

Дефекты Стоуна–Уэльса в фаграфене

© 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 3 февраля 2016 г.)

В рамках неортогональной модели сильной связи исследованы различные типы дефектов Стоуна–Уэльса в фаграфене — недавно предсказанном аллотропе графена. Найдены энергии образования дефектов и высоты энергетических барьеров, препятствующих их формированию и отжигу. Рассчитаны соответствующие частотные факторы в формуле Аррениуса. Методом молекулярной динамики изучена эволюция дефектной структуры в режиме реального времени.

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

1. Введение

Интерес к квазидвумерным углеродным структурам возник задолго до первой успешной попытки механического отщепления монослоя графена от объемного образца графита в 2004 г. [1]. Например, в работах [2,3] обсуждались различные типы графинов (graphynes), в которых гексагональную решетку образуют не атомы углерода, как в графене, а шестиугольники из связей C–C, соединенные углеродными цепочками с полииновой структурой. Впоследствии теоретически рассматривалось много различных аллотропов графена, в том числе *T*-графен [4], октаграфен [5] и др. [6], а также слоистые кристаллы на их основе [7] и разнообразные химические модификации, включая графан [8], графон [9], диаман [10] и пр. Насколько нам известно, эксперимент сильно отстает от теории, хотя определенные успехи все же есть [11–13].

Как известно, помимо необычайной механической прочности и гибкости [14] графен отличается еще и уникальной электронной структурой с коническим законом дисперсии квазичастиц [15], т.е. носителями заряда в нем являются безмассовые дираковские фермионы с очень высокой подвижностью. По этой причине при поиске новых аллотропов графена особое внимание уделяется наличию у них дираковских конусов в зоне проводимости и валентной зоне [4,6,16–18].

В работе [19] теоретически предсказан новый планарный аллотроп графена с дираковскими конусами — фаграфен (phagraphene). В отличие от графена наряду с шестиугольниками из связей C–C в фаграфене имеются также семи- и пятиугольники. Все вместе они образуют квазидвумерный кристалл из трехкратно координированных атомов углерода с sp^2 -гибридизованными электронными орбиталями (рис. 1). Недавно мы показали [20], что планарная атомная конфигурация фа-

графена неустойчива (или, как минимум, близка к неустойчивости) относительно поперечных смещений атомов монослоя. Непланарная конфигурация имеет форму волны с амплитудой $\sim 1 \text{ \AA}$ (рис. 2), а ее энергия на $\sim 0.001\text{--}0.01 \text{ eV/atom}$ ниже, чем у планарной. Следует отметить, что разница между энергиями этих конфигураций сильно зависит от конкретной вычислительной методики [20]. Но в любом случае она чрезвычайно мала, так что планарная и непланарная конфигурации почти вырождены по энергии [20].

Электрические характеристики всех проводящих материалов (а квазидвумерных в особенности) чувствительны к дефектам кристаллической структуры [21]. Соответственно представляет интерес изучить возможные типы дефектов в фаграфене. При этом следует иметь в виду, что помимо простейших точечных дефектов — вакансий и междоузлий — в sp^2 -гибридизованных углеродных соединениях могут присутствовать топологи-

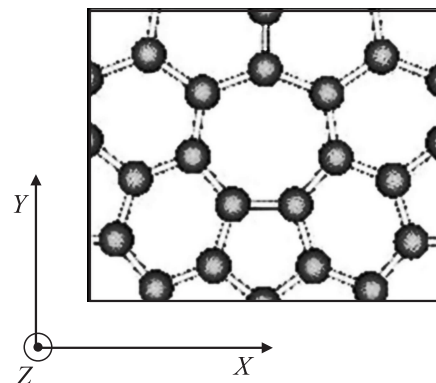


Рис. 1. Элементарная ячейка планарного фаграфена, включающая 20 атомов углерода.

