Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 11, с. 746 – 750 © 2019 г. 10 июня

Разупорядочение Стоун–Уэльсовского графена при высокой температуре

Л. А. Опенов, А. И. Подливаев[1)]

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

Поступила в редакцию 16 апреля 2019 г.
После переработки 30 апреля 2019 г.
Принята к публикации 30 апреля 2019 г.

Численно исследовано термоактивированное разупорядочение структуры Стоун–Уэльсовского графена – недавно предсказанного нового аллотропа графена. Исследованы упругие характеристики аллотропа. Определены модуль Юнга $E = 857$ ГПа и коэффициент Пуассона $\nu = 0.39$. Процессы дефектообразования при сильном нагреве изучены методом молекулярной динамики в режиме реального времени. Показано, что плавление начинается с образования в монослое больших окон и отщепления от него углеродных цепочек, ориентированных в поперечном направлении. При анализе результатов использован критерий плавления двумерных систем. Оценка сверху дает для температуры плавления величину ~ 3800 K – намного меньше, чем у графена.

DOI: 10.1134/S0370274X19110055

После открытия графена [1] с его уникальными механическими [2] и электронными [3] характеристиками было теоретически предложено много других квазидвумерных углеродных структур, включая октаграфен [4], Т-графен [5], фаграфен [6], пентаграфен [7] и пр., а также их разнообразные химические модификации: графан [8], диаман [9], графон [10], пентаграфан [11] и др. Особый интерес вызывает отмеченная в дискуссионной статье [12] возможная высокотемпературная сверхпроводимость в графеновых материалах. Насколько нам известно, из числа предсказанных низкоразмерных углеродных и углеводородных материалов к настоящему времени экспериментально изготовлены только графан, графин и графдин [13, 14], а также диаман на подложке SiC (0001) [15] и фторированный алмаз (F-диаман) на подложке CuNi (111) [16].

Целенаправленный поиск новых квазидвумерных углеродных соединений, выполненный в работе [17] путем систематических первопринципных расчетов, позволил обнаружить ранее неизвестный аллотроп графена, термодинамическая устойчивость которого выше, чем у большинства других аллотропов, что вселяет надежду на возможность его экспериментального изготовления. Этот аллотроп состоит из регулярно расположенных дефектов Стоуна–Уэльса (Stone–Wales – SW), поэтому авторы назвали его SW-графеном.

Как известно, топологические дефекты SW появляются в графене при трансформации SW [18] – повороте связи C–C на угол 90°, в результате чего образуются два семиугольника с общей стороной и два пятиугольника (рис. 1). В графене дефекты SW

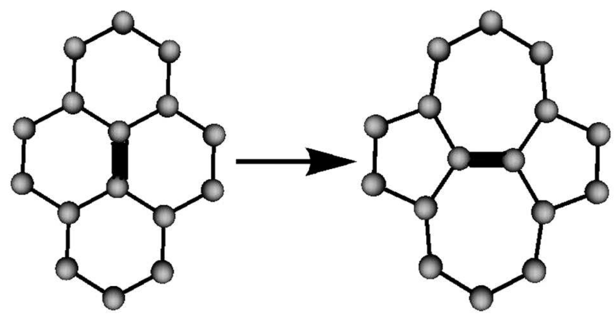

Рис. 1. Трансформация Стоуна–Уэльса. Поворачивающаяся связь выделена жирным

играют двоякую роль [19]. С одной стороны, они рассеивают электронные волны, приводя к уменьшению подвижности носителей, а с другой – индуцируют локальную энергетическую щель на уровне Ферми [20], что может использоваться для конструирования разнообразных наноэлектронных устройств. В SW-графене дефекты SW не являются дефектами в общепринятом смысле этого слова, а представляют собой неотъемлемую часть структуры, располагаясь периодически. При этом каждый дефект SW окаймлен по своему периметру шестиугольниками из

