – это система дифференциальных уравнений первого порядка. Незаданность параметров s_1 и s_2 с возможностью произвольного их варьирования не влияет на квалификацию (3) как уравнений с постоянными коэффициентами.

В соответствии со стандартной схемой решения (3) ищутся в виде

$$G_a = Ae^{\omega\tau}, \quad G_b = Be^{\omega\tau}, \quad G_c = Ce^{\omega\tau}.$$

Характеристическое уравнение, определяющее возможные значения ω , таково

$$g^3 - 4g[\cos^2(2s_1) + \cos^2(s_1 + s_2) + \cos^2(s_1 - s_2)] - 16 \cos(2s_1) \cos(s_1 + s_2) \cos(s_1 - s_2) = 0, \quad (4)$$

где $g \equiv \omega + 4$. Правила Кардано позволяют записать точные выражения для корней уравнения (4), однако последние громоздки и труднообразимы. Кроме того, выражения для корней (4), справедливые во всем актуальном диапазоне варьирования s ($0 < |s| < \pi$), необходимы только для предельно детального представления пространственного распределения (резко неоднородные искусственно формируемые распределения, существующие крайне ограниченные сроки). Как будет видно из дальнейшего, преобладающий интерес связан со значениями s_1, s_2 , близкими к нулю.

В предположении $s_1 = s_2 = 0$ уравнение (4) имеет корень $g_1 = 4$ и два совпадающих корня $g_2 = g_3 = -2$. При учете квадратичных по s_1, s_2 добавок корни (4) таковы

$$\omega_1 = -4s_1^2 - \frac{4}{3}s_2^2, \quad \omega_{2,3} = -6 + 2s_1^2 + \frac{2}{3}s_2^2. \quad (5)$$

Таким образом, совпадение двух корней уравнения (4) в области $|s_1|, |s_2| \ll 1$ сохраняется. Однако, это обстоятельство не распространяется на весь диапазон варьирования s_1, s_2 , в чем легко убедиться, приняв, например, что $s_1 = s_2 = \pi/4$. Это значит, что особая форма решений системы уравнений с постоянными коэффициентами, возникающих в таких случаях, не должна рассматриваться в качестве принципиальной особенности развития процесса, а является только элементом предельной ситуации.

4. КАРТИНА МИГРАЦИИ

Каждая из функций G_a, G_b, G_c представляется суммой трех слагаемых, причем два из них содержат фактор $\exp(-6\tau)$. Принимая во внимание, что единичное значение безразмерного времени τ приблизительно соответствует длительности нахождения атома в определенной позиции, заключаем, что за сроки, сравнимые с упомянутым временным промежутком, названные слагаемые практически угасают. Это соответствует частичному устранению резких различий уровней заполнения соседних позиций, ослаблению микроскопических неоднородностей, если они присутствовали в исходном распределении.

Дальнейшее развитие миграционного процесса охватывается выражениями

$$\begin{aligned} G_a &\approx \frac{1}{3} e^{-(4s_1^2 + \frac{4}{3}s_2^2)\tau}, \\ G_b &\approx \frac{1}{3} \left(1 - \frac{1}{2}s_1^2 + \frac{1}{2}s_2^2 - \frac{1}{3}s_1s_2\right) e^{-(4s_1^2 + \frac{4}{3}s_2^2)\tau}, \\ G_c &\approx \frac{1}{3} \left(1 - \frac{1}{2}s_1^2 + \frac{1}{2}s_2^2 + \frac{1}{3}s_1s_2\right) e^{-(4s_1^2 + \frac{4}{3}s_2^2)\tau}. \end{aligned} \quad (6)$$

Для определенности принято, что в начальный момент субъект миграции находился в узле (0,0).

Узельные вероятности в соответствии со смыслом функций G (2) определяются операциями вида

$$\varphi_{mn} = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_{-\pi}^{\pi} G e^{-i(ms_1 + ns_2)} ds_1 ds_2, \quad (7)$$

где присутствует та из функций G , которая содержит узел (m, n) . Для узлов, где оба числа, представляющие индекс позиции, четные (совокупность “ a ”) соотношение (7) имеет вид (8), а для других узлов при той же форме начального введения частицы нужно выполнить вычисление вида (9). (Слагаемые выражений (6), пропорциональные $s_1 s_2$ не дают вклада).

$$\varphi_{mn} = \frac{1}{3(2\pi)^2} \iint_{-\pi}^{\pi} e^{-\left(4s_1^2 + \frac{4}{3}s_2^2\right)\tau} \cos(ms_1) \cos(ns_2) ds_1 ds_2, \quad (8)$$

$$\varphi_{kl} = \frac{1}{3(2\pi)^2} \iint_{-\pi}^{\pi} \left(1 - \frac{1}{2}s_1^2 + \frac{1}{2}s_2^2\right) \times e^{-\left(4s_1^2 + \frac{4}{3}s_2^2\right)\tau} \cos(ks_1) \cos(ls_2) ds_1 ds_2 \quad (9)$$

Вне участка предельно низких значений τ определяющий вклад в вычисления (8-9) принадлежит малым значениям s_1, s_2 , что и является основанием для сделанных выше упрощений.

