

Взаимодействие дефектов Стоуна–Уэльса в графене

© 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@gmail.com

(Поступила в Редакцию 13 января 2015 г.)

Взаимодействие дефектов Стоуна–Уэльса в графене исследовано посредством компьютерного моделирования. Показано, что дефекты могут как отталкиваться друг от друга, так и притягиваться (в зависимости от их взаимной ориентации и расстояния между ними). Определяющую роль в механизме притяжения играет, по-видимому, сильная анизотропная деформация графена дефектами. Конструктивная интерференция создаваемых дефектами волнообразных искажений структуры монослоя приводит к большим поперечным смещениям атомов, что может быть одной из причин экспериментально наблюдаемой „помятой“ текстуры графена.

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

1. Введение

В квазидвумерных твердых телах могут присутствовать так называемые топологические дефекты, возникающие в результате перегруппировки межатомных связей, т. е. без образования вакансий и добавления сторонних примесных атомов. В графене [1] — кристалле с гексагональной решеткой — простейшим дефектом такого типа является дефект Стоуна–Уэльса (Stone–Wales, SW) [2]. Он формируется при повороте одной из связей С–С в плоскости монослоя на угол 90° (трансформации Стоуна–Уэльса [3]), что приводит к появлению двух семиугольников и двух пятиугольников (рис. 1). Для образования дефекта SW нужно преодолеть энергетический барьер высотой ~ 9 eV, соответствующий повороту связи С–С на угол 45° [4,5]. Энергия монослоя при этом повышается на ~ 5 eV [4–6], т. е. дефектная конфигурация не является термодинамически равновесной. Однако барьер для обратного перехода достаточно велик (~ 4 eV [4,5]), поэтому дефекты SW, сформировавшиеся, например, под воздействием облучения или при закалке от высоких температур на стадии синтеза, остаются устойчивыми и в нормальных условиях.

Поскольку дефекты SW нарушают симметрию решетки, индуцируя тем самым в графене диэлектрическую щель [7], графен с такими дефектами может найти применение в наноэлектронике. Кроме того, дефекты SW являются центрами предпочтительной адсорбции водорода и некоторых других химических элементов [8,9], что важно для ряда приложений. Не исключено также, что дефекты SW отвечают (по крайней мере, частично) за экспериментально наблюдаемую „шероховатость“ графена [10]. Наконец, наличие в графене или его фрагментах дефектов SW приводит к сильному изгибу монослоя и поэтому может способствовать формирова-

нию различных непланарных наноструктур, таких как фуллерены и нанотрубки.

Недавно было показано [6], что дефект SW в графене не остается плоским: существует конфигурация с более низкой энергией, в которой атомы повернутой связи С–С (кора дефекта) смещаются перпендикулярно монослою на ~ 0.3 Å в противоположных направлениях, что влечет за собой соответствующие смещения большого количества других атомов и приводит к волнообразному синусоподобному искажению монослоя с амплитудой ~ 1 Å (рис. 2, a), распространяющемуся на несколько нанометров в стороны от кора. Наряду с равновесной синусоподобной имеется еще одна волнообразная конфигурация дефекта SW — косинусоподобная (рис. 2, b). Она образуется в результате поперечного смещения пары атомов кора дефекта SW на ~ 0.5 Å в

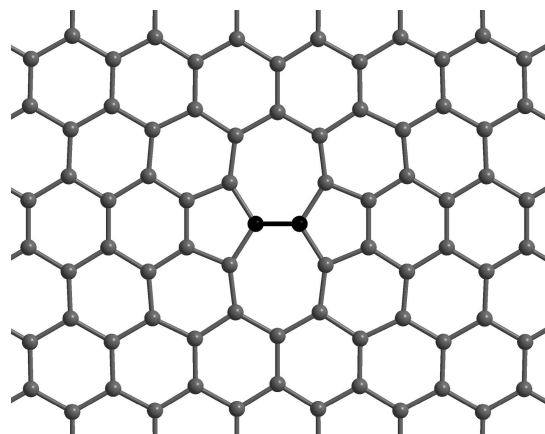


Рис. 1. Дефект Стоуна–Уэльса в гексагональной решетке. Черным цветом выделена связь, которая повернулась на угол 90° (кор дефекта).