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

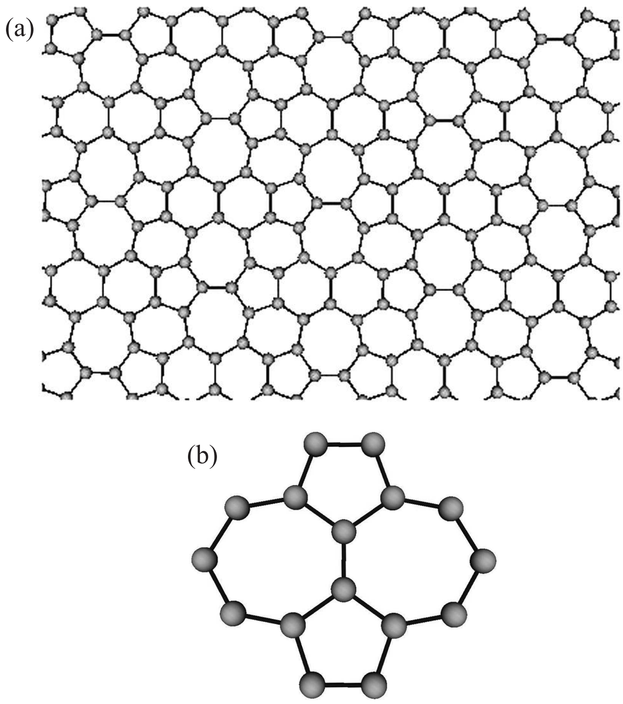

Рис. 2. Фрагмент структуры (a) и примитивная элементарная ячейка (b) SW-графена

связей C–C, см. рис. 2a. Примитивная элементарная ячейка включает 16 атомов (рис. 2b).

Расчеты электронной структуры показали [17], что SW-графен является полуметаллом с искаженными и сильно анизотропными дираковскими конусами. В спектрах собственных колебаний мнимые частоты отсутствуют, что говорит о динамической устойчивости SW-графена. Об этом же свидетельствуют и данные молекулярной динамики: при $T = 300$ K в сверхъячейке 3×3 нарушений структуры обнаружено не было, по крайней мере за время 5 пс.

Для разработки методов изготовления и оптимизации маршрута теплового отжига SW-графена представляется важным изучить характер эволюции его структуры при гораздо более высоких температурах и в течение более длительного времени. Целью настоящей работы является численное моделирование процессов термоактивированного разупорядочения SW-графена при $T = 3000{-}5000$ K, определение основных типов дефектов и характерных времен их образования/отжига. Для моделирования динамики сверхъячеек 3×3 и 4×4 мы использовали метод скоростей Верле с шагом по времени 1 фс. Граничные условия выбирались периодическими в двух планарных направлениях и свободными в поперечном направлении. Межатомные взаимодействия описывались в рамках неортогональной модели сильной связи [21], которая хорошо зарекомендовала себя при численном моделировании квазидвумерных углеродных систем [22, 23].

Энергию связи атомов в SW-графене мы вычисляли по формуле $E_b = E(N) - N \cdot E(1)$, где $E(N)$ – полная энергия N-атомной сверхъячейки, $E(1)$ – энергия одного атома углерода. Для обеих изученных сверхъячеек мы нашли $E_b = -7.195$ эВ/атом. Отрицательная величина E_b указывает на энергетическую выгодность образования SW-графена из изолированных атомов. При этом, однако, энергия связи в SW-графене выше, чем в графене, для которого наша модель дает $E_b = -7.356$ эВ/атом, т.е. SW-графен термодинамически менее устойчив (разница ΔE_b составляет 161 мэВ/атом, что не сильно отличается от величины $\Delta E_b = 149$ мэВ/атом, найденной из первых принципов [17]). Тем не менее выполненный в работе [17] анализ показал, что для SW-графена величина E_b ниже, чем для большинства других аллотропов, т.е. он термодинамически устойчивее их, а потому имеет больше шансов на экспериментальное изготовление.

Расчет спектров собственных колебаний путем численной диагонализации динамической матрицы показал, что в обеих сверхъячейках все частоты являются действительными – в соответствии с данными работы [17].

