

Притяжение топологических дефектов в графене

А. И. Подливаев¹⁾, Л. А. Опенов

Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 ноября 2014 г.

После переработки 8 декабря 2014 г.

Посредством компьютерного моделирования изучено взаимодействие топологических дефектов Стоуна–Уэльса в графене. Обнаружены такие конфигурации двух дефектов, энергия которых лежит ниже энергии монослоя с двумя удаленными друг от друга дефектами. Это свидетельствует о взаимном притяжении дефектов и указывает на возможность образования их скоплений. Причиной притяжения является интерференция создаваемых дефектами волнообразных искажений структуры монослоя. Амплитуда поперечных смещений атомов в окрестности пары дефектов при этом достигает 2–3 Å. Такая сильная деформация графена дефектами Стоуна–Уэльса может служить одной из причин его “помятой” текстуры, наблюдаемой на эксперименте.

DOI: 10.7868/S0370274X1503008X

Многие свойства твердых тел (прочностные, тепловые, электрические и т.д.) чрезвычайно чувствительны к дефектам их структуры. В трехмерных кристаллах элементарными собственными дефектами являются вакансии и междоузлия. В квазидвумерных материалах (например, в графене [1]), а также в фуллеренах и нанотрубках могут присутствовать так называемые топологические дефекты, которые возникают в результате соответствующей перегруппировки межатомных связей без удаления и добавления атомов. Простейшим из них является точечный дефект Стоуна–Уэльса (Stone–Wales, SW) [2]. Он образуется при повороте одной из связей С–С (кора дефекта) на угол 90° , в результате чего четыре шестиугольника преобразуются в два семиугольника и два пятиугольника, см. рис. 1а. Дефекты SW оказывают существенное влияние на структурные и электрические характеристики графена [3]. Например, они нарушают симметрию кристаллической решетки, делая две подрешетки неэквивалентными и тем самым приводя к появлению запрещенной зоны в электронном спектре [4], что важно для практических приложений в нанoeлектронике. Кроме того, дефекты SW представляют интерес как центры предпочтительной абсорбции различных элементов [5].

После образования дефекта SW в графене он не остается плоским [6] (как ошибочно считалось на протяжении длительного времени): два атома повернувшейся связи С–С смещаются перпендикулярно плоскости монослоя на ≈ 0.3 Å в противоположных направлениях, увлекая за собой большое коли-

чество других атомов, находящихся на расстоянии до нескольких нанометров от кора. При этом разница поперечных смещений атомов достигает 1.7 Å в 260-атомной сверхъячейке [6]. В результате энергия системы понижается на ≈ 0.8 эВ [6, 7] и возникает синусообразное искажение монослоя (рис. 1б). Если оба атома смещаются в одном направлении на

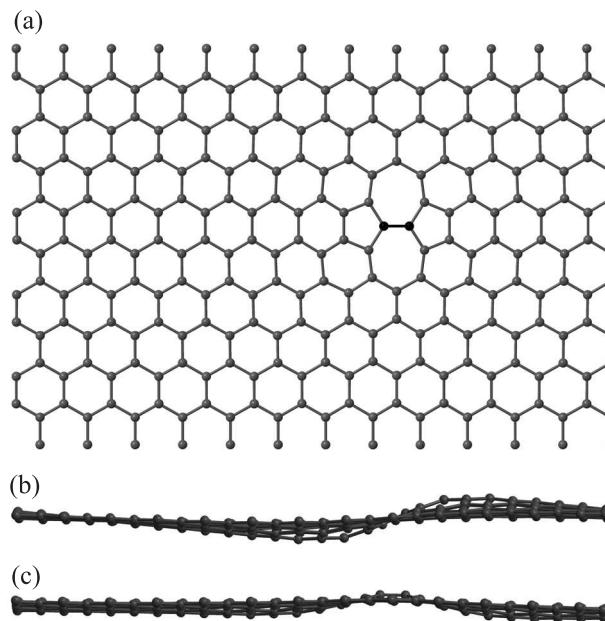


Рис. 1. Дефект Стоуна–Уэльса в графене. (а) – Плоский дефект Стоуна–Уэльса. Вид сверху. Черным цветом выделена связь С–С, повернувшаяся на угол 90° (кор дефекта). Синусообразный (б) и косинусообразный (с) дефекты Стоуна–Уэльса в графене (вид сбоку)

