

Миграция примесей в структуре графена

А.С. Долгов, Ю.Л. Жабчик*

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

(Получено 28.01.2012; в отредактированной форме – 14.04.2012; опубликовано online 30.10.2012)

Рассматриваются закономерности одночастичной миграции атомов в однослойной гексагональной структуре. Принято, что примесный атом связывается с одной из ячеек структуры и может совершать перескоки на один шаг. В технике производящих функций записано точное решение неограниченной совокупности микроскопических уравнений миграции и найдены соответствующие макроскопические характеристики. Установлено, что общая картина переноса качественно совпадает с закономерностями диффузионного распространения частиц, причем скорость развития процесса в структуре графена превышает аналогичную величину для сопоставимой квадратной двумерной структуры. Сформулирован метод отыскания точных решений задачи миграции в ограниченной среде на основе результатов для бесконечной среды. Определена картина миграции в приграничной зоне графенового листа и в структуре, моделирующей углеродную нанотрубку. Обсуждаются вероятные вариации наблюдаемых характеристик, связанных с наличием примесей, как следствие закономерностей миграции.

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

PACS number: 66.30.Pa

1. ВВЕДЕНИЕ

Распространение атомов в твердых телах – одна из особенностей различных физических процессов и технологий [1-3]. В частности, перенос частиц привлекает внимание исследователей наноструктур [4, 5] как с точки зрения систематизации накопленного эмпирического материала, так и с целью формирования теоретических концепций. Одним из наиболее интересных в этом отношении объектов является наноструктура, представляющая собой изолированный слой атомов углерода – графен, объект пристального интереса последних лет [6]. Имеется немалое число работ, где процессы переноса в графене являются объектом первостепенного или сопутствующего внимания. Чаще всего обсуждается электронный перенос, определяющий серьезные перспективы прикладного использования. Перенос же атомов, дефектов, некоторых типов возбуждений, например, френкелевских экситонов оказался за пределами внимания большинства исследователей, обсуждавших сходные вопросы.

Однако интерес к примесным наноструктурам все возрастает. Это определяется как логикой базовых концепций – обращение к более сложным объектам, так и тем, что присутствие примесей влечет за собой значительные изменения свойств «чистых» структур и появление совершенно новых особенностей. В частности, установлено, что присутствие примесей разных видов существенно изменяет проводимость графена, что позволяет использовать этот эффект в качестве высокочувствительного индикатора соответствующих загрязнений [7, 8]. Также показано существенное влияние наличия примесей на транспортные характеристики графена [9, 10]. Выявляется, что весьма малые концентрации примесей оказывают весьма значительное влияние на наблюдаемые свойства объекта. Нет сомнения, что это наблюдение распростра-

няется и на отдельные участки всей структуры, в силу чего вопрос о пространственном распределении примесей приобретает особый интерес.

В настоящей работе изучается микрокинетика перемещения частиц разных видов (далее атомы) без априорных аппроксимаций о макроскопических свойствах процесса переноса. Используется одночастичная схема миграции, что, по всей видимости, адекватно условиям реальных процессов в наноструктурах. Разумеется, модель одночастичной миграции не способна охватить все стороны миграционного процесса: вне анализа остается, например, эффект взаимодействия между мигрирующими частицами. Однако вследствие того, что примесная компонента играет важную роль и при весьма низком уровне допирования, когда взаимодействия (столкновения) примесных атомов заведомо маловероятны, одночастичная модель является некоторой ступенью в охвате всего комплекса эффектов такого рода. Данное соображение фактически присутствует и в работе [11].

2. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Миграция в сотовой структуре (структуре графена) предполагает перескоки атомов из разрешенных позиций в соседние. В обсуждении подобных процессов обычно подразумевается подавляющее преобладание перескоков только на один шаг [1] («ближайшие соседи»), что представляется практически очевидным и будет использоваться также и в рамках данной работы. При этом, однако, представляются возможными несколько вариантов кинематики перемещений атомов, причем одним из возможных признаков количественного и, возможно, также качественного различия механизмов миграции является расположение равновесных позиций атомов в названной структуре. Количество вариантов возможных позиций ограничено и

*julia.zhabchyk@gmail.com

целиком определяется симметрией структуры.