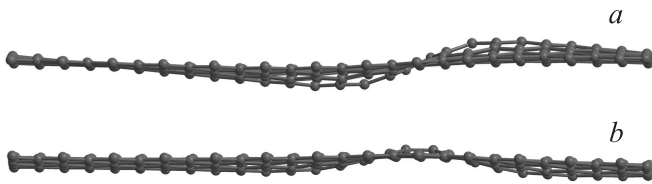


Рис. 2. Синусоподобная (а) и косинусоподобная (b) конфигурации дефекта Стоуна–Уэльса в графене (вид сбоку).

одном направлении и соответствует седловой точке поверхности потенциальной энергии для переходов между двумя вырожденными синусоподобными конфигурациями [6]. Ее энергия ниже, чем у плоской конфигурации, но выше, чем у синусоподобной.

Сильная деформация графена дефектами SW должна приводить к специфическому деформационному взаимодействию между ними по аналогии с межслоевыми атомами в графите [11]. Можно ожидать, что это взаимодействие будет анизотропным (по причине анизотропии волнообразных искажений графена дефектами SW). Ранее [12] было показано, что при увеличении расстояния между дефектами SW энергия их взаимодействия уменьшается, т. е. они расталкиваются. Заметим, однако, что авторы [12] пришли к этому выводу на основании расчетов, выполненных для небольших (менее 100 атомов) сверхъячеек с одним-единственным дефектом SW (использовались периодические граничные условия). При такой постановке задачи дефект взаимодействует только со своими образами в других сверхъячейках (расстояние до которых диктуется размерами сверхъячейки), а эффекты анизотропии сглаживаются из-за различной ориентации дефекта относительно его разных образов.

В настоящей работе для моделирования взаимодействия дефектов SW в графене используются сравнительно большие (более 250 атомов) сверхъячейки с двумя дефектами SW, расстояние между которыми меньше расстояний до их образов в соседних сверхъячейках. Это дает нам возможность изучить влияние взаимной ориентации дефектов на характер взаимодействия между ними и показать, что дефекты SW могут как расталкиваться, так и притягиваться друг к другу.

2. Методы расчета

Мы моделировали графен 252-атомной и 260-атомной сверхъячейками, состоящими из $9 \times 7 = 63$ и $13 \times 5 = 65$ условных 4-атомных элементарных ячеек соответственно (граничные условия по обоим направлениям в плоскости монослоя были периодическими). Межатомные взаимодействия описывались в рамках неортогональной модели сильной связи [13], которая хотя и уступает по точности *ab initio* подходам, но для структурных и энергетических характеристик углеродных структур дает значения, хорошо согласую-

щиеся с экспериментом и расчетами из первых принципов [13,14], будучи при этом гораздо менее требовательной к компьютерным ресурсам и позволяющей моделировать системы из нескольких сотен атомов за разумное время.

Структура каждой дефектной конфигурации оптимизировалась как по периодам сверхъячейки, так и по координатам всех составляющих ее атомов [15,16]. Для анализа устойчивости той или иной конфигурации мы рассчитывали спектр ее нормальных колебаний путем диагонализации гесссиана.

3. Результаты и их обсуждение

Энергия E_f формирования дефекта (или пары дефектов) SW в графене равна разности энергий E дефектной и идеальной сверхъячеек: $E_f(n) = E(n) - E(0)$, где $n = 0, 1$ или 2 — число дефектов SW в сверхъячейке. Энергия E_{int} взаимодействия двух дефектов определялась как $E_{int} = E(2) + E(0) - 2E(1) = E_f(2) - 2E_f(1)$, т. е. по стандартной формуле для энергии связи двух частиц [17].

Для плоского дефекта SW величина $E_f(1)$ составляет 5.03 eV в 260-атомной сверхъячейке и 4.92 eV в 252-атомной. Синусообразное искажение формы дефекта приводит к понижению $E_f(1)$ до 4.65 и 4.42 eV соответственно, что в целом согласуется с результатами работ [5,6]. Незначительное различие $E_f(1)$ в 260- и 252-атомной сверхъячейках обусловлено главным образом разными размерами этих сверхъячеек в направлении наиболее сильного искажения их структуры дефектом SW. Для синусоподобного дефекта это различие несколько больше, чем для плоского, так как область волнообразных поперечных смещений атомов распространяется практически на всю сверхъячейку (рис. 2, а).

