

PACS numbers: 61.48.Gh, 61.72.Bb, 61.72.J-, 61.72.Yx, 66.30.jp, 66.30.Pa, 68.35.Fx

Миграция примесных атомов в структуре графена

А. С. Долгов, Ю. Л. Жабчик

*Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского
«Харьковский авиационный институт»,
ул. Чкалова, 17,
61070 Харьков, Украина*

Зависимость главных характеристик графена (проводимость и др.) как от общего уровня дефектности, так и от распределения примесей предопределяет необходимость анализа микрокинетики перемещений примесных атомов по поверхности графена. Рассматривается задача о переносе примесных атомов в двумерной гексагональной структуре, моделирующей одиночную углеродную плоскость — графен. Принято, что примесные атомы занимают позиции в окрестности определенного атома главной структуры. Неограниченная совокупность уравнений кинетики чисел заполнения всех узлов графена введением производящих функций соответствующего вида сводится к конечной совокупности нелинейных интегродифференциальных уравнений. Изучены общие свойства этих уравнений и частные варианты. Определяются моменты функции распределения частиц по узлам. Показывается, что в отсутствие внешнего воздействия, задающего ориентационную неоднородность вероятностей перескоков, уравнения для производящих функций линеаризуются. Последнее уподобляет общие закономерности миграции поведению невзаимодействующих частиц или одиночных вакансий. Упомянутые варианты определяют некоторый класс миграционных процессов, общим свойством которых является утрата влияния кинематического взаимодействия на закономерности миграции. Выявлено наложение диффузионной и дрейфовой составляющих движения, которое может быть ощутимым только при достаточно сильном внешнем воздействии. Картина миграции асимптотически изотропна. Рассматриваются особенности перераспределения примесных атомов между двумя сторонами графена, что моделирует углеродную структуру с присоединенными атомами водорода («графан»). В условиях пространственной однородности уравнения кинетики сводятся к соотношениям для средних вероятностей заполнения позиций с каждой из сторон графена. Устанавливается, что, независимо от характера первоначального заполнения, распределение примесных атомов релаксирует к равновесному состоянию, которое может отличаться от разделения общего числа примесных атомов пополам. Параметр релаксации зависит как

от диффузионных характеристик, так и от плотности примесного компонента. Обнаруживается тенденция к замедлению релаксационных процессов при повышенных средних уровнях заполнения структуры. Оказывается также, что равновесное состояние менее чувствительно к температуре, нежели вероятности перескоков.

Залежність головних графенових характеристик (провідність та ін.) як від загального рівня дефектності, так і від розподілу домішок зумовлює потребу у аналізі мікрокінетики переміщень домішкових атомів по графеновій поверхні. Розглядається задача про перенесення домішкових атомів у двовимірній гексагональній структурі, що моделює одиночну вуглецеву площину — графен. Прийнято, що домішкові атоми займають позиції в околі певного атома основної структури. Необмежена сукупність рівнянь кінетики чисел заповнення всіх графенових вузлів введенням твірних функцій відповідного виду зводиться до скінченної сукупності нелінійних інтегро-диференціальних рівнянь. Розглянуто загальні властивості цих рівнянь і окремі варіанти. Визначаються моменти функції розподілу частинок по вузлах. Показується, що за відсутності зовнішнього впливу, який задає орієнтаційну неоднорідність ймовірностей перескоків, рівняння для твірних функцій лінеаризуються. Останнє уподібнює загальні закономірності міграції поведінці невзаємодійних частинок або окремих вакансій. Згадані варіанти визначають певний клас міграційних процесів, загальною властивістю яких є втрата впливу кінематичної взаємодії на закономірності міграції. Виявлено накладання дифузійної та дрейфової складових руху, яке може бути помітним лише за достатньо сильного зовнішнього впливу. Картина міграції є асимптотично ізотропною. Розглядаються особливості перерозподілу домішкових атомів між двома графеновими сторонами, що моделює вуглецеву структуру з приєднаними атомами водню («графан»). В умовах просторової однорідності рівняння кінетики зводяться до співвідношень для середніх ймовірностей заповнення позицій з кожної графенової сторони. Встановлюється, що, незалежно від характеру початкового заповнення, розподіл домішкових атомів релаксує до рівноважного стану, який може відрізнятися від розділення загального числа домішкових атомів навпіл. Параметр релаксації залежить як від дифузійних характеристик, так і від густини домішкового компонента. Виявляється тенденція до уповільнення релаксаційних процесів при підвищених середніх рівнях заповнення структури. Також виявляється, що рівноважний стан менш чутливий до температури, аніж ймовірності перескоків.

