Письма в ЖЭТФ, том 103, вып. 3, с. 204 – 208 © 2016 г. 10 февраля

Возможная непланарная структура фаграфена и его термическая устойчивость

А. И. Подливаев[1)], Л. А. Опенов

Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 8 декабря 2015 г.

Путем численных расчетов в рамках модели сильной связи и теории функционала плотности показано, что фаграфен – недавно предсказанный планарный аллотроп графена с дираковскими фермионами – неустойчив (или, по крайней мере, очень близок к неустойчивости) относительно поперечных смещений атомов монослоя. Непланарная атомная конфигурация фаграфена имеет волнообразную форму и почти вырождена по энергии с планарной конфигурацией. Определены основные типы структурных дефектов фаграфена. Найдены температурные зависимости характерных времен их формирования.

DOI: 10.7868/S0370274X16030097

Открытие графена [1] – гексагонального монослоя атомов углерода с уникальными электронными [2] и механическими [3] свойствами – послужило стимулом для экспериментальных и теоретических исследований, направленных на поиск новых квазидвумерных углеродных материалов [4–10]. Особый интерес представляют такие аллотропы графена [9, 11–13], у которых законы дисперсии электронов и дырок имеют, как и в графене, форму касающихся друг друга конусов, в результате чего носителями заряда являются дираковские фермионы с очень высокой подвижностью. Поскольку гексагональная симметрия монослоя не является обязательным условием наличия дираковских конусов [12, 13], число таких аллотропов оказывается довольно велико. Однако в структуре большинства из них (во всяком случае у всех графинов [11–13]) присутствуют углеродные цепочки различной длины, т.е. электронные орбитали значительной части атомов являются sp-гибридизованными. Это приводит к ослаблению межатомных связей (по сравнению со связями между sp^2-гибридизованными атомами в графене) и соответствующему понижению термодинамической устойчивости (повышению энергии).

В работе [14] на основании численных расчетов в рамках теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) и модели сильной связи предсказан новый планарный аллотроп графена с дираковскими конусами, который лишь незначительно уступает графену по устойчивости. Авторы назвали его фаграфеном (phagraphene). Наряду с 6-атомными графеновыми кольцами из связей C–C в фаграфене присутствуют также 5- и 7-атомные кольца (рис. 1). Все они упакованы таким образом,

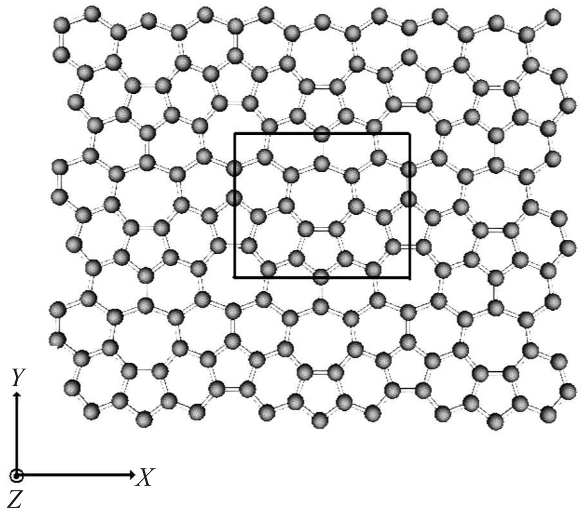

Рис. 1. Планарная фаграфеновая сверхъячейка 3×3. Выделена 20-атомная элементарная ячейка

что каждый атом имеет трех ближайших соседей, как в графене. Поэтому электронные орбитали sp^2-гибридизованы. Энергия связи $E_b = -9.03$ эВ/атом превышает величину $E_b = -9.23$ эВ/атом в графене всего на $\Delta E_b = 0.20$ эВ/атом, тогда как для других аллотропов с дираковскими конусами $\Delta E_b = 0.72$ эВ/атом и более [14] (здесь следует отметить, что DFT дает сильно завышенные по сравнению с экспериментом абсолютные значения E_b, но позволяет с высокой точностью определить ΔE_b).

