

12,18

Динамика дефекта Стоуна–Уэльса в графене

© А.И. Подливаев^{1,2}, Л.А. Опенов¹

¹ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

² Научно-исследовательский институт проблем развития научно-образовательного потенциала молодежи, Москва, Россия

E-mail: LAOpenov@mephi.ru

(Поступила в Редакцию 10 октября 2014 г.)

Динамика дефекта Стоуна–Уэльса в графене изучена путем компьютерного моделирования его временной эволюции при различных температурах. Непосредственно продемонстрированы предсказанные ранее термоактивированные переходы между двумя вырожденными по энергии синусоподобными конфигурациями этого дефекта. Определена температурная зависимость характерного времени таких переходов. На основе анализа гиперповерхности потенциальной энергии найдены значения их энергии активации и частотного фактора в законе Аррениуса.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-02-02764).

Авторы благодарны НИИ НПМ за доступ к компьютерным ресурсам в рамках гранта РФФИ № 14-02-31416 мол_а.

1. Введение

Дефекты кристаллической решетки (случайно образовавшиеся на стадии синтеза или созданные намеренно) оказывают существенное влияние на электрические, тепловые, оптические и механические свойства твердых тел, а иногда даже полностью их определяют, как, например, в легированных полупроводниках. Графен — гексагональный монослой атомов углерода [1] — не является исключением, причем двумерная структура графена делает возможным наличие в нем так называемых топологических дефектов, отсутствующих в трехмерных материалах. Простейшим из них является дефект Стоуна–Уэльса (Stone–Wales, SW). Он появляется при трансформации SW [2] — повороте одной из связей C–C на угол 90°, в результате чего четыре шестиугольника преобразуются в два семиугольника и два пятиугольника (рис. 1). Трансформация SW играет важную роль в материалах с sp^2 -гибридизованными атомами углерода, таких как фуллерены и нанотрубки. Например, с этой трансформации начинается распад фуллерена C₆₀ при нагревании [3], что ведет к переходу в дефектный изомер с двумя парами соседних пятиугольников, стимулирует появление новых дефектов и в конечном итоге приводит к полной потере фуллереном сфероидальной формы и/или к его фрагментации [4]. С другой стороны, многоступенчатый отжиг дефектов за счет цепочки обратных трансформаций SW приводит к формированию собственно фуллерена из исходного сильно разупорядоченного кластера [5]. В графене дефекты SW представляют интерес как центры предпочтительной адсорбции различных элементов [6], а также могут быть ответственны (по крайней мере, частично) за экспериментально наблюдаемую „помятую“ текстуру графена [7].

Долгое время считалось, что дефект SW в графене является плоским, т.е. при его образовании атомы не смещаются в поперечном направлении [8,9]. Однако недавно в работе [10] путем расчетов из первых принципов было установлено, что плоский дефект SW соответствует не локальному минимуму потенциальной энергии E_{pot} как функции координат атомов \mathbf{R}_i , а седловой точке второго порядка на гиперповерхности $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$ (в колебательном спектре имеются две мнимые частоты). Минимуму же E_{pot} отвечает синусоподобная (sinelike) конфигурация, которая образуется при смещении атомов повернутой связи C–C (кора дефекта SW) перпендикулярно плоскости монослоя в противоположных направлениях, что влечет за собой соответствующие смещения большого числа других атомов, находящихся на расстоянии до нескольких нанометров от кора (рис. 2, а). Из соображений симметрии ясно, что существуют две вырожденные по энергии синусо-

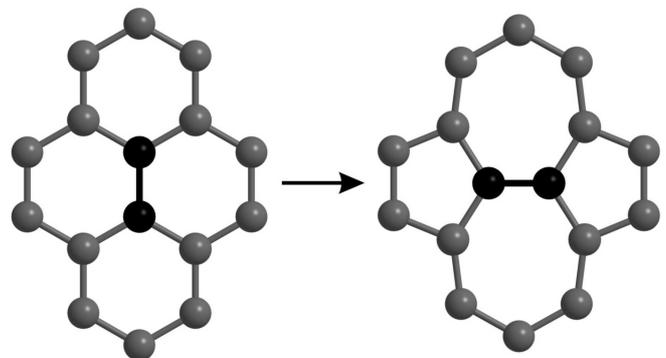


Рис. 1. Трансформация Стоуна–Уэльса в гексагональной решетке. Черным выделена связь, которая поворачивается на угол 90°.

