

# АДСОРБЦИОННЫЕ СЛОИ ГРАФЕНА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

Свечников А.Б.

НИЦ «Курчатовский институт», г.Москва

[asvech@mail.ru](mailto:asvech@mail.ru)

*Проведен теоретический анализ адсорбции графена на поверхностях (100) и (111) кристаллов с алмазоподобной структурой. Как следует из результатов молекулярно-динамического моделирования, графен может проявлять сильно выраженную химическую инертность по отношению к адсорбции. Образование химических связей с атомами подложки сопровождается существенной трансформацией геометрической структуры, в частности, описана геометрия гофроподобной модификации адсорбированного графена.*

Графен относится к наиболее перспективным материалам нанoeлектроники будущего. Известно, что свойство химической инертности графен унаследовал от своего родственника - графита. Особый интерес вызывает проблема адсорбции графена и его производных на поверхности кристаллических подложек. Существует ли возможность создания стабильных графеновых адслоев путем подбора структуры и состава подложки, вопрос пока остается открытым. Неизвестно также, в какой степени адсорбированный графен сохранит свои уникальные свойства, характерные для кристаллографически идеальной структуры.

В данной работе представлены результаты квантово-химических расчетов адсорбции нанополос графена на гранях (100) и (111) алмаза, кремния и кубического карбида кремния. Молекулярно-динамическое моделирование и поиск локальных минимумов в кластерном приближении были выполнены в рамках нового полуэмпирического приближения PM7, заменившего менее точное PM6 [1]. Расчет проводился для комнатной температуры.

Грань (100) алмаза. Инертность графена в полной мере проявляется при адсорбции на грани (100) алмаза. Никаких заметных изменений в структуре подложки не происходит на фоне сохранения перестройки, основанной на поверхностных димерах C-C, как видно из рис.1.

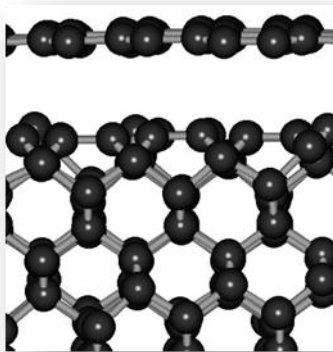


Рис.1 Графен на грани (100) алмаза, равновесная структура в приближении PM7.

Равновесное расстояние до подложки около 0,3 нм, и большинство атомов поверхностного слоя алмаза заняты в димерах с длинами связи 0,14 нм. Это типичный случай физической адсорбции, когда связь осуществляется силами ван дер Ваальса, с удельной энергией  $\epsilon = 0,42$  эВ для каждого атома С графена.

Грань (100) кремния. Часть поверхностных димеров Si - Si разрушается под влиянием адсорбированного графена. Равновесное расстояние до подложки порядка 0,26 нм, а  $\epsilon = 0,49$  эВ. Как и для случая подложки алмаза, имеет место физадсорбция графена.

Грани (100) карбида кремния. Слабая димеризация кремниевой грани (100) SiC и расстояние до графена в 0,21 нм являются результатом действия ван-дер-ваальсовых сил. Строение графена не изменяется, энергия адсорбции  $\epsilon = 0,53$  эВ.

Характер адсорбции изменяется только на углеродной грани (100) SiC, как видно их рис.2.

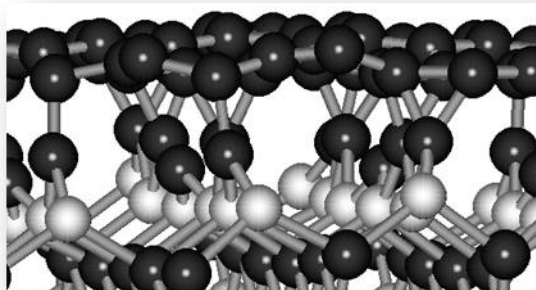


Рис.2 Графен на грани (100) C - SiC.

Часть атомов C подложки образует химические связи с атомами C графена, характерные расстояния C-C порядка 0,15 нм. Однако в самом графене происходит частичная регидризация связей  $sp^2 \rightarrow sp^3$ , приводящая к заметному повышению полной энергии системы. Итоговый баланс энергий взаимодействия, с учетом структурной перестройки, дает энергию адсорбции лишь в 0,46 эВ.