Рассчитав фононный спектр фаграфена, авторы [14] не обнаружили в нем мнимых частот. Отсюда они сделали вывод о динамической устойчивости фа-

[1)]e-mail: AIPodlivayev@mephi.ru

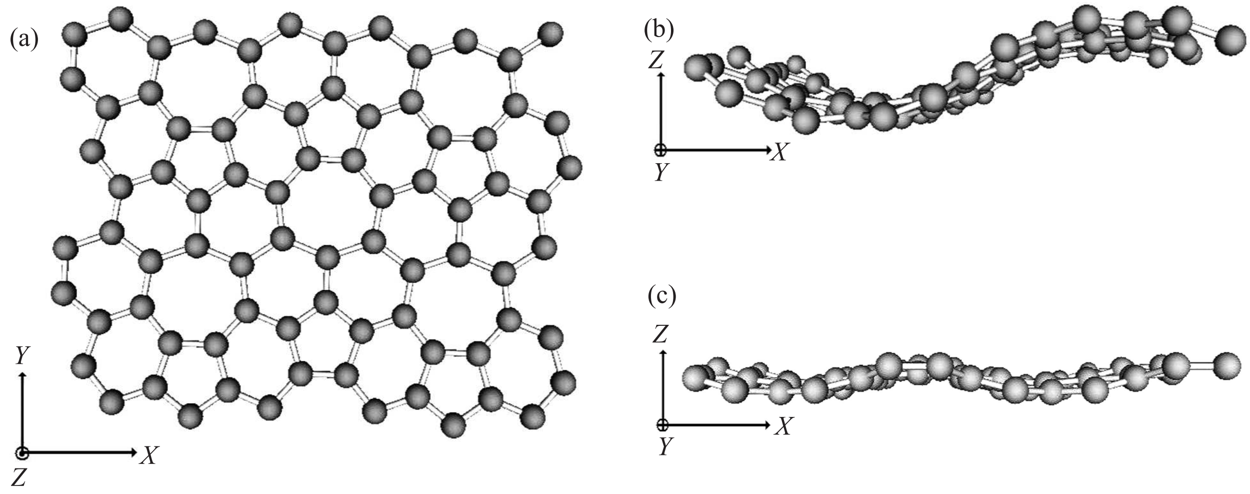

Рис. 2. Планарная фаграфеновая сверхъячейка 2×2 (a) и виды сбоку на ее непланарные конфигурации с одним (b) и двумя (c) периодами волн поперечных смещений. Энергии связи $E_b = -7.137$ эВ/атом (a), -7.146 эВ/атом (b), -7.139 эВ/атом (c)

графена, т.е. о том, что его атомная конфигурация отвечает локальному минимуму поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Нам этот результат представляется по меньшей мере сомнительным. Дело в том, что хотя фаграфен и является квазидвумерным, он существует в трехмерном пространстве, а на примере дефекта Стоуна-Уэльса [15] в графене установлено, что соседство 5-, 6- и 7-атомных колец приводит к неустойчивости строго планарной структуры дефекта относительно поперечных смещений атомов [16], т.е. планарная конфигурация соответствует не стационарной, а седловой точке ППЭ. Цель настоящей работы заключается в оптимизации структуры фаграфена по энергии с учетом возможности сдвига атомов в перпендикулярном плоскости монослоя направлении. Показано, что волнообразный изгиб монослоя ведет к понижению его энергии. Кроме того, определены основные типы дефектов, образующихся в фаграфене при нагревании, и рассчитаны температурные зависимости характерных времен их формирования.

