

18,07

Влияние деформации прогиба на атомное и электронное строение графеновой наночастицы

© О.Е. Глухова, М.М. Слепченков, В.В. Шунаев

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
Саратов, Россия

E-mail: graphene@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 18 февраля 2014 г.
В окончательной редакции 11 марта 2014 г.)

Представлены результаты численного моделирования деформации прогиба графеновой наночастицы длиной 36.9 Å и шириной 41.18 Å. Прогиб наночастицы осуществлялся наноиндентированием. В качестве иглы атомно-силового микроскопа рассматривалась платиновая пирамида, имеющая гранецентрированную кубическую решетку. В ходе исследования установлено, что графеновая наночастица выдерживает силу 437.83 nN, а ее прочность на разрыв составляет 126 GPa. Показано, что прогиб наночастицы приводит к улучшению ее эмиссионных свойств. Проводимость частицы с увеличением прогиба практически не меняется. Для атомов графеновой наночастицы, обладающих наибольшей кривизной, характерны максимальное перекрытие π -электронных облаков и существенное перераспределение электронной плотности заряда.

Работа поддержана РФФИ (проекты № 14-01-31508, 14-01-31429, 12-02-00807-а).

1. Введение

Открытие графена стимулировало развитие нового научного направления — графеновых нанотехнологий. Этот новый материал, представляющий собой одинарный слой атомов углерода, упакованных в двумерную ячеистую структуру, обладает рядом уникальных свойств. Большая механическая прочность и теплопроводность, высокая подвижность носителей заряда, наличие дробного квантового эффекта Холла делают графен перспективным материалом для создания наноэлектронной элементной базы. На основе графена уже изготавливаются такие устройства, как транзисторы [1,2], спиновые фильтры [3], суперконденсаторы [4], элементы памяти [5]. Не менее перспективным является создание на базе графена новых материалов: графана [6], графона [7], графеновой бумаги [8], графен-полимерных композитных материалов [9]. В то же время проектирование новых функциональных устройств на основе графена предъявляет ряд требований к модификации его электронного строения. Поэтому управление электронными свойствами графена является одной из актуальных задач современной наноэлектроники.

Существуют различные способы управления свойствами графенового материала в соответствии с требуемыми характеристиками и параметрами проектируемого устройства. В частности, эффективным способом изменения электронных свойств графена является модификация его атомного строения. Модифицировать структуру графена можно введением дефектов атомного каркаса. Авторы [10] исследовали влияние нульмерных дефектов в виде вакансии и адатома на проводимость графеновых нанолент. В работе [10] показано, что локализованные электронные состояния появляются в местах введения вакансии и изменяют проводимость исследуемого гра-

фенового объекта. Максимальная проводимость вблизи уровня Ферми достигается в том случае, когда вакансия расположена в центре наноленты. Смещение дефекта от центра ленты к ее краям приводит к снижению проводимости графена (вплоть до нуля на краях).

Наличие кривизны графеновой структуры, а также наложение внешнего электрического поля позволяют менять такие характеристики электронного строения графена, как дисперсионная энергия и плотность электронных состояний. В [11] авторы показали, что электрическое поле вызывает перераспределение электронов между атомами в различных подрешетках и среди атомов одной и той же подрешетки, а также индуцирует появление дополнительных узлов волновой функции.

Большое влияние на электронные свойства графеновых листов оказывает химическая функционализация. В работе [12] представлены результаты теоретического исследования влияния атомов различных функциональных групп на транспортные свойства графеновых нанолент со структурой атомного каркаса типа zigzag с помощью метода, основанного на теории функционала плотности, и метода неравновесных функций Грина. Полученные вольт-амперные характеристики показали наличие участка отрицательного дифференциального сопротивления, что может быть успешно использовано для создания молекулярных устройств спинтроники.

Еще одним механизмом управления электронными свойствами графеновых объектов является применение деформации различного рода. Авторами данного исследования установлено, что наличие кривизны, вызванной осевым сжатием, приводит к снижению потенциала ионизации графеновых нанолент конфигурации armchair, а следовательно, к улучшению эмиссионной способности графена [13]. Испытание на деформацию под нагрузкой различного рода является, кроме того,

одним из эффективных способов оценки прочностных характеристик материала. Подвергая атомную структуру графена внешнему воздействию, можно оценить прочностные свойства материала, а также посмотреть, как меняется его электронная структура. Полученные результаты будут способствовать расширению границ областей применения графеновых нанобъектов.