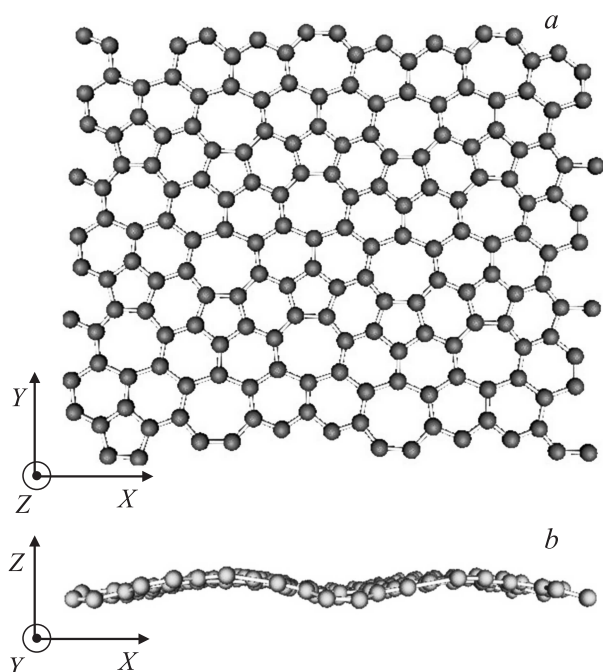


Рис. 2. 180-атомный фрагмент непланарного фаграфена. Вид сверху (a) и сбоку (b).

ческие дефекты Стоуна–Уэльса (Stone–Wales, SW), которые возникают за счет трансформаций SW-поворотов связей C–C на угол $\sim 90^\circ$ [22]. Поскольку в графене связи C–C образуют только шестиугольники, любая трансформация SW приводит к появлению двух семиугольников и двух пятиугольников [23]. Энергия формирования такого дефекта (разница энергий дефектной и бездефектной конфигураций) равна $E_f = 4.6 \text{ eV}$, а высота препятствующего формированию энергетического барьера $U_f = 8.0 \text{ eV}$ [24]. В фаграфене соседство пяти-, шести- и семиугольников существенно расширяет число допустимых типов дефектов SW. В частности, при трансформации SW могут образовываться четырех- и восьмиугольники. Целью настоящей работы является определение значений E_f и U_f для различных дефектов SW в фаграфене, а также вычисление частотных факторов в формуле Аррениуса для скоростей протекания термоактивированных процессов формирования и отжига этих дефектов (предварительные данные представлены в работе [20]). Также показано, как развитие дефектной структуры приводит к сильному разупорядочению фаграфена.

2. Методы расчета

Мы моделировали монослой фаграфена (если не оговорено другое) 180-атомной прямоугольной сверхъячейкой, состоящей из $3 \times 3 = 9$ примитивных ячеек (рис. 1). Для определенности мы рассматривали непланарный изомер этой сверхъячейки (рис. 2), энергия которого на

0.63 eV (0.0035 eV/atom) ниже, чем у планарного. Граничные условия выбирались периодическими по обоим направлениям в плоскости монослоя и свободными в поперечном направлении.

При расчете энергий различных атомных конфигураций использовалась неортогональная модель сильной связи [25], которая по точности уступает *ab initio* подходам, но при этом не требует столь больших затрат компьютерных ресурсов. Для структуры и энергии дефектов SW в графене она дает результаты, хорошо согласующиеся с расчетами из первых принципов [20,26].

Для расчета высот энергетических барьеров на пути формирования и отжига дефектов SW мы анализировали поверхность потенциальной энергии (ППЭ) в окрестности дефектных конфигураций, используя методику поиска седловых точек ППЭ, подробно описанную в работе [26]. Частотные факторы в законе Аррениуса вычислялись по формуле Виньярда [27] после предварительного определения спектров собственных частот в соответствующих стационарных точках ППЭ.

Моделирование эволюции фаграфеновой сверхъячейки в режиме реального времени проводилось методом молекулярной динамики (МД). Для численного интегрирования уравнений движения использовался алгоритм Верле с шагом $\sim 0.3 \text{ fs}$ (детали см. в работах [28,29]). Периоды сверхъячейки в процессе моделирования оставались неизменными и равными своим значениям в исходной бездефектной конфигурации.

