УДК 544.1, 544.4

Теоретическое исследование зависимости миграции одиночной вакансии в графене от деформации

Ю.Е. Ананьева^а*, Н.С. Елисеева^а, П.О. Краснов⁶, А.А. Кузубов^{а,6}, А.С. Федоров^в

^а Сибирский федеральный университет, Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79 ⁶ Сибирский государственный технологический университет, Россия 660049, Красноярск, пр. Мира, 82 ^в Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Россия 660036, Красноярск, Академгородок ¹

Received 6.09.2010, received in revised form 13.09.2010, accepted 20.09.2010

Проведено теоретическое исследование влияния внешнего давления на миграцию дефектов в графеновых слоях. Установлено, что сжатие структуры в направлении, параллельном миграции вакансии, а также растяжение в перпендикулярном направлении понижают энергию активации перемещения вакансий, что приводит к увеличению частоты перескока. На основании полученных данных возможно создание метода, позволяющего локализовать дефекты в структуре графена, не прибегая к отжигу до высоких температур.

Ключевые слова: квантовая химия, графен, вакансии, деформация.

Введение

В 2004 г. А.К. Геймом и К.С. Новоселовым и др. [1, 2] была получена новая низкоразмерная наноструктура – графен. Он представляет собой двумерный кристалл атомарной толщины, имеющий гексагональную решетку. Графеновые слои состоят из атомов углерода, каждый из которых находится в состоянии sp²-гибридизации.

Необычные оптические, электрические, механические и термические свойства обусловливают возможность широкого применения этого материала в различных отраслях. Примерами свойств графена является высокая подвижность зарядов, наименьшее среди всех проводников удельное сопротивление [3]. Также было выявлено, что графен – хороший проводник тепла и самый прочный материал из известных на данный момент веществ [4].

Производство графена – трудоемкий процесс. Образующие структуры, как и все реальные кристаллы, обладают дефектами, которые оказывают значительное влияние на свойства материала [5]. Они могут появиться

^{*} Corresponding author E-mail address: zayka net@pisem.net

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

на стадии роста или очистки наноматериала, в результате ионной бомбардировки и т. д.

В графеновых слоях наблюдаются как изолированные точечные дефекты, так и топологические. Наличие дефектов обоих типов доказано экспериментально [6, 7].

Попытка отжига дефектной структуры может привести к ее разрушению либо хаотичному блужданию дефекта. Для уменьшения концентрации вакансионных дефектов либо их локализации в данной работе рассмотрено приложение внешнего давления к структуре графена.

Экспериментальная часть

Методика расчета

Вычисления выполнялись в рамках формализма функционала локальной плотности (DFT) с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [8-10]. Данная программа для квантово-химических расчетов применяет метод псевдопотенциала и разложения волновых функций в базисе плоских волн. Для эффективного уменьшения количества базисных функций и увеличения скорости расчетов в программе для всех атомов использовали псевдопотенциалы Вандербильта [11]. Расчеты проводили с учетом периодических условий, поэтому для того, чтобы исключить влияние вакансий друг на друга, использовалась суперячейка, которая имела размерность 4×3 прямоугольных ячейки графена, что соответствовало 12.272×12.754 Å (далее вектор ячейки X и вектор ячейки У) (рис. 1).

Для того чтобы исключить взаимодействие между пластинами графена, между ними закладывался вакуумный промежуток, равный 10 Å. Энергия обрезания плоских волн в расчетах составляла 286.7 eV. Расчеты проводили с использованием разбивки обратного пространства на сетку по методу Monkhorst Pack размерностью 2×2×1. Самосогласованная процедура оптимизация геометрии проводилась с точностью 1*10-3 eV. Все вышеуказанные параметры расчетов являются оптимальными и подвергались процедуре предварительного тестирования. Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при перескоке вакансии в графене применяли метод упругой ленты (nudged elastic band).

На начальном этапе работы было выполнено моделирование дефектных и бездефектных структур графена, содержащих 59 и 60



Рис. 1. Суперячейка графена размерностью 4×3 прямоугольных ячейки



Рис. 2. Зависимость энергии дефекта от деформации: а – деформация сжатия-растяжения; б – сдвиговая деформация (условно за положительное направление взято растяжение структуры, за отрицательное – сжатие)

атомов углерода соответственно. Для выявления влияния внешнего давления на движение дефектов в графеновом слое проводили расчеты с изменением векторов трансляции ячейки вдоль какого-либо из направлений. Были рассмотрены структуры с уменьшенными и увеличенными векторами трансляции (на 2 и 5 %) вдоль каждого из направлений, а также сдвиговая деформация на 2 и 4 градуса.

Результаты и обсуждение

Было обнаружено, что энергия дефекта у структур без деформации выше, чем у структур с деформацией (рис. 2). Таким образом, термодинамическая устойчивость дефекта в случае деформированной структуры выше, чем в случае недеформированной. Это должно приводить к локализации вакансий в области деформации. Энергию дефекта определяли согласно формуле

$$E_{\text{деф-та}} = E_{\text{деф.стр}} - E_{\text{недеф. стр-ры}} + E_{\text{атома C}},$$

где Е_{деф.стр –} энергия структуры с вакансией, Е _{недеф. стр-ры –} энергия структуры без вакансии, Е _{атома С –} энергия атома углерода в фазе графена.

Далее в работе проводили расчет кинетических параметров процесса миграции вакансии как в деформированной, так и в недеформированной системе. При этом рассматривали случаи приложения давления как параллельно пути движения вакансии (направление у), так и перпендикулярно ему (направление х).

