

О плавлении графена

© Л.А. Опенов¹, А.И. Подливаев^{1,2}

¹ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

² Научно-исследовательский институт проблем развития научно-образовательного потенциала молодежи, Москва, Россия

E-mail: LAOpenov@mephi.ru

(Поступила в Редакцию 16 сентября 2015 г.)

При помощи компьютерного моделирования изучена динамика процесса разупорядочения графена при нагревании. Детально исследован механизм образования зародышей трехмерной сетки перепутанных углеродных цепочек, в которую графен переходит при плавлении. Показано, что возникновению этих зародышей предшествует разрыв нескольких межатомных связей, сопровождающийся формированием больших колец или групп смежных колец, а также образование 5- и 7-угольников из связей С–С. Полученные результаты в целом согласуются с критерием Линдемана–Лозовика. Сделана оценка температуры плавления $T_m \sim 5100$ К.

Работа выполнена в НИЯУ МИФИ при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-22-00098).

1. Введение

Графен — квазидвумерный монослой атомов углерода [1] — привлекает внимание не только уникальными электронными характеристиками (дираковские фермионы с линейным законом дисперсии [2]), но также необычайной прочностью, сочетающейся с упругостью и гибкостью [3]. Для разрыва каждой sp^2 -связи С–С в графене требуется затратить довольно большую энергию ~ 5 eV, вследствие чего графен очень устойчив к механическим и термическим воздействиям, являясь, по-видимому, самым тугоплавким из известных материалов. Плавление графена можно рассматривать как последнюю стадию термического разложения графита, который расщепляется на графеновые слои при $T \sim 3000$ К [4].

Насколько нам известно, в литературе отсутствуют экспериментальные данные о плавлении собственно графена (а не графита). Результаты численных расчетов существенно зависят от размеров модельного образца графена и используемой вычислительной методики (см. ссылки в обзоре [3]). По-видимому, теоретически плавление графена наиболее детально исследовано в работах [5,6] с использованием метода Монте-Карло. В [5] для температуры плавления графена сделана оценка $T_m \sim 4900$ К, а в [6] на основе модели образования зародышей жидкой фазы получена величина $T_m = 4510$ К. При этом было обнаружено, что плавление графена начинается с перехода в фазу квазидвумерной жидкости, которая затем становится трехмерной вследствие поперечных смещений атомов. Наиболее интересный результат работы [5], на наш взгляд, заключается в том, что расплавленный графен представляет собой не обычную жидкость, а трехмерную сетку перепутанных углеродных цепочек, то есть что-то типа полимерного геля. По мнению авторов [5], формирование такой сетки инициируется дефектами Стоуна–Уэльса (Stone–Wales, SW),

которые образуются в результате термоактивированных поворотов связей С–С на угол 90° [7].

В отсутствие единого мнения о специфике плавления графена важное значение приобретает любая дополнительная информация о тех или иных аспектах процесса плавления. Основной целью настоящей работы является численное моделирование процесса образования зародышей трехмерной „жидкой“ фазы при плавлении графена. Нами детально исследована структура дефектов, предшествующих появлению таких зародышей, и показано, что они представляют собой не отдельные дефекты SW и/или их скопления, а большие кольца из ~ 20 атомов или группы из нескольких смежных колец.

2. Методы расчета

Мы моделировали „свободный“ (suspended), то есть не находящийся на подложке графен 160-атомной и 260-атомной прямоугольными сверхъячейками с периодическими граничными условиями по обоим направлениям в плоскости монослоя [8–10]. Хотя эти сверхъячейки могут оказаться недостаточно велики при исследовании чередования протяженных областей твердой и жидкой фаз, они вполне подходят для изучения образования небольших зародышей некристаллической фазы на начальной стадии плавления.

Моделирование временной эволюции сверхъячейки при фиксированной температуре $T = 4500$ – 6000 К проводилось методом молекулярной динамики (МД) с шагом по времени ~ 0.3 fs [11,12]. Для визуализации процесса развития дефектной структуры мы запоминали координаты всех атомов сверхъячейки каждые 100 шагов МД (а при необходимости — чаще) и затем представляли полученные данные в виде компьютерной анимации. Это существенно упрощало анализ результатов моделирования.

