

Новые графеновые нанотехнологии манипулирования молекулярными объектами

© О.Е. Глухова, Г.В. Савостьянов, М.М. Слепченков, В.В. Шунаев

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
E-mail: graphene@yandex.ru

Поступило в Редакцию 8 января 2016 г.

Предложен новый способ манипулирования фуллереном C_{60} по графену на подложке SiO_2 . Чтобы прекратить хаотичное движение молекулы и сделать движение финитным, предложено сделать подложку гофрированной. В ходе исследования установлено, что уже при длине волны рифлености 3.4 nm и глубине 1.6 nm движение фуллерена становится направленным с отклонением не более 0.5 nm. Еще более четким движение фуллерена с отклонением от прямой в десятки доли ангстрема делает внешнее электрическое поле, которое позволяет манипулировать движением вдоль дна желобка. Представленный способ может лечь в основу управляемого процесса сборки из молекул надмолекулярных структур заданной конфигурации, что можно применять в био- и наноэлектронике.

В настоящее время габариты электронных компонентов устройств сокращаются, стремясь к нанометровым размерам. Будущее устройств таких размеров связывают с материалами на углеродной основе. В частности, молекулы фуллеренов и их производных уже находят свое применение в качестве элементной базы таких устройств, как полевые транзисторы, солнечные батареи и органические светодиоды [1]. В моделях указанных выше устройств фуллерены C_{60} располагались на подложке, в качестве которой рассматривался графеновый слой. Для реализации данных моделей на практике необходимо решить проблему выявления закономерностей взаимодействия графена и фуллеренов и найти эффективный способ манипулирования фуллереновым объектом.

Предпринятые ранее попытки управлять движением фуллерена при помощи температуры [2] и внешнего электрического поля [3,4] не привели к желаемому результату: движение фуллерена оставалось непредсказуемым и неуправляемым. Отметим, что при рассмотрении взаимодействия фуллерена с графеном авторы часто пренебрегают фактором подложки, на которой располагается графеновый лист, хотя

экспериментально доказано ее важное значение: с одной стороны, подложка формирует морфологию графена, с другой стороны, влияет и на его свойства, в том числе на проводимость [5,6]. Многие теоретические исследования носят сугубо электростатический характер и не учитывают ван-дер-ваальсова взаимодействия, из-за чего не могут повторить результаты эксперимента, в частности, значение адгезии монослоя графена и подложки [7].

Из представленных выше данных следует, что неучтенным ранее фактором, который может оказать ключевое влияние на решение проблемы управления фуллереном на графене, является учет ван-дер-ваальсова взаимодействия графена с подложкой, а также наличие перекрытия электронных облаков атомов фуллерена и графена в процессе их взаимодействия. В связи с этим целью данной работы являлось изучение закономерностей поведения одиночного фуллерена на графене с учетом влияния топологии подложки, адгезии графена и подложки, а также с учетом электронного взаимодействия фуллерена и графена.

Задача работы заключалась в разработке нового эффективного способа манипулирования фуллереновыми молекулярными комплексами на графеновой платформе.

Решение поставленной задачи осуществлялось авторами с помощью метода MDTB, ранее успешно использованного для описания поведения молекул фуллеренов внутри углеродной нанооболочки [8,9]. Отметим, что в рамках данного метода для описания взаимодействия между объектами гамильтониан строился с учетом дополнительного перекрытия π -электронных облаков [10]. В формулу для вычисления полной энергии исследуемой системы нами введен дополнительный энергетический терм, учитывающий взаимодействие Ван-дер-Ваальса E_{vdw} , который рассчитывается с помощью известного потенциала Морзе [11]. В случае появления внешнего электрического поля нами вводится дополнительный терм, задающий энергию диполя на связи в поле с напряженностью E_{ext} [10]. Температурный режим моделировался по алгоритму термостата Берендсена [12]. Моделирование процесса движения атомов осуществлялось с шагом 0.1 fs. Все численные эксперименты проводились с помощью оригинального программного пакета KVAZAR [13]. Точность метода, с которой проводились все описанные в работе вычисления, составляет 0.01, что позволяет нам регистрировать изменения энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия и энергии перекрытия электронных облаков фуллерена и графена в рассматриваемом диапазоне.