The dependence of the graphene outstanding features (conductivity, etc.) either on the total defectiveness level or on the impurity distribution pre-determines the importance of an analysis of the impurity-atoms' transfers' microkinetics over the graphene surface. The task of impurity-atoms' transfer in the two-dimensional hexagonal structure, which models the single-atom carbon plane, is considered. As suggested, the impurity atoms occupy the positions in the vicinity of a certain atom of the host structure. The unlimited set of equations of the occupation-numbers' kinetics for all the graphene sites by the including of the corresponding-type generating function is reduced to the finite set of the non-linear integrodifferential equations. The general

properties and particular cases of obtained equations are examined. The moments of function of the particles' distribution over the sites are defined. As shown, when the external influence setting the orientational irregularity of the jump probabilities is absent, then the equations for generating function may be linearized. Due to linearized equations, the general regularities of migration become like the behaviour of non-interacting particles or single vacancies. The respective parameters define some class of the migration processes, where the loss of the kinematic-interaction influence on the migration conformity is a general property. Interplay of the diffusion and drift components in a movement is revealed, when the external influence is sufficiently strong. The migration pattern is asymptotically isotropic. The features of the impurity-atoms' redistribution between the both sides of graphene, which models the carbon structure with added hydrogen atoms ('graphan'), are examined. For the spatial homogeneity conditions, the kinetics equations are reduced to the relationships for the average probabilities of filling of the positions on both graphene sides. As revealed, the impurity-atoms' distribution relaxes to the equilibrium state, which can differ from the separation of a total amount of impurity atoms пополам, independently on the initial-filling. The relaxation parameter depends on both diffusion characteristics and the impurity-component density. The tendency to slowdown of the relaxation processes under the average level of filling of the structure is revealed. As also determined, the equilibrium state is less sensitive to the temperature than the probabilities of jumps.

Ключевые слова: графен, примеси, миграция, производящие функции, моменты функции распределения.

(Получено 27 июля 2012 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Установление возможности существования двумерной углеродной конфигурации — графена [1, 2] — стимулировало теоретическое и экспериментальное изучение различных свойств и особенностей этого объекта. Относительно новой, но растущей составляющей этого направления исследований является обращение к усложненным и дефектным структурам [3, 4]. В частности, опубликованы работы, где изучается роль наличия примесей в структуре графена [5, 6, 7]. Также установлено существование и изучаются свойства структуры, состоящей из гексагональной углеродной сетки и присоединенных атомов водорода — так называемый «графан», что также может рассматриваться как вариант примесной структуры [8, 9, 10]. Выясняется, что присутствие даже небольших количеств примеси может иметь следствием существенные изменения важнейших макроскопических характеристик объекта (аналогично — для углеродных нанотрубок [11, 12]). В статьях [13, 14] показано, что проводимость графена весьма чувствительна к наличию примесей

некоторых видов, что позволяет использовать измерения проводимости в качестве индикатора наличия примесей. Разумеется, наблюдаемые свойства структуры зависят от концентрации примесного компонента, т.е. как общего количества, так и от их распределения. В работах [14, 15] выявлена сильная зависимость некоторых характеристик от концентрации, что указывает на необходимость изучения закономерностей перераспределения дефектного компонента. В данной работе в рамках определенной схематизации процесса рассматриваются общие особенности миграции дефектов по узлам гексагональной структуры.

2. МОДЕЛЬ

Состояние мигрирующего компонента характеризуется набором значений величин φ_{km} — вероятностей заполнения позиций у соответствующих узлов гексагональной сетки, причем, k, m — два целых числа, нумерующих соответствующую позицию в принятом направлении отсчета. При выборе в качестве направлений осей взаимно перпендикулярных направлений, где одно ориентировано нормально к сторонам шестиугольников, а другое вдоль прямой, соединяющей противоположные вершины гексагона, кинетика перескоков представляется четырьмя совокупностями уравнений вида (перескоки на один шаг)