Мы изучили три типа взаимной ориентации дефектов SW, соответствующие конфигурациям, в которых коры дефектов лежат 1) на одной прямой (конфигурация А, рис. 3); 2) на параллельных прямых, перпендикулярных соединяющему центры коров отрезку (конфигурация В, рис. 4); 3) на параллельных прямых, направленных под углом к этому отрезку (конфигурация С, рис. 5). В конфигурации А расстояние R между дефектами (принимаемое равным расстоянию между центрами их коров) варьировалось от 3 до 7.5 Å (рис. 3), а в конфигурациях В и С составляло 8.5 (рис. 4) и 6.7 Å (рис. 5) соответственно.

Для плоских дефектов SW мы получили следующие значения энергии взаимодействия: $E_{int} = 3.68, 1.97, 1.13$ eV (по мере увеличения R) в конфигурации А, $E_{int} = 0.28$ eV в конфигурации В и $E_{int} = -1.04$ eV в конфигурации С. Положительная величина E_{int} в конфигурациях А и В свидетельствует о том, что двум дефектам невыгодно находиться поблизости друг от друга, т. е. они расталкиваются. На это же указывает уменьшение E_{int} при увеличении расстояния между

дефектами в конфигурации *A*. Напротив, в конфигурации *C* величина E_{int} отрицательна, что свидетельствует о притяжении дефектов.

Рассмотрим теперь, к чему приводит синусо- или косинусообразное искажение структуры обоих дефектов SW. Прежде всего отметим, что для каждой из конфигураций (рис. 3–5) энергия сверхъячейки с двумя такими дефектами лежит ниже энергии сверхъячейки с двумя плоскими дефектами. При этом возможно несколько случаев, различающихся направлениями поперечных смещений атомов кора каждого дефекта как относительно друг друга, так и относительно атомов кора второго дефекта. Например, если в конфигурации *A* (рис. 3) оба дефекта SW являются синусоподобными, то ближайшие друг к другу атомы коров разных дефектов смещены либо в противоположных направлениях, либо в одном и том же,

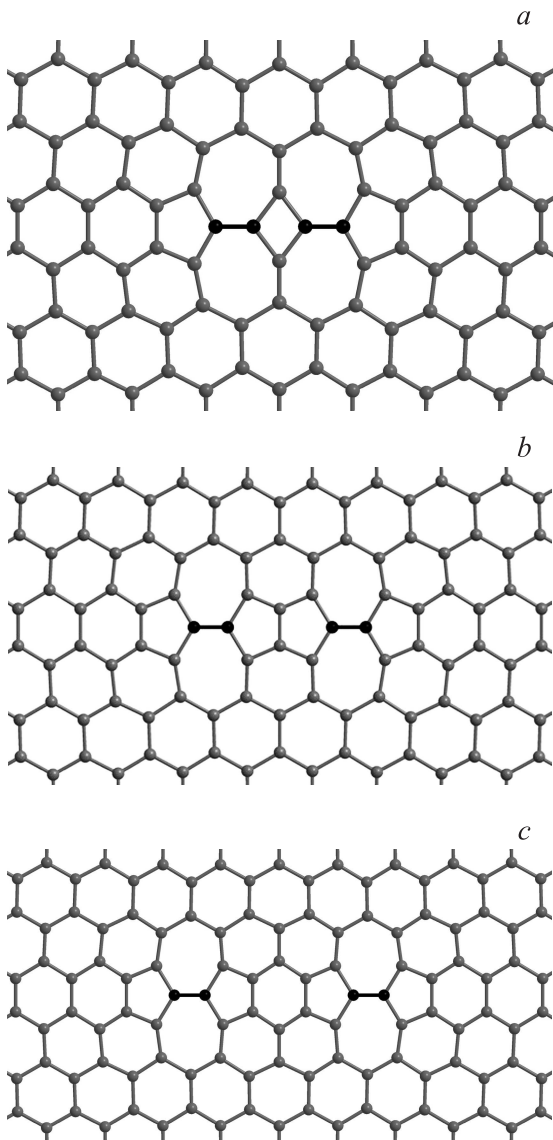


Рис. 3. Два дефекта Стоуна–Уэльса в конфигурации *A* при различном расстоянии между корами $R = 3$ (*a*), 5 (*b*), 7.5 Å (*c*). Вид сверху. Коры дефектов выделены черным.