¹⁾e-mail: AIPodlivayev@mephi.ru

$\approx 0.5 \text{ \AA}$, то искажение монослоя имеет косинусообразную форму (рис. 1с), что соответствует седловой точке на поверхности потенциальной энергии [6]. В обоих случаях профиль поперечных смещений атомов имеет форму волны (поперечное смещение атомов знакопеременно), длина которой близка к размеру сверхъядчейки в соответствующем направлении, а максимальные смещения достигаются на расстоянии $\approx 5 \text{ \AA}$ от края.

Для практических целей нужно знать, во-первых, как электронные характеристики графена и его адсорбционная способность зависят от концентрации дефектов SW [4, 5] и, во-вторых, остаются ли дефекты SW (созданные, например, электронным облучением) изолированными или же могут образовывать скопления. Ответ на последний вопрос зависит от характера взаимодействия дефектов SW между собой. В работе [8] была из первых принципов рассчитана энергия E_f формирования упорядоченной системы дефектов SW при различных расстояниях d между дефектами. Увеличение E_f при уменьшении d авторы интерпретировали как взаимное отталкивание двух дефектов. Заметим, однако, что дефектный монослой графена моделировался в [8] путем использования периодических граничных условий для небольшой (менее 100 атомов) сверхъядчейки, содержащей один-единственный дефект SW. При такой постановке задачи величина d определяется размером сверхъядчейки, а взаимодействие имеет место между дефектом и его образами в других сверхъядчейках, т.е. дефект фактически взаимодействует сам с собой. Кроме того, сглаживаются все эффекты, связанные с возможной анизотропией взаимодействия.

В настоящей работе энергии $E(2)$ сравнительно больших 252- и 260-атомных сверхъядчек, каждая из которых содержит два дефекта SW, сопоставлены с энергиями бездефектных сверхъядчек $E(0)$ и сверхъядчек с одним дефектом $E(1)$. Энергия взаимодействия дефектов определялась как $E_{\text{int}} = E(2) + E(0) - 2E(1)$, т.е. по стандартной формуле для энергии связи двух частиц [9] (положительная величина E_{int} отвечает отталкиванию, а отрицательная – притяжению). По обоим направлениям в плоскости монослоя выбирались периодические граничные условия. Расстояние между дефектами было меньше расстояния до их образов в соседних сверхъядчейках, т.е. основной вклад в E_{int} давало взаимодействие между собственно дефектами, а не дефектов с образами. Межатомные взаимодействия описывались в рамках неортогональной модели сильной связи [10], которая хотя и уступает по точности *ab initio* подходам, но

для межатомных расстояний и энергий связи различных углеродных структур дает значения, хорошо согласующиеся с экспериментом и первопринципными расчетами [10, 11]. Кроме того, эта модель гораздо менее требовательна к компьютерным ресурсам и дает возможность моделировать системы из нескольких сотен атомов.

Мы изучили пять конфигураций двух дефектов SW, соответствующих их различной взаимной ориентации и различному (насколько позволяют размеры сверхъядчейки) расстоянию между ними. Структуру каждой из них мы оптимизировали как по периодам сверхъядчейки, так и по координатам всех составляющих ее атомов. В трех рассмотренных конфигурациях дефекты расталкиваются (т.е. $E_{\text{int}} > 0$), а в двух – притягиваются, причем достаточно сильно. Эти конфигурации (I и II) изображены на рис. 2а

