

ПОДВИЖНОСТЬ ВАКАНСИЙ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНА

А. С. Федоров^{a*}, Д. А. Федоров^b, З. И. Попов^a,
Ю. Е. Ананьева^b, Н. С. Елисеева^b, А. А. Кузубов^{a,b}

^a Институт физики им. Л. В. Киренского
660036, Красноярск, Россия

^b Сибирский федеральный университет
660028, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 20 сентября 2010 г.

Методом *ab initio* в рамках формализма функционала плотности проведено исследование влияния изолированных вакансий на упругие свойства листа графена. Обнаружена почти линейная отрицательная зависимость модулей Юнга от концентрации вакансий. Рассчитана зависимость высоты потенциальных барьеров для движения вакансий в различных направлениях от величины различных независимых приложенных деформаций. На основе теории переходного состояния вычислены зависимости скорости движения вакансий от приложенных деформаций при различных температурах.

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование свойств графена в настоящее время остается одним из самых приоритетных направлений в области наноматериалов. Это объясняется уникальными свойствами данного материала: высокой подвижностью электронов и дырок, в десятки раз превышающей подвижность носителей заряда в классических полупроводниках, а также уникальными прочностными свойствами. В работе [1] было экспериментально показано, что графен является одним из самых упругих и прочных материалов с модулем Юнга, равным примерно 1 ТПа. Очевидно, что дефекты кристаллической решетки должны сказываться на электронных и упругих свойствах графена. Поэтому исследования структуры дефектов и их влияния на свойства листа графита были и остаются предметом многих исследований. Данный интерес во многом еще объясняется как использованием графита к качеству замедлителя нейтронов в атомных реакторах, где образование дефектов и их влияние становятся определяющими, так и изучением новых углеродных наноструктур (сочленения фуллеренов, сочленения углеродных нанотрубок (УНТ) и др.), которые могут образовываться только благо-

даря дефектам (вакансиям и мультивакансиям) при наличии у них достаточной подвижности. Вакансионные дефекты в листе графена, которые обычно образуются в процессе ионной или электронной бомбардировки графита или УНТ, были объектом изучения многих исследователей в течение многих лет [2–6]. Различные экспериментальные методики: сканирующая туннельная микроскопия [7], аннигиляция позитронов [8], просвечивающая электронная микроскопия [9], были использованы для исследования структуры и свойств вакансий в графите и УНТ.

Было найдено, что вакансии, генерируемые в УНТ при электронной бомбардировке, могут приводить к структурным изменениям [10, 11]. В работах [12, 13] экспериментально было обнаружено появление магнитного упорядочения в графите, возникающее на вакансиях, генерируемых при облучении графита протонами. Теоретическому изучению природы магнетизма на вакансиях решетки в графите и графене были посвящены работы [14, 15]. Основным в них являлось предположение о том, что вакансии в подобных структурах быстро «залечиваются» благодаря быстрой миграции адатомов углерода по поверхности, происходящей из-за низких потенциальных барьеров для движения этих атомов. Однако в работе [16] с использованием просвечи-

*E-mail: alex99@iph.krasn.ru

вающей электронной микроскопии высокого разрешения (high-resolution transition electron microscopy, HR TEM) было в режиме *in situ* продемонстрировано, что вакансии в стенках однослойных нанотрубок являются очень стабильными образованиями. С другой стороны, структура и диффузия вакансий в графене были исследованы в ряде теоретических работ [2, 6, 17–20]. При этом большинство теоретических исследований было посвящено изучению детальной структуры дефектов решетки. Динамика вакансий и их влияние на упругие свойства графена, особенно для деформированного состояния, практически не рассматривались.

Целью данной работы является теоретическое исследование влияния различной концентрации дефектов (моновакансий) в графене на его упругие свойства, а также изучение зависимости подвижности таких вакансий от степени деформации решетки и температуры.