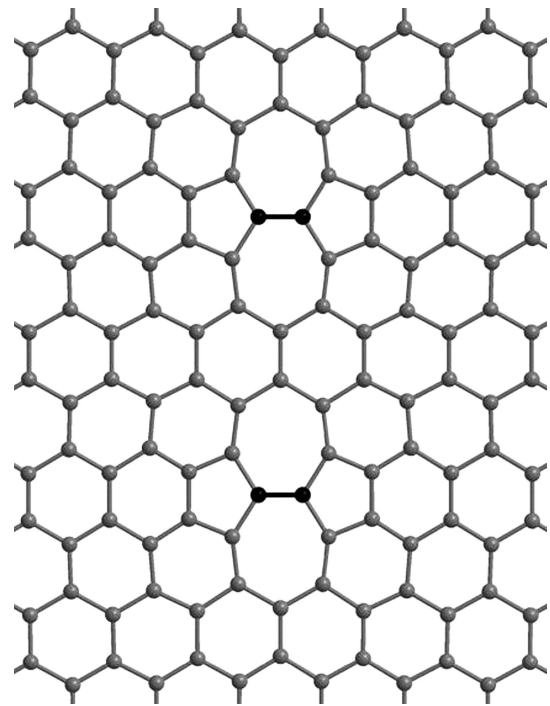


Рис. 4. Два дефекта Стоуна–Уэльса в конфигурации *B*. Вид сверху. Коры дефектов выделены черным.

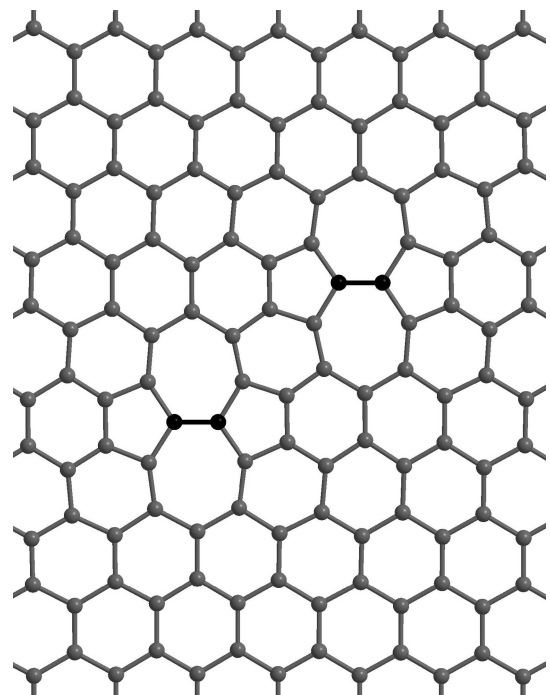


Рис. 5. То же, что на рис. 4, в конфигурации *C*.

вследствие чего профиль поперечных смещений остальных атомов сверхъячейки оказывается соответственно антисимметричным (рис. 6) или симметричным (рис. 7) относительно середины отрезка, соединяющего коры.



Рис. 6. Антисимметричный профиль поперечных смещений атомов сверхъячейки с двумя синусоподобными дефектами Стоуна–Уэльса в конфигурации *A* при минимально возможном расстоянии между корами (рис. 3, *a*). Вид сбоку в направлении нормали к корам дефектов.

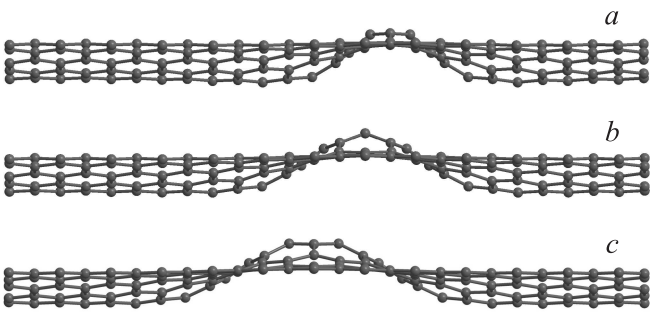


Рис. 7. Симметричные профили поперечных смещений атомов сверхъячейки с двумя синусоподобными дефектами Стоуна–Уэльса в конфигурации *A* при расстоянии $R = 3$ (*a*), 5 (*b*) и 7.5 Å (*c*) между корами дефектов (рис. 3, *a–c* соответственно). Вид сбоку в направлении нормали к корам дефектов.