3. Результаты и их обсуждение

Из числа всех рассмотренных нами дефектов SW самую низкую энергию формирования $E_f = 0.45 \text{ eV}$ имеют дефекты (будем называть их дефектами A), которые возникают при повороте связей C–C, соединяющих семиугольники с ближайшими к ним пятиугольниками и являющихся общими для двух смежных шестиугольников. В результате каждой такой трансформации SW образуются два пятиугольника, шестиугольник и восьмиугольник (рис. 3). Найденная нами для этих дефектов

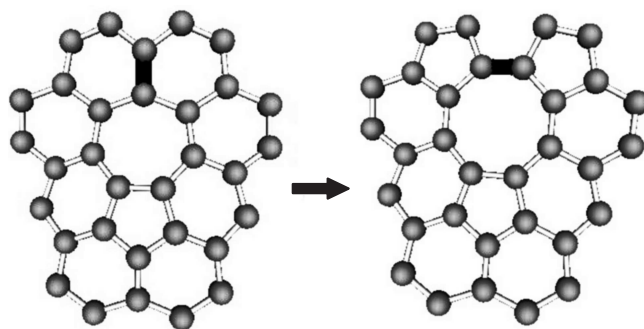


Рис. 3. Иллюстрация пути формирования дефекта A (см. текст). Поворачивающаяся при трансформации SW связь C–C выделена черным. Энергия формирования $E_f = 0.45 \text{ eV}$.

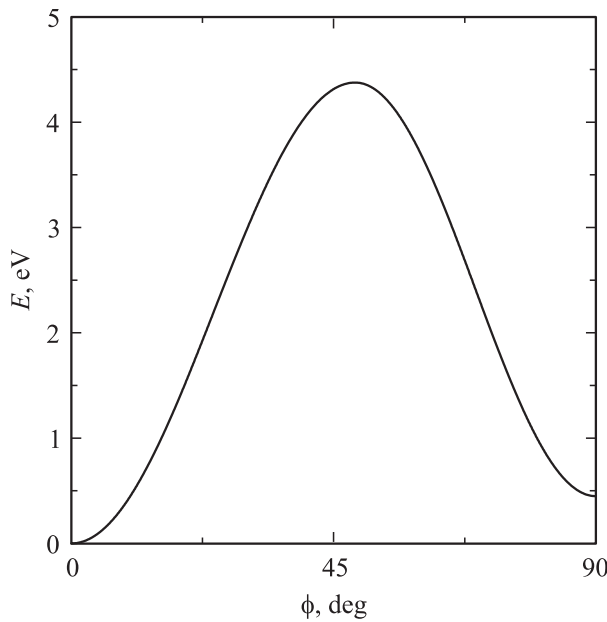


Рис. 4. Зависимость энергии E фаграфеновой сверхъчейки 3×3 (рис. 2) от угла ϕ поворота связи С–С при образовании дефекта A (рис. 3). За начало отсчета принята величина E ($\phi = 0$). Энергия формирования дефекта $E_f = E(\phi = 90^\circ) - E(\phi = 0) = 0.45$ eV. Барьер для формирования дефекта $U_f = E(\phi = 49^\circ) - E(\phi = 0) = 4.38$ eV. Барьер для отжига дефекта $U_a = E(\phi = 49^\circ) - E(\phi = 90^\circ) = 3.93$ eV.

величина E_f в ~ 10 раз ниже, чем для дефектов SW в графене [24].