2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все расчеты были проведены в рамках формализма функционала плотности (density functional theory, DFT) [21, 22] с градиентными поправками PBE [23] с использованием пакета VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) [24–26]. Данный пакет для проведения расчетов *ab initio* использует метод псевдопотенциала и разложение волновых функций по базису плоских волн. Этот подход корректно описывает периодические системы. Для эффективного уменьшения количества базисных функций и увеличения скорости расчетов в программе для всех атомов использовался псевдопотенциал Вандербиля (Vanderbilt ultrasoft pseudopotential) [27]. Из-за больших размеров суперячейки для описания волновых функций во всех расчетах были использованы четыре k -точки в первой зоне Бриллюэна, которые выбирались по схеме Монхорста–Пака, предложенной в работе [28]. При проведении оптимизации геометрии координаты всех атомов в суперячейке варьировались с помощью метода сопряженных градиентов с использованием вычисленных сил, действующих на атомы. Оптимизация геометрии проводилась до тех пор, пока силы, действующие на каждый атом, не становились менее 0.05 эВ/Å.

Для расчета влияния вакансий на упругие свойства графена был последовательно выбран ряд суперячеек, содержащих один дефект в виде моновакансии и включающих 60, 128, 180 и 336 атомов углерода. Все суперячейки в плоскости имели по-

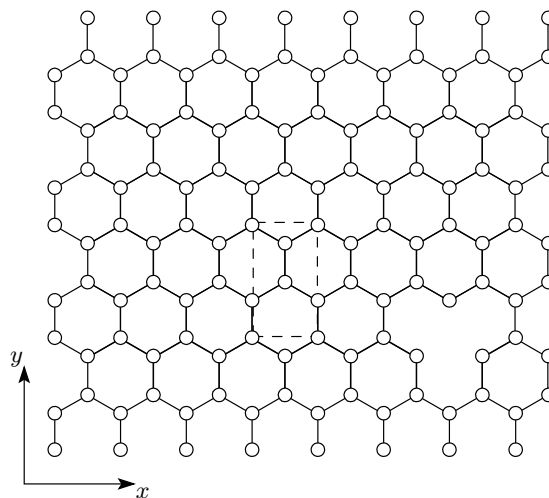


Рис. 1. Моделируемая суперячейка графена, содержащая 128 атомов и одну вакансию. Показано направление осей координат. Штрихами показана выбранная прямоугольная элементарная ячейка

чти квадратную форму с соответствующими размерами 12.21×12.69 , 16.54×16.92 , 22.08×21.15 и 29.54×29.84 Å² и строились из периодических прямоугольных ячеек графена (рис. 1).

Данный выбор прямоугольной элементарной ячейки графена объясняется тем, что ортогональность базисных векторов ячейки позволила провести моделирование независимых компонент тензора деформации решетки путем ее сжатия/растяжения в независимых направлениях осей x и y . Выбор формы ячейки, близкой к квадратной, обеспечил равноудаленность дефектов друг от друга в направлениях x и y и тем самым позволил уменьшить влияние формы ячейки на упругие свойства при рассмотрении одинаковых деформаций в этих направлениях. Выбор различной величины ячеек позволил построить зависимость упругих свойств графенового листа от расстояния между дефектами. Размер суперячеек по оси z во всех случаях не менялся и был выбран равным 15 Å, что обеспечивало отсутствие химических взаимодействий графеновой плоскости с ее периодически расположенными образами; использовалась двумерная периодическая пластина конечной толщины (slab geometry).

Для нахождения упругих свойств были рассчитаны линейные модули Юнга (модули упругости) σ_{xx} и σ_{yy} в случаях деформаций по направлениям x и y как для бездефектного листа графена, так и для суперячеек графена, содержащих одну вакан-

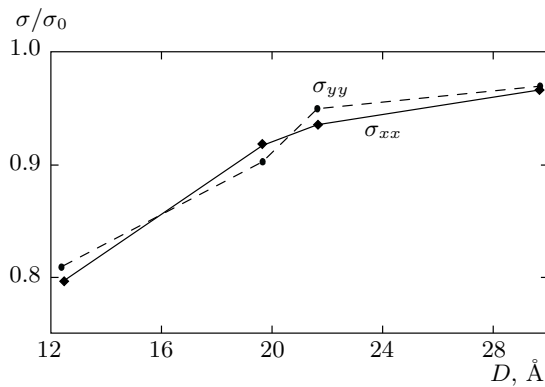


Рис. 2. Зависимости отношения модулей Юнга σ для графена с вакансиями к модулю Юнга σ_0 для бездефектного графена в случаях деформаций по осям x и y от расстояния D между периодически вакансиями

сию. Для этого суперячейка последовательно деформировалась по координатам x и y соответственно на $\pm 3\%$ и $\pm 6\%$ относительно первоначальной величины.

