

Молекулы фуллерена C_{60} под однослойным графеном на металлической подложке

© С.Ш. Рехвиашвили, М.М. Бухурова

Институт прикладной математики и автоматизации
Кабардино-Балкарского научного центра Российской академии наук,
360000 Нальчик, Россия
E-mail: rsergo@mail.ru

Поступила в Редакцию 7 декабря 2020 г.
В окончательной редакции 1 марта 2021 г.
Принята к публикации 5 марта 2021 г.

Рассматривается гибридный наноматериал — монослой молекул C_{60} , который находится между однослойным графеном и металлической подложкой. С использованием потенциала Леннарда–Джонса получены формулы для удельной энергии взаимодействия молекул фуллерена C_{60} с однослойным графеном и толстой подложкой. Вычислены удельная энергия адгезии графена и равновесные параметры рассматриваемой наноструктуры. Полученные теоретические результаты согласуются с имеющимися экспериментальными результатами.

Ключевые слова: гибридные наноматериалы, эпитаксиальный графен, фуллерен, интеркаляция, межатомные взаимодействия.

DOI: 10.21883/FTP.2021.07.51024.9570

1. Введение

Интерес к гибридным наноматериалам постоянно растет. Это обусловлено уникальными физико-химическими свойствами, которые приобретают гибридные наноматериалы в результате объединения исходных компонентов [1]. В качестве примера показательно упомянуть усиление интенсивности люминесценции полупроводниковых наночастиц вследствие их объединения с металлами, которые обладают поверхностным плазмонным резонансом. К типичным гибридным наноматериалам относятся структуры на основе графена и молекул фуллерена C_{60} [2,3]. Такие наноматериалы считаются перспективными для электроники, катализа и различных биомедицинских технологий.

Процесс интеркаляции молекул C_{60} под эпитаксиальный графен на подложках из металла и карбида металла экспериментально изучался в [4–8]. В данном случае образование поверхностной гибридной наноструктуры представляет собой сложный физический процесс, в котором главную роль играют взаимодействия между графеном, подложкой и молекулами [4–6]. Помимо межатомных взаимодействий могут возникать деформации графена в виде локальных провисаний над пустотами, когда расстояния между соседними молекулами в интеркалированном слое достаточно велико. Согласно [7], это расстояние составляет более 3.5 нм. В [8] было обнаружено, что после образования под графеном одного слоя из молекул фуллеренов процесс интеркаляции практически завершается. Имеются основания полагать, что в образующихся поверхностных структурах преобладают дисперсионные силы Ван-дер-Ваальса и силы обменного отталкивания, благодаря которым и возможны физическая адсорбция и интеркаляция молекул C_{60} .

Система, состоящая из однослойного графена, молекул фуллерена и медной подложки, теоретически изучалась в [9] методом молекулярной динамики. Исследовались устойчивость графена, покрывающего фуллерены, а также процесс возникновения и стабильность складок графена при различных расстояниях между молекулами. Путем численного моделирования были качественно подтверждены основные выводы из экспериментальных работ [6,7]. Метод молекулярной динамики в данном случае оказался достаточно успешным, однако один важный момент остался без внимания. Моделирование в [9] проводилось в том числе и для высокой температуры 1000 К, т.е. не так далеко от температуры плавления массивной меди (1358 К). Известно, что для меди при температуре ~ 900 К начинается так называемое поверхностное плавление [10]. По нашему мнению, это явление должно приводить к увеличению подвижности молекул C_{60} на поверхности подложки и тем самым оказывать заметное влияние на процесс интеркаляции.

Аналитические модели, учитывающие межатомные взаимодействия и пригодные для количественной интерпретации экспериментов типа [4–8], до сих пор не строились. В настоящей статье рассматривается слой молекул C_{60} , который находится между однослойным графеном и толстой металлической подложкой в состоянии механического равновесия. Проводится расчет равновесных параметров гибридной поверхностной наноструктуры. Применяется континуальное приближение, в котором удельная энергия наноструктуры вычисляется путем усреднения парного межатомного потенциала по поверхностям и объемам взаимодействующих компонентов. Применение данного приближения обосновывается тем, что молекулы C_{60} в интеркалированном слое могут быть ориентированы случайным образом по имеющим

ся вращательным степеням свободы, т.е. происходит естественное усреднение взаимодействия. Несомненным преимуществом континуального приближения является то, что в его рамках все необходимые формулы и уравнения удается получить в аналитическом виде.