Рис. 8. Антисимметричный профиль поперечных смещений атомов сверхъячейки с двумя синусоподобными дефектами Стоуна–Уэльса в конфигурации *B*. Находящиеся друг напротив друга атомы разных коров смещены в одну сторону от плоскости монослоя. Вид сбоку в направлении нормали к корам дефектов.

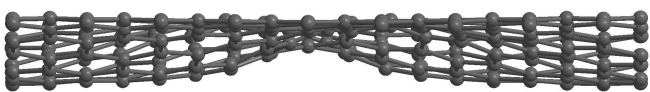


Рис. 9. Симметричный профиль поперечных смещений атомов сверхъячейки с двумя квазикосинусоподобными (см. текст) дефектами Стоуна–Уэльса в конфигурации *B*. Вид сбоку в направлении нормали к корам дефектов.

Антисимметричные состояния неустойчивы (в спектрах колебаний есть мнимые частоты) и при длительной релаксации переходят в симметричные.

В конфигурации *B* с двумя синусоподобными дефектами SW находящиеся друг напротив друга атомы коров различных дефектов (рис. 4) смещены относительно плоскости монослоя либо в одну сторону, либо в разные. В обоих случаях профиль поперечных смещений является антисимметричным (рис. 8). Как и в конфигурации *A*, эти состояния неустойчивы. Возможна и другая ситуа-

ция, когда оба атома каждого кора смещены в одном направлении, но не на одинаковые расстояния, как в косинусоподобном дефекте SW (рис. 2, *b*), а на существенно различающиеся (0.50 и 0.04 Å), вследствие чего связи С–С, образующие коры, не параллельны плоскости монослоя, а направлены к ней под углом $\sim 20^\circ$. Будем называть такие дефекты SW квазикосинусоподобными. Профиль поперечных смещений при этом симметричен (рис. 9).

И наконец, в конфигурации *C* оба дефекта SW являются квазикосинусоподобными (поперечные смещения атомов коров 0.57 и 0.04 Å, углы между корами и монослоем $\sim 20^\circ$). Здесь возможно два варианта: оба атома кора одного дефекта смещены либо в том же направлении, что и оба атома кора второго дефекта, либо в противоположном, что отвечает симметричному (рис. 10, *a*) и антисимметричному (рис. 10, *b*) профилю смещений соответственно, причем антисимметричное состояние опять оказывается неустойчивым.

Для устойчивых симметричных состояний двух синусоподобных дефектов SW в конфигурации *A* (рис. 7) энергия взаимодействия дефектов составляет $E_{\text{int}} = 1.36$, -0.15 и -0.60 eV при $R = 3$, 5 и 7.5 Å соответственно. Из физических соображений ясно, что $E_{\text{int}} \rightarrow 0$ при $R \rightarrow \infty$, поэтому должно существовать некоторое „критическое“ расстояние R_0 , отделяющее область расталкивания дефектов ($dE_{\text{int}}/dR < 0$ при $R < R_0$) от области их взаимного притяжения ($dE_{\text{int}}/dR > 0$ при $R > R_0$). По-видимому, $R_0 > 10$ Å (для более точного определения R_0 требуется рассчитать E_{int} в сверхъячейках, планарные размеры которых значительно превышают предполагаемую величину R_0). Для конфигурации *B* с квазикосинусоподобными дефектами SW (рис. 9) мы получили $E_{\text{int}} = 0.43$ eV (дефекты расталкиваются). В конфигурации *C* с квазикосинусоподобными дефектами и симметричным профилем поперечных смещений (рис. 10, *a*) энергия взаимодействия отрицательна: $E_{\text{int}} = -1.24$ eV. Это свидетельствует о притяжении дефектов, поскольку $dE_{\text{int}}/dR > 0$ вследствие того, что $E_{\text{int}} \rightarrow 0$ при $R \rightarrow \infty$.