Межатомные взаимодействия описывались в рамках неортогональной модели сильной связи [13,14], которая не требует таких больших затрат компьютерных ресурсов, как *ab initio* методы, но при этом для углеродных наноструктур (и в том числе графена) дает значения энергий связи и межатомных расстояний, которые хорошо согласуются с экспериментом и расчетами из первых принципов (см. работы [8–13] и ссылки в них). В отличие от чрезмерно упрощенных эмпирических моделей с классическими потенциалами взаимодействия, она в явном виде учитывает квантово-механический вклад электронной подсистемы в полную энергию.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 изображены типичные атомные конфигурации, формирующиеся в процессе эволюции графеновой сверхъячейки при температуре $T = 5200$ К, которая заведомо выше температуры плавления макроскопического образца (~ 5000 К или чуть меньше [5]). В течение достаточно длительного (по атомным меркам) времени сверхъячейка остается бездефектной (межатомные связи не разрываются), хотя тепловые колебания приводят к ее сильному изгибу (рис. 1, *a*). Время от времени образуются одиночные дефекты SW, каждый из которых представляет собой пару смежных 7-угольников из связей C–C и два соседних 5-угольника [7] (рис. 1, *b*). Накопления дефектов SW не происходит, так как после формирования они очень быстро (за время ~ 0.5 ps) отжигаются. Это неудивительно, поскольку в графене высота энергетического барьера для отжига дефекта SW меньше, чем для его формирования (3.4 и 8.0 eV соответственно [15]), поэтому если уж тепловой энергии оказалось достаточно для трансформации SW и образования дефекта, то ее с избытком хватает для обратной трансформации и восстановления исходной конфигурации. Несколько раз мы наблюдали, как на значительном удалении друг от друга последовательно возникают два (и даже три) одиночных дефекта SW. Но, несмотря на их взаимное притяжение [9], они не образуют скоплений, опять же по причине быстрого отжига.

Гораздо чаще, чем дефекты SW, в процессе эволюции нагретой сверхъячейки возникают 10-атомные кольца, каждое из которых образуется в результате разрыва одной связи C–C. Такие конфигурации не отвечают локальному минимуму энергии, то есть являются неустойчивыми, и поэтому разорванные связи очень быстро (за время ~ 0.1 ps) восстанавливаются. Но если сразу же за разрывом первой связи C–C рвется и вторая (между парой атомов, входящих в состав кольца, или между одним из атомов кольца и ближайшим к нему атомом вне кольца), то либо исходное кольцо увеличивается в размерах, либо образуется смежное с ним второе кольцо. Такие дефектные конфигурации „залечиваются“ гораздо медленнее, чем одиночные кольца, поэтому

за время их существования часто успевают произойти разрыв еще одной связи C–C и т.д., в результате чего растет число атомов в кольце (рис. 1, *c*) и/или количество смежных колец.

Так как со стороны окружающей графеновой решетки на расширяющееся кольцо (или группу смежных колец) действуют сжимающие напряжения, то при достижении некоторого „критического“ размера занимаемой кольцом (кольцами) области дальнейшее расширение становится энергетически невыгодным из-за сильных деформаций. Обычно это происходит, когда количество атомов в кольце (группе соседних колец) достигает 15–20. Напряжение частично снимается за счет спонтанного разрыва кольца, сопровождающегося сильными поперечными смещениями 2–3 атомов, которые при этом формируют короткую цепочку („ветку“), перпендикулярную плоскости кольца (рис. 1, *d*). С течением времени длина цепочки увеличивается за счет присоединения к ней атомов углерода, расположенных в примыкающей к ее основанию области сверхъячейки (рис. 1, *e*). В результате формируется зародыш трехмерной некристаллической фазы. Такие же зародыши возникают и в других областях сверхъячейки (рис. 1, *f*). На заключительной стадии цепочки перепутываются между собой, образуя в итоге неупорядоченную трехмерную сетку (на рисунке не показано, см. рис. 1 в работе [5]). Отметим, что ослабление деформации за счет вертикальных смещений атомов типично для графена и имеет место, например, при трансформации планарного дефекта SW в синусоподобный [16].