$$\frac{d\varphi_{2k+1,2m}}{dt} = \left(\omega_1^- \varphi_{2k+2,2m} + \omega_2^+ \varphi_{2k,2m} + \omega_3^+ \varphi_{2k+1,2m-1} \right) (1 - \varphi_{2k+1,2m}) - \left[\omega_1^+ (1 - \varphi_{2k+2,2m}) + \omega_2^- (1 - \varphi_{2k,2m}) + \omega_3^- (1 - \varphi_{2k+1,2m-1}) \right] \varphi_{2k+1,2m}, \quad (1)$$

$$\frac{d\varphi_{2k,2m-1}}{dt} = \left(\omega_1^- \varphi_{2k+1,2m-1} + \omega_2^+ \varphi_{2k-1,2m-1} + \omega_3^+ \varphi_{2k,2m-2} \right) (1 - \varphi_{2k,2m-1}) - \left[\omega_1^+ (1 - \varphi_{2k+1,2m-1}) + \omega_2^- (1 - \varphi_{2k-1,2m-1}) + \omega_3^- (1 - \varphi_{2k,2m-2}) \right] \varphi_{2k,2m-1}. \quad (2)$$

(Аналогично для функций вида $\varphi_{2k,2m}$ и $\varphi_{2k+1,2m+1}$.)

Здесь первый индекс означает номер узла цепи с углами 120° в точках излома, а второй индекс — номер цепи. Символы ω означают вероятности скачков за единицу времени для трех имеющихся ориентаций в размещении ближайших узлов, причем, предполагается неидентичность этих величин для перескоков в прямом (в сторону возрастания соответствующего индекса) и обратном направлениях. Это различие может быть обусловлено наличием дополнительных факторов, задающих ориентационную неоднородность условий перескоков (внешнее поле, деформации).

Форма уравнений (1), (2) соответствует допущению об отсутствии непосредственного влияния соседних примесных атомов на вероят-

ности перескоков каждого из них. Роль окружения исчерпывается фиксацией невозможности перескоков в уже занятую позицию, что и определяет присутствие в уравнениях (1), (2) вероятностей того, что узел-адрес перескока пуст (выражение вида $(1 - \varphi)$). Взаимодействие названного вида обычно квалифицируется как «кинематическое».

3. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Для функций вида

$$G_{00} = \sum_{k,m} \varphi_{2k,2m} \exp \{ i [2ks_1 + 2ms_2] \}, \quad (3)$$

$$G_{01} = \sum_{k,m} \varphi_{2k,2m+1} \exp \{ i [2ks_1 + (2m + 1)s_2] \}, \quad (4)$$

$$G_{10} = \sum_{k,m} \varphi_{2k+1,2m} \exp \{ i [(2k + 1)s_1 + 2ms_2] \}, \quad (5)$$

$$G_{11} = \sum_{k,m} \varphi_{2k+1,2m+1} \exp \{ i [(2k + 1)s_1 + (2m + 1)s_2] \} \quad (6)$$

бесконечная система уравнений для узельных вероятностей ((1), (2) и аналоги) точно соответствует уравнениям

$$\frac{\partial G_{10}}{\partial t} = (\omega_1^- e^{is_1} + \omega_2^+ e^{is_1})G_{00} + \omega_3^+ e^{is_2}G_{11} - (\omega_1^+ + \omega_2^- + \omega_3^-)G_{10} + \frac{1}{(2\pi)^2} \times \quad (7)$$

$$\times \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \{ (\omega_1^+ - \omega_1^-) e^{-i(s_1 - u_1)} G_{00} G_{10} - (\omega_2^+ - \omega_2^-) e^{-i(s_1 - u_1)} G_{00} G_{10} - (\omega_3^+ - \omega_3^-) e^{-i(s_2 - u_2)} G_{10} G_{11} \} du_1 du_2,$$

$$\frac{\partial G_{01}}{\partial t} = (\omega_1^- e^{-is_1} + \omega_2^+ e^{is_1})G_{11} + \omega_3^+ e^{is_2}G_{00} - (\omega_1^+ + \omega_2^- + \omega_3^-)G_{01} + \frac{1}{(2\pi)^2} \times \quad (8)$$

$$\times \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \{ (\omega_1^+ - \omega_1^-) e^{-i(s_1 - u_1)} G_{11} G_{01} - (\omega_2^+ - \omega_2^-) e^{i(s_1 - u_1)} G_{11} G_{01} - (\omega_3^+ - \omega_3^-) e^{i(s_2 - u_2)} G_{00} G_{01} \} du_1 du_2,$$