При рассмотрении фиксированных величин сжатия/растяжения по одной оси размер ячейки вдоль другой оси изменялся путем растяжения/сжатия для обеспечения равенства нулю полного давления вдоль этой оси. Вычисленные величины модулей Юнга бездефектного графена для деформаций в направлениях x и y составили соответственно 1.02 и 0.98 ТПа, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 1.0 ТПа [1]. Зависимости отношений модулей Юнга σ_{xx} и σ_{yy} для структур с вакансией к значению аналогичных модулей для бездефектной структуры от расстояния между вакансиями (вдоль каждой координаты) показаны на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что оба модуля Юнга графена с периодически расположенными вакансиями монотонно меняются с изменением расстояния между вакансиями и при расстоянии между вакансиями $D \approx 30 \text{ \AA}$ они практически сравниваются с модулями Юнга бездефектного графенового листа. При расстоянии между вакансиями $D \approx 12.5 \text{ \AA}$ модули Юнга уменьшаются примерно на 20% по отношению к модулям Юнга бездефектного листа. Пересечение зависимостей при деформации по координатам x и y для малых суперячеек, очевидно, объясняется нелинейностью энергии взаимодействия атомов, окружающих вакансию, в зависимости от деформации и взаимодействием вакансий, находящихся в соседних суперячейках.

Далее нами были проведены расчеты зависимости подвижности вакансий в графене от приложенных деформаций и температуры. Для этого опять была выбрана прямоугольная суперячейка, состоящая из 5×2 элементарных прямоугольных ячеек графена и имеющая размеры $12.72 \times 12.75 \text{ \AA}^2$. Один атом в суперячейке удалялся, и далее геометрия структуры с вакансией опять оптимизировалась до тех пор, пока силы, действующие на каждый атом, не становились менее $0.05 \text{ \text{eV}/\text{Å}}$. Далее искалось переходное состояние (путь реакции) для прыжка ближайшего атома (в направлениях x , y) в позицию вакансии, иначе — для прыжка вакансии в обратном направлении.

Для поиска переходного состояния при прыжке вакансии был применен метод упругой ленты (nudged elastic band (NEB) method) [29]. Данный метод позволяет, зная позиции ближайших минимумов энергии движущейся частицы, вычислить путь реакции, т. е. найти траекторию движения частицы, минимизирующую полную энергию в каждой точке при движении из одного минимума в соседний через седловую точку. Для этого два крайних положения частицы в минимумах энергии соединяют мнимой растянутой упругой лентой, минимизация упругой энергии которой при варьировании промежуточных точек ленты приводит к нахождению пути реакции, положения седловой точки и высоты потенциального барьера E_{bar} . С помощью этого метода были вычислены потенциальные барьеры для движения вакансии в направлениях x и y между ближайшими потенциальными минимумами энергии. Было установлено, что высоты потенциальных барьеров для движения вакансий существенно зависят от приложенной деформации. Например, без деформации потенциальный барьер равнялся 1.17 эВ, при деформации сжатия в 5% по координатам x и y барьеры соответственно равнялись 1.79 и 0.12 эВ.

В случае существенного сжатия структуры вдоль оси y складывается ситуация, когда начальное и конечное положения вакансии при ее движении располагаются достаточно близко, что уменьшает высоту барьера. При сжатии структуры вдоль оси x на месте вакансии атомы углерода с оборванными связями приближаются настолько близко, что образуют метастабильное соединение в виде пятичленного цикла. При этом миграция вакансии вызывает разрыв данного пятиугольника, что, как следствие, ведет к увеличению барьера реакции. При деформации растяжения в 5% по координатам x и y барьеры соответственно равнялись 0.75 и 3.15 эВ. При сдвиговой деформации, приводящей к изменению пря-

мого угла в элементарной ячейке на 4° , барьер составлял 1.66 эВ. Данные зависимости легко объясняются тем, что при сближении атомов, образующих ближайшее окружение вакансии, барьеры уменьшаются, а при удалении — увеличиваются.