Мы также изучили механические свойства SW-графена. Определив упругие постоянные C_{11}, C_{22} и C_{12} сверхъячейки 4×4, мы рассчитали упругую жесткость $D = 287$ Н/м. Принимая эффективную толщину монослоя d равной расстоянию 0.335 нм между соседними слоями в графите (как это обычно делается для графена [24] и для удобства сопоставления с данными по графену), найдем модуль Юнга $E = D/d = 857$ ГПа. Это чуть меньше экспериментального значения модуля Юнга в графене $E = 1.0 \pm 0.1$ ТПа [24]. Для коэффициента Пуассона мы получили $\nu = 0.39$, что более чем в два раза превышает величину $\nu = 0.16$ в графите [25].

На рисунке 3 изображены атомные конфигурации, образующиеся в процессе эволюции сверхъячейки 4×4 после ее нагрева до температуры $T = 4030$ K. Видно, что тепловые колебания атомов приводят к сильному изгибу монослоя. Время от времени некоторые межатомные связи разрываются, но затем очень быстро (за ~ 0.01 пс) восстанавливаются. Иногда в результате разрыва связей образуются небольшие восьмизвенные кольца, см. рис. 3b. До момента своего отжига они могут существовать в течение 0.1–1 пс и дольше. Со временем количество этих колец и/или число звеньев в них увеличивается за счет раз-