С целью более детального анализа механизма возникновения и роста зародышей некристаллической фазы обратимся к данным нашего компьютерного эксперимента, полученным для 160-атомной графеновой сверхъячейки при $T = 5500$ К (рис. 2). На рис. 2, *a* изображена конфигурация, сформировавшаяся на определенном этапе эволюции нагретой сверхъячейки и характеризующаяся наличием трех смежных 10-атомных колец (см. выше). Затем происходит следующее: в одном из колец восстанавливается разорванная связь C–C, а в другом образуется новая связь, которая делит это кольцо на 5- и 7-угольник (рис. 2, *b*), то есть появляется так называемый „дефект 5/7“ [6]. Далее разрывается связь, общая для 7-угольника и соседнего с ним 6-угольника, в результате чего образуется 11-атомное кольцо, граничащее с двумя смежными 10-атомными кольцами (рис. 2, *c*). Разрыв одной из общих для этих колец связей приводит к образованию большого 14-атомного кольца и появлению короткой „ветки“ (рис. 2, *d*). Длина этой „ветки“ постоянно увеличивается (рис. 2, *e,f*), подобно рассмотренному на рис. 1 случаю. Увеличивается и размер кольца, из которого эта ветка „растет“. Это чем-то напоминает разматывание клубка, когда тянут за конец торчащей из него нитки. Как видно из рис. 2, *f*, по соседству с зародышем формируются и другие смежные кольца, которые чуть позже дадут жизнь новым „веткам“.