В рамках данной работы предполагается такой вариант миграции, когда мигрирующие атомы размещаются внутри (условно в центре) правильных шестиугольников, из которых состоит вся структура. Это предполагает равноправие взаимодействия с шестью ближайшими атомами углерода и наличие тоже шести аналогичных позиций в ближайшей окрестности. Инородный атом выглядит при этом как примесь внедрения.

Заметим, что представленная модель не требует размещения инородных атомов обязательно в плоско-

сти графена. Точка в центре гексагона может трактоваться как проекция номинальной позиции на плоскость графена (эпицентр).

Размещение разрешенных позиций в структуре задается двумя числами. Удобно использовать двойную индексацию, ориентируя направление отсчета одного целочисленного индекса (« m ») в направлении нормали к стороне шестиугольника, а другого (« n ») – параллельно ей. Уравнения миграции в безразмерной форме имеют вид

$$\frac{d\varphi_{mn}}{d\tau} = \varphi_{m-2,n} + \varphi_{m+2,n} + \varphi_{m-1,n-1} + \varphi_{m-1,n+1} + \varphi_{m+1,n-1} + \varphi_{m+1,n+1} - 6\varphi_{mn} \quad (1)$$

3. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МИГРАЦИИ

Умножая уравнения (1) на $\exp[i(ms_m + ns_n)]$, где s_m и s_n – искусственные параметры, и суммируя все уравнения, сводим бесконечную систему уравнений (1) к одному уравнению для Фурье-суммы (производящей функции).

$$G = \sum_{m,n} \varphi_{mn} e^{i(ms_m + ns_n)} \quad (2)$$

Имеем

$$\frac{dG}{d\tau} = 2\cos(2s_m) + 2\cos(s_m - s_n) + 2\cos(s_m + s_n) G \quad (3)$$

Принимая для определенности, что в начальный момент частица введена в позицию (0, 0), записываем

$$G(s_m, s_n, \tau) = \exp[2(\cos 2s_m + 2\cos s_m \cos s_n - 3)\tau] \quad (4)$$

Средние значения \bar{m} и \bar{n} определяются функцией (4) по следующим из смысла $G(2)$ правилам

$$\bar{m} = -i \frac{\partial G}{\partial s_m}(0,0,\tau), \quad \bar{n} = -i \frac{\partial G}{\partial s_n}(0,0,\tau)$$

что дает $\bar{m} = \bar{n} = 0$. Это значит, что в процессе случайных некоррелированных перескоков положение «центра тяжести» распределения остается неизменным.

Последующие моменты распределения находятся операциями

$$\overline{m^2} = \frac{\partial^2 G}{\partial s_m^2}(0,0,\tau), \quad \overline{n^2} = \frac{\partial^2 G}{\partial s_n^2}(0,0,\tau)$$

Получается

$$\varphi_{mn}(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \cos(ms_m) \cos(ns_n) e^{2\cos 2s_m + 2\cos s_m \cos s_n - 3\tau} ds_m ds_n$$

Особую прозрачность выражение (8) приобретает в асимптотической зоне ($\tau \gg 1$). Структура подынтегрального выражения такова, что при немалых значениях τ вклад в результат интегрирования дает только весьма узкий диапазон значений s_m, s_n в окрестности нуля. Вводя квадратичную аппроксимацию показателя экспоненты (8) и распространяя интегрирование на бесконечность, получаем

$$\overline{m^2} = 12\tau, \quad \overline{n^2} = 4\tau$$

Несовпадение величин $\overline{m^2}$ и $\overline{n^2}$ не означает анизотропии распределения, так как изменение индексов m и n на единицу соответствует неодинаковым сдвигам в пространстве. Среднеквадратичное удаление от позиции первоначальной локализации изменяется по закону

$$r^2 \frac{1}{2} = 3\sqrt{2}a\tau^{\frac{1}{2}}$$

где a – удаление между узлами в гексагональной структуре.

Результат (6) качественно вполне соответствует закономерностям диффузионного распространения в простейших моделях диффузии. Однако скорость распространения отличается от той, что получается для иных структур. Нетрудно показать, что коэффициент диффузии, определяемый равенством (6), существенно выше, нежели аналогичная величина для квадратной сетки с тем же удалением между атомами, что связано с увеличением числа каналов перескока частиц.