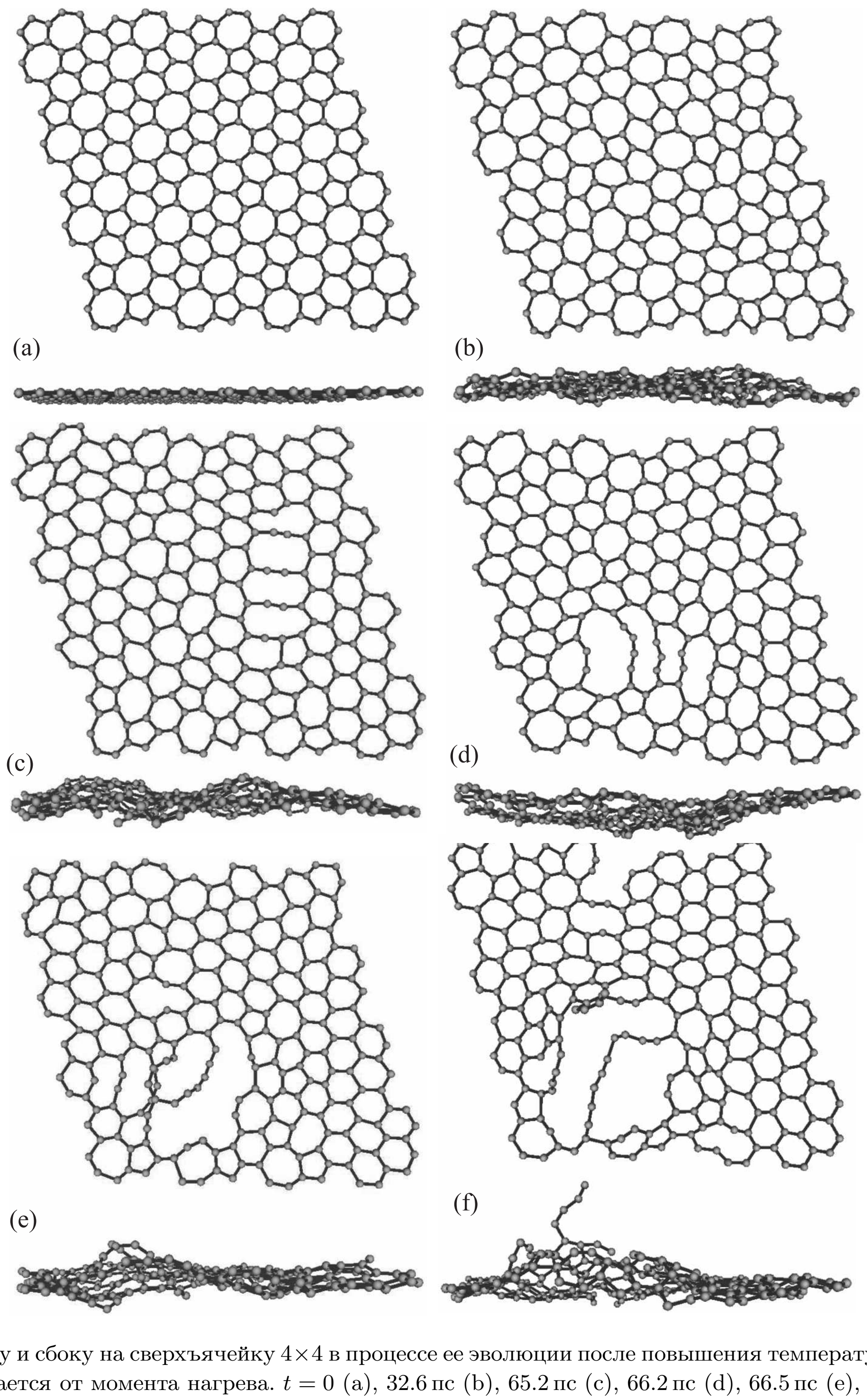

Рис. 3. Виды сверху и сбоку на сверхъячейку 4×4 в процессе ее эволюции после повышения температуры до $T = 4030$ K. Время t отсчитывается от момента нагрева. $t = 0$ (a), 32.6 пс (b), 65.2 пс (c), 66.2 пс (d), 66.5 пс (e), 67.4 пс (f)

рыва все новых и новых связей (рис. 3c, d). По мере накопления таких колец и увеличения их размеров формируются большие "окна" (рис. 3e). В результате от монослоя отщепляются углеродные цепочки, ориентируясь в поперечном направлении (рис. 3f). Формирование таких цепочек наблюдалось также при численном моделировании плавления графена в работе [26]. Заметим, что разупорядоченные области монослоя соседствуют с участками, в которых кристаллический порядок сохранился (рис. 3d–f). Это типичный признак фазовых переходов первого рода, к которым относится и плавление.

Обсудим полученные результаты с точки зрения критерия плавления. Нагревание твердого тела приводит к увеличению среднеквадратичных смещений атомов из их положений равновесия $\sqrt{\langle \mathbf{u} \rangle^2}$. Согласно Линдеману, плавление начинается, когда отношение $\sqrt{\langle \mathbf{u} \rangle^2}$ к межатомному расстоянию достигает величины ≈ 0.2 [27]. Этот критерий, однако, неприменим к квазидвумерным твердым телам из-за логарифмической расходимости $\sqrt{\langle \mathbf{u} \rangle^2}$ [28]. Поэтому мы используем другой критерий. Он был сформулирован в работе [29] специально для двумерных систем и основан на анализе температурной зависимости параметра $\gamma = \pi n \langle |\mathbf{u}(\mathbf{R}+\mathbf{a}_0) - \mathbf{u}(\mathbf{R})|^2 \rangle$, где n – концентрация атомов, $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ и $\mathbf{u}(\mathbf{R}+\mathbf{a}_0)$ – смещения атомов, отстоящих друг от друга на вектор трансляции $\mathbf{a}_0$. Численное моделирование различных квазидвумерных твердых тел, включая графен, показало [26, 29], что плавление происходит при $\gamma \approx 0.1$.

На рисунке 4 показано, как γ изменяется в процессе эволюции сверхъячейки 4×4 при $T = 4030$ K.