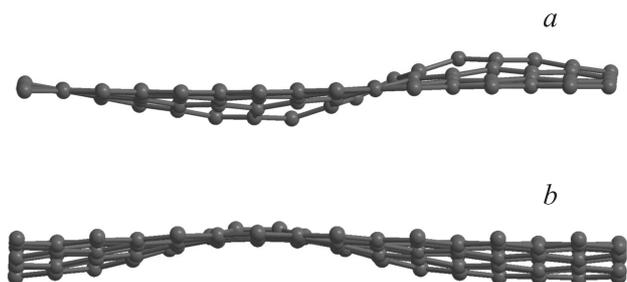


Рис. 2. Синусоподобная (*a*) и косинусоподобная (*b*) конфигурации дефекта Стоуна–Уэльса в графене (вид сбоку).

соподобные конфигурации дефекта SW, различающиеся знаком поперечных координат атомов (т.е. фактически фазой) и получающиеся друг из друга путем зеркального отражения относительно плоскости исходного монослоя. В работе [10] показано, что эти конфигурации разделены энергетическим барьером, которому отвечает косинусоподобная (*cosinelike*) конфигурация, образующаяся при поперечном смещении пары атомов кора дефекта SW в одном направлении и соответствующих смещениях остальных атомов (рис. 2, *b*) (таких конфигураций тоже две). Сравнительно небольшая (несколько десятых eV) высота барьера должна приводить к быстрым переходам между двумя синусоподобными конфигурациями, и поэтому их экспериментальная регистрация методами сканирующей туннельной, атомной силовой и просвечивающей электронной микроскопии становится проблематичной, по крайней мере при комнатной температуре (изображения большого числа различных конфигураций „наслаиваются“ друг на друга, в результате чего дефект SW кажется плоским [11]).

Основной целью настоящей работы являются компьютерное моделирование динамики дефекта SW в режиме реального времени и непосредственное определение температурной зависимости частоты переходов между двумя синусоподобными конфигурациями. Полученные результаты мы сопоставляем с расчетами по формуле Аррениуса, параметры которой определяем путем анализа гиперповерхности $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$ в окрестности локальных минимумов и максимумов. Как показано далее, процесс перехода является более сложным, чем можно было бы ожидать для перехода по схеме яма–барьер–яма, что связано с наличием в переходной области большого числа атомных конфигураций с близкой энергией. Это приводит к довольно сильным флуктуациям времени перехода при фиксированной температуре.

2. Методы расчета

Для моделирования временной эволюции дефекта SW мы использовали метод молекулярной динамики. Классические уравнения движения Ньютона интегрировались численно методом скоростей Верле (*velocity Verlet*

method) с шагом по времени 0.3 fs [12]. Межатомные взаимодействия описывались в рамках неортогональной модели сильной связи [13]. Хотя эта модель и уступает по точности *ab initio* методикам, тем не менее для структурных и энергетических характеристик нульмерных (кластеры), одномерных (карбин), двумерных (графен) и трехмерных (алмаз) углеродных систем она дает значения, неплохо согласующиеся с расчетами из первых принципов и экспериментом [13], а самое главное — она значительно менее требовательна к компьютерным ресурсам и поэтому позволяет проследить за „жизнью“ системы из ~ 100 атомов в течение довольно длительного (по атомным меркам) времени 1–10 ns, достаточного для набора необходимой статистики [14] (в *ab initio* молекулярной динамике это время на два-три порядка меньше [15]). Визуализация полученных данных в виде компьютерной анимации позволяет проследить за последовательностью смены различных атомных конфигураций и определить характерные времена соответствующих процессов.

