

УДК 544.1,544.4

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СТАБИЛЬНОСТИ И ПОДВИЖНОСТИ ВАКАНСИЙ В ГРАФЕНЕ

© 2012 г. А. А. Кузубов^{*,**,*}, Ю. Е. Ананьева^{*}, А. С. Федоров^{*,**},
Ф. Н. Томилин^{*,**}, П. О. Краснов^{***}

^{*} Сибирский Федеральный университет, Красноярск

^{**} Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск

^{***} Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

E-mail: alex_xx@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.04.2011 г.

С помощью квантово-химических расчетов проведена оценка термодинамической стабильности моно и бивакансий в графене для случаев деформированной и недеформированной решетки. Проведена оценка констант перескока моновакансий в зависимости от приложенных одноосных деформаций.

Ключевые слова: графен, дефекты, квантово-химическое моделирование, деформации.

В настоящее время графен один из самых перспективных материалов. Свойствам этого уникального материала посвящено множество исследований [1–4], предложены различные способы его синтеза [5–8]. Графен, как и все реальные кристаллы, обладают дефектами, которые оказывают значительное влияние на его свойства. Они могут возникать на стадии роста, очистки, в результате ионной бомбардировки и т.д. Очевидно, дефекты кристаллической решетки оказывают влияние на электронные и механические свойства графена.

В графеновых слоях могут присутствовать дефекты различных типов: дефекты Стоуна–Уэльса, моно и бивакансии, адатомы углерода и других элементов. Наличие этих дефектов доказано экспериментально [9–12]. При использовании методов синтеза графеновых листов на различных подложках, в получаемых углеродных структурах должно присутствовать напряжение, вследствие различия параметров решетки самой структуры и подложки [7]. Подобное напряжение материала может приводить к изменению его свойств, в том числе влиять на стабильность и подвижность дефектов. Существует множество работ, посвященных рассмотрению структуры и механизмов образования дефектов в графеновых слоях [9, 11], однако практически нигде не рассматривается динамика вакансий для деформированных слоев, т.е. с напряжением.

Цель работы заключалась в теоретическом исследовании зависимости стабильности и подвижности моно- и бивакансий от степени деформации решетки и температуры.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Вычисления выполнялись в рамках формализма функционала плотности (DFT) с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [13–15]. В данной программе для квантово-химических расчетов используется метод псевдопотенциала (потенциалы Вандербиля [16]) и разложение волновых функций в базисе плоских волн. Расчеты проводили с учетом периодических условий, поэтому для того, чтобы исключить влияние вакансий друг на друга в одной плоскости, использовалась суперячейка размерностью 7×5 прямоугольных ячеек графена, что соответствовало $17.196 \times 21.274 \text{ \AA}$ (далее вектор ячейки X и вектор ячейки Y) (рисунк).

Чтобы исключить взаимодействие между пластинами графена, между ними закладывался вакуумный промежуток, равный 10 \AA . Энергия обрезания плоских волн в расчетах составляла 286.7 эВ . Расчеты проводили с использованием разбивки обратного пространства на сетку по методу Monkhorst Pack [17] размерностью $3 \times 3 \times 1$. Самосогласованная процедура оптимизации геометрии проводилась с точностью $1 \times 10^{-3} \text{ эВ}$. Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при перескоке вакансии в графене применяли метод упругой ленты (nudged elastic band) [18].

На начальном этапе работы было выполнено моделирование бездефектной структуры графена, а так же структур с моно- и бивакансиями, содержащих 140, 139, 138 атомов углерода соответственно. Для выявления влияния одноосной деформации на стабильность и подвижность дефектов в графеновом слое проводили расчеты с

поочередным изменением векторов трансляции ячейки вдоль направлений X и Y . Рассмотрены дефектные и бездефектные структуры с уменьшенными и увеличенными векторами трансляции (на 2 и 5%) вдоль каждого из направлений. Оптимизация геометрии проводилась таким образом, чтобы давление присутствовало только по выбранному направлению.

Энергия образования вакансий определялась согласно формуле

$$E_v = E_{\text{def.str}} - E_{\text{ndef.str}} + E_{\text{at C}}, \quad (1)$$

где E_v – энергии образования моно- и бивакансий, $E_{\text{def.str}}$ – энергия структуры с вакансией, $E_{\text{ndef.str}}$ – энергия структуры без вакансии, $E_{\text{at C}}$ – энергия атома углерода в фазе графена.