Целью настоящей работы является исследование влияния деформации прогиба на атомное и электронное строение графеновой наночастицы путем проведения численного моделирования с помощью метода молекулярной динамики в приближении сильной связи.

2. Метод молекулярной динамики в приближении сильной связи

В рамках метода сильной связи полная энергия системы представляется суммой двух слагаемых

$$E_{tot} = E_{bond} + E_{rep}, \tag{1}$$

где E_{bond} — энергия занятых электронных состояний с учетом спина, E_{rep} — энергия отталкивания, которая является результатом электронного взаимодействия между атомами углерода. Энергия занятых электронных состояний определяется по формуле

$$E_{bond} = 2 \sum_n \varepsilon_n. \tag{2}$$

Это выражение представляет собой сумму энергий молекулярных орбиталей, полученных в результате диагонализации гамильтониана, n — число занятых орбиталей, ε_n — энергия орбитали одиночной частицы. Химическая связь в углеродном кластере определяется валентными электронами. Атом углерода в возбужденном состоянии обладает четырьмя валентными электронами, находящимися в одном s - и трех p -состояниях.

Энергия отталкивания, учитывающая межэлектронное и межядерное взаимодействие, представляется суммой парных потенциалов

$$E_{rep} = \sum_{i < j} V_{rep}(|r_i - r_j|), \tag{3}$$

где i, j — номера взаимодействующих атомов, r_i, r_j — декартовы координаты.

Матричные элементы гамильтониана, который учитывает четыре типа взаимодействия ($ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$ и $pp\pi$), и парный отталкивающий потенциал рассчитываются по формулам

$$V_{ija}(r) = V_{ija}^0 \left(\frac{p_3}{r}\right)^{p_1} \exp\left\{p_1 \left[-\left(\frac{r}{p_2}\right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2}\right)^{p_4}\right]\right\}, \tag{4}$$

$$V_{rep}(r) = p_5 \left(\frac{p_3}{r}\right)^{p_6} \exp\left\{p_6 \left[-\left(\frac{r}{p_2}\right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2}\right)^{p_4}\right]\right\}, \tag{5}$$

где i, j — орбитальные моменты волновых функций, α — индекс, указывающий тип связи (σ или π).

Параметры p_n ($n = 1, 2, \dots, 6$), равновесные интегралы перекрытия $V_{ss\sigma}^0, V_{sp\sigma}^0, V_{pp\sigma}^0, V_{pp\pi}^0$ и атомные термы $\varepsilon_s, \varepsilon_p$

Параметр	Значение	Параметр	Значение
ε_s, eV	-10.932	p_1	2.796
ε_p, eV	-5.991	p_2, nm	0.232
$V_{ss\sigma}^0, \text{eV}$	-4.344	p_3, nm	0.154
$V_{sp\sigma}^0, \text{eV}$	3.969	p_4	22
$V_{pp\sigma}^0, \text{eV}$	5.457	p_5, eV	10.92
$V_{pp\pi}^0, \text{eV}$	-1.938	p_6	4.455

На главной диагонали гамильтониана находятся атомные термы $\varepsilon_s, \varepsilon_p$, которые являются атомными орбитальными энергиями углерода. Параметры p_n ($n = 1, 2, \dots, 6$), равновесные интегралы перекрытия $V_{ss\sigma}^0, V_{sp\sigma}^0, V_{pp\sigma}^0, V_{pp\pi}^0$ и атомные термы $\varepsilon_s, \varepsilon_p$ представлены в таблице. Показатели степеней p_4, p_1, p_6 , коэффициенты p_5 и p_3 определяют общую форму и крутизну функции, а параметр p_2 — предельное расстояние для перекрывания матричных элементов. Для одной пары атомов первоначальное расстояние r является одинаковым для матричных элементов и для энергии взаимного отталкивания ядер.

Коэффициенты, представленные в таблице, подбирались таким образом, чтобы геометрические и энергетические параметры углеродных нанотрубок и фуллеренов обеспечивали хорошее согласие с экспериментальными значениями длин связей и потенциала ионизации. Согласование с экспериментальными данными [14], а также методом *ab initio* [15] показало, что длины связей и потенциал ионизации рассчитываются с точностью 0.002 nm и 0.02 eV соответственно.