Распространяя интегрирование на бесконечность от соотношения (8) переходим к выражению

$$\varphi_{mn} = \frac{\sqrt{3}}{48\pi\tau} e^{-\frac{m^2 + 3n^2}{16\tau}}, \quad (10)$$

а формула (9) приводится к виду

$$\varphi_{kl} = \frac{\sqrt{3}}{48\pi\tau} \left(1 - \frac{8\tau - k^2}{128\tau^2} + \frac{24\tau - 9l^2}{128\tau^2}\right) e^{-\frac{k^2 + 3l^2}{16\tau}}. \quad (11)$$

Выражения (10-11) различаются множителем, введенным в скобки, отличие которого от единицы существенно только для умеренных значений τ . Этот интервал может квалифицироваться как этап мезоскопического упорядочения, следующий за упоминаемым выше этапом микроскопического выравнивания, и, разумеется, более длительный. В пределах этого срока наблюдается различие в уровнях заполнения пространственно близких, но принадлежащих к разным подструктурам, причем совокупности “ a ” отвечает формула (10), а наборы “ b ” и “ c ” в рамках сделанных приближений не обнаруживают различий и описываются выражением (11).

Значения φ_{kl} асимптотически приближаются к уравнению (10), но до достижения асимптотического равноправия подструктур φ_{kl} может как уступать значению (10), так и превосходить его. При этом определяющим является знак величин $(8\tau - k^2)$ и $(8\tau - 3l^2)$. В области достаточно низких значений τ согласно (11) контур определенного уровня φ_{kl} является эллипсом, вытянутым в направлении “ k ” (x), а в более поздние сроки $(8\tau > k^2)$, $(8\tau > 3l^2)$ названные эллипсы вытягиваются в направлении “ l ” (y), хотя, конечно, это происходит при общем снижении уровня заполнения, что делает эффект асимметрии менее выраженным.

Следует обратить внимание, что изменение знака выражений $(8\tau - k^2)$ и $(8\tau - 3l^2)$ соответствует одному и тому же соотношению расстояния и време-

ни. Момент времени, определяющий переход от одного варианта эллипсовидности к другому, т.е. соответствующий однородности плотности на окружности радиуса r , задается выражением

$$\tau = \frac{3r^2}{2a^2},$$

где a – сторона гексагона.

Отметим, что в силу характера выполненных выше упрощений соотношения (10,11) не следует применять к условиям, когда величины k, l слишком велики. Впрочем, в этой области значения функций φ исчезающе малы сравнительно с исходным уровнем, так что эта зона параметров не представляет особого интереса.

Асимптотическая форма развития процесса соответствует срокам, когда $\tau > k^2, l^2$. На этом, заключительном этапе развития процесса исчезают признаки неравноправия подструктур. Распределение локально однородно и следует закономерностям макроскопической диффузии.

Среднеквадратичное отклонение мигрирующих частиц от позиции первоначальной локализации определяется как

$$\langle m^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \left(-\frac{\partial^2 G}{\partial s_1^2}(0,0,\tau) \right)^{\frac{1}{2}}$$

и в физических единицах составляет

$$\sqrt{r^2} = \sqrt{\frac{3}{2}} a \tau^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

независимо от ориентации направления r .

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выбор в качестве объекта изучения схемы миграции довольно специального вида преследовало цель охватить все возможные механизмы миграционного процесса. Асимптотическая форма диффузионного перераспределения качественно не отличается от того, что найдено для ячеечной формы миграции, но количественные характеристики сопоставимых процессов различны. Отношение среднеквадратичного отклонения для обсуждаемого здесь варианта межузельных позиций субъектов миграции к аналогичной величине, соответствующей ячеечной миграции [7], равняется

$$\frac{\sqrt{3}}{6} \left(\frac{\omega_1}{\omega_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (13)$$

где ω_1, ω_0 – вероятности перескоков за единицу времени для упомянутых вариантов миграции (ω_1 – характеристика данной работы).