$$\frac{\partial G_{00}}{\partial t} = (\omega_1^+ e^{is_1} + \omega_2^- e^{-is_1})G_{10} + \omega_3^- e^{-is_2}G_{01} - (\omega_1^- + \omega_2^+ + \omega_3^+)G_{00} + \frac{1}{(2\pi)^2} \times \quad (9)$$

$$\times \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \{ (\omega_1^- - \omega_1^+) e^{i(s_1 - u_1)} G_{10} G_{00} + (\omega_2^+ - \omega_2^-) e^{-i(s_1 - u_1)} G_{10} G_{00} + (\omega_3^+ - \omega_3^-) e^{-i(s_2 - u_2)} G_{01} G_{00} \} du_1 du_2.$$

$$\frac{\partial G_{11}}{\partial t} = (\omega_1^+ e^{is_1} + \omega_2^- e^{-is_1})G_{01} + \omega_3^- e^{-is_2}G_{10} - (\omega_1^- + \omega_2^+ + \omega_3^+)G_{11} + \frac{1}{(2\pi)^2} \times \quad (10)$$

$$\times \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \{ (\omega_1^- - \omega_1^+) e^{i(s_1 - u_1)} G_{01} G_{11} + (\omega_2^+ - \omega_2^-) e^{-i(s_1 - u_1)} G_{01} G_{11} + (\omega_3^+ - \omega_3^-) e^{-i(s_2 - u_2)} G_{10} G_{11} \} du_1 du_2.$$

Произведения вида $G_{\alpha\beta} G_{\gamma\delta}$ в уравнениях (7)–(10) во всех случаях понимаются как выражения

$$G_{\alpha\beta}(s_1 - u_1, s_2 - u_2) G_{\gamma\delta}(u_1, u_2).$$

Замкнутая система уравнений (7)–(10) определяет функции $G_{ij}(s_1, s_2, t)$ (3)–(6), что, в свою очередь, позволяет находить как все моменты распределения примесных атомов по правилам

$$\overline{2k(t)} = -i \frac{\partial G_{00}}{\partial s_1}(0, 0, t), \quad (11)$$

$$\overline{(2m+1)^2(t)} = -\frac{\partial^2 G_{11}}{\partial s_2^2}(0, 0, t) \quad (12)$$

и т.д., так и функции изменения заполнения всех возможных позиций операциями вида

$$\Phi_{2k, 2m+1} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} \int G_{01} \exp\{-i[2ks_1 + (2m+1)s_2]\} ds_1 ds_2. \quad (13)$$

Нетрудно заметить, что пары уравнений (7), (8) и (9), (10) содержат идентичные наборы коэффициентов и сводятся друг к другу перестановкой индексов. Это подсказывает целесообразность объединения соответствующих функций. Суммирование уравнений (7), (8) и (9), (10) дает уравнения для новых функций

$$G_0 \equiv G_{00} + G_{11}, \quad G_1 \equiv G_{01} + G_{10}. \quad (14)$$

Могло бы показаться, что наличие в уравнениях (7)–(10) выражений, содержащих произведения исходных двухиндексных функций, не дает возможности записать независимые соотношения для G_0, G_1 , так как в соответствии с определением (14)

$$G_0 G_1 \neq G_{01} G_{11} + G_{10} G_{00}.$$

Однако можно убедиться, что содержащиеся в уравнениях интегрирования по u_1 и u_2 результирующие выражений $G_0 G_1$ сохраняют только те слагаемые, которые представлены в исходных уравнениях (7)–(10).

Таким образом, согласно (7)–(10), (14) получается:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_0}{\partial t} &= (\omega_1^+ e^{is_1} + \omega_2^- e^{-is_1}) G_1 + \omega_3^- e^{-is_2} G_1 - (\omega_1^- + \omega_2^+ + \omega_3^+) G_0 + \\ &+ \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} \int \{(\omega_1^- - \omega_1^+) e^{i(s_1 - u_1)} + (\omega_2^+ - \omega_2^-) e^{-i(s_1 - u_1)} + (\omega_3^+ - \omega_3^-) e^{-i(s_2 - u_2)}\} G_0 G_1 du_1 du_2, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_1}{\partial t} &= (\omega_1^- e^{-is_1} + \omega_2^+ e^{is_1}) G_0 + \omega_3^+ e^{is_2} G_0 - (\omega_1^+ + \omega_2^- + \omega_3^-) G_1 + \\ &+ \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} \int \{(\omega_1^+ - \omega_1^-) e^{-i(s_1 - u_1)} - (\omega_2^- - \omega_2^+) e^{i(s_1 - u_1)} - (\omega_3^- - \omega_3^+) e^{i(s_2 - u_2)}\} G_0 G_1 du_1 du_2. \end{aligned} \quad (16)$$