Энергия формирования дефектов одного типа определяет температурную зависимость их равновесной концентрации в образце $n \propto \exp(-E_f/k_B T)$, где T — температура, k_B — постоянная Больцмана. Другой важной характеристикой является скорость образования дефектов, которую можно найти из формулы Аррениуса

$$\frac{1}{\tau_f(T)} = A_f \exp\left[-\frac{U_f}{k_B T}\right], \quad (1)$$

где τ_f — характерное время формирования одного дефекта, A_f — частотный фактор с размерностью s^{-1} , U_f — высота энергетического барьера, препятствующего образованию дефекта. Для дефектов A мы нашли $U_f = 4.38$ eV, что почти в 2 раза меньше величины U_f для дефектов SW в графене [24], тогда как частотный фактор $A_f = 5.08 \cdot 10^{14} s^{-1}$ имеет тот же порядок величины. Температурная зависимость скорости отжига дефектов описывается выражением, имеющим такой же вид, как и формула (1), но с заменой величин τ_f , U_f , A_f на соответствующие характеристики термоактивированного процесса отжига (τ_a , U_a , A_a). Для дефекта A расчеты дают $U_a = 3.93$ eV, $A_a = 7.26 \cdot 10^{15} s^{-1}$. Зависимость энергии сверхъчейки E от угла ϕ поворота связи С–С при формировании дефекта A приведена на рис. 4. Величина E максимальна при $\phi = 49^\circ$, что отвечает седловой точке ППЭ, т. е. вершине энергетического барьера.

Следом за дефектами A по „энергетической выгоде“ идут дефекты SW, которые формируются при повороте связей С–С, соединяющих два шестиугольника и общих для семи- и шестиугольника (назовем их дефектами B). В результате каждой такой трансформации SW образуются два смежных семиугольника, пятиугольник и шестиугольник (рис. 5). Энергия формирования этих дефектов $E_f = 1.41$ eV, и барьер для их формирования $U_f = 5.07$ eV выше, чем у дефектов A , а барьер для отжига $U_a = 3.66$ eV, напротив, ниже. Частотные факторы равны $A_f = 4.16 \cdot 10^{14} s^{-1}$ и $A_a = 3.73 \cdot 10^{15} s^{-1}$.

Следующую по величине E_f группу дефектов SW образуют дефекты с $E_f \sim 2$ eV. Например, на рис. 6, a показана трансформация SW, приводящая к образованию

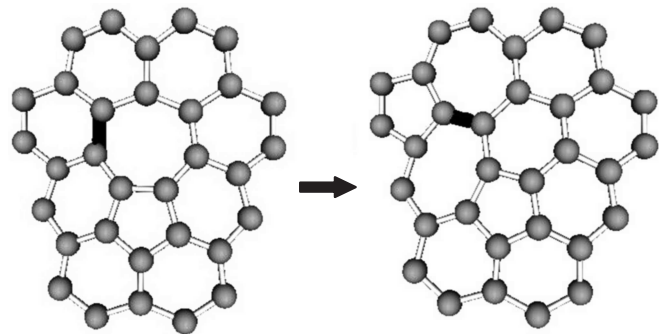


Рис. 5. То же, что на рис. 3, для дефекта B (см. текст). $E_f = 1.41$ eV.

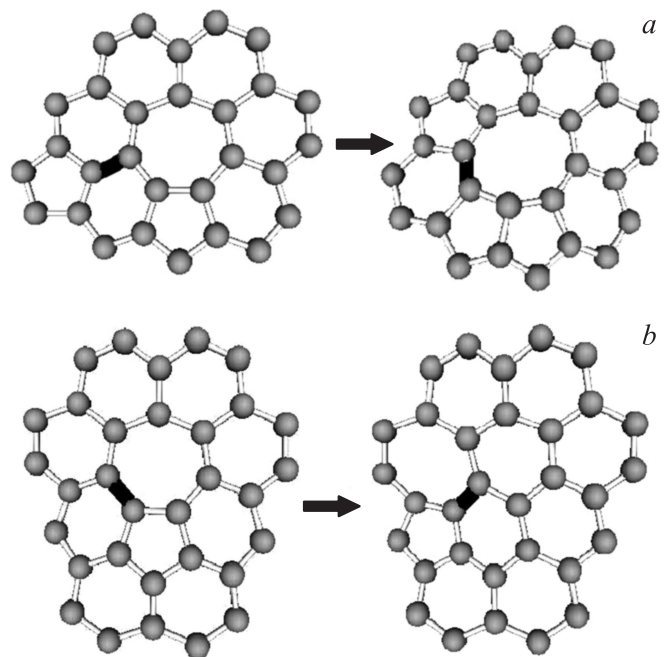


Рис. 6. То же, что на рис. 3, для дефектов SW с „промежуточной“ величиной энергии формирования $E_f = 1.93$ (a) и 1.80 eV (b).