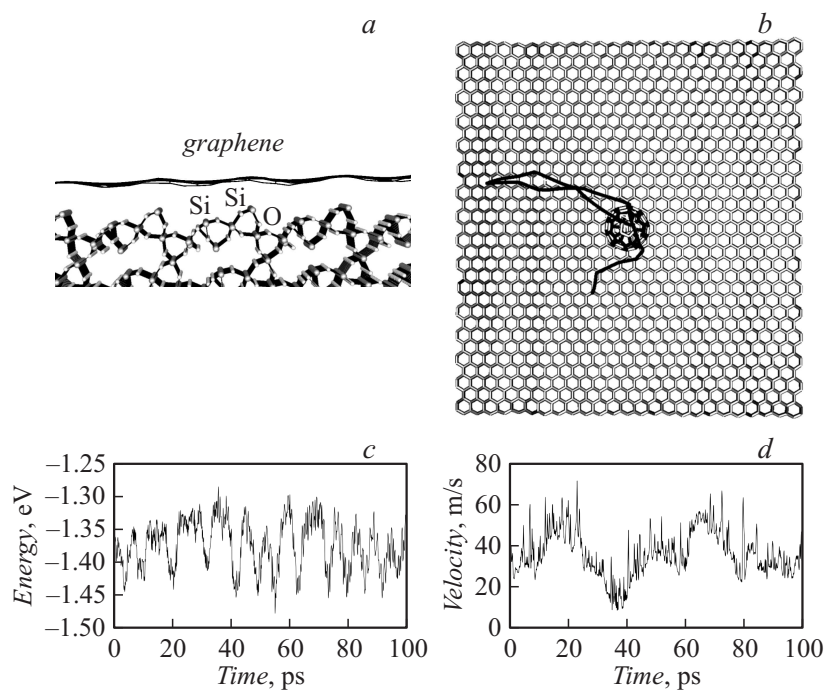


Рис. 1. Фуллерен на графене с подложкой: *a* — общий вид комплекса графен + подложка; *b* — траектория центра масс при $T = 300$ К в течение 100 ps; *c* — изменение энергии взаимодействия C_{60} с графеном при свободном движении при $T = 300$ К; *d* — скорость движения фуллерена C_{60} .

Графеновый лист располагался на диэлектрической подложке диоксида кремния, которая моделировалась в виде бездефектного кристалла α -кварца [14]. На поверхность кристалла накладывался слой графена размером 63×68 Å. Моделирование осуществлялось в течение 1 ns при температуре ~ 300 К. В течение этого времени структура достигла равновесного состояния. Вид полученного комплекса представлен на рис. 1, *a*. Среднее расстояние графен–подложка составляет ~ 0.3 nm, адгезия равна 1.8 eV/nm², что хорошо согласуется с известными экспериментальными исследованиями [7]. Хорошо заметно, что

графен воспроизводит топологию поверхности кристалла и становится гофрированным. Шаг гофрированности графена совпадает, как и должно быть, с шагом гофрированности подложки и равен 0.90 nm, амплитуда волны графена мала и равна только 0.06 nm. Под шагом гофрированности подразумевалось расстояние между двумя соседними амплитудами, а под амплитудой — высота гофра.

Далее на комплекс графен + подложка помещался фуллерен C_{60} и в течение 100 ps осуществлялось моделирование поведения фуллерена при ~ 300 K. Как показали многочисленные серии численных экспериментов (~ 100), этого времени моделирования достаточно, чтобы выявить основные физические закономерности поведения фуллерена C_{60} . Фуллерен хаотично двигался по гофрированному графену на подложке, перекатываясь в произвольном направлении и совершая полный оборот вокруг своей оси за ~ 14 ps. Общий вид комплекса и траектория центра масс фуллерена показаны на рис. 1, *b*. Видно, что дойдя до края, фуллерен движется вдоль него, но не покидает графен. Это обусловлено увеличением отталкивательного барьера, созданного ван-дер-ваальсовым взаимодействием молекулы с графеном на подложке.