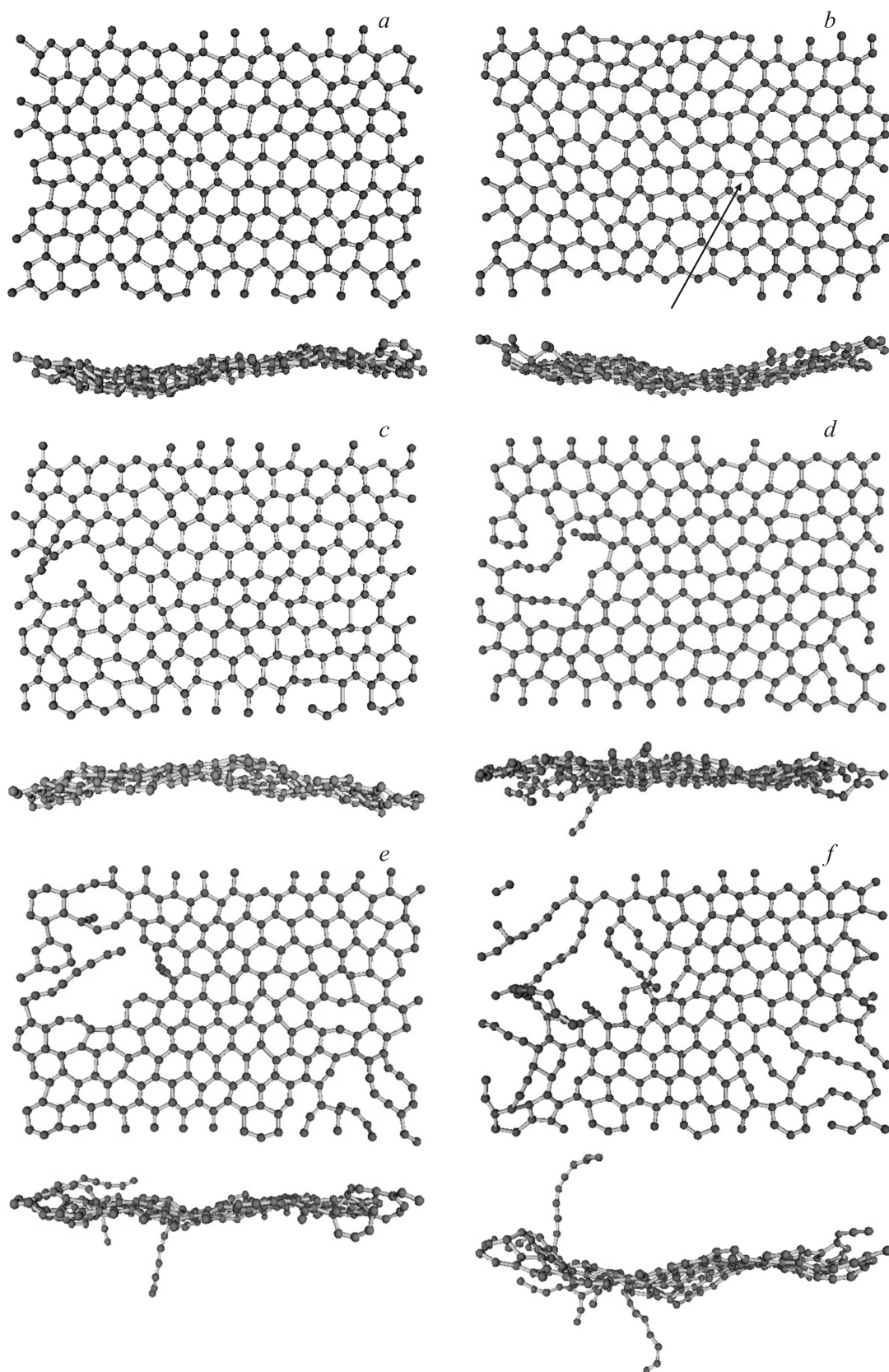


Рис. 1. Виды сверху и сбоку на 260-атомную графеновую сверхъединицу в процессе ее эволюции при $T = 5200$ К. Число шагов МД после нагрева $N = 10\,000$ (*a*), $39\,300$ (*b*), $59\,700$ (*c*), $61\,100$ (*d*), $62\,200$ (*e*), $64\,000$ (*f*). Время одного шага ~ 0.3 fs. Стрелка указывает на дефект SW.