Графен моделировался прямоугольной 160-атомной сверхъячейкой, состоящей из $8 \times 5 = 40$ условных 4-атомных элементарных ячеек (использовались периодические граничные условия по обоим направлениям в плоскости монослоя). Увеличение размеров сверхъячейки приводит к количественным, но не качественным изменениям характеристик дефекта SW [10]. При оптимизации структуры дефекта (поиске конфигурации с минимальной энергией) мы выполняли релаксацию как по координатам всех атомов сверхъячейки, так и по ее размерам. Детали алгоритма поиска стационарных и седловых точек гиперповерхности $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$ приведены в работах [16,17].

3. Результаты и их обсуждение

Сначала кратко опишем результаты, полученные при моделировании плоского дефекта SW (рис. 1), и сравним их с данными других авторов. Для образования такого дефекта нужно преодолеть энергетический барьер, соответствующий повороту связи C–C (кора дефекта) на угол 45° . Высота этого барьера составляет $E_b = 8.6$ eV (рис. 3), что согласуется с величиной $E_b = 9.2$ eV, найденной в работе [18] путем *ab initio* расчетов. Энергия формирования плоского дефекта SW, определяемая как разность между энергиями сверхъячейки с дефектом и без дефекта, составила $E_{\text{plane}} = 4.96$ eV (рис. 3) в хорошем согласии со значением $E_{\text{plane}} = 5.02$ eV, полученным в работе [10] для сверхъячейки таких же размеров в рамках теории функционала плотности.

В синусоподобной конфигурации дефекта SW (рис. 2, *a*) атомы кора смещены в поперечном направлении (в разные стороны) на 0.28 Å. По мере удаления от кора на ~ 5 Å величина смещения увеличивается до 0.92 Å, а затем вновь уменьшается, в результате чего формируется волнообразный профиль

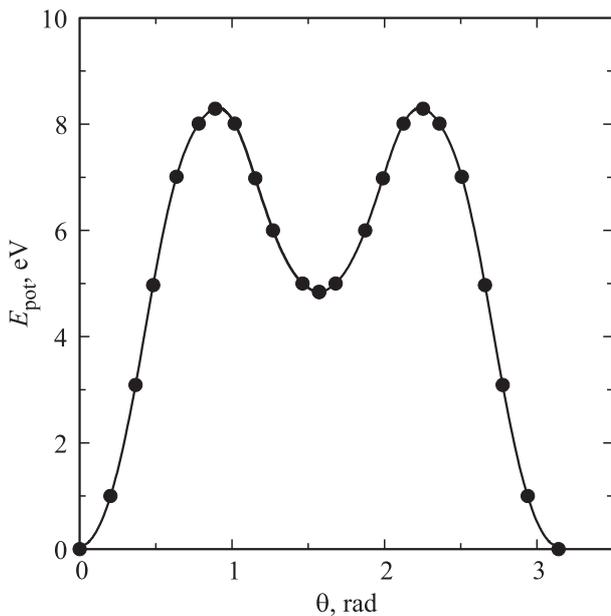


Рис. 3. Зависимость энергии 160-атомной графеновой сверхъчейки E_{pot} от угла θ поворота связи С–С при образовании плоского дефекта SW (см. рис. 1). Точки — результаты расчета, сплошная линия — аппроксимирующая кривая. За начало отсчета принята энергия бездефектной сверхъчейки.

(рис. 2, а). Для энергии формирования этого дефекта мы получили $E_{\text{sin}} = 4.51$ eV, что несколько меньше величины $E_{\text{sin}} = 4.66$ eV, приведенной в работе [10].