В случаях, когда различие характерных частот ω_1, ω_0 несущественно, темп диффузионного расплывания первоначального сгустка в рассматриваемой здесь ситуации значительно уступает такой же величине для ячеечной миграции. Это объясняется, по-видимому, повышенной средней плотностью возможных позиций и геометрией их размещения. Таким образом анализ макропараметров эволюции распределения диффузионной компоненты несет информацию как о микроско-

пическом механизме миграции, так и о масштабах потенциалов, вероятностей перескоков.

Признаки анизотропии распределения, характерные для относительно раннего («доасимптотического») этапа эволюции исходного распределения, могут использоваться как в качестве инструмента диагностики состояния матрицы, так и для форми-

рования тех или иных примесных геометрических структур, сочлененных с графеном. Разумеется, последнее предполагает организацию процессов и контроль на субатомном или атомном уровнях, что вполне соответствует повестке дня современных нанотехнологий.

До питання про міграцію домішкових атомів у графені

А.С. Долгов, Ю.Л. Жабчик

Національний Аерокосмічний Університет ім. М.С. Жуковського «ХАІ»,
вул. Чкалова 17, 61070 Харків, Україна

Розглядаються некорельовані випадкові перескоки суб'єктів міграції з дозволених позицій в ідентичні найближчі в двовимірній гексагональній структурі, моделюючій розподіл вузлів графена. Домішкові атоми розміщуються в міжвузельних позиціях між двома атомами кожної із сторін шестикутника. Запропонована схема відповідає достатньо високим температурам, де елементарний акт міграції представляє собою класичний надбар'єрний перескок, ймовірність якого визначається температурою. В техніці твірних функцій записано точне рішення необмеженої сукупності мікроскопічних рівнянь міграції та знайдені відповідні макроскопічні характеристики. Анізотропія раннього етапу міграції може служити інструментом діагностики стану матриці, а також формування заданих домішкових геометричних структур, поєднаних з графеном. Знайдено темп дифузійного розпливання, який порівнюється з темпом дифузійного розпливання комірчастої міграції. Обговорюються особливості еволюції макроскопічної картини розподілу домішкової компоненти на решітці графена, які задаються мікроскопічною геометрією переміщення домішкових атомів.

Ключові слова: Графен, Домішки, Міграція, Твірна функція, Розподіл атомів.

To the Question about Migration of Impurity Atoms in Graphene

A.S. Dolgov, Yu.L. Zhabchik

Zhukovsky National Airspace University "KhAI", 17, Chkalova Str., 61070 Kharkov, Ukraine

The uncorrelated accidental jumps of the migration subjects from the allowed positions to the identical immediate ones in the two-dimensional hexagonal structure, which simulates the graphene nodes distribution, are considered. The impurity atoms are placed in the interstitial positions between two atoms of each hexagon sides. The offered system corresponds to the sufficiently high temperatures, where the elementary migration act represents the classical over-barrier jump whose probability is defined by the temperature. The exact solution of the unlimited set of the migration microscopic equations is written in the generating function technique and the corresponding microscopic characteristics are found. The anisotropy of the early migration stage can act as an instrument of the matrix state diagnosis and also the formation of the specified impurity geometric structures which are jointed with graphene. The diffusive spread rate, which is compared with the rate of the cellular migration spread, is found. The evolution features of the macroscopic distribution picture of the impurity component on the graphene lattice which are designated by the microscopic geometry impurity atoms displacement are discussed.

Keywords: Graphene, Impurities, Migration, Generating function, Distribution of atoms.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim *PNAS* **102**, 10451 (2005).
2. A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
3. А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков, *УФН* **181**, 233 (2011) (A.V. Eletsii, *Phys. Usp.* **52**, 209 (2009)).
4. Ch. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
5. B. Huang, Z.Y. Li, Z.R. Liu, G. Zhou, S.G. Hao, J. Wu, B.L. Gu, W.H. Duan, *J. Phys. Chem. C* **112**, 13442 (2008).
6. J.H. Chen, C. Jang, E.D. Williams, M.S. Fuhrer, M. Ishigami, *Nat. Phys.* **4**, 377 (2008).
7. А.С. Долгов, Ю.Л. Жабчик, *Ж. нано-електрон. физ.* **4** № 3, 03021 (2012) (A.S. Dolgov, Yu.L. Zhabchik, *J. Nano-Electron. Phys.* **4** No 3, 03021 (2012)).
8. А.С. Долгов, Ю.Л. Жабчик, *Ж. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* **1** № 11, (2013) (в печати).