Для расчетов мы использовали неортогональную модель сильной связи [17], которая хотя и уступает по точности *ab initio* подходам, но гораздо менее требовательна к компьютерным ресурсам и позволяет за разумное время детально изучить ППЭ систем из 300–400 атомов, а также исследовать их временну́ю эволюцию методом молекулярной динамики (МД). В отличие от эмпирических моделей с классическим потенциалом межатомного взаимодействия, она в явном виде учитывает квантово-механический вклад электронной подсистемы в полную энергию. Найденные в рамках этой модели энергии связи различных углеродных наноструктур и объемных форм углерода хорошо согласуются с экспериментом и расчетами из первых принципов (см. работы [17–20] и ссылки в них). Для графена она дает $E_b = -7.35$ эВ/атом, а для фаграфена – $E_b = -7.14$ эВ/атом, т.е. $\Delta E_b = 0.21$ эВ/атом в согласии с работой [14].

Планарный фаграфен мы моделировали прямоугольными сверхъячейками, состоящими из $n \times n$ ($n = 1$–5) примитивных 20-атомных ячеек (см. рис. 1) и имеющими периодические граничные условия по направлениям X и Y в плоскости монослоя. Оптимизация структуры каждой сверхъячейки по ее периодам и координатам всех атомов (при фиксированной поперечной координате $Z = 0$) дает энергии связи $E_b = -7.167$, -7.137, -7.138, -7.139 и -7.139 эВ/атом при $n = 1$, 2, 3, 4 и 5 соответственно. Мы рассчитали спектры нормальных колебаний путем диагонализации соответствующих гессианов. Если смещения атомов ограничить плоскостью XY, то все $2N$ частот являются действительными ($N = 20n^2$ – число атомов в сверхъячейке) в соответствии с данными работы [14]. Однако учет смещений атомов вдоль оси Z приводит к появлению в спектрах мнимых частот, число которых возрастает от одной при $n = 1$ до 33 при $n = 5$. Это говорит о том, что планарные сверхъячейки отвечают не локальным минимумам, а седловым точкам ППЭ, т.е. существуют атомные конфигурации с более низкой энергией.

Проанализировав соответствующие мнимым частотам собственные векторы гессианов, мы нашли такие конфигурации при всех n. Оказалось, что у каждой из них профиль поперечных (в плоскости XZ) смещений атомов имеет форму волны, причем длина λ этой волны при данной величине n может быть различной, т.е. число M приходящихся на сверхъячейку периодов может различаться. Так, при $n = 2$ существуют две непланарные низкоэнергетические конфигурации: с $M = 1$ ($\lambda \approx 16\,\text{Å}$) и $M = 2$ ($\lambda \approx 8\,\text{Å}$), см. рис. 2. После оптимизации структуры по периодам и координатам минимальную энергию $E_b = -7.146$ эВ/атом имеет конфигурация с $M = 1$. Энергия конфигурации с $M = 2$ на 0.007 эВ/атом выше, но при этом на 0.002 эВ/атом ниже, чем у планарной сверхъячейки. Разница между максимальной и минимальной координатой Z атомов сверхъячейки (амплитуда волны) составляет $\Delta Z \approx 2.7\,\text{Å}$ при $M = 1$ и $\Delta Z \approx 0.7\,\text{Å}$ при $M = 2$.

Для сверхъячейки 3×3 мы нашли только один непланарный изомер (с $M = 2$), см. рис. 3. При этом