Процесс перехода между двумя вырожденными по энергии синусоподобными конфигурациями можно представить (в сильно упрощенном виде) так. Сначала один из атомов кора изменяет свое положение относительно плоскости исходного монослоя (знак его поперечной координаты меняется на противоположный), что сопровождается соответствующими смещениями остальных атомов и приводит к образованию косинусоподобной конфигурации, в которой атомы кора сдвинуты в одном направлении на 0.63 \AA (рис. 2, б). Затем на противоположную сторону монослоя перемещается второй атом кора, что влечет за собой соответствующие смещения других атомов. В итоге возникает синусообразная конфигурация, отличающаяся от начальной знаком поперечных координат всех атомов, что эквивалентно изменению фазы волны. Высота энергетического барьера для таких переходов (т.е. энергия их активации) составляет $U = E_{\text{cos}} - E_{\text{sin}} = 0.28$ eV.

Температурная зависимость характерного времени τ этих переходов определяется законом Аррениуса

$$\frac{1}{\tau(T)} = A \exp \left[-\frac{U}{k_B T} \right], \quad (1)$$

где k_B — постоянная Больцмана, A — частотный фактор с размерностью s^{-1} . Величину A можно определить по формуле Виньярда [19], которая для сверхъчейки с

периодическими граничными условиями имеет следующий вид:

$$A = \frac{\prod_{i=1}^{3N-3} \nu_i}{\prod_{i=1}^{3N-4} \nu'_i}, \quad (2)$$

где ν_i и ν'_i — действительные частоты нормальных колебаний системы в конфигурациях, отвечающих локальному минимуму и локальному максимуму E_{pot} соответственно, N — число атомов в сверхъчейке. Значения ν_i и ν'_i мы определяли путем диагонализации гессиана — матрицы вторых производных E_{pot} по координатам атомов (ранее [20,21] на примере нескольких типичных термоактивированных процессов в атомных кластерах, органических молекулах и наноструктурах мы убедились, что расчеты соответствующих частотных факторов по формуле Виньярда хорошо согласуются с данными молекулярной динамики для скоростей протекания этих процессов).

Учитывая наличие двух эквивалентных путей перехода (существуют две идентичные косинусоподобные конфигурации, различающиеся только знаком поперечных координат атомов) и домножая поэтому выражение (2) на 2, получим $A = 2.2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Теперь, используя расчетные значения высоты барьера и частотного фактора, по формуле (1) найдем температурную зависимость времени τ переключения дефекта SW между двумя синусоподобными конфигурациями (сплошная линия на

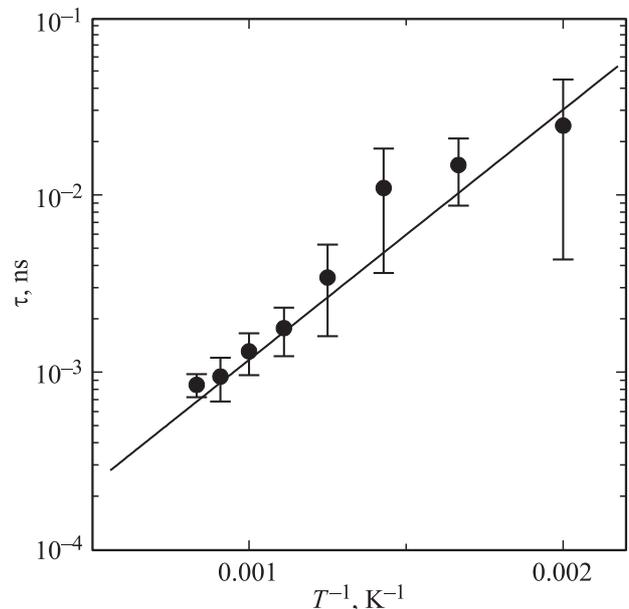


Рис. 4. Зависимость времени τ перехода дефекта Стоуна–Уэльса из одной синусоподобной конфигурации в другую от обратной температуры T^{-1} . Сплошная линия — расчет по формуле (1) при $U = 0.28$ eV и $A = 2.2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Точки и вертикальные линии — средние значения и стандартные статистические ошибки по данным молекулярной динамики (см. текст).