Рис. 10. Симметричный (*a*) и антисимметричный (*b*) профили поперечных смещений атомов сверхъячейки с двумя квазикосинусоподобными (см. текст) дефектами Стоуна–Уэльса в конфигурации *C*. Коры смещены в одну (*a*) или в разные (*b*) стороны от плоскости монослоя. Вид сбоку в направлении нормали к корам дефектов.

Обращает на себя внимание тот факт, что в конфигурации C энергия взаимодействия квазикосинусоподобных дефектов SW (рис. 10, a) не только отрицательна, но и превышает по абсолютной величине энергию взаимодействия плоских дефектов. Это указывает на важную роль деформации монослоя дефектами в механизме их притяжения. Аналогичный эффект имеет место в графите для межслоевых примесных атомов [11,18,19], которые притягиваются вследствие того, что суммарная энергия деформации близлежащих графитовых слоев двумя такими атомами уменьшается по мере удаления этих атомов друг от друга. Специфика деформационного притяжения дефектов SW в графене [20] заключается в том, что дефекты SW деформируют слои, в которых сами же и находятся, тогда как в графите межслоевые междоузлия располагаются между деформируемыми ими слоями.

4. Заключение

Основным результатом настоящей работы является демонстрация возможности притяжения дефектов Стоуна–Уэльса в графене, предположительно за счет сильного анизотропного искажения структуры монослоя дефектами. Амплитуда поперечных смещений атомов в области между дефектами достигает 3 Å. Сильный изгиб графена или его фрагмента в окрестности пары дефектов можно использовать для изготовления различных непланарных углеродных наноструктур.

В дальнейшем представляет интерес изучить взаимодействие трех и более дефектов Стоуна–Уэльса в графене. Для этого, однако, требуются сверхъядейки существенно больших размеров. Поскольку взаимное притяжение дефектов может приводить к образованию их скоплений, еще один важный вопрос, требующий дополнительных исследований, заключается в определении механизма и условий миграции дефектов Стоуна–Уэльса по монослою.

Авторы признательны М.М. Маслову за помощь в работе и обсуждение результатов.

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] J.C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M.D. Rossell, M.F. Crommie, A. Zettl. *Nano Lett.* **8**, 3582 (2008).
- [3] A.J. Stone, D.J. Wales. *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
- [4] L. Li, S. Reich, J. Robertson. *Phys. Rev. B* **72**, 184 109 (2005).
- [5] А.И. Подливаев, Л.А. Опенев. *ФТТ* **57**, 802 (2015).
- [6] J. Ma, D. Alfé, A. Michaelides, E. Wang. *Phys. Rev. B* **80**, 033 407 (2009).
- [7] X. Peng, R. Ahuja. *Nano Lett.* **8**, 4464 (2008).
- [8] L. Chen, H. Hu, Yu. Quyang, H.Z. Pan, Y.Y. Sun, F. Liu. *Carbon* **49**, 3356 (2011).
- [9] L. Chen, J. Li, D. Li, M. Wei, X. Wang. *Solid State Commun.* **152**, 1985 (2012).
- [10] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth. *Nature* **446**, 60 (2007).
- [11] V.F. Elesin, L.A. Openov. *Surf. Sci.* **442**, 131 (1999).
- [12] S.N. Shirodkar, U.V. Waghmare. *Phys. Rev. B* **86**, 165 401 (2012).
- [13] M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Lett. A* **373**, 1653 (2009).
- [14] L.A. Openov, A.I. Podlivaev, M.M. Maslov. *Phys. Lett. A* **376**, 3146 (2012).
- [15] V.F. Elesin, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Low-Dim. Struct.* **11/12**, 91 (2000).
- [16] А.И. Подливаев, Л.А. Опенев. *ФТТ* **48**, 2104 (2006).
- [17] В.Ф. Елесин, В.А. Кашурников, Л.А. Опенев, А.И. Подливаев. *ЖЭТФ* **99**, 237 (1991).
- [18] D. Marton, K.J. Boyd, T. Lytle, J.W. Rabalais. *Phys. Rev. B* **48**, 6757 (1993).
- [19] V.F. Elesin, L.A. Openov. *Phys. Low-Dim. Struct.* **7/8**, 195 (1998).
- [20] А.И. Подливаев, Л.А. Опенев. *Письма в ЖЭТФ* **101**, 190 (2015).