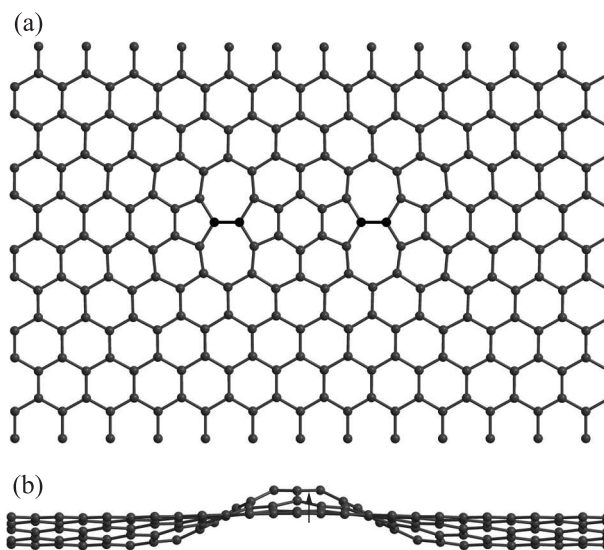


Рис. 2. Два дефекта Стоуна–Уэльса в конфигурации I. (а) – Вид сверху. Коры дефектов выделены черным цветом. (б) – Вид сбоку в направлении, перпендикулярном корам дефектов. Стрелка показывает максимальное поперечное смещение атомов над плоскостью монослоя

и 3а. Обе являются устойчивыми (в спектрах нормальных колебаний, рассчитанных путем диагонализации гессиана, отсутствуют мнимые частоты, а максимальные частоты равны 1692 см^{-1} для конфигурации I и 1675 см^{-1} для конфигурации II, что на $\approx 120 \text{ см}^{-1}$ больше, чем в бездефектной сверхъядчейке). В конфигурации I (рис. 2а) коры дефектов лежат на одной прямой. Энергия этой конфигурации минимальна, когда оба дефекта являются синусоподобными (рис. 1б), причем ближайшие друг к другу атомы разных коров смещены (перпендикулярно