Следует обратить внимание на то, что функции G_0 и G_1 охватывают только несмежные узлы. Таким образом, каждая из этих функций включает в себя набор вероятностей заполнения узлов в одной из двух вставленных друг в друга решеток, образованных правильными треугольниками со стороной $\sqrt{3}a$. В этой связи уместно напомнить, что ожидаемая структура графана (графен с адсорбированным водородом) предполагает чередование размещения атомов водорода относительно плоскости, проведенной через узлы графеновой сетки [9]. Тем самым оказывается, что каждая из функций G_0 и G_1 в применении к графену охватывает атомы с одной из сторон упомянутой плоскости («сверху» и «снизу»), т.е. соответствует физически выделенной общности примесных атомов.

Высказываются предположения о возможности обособленного (вероятно, частичного) существования примесного слоя только с одной стороны графенового листа [16, 17], что получило наименование «графон», который может обсуждаться в качестве исходной ситуации или в допущении перескоков на удаления, превышающие параметр решетки.

Уравнения (15), (16) могут служить платформой для анализа некоторых частных вариантов и развития методов. При этом приближенные или содержащие аппроксимации приемы анализа свойств уравнений (15), (16) не предполагают ограничений в отношении количеств узлов, охватываемых проводимыми построениями, что неизбежно присутствует при прямом интегрировании совокупности исходных уравнений типа (1), (2).

4. КВАЗИСВОБОДНАЯ МИГРАЦИЯ

Слагаемые уравнений (15), (16), содержащие операции интегрирования по переменным u_1, u_2 , квадратичны по искомым величинам φ . Поэтому в условиях $\varphi_{k,m} \ll 1$ (невысокий средний уровень заполнения) вклад этих слагаемых невелик или вовсе пренебрежим. Аналогичная ситуация возникает и в противоположном случае $\varphi_{k,m} \rightarrow 1$, где оперирование вероятностями наличия вакансий $(1 - \varphi_{k,m})$ также линеаризует уравнения кинетики. Кроме того, в отсутствие внешних факторов, задающих ориентационную неоднородность, вероятности прямых и обратных перескоков в соответствующем направлении тождественны, что обращает в нуль обсуждаемые слагаемые при произвольных уровнях заполнения позиций. Обсуждаемые выражения также весьма малы в случае преимущественно одностороннего заполнения возможных позиций (графон).

Таким образом, можно говорить о довольно широком наборе вариантов условий миграции, когда роль кинематического взаимодействия несущественна, что, в свою очередь, определяет редуцированную форму уравнений типа (15), (16). Такие режимы можно

квалифицировать как «квазисвободные».

Упрощенным уравнениям удовлетворяют экспоненциальные решения

$$G_k = A_k e^{-\omega_+ t} + C_k e^{-\omega_- t},$$

причем, масштабные множители определяются начальным состоянием структуры и соответствием между одноименными коэффициентами для функций G_0 и G_1 . Определяющие характеристики временного изменения ω_+ , ω_- («частоты») находятся из характеристического уравнения

$$\begin{vmatrix} \omega - (\omega_1^- + \omega_2^+ + \omega_3^+) & (\omega_1^+ e^{is_1} + \omega_2^- e^{-is_1} + \omega_3^- e^{-is_2}) \\ (\omega_1^- e^{-is_1} + \omega_2^+ e^{is_2} + \omega_3^+ e^{is_2}) & \omega - (\omega_1^+ + \omega_2^- + \omega_3^-) \end{vmatrix} = 0. \quad (17)$$

Некоторая унификация общей формы результатов достигается при использовании линеаризованной формы представления вероятностей перескоков. Последнее едва ли вводит сколько-нибудь значительные ограничения. Дело в том, что различие значений ω_k^\pm определяется только наличием внешнего искажающего воздействия, при том, что реальные макроскопические факторы ведут, как правило, только к весьма малым изменениям особенностей потенциального рельефа и характеристик микропроцессов.