2. Теоретическая модель

В рамках модели рассматривается плотноупакованный и статический монослой молекул фуллерена C₆₀, который находится между идеальным листом графена и толстой металлической подложкой (рис. 1). Предельная поверхностная плотность молекул в интеркалированном слое равна $2/(\sqrt{3}a^2)$, где $a = 1.01$ нм — расстояние между центрами соседних молекул. В качестве материала подложки будем рассматривать медь [7,9]. Предполагается, что межатомные взаимодействия в системе не приводят к деформациям молекул, графена и поверхности подложки. В качестве парного потенциала используется потенциал Леннарда–Джонса

$$\phi_i(r) = D_i \left[\left(\frac{r_{0i}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{0i}}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где r — расстояние между атомами, D_i и r_{0i} — глубина потенциальной ямы и равновесное расстояние, индекс $i = 1, 2$ обозначает взаимодействия C–Cu и C–C. Параметры потенциала (1) для атомных пар C–Cu и C–C соответственно имеют следующие значения [11]: $D_1 = 25.78$ мэВ, $r_{01} = 0.346$ нм и $D_2 = 4.555$ мэВ, $r_{02} = 0.432$ нм.

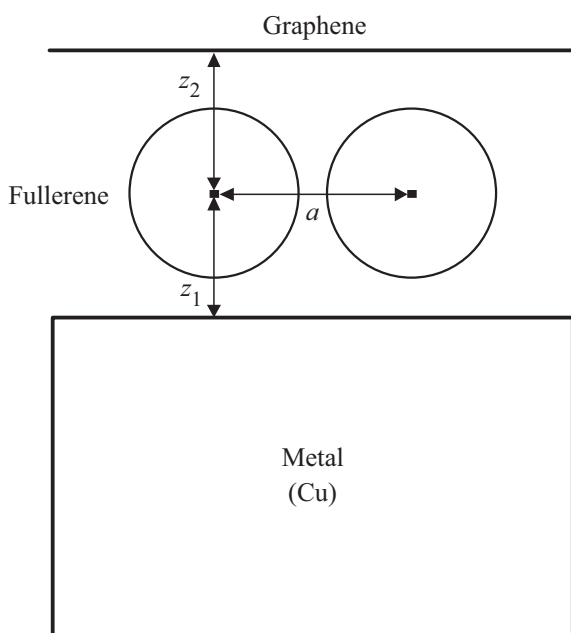


Рис. 1. Модель интеркалированного слоя молекул фуллерена.

Удельная (приходящаяся на единицу площади) энергия взаимодействия графена с толстой подложкой равна

$$W_{GS}(z) = n_S n_V \iiint_V \phi_1(r) dV, \quad (2)$$

где r — расстояние между атомом углерода в плоскости графена и произвольной точкой в объеме подложки, z — расстояние от графена до подложки ($z \leq r$), $n_S = 3.82 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$ — поверхностная плотность атомов графена, $n_V = 8.45 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ — объемная плотность атомов меди. Если в полупространстве ввести в рассмотрение шаровой сегмент радиусом r и объемом $V = \pi(2r + z)(r - z)^2/3$, то (2) принимает вид

$$W_{GS}(z) = 2\pi n_S n_V \int_z^\infty (r^2 - rz)\phi_1(r) dr. \quad (3)$$

Подставляя (1) в (3) и выполняя интегрирование, находим

$$W_{GS}(z) = \frac{W_0}{2} \left[\left(\frac{z_0}{z} \right)^9 - 3 \left(\frac{z_0}{z} \right)^3 \right], \quad (4)$$

$$W_0 = -W_{GS}(z_0) = \frac{10}{9} \pi n_S n_V D_1 z_0^3, \quad z_0 = \frac{r_{01}}{\sqrt[6]{5}},$$

где W_0 и z_0 — удельная энергия адгезии и равновесное расстояние в системе „графен–подложка“. Для равновесного расстояния получается значение $z_0 = 0.265$ нм, что согласуется с экспериментально найденным диапазоном для графена 0.21–0.38 нм [12]. Удельная энергия адгезии для рассматриваемого случая равна $W_0 = 0.86$ Дж/м². Здесь уместно отметить, что в [13] с помощью медного сферического зонда атомно-силового микроскопа экспериментально определено достаточно близкое значение $W_0 = 0.75$ Дж/м².