Движение атомов описывалось классическим методом молекулярной динамики. В рамках этого метода решаются уравнения движения Ньютона для системы взаимодействующих частиц

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}), \tag{6}$$

где \mathbf{r}_i — радиус-вектор i -го атома, m_i — его масса, \mathbf{F}_i — суммарная сила, действующая на i -й атом со стороны остальных частиц,

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}) = -\frac{\partial U(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}_i}, \tag{7}$$

где $U(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия, зависящая от взаимного расположения всех атомов.

Решение уравнений движения проводилось с помощью схемы предиктор–корректор третьего порядка [16]. Моделирование процесса движения атомов осуществлялось с шагом 1 fs. Силы, действующие на атомы исследуемой системы, рассчитывались квантовым методом сильной связи.

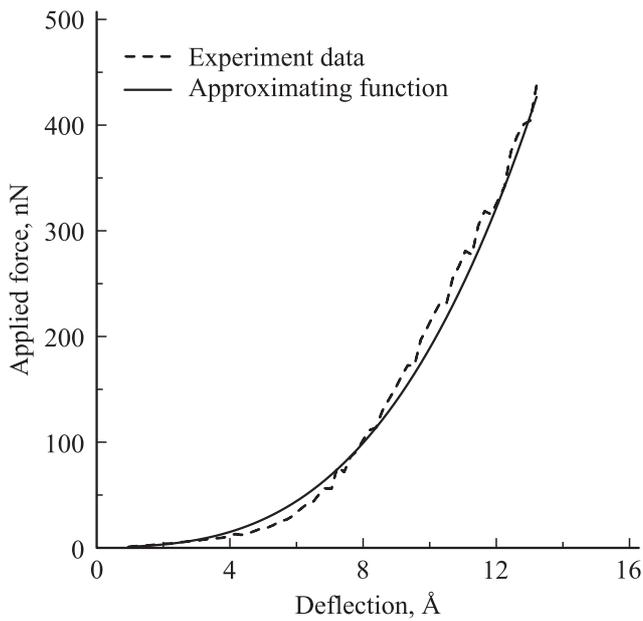


Рис. 1. Зависимость приложенной силы от величины прогиба в центре графеновой пластины. Штриховая линия соответствует данным, полученным в результате численного эксперимента, сплошная — аппроксимирующей функции.

3. Моделирование прогиба графеновой наночастицы

Объектом нашего исследования был графеновый фрагмент конфигурации armchair, содержащий 620 атомов углерода и имеющий следующие геометрические характеристики: длина $a = 36.9 \text{ \AA}$, ширина $b = 41.18 \text{ \AA}$. Прогиб графенового листа, жестко закрепленного по краям, осуществлялся методом наноиндентирования. Моделирование индентирования осуществлялось с помощью метода молекулярной динамики при конечных температурах до 100 К. Игла атомно-силового микроскопа моделировалась платиновой пирамидой, имеющей гранецентрированную кубическую решетку. Расстояние между соседними атомами пирамиды было взято равным 1.42 \AA , площадь верхнего слоя пирамиды составила 243.98 \AA^2 , площадь нижнего слоя — 18.14 \AA^2 , площадь поверхности пирамиды — 346.78 \AA^2 .

После каждого шага, включающего в себя 200 временных итераций, пирамида приближалась к графеновому листу на расстояние $\delta = 0.2 \text{ \AA}$. Одна итерация в нашем моделировании соответствует времени $\Delta t = 1 \text{ fs}$. Таким образом, скорость прогиба графенового фрагмента в нашем исследовании была равна

$$v = \frac{\delta}{200\Delta t} = 100 \text{ m/s.} \quad (8)$$

На каждом шаге фиксировалось значение прогиба в центре пластины и полной энергии W . Сила F , необходимая для прогиба ξ , рассчитывалась нами по формуле

$$F = \frac{W}{\xi}. \quad (9)$$

Зависимость приложенной силы от величины прогиба в центре пластины аппроксимируется кубической параболой (рис. 1)

$$F = 0.18\xi^3 + 1.57\xi, \quad (10)$$

что имеет хорошее согласие с экспериментальными данными [17].

Через 13 200 итераций, соответствующих времени $t = 13.2 \text{ ps}$, в графеновом листе наблюдались разрушения связей (рис. 2, 3).