Грань (111) алмаза. Адсорбированный графен свободно деформируется в гофроподобную модификацию, как показано на рис.3 а,б.

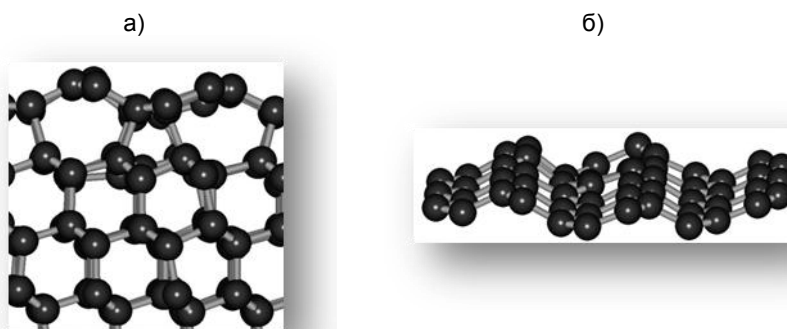
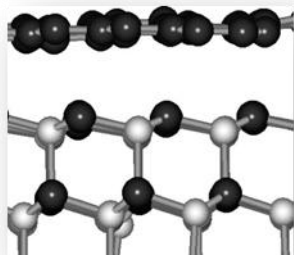


Рис.3 Графен на грани (111) алмаза (а). Отдельно адсорбированный гофро-графен (б).

Часть атомов гофро-графена, расположенные на дне волн, образуют химические связи с атомами подложки. Степень деформации кристаллической структуры адсорбированного графена можно оценить по значениям внутренних длин связей  $r(\text{C-C})$  и валентных углов  $\alpha(\text{C-C-C})$ . Так, на гребне волн  $r = 0,146$  нм и  $\alpha = 120^\circ$ , близки к соответствующим величинам для идеального графена ( $r = 0,142$  нм и  $\alpha = 120^\circ$ ). На дне волн  $r = 0,153$  нм и  $\alpha = 110^\circ$ , практически совпадают с характеристика алмаза ( $r = 0,154$  нм и  $\alpha = 109,5^\circ$ ). Таким образом, гофро-графен представляет собой сильно деформированный графен, а с точки зрения симметрии - это смесь  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридных состояний. Длины связей между атомами графена и подложки равны 0,162 нм. Структура на рис.3а является стабильной, но цена, которую приходится платить за модификацию структуры графена (рис.3б) достаточно высока, удельная энергия адсорбции  $\epsilon = 0,69$  эВ.

Грань (111) кремния. На данной грани преобладает слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие между практически кристаллографически идеальными графеном и подложкой. Равновесное расстояние до подложки невелико, порядка 0,211 нм, и невысокая энергия  $\epsilon = 0,38$  эВ.

Грани (111) карбида кремния. Кремниевая и углеродные грани (111) SiC проявляют определенную степень анизотропии по отношению к адсорбции графена. Расстояния для комфортного образования связей С-С на углеродной грани оказываются слишком большими. И, как результат, полная инертность графена с величинами  $\epsilon$  порядка 0,01 эВ, рис.4.



*Рис.4 Графен на грани (111) C - SiC.*

Кремниевая грань (111) SiC имеет более выгодную геометрию для адсорбции графена, чем грань (111)Si. Какая-либо заметная деформация структуры графена вблизи подложки не наблюдалась, подложка, в свою очередь, так же сохраняла идеальное строение. В результате относительно "крепкого" связывания ван-дер-ваальсовыми силами, энергия адсорбции  $\epsilon = 0,89$  эВ для равновесного расстояния до подложки в 0,25 нм.

Выводы. Полученные данные характеризуют идеальный графен, как инертный материал по отношению к адсорбции на алмазные, кремниевые и карбид кремниевые подложки. Количественной мерой инертности служат низкие, менее 1 эВ, величины удельной энергии адсорбции. Наблюдаемое в ряде случаев образование химических связей между атомами графена и подложки, приводит к заметным структурным изменениям, например, образованию гофроподобной модификации графена. Последний факт можно рассматривать, как негативный для задач нанoeлектроники.

## Литература

1. *Stewart J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements // J. Mol. Modeling. 2007. V.13. P.1173-1213.*