Константы скорости перескоков вакансии в графеновой плоскости рассчитывали с помощью теории переходного состояния с учетом энергии E_0 нулевых колебаний атомов по формуле

$$k = Ae^{-\frac{E_{\delta a p \mapsto e p}}{kT}},$$

где

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

T – температура, $E_{\delta a p b e p}$ – высота потенциального барьера при перескоке атома, v и $v^{\#}$ - частоты колебаний для оптимального и переходного состояния соответственно. $E_{\delta a p b e p}$ – высота потенциального барьера, которая определялась как разница энергий между вершиной потенциального барьера и минимумом, то есть соответственно переходному комплексу и равновесному состоянию. При этом ее расчет осуществляли с учетом энергии нулевых колебаний в случае переходного состояния:

- 307 -



Рис 3. Зависимость рК от деформации: а – деформация сжатия-растяжения; б – сдвиговая деформация (условно за положительное направление взято растяжение структуры, за отрицательное – сжатие)

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

в случае структуры с минимальной энергией:

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

где *N* – число атомов в системе.

Энергетический барьер перескока вакансии в случае недеформированного графена составлял 1.069 eV, величина константы перескока (k) равнялась 3.40*10-6 с-1. При приложении внешнего давления в направлении, параллельном направлению миграции вакансии (при максимальном уменьшении вектора у на 5 %), энергия барьера уменьшается (0,063 eV, k = 2,05*10¹¹ с⁻¹). В случае, когда давление приложено в перпендикулярном направлении (при максимальном уменьшении вектора х на 5 %), наблюдается обратная ситуация, энергия барьера составляет 1,877 eV, k = 8,91*10-20 с-1. При сдвиговой деформации энергия барьера составила 1,576 eV, k = 1,74*10⁻¹⁴ с⁻¹ (данные приведены для сдвиговой деформации на 4 градуса).

В ходе расчетов была получена зависимость констант скоростей от температуры и степени деформации (рис. 3). рК определялось по формуле Попытка отжига дефектной структуры может привести к ее разрушению либо хаотичному блужданию дефекта. Деформация оказывает влияние на миграцию дефектов в структуре графена.

Сжатие структуры в направлении, параллельном направлению миграции дефектов, понижает энергию активации процесса, увеличивает частоту перескока и скорость процесса. Растяжение оказывает противоположное действие. Сжатие структуры в направлении, перпендикулярном движению вакансии способствует увеличению энергии активации, а растяжение – уменьшению. Сдвиговая деформация повышает энергию активации, причем чем больше угол сдвига, тем выше энергия активации, что существенно уменьшает вероятность перескока вакансии. Так, должна наблюдаться миграция вакансий в область локальной деформации. При этом деформация не должна быть сдвиговой.

Заключение

На основании проведенного теоретического исследования возможно создание метода, позволяющего локализовать дефекты в структуре графена, не прибегая к отжигу до высоких температур.

pK = -lgK.

Список литературы

1. Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K. S. Novoselov// Science. – 2004. – Vol. 306. – P. 666-669.

2. Novoselov, K. S. Two-dimensional atomic crystals/ K.S.Novoselov, F. Booth, T.J. Khotkevich// Proc.Nat.Acad.Sci.USA. – 2005. – V.102, – P.10451 – 10453.

Morozov, S. V. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer/ S. V. Morozov,
K. S. Novoselov. M. I. Katsnelson, F. Schedin// Phys. Rev. Lett. - 2008. - Vol. 100. - P.156 - 162.

4. Balandin, A. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene/ A. Balandin, S. Ghosh, W.Bao// Nano Lett. – 2008. – Vol 8. – P. 902–907.

5. Квашнин, А.Г. Теоретическое исследование механических свойств графеновых мембран методом молекулярной механики/ А.Г.Квашнин, П.Б.Сорокин, Д.Г.Квашнин// Журнал сибирского федерального университета. – 2009. – Т.2, № 4. – С.426 – 431.

6. Gass, M.H. Freestanding graphene at atomic resolution/M. H. Gass, U. Bangert, A.L. Bleloch// Nature nanotechnology. – 2008. – Vol. 3. – P. 265 – 269.

7. Hashimoto, A. Direct evidence for atomic defects in graphene layers/ A. Hashimoto// Nature. – 2004. – Vol. 430. – P. 870 – 873.

8. Kresse. G. Ab initio molecular dynamics for liquid metals/ G. Kresse. J. Hafner// Phys. Rev. -1993.-Vol. 47. – P. 558.

9. Kresse, G. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals/ G. Kresse. J. Hafner// Phys. Rev.- 1993.-Vol. 48.- P.13115.

10. Kresse, G. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphoussemiconductor transition in germanium/ G. Kresse. J. Hafner// Phys. Rev. - 1994.- Vol. 49.- P.14251.

11. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism/ D. Vanderbilt// Phys. Rev. – 1990. – Vol. 41. – P. 7892.

Theoretical Investigation of Dependence of Single Vacancy Migration in Graphene on Its Deformation

Julia E. Ananyeva^a, Natalia S. Eliseeva^a, Pavel O. Krasnov^b, Alexander A. Kuzubov^{a,b} and Alexander S. Fedorov^c ^a Siberian Federal University, 79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia ^b Siberian State Technological University, 82 Mira, Krasnoyarsk, 660049 Russia ^c Institute of Physics, SB RAS, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

Theoretical investigation of influence of external pressure on defects migration in the graphene layers has been performed. It has been shown that compression of structure along parallel direction and extension along perpendicular direction to the vacancy migration decrease activation energy of vacancy migration. It leads to increasing of jump frequency. On the basis of derived results it is possible to create method allowing us to localize defects in the graphene structure without annealing up to the high temperatures.

Keywords: quantum chemistry, graphene, defects, deformation