Таким образом, значение предельной приложенной силы, которую может выдержать исследуемый нами графеновый фрагмент, $F_{lim} = 437.84 \text{ nN}$. Критическое напряжение для графенового листа можно найти как отношение предельной силы к площади поверхности пирамиды

$$\sigma_{cr} = \frac{F_{lim}}{S_{surf}} = 126 \text{ GPa}, \quad (11)$$

что хорошо согласуется с экспериментальными данными [13] и результатом, полученным с помощью теории функционала плотности [18].

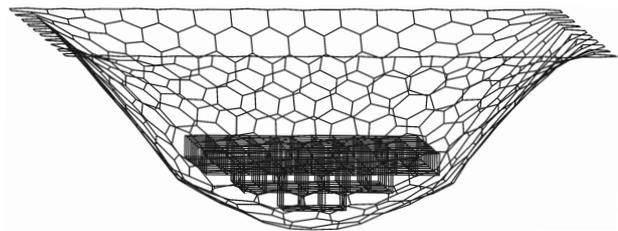


Рис. 2. Изображение платиновой пирамиды и листа графена через 13.2 ps после начала численного эксперимента.

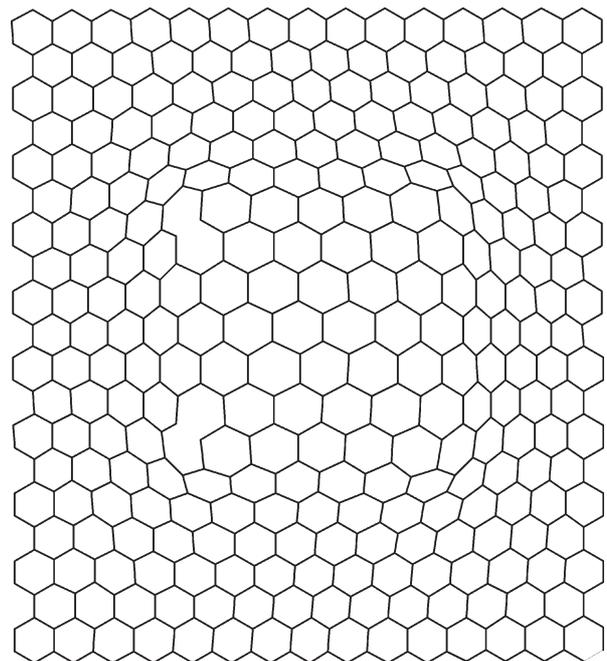


Рис. 3. Изображение графенового листа через 13.2 ps после начала численного эксперимента.

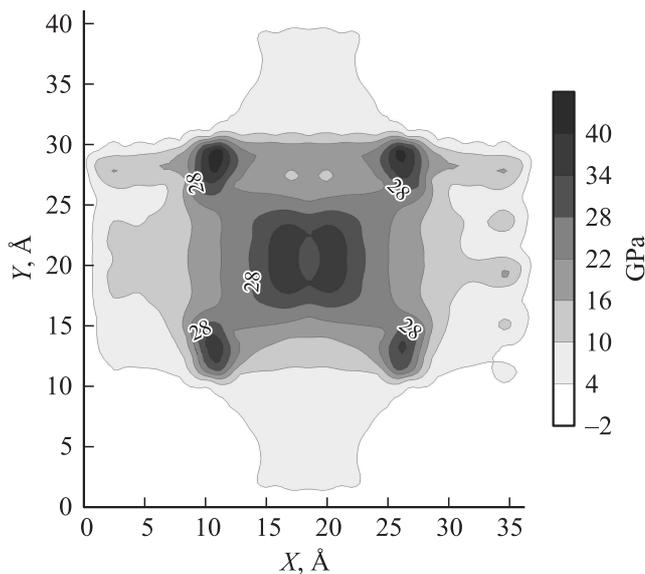


Рис. 4. Карта локальных напряжений, рассчитанная через 13 ps после начала эксперимента.

За один шаг до разрыва (13 000 итераций, $t = 13$ ps) для рассматриваемого графенового фрагмента нами рассчитана карта локальных напряжений, испытываемых атомами деформированной структуры (рис. 4). Расчет напряжений проводился с помощью оригинальной разработанной методики [13], основанной на квантовой модели конечно-размерной графеновой наноленты и эмпирическом методе расчета энергии одного атома. Затемненные области на карте соответствуют наибольшим локальным напряжениям; следовательно, в данных местах при более высоких напряжениях возможно возникновение дефектов в виде разрыва связей или элиминирования атомов в структуре.