На рис. 1, *c* и *d* приведены рассчитанные диаграммы энергии взаимодействия и скорости фуллерена. Под энергией взаимодействия понимается сумма энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия и энергии перекрытия электронных облаков фуллерена и графена. Колебания энергии наблюдаются около значения -1.36 eV при среднем расстоянии молекула–графен ~ 0.3 nm. Надо отметить, что по нашим расчетам средняя энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия составляет примерно -0.85 eV, а энергия перекрытия электронных облаков примерно -0.5 eV, что не дает возможности пренебрегать подложкой при изучении закономерностей движения фуллерена по графену. Скорость движения фуллерена менялась в пределах 10–75 m/s, а среднее значение за все время моделирования с учетом пройденного расстояния составляет 58 m/s. Можно сказать, что изменение скорости движения носит неупорядоченный характер, видны четкие возрастания и уменьшения скорости. Если судить по минимумам скорости, то период колебаний скорости составляет ~ 20 ps. Такое поведение объясняется топологией графена. Передвигаясь по графену, фуллерен перекатывается между волнами. При достижении верхней точки движение замедляется, и скорость падает, затем фуллерен скатывается в ложбинку, ускоряясь.

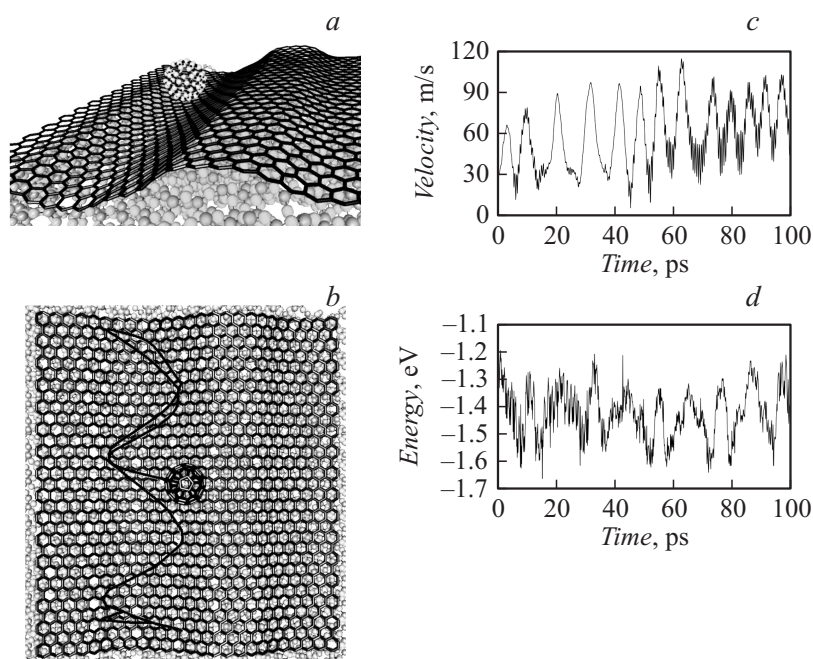


Рис. 2. Фуллерен на гофрированной подложке при $T = 300$ К: *a* — общий вид, *b* — траектория центра масс, *c* — изменения скорости движения, *d* — колебания энергии взаимодействия.