Рассмотрим теперь взаимодействие внешнего атома с молекулой фуллерена C₆₀. Для энергии взаимодействия имеем

$$u_i(\rho) = \frac{60}{4\pi R^2} \iint_S \phi_i(r) dS, \quad (5)$$

где r — расстояние между атомом и произвольной точкой на поверхности молекулы фуллерена, ρ — расстояние между атомом и центром молекулы фуллерена, $R = 0.355$ нм — радиус молекулы фуллерена C₆₀. Множитель перед интегралом в (5) означает поверхностную плотность атомов углерода в молекуле фуллерена C₆₀. В сферической системе координат

$$r = \sqrt{\rho^2 + R^2 - 2\rho R \cos \theta}, \quad dS = R^2 \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (6)$$

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi, \quad -\pi/2 \leq \theta \leq \pi/2,$$

где θ и φ — углы в сферической системе координат. С учетом (6) интеграл (5) преобразуется к виду

$$u_i(\rho) = 30 \int_{-1}^1 \phi_i(\sqrt{\rho^2 + R^2 + 2\rho R x}) dx. \quad (7)$$

Чтобы найти удельные энергии взаимодействия слоя молекул фуллера с толстой подложкой и графеном, необходимо (7) усреднить по полубесконечному пространству и бесконечной плоскости:

$$W_{FS}(z) = \frac{4\pi n_V}{\sqrt{3}a^2} \int_z^\infty (\rho^2 - \rho z) u_1(\rho) d\rho$$

$$= \frac{120\pi n_V}{\sqrt{3}a^2} \int_z^\infty \left\{ \int_{-1}^1 \phi_1(\sqrt{\rho^2 + R^2 + 2\rho R x}) dx \right\} (\rho^2 - \rho z) d\rho, \quad (8)$$

$$W_{FG}(z) = \frac{4\pi n_S}{\sqrt{3}a^2} \int_z^\infty u_2(\rho) \rho d\rho$$

$$= \frac{120\pi n_S}{\sqrt{3}a^2} \int_z^\infty \left\{ \int_{-1}^1 \phi_2(\sqrt{\rho^2 + R^2 + 2\rho R x}) dx \right\} \rho d\rho, \quad (9)$$

где z означает расстояние от центра молекулы фуллера до поверхности подложки в формуле (8) и графена в формуле (9). Подставляя (1) в (8), (9) и выполняя интегрирование, получаем

$$W_{FS}(z) = \frac{\sqrt{3}\pi n_V r_{01}^4 D_1}{18Ra^2} \left\{ \left(\frac{r_{01}}{z-R} \right)^8 - \left(\frac{r_{01}}{z+R} \right)^8 - 60 \left[\left(\frac{r_{01}}{z-R} \right)^2 - \left(\frac{r_{01}}{z+R} \right)^2 \right] \right\}, \quad (10)$$

$$W_{FG}(z) = \frac{4\sqrt{3}\pi n_S r_{02}^3 D_2}{9Ra^2} \left\{ \left(\frac{r_{02}}{z-R} \right)^9 - \left(\frac{r_{02}}{z+R} \right)^9 - 15 \left[\left(\frac{r_{02}}{z-R} \right)^3 - \left(\frac{r_{02}}{z+R} \right)^3 \right] \right\}. \quad (11)$$

Формулы (4), (10) и (11) позволяют определить равновесную конфигурацию рассматриваемой системы.