4. Электронное строение деформированной графеновой наночастицы

Для исследования электронных свойств деформированной графеновой наночастицы использовался хорошо зарекомендовавший себя квантово-химический метод сильной связи. После каждого из этапов прогиба графена осуществлялись оптимизация исследуемой структуры и расчет неравновесного энергетического спектра, по которому определялись энергетические характеристики: потенциал ионизации и энергетическая щель. Вертикальный потенциал ионизации структуры находился как последний заполненный энергетический уровень, а энергетическая щель вычислялась как энергетический интервал между последним заполненным и первым вакантным энергетическим уровнем.

По результатам расчетов были построены графики, отображающие зависимости потенциала ионизации и энергетической щели графенового листа от величины прогиба (рис. 5, 6).

Из рис. 5 видно, что потенциал ионизации графенового листа по мере его прогиба изменяется немонотонно. Его плавное снижение сменяется незначительным ростом в диапазоне прогиба 4–9 Å. При дальнейшем увеличении прогиба наблюдается резкое снижение потенциала ионизации от 6.72 до 6.61 eV. Наименьшее значение потенциала ионизации в рамках данного исследования было получено для графенового листа, прогнутого на 13 Å. Снижение потенциала ионизации графена с ростом прогиба свидетельствует об общей тенденции снижения работы выхода материала. Следо-

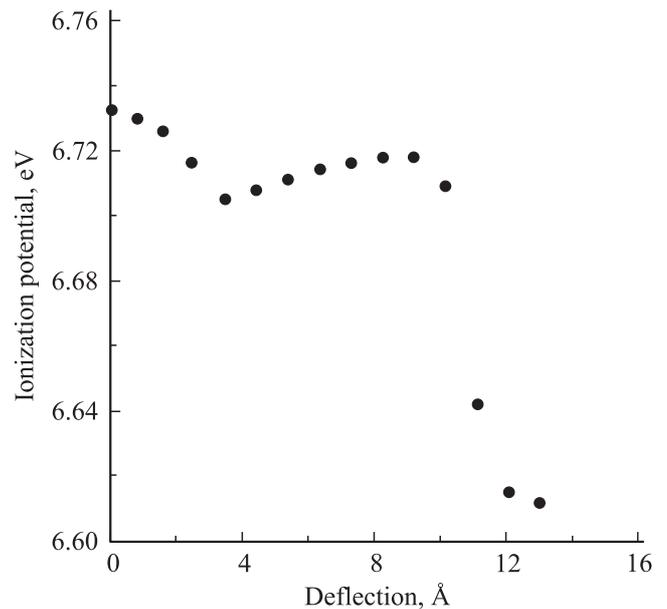


Рис. 5. Зависимость потенциала ионизации графенового листа от величины прогиба.

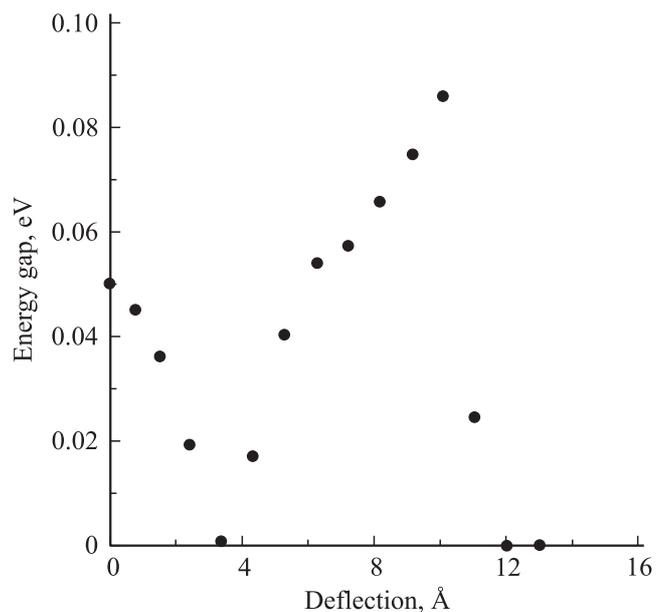


Рис. 6. Зависимость энергетической щели графенового листа от величины прогиба.

вательно, деформация прогиба способствует улучшению эмиссионной способности графеновых листов.