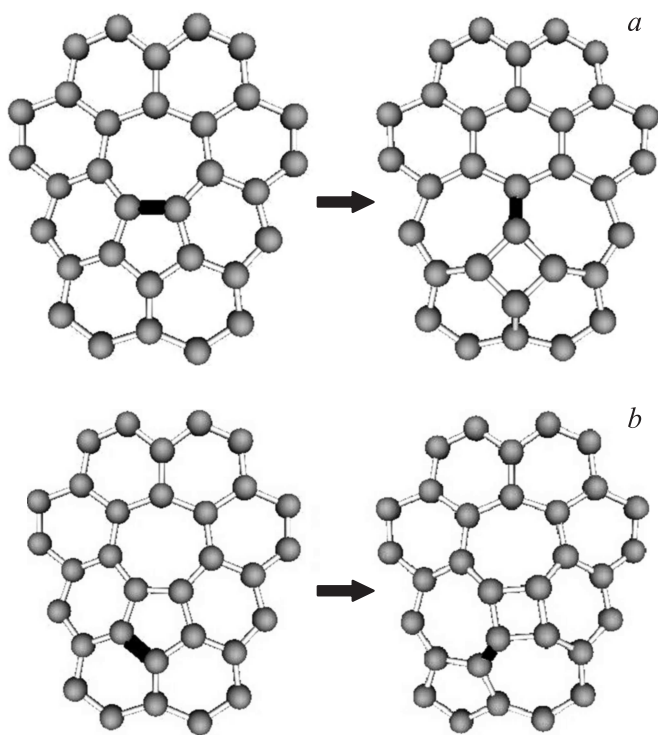


Рис. 7. То же, что на рис. 3, для дефектов SW с большой энергией формирования $E_f = 3.10$ (a), 4.55 eV (b).

дефекта, в котором (подобно дефекту A) присутствует восьмиугольник, но при этом (в отличие от дефекта A) имеется пара смежных пятиугольников. Последнее невыгодно с энергетической точки зрения согласно так называемому правилу изолированных пятиугольников (isolated pentagon rule), поэтому энергия формирования такого дефекта $E_f = 1.93$ eV оказывается намного больше, чем у дефекта A, а активационный барьер $U_f = 6.0$ eV выше. Еще один дефект SW из этой группы дефектов изображен на рис. 6, b. Для него $E_f = 1.80$ eV, $U_f = 5.67$ eV.

И наконец, самую большую энергию формирования $E_f = 3–6$ eV имеют дефекты SW, образование которых происходит путем поворота одной из связей C–C в пятиугольниках. При таких трансформациях SW появляются четырехугольники с нехарактерными для углеродных систем углами $\sim 90^\circ$ между связями C–C (рис. 7). Высоты энергетических барьеров для формирования этих дефектов составляют $U_f > 5.5$ eV.

Таким образом, и с термодинамической (самая маленькая энергия формирования, т.е. самая большая равновесная концентрация), и с кинетической (самый низкий энергетический барьер, т.е. самая высокая скорость образования) точки зрения можно ожидать, что основными дефектами SW в фаграфене будут дефекты A (рис. 3). Заметим, что хотя время τ_f формирования дефекта A и меньше времен формирования всех других дефектов SW, тем не менее, как следует из формулы (1)