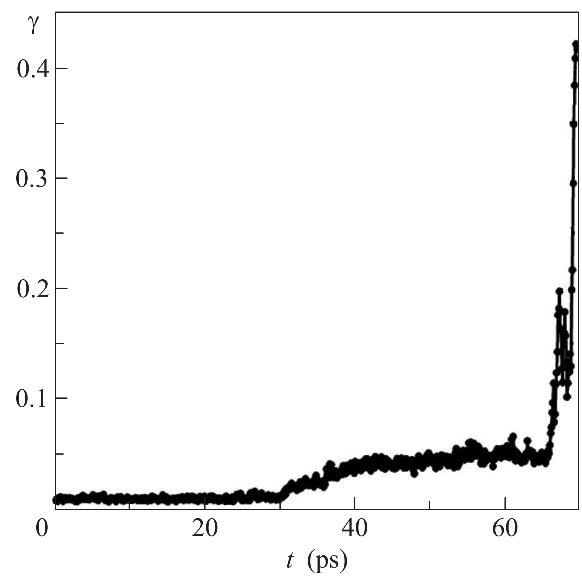

Рис. 4. Зависимость параметра γ (см. текст) от времени после нагрева сверхъячейки 4×4 до температуры $T = 4030$ K

Видно, что в начальный момент параметр γ составляет ~ 0.01 и медленно увеличивается со временем t, а затем резко возрастает. Следуя приведенному выше критерию, определим характерное время τ разупорядочения (плавления) сверхъячейки из условия $\gamma(\tau) = 0.1$. Получим $\tau = 66.5$ пс. Повышение температуры приводит к ускорению процесса плавления, а понижение – к его замедлению. При этом время плавления, соответственно, уменьшается и увеличивается. Например, $\tau = 39.6$ пс при $T = 4120$ K и $\tau = 94.6$ пс при $T = 3940$ K. По мере приближения к температуре плавления T_m величина τ должна неограниченно возрастать, так что $\tau^{-1} \to 0$ при $T \to T_m$. Расчетные значения τ^{-1} при нескольких различных температурах представлены на рис. 5. Видно, что грубая оценка температуры плавления

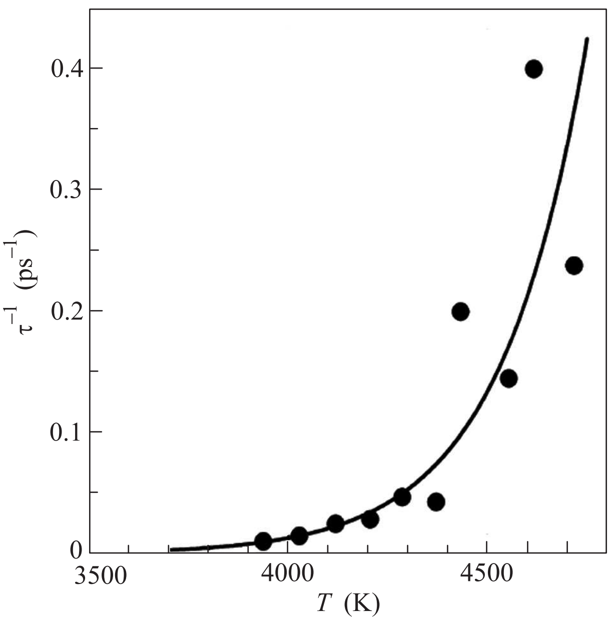

Рис. 5. Температурная зависимость обратного времени плавления τ для сверхъячейки 4×4. Точки – результаты расчета, сплошная линия – экстраполяция на область низких температур

дает $T_m \approx 3800$ K для сверхъячейки 4×4.

В заключение заметим, что приведенные в настоящей работе результаты получены для небольших модельных систем. Так как увеличение размеров образца ведет к уменьшению температуры плавления [30, 31], то для монослоя SW-графена можно ожидать $T_m \approx 3500$ K и даже ниже. Это значительно меньше, чем в графене, для которого различные теоретические подходы дают $T_m = 4500{-}5100$ K [29, 31, 32].

В дальнейшем представляет интерес изучить плавление SW-графена с использованием метода Монте-Карло – подобно тому, как это было сделано для графена в работах [29, 31].