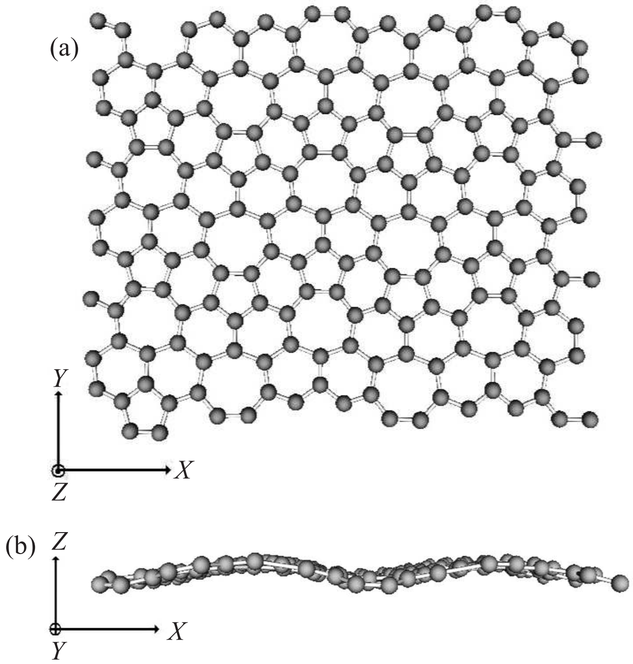

Рис. 3. Планарная фаграфеновая сверхъячейка 3×3 (a) и вид сбоку на ее непланарную конфигурацию с двумя периодами волн поперечных смещений (b). Энергии связи $E_b = -7.138$ эВ/атом (a) и -7.141 эВ/атом (b)

$\lambda \approx 12\,\text{Å}$, $\Delta Z \approx 1\,\text{Å}$, а энергия на 0.003 эВ/атом ниже, чем у планарной конфигурации. У сверхъячейки 4×4 имеется два непланарных изомера: с $M = 2$ ($\lambda \approx 16\,\text{Å}$, $\Delta Z \approx 3\,\text{Å}$) и $M = 4$ ($\lambda \approx 8\,\text{Å}$, $\Delta Z \approx 0.6\,\text{Å}$), см. рис. 4. Их энергии ниже, чем у планарного изомера, на 0.01 и 0.002 эВ/атом соответственно. В частотных спектрах всех непланарных конфигураций мнимые частоты отсутствуют.

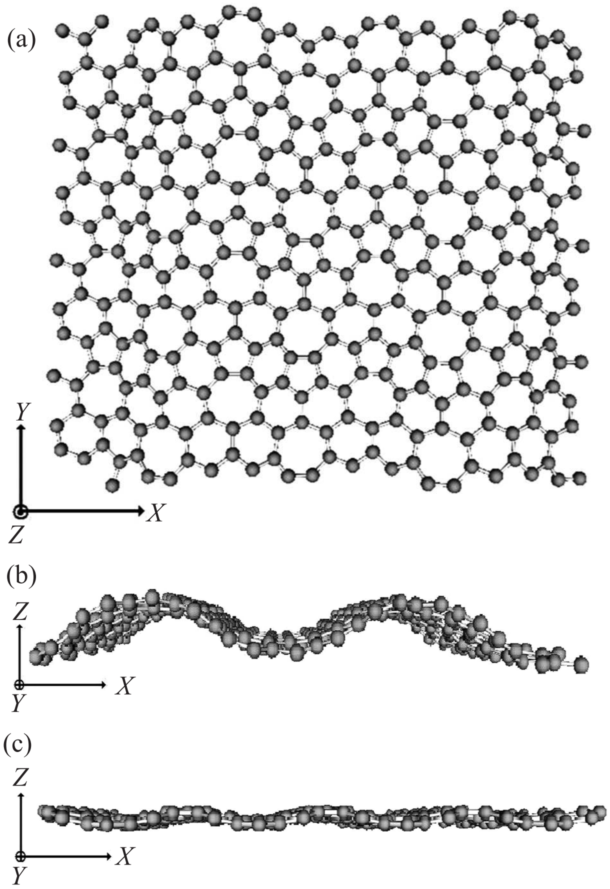

Рис. 4. Планарная фаграфеновая сверхъячейка 4×4 (a) и виды сбоку на ее непланарные конфигурации с двумя (b) и четырьмя (c) периодами волн поперечных смещений. Энергии связи $E_b = -7.139$ эВ/атом (a), -7.149 эВ/атом (b), -7.141 эВ/атом (c)