Записывая вероятности перескоков в виде

$$\omega_k^\pm = \omega_0(1 \pm b_k), \quad \omega_\pm = \omega_0(3 \pm \sqrt{y}), \quad (18)$$

получаем:

$$y = \left\{ 1 + 4 \cos^2 s_1 + 4 \cos s_1 \cos s_2 + 2i[(b_1 + b_2) \sin(2s_1) + (b_1 + b_2) \sin s_1 \cos s_2 + (b_1 - b_2 + 2b_3) \cos s_1 \sin s_2] \right\}. \quad (19)$$

Если принять, что в начальный момент частица была локализована в позиции $(0, 0)$, то получается:

$$G_0(s_1, s_2, t) = e^{-3\omega_0 t} \left\{ \text{ch}(\sqrt{y}\omega_0 t) + (b_1 - b_2 - b_3) \frac{\text{sh}(\sqrt{y}\omega_0 t)}{\sqrt{y}} \right\}. \quad (20)$$

Применяя к выражению (20) операции (11), (12), в линейном приближении по b_i для немалых значений t (асимптотическая область, $\omega_0 t \gg 1$) находим:

$$\overline{2k}, \overline{2k+1} = (b_1 + b_2)\omega_0 t, \quad (21)$$

$$\overline{2m}, \overline{2m+1} = \frac{1}{3}(b_1 - b_2 + 2b_3)\omega_0 t, \quad (22)$$

$$\overline{(2k)^2} = \left[2 + \frac{2}{3}(b_1 - b_2 - b_3) \right] \omega_0 t. \quad (23)$$

Выражения (21)–(23) представляют диффузионное расплывание сгустков плотности при одновременном дрейфовом перемещении с постоянной скоростью. При этом выражение, определяющее диффузионную подвижность, содержит величины b_i , что могло бы трактоваться как наложение ориентированной дрейфовой и изотропной диффузионной составляющих.

Следует, однако, принять во внимание, что, так как отличие величин b_i от нуля обусловлено присутствием определенного ориентирующего фактора, эти параметры нельзя считать независимыми. Масштаб каждого из них следует связать с проекцией действующего поля на направление перескока. Надежной аппроксимацией, корреспондирующей с допущением о линейном отклике структуры на внешнее воздействие, являются соответствия

$$b_1 = b \cos\left(\frac{\pi}{6} - \theta\right), \quad b_2 = b \cos\left(\frac{\pi}{6} - \theta\right), \quad b_3 = b \sin \theta,$$

где угол θ отсчитывается от направления, заданного нумерацией « k ». Соотношения (21), (22) приобретают вид:

$$\overline{2k} = \sqrt{3}b \cos \theta(\omega_0 t), \quad \overline{2m} = b \sin \theta(\omega_0 t), \quad (24)$$

а величина $(b_1 - b_2 - b_3)$ обращается в нуль.

Последнее устраняет прямое влияние дрейфа на диффузионное перераспределение и позволяет существенно упростить результат (20). Приняв во внимание, что шаг трансляции в направлении « k » составляет $\sqrt{3}a$, а в направлении « m » — $3a$, согласно (24) устанавливаем, что, независимо от направления внешнего воздействия, смещение «центра тяжести» распределения частиц следует направлению воздействия и определяется выражением

$$\sqrt{r^2} = 3ab\omega_0 t.$$

5. АСИММЕТРИЧНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Асимметрия плотностей и набора конфигураций в миграционных подструктурах, соответствующих двум сторонам графена (введенные индексы «0», «1»), может быть обусловлена как асимметрией механизма нанесения (формирования) примесного компонента, так

и различием вероятностей перескоков в двух направлениях, предполагающим присутствие дополнительного ориентационного фактора, что может быть связано с составляющей внешнего поля в нормальном к плоскости графена направлении, наличием подложки и др.

Данная ситуация охватывается общей формой уравнений вида (1), (2) и (9), (10), но если сосредоточить внимание на эффекте асимметрии, то формальные представления кинетики могут быть существенно упрощены. В предположении об однородности распределений с обеих сторон листа анализ сводится к определению двух величин φ_0 и φ_1 , имеющих смысл среднего уровня заполнения узлов той и другой подструктур.