В аддитивном приближении полная удельная энергия системы равна

$$W(z_1, z_2) = W_{GS}(z_1 + z_2) + W_{FS}(z_1) + W_{FG}(z_2). \quad (12)$$

На рис. 2 представлен график зависимости, построенный по формулам (4), (10)–(12). Из рисунка можно видеть, что имеется один глобальный минимум, который соответствует равновесным значениям расстояний z_1 и z_2 . Положение этого минимума находится из решения следующей системы уравнений:

$$\frac{\partial W(z_1, z_2)}{\partial z_1} = \frac{\partial}{\partial z_1} [W_{GS}(z_1 + z_2) + W_{FS}(z_1)] = 0, \quad (13)$$

$$\frac{\partial W(z_1, z_2)}{\partial z_2} = \frac{\partial}{\partial z_2} [W_{GS}(z_1 + z_2) + W_{FG}(z_2)] = 0. \quad (14)$$

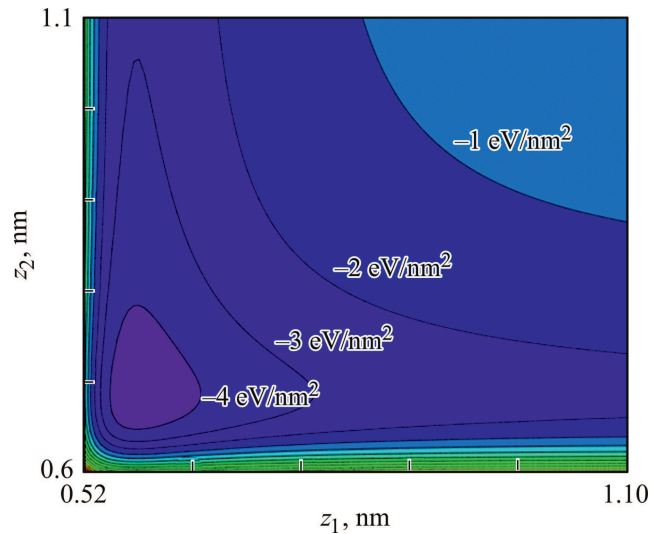


Рис. 2. Зависимость полной удельной энергии наноструктуры от расстояний. Цветовым градиациям соответствуют области с различными значениями удельной энергии. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

Из (13), (14) с учетом (4), (10) и (11) получается система нелинейных уравнений:

$$F\left(4, 1, \frac{z_0}{z_1 + z_2}\right) + C_1 \left[F\left(3, 15, \frac{r_{01}}{z_1 - R}\right) - F\left(3, 15, \frac{r_{01}}{z_1 + R}\right) \right] = 0, \quad (15)$$

$$F\left(4, 1, \frac{z_0}{z_1 + z_2}\right) + C_2 \left[F\left(4, 5, \frac{r_{02}}{z_2 - R}\right) - F\left(4, 5, \frac{r_{02}}{z_2 + R}\right) \right] = 0, \quad (16)$$

$$C_1 = \frac{8\sqrt{3}\pi n_V z_0 r_{01}^3 D_1}{81Ra^2 W_0}, \quad C_2 = \frac{8\sqrt{3}\pi n_S z_0 r_{02}^2 D_2}{9Ra^2 W_0},$$

$$F(n, m, x) = x^n (m - x^6).$$

Численные значения безразмерных параметров: $C_1 = 6.585 \cdot 10^{-3}$ и $C_2 = 2.133 \cdot 10^{-2}$.

Система уравнений (15), (16) решалась тремя методами — сопряженных градиентов, Левенберга–Марквардта и квазиьютоновским методом [14]. Все эти методы дают одни и те же значения расстояний: $z_1 = 0.576$ нм и $z_2 = 0.686$ нм. Отметим, что учет упаковки молекул C_{60} в виде квадратной решетки с поверхностной плотностью $1/a^2$ не меняет найденные значения расстояний в пределах точности вычислений. Удельная энергия, которая отвечает минимуму на рис. 2, равна $W(z_1, z_2) = -4.745$ эВ/нм². Это по существу удельная энергия диссоциации поверхностной структуры. Из проведенных расчетов следует, что интеркалированный

слой молекул C_{60} находится ближе к металлической подложке, чем к графену, приблизительно на ~ 0.1 нм. Это объясняется более сильным межатомным взаимодействием со стороны подложки. Расчетное расстояние между подложкой и графеном равно 1.262 нм. Это значение не противоречит экспериментальным данным из [7], по которым реальная толщина поверхностной структуры должна составлять немногим более 1 нм.