рис. 4). При комнатной температуре величина τ чрезвычайно мала (~ 3 ns), что фактически делает невозможной регистрацию синусоподобной конфигурации дефекта SW стандартными методами туннельной и электронной микроскопии. Понижение температуры ведет к быстрому увеличению τ до ~ 6 s при $T = 100$ K, ~ 200 s при $T = 90$ K и $\sim 10^5$ s при $T = 77$ K. Эти величины следует рассматривать как максимальные значения характерного времени экспозиции графенового образца при выборе той или иной экспериментальной методики.

Для численного моделирования временной эволюции дефекта SW в режиме реального времени („компьютерный эксперимент“) мы использовали метод молекулярной динамики [12]. Расчеты проводились при различных температурах в диапазоне $T = 400$ – 1200 K с шагом 100 K. Мы непосредственно наблюдали переходы из одной синусоподобной конфигурации в другую и определяли времена этих переходов τ_i , где $i = 1, \dots, n$ — порядковый номер перехода, n — полное число переходов, имевших место за все время моделирования при данной температуре. При сравнительно высоких температурах $T = 900$ – 1200 K величина n составляла 10–15, тогда как при $T \leq 800$ K нам пришлось ограничиться $n = 4$ – 8 из-за экспоненциального роста τ_i (см. (1)), и соответственно чрезмерной длительности вычислений. При $T = 400$ K не было обнаружено ни одного перехода. Среднее время перехода τ при фиксированной температуре мы определяли как среднее арифметическое всех τ_i , а погрешность $\Delta\tau$ полагали равной стандартной статистической ошибке. Так, при $T = 900$ K мы нашли $\tau_1 = 0.73$ ps, $\tau_2 = 2.96$ ps, $\tau_3 = 0.65$ ps, $\tau_4 = 0.92$ ps, $\tau_5 = 0.98$ ps, $\tau_6 = 1.14$ ps, $\tau_7 = 1.17$ ps, $\tau_8 = 1.17$ ps, $\tau_9 = 1.41$ ps, $\tau_{10} = 6.56$ ps, откуда следует $\tau = 1.77$ ps и $\Delta\tau = 0.54$ ps (рис. 4). Из приведенного примера видно, что разброс значений τ_i достаточно велик. Это (наряду со сравнительно малой величиной $n = 10$) приводит к большой относительной погрешности определения средней величины τ (30%). При более низких температурах погрешность оказывается еще больше, главным образом из-за малости n , т.е. недостаточной статистики.

В целом данные молекулярной динамики неплохо (в пределах статистической ошибки) согласуются с расчетом температурной зависимости τ по формуле (1) (рис. 4). Отсюда можно заключить, что седловые точки (локальные максимумы) потенциальной энергии для переходов между синусоподобными конфигурациями действительно соответствуют двум косинусоподобным конфигурациям, как предполагалось при определении параметров U и A в (1). Это подтверждает и анализ „компьютерных фильмов“, полученных в результате моделирования. Однако детали таких переходов (даже при одной и той же температуре) могут весьма существенно различаться. В одних случаях синусоподобная конфигурация за время 1–10 ps переходит в косинусоподобную и фактически сразу же в другую синусоподобную („быстрые“ переходы, рис. 5, *a*). Но бывает и так, что после