Далее были рассчитаны частоты (скорости) V перескока атома через потенциальный барьер E_{bar} . Для этого была использована известная формула типа Аррениуса:

$$V = V_0 \exp(-E_{bar}/kT), \quad (1)$$

где V — скорость перескоков атома (вакансии). Предэкспоненциальный множитель (частота) V_0 был вычислен с помощью известной формулы Вийнярда [30]

$$V_0 = \frac{kT}{\hbar} \frac{\prod_{i=1}^{3N-3} (1 - \exp(-h\nu_i/kT))}{\prod_{i=1}^{3N-4} (1 - \exp(-h\nu'_i/kT))}, \quad (2)$$

где ν'_i — частоты колебаний N атомов системы при нахождении перемещаемого атома в седловой точке на вершине потенциального барьера, а ν_i — частоты колебаний атомов системы при нахождении перемещаемого атома в точке минимума. При вычислении частот колебаний атомов ввиду большого размера системы учитывались степени свободы только перемещаемого атома и его четырех ближайших соседей (свободных атомов), т.е. $N = 5$. Следует отметить, что в формуле (1) величина E_{bar} учитывает вклад нулевых колебаний атомов. Данная методика расчета частот перескоков была подробно изложена и апробирована нами ранее [31–33].

Частоты колебаний свободных атомов системы были вычислены с помощью метода замороженных фононов. Для этого путем отклонения каждого свободного атома на $\pm 0.05 \text{ \AA}$ в каждом направлении и численного дифференцирования сил, действующих на каждый свободный атом, вычислялась силовая матрица системы. Собственные частоты колебаний свободных атомов для волнового вектора $\mathbf{q} = 0$ находились путем диагонализации динамической матрицы, вычисляемой из силовой матрицы. При этом вектор $\mathbf{q} = 0$ был использован ввиду достаточно большого размера системы и, соответственно, слабой зависимости частот фононов от волнового вектора.

Из полученных данных были построены зависимости подвижности, т.е. скорости перескоков вакансии, в зависимости от приложенной деформации и температуры (рис. 3). Видно, что подвижность вакансий меняется во много раз как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения (кроме случая

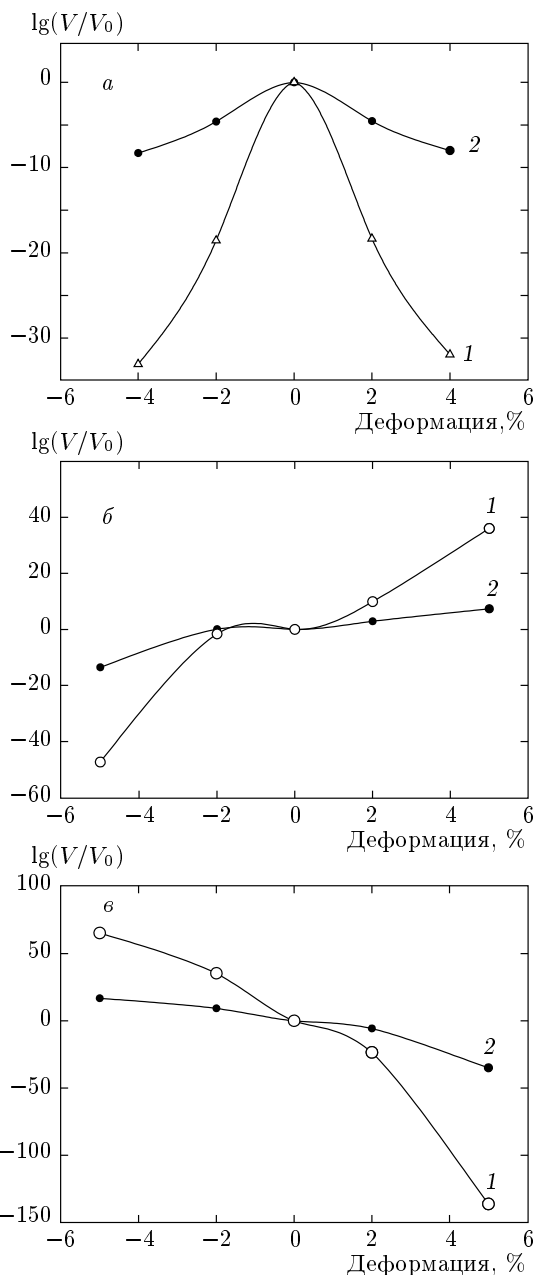


Рис. 3. Зависимости логарифма отношения скоростей диффузии одиночных вакансий в графене к скорости диффузии без деформации от приложенной сдвиговой xy -деформации (а), от деформаций вдоль осей x (б) и y (в) при температурах 77 К (кривые 1) и 298 К (2)