Помимо различных фаграфеновых сверхъячеек с периодическими граничными условиями, мы исследовали также структуру и энергетические характеристики конечного 50-атомного кластера, в котором связи C–C образуют, как и в фаграфене, смежные 5-, 6- и 7- атомные кольца (рис. 5a). При релаксации плоского кластера (со свободными граничными условиями и без ограничения $Z = 0$) он изгибается (рис. 5b), а его энергия понижается на 0.007 эВ/атом. Амплитуда поперечных смещений составляет $\Delta Z \approx 2.6\,\text{Å}$. При использовании для релаксации DFT с базисом B3LYP/6-311G этот результат качественно не изменяется, хотя изгиб становится слабее ($\Delta Z \approx 0.9\,\text{Å}$), а энергия уменьшается только на 0.0006 эВ/атом.

Итак, для всех рассмотренных фаграфеновых сверхъячеек и конечного кластера фаграфенового типа непланарные конфигурации оказываются энергетически более выгодными, чем планарные. Заме-

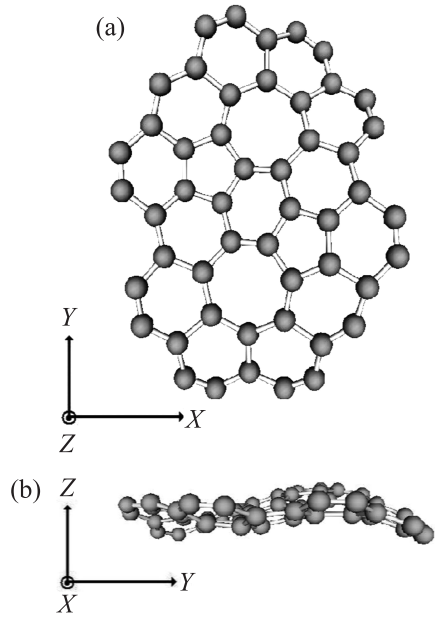

Рис. 5. Кластер C_{50} с фаграфеновым структурным мотивом. Вид сверху (a) и сбоку (b)

тим, однако, что их энергия ниже всего лишь на $\Delta E \sim (0.001{-}0.01)$ эВ/атом, причем величина ΔE очень чувствительна к методу расчета. Не исключено, что использование других вычислительных методик может привести как к увеличению ΔE, так и к изменению порядка чередования планарной и непланарной конфигураций на энергетической шкале. Однако независимо от того, какая из этих конфигураций отвечает основному состоянию, а какая – возбужденному, уже сам факт их близости (почти вырождения) по энергии представляется интересным и важным. Действительно, при комнатной (и даже при азотной) температуре незначительное внешнее воздействие (например, деформация) может привести к переходу из одной конфигурации в другую. Не исключена также возможность сосуществования планарных и непланарных участков в одном монослое.

Еще один вопрос, который мы хотели бы затронуть в настоящей работе, касается термической устойчивости фаграфена. После нагрева графеновой сверхъячейки 3×3 до $T = 1000$ К авторы [14] не обнаружили каких-либо изменений ее структуры за время 3 пс, если не считать тепловых колебаний атомов вблизи положений равновесия. Это и неудивительно, так как для образования дефектов в углеродных материалах с прочными ковалентными связями требуются гораздо более длительное время и/или более высокая температура [20]. Мы изучили временну́ю эволюцию нагретой до $T = 4000$ К сверхъячейки 4×4 методом МД с шагом ≈ 0.3 фс. За время 10 пс в сверхъячейке образовалось два дефекта, каждый из которых представляет собой 8-атомное кольцо, окруженное пятью 6-атомными и тремя 5-атомными кольцами. Такие дефекты возникают в результате трансформации Стоуна–Уэльса [15] – поворота общей для двух смежных 6-атомных колец связи C–C на угол $\approx 90°$, см. рис. 6a и b. Назовем их дефектами I. При нагревании сверхъячеек 3×3 и 4×4 до различных температур $T = (3500{-}4500)$ К мы наблюдали также образование дефектов другого типа, представляющих собой пару смежных 7-атомных колец, возникающих при повороте общих для 6- и 7-атомных колец связей C–C на угол $\approx 90°$, см. рис. 6a и c. Будем называть их дефектами II. Энергия формирования (разность энергий дефектной и бездефектной сверхъячеек) равна $E_d = 0.44$ и 1.39 эВ для дефектов I и II соответственно.