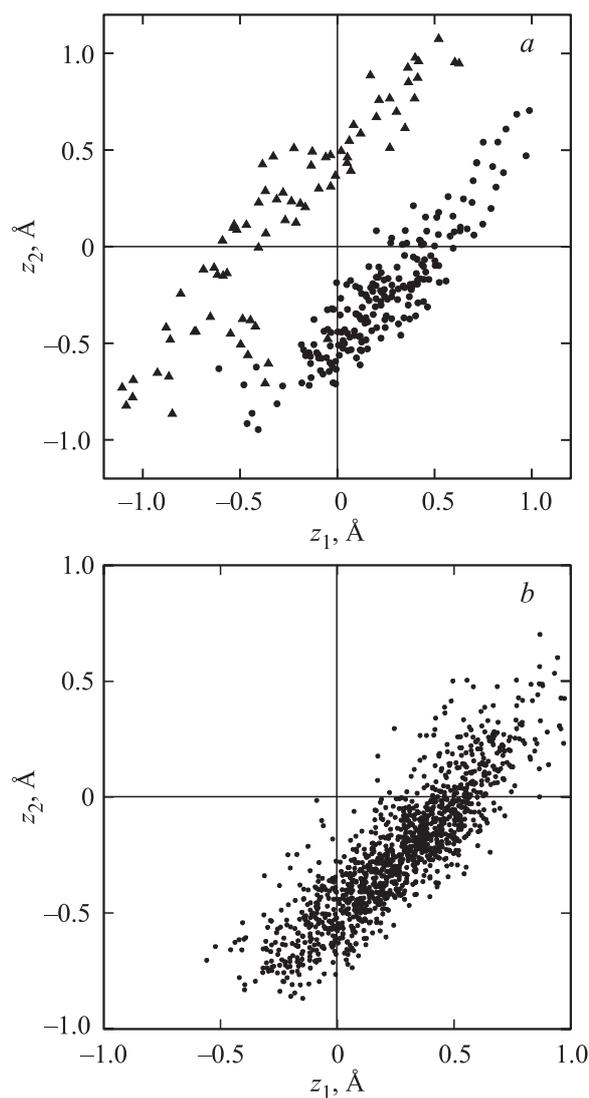


Рис. 5. Иллюстрация „быстрых“ (*a*) и „медленных“ (*b*) переходов дефекта Стоуна–Уэльса между двумя синусоподобными конфигурациями. z_1 и z_2 — поперечные координаты атомов кора дефекта, определявшиеся в процессе моделирования каждые 100 шагов молекулярной динамики (т.е. с интервалом ~ 30 fs). Области $z_1 < 0, z_2 > 0$ и $z_1 > 0, z_2 < 0$ соответствуют различным синусоподобным (или близким к ним) конфигурациям. *a* — синусоподобные конфигурации до (кружки) и после (треугольники) перехода (время перехода $\tau \approx 6$ ps); *b* — переход в другую синусоподобную конфигурацию не происходит в течение 35 ps.

формирования синусоподобной конфигурации начинаются длительные осцилляции между ней и двумя косинусоподобными конфигурациями. Период этих осцилляций составляет 1–10 ps, а их число может достигать нескольких десятков и даже сотен, возрастая при понижении температуры („медленные“ переходы, рис. 5, *b*). Такое поведение системы обусловлено, по-видимому, наличием в переходной области большого числа атомных конфигураций с близкой энергией (т.е. соответствующий

участок гиперповерхности $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$ имеет маленькую кривизну). Сочетание „быстрых“ и „медленных“ переключений дефекта SW между двумя синусоподобными конфигурациями является одной из причин большой статистической ошибки при определении τ . Этим же можно объяснить полное отсутствие переключений при $T = 400$ К за время наблюдения ~ 0.5 ns, тогда как формула (1) для $T = 400$ К дает $\tau = 0.16$ ns.