Картина поузельного изменения вероятностей заполнения позиций дается набором функций $\varphi_{mn}(\tau)$. Найденное выражение для функции G в соответствии с определением (2) дает возможность отыскать любую из функций φ_{mn} операций

$$\varphi_{mn}(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} G(s_m, s_n, \tau) e^{-i(ms_m + ns_n)} ds_m ds_n$$

Таким образом

$$\varphi_{mn} \approx \frac{A}{\tau} e^{-\frac{m^2 + 3n^2}{24\tau}}, \quad A = \frac{1}{4\sqrt{3}\pi}$$

В соответствии со способом индексации ячеек формула (9) должна применяться, когда разность $(m - n)$ – четное число. Видим, что имеется общая тенденция убывания значений φ в окрестности позиции первоначальной локализации.

чального введения по закону τ^{-1} . При этом с увеличением τ зависимость результата (9) от m, n уменьшается, что соответствует постепенному выравниванию распределения в указанной зоне.

В области значений $|m|, |n| \gg \tau$ (периферийная зона) имеет место противоположная тенденция – возрастание φ_{mn} со временем. Максимум значений φ для соответствующей позиции достигается в момент времени

$$\tau_0 = \frac{m^2 + 3n^2}{24}$$

после чего уровень заполнения φ начинает падать.

4. МИГРАЦИЯ В ОГРАНИЧЕННОЙ СТРУКТУРЕ

Наличие границ структуры вносит существенные изменения в картину миграционного процесса, во всяком случае для области, примыкающей к краю. Записанные выше результаты непосредственно применимы к таким ситуациям только на ограниченном временном интервале. Однако при реализации некоторых приемов они могут быть использованы и для определения общей картины развития процесса.

Пусть точка начальной локализации частицы удалена от границы на расстояние $2d$, где d – целочисленная величина, отвечающая принятому способу индексации в направлении « m ». Будем также считать, что срез графена «правильный», то есть отвечает фиксированному номеру в направлении « m », то есть $2d$.

Умозрительно распространяем ограниченную гексагональную структуру в примыкающее пространство и одновременно в нефизичной зоне обозначаем в начальный момент еще один субъект миграции. Уравнения (1) и их решения во вновь образованном пространстве справедливы без ограничений, а все функции φ_{mn} в силу линейности уравнений имеют вид суммы двух слагаемых, связанных с двумя самостоятельными позициями первоначальной локализации, причем первое может быть записано в виде (9), а второе

$$\varphi_{mn} = \frac{A}{\tau} e^{-\frac{3n^2}{24\tau}} \left(e^{-\frac{m^2}{24\tau}} + e^{-\frac{(s-m)^2}{24\tau}} + e^{-\frac{(s+m)^2}{24\tau}} + e^{-\frac{(2s-m)^2}{24\tau}} + e^{-\frac{(m+2s)^2}{24\tau}} + e^{-\frac{(m+3s)^2}{24\tau}} + \dots \right).$$

Можно убедиться, что формула (11) обеспечивает необходимые условия радиальной замкнутости $\varphi_{mn} = \varphi_{m+s,n} = \varphi_{m+2s,n} = \dots$

Если ограничить нумерацию позиций величиной $s (m < s)$, то в обширном диапазоне изменения τ главный вклад принадлежит первым двум слагаемым (11).

Выражение (11) предполагает правильное соединение срезов графена без искажения регулярной структуры, что соответствует «прямым» нанотрубкам с хиральностью $(m, 0)$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нелинейность связи наблюдаемых эффектов с концентрацией примеси является предпосылкой к широкому варьированию соответствующих характеристик вследствие переноса частиц примеси. Так как в отсутствие взаимодействия между мигрирующими атомами (предположение данной работы) нестационарная миграция соответствует постепенному выравниванию концентраций, то макропроявления любого эффекта, зависящего от концентрации в степени, превышающей единицу, при сохранении общего числа частиц будет снижаться. Тем самым увеличение температуры, определяющее интенсификацию миграции, может рассматриваться как операция «отжига» наноматериала, обеспечивающая снижение или, напротив, возрастание определенного параметра в соответствии с его зависимостью от локальной концентрации. При этом последующее охлаждение образца – замораживание распределения – в рамках предпосылок анализа не ведет к восстановлению начальных свойств, т.е. необратимо.