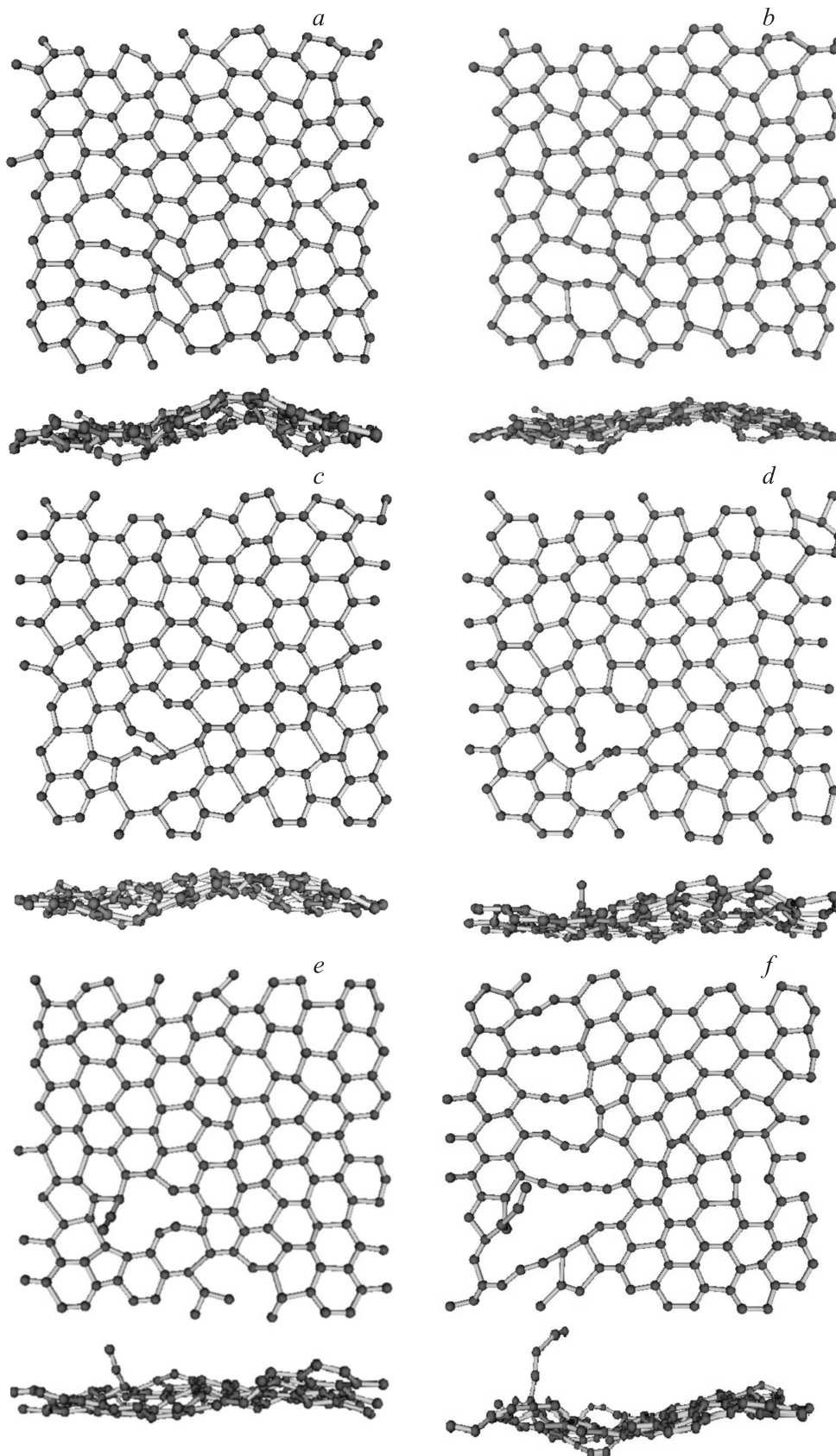


Рис. 2. Виды сверху и сбоку на 160-атомную графеновую сверхъячейку в процессе ее эволюции на стадии образования зародыша некристаллической фазы при $T = 5500$ К. Интервал между кадрами 0.03–0.05 ps.

Полученные нами данные указывают на то, что дефекты 5–7 играют роль своего рода катализаторов процесса образования больших колец (рис. 2, *b,c,d*). К такому же выводу пришли авторы работы [5]. Но они полагают, что непосредственными прекурсорами колец являются 8-угольники из связей С–С. Мы же таких дефектов ни разу не наблюдали.

На рис. 1, *e, f* и рис. 2, *f* обращает на себя внимание тот факт, что разупорядоченные (расплавленные) области сверхъячейки сосуществуют с участками, в которых сохранился кристаллический порядок. Это типичный признак фазовых переходов первого рода, к каковым относится и плавление.

Обсудим полученные результаты с точки зрения критерия Линдемана, согласно которому при температуре плавления отношение среднеквадратичного смещения атомов из положения равновесия $\sqrt{\langle \mathbf{u}^2 \rangle}$ к межатомному расстоянию составляет 0.2–0.25 [17]. Этот критерий, однако, неприменим к квазидвумерным твердым телам из-за логарифмической (по размеру образца) расходимости $\langle \mathbf{u}^2 \rangle$ [18]. Поэтому мы используем для анализа другой критерий, предложенный Лозовиком с соавторами для двумерных систем в работе [19] и заключающийся в том, что при плавлении остается неизменной величина $\gamma \langle |\mathbf{u}(\mathbf{R} + \mathbf{a}_0) - \mathbf{u}(\mathbf{R})|^2 \rangle / a^2$, то есть средний квадрат разности смещений атомов, отстоящих друг от друга на вектор трансляции \mathbf{a}_0 . Здесь $a = 1/\sqrt{\pi n}$, где n — концентрация атомов (несколько иной вид формулы для γ см. в [5]). Численные расчеты, выполненные в