Уравнение кинетики приобретает вид

$$\frac{d\varphi_1}{dt} = 3\omega_0\varphi_0 - 3\omega_1\varphi_1 + 3(\omega_1 - \omega_0)\varphi_0\varphi_1, \quad (25)$$

причем,

$$\varphi_0 + \varphi_1 \equiv \varphi; \quad (26)$$

Здесь φ — удвоенное среднее число заполнения позиций ($\varphi < 2$, $\varphi_{0,1} \leq 1$). Из уравнения (25) с учетом (26) следует

$$\varphi_1(t) = \frac{\varphi_+(\varphi_{10} - \varphi_-) + \varphi_-(\varphi_+ - \varphi_{10})e^{-\omega t}}{\varphi_{10} - \varphi_- + (\varphi_+ - \varphi_{10})e^{-\omega t}}, \quad (27)$$

где φ_{10} — исходное значение φ ,

$$\varphi_{\pm} = \frac{1}{2} \left(\varphi - \frac{\omega_1 + \omega_0}{\omega_1 - \omega_0} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\varphi - \frac{\omega_1 + \omega_0}{\omega_1 - \omega_0} \right)^2 + \frac{\omega_0}{\omega_1 - \omega_0}}, \quad (28)$$

$$\omega = 3\sqrt{(\varphi(\omega_1 - \omega_0) - (\omega_1 + \omega_0))^2 + 4(\omega_1 - \omega_0)\omega_0}. \quad (29)$$

Независимо от начального уровня φ_{10} (разумеется, $\varphi_{10} < \varphi$, $\varphi_{10} \leq 1$), функция φ_1 (27) асимптотически приближается к положительному корню φ_+ (28), отвечающему равновесию.

Величина ω задает темп изменения концентраций по обе стороны листа. Значение ω^{-1} играет роль времени релаксации неравновесного распределения. Согласно (29) эта величина существенно изменяется при варьировании φ , т.е. вследствие роли кинематического взаимодействия. Наименьшее значение ω достигается, когда

$$\varphi \equiv \varphi_m = \frac{\omega_1 + \omega_0}{\omega_1 + \omega_0},$$

если $\omega_1 > 3\omega_0$, либо при $\varphi \rightarrow 2$ в противоположном случае (для определенности принято, что $\omega_1 > \omega_0$). Это значит, что увеличение общего количества присоединенных атомов при умеренном различии характеристик ω_1, ω_0 соответствует неуклонному замедлению процесса релаксации, а при большом превышении ω_1 над ω_0 рост времени релаксации при превышении φ над уровнем φ_m сменяется убыванием. Последнее, видимо, связано с тем, что высокие значения φ соответствуют приближению к состоянию полной упорядоченности.

Масштаб ω определяется значениями ω_1, ω_0 , которые зависят от температуры по гиббсовскому закону. Это значит, что при высоких (умеренных) температурах релаксационные перестройки происходят чрезвычайно быстро. Однако при низких температурах и в упомянутых специальных ситуациях значения ω могут оказаться весьма малыми, что открывает возможности наблюдения переходных режимов и использования их особенностей.

Вариант $\varphi = 1$ физически не выделен и хорошо представляет картину распределения и ее эволюцию во времени для средних уровней заполнения позиций при отсутствии ограничений в отношении выбора начального значения φ_{10} . Получается

$$\varphi_+ = \frac{\sqrt{\omega_0}}{\sqrt{\omega_1} + \sqrt{\omega_0}}, \quad \omega = 6\sqrt{\omega_1\omega_0}. \quad (30)$$

Видно, что равновесное значение $\varphi_1 \equiv \varphi_+$ при неограниченном изменении соотношения ω_1/ω_0 пробегает весь диапазон от нуля до единицы. При этом корневая форма зависимостей от характерных частот предопределяет отставание изменения наблюдаемых характеристик от варьирования констант ω_1, ω_0 . Это определяет температурную обусловленность равновесного состояния, однако, менее острую, нежели для вероятностей перескоков. Вследствие того, что константы ω_1, ω_0 следуют температуре по больцмановскому закону, различие между ними при охлаждении увеличивается. Это значит, что при низкой температуре в оговорённых условиях достигается практически полное заполнение одной из подструктур за счет опустошения другой.