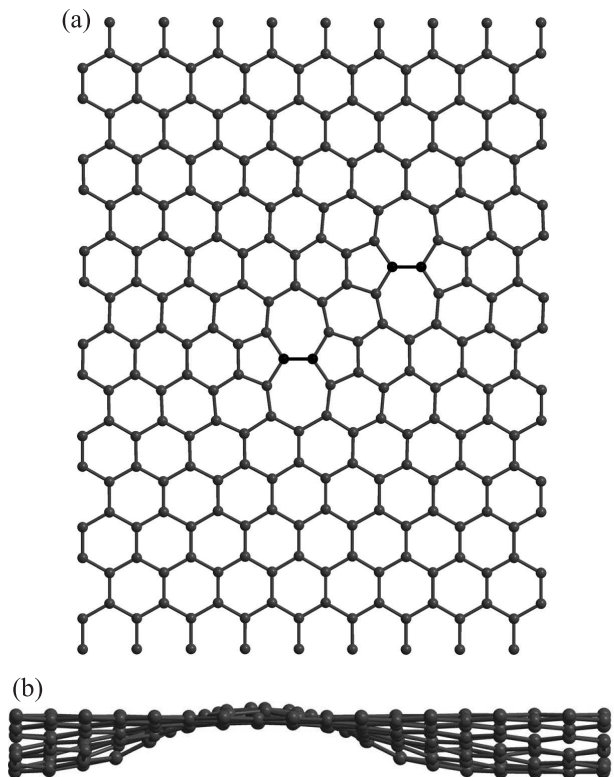


Рис. 3. То же, что на рис. 2, в конфигурации II

но монослою) в одном направлении, и поэтому поперечные смещения атомов в области между корами суммируются, образуя четко выраженный максимум высотой 1.7 \AA (рис. 2b). С другой стороны от каждого кора атомы смещены в противоположном направлении. В результате максимальный поперечный размер деформированной двумя дефектами сверхъячейки составляет $\Delta z = 2.9 \text{ \AA}$, что почти в два раза больше, чем для одного синусоподобного дефекта SW [6]. Расстояние между дефектами (определяемое как расстояние между центрами их коров) составляет $d = 7.5 \text{ \AA}$, а энергия взаимодействия равна $E_{\text{int}} = -0.60 \text{ эВ}$. Уменьшение d до 5 \AA при сохранении взаимной ориентации коров дефектов приводит к увеличению полной энергии системы, что связано с наличием между корами энергетически невыгодной для графена пары смежных пятиугольников. Как следствие энергия взаимодействия, оставаясь отрицательной, уменьшается по модулю ($E_{\text{int}} = -0.16 \text{ эВ}$). Заметим, что несмотря на отрицательную величину E_{int} , дефекты при этом расталкиваются, так как увеличение d ведет к понижению E_{int} . При минимально возможной величине $d = 3 \text{ \AA}$ отталкивание усиливается ($E_{\text{int}} = 1.36 \text{ эВ}$) из-за формирования еще более невыгодного четырехугольника.

Еще одна конфигурация, в которой дефекты отталкиваются, приведена на рис. 4. В этой конфигура-

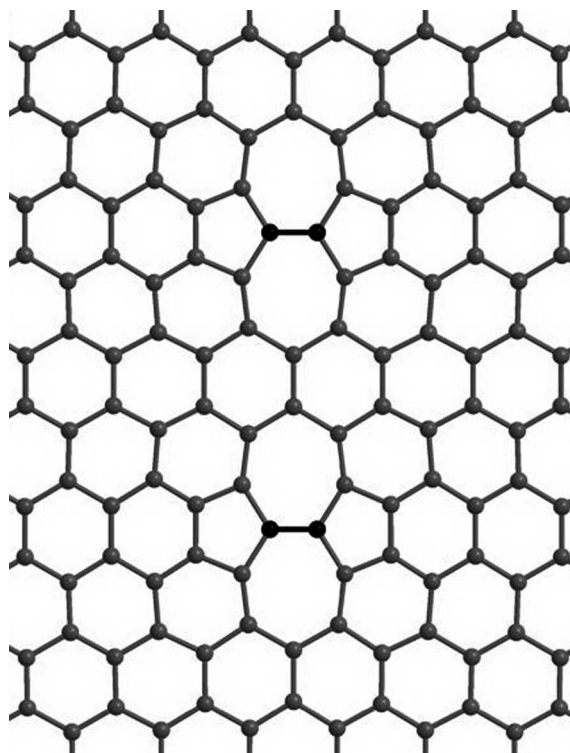


Рис. 4. Конфигурация, в которой два дефекта Стоуна–Уэльса отталкиваются друг от друга. Коры дефектов выделены черным цветом. Вид сверху

ции коры дефектов лежат на параллельных прямых, перпендикулярных соединяющему центры коров отрезку. Расстояние между дефектами $d = 8.5 \text{ \AA}$. Энергия взаимодействия $E_{\text{int}} = 0.75 \text{ эВ}$.

В конфигурации II (рис. 3a) коры дефектов лежат на параллельных прямых, направленных под углом к соединяющему центры коров отрезку. Энергия оказывается минимальной в случае, когда все четыре атома двух коров смещены в одну сторону от плоскости монослоя, причем, в отличие от косинусоподобного дефекта SW (рис. 1c), поперечные смещения двух атомов каждого кора существенно различаются (0.04 и 0.57 \AA). Как и в конфигурации I, максимально смещены ближайшие друг к другу атомы разных коров. Поэтому профиль поперечных смещений (рис. 3b) имеет похожую форму, хотя величина $\Delta z = 2.2 \text{ \AA}$ несколько меньше. Расстояние между дефектами $d = 6.7 \text{ \AA}$. Энергия взаимодействия $E_{\text{int}} = -1.24 \text{ эВ}$.