Для рассмотрения подвижности моновакансий в зависимости от степени деформации был произведен расчет констант скоростей перескоков вакансий. Константы скорости для графеновой плоскости рассчитывали с помощью теории переходного состояния с учетом энергии E_0 нулевых колебаний атомов по формуле Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E_b}{kT}}, \quad (2)$$

где E_b – высота потенциального барьера, которая определялась как разница энергий переходного комплекса и равновесного состояния. При этом в случае переходного состояния ее расчет проводили с учетом энергии нулевых колебаний:

$$E_0^\# = \sum_{i=1}^{3N-7} \frac{\hbar v_i^\#}{2},$$

а в случае равновесного состояния:

$$E_0 = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\hbar v_i}{2},$$

где N – число перемещаемых атомов. Предэкспоненциальный множитель A был вычислен с помощью формулы Виньярда:

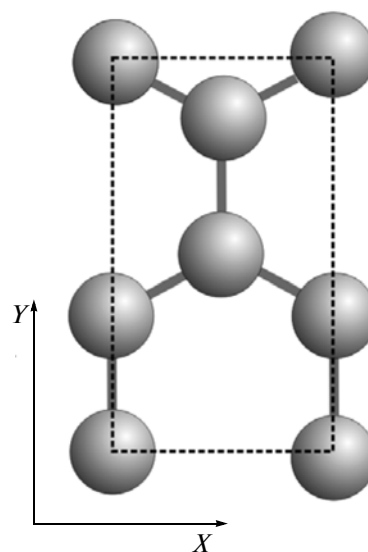
$$A = \frac{kT}{\hbar} \left[\prod_{i=1}^{3N-6} \left(1 - e^{-\frac{\hbar v_i}{kT}} \right) \right] / \left[\prod_{i=1}^{3N-7} \left(1 - e^{-\frac{\hbar v_i^\#}{kT}} \right) \right]$$

T – температура, v и $v^\#$ – частоты колебаний для оптимального и переходного состояния соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании данных, полученных после оптимизации геометрии структур, была получена зависимость энергии образования (E_v) моно- и бивакансий от приложенной деформации (табл. 1).

Установлено, что в структуре графена без деформации бивакансии являются термодинамически выгоднее моновакансий.



Прямоугольная ячейка графена.

Однако при деформации исследуемых структур изменяется картина стабильности дефектов. Выявлено, что деформация сжатия в направлении X (или растяжения в направлении Y) понижает энергию образования бивакансий, тем самым, увеличивая ее стабильность. В данном случае, бивакансии стабильнее, чем в структурах без деформации. При таких же условиях их стабильность выше, чем у моновакансий.

Любая деформация структур с моновакансиями повышает ее стабильность в сравнении с недеформированной структурой. Подобная ситуация не наблюдалась в случае с бивакансиями.

Приложение одноосной деформации растяжения в направлении X (или сжатия в направлении Y) приводит к стабилизации моновакансий по сравнению с бивакансиями. При этих условиях энергия образования бивакансий в деформиро-

Таблица 1. Зависимость энергии дефекта от деформации

Деформация	E_{mv} , эВ	E_{bv} , эВ
Без деформации	7.808	7.302
Сжатие X 5%	5.379	2.386
Сжатие X 2%	6.962	5.587
Растяжение X 2%	7.681	9.131
Растяжение по X на 5%	7.373	10.136
Сжатие по Y на 5%	6.552	8.465
Сжатие по Y на 2%	7.417	7.894
Растяжение по Y на 2%	7.361	6.860
Растяжение по Y на 5%	6.838	6.223

Обозначения: E_{mv} и E_{bv} – энергия образования моно- и бивакансий соответственно.

