Возможная непланарная структура фаграфена и его термическая устойчивость

А. И. Подливаев¹⁾, 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 липь незначительно уступает графену по устойчивости. Авторы назвали его фаграфеном (phagraphene). Наряду с 6атомными графеновыми кольцами из связей С–С

¹⁾e-mail: AIPodlivayev@mephi.ru

в фаграфене присутствуют также 5- и 7-атомные кольца (рис. 1). Все они упакованы таким образом,



Рис. 1. Планарная фаграфеновая сверхъячейк
а $3\times 3.$ 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-





Рис. 2. Планарная фаграфеновая сверхъячейка 2×2 (а) и виды сбоку на ее непланарные конфигурации с одним (b) и двумя (c) периодами волн поперечных смещений. Энергии связи $E_b = -7.137 \text{ эB}/\text{атом}$ (a), -7.146 эB/атом (b), -7.139 эB/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 М приходящихся на сверхъячейку периодов может различаться. Так, при n = 2 существуют две непланарные низкоэнергетические конфигурации: с M = 1 ($\lambda \approx 16$ 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 $\Delta Z \approx 2.7$ Å при M = 1 и $\Delta Z \approx 0.7$ Å при M = 2.

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



Рис. 3. Планарная фаграфеновая сверхъячейка 3×3 (а) 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)

 $\lambda \approx 12 \text{ Å}, \Delta Z \approx 1 \text{ Å}, а энергия на 0.003 эВ/атом ни$ же, чем у планарной конфигурации. У сверхъячейки 4 × 4 имеется два непланарных изомера: с <math>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 (а) 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 С–С образуют, как и в фаграфене, смежные 5-, 6- и 7- атомные кольца (рис. 5а). 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 $\Delta Z \approx 2.6$ Å. При использовании для релаксации DFT с базисом B3LYP/6-311G этот результат качественно не изменяется, хотя изгиб становится слабее ($\Delta Z \approx 0.9$ 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.

Письма в ЖЭТФ том 103 вып. 3-4 2016

За время 10 пс в сверхъячейке образовалось два дефекта, каждый из которых представляет собой 8атомное 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 $\approx 90^\circ$, см. рис. 6а и b. Haзовем их дефектами І. 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 С-С на угол $\approx 90^{\circ}$, см. рис. 6а и с. 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 $U \approx 8 \, \mathrm{sB}$ [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 $T\,=\,1500\,{\rm K}$ значения $\tau_{\rm I}\,=\,0.5\,{\rm c}$ и $\tau_{\rm H} = 10$ 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.

- 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).
- 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 ≈90°. (c) – Дефект II образуется при повороте связи CD на угол ≈90°. Повернувшиеся связи выделены черным цветом

- А. Е. Галашев, О. Р. Рахманова, УФН 184, 1045 (2014).
- 4. M. M. Haley, Pure Appl. Chem. 80, 519 (2008).
- Л. А. Чернозатонский, П. Б. Сорокин, А. Г. Квашнин, Д. Г. Квашнин, Письма в ЖЭТФ 90, 144 (2009).
- 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).
- X.-L. Sheng, H.-J. Cui, F. Ye, Q.-B. Yan, Q.-R. Zheng, and G. Su, J. Appl. Phys. **112**, 074315 (2012).
- 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).
- D. Malko, C. Neiss, F. Viñes', and A. Görling, Phys. Rev. Lett. **108**, 086804 (2012).
- H. Huang, W. Duan, and Z. Liu, New J. Phys. 15, 023004 (2013).

- 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).
- Z. Wang, X.-F. Zhou, X. Zhang, Q. Zhu, H. Dong, M. Zhao, and A. R. Oganov, Nano Lett. 15, 6182 (2015).
- A. J. Stone and D. J. Wales, Chem. Phys. Lett. **128**, 501 (1986).
- J. Ma, D. Alfè, A. Michaelides, and E. Wang, Phys. Rev. B 80, 033407 (2009).
- M. M. Maslov, A.I. Podlivaev, and K.P. Katin, Mol. Simul. 42, 305 (2016).
- А.И. Подливаев, Л.А. Опенов, Письма в ЖЭТФ 101, 190 (2015).
- L. A. Openov and A. I. Podlivaev, Physica E 70, 165 (2015).
- A.I. Podlivaev and L.A. Openov, Phys. Lett. A 379, 1757 (2015).
- 21. G.V. Vineyard, J. Phys. Chem. Sol. 3, 121 (1957).