Чтобы прекратить хаотичное движение фуллерена, графен был подвергнут гофрированию при помощи подложки. Были подобраны шаг и глубина рифлености поверхности подложки SiO_2 такие, что движение фуллерена стало финитным. Длина волны рифлености подложки составляет 3.4 nm, глубина (двойное значение амплитуды) — 1.6 nm, при этом длина волны рифлености графена составляет 3.5 nm, глубина — 1.3 nm. Подобная рифленость может быть реализована как тепловой обработкой графена, так и обработкой подложки [15,16]. Энергия адгезии по сравнению с идеальной поверхностью кристалла несколько возросла и составила 2 eV/nm^2 . Поведение фуллерена на гофрированном графене заметно изменяется. Он движется в пределах желобка. На рис. 2

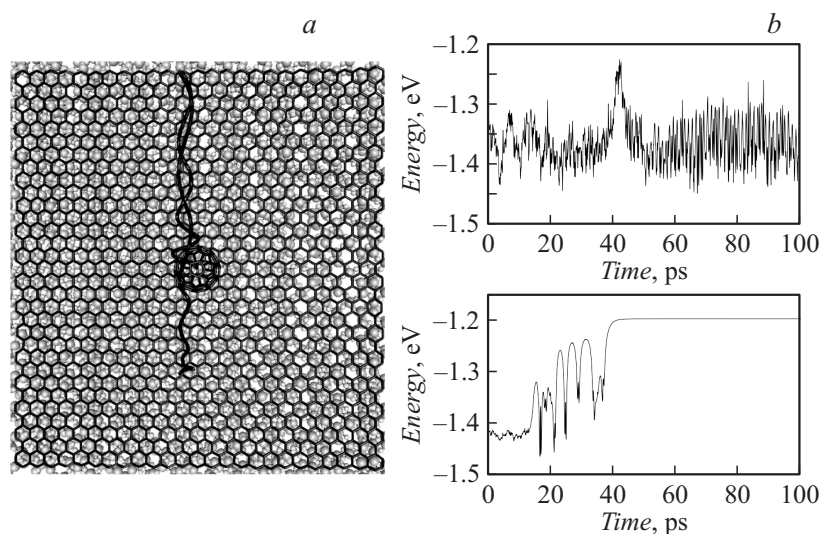


Рис. 3. Фуллерен на гофрированной подложке во внешнем электрическом поле при $T = 300$ К: *a* — траектория центра масс, *b* — изменение энергии взаимодействия в течение 100 ps при напряженности поля $20 \text{ V}/\mu\text{m}$ (сверху) и $200 \text{ V}/\mu\text{m}$ (снизу).

показан фрагмент подложки с графеновой нанолентой и фуллереном при 300 К, диаграммы изменения энергии взаимодействия фуллерена с окружением, скорости фуллерена и траектории центра масс. Для случая наноленты движение объекта носит колебательный характер, когда фуллерен перекачивается вдоль дна желобка от одного края наноленты к другому, не выходя за пределы своей колеи (рис. 2, *b*). Движение фуллерена стало финитным, фактически с одной степенью свободы (перемещение либо в одну сторону, либо в другую). Отклонение от прямой линии составило только 0.5 nm.

На следующем шаге в манипулировании движением фуллерена нами вводилось внешнее электрическое поле, которое должно было сделать движение фуллерена прямолинейным по дну желобка и в нужном нам направлении. Для этого был рассмотрен эндоэдральный комплекс $\text{Li}^+@C_{60}$, представляющий собой заряженную сферу, несущую заряд $+1e$ и движущуюся во внешнем электрическом поле [17,18].