Проанализировав участки ППЭ в окрестности дефектных конфигураций, мы нашли высоты препятствующих образованию дефектов энергетических барьеров: $U_{\rm I} = 4.39$ эВ и $U_{\rm II} = 5.06$ эВ (напомним, что барьер для образования синусоподобного дефекта Стоуна–Уэльса в графене составляет $U \approx 8$ эВ [20]). Для оценки характерных времен образования этих дефектов $\tau_{\rm I}$ и $\tau_{\rm II}$ мы использовали закон Аррениуса: $\tau^{-1} = A\exp(-U/k_{\rm B}T)$, где A – частотный фактор, $k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана. Расчет частотных факторов по формуле Виньярда [21] дает $A_{\rm I} = 1.12 \cdot 10^{15}\,{\rm c}^{-1}$ и $A_{\rm II} = 1.60 \cdot 10^{14}\,{\rm c}^{-1}$. Как следует из закона Аррениуса, при комнатной температуре времена $\tau_{\rm I}$ и $\tau_{\rm II}$ макроскопически велики. Однако и после нагрева до $T = 1500$ К значения $\tau_{\rm I} = 0.5$ с и $\tau_{\rm II} = 10$ мин остаются сравнительно большими, т.е. фаграфен характеризуется высокой термической устойчивостью, несмотря на наличие в его структуре 7- и 5-атомных колец.

В заключение заметим, что сделанный в работе [14] вывод о наличии в электронной структуре фаграфена дираковских конусов требует ревизии с учетом результатов настоящей работы.

Авторы признательны М. Маслову за помощь в проведении численных расчетов и обсуждение результатов. Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант # 15-02-02764.

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and 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, and A. A. Firsov, Nature **438**, 197 (2005).