4. Заключение

Тот факт, что основное состояние дефекта Стоуна–Уэльса в графене двукратно вырождено по энергии, позволяет отнести этот дефект к двухуровневым твердотельным системам. Переходы между минимумами двухъямного потенциала соответствуют переходам между двумя синусоподобными атомными конфигурациями, различающимися знаком поперечных координат атомов (т.е. „фазой“). В настоящей работе наличие таких термоактивированных переходов продемонстрировано непосредственно путем моделирования временной эволюции дефекта Стоуна–Уэльса методом молекулярной динамики („компьютерный эксперимент“). Найденная при этом температурная зависимость времени переходов неплохо согласуется с расчетами по формуле Аррениуса, параметры которой (энергия активации и частотный фактор) определены на основе анализа гиперповерхности потенциальной энергии.

При комнатной температуре время перехода очень мало (~ 1 ns), что усложняет регистрацию синусоподобной конфигурации стандартными методами туннельной и электронной микроскопии (схожая картина имеет место для реконструированной вакансии в графене [22], быстро осциллирующей между тремя вырожденными состояниями). Можно предположить (по аналогии с вакансией [23]), что адсорбция атома водорода на один из атомов кона дефекта Стоуна–Уэльса (т.е. на один из атомов повернутой связи C–C) [24] приведет к стабилизации той или иной синусоподобной конфигурации или по крайней мере к резкому уменьшению частоты переходов. Для проверки этого предположения требуются дополнительные расчеты.

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] A.J. Stone, D.J. Wales. *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
- [3] А.И. Подливаев, Л.А. Опенев. *Письма в ЖЭТФ* **81**, 656 (2005).
- [4] Л.А. Опенев, А.И. Подливаев. *Письма в ЖЭТФ* **84**, 73 (2006).
- [5] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов. *УФН* **167**, 751 (1997).
- [6] L. Chen, H. Hu, Yu. Quyang, H.Z. Pan, Y.Y. Sun, F. Liu. *Carbon* **49**, 3356 (2011).
- [7] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth. *Nature* **446**, 60 (2007).
- [8] E. Kaxiras, K.C. Pandey. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2693 (1988).
- [9] H. Amara, S. Latil, V. Meunier, Ph. Lambin, J.-C. Charlier. *Phys. Rev. B* **76**, 115 423 (2007).
- [10] J. Ma, D. Alfè, A. Michaelides, E. Wang. *Phys. Rev. B* **80**, 033 407 (2009).
- [11] J.C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M.D. Rossell, M.F. Crommie, A. Zettl. *Nano Lett.* **8**, 3582 (2008).
- [12] Л.А. Опенев, А.И. Подливаев. *ФТТ* **50**, 1146 (2008).
- [13] М.М. Маслов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенев. *Phys. Lett. A* **373**, 1653 (2009).
- [14] М.М. Маслов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенев. *ФТТ* **53**, 2403 (2011).
- [15] X.-L. Sheng, H.-J. Cui, F. Ye, Q.-B. Yan, Q.-R. Zheng, G. Su. *J. Appl. Phys.* **112**, 074 315 (2012).
- [16] V.F. Elesin, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Low-Dim. Struct.* **11/12**, 91 (2000).
- [17] А.И. Подливаев, Л.А. Опенев. *ФТТ* **48**, 2104 (2006).
- [18] L. Li, S. Reich, J. Robertson. *Phys. Rev. B* **72**, 184 109 (2005).
- [19] G.H. Vineyard. *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 121 (1957).
- [20] А.И. Подливаев, Л.А. Опенев. *ФТТ* **55**, 2464 (2013).
- [21] М.М. Маслов, Л.А. Опенев, А.И. Подливаев. *ФТТ* **56**, 1191 (2014).
- [22] A.A. El-Barbary, R.H. Telling, C.P. Ewels, M.I. Heggie, P.R. Briddon. *Phys. Rev. B* **68**, 144 107 (2003).
- [23] A.W. Robertson, B. Montanari, K. He, C.S. Allen, Y.A. Wu, N.M. Harrison, A.I. Kirkland, J.H. Warner. *ACS Nano* **7**, 4495 (2013).
- [24] L. Chen, J. Li, D. Li, M. Wei, X. Wang. *Solid State Commun.* **152**, 1985 (2012).