Таблица 2. Зависимость константы перескока вакансии (с^{-1}) от температуры

Деформация (моновакансия)	$T = 77 \text{ К}$	$T = 298 \text{ К}$	$T = 873 \text{ К}$
Без деформации	1.80×10^{-58}	3.40×10^{-6}	5.68×10^6
Сжатие по X на 5%	7.44×10^{-106}	8.91×10^{-20}	0.21×10^3
Сжатие по X на 2%	4.09×10^{-60}	3.92×10^{-6}	1.08×10^7
Растяжение по X на 2%	1.43×10^{-48}	2.70×10^{-3}	5.32×10^7
Растяжение по X на 5%	1.91×10^{-22}	7.43×10^1	2.61×10^9
Сжатие по Y на 5%	3.87×10^7	2.05×10^{11}	1.51×10^{12}
Сжатие по Y на 2%	5.06×10^{-23}	7.08×10^3	8.70×10^9
Растяжение по Y на 2%	6.49×10^{-82}	6.86×10^{-12}	4.83×10^4
Растяжение по Y на 5%	9.72×10^{-195}	3.57×10^{-41}	1.13×10^5

ванных структурах выше (стабильность ниже), чем в структурах без деформации.

Таким образом, концентрация моно- и бивакансий в структуре графена, вероятно, зависит от того, вдоль какой из осей появляется напряжение, обусловленное взаимодействием с подложкой.

Далее в работе проводился расчет кинетических параметров процесса. При помощи метода упругой ленты были вычислены энергии потенциальных барьеров (E_b) для движения вакансий в Y -направлении. Следует отметить, что направление деформации Y параллельно, а X — перпендикулярно направлению движения вакансии. Для структур без деформации, содержащих моно- и бивакансии величина барьера составила 1.07 и 6.02 эВ соответственно. Высокое значение энергии потенциального барьера для структур с бивакансиями свидетельствует о маловероятной подвижности этих дефектов. Из расчетов видно, что величина потенциального барьера зависит от степени деформации структуры и типа дефекта

Известно, что графен может существовать в широком интервале температур, поэтому расчет констант скоростей перескока вакансий производился при 77, 298, 873 К (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что деформация может как увеличивать подвижность дефекта, так и уменьшать. Увеличение подвижности моновакансии происходит при сжатии структуры в направлении параллельном движению вакансии (Y) либо при растяжении в перпендикулярном направлении (X). Уменьшение подвижности моновакансии наблюдается при деформации растяжения по Y или сжатия по X .

Увеличение подвижности вследствие деформации приводит к “блужданию” моновакансии, однако, это не должно приводить рекомбинации одиночных вакансий в бивакансию. Поскольку

при деформациях, облегчающих миграцию одиночной вакансии, термодинамическая стабильность бивакансий значительно уменьшается, а моновакансий — увеличивает.

Как и для большинства процессов, температура приводит к увеличению подвижности моновакансии (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Novoselov K.S.* // Science. 2004. V. 306. № 5696. P. 666.
2. *Novoselov K.S.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2005. V. 102. № 30. P. 10451.
3. *Morozov S.V., Novoselov K.S., Katsnelson M.I. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P.156.
4. *Balandin A., Ghosh S., Bao W.* // Nano Lett. 2008. V. 8. № 3. P. 902.
5. *Zhengzong S., Zheng Y., Beitler E. et al.* // Nature. 2010. V. 468. P. 549.
6. *Geim A.K., Novoselov K.S.* // Nature Materials. 2007. V. 6. P. 183.
7. *Usachov D., Dobrotvorskii A.M., Varykhalov A.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 1–8.
8. *Давыдов С.Ю., Лебедев А.А., Смирнова Н.Ю.* // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 3. С. 452.
9. *Banhart F., Kotakoski J., Krashennnikov A.V.* // ACS Nano. 2011. V. 5. № 1. P. 26.
10. *Gass M.H., Bangert U., Bleloch A.L.* // Nature Nanotechnology. 2008. V. 3. P. 265.
11. *Hashimoto A.* // Nature. 2004. V. 430. P. 870.
12. *Meyer Jannic C., Kisielowski C., Erni R. et al.* // Nano Letters. 2008. V. 8. №11. P. 3582.
13. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. 1993. V. 47. P. 558.
14. *Kresse G., Hafner J.* // Ibid. 1993. V. 48. P. 13115.
15. *Kresse G., Hafner J.* // Ibid. 1994. V. 49. P. 14251.
16. *Vanderbilt D.* // Ibid. 1990. V. 41. P. 7892.
17. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // Ibid. 1976. V. 13. P. 5188.
18. *Henkelman G., Uberuagaand B.P., Jonsson H.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 9901.