для найденных нами значений U_f и A_f , при комнатной температуре это время макроскопически велико. Более того, даже при нагреве до $T = 1000$ K оно остается достаточно большим и превышает 200 суток. Поскольку при $t \ll \tau_f$ безразмерная (например, в расчете на примитивную ячейку) концентрация дефектов n ведет себя как $n \sim t/\tau_f$, при образовании дефектов A за счет одних лишь термоактивированных процессов (в отсутствие излучений, деформаций и пр.) величина n_A составит менее 0.1% после нагрева в течение часа при столь высокой температуре (для сравнения укажем, что при ионном облучении графена существенное изменение его жесткости имеет место, когда концентрация вакансий достигает $\sim 0.2\%$ [30]). Таким образом, мы видим, что термическая устойчивость фаграфена довольно высока, и в этом отношении он не сильно уступает графену. Тем не менее, если при сильном нагреве дефекты SW в фаграфене все-таки образовались, после закалки образца до комнатной температуры они будут оставаться в нем длительное время благодаря сравнительно высоким энергетическим барьерам ~ 4 eV для их отжига.

С целью исследования деталей процесса дефектообразования мы изучили временную эволюцию 320-атомной фаграфеновой сверхъядейки 4×4 методом МД при $T = 4000$ K. Столь высокая температура была выбрана нами по той причине, что при этом время формирования дефектов SW $\tau_f \sim 1$ ps соответствует всего $10^3–10^4$ шагам МД, и поэтому за последовательным формированием нескольких дефектов и последующим развитием дефектной структуры удастся проследить без чрезмерных затрат компьютерного времени (при понижении температуры требующееся для вычислений время увеличивается экспоненциально вслед за τ_f согласно формуле (1)). На рис. 8 изображено несколько характерных атомных конфигураций, наблюдавшихся нами в процессе эволюции нагретой сверхъядейки. Видно, что при $t = 0.3$ ps возникает один дефект A (рис. 8, a). Спустя еще 2.3 ps появляется второй такой же дефект (рис. 8, b). Затем происходит отжиг первого дефекта, а в непосредственной окрестности второго разрываются несколько связей C–C и образуются два смежных кольца: 12- и 14-атомное (рис. 8, c). С течением времени размеры этих колец и их количество увеличиваются, причем несколько групп атомов смещаются в перпендикулярном направлении на $2–4$ Å, образуя „дуги“ (рис. 8, d). Это напоминает начальную стадию плавления графена с тем лишь отличием, что в графене смещенные атомы выстраиваются в цепочки, перпендикулярные плоскости монослоя [31,32]. Заметим, что разупорядоченный участок сверхъядейки сосуществует с областью, в которой сохраняется кристаллический порядок (рис. 8, c, d), как бывает при фазовых переходах первого рода.

При нагревании сверхъядейки 4×4 до других температур в диапазоне $T = 3500–4500$ K, равно как и