Из рис. 6 видно, что энергетическая щель графенового листа изменяется немонотонно с ростом деформации. Резкий спад уже при незначительном прогибе (порядка 1–3 Å) сменяется нелинейным ростом в диапазоне 4–10 Å с последующим убыванием при дальнейшем прогибе листа. Однако, учитывая полученный диапазон значений данной характеристики, можно заключить, что проводимость деформированного графенового листа меняется незначительно. Графен, подвергнутый деформации прогиба, сохраняет свойства хорошего металлического проводника.

Для графенового листа на каждом из этапов прогиба была рассчитана электронная плотность состояний (DOS). Для расчета DOS строился энергетический спектр структуры, в котором каждая молекулярная орбиталь представлялась в виде спектральной линии. Интенсивности всех линий принимались равными единице. Далее каждая линия заменялась гауссовым распределением с полушириной на заданной полувысоте 0.1 eV. Интенсивности всех распределений при каждом значении энергии суммировались. Распределения электронных плотностей состояний для различных случаев прогиба графенового листа представлены на рис. 7. Вертикальной линией отмечен последний заполненный энергетический уровень — HOMO.

Видно, что с ростом прогиба графена интенсивность основных пиков распределения DOS уменьшается. При небольших значениях деформации прогиба (1–9 Å) характер распределения DOS сохраняется, однако прогиб графенового листа на 10 Å и больше приводит к существенным изменениям характеристики в интервале энер-

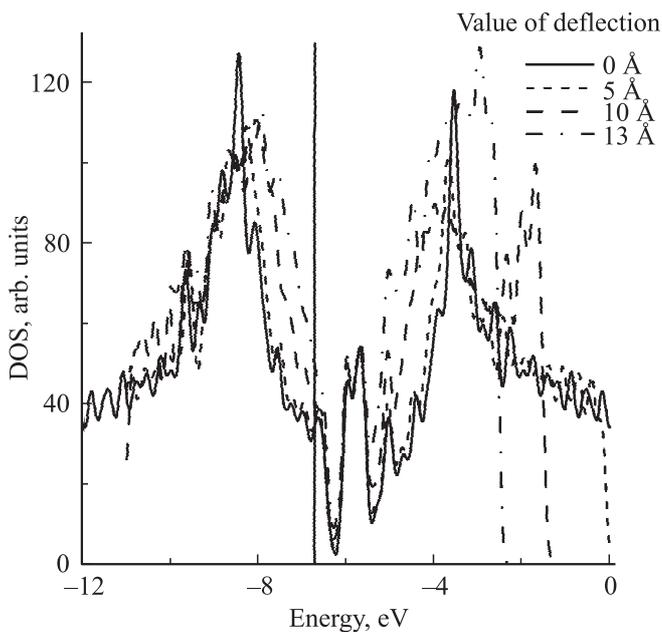


Рис. 7. Распределение плотности электронных состояний деформированного графенового листа при различной величине прогиба.

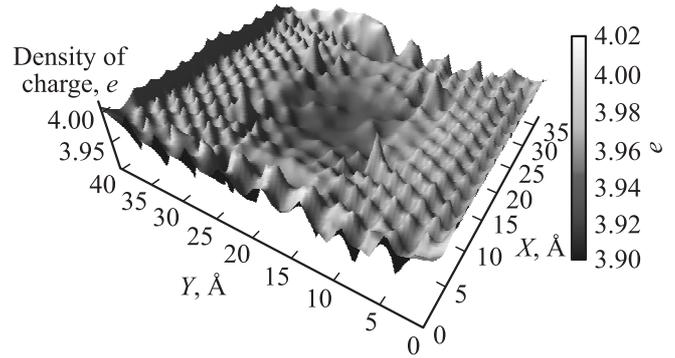


Рис. 8. Распределение плотности заряда (в единицах элементарного заряда e) по координатам графенового листа, подвергнутого прогибу на 13 Å.

гий от -4 до -2 eV. В указанном диапазоне четко заметен резкий подъем кривой, достигающий максимального значения в рамках данного исследования при величине прогиба 13 Å. Следовательно, в местах наибольшего прогиба графена наблюдается максимальное перекрытие π -электронных облаков. Как было показано выше, эта величина деформации является критическим значением, при котором графеновый лист еще не содержит дефектов атомной сетки в виде разрыва химических связей.