Так как неравновесие двух сторон графена связано с дополнительными внешними обстоятельствами, то следует предполагать возможность варьирования этих условий. При этом изменение величин ω_1, ω_0 влечет за собой изменение параметра релаксации и равновесных плотностей, что, в свою очередь, предопределяет соответствующее изменение всех наблюдаемых характеристик, связанных с обсуждаемым объектом. В частности, следует ожидать изменения оптических свойств структуры (цветность, степень черноты, частотные зависимости), что, видимо, должно обнаруживаться,

прежде всего, при больших углах падения. Инверсия направления внешнего воздействия изменяет и различие характеристик двух поверхностей графена на противоположное, что может быть индикатором в отношении этого фактора или, напротив, инструментом «переключения» свойств структуры (нечто, сходное со свойствами жидких кристаллов).

Отклик структуры на периодическое изменение внешних условий зависит от соотношения частоты внешнего воздействия ω' и значения ω (29), (30). Структуру можно считать устойчивой в диапазоне условий $\omega' \gg \omega$. В противоположной ситуации $\omega' \ll \omega$, напротив, объект будет эволюционировать, строго следуя изменению внешнего воздействия. Промежуточный вариант $\omega' \cong \omega$ определяет некоторый набор вариантов корреляции свойств объекта с режимом воздействия.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный анализ включает как общую формулировку задачи о переносе инородных атомов по узлам двумерной гексагональной сетки, так и завершённые построения для относительно простых вариантов процесса.

Выясняется, что в отсутствие факторов анизотропии перескоков между узлами кинематическое взаимодействие не оказывает влияние на эволюцию исходного распределения. Роль этого фактора растёт по мере увеличения ориентационной неоднородности вероятностей перескоков.

В условиях достаточно слабого ориентационного воздействия свойства структуры асимптотически изотропны. Различение размещения мигрирующих атомов с той или другой стороны плоскости графена определяет возможность макроскопического отслеживания перераспределения примесного компонента.

Методические приемы работы могут быть применены при анализе ряда специальных ситуаций, не охватываемых вышеприведённым текстом.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mater.*, **6**, No. 3: 183 (2007).
2. А. В. Елецкий, И. М. Искандарова, А. А. Книжник, Д. Н. Красиков, *Успехи физ. наук*, **181**, № 3: 233 (2011).
3. G. M. Rutter, J. N. Crain, N. P. Guisinger, T. Li, P. N. First, and J. A. Stroscio, *Science*, **317**: 5835 (2007).
4. А. С. Фёдоров, Д. А. Фёдоров, Э. И. Попов, Ю. Е. Ананьева, Н. С. Елисеева, А. А. Кузубов, *ЖЭТФ*, **139**: 5 (2011).
5. Y.-Y. Zhang, J. Hu, B. A. Bernevig, X. R. Wang, X. C. Xie, and W. M. Liu,

- physica status solidi (a)*, **207**, No. 12: 2726 (2010).
6. A. K. M. Newaz, S. Puzyrev, B. Wang, T. Pantelides, and K. I. Bolotin, *Nature Commun.*, **3**: 734 (2012).
 7. R. R. Nair, M. Sepioni, I.-L. Tsai, O. Lehtinen, J. Keinonen, A. V. Krasheninnikov, T. Thomson, A. K. Geim, and I. V. Grigorieva, *Nature Phys.*, **8**: 199 (2012).
 8. J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, G. D. Barber, *Phys. Rev. B*, **75**: 153401 (2007).
 9. D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein, *Phys. Rev. B*, **77**: 035427 (2008).
 10. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and K. S. Novoselov, *Science*, **323**: 5914 (2009).
 11. А. П. Попов, И. В. Бажин, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **6**, вып. 4: 1083 (2008).
 12. А. В. Долбин, В. Б. Есельсон, В. Г. Гаврилко, В. Г. Манжелей, Н. А. Винников, С. Н. Попов, Б. Сундквист, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **7**, вып. 1: 121 (2009).
 13. T. O. Wehling, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, E. E. Vdovin, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and A. I. Lichtenstein, *Nano Lett.*, **8**: 173 (2008).
 14. B. Huang, Z. Li, Z. Liu, G. Zhou, S. Hao, J. Wu, B.-L. Gu, and W. Duan, *Phys. Chem. C*, **112**: 13442 (2008).
 15. J.-H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, and M. Ishigami, *Nature Phys.*, **4**: 377 (2008).
 16. J. Zhou, Q. Wang, Q. Sun, X. S. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, *Nano Lett.* **9**: No. 11: 3867 (2009).
 17. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *Физ. техн. полупровод.*, **45**, № 7: 988 (2011).