Так как $E_{\text{int}} \rightarrow 0$ при $d \rightarrow \infty$, из полученных результатов следует, что должно существовать равновесное расстояние d_0 , при котором энергия взаи-

модействования отрицательна и максимальна по модулю. По-видимому, $d_0 \approx 10 \text{ \AA}$ или несколько больше, т.е. имеет порядок характерного размера области сильного искажения монослоя одним синусо- или косинусоподобным дефектом SW (см. рис. 1). Для более точного определения d_0 требуется провести расчеты энергии взаимодействия дефектов в сверхрешетках гораздо больших размеров.

Заметим, что отталкивание пары дефектов SW от ее образов в соседних сверхъячейках дает положительный вклад в найденные нами значения энергии взаимодействия двух дефектов E_{int} . Поэтому логично ожидать, что с ростом размера сверхъячейки (т.е. при увеличении расстояния от дефектов до образов и, соответственно, ослаблении отталкивания) величина E_{int} не только останется отрицательной, но и увеличится по модулю.

Притяжение двух дефектов SW свидетельствует о том, что эти дефекты способны образовывать скопления, хотя для окончательного вывода необходимо исследовать возможность (и условия) их миграции по монослою. Сильная (с амплитудой в несколько ангстрем) волнообразная поперечная деформация монослоя такими скоплениями, равно как и парами соседних дефектов SW, может приводить к формированию “помятой” текстуры графена, наблюдаемой на эксперименте [12].

Первопричина притяжения дефектов SW в графене заключается, по нашему мнению, в анизотропном характере деформации монослоя дефектами. При конструктивной интерференции волн поперечных смещений от находящихся поблизости дефектов (рис. 2b и 3b) размер деформированного участка оказывается меньше суммарного размера областей деформации монослоя удаленными друг от друга дефектами. Поэтому и энергия увеличивается на меньшую величину. Здесь можно провести аналогию с межслоевыми междуузлиями (или сторонними атомами) в графите, которые притягиваются за счет деформации ближайших к ним графитовых слоев, если не образуют с ними ковалентных связей [13]. Разли-

чие состоит в том, что в графите межслоевые междуузлия располагаются между деформируемыми слоями, а в графене дефекты SW деформируют слои, в которых сами же и находятся.

В заключение отметим, что сильный изгиб фрагментов графена при наличии в них дефектов SW может способствовать формированию различных непланарных углеродных наноструктур, таких, как фуллерены, нанотрубки и т.д.

Авторы признательны М.М. Маслову за помощь в работе и обсуждение результатов. Работа выполнена в НИЯУ МИФИ при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект # 14-22-00098).

-
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. J. Stone and D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
 3. F. Banhart, J. Kotakoski, and A. V. Krasheninnikov, *ACS Nano* **5**, 26 (2011).
 4. X. Peng and R. Ahuja, *Nano Lett.* **8**, 4464 (2008).
 5. L. Chen, H. Hu, Yu. Qiyang, H. Z. Pan, Y. Y. Sun, and F. Liu, *Carbon* **49**, 3356 (2011).
 6. J. Ma, D. Alfe, A. Michaelides, and E. Wang, *Phys. Rev. B* **80**, 033407 (2009).
 7. А.И. Подливаев, Л.А. Опенев, *ФТТ* **57**, 802 (2015).
 8. S. N. Shirodkar and U. V. Waghmare, *Phys. Rev. B* **86**, 165401 (2012).
 9. В.Ф. Елесин, В.А. Кашурников, Л.А. Опенев, А.И. Подливаев, *ЖЭТФ* **99**, 237 (1991).
 10. М.М. Maslov, A. I. Podlivaev, and L. A. Openov, *Phys. Lett. A* **373**, 1653 (2009).
 11. L. A. Openov, A. I. Podlivaev, and M. M. Maslov, *Phys. Lett. A* **376**, 3146 (2012).
 12. J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth, *Nature* **446**, 60 (2007).
 13. V. F. Elesin and L. A. Openov, *Surface Science* **442**, 131 (1999).