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований # 18-02-00278-а и выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

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. A.E. Галашев, О.Р. Рахманова, УФН **184**, 1045 (2014).
3. 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).
4. X.-L. Sheng, H.-J. Cui, F. Ye, Q.-B. Yan, Q.-R. Zheng, and G. Su, J. Appl. Phys. **112**, 074315 (2012).
5. Y. Liu, G. Wang, Q. Huang, L. Guo, and X. Chen, Phys. Rev. Lett. **108**, 225505 (2012).
6. Z. Wang, X.-F. Zhou, X. Zhang, Q. Zhu, H. Dong, M. Zhao, and A.R. Oganov, Nano Lett. **15**, 6182 (2015).
7. S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, Proc. Nat. Acad. Sci. **112**, 2372 (2015).
8. J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, and G.D. Barber, Phys. Rev. B **75**, 153401 (2007).
9. Л.А. Чернозатонский, П.Б. Сорокин, А.Г. Квашнин, Д.Г. Квашнин, Письма в ЖЭТФ **90**, 144 (2009).
10. J. Zhou, Q. Wang, Q. Sun, X.C. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, Nano Lett. **9**, 3867 (2009).
11. H. Einollahzadeh, S.M. Fazeli, and R.S. Dariani, Sci. Technol. Adv. Mat. **17**, 610 (2017).
12. G.E. Volovik, Письма в ЖЭТФ **107**, 537 (2018).
13. 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, and K.S. Novoselov, Science **323**, 610 (2009).
14. Y. Li, L. Xu, H. Liu, and Y. Li, Chem. Soc. Rev. **43**, 2572 (2014).
15. Y. Gao, T. Cao, F. Cellini, C. Berger, W.A. de Heer, E. Tosatti, E. Riedo, and A. Bongiorno, Nature Nanotech. **13**, 133 (2018).
16. P.V. Bakharev, M. Huang, M. Saxena, S.W. Lee, S.H. Joo, S.O. Park, J. Dong, D. Camacho-Mojica, S. Ji, Y. Kwon, M. Biswal, F. Ding, S.K. Kwak, Z. Lee, and R.S. Ruoff, https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1901/1901.02131.pdf.
17. H. Yin, X. Shi, C. He, M. Martinez-Canales, J. Li, C.J. Pickard, C. Tang, T. Ouyang, C. Zhang, and J. Zhong, Phys. Rev. B **99**, 041405 (2019).
18. A.J. Stone and D.J. Wales, Chem. Phys. Lett. **128**, 501 (1986).
19. F. Banhart, J. Kotakoski, and A.V. Krasheninnikov, ACS Nano **5**, 26 (2011).
20. X. Peng and R. Ahuja, Nano Lett. **8**, 4464 (2008).
21. M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, and K.P. Katin, Molecular Simulation **42**, 305 (2016).
22. А.И. Подливаев, Л.А. Опенов, Письма в ЖЭТФ **103**, 204 (2016).
23. Л.А. Опенов, А.И. Подливаев, Письма в ЖЭТФ **107**, 747 (2018).
24. C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, and J. Hone, Science **321**, 385 (2008).
25. O.L. Blakslee, J. Appl. Phys. **41**, 3373 (1970).
26. K.V. Zakharchenko, A. Fasolino, J.H. Los, and M.I. Katsnelson, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 202202 (2011).
27. Дж. Займан, *Принципы теории твердого тела*, Мир, М. (1966), 478 с.
28. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, М. (1976), ч. I, 584 с.
29. V.M. Bedanov, G.V. Gadiyak, and Yu.E. Lozovik, Phys. Lett. A **109**, 289 (1985).
30. S.K. Singh, M. Neek-Amal, and F.M. Peeters, Phys. Rev. B **87**, 134103 (2013).
31. J.H. Los, K.V. Zakharchenko, M.I. Katsnelson, and A. Fasolino, Phys. Rev. B **91**, 045415 (2015).
32. Л.А. Опенов, А.И. Подливаев, ФТТ **58**, 821 (2016).