3. Заключение

В настоящей работе рассмотрен гибридный наноматериал в виде плотноупакованного слоя молекул фуллерена C_{60} , который зажат между однослойным графеном и толстой металлической подложкой. Дисперсионное и обменное взаимодействия атомов учитывались с помощью потенциала Леннарда–Джонса (1), что позволило получить все необходимые формулы в явном аналитическом виде (это формулы (4), (10), (11)). В рамках теоретической модели продемонстрирована возможность существования устойчивой поверхностной структуры с высокой энергией диссоциации. Путем численного решения системы нелинейных уравнений (15), (16) определены равновесные параметры этой структуры.

В [8] было показано, что максимальное количество фуллерена между графеном и массивной подложкой составляет один монослой. Здесь это объясняется наличием энергетического барьера, который препятствует росту толщины интеркалированного слоя. При интеркаляции одного слоя молекул формируется устойчивая структура, отвечающая минимуму свободной (в нашем случае потенциальной) энергии. Чтобы внедрить следующий слой молекул, необходимо разрушить уже имеющееся равновесное состояние. Энергия активации этого процесса по порядку величины сопоставима с энергией диссоциации поверхностной наноструктуры, т.е. оказывается достаточно высокой; термоактивация процесса будет приводить не к интеркаляции очередного слоя молекул, а к деструкции и (или) графитизации углеродных компонентов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.В. Поволоцкая, А.В. Поволоцкий, А.А. Маньшина. Успехи химии, **84** (6), 579 (2015).
- [2] N.R. Gaal, E.V. Rutkov, A.Y. Tondegode. Int. J. Mod. Phys. B, **11** (6), 1865 (1997).
- [3] M. Chen, R. Guan, Sh. Yang. Adv. Sci., **6** (1), 1800941 (2019).
- [4] E.V. Rutkov, A.Y. Tontegode, M.M. Usufov. Phys. Rev. Lett., **74** (5), 758 (1995).
- [5] A.M. Shikin, Y.S. Dedkov, V.K. Adamchuk, D. Farias, K.H. Rieder. Surf. Sci., **452**, 1 (2000).
- [6] J. Lu, Y. Zheng, A. Sorkin, K.P. Loh. Small, **8** (24), 3728 (2012).
- [7] E. Monazami, L. Bignardi, P. Rudolf, P. Reinke. Nano Lett., **15** (11), 7421 (2015).
- [8] Е.В. Рутков, Н.Р. Галль. ФТП, **52** (9), 1076 (2018).
- [9] A.F. Fonseca1, S.O. Dantas, D.S. Galvao, D. Zhang, S.B. Sinnott. Nanotechnology, **30** (50), 505707 (2019).
- [10] R.N. Barnett, U. Landman. Phys. Rev. B, **44** (7), 3226 (1991).
- [11] Y. Guo, W. Guo. Nanotechnology, **17**, 4726 (2006).
- [12] J. Wintterlin, M.-L. Bocquet. Surf. Sci., **603** (10–12), 1841 (2009).
- [13] T. Jiang, Y. Zhu. Nanoscale, **7** (24), 10760 (2015).
- [14] Ф. Гилл, У. Мюррей, М. Райт. *Практическая оптимизация* (М, Мир, 1985).

Редактор Г.А. Оганесян

Fullerene C_{60} molecules under single-layer graphene on a metal substrate

S.Sh. Rekhviashvili, M.M. Bukhurova

Institute of Applied Mathematics and Systems
Kabardino-Balkar Scientific Center of the Russian
Academy of Sciences,
360000 Nalchik, Russia

Abstract The article discusses a hybrid nanomaterial — a monolayer of C_{60} molecules, which is located between a single-layer graphene and a metal substrate. Using the Lennard–Jones potential, formulas are obtained for the specific interaction energy of C_{60} fullerene molecules with single-layer graphene and a thick substrate. The specific energy of graphene adhesion and the equilibrium parameters of the considered nanostructure are calculated. The obtained theoretical results agree with the available experimental results.