В рамках квантово-химического метода сильной связи был проведен анализ заселенностей по Малликену для графенового листа. Распределение плотности заряда по координатам графенового листа, подвергнутого прогибу на 13 Å, представлено на рис. 8.

Рис. 8 наглядно демонстрирует, что значительное перераспределение плотности заряда характерно для области максимального прогиба графена. Согласно результатам сканирования карты локальных напряжений графенового листа, подвергнутого прогибу на 13 Å, атомы именно в этой области испытывают наибольшее напряжение. Принимая во внимание наличие связи между объемной плотностью энергии и электронной плотностью атомного каркаса графена [18], можно заключить, что в местах наибольшего прогиба графенового листа регибридизация электронных орбиталей будет сильнее. Следовательно, атомы в этой области будут более химически активными.

Обнаруженный эффект может быть использован для обогащения графеновой наночастицы водородом, кислородом или другим атомом в ходе прогиба иглой атомно-силового микроскопа.

5. Заключение

В ходе теоретического исследования деформации прогиба графеновой наночастицы с помощью методов компьютерного моделирования установлены следующие закономерности.

1. Критическое напряжение и предельная сила для графенового листа составляют 126 GPa и 437.83 nN соответственно.

2. Химические углерод-углеродные связи разрушаются в областях графеновой сетки, соответствующих угловым узлам кристаллической решетки платинового острия. Локальные напряжения на атомах при этом составляют 41.82 ± 0.82 GPa.

3. Деформация прогиба способствует улучшению эмиссионной способности графена. Наименьшим потенциалом ионизации обладает графеновый лист armchair, подвергнутый прогибу на 13 \AA .

4. Графен, подвергнутый деформации прогиба, сохраняет свойства хорошего металлического проводника.

5. В местах наибольшего прогиба графена наблюдаются максимальное перекрытие π -электронных облаков и существенное перераспределение электронной плотности заряда, вызванное сильной регибридизацией электронных орбиталей.

Список литературы

- [1] C. Stampfer, E. Schurtenberger, F. Molitor, J. Guttinger, T. Ihn, K. Ensslin. *Nano Lett.* **8**, 2378 (2008).
- [2] Y.M. Lin, K.A. Jenkins, A. Valdes-Garcia, J.P. Small, D.B. Farmer, P. Avouris. *Nano Lett.* **9**, 422 (2009).
- [3] A. Saffarzadeh, R. Farghadan. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 023 106 (2011).
- [4] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, Y. Chen. *J. Phys. Chem. C* **113**, 13 103 (2009).
- [5] S.K. Hong, J.E. Kim, S.O. Kim, S.Y. Choi, B.J. Cho. *IEEE Electron. Device Lett.* **31**, 1005 (2010).
- [6] J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, G.D. Barber. *Phys. Rev. B* **75**, 153 401 (2007).
- [7] J. Zhou, Q. Wang, Q. Sun, X.S. Chen, Y. Kawazoe, P. Jena. *Nano Lett.* **9**, 3867 (2009).
- [8] A.R. Ranjbartoreh, B. Wang, X. Shen, G. Wang. *J. Appl. Phys.* **109**, 014 306 (2011).
- [9] J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff. *Polymer* **52**, 5 (2011).
- [10] N. Gorjizadeh, A.A. Farajian, Y. Kawazoe. *Nanotechnology* **20**, 015 201 (2009).
- [11] T.S. Li, M.F. Lin, C.Y. Lin, S.C. Chang, S.P. Yang. *Synth. Met.* **171**, 7 (2013).
- [12] C.Q. Qu, C.Y. Wang, L. Qiao, S.S. Yu, H.B. Li. *Chem. Phys. Lett.* **578**, 97 (2013).
- [13] O.E. Glukhova, M.M. Slepchenkov. *Nanoscale* **11**, 3335 (2012).
- [14] C. Christides, T. John, S. Dennis, K. Prassides, R.L. Cappelletti, D.A. Neumann, J.R.D. Copley. *Phys. Rev. B* **49**, 2897 (1994).
- [15] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [16] Q. Zheng, Z. Li, Y. Geng, S. Wang, J.K. Kim. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 1 (2010).
- [17] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I.A. Aksay, Y. Lina. *Electroanalysis* **22**, 1027 (2010).
- [18] О.Е. Глухова, М.М. Слепченков. *Нано- и микросистемная техника* **7(132)**, 2 (2011).