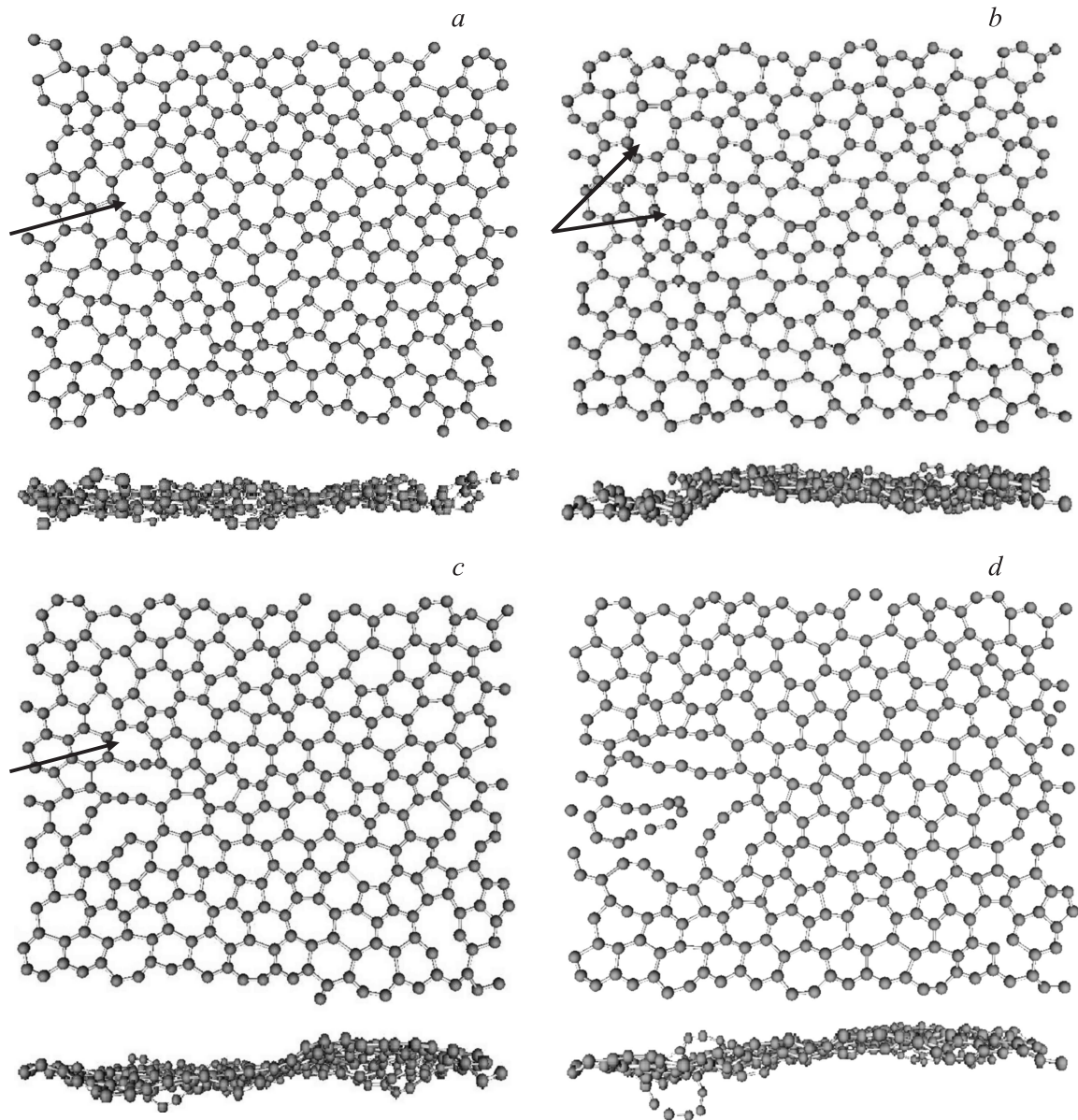


Рис. 8. Вид сверху и сбоку на 320-атомную фаграфеновую сверхъячейку в процессе ее эволюции при $T = 4000$ К. Время после нагрева $t = 0.3$ (a), 2.6 (b), 6.5 (c), 10.3 ps (d). Стрелки указывают на дефекты А (см. текст).

при нагревании сверхъячейки 3×3 , мы наблюдали формирование не только дефектов А, но и дефектов В, хотя значительно реже (в соответствии с их более высоким активационным барьером U_f). Другие дефекты при таких температурах за время моделирования (~ 10 ps) не образуются, поскольку для них величина U_f еще больше.

В заключение этого раздела отметим, что представленные в настоящей работе результаты относятся к „свободному“ (suspended) фаграфену. Для учета эффектов взаимодействия с подложкой требуются дополнительные исследования. Представляет также интерес изучить механические свойства фаграфена, в том числе влияние растяжения/сжатия на формирование дефектов SW.

4. Заключение

В настоящей работе показано, что из числа всех возможных дефектов Стоуна–Уэльса в фаграфене самую низкую энергию формирования имеют дефекты, которые образуются при повороте связей С–С, соединяющих семиугольники с ближайшими к ним пятиугольниками. Каждый такой поворот приводит к появлению восьмиугольника, по периметру которого расположены пять шестиугольников и три пятиугольника. В нормальных условиях концентрация этих дефектов очень мала, но может стать довольно большой в результате нагрева при высокой температуре и последующего быстрого охлаждения. Препятствующие их формированию энер-

гетические барьеры гораздо ниже, чем в графене, но достаточно высоки, чтобы при комнатной температуре время формирования таких дефектов за счет термоактивированных процессов было макроскопически велико. Повышение температуры ведет к образованию в их окрестности больших смежных колец, при разрыве которых часть атомов выходит за пределы монослоя. Таким образом, эти дефекты играют роль своего рода катализаторов процесса возникновения зародышей некристаллической фазы на начальном этапе плавления фаграфена.