сходным же образом, но с соответствующим сдвигом отсчета индексов.

Если дополнительный объект первоначально фиксируется в точке $(4d + 2, 0)$, то искомая функция φ_{mn} записывается так

$$\varphi_{mn} = \frac{A}{\tau} \left\{ e^{-\frac{m^2+3n^2}{24\tau}} + e^{-\frac{(m-4d-2)^2+3n^2}{24\tau}} \right\}$$

Формула (10) дает $\varphi_{2d,n} = \varphi_{2d+2,n}; \varphi_{2d-1,n} = \varphi_{2d+3,n}$ и т.д. для всех значений n и в любые моменты времени. Ячейки номеров $2d, 2d-1$ принадлежат к реальной структуре, а номера $2d+2, 2d+3$ отвечают фиктивной зоне. В силу равенства $\varphi_{2d,n}$ и $\varphi_{2d+2,n}$ перетекание между соответствующими ячейками отсутствует. Сходным образом, ячейки $(2d-1, n), (2d, n)$ и $(2d+3, n), (2d+2, n)$ создают равные, но противоположно направленные потоки в ячейки $(2d+1, n)$, что вновь соответствует отсутствию переноса через условную границу структуры, пересекающую ячейки $(2d+1, n)$, пополам. Таким образом, формула (10) представляет общую картину миграции в ограниченной среде. Второе слагаемое (10) представляет отражение от поверхности или, иначе, компенсацию ухода в область фиктивных индексов.

Специальный интерес представляют также закономерности миграции, как и ряда иных процессов в замкнутых (частично замкнутых) структурах, каковыми являются углеродные нанотрубки [12]. Отсутствие границы в одном направлении и значительная протяженность в другом (осевом) обеспечивают адекватность соотношений, записанных для бесконечной среды (8,9).

Физическая идентичность позиций m и $m+ks$, где s – целочисленная длина окружности трубки (s – четное), k – целое число, и двузначные удаления любой из позиций от условно нулевой (m и $s-m$), определяет выражение для φ_{mn} как результат суммирования вкладов от всевозможных способов достижения интересующей точки. Общее выражение таково

нарная миграция соответствует постепенному выравниванию концентраций, то макропроявления любого эффекта, зависящего от концентрации в степени, превышающей единицу, при сохранении общего числа частиц будет снижаться. Тем самым увеличение температуры, определяющее интенсификацию миграции, может рассматриваться как операция «отжига» наноматериала, обеспечивающая снижение или, напротив, возрастание определенного параметра в соответствии с его зависимостью от локальной концентрации. При этом последующее охлаждение образца – замораживание распределения – в рамках предпосылок анализа не ведет к восстановлению начальных свойств, т.е. необратимо.

Разумеется, реальные условия применения наноматериалов и соответствующие технологические процессы могут быть связаны со значительным числом дополнительных обстоятельств – таких как наличие стоков или, наоборот, источников на краях структуры,

поступление на поверхности и испарение с нее и др., что может существенно изменить закономерности перераспределения частиц и параметров, связанных с мигрирующей компонентой. Роль некоторых обстоятельств (конечность структуры) обсуждалась выше. В качестве общего наблюдения следует констатировать, что упомянутые дополнительные обстоятельства усложняют процессы миграции и их анализ, но, с другой стороны, определяют дополнительные ресурсы в отношении варьирования интересующих характеристик и формирования управляемых режимов функционирования соответствующих элементов. Отслеживание изменения соответствующих параметров во времени или при изменении температуры может быть средством диагностики состояния нанобразца и характера его дефектности.

Ввиду того, что проводимость среды, при достаточно общих предположениях, пропорциональна времени релаксации, которая, в свою очередь, обратно пропорциональна концентрации рассеивателей, неоднородность распределения примесей и эволюции этого распределения вследствие миграции ведут к варьированию локальной проводимости и изменению интегральной проводимости образца. При этом наличие

относительно плотных ограниченных сгустков примеси снижает общую проводимость в меньшей степени, нежели то же общее количество примесного материала после миграционного выравнивания концентрации. В силу этого результаты макроскопического эксперимента, не учитывающие пространственные распределения примесей, не позволяют сделать однозначные заключения о характере и общем уровне дефектности.