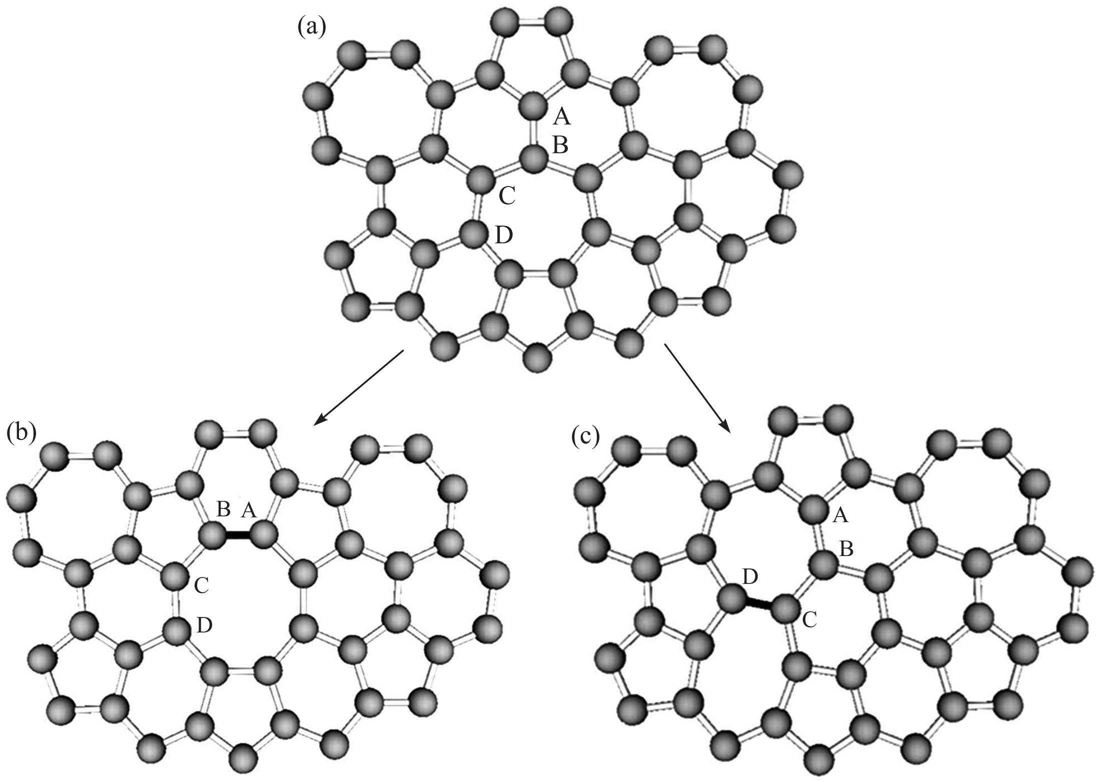

Рис. 6. Иллюстрация путей формирования дефектов структуры фаграфена за счет трансформаций Стоуна–Уэльса. (a) – Фрагмент бездефектного фаграфена. (b) – Дефект I образуется при повороте связи AB на угол $\approx 90°$. (c) – Дефект II образуется при повороте связи CD на угол $\approx 90°$. Повернувшиеся связи выделены черным цветом

3. А. Е. Галашев, О. Р. Рахманова, УФН **184**, 1045 (2014).
4. M. M. Haley, Pure Appl. Chem. **80**, 519 (2008).
5. Л. А. Чернозатонский, П. Б. Сорокин, А. Г. Квашнин, Д. Г. Квашнин, Письма в ЖЭТФ **90**, 144 (2009).
6. G. X. Li, Y. L. Li, H. B. Liu, Y. B. Guo, Y. J. Li, and D. B. Zhu, Chem. Commun. **46**, 3256 (2010).
7. А. Л. Ивановский, Успехи химии **81**, 571 (2012).
8. X.-L. Sheng, H.-J. Cui, F. Ye, Q.-B. Yan, Q.-R. Zheng, and G. Su, J. Appl. Phys. **112**, 074315 (2012).
9. Y. Liu, G. Wang, Q. Huang, L. Guo, and X. Chen, Phys. Rev. Lett. **108**, 225505 (2012).
10. Е. А. Беленков, А. Е. Коченгин, ФТТ **57**, 2071 (2015).
11. D. Malko, C. Neiss, F. Viñes', and A. Görling, Phys. Rev. Lett. **108**, 086804 (2012).
12. H. Huang, W. Duan, and Z. Liu, New J. Phys. **15**, 023004 (2013).
13. L.-C. Xu, R.-Z. Wang, M.-S. Miao, X.-L. Wei, Y.-P. Chen, H. Yan, W.-M. Lau, L.-M. Liu, and Y.-M. Ma, Nanoscale **6**, 1113 (2014).
14. Z. Wang, X.-F. Zhou, X. Zhang, Q. Zhu, H. Dong, M. Zhao, and A. R. Oganov, Nano Lett. **15**, 6182 (2015).
15. A. J. Stone and D. J. Wales, Chem. Phys. Lett. **128**, 501 (1986).
16. J. Ma, D. Alfè, A. Michaelides, and E. Wang, Phys. Rev. B **80**, 033407 (2009).
17. M. M. Maslov, A. I. Podlivaev, and K. P. Katin, Mol. Simul. **42**, 305 (2016).
18. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, Письма в ЖЭТФ **101**, 190 (2015).
19. L. A. Openov and A. I. Podlivaev, Physica E **70**, 165 (2015).
20. A. I. Podlivaev and L. A. Openov, Phys. Lett. A **379**, 1757 (2015).
21. G. V. Vineyard, J. Phys. Chem. Sol. **3**, 121 (1957).