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] R.H. Vaughan, H. Eckhardt, M. Kertesz. *J. Chem. Phys.* **87**, 6687 (1987).
- [3] N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, K. Nakao. *Phys. Rev. B* **58**, 11 009 (1998).
- [4] Y. Liu, G. Wang, Q. Huang, L. Guo, X. Chen. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 225 505 (2012).
- [5] X.-L. Sheng, H.-J. Cui, F. Ye, Q.-B. Yan, Q.-R. Zheng, G. Su. *J. Appl. Phys.* **112**, 074 315 (2012).
- [6] L.-C. Xu, R.-Z. Wang, M.-S. Miao, X.-L. Wei, Y.-P. Chen, H. Yan, W.-M. Lau, L.-M. Liu, Y.-M. Ma. *Nanoscale* **6**, 1113 (2014).
- [7] Е.А. Беленков, А.Е. Коченгин. *ФТТ* **57**, 2071 (2015).
- [8] J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, G.D. Barber. *Phys. Rev. B* **75**, 153 401 (2007).
- [9] J. Zhou, Q. Wang, Q. Sun, X.C. Chen, Y. Kawazoe, P. Jena. *Nano Lett.* **9**, 3867 (2009).
- [10] Л.А. Чернозатонский, П.Б. Сорокин, А.Г. Квашнин, Д.Г. Квашнин. *Письма в ЖЭТФ* **90**, 144 (2009).
- [11] 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, K.S. Novoselov. *Science* **323**, 610 (2009).
- [12] M.M. Haley. *Pure Appl. Chem.* **80**, 519 (2008).
- [13] G.X. Li, Y.L. Li, H.B. Liu, Y.B. Guo, Y.J. Li, D.B. Zhu. *Chem. Commun.* **46**, 3256 (2010).
- [14] А.Е. Галашев, О.Р. Рахманова. *УФН* **184**, 1045 (2014).
- [15] 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).
- [16] D. Malko, C. Neiss, F. Viñes, A. Görling. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 086 804 (2012).
- [17] H. Huang, W. Duan, Z. Liu. *New J. Phys.* **15**, 023 004 (2013).
- [18] Z. Liu, J. Wang, J. Li. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 18 855 (2013).
- [19] Z. Wang, X.-F. Zhou, X. Zhang, Q. Zhu, H. Dong, M. Zhao, A.R. Oganov. *Nano Lett.* **15**, 6182 (2015).
- [20] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *Письма в ЖЭТФ* **103**, 203 (2016).
- [21] А.А. Абрикосов. *Основы теории металлов*. Наука, М. (1987). 520 с.
- [22] A.J. Stone, D.J. Wales. *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
- [23] E. Kaxiras, K.C. Pandey. *Phys. Rev. Lett.* **6**, 2693 (1988).
- [24] A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Lett. A* **379**, 1757 (2015).
- [25] M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, K.P. Katin. *Mol. Simul.* **42**, 305 (2016).
- [26] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **57**, 2485 (2015).
- [27] G.V. Vineyard. *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 121 (1957).
- [28] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **57**, 802 (2015).
- [29] L.A. Openov, A.I. Podlivaev. *Physica E* **70**, 165 (2015).
- [30] G. López-Polín, C. Gómez-Navarro, V. Parente, F. Guinea, M.I. Katsnelson, F. Pérez-Murano, J. Gómez-Herrero. *Nature Phys.* **11**, 26 (2015).
- [31] K.V. Zakharchenko, A. Fasolino, J.H. Los, M.I. Katsnelson. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 202 202 (2011).
- [32] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *ФТТ* **58**, 821 (2016).