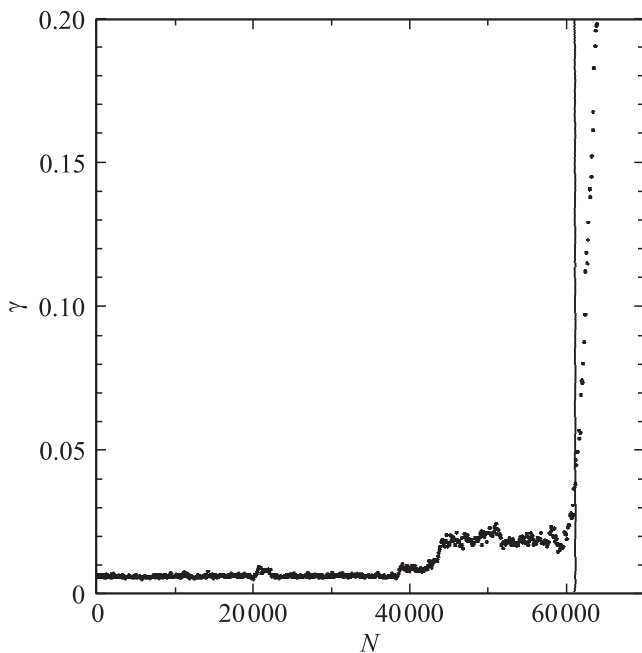


Рис. 3. Зависимость параметра Линдемана–Лозовика γ (см. текст) от числа шагов молекулярной динамики N в процессе эволюции 260-атомной графеновой сверхъячейки при $T = 5200$ К (рис. 1). Вертикальная линия отвечает моменту зарождения перпендикулярной монослою цепочки при $N = 61\,100$ (рис. 1, *d*) и соответствует $\gamma \sim 0.05$.

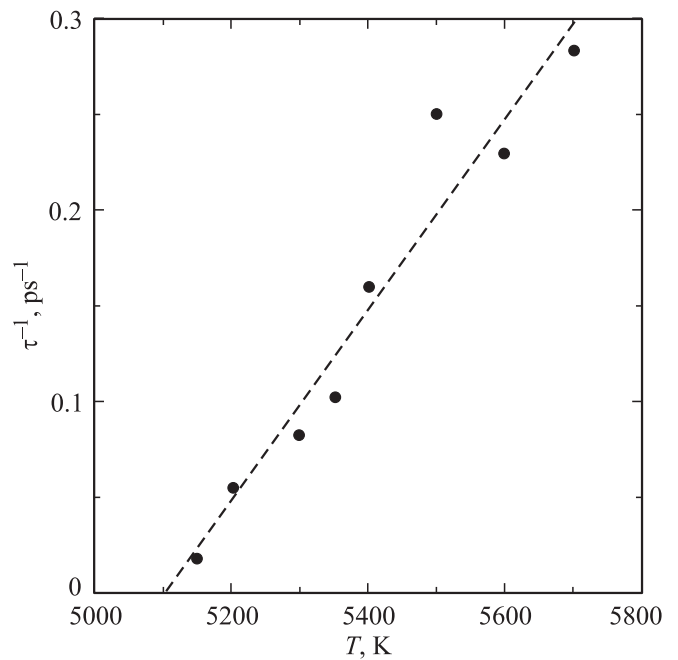


Рис. 4. Температурная зависимость обратного времени τ , при котором в 160-атомной и 260-атомной графеновых сверхъячейках возникает первый зародыш трехмерной жидкой фазы.

работах [5,19] методами Монте-Карло и молекулярной динамики, говорят о том, что для разных квазидвумерных твердых тел величина γ примерно одинакова и составляет около 0.1. На рис. 3 показано, как γ изменяется в ходе эволюции 260-атомной графеновой сверхъячейки при $T = 5200$ К (рис. 1). Видно, что по мере разупорядочения решетки величина γ сначала незначительно увеличивается, а затем (после начала формирования перпендикулярной монослою цепочки) резко возрастает. Принимая момент зарождения цепочки (рис. 1, *d*) за начало плавления, получим $\gamma = 0.04–0.05$ (рис. 3), что неплохо согласуется с данными работ [5,19], особенно, если принять во внимание некоторую условность нашего определения точки плавления.