Постоянное однородное электрическое поле прикладывалось в направлении прямой, определяющей дно желобка гофра, вдоль которой должно осуществляться направленное движение фуллерена. Были рассмотрены разные случаи значений напряженности электрического поля для комплекса $\text{Li}^+@\text{C}_{60}$. Нами установлено, что в пределах $90\text{--}100\text{ V}/\mu\text{m}$ (силовые линии ориентированы вдоль дна желобка) комплекс $\text{Li}^+@\text{C}_{60}$ движется под действием поля точно по дну желобка с минимальными отклонениями. Когда комплекс достигает края графена, он отражается от него, отталкиваемый ван-дер-ваальсовым взаимодействием, и какое-то время движется назад. Затем, увлекаемый электрическим полем, он снова поворачивается и движется к краю. Подобная ситуация показана на рис. 3, *a*, когда поле составляло $20\text{ V}/\mu\text{m}$, а температура по-прежнему поддерживалась равной 300 K . Увеличение энергии взаимодействия фуллерена с графеном в момент отражения от края графена хорошо заметна и на диаграмме энергии. Другая ситуация наблюдается при увеличении напряженности поля до критического значения $\sim 200\text{ V}/\mu\text{m}$ (рис. 3, *b*), когда фуллерен под действием поля покидает графен на подложке. Энергия постепенно увеличивается и перестает меняться, когда фуллерен движется свободно вне графена.

Таким образом, в ходе исследования установлено влияние геометрических параметров подложки на морфологию графенового листа. Было показано, что варьирование шириной и глубиной рифлености графена за счет изменения топологии подложки позволяет обеспечить финитный характер движения фуллерена C_{60} по дну желобка. В частности, при длине волны рифлености 3.4 nm и глубине 1.6 nm движение фуллерена становится направленным с отклонением не более 0.5 nm . Придать еще большую направленность движению объекта с отклонением от прямой в десятки доли ангстрема можно с помощью внешнего электрического поля, прикладываемого вдоль заданного направления перемещения C_{60} . С помощью данной технологии манипулирования молекулами на графене могут быть расширены области применения в электронике нового углеродного материала — комплекса графен + фуллерен C_{60} .

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.1155.2014/К), при поддержке грантов РФФИ (проекты 14-01-31508, 15-29-01025) и стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам (СП-3135.2016.1).

Список литературы

- [1] *Jung M., Shin D., Sohn S.* et al. // *Nanoscale*. 2014. V. 6. P. 11 835.
- [2] *Jafary-Zadeh M., Reddy C., Sorkin V., Zhang Y.M.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2012. V. 7. P. 148.
- [3] *Sebaaa M., Nguyena T.Y., Paulb R.K.* et al. // *Mat. Lett.* 2013. V. 92. P. 122.
- [4] *Okamoto Y., Tsuzuki K., Iwas S.* et al. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2012. V. 352. P. 012 017.
- [5] *Scharfenberg S., Rocklin D.Z., Chialvo C.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 091 908.
- [6] *Huang R.* // *Nature Nanotechnology*. 2011. V. 6. N 537.
- [7] *Sabio J., Seoáñez C., Fratin S.* et al. // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 77. P. 115 109.
- [8] *Glukhova O.E.* // *J. Mol. Mod.* 2011. V. 17. N 3. P 573–576.
- [9] *Глухова О.Е., Колесникова А.С., Нефедов И.С., Слепченко М.М.* // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99. В. 6. С. 398.
- [10] *Lopez Sancho M.P., Lopez Sancho J.M., Rubio J.* // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1985. V. 15. P. 851.
- [11] *Ruoffa R.S., Qianb D., Liua W.K.* // *Comptes Rendus Physique*. 2003. V. 4. P. 993.
- [12] *Lemak A.S., Balabaev N.K.* // *J. Comput. Chem.* 1996. V. 17. P. 1685.
- [13] <http://nanokvazar.ru/kvazar>
- [14] *Lager G.A., Jorgensen J.D., Rotella F.J.* // *J. Appl. Phys.* 1982. V. 53. P. 6751.
- [15] *Geringer V., Liebmann M., Echtermeyer T.* // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 076 102.
- [16] *Baom W., Miao F., Chen Z.* // *Nature Nanotechnol.* 2009. V. 4. P. 562–566.
- [17] *Varganov S.A., Avramov P.V., Ovchinnikov S.G.* // *Phys. Solid State*. 2000. V. 42. N 388.
- [18] *Antoine R., Rayane D., Benichou E.* et al. // *Eur. Phys. J. D*. 2000. V. 12. N 147.