Сопоставление переносных характеристик графена и некоторой совокупности таких образований (микроскопически тонкий слой графита) позволило бы уточнить представления об особенностях локализации примеси на гексагональной углеродной решетке и механизме переноса. Аналогичное сравнение характеристик для простой однослойной углеродной нанотрубки и сопоставимой многослойной могло бы дать дополнительную информацию вследствие того, что различие диаметров примыкающих слоев создавало бы несовпадение условий переноса в слоях [11].

Основные посылы и методические приемы данной работы допускают значительное развитие и распространение на иные, более сложные или модифицированные объекты анализа.

Migration of Impurities in the Structure of Graphene

A.S. Dolgov, Ju.L. Zhabchyk

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

The laws of single-particle migration of atoms in the one-layer hexagonal structure are considered. It is accepted that impurity atom contacts with one of structure cell and can execute the single-order jumps. The exact solution of the infinite collection of microscopic equation of migration is written in the technique of the generating function and appropriate macroscopic characteristics are found. It is determined that the general pattern of transfer quality coincides with the law of particle diffuse propagation and rate of process propagation in the graphene structure exceeds the analogous value for the comparable two-dimensional square array. The method for finding the exact solution of migration problem in the limited medium is formulated on the basis of results for infinite medium. The migration pattern in the frontier area of the graphene sheet and in the structure which is shaping the carbon nanotubes is defined. The probable variations of the observed characteristics which are connected with the impurity availability which is the corollary of migration are discussed.

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

Міграція домішок в структурі графена

А.С. Долгов, Ю.Л. Жабчик

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

Розглядаються закономірності одночасткової міграції атомів в одношаровій гексагональній структурі. Прийнято, що домішковий атом зв'язується з однією із комірок структури і може здійснювати перескоки на один крок. У техніці твірної функції записано точне рішення необмеженої сукупності мікроскопічних рівнянь міграції і знайдені відповідні макроскопічні характеристики. Встановлено, що загальна картина переносу якісно співпадає із закономірностями дифузійного поширення часток, причому швидкість розвитку процесу в структурі графена перевищує аналогічну величину для порівнянної квадратної двовимірної структури. Сформульований метод відшукування точних розв'язань задачі міграції в обмеженому середовищі на основі результатів для безмежного середовища. Визначена картина міграції в прикордонній зоні графенового листа і в структурі, що моделює вуглецеву нанотрубку. Обговорюються можливі варіації спостережуваних характеристик, пов'язаних із наявністю домішок, як наслідок закономірностей міграції.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б.С. Бокштейн, *Диффузия в металлах* (Москва: Металлургия: 1978).
2. В.Б. Брик, *Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах* (Киев: Наук. думка: 1985).
3. С.І. Сидоренко, Ю.М. Макогон, С.М. Волошко, *Матеріалознавство тонкоплівкових наноструктур. Дифузія і реакції* (Київ: Наук. думка: 2000).
4. D.K. Ferry, S.M. Goodnick, J. Bird, *Transport in Nanostructures* (Cambridge University Press: Hardbound: 2009).
5. Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури, *Наноматериалы* (Москва: Бинوم. Лаборатория знаний: 2008).
6. А.К. Geim, К.С. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
7. Т.О. Wehling, К.С. Novoselov, S.V. Morozov, Е.Е. Vdovin, М.І. Katsnelson, А.К. Geim, А.І. Lichtenstein, *Nano Lett.* **8**, 173 (2008).
8. 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).
9. J.H. Chen, C. Jang, E.D. Williams, M.S. Fuhrer, M. Ishigami, *Nat. Phys.* **4**, 377 (2008).
10. Ch. Jian-Hao, L. Liang, W.G. Cullen, E.D. Williams, M.S. Fuhrer, *Nat. Phys.* **7**, 535 (2011).
11. Ю.Е. Ананьева, Н.С. Елисеева, П.О. Краснов, А.А. Кузубов, А.С. Федоров, *Журнал Сибирского федерального университета*, Серия «Химия» **3**, №3, 305 (2010).
12. А.В. Елецкий, *УФН* **179**, 225 (2009) (A.V. Eletskaa, *Phys. Usp.* **52**, 209 (2009)).