Хотя мы не ставили перед собой задачу как можно более точно определить температуру плавления графена T_m , полученные результаты позволяют сделать ее достаточно хорошую оценку. Так как после образования перпендикулярной монослою цепочки (представляющей собой зародыш трехмерной жидкой фазы) процесс разупорядочения графеновой решетки приобретает необратимый характер (рис. 1), то время τ эволюции сверхъячейки при заданной температуре T до момента появления такого зародыша можно рассматривать как время, в течение которого графеновый образец соответствующих размеров нужно выдерживать при этой температуре, чтобы он полностью расплавился. Например, $\tau = 18$ ps при $T = 5200$ К (рис. 1). Понижение температуры ведет к увеличению τ из-за уменьшения тепловой энергии и соответствующего уменьшения вероятности преодоле-

ния препятствующих разупорядочению энергетических барьеров. Понятно, что $\tau \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow T_m$ сверху. На рис. 4 приведены значения τ , полученные нами при нескольких температурах в диапазоне $T = 5150\text{--}5700$ К. Видно, что экстраполяция к $1/\tau = 0$ дает $T_m \sim 5100$ К. Эта величина представляет собой оценку температуры плавления графена сверху, так как увеличение размера образца ведет к уменьшению T_m [6,20].

4. Заключение

В настоящей работе показано, что при нагревании графена зародыши трехмерной жидкой фазы образуются в результате достаточно сложной цепочки разрыва и формирования большого количества межатомных связей в результате чего образуются группы смежных колец, дефекты 5–7 и большие кольца, а на заключительном этапе появляются перпендикулярные плоскости монослоя углеродные цепочки. Дефекты Стоуна–Уэльса, хотя и образуются, но не скапливаются, быстро отжигаются и существенного влияния на механизм плавления не оказывают. В процессе плавления разупорядоченные области сосуществуют с кристаллическими. Для температуры плавления оценка сверху дает 5100 К.

В заключение заметим, что высокая термостойкость графена (наряду с его исключительной механической прочностью) важна для ряда практических приложений, таких, например, как эмиттеры видимого света [21], работа которых основана на эффекте теплового излучения при сильном нагреве образца.

Авторы признательны А.А. Иванову и А.В. Кузнецову за помощь в работе.

Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov. *Nature* **438**, 197 (2005).
- [3] А.Е. Галашев, О.Р. Рахманова. *УФН* **184**, 1045 (2014).
- [4] F. Colonna, J.H. Los, A. Fasolino, E.J. Meijer. *Phys. Rev. B* **80**, 134 103 (2009).
- [5] K.V. Zakharchenko, A. Fasolino, J.H. Los, M.I. Katsnelson. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 202 202 (2011).
- [6] J.H. Los, K.V. Zakharchenko, M.I. Katsnelson, A. Fasolino. *Phys. Rev. B* **91**, 045 415 (2015).
- [7] A.J. Stone, D.J. Wales. *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
- [8] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *ФТТ* **57**, 1450 (2015).
- [9] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *Письма в ЖЭТФ* **101**, 190 (2015).
- [10] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **57**, 2485 (2015).
- [11] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *Physica E* **70**, 165 (2015).
- [12] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **57**, 802 (2015).
- [13] M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Lett. A* **373**, 1653 (2009).
- [14] M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, K.P. Katin. *Molecular Simulation* **42**, 305 (2016).
- [15] A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Lett. A* **379**, 1757 (2015).
- [16] J. Ma, D. Alfè, A. Michaelides, E. Wang. *Phys. Rev. B* **80**, 033 407 (2009).
- [17] Дж. Займан. *Принципы теории твердого тела*. Мир, М. (1966). 478 с.
- [18] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. Ч. I. Наука, М. (1976). 584 с.
- [19] V.M. Bedanov, G.V. Gadiyak, Yu.E. Lozovik. *Phys. Lett. A* **109**, 289 (1985).
- [20] S.K. Singh, M. Neek-Amal, F.M. Peeters. *Phys. Rev. B* **87**, 134 103 (2013).
- [21] Y.D. Kim, H. Kim, Y. Cho, J.H. Ryoo, C.-H. Park, P. Kim, Y.S. Kim, S. Lee, Y. Li, S.-N. Park, Y.S. Yoo, D. Yoon, V.E. Dorgan, E. Pop, T.F. Heinz, J. Hone, S.-H. Chun, H. Cheong, S.W. Lee, M.-H. Bae, Y.D. Park. *Nature Nanotech.* **10**, 676 (2015).