сдвиговой деформации) при приложенной деформации до 5%. При температуре в 77 К подвижность меняется на много порядков ввиду существенной высоты потенциальных барьеров.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе *ab initio*-вычислений методом псевдопотенциала в рамках DFT в работе исследовано влияние изолированных вакансий на упругие свойства листа графена. Обнаружено, что упругие модули Юнга линейно уменьшаются по мере роста концентрации вакансий. Также с помощью расчетов зависимости высоты потенциальных барьеров для движения вакансий в различных направлениях от величины различных независимых приложенных деформаций и частот колебаний ближайших атомов были вычислены зависимости скорости движения вакансий от приложенных деформаций при различных температурах. Данные зависимости представляют интерес для экспериментаторов, исследующих листы графена при наличии в них вакансий, так как эти зависимости определяют условия для направленного движения вакансий путем приложения различных деформаций или изменением температуры.

Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН (Красноярск), Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (Москва), а также компьютерному центру Сибирского федерального университета (Красноярск) за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых и были проведены все расчеты.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
2. E. Kaxiras and K. C. Pandey, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2693 (1988).
3. K. Nordlund, J. Keinonen, and T. Mattila, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 699 (1996).
4. C. P. Ewels, R. H. Telling, A. A. El-Barbary et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 025505 (2003); A. J. Lu and B. C. Pan, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 105504 (2004).
5. M. Sammalkorpi, A. Krashennnikov, A. Kuronen et al., *Phys. Rev. B* **70**, 245416 (2004).
6. A. J. Leggett, *Rev. Mod. Phys.* **47**, 331 (1975).
7. J. R. Hahn and H. Kang, *Phys. Rev. B* **60**, 6007 (1999).
8. Z. Tang, M. Hasegawa, T. Shimamura et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2532 (1999).
9. A. Thrower, *Chem. Phys. Carbon* **5**, 217 (1969).
10. M. Terrones, H. Terrones, F. Banhart et al., *Science* **288**, 1226 (2000).
11. P. M. Ajayan, V. Ravikumar, and J.-C. Charlier, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1437 (1998).
12. K. Han, D. Spemann, P. Esquinazi et al., *Adv. Mater.* **15**, 1719 (2003).
13. P. Esquinazi, D. Spemann, R. Hohne et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 227201 (2003).
14. P. O. Lehtinen, A. S. Foster, A. Ayuela et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 017202 (2003).
15. P. O. Lehtinen, A. S. Foster, Y. Ma et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 187202 (2004).
16. A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter et al., *Nature* **430**, 870 (2004).
17. A. A. El-Barbary, R. H. Telling, C. P. Ewels et al., *Phys. Rev. B* **68**, 144107 (2003).
18. M. Hjort and S. Stafström, *Phys. Rev. B* **61**, 14089 (2000).
19. S. L. Mielke, D. Troya, S. Zhang et al., *Chem. Phys. Lett.* **390**, 413 (2004).
20. Y. Ma, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, and R. M. Nieminen, *New J. Phys.* **6**, 68 (2004).
21. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
22. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
23. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996); **78**, 1396(E) (1997).
24. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
25. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
26. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
27. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
28. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
29. G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jönsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).
30. G. H. Vineyard, *J. Phys. Chem. Sol.* **3**, 121 (1957).
31. A. S. Fedorov, P. B. Sorokin, and A. A. Kuzubov, *Phys. Stat. Sol. (b)* **245**, 1546 (2008).
32. А. А. Кузубов, М. Н. Попов, А. С. Федоров, Т. А. Кожевникова, *Ж. физ. химии* **82**, 2438 (2008).
33. А. С. Федоров, М. В. Сержантова, А. А. Кузубов, *ЖЭТФ* **134**, 156 (2008).