

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ И ПОДВИЖНОСТИ ДЕФЕКТОВ В ГРАФЕНЕ

Ананьева Ю.Е.

Научный руководитель – доцент Кузубов А.А.

*Сибирский федеральный университет*

На сегодняшний день графен один из самых перспективных материалов. Свойствам этого уникального материала посвящено множество исследований, предложены различные способы его синтеза. 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.

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

Вычисления выполнялись в рамках формализма функционала плотности (DFT) с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). В данной программе для квантово-химических расчетов используется метод псевдопотенциала (потенциалы Вандербилта) 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  $7 \times 5$  прямоугольных ячеек графена, что соответствовало  $17.196 \times 21.274 \text{ \AA}$  (далее вектор ячейки X и вектор ячейки Y). Чтобы исключить взаимодействие между пластинами графена, между ними закладывался вакуумный промежуток, равный  $10 \text{ \AA}$ . Энергия обрезания плоских волн в расчетах составляла  $286.7 \text{ eV}$ . Расчеты проводили с использованием разбишки обратного пространства на сетку по методу Monkhorst Pack размерностью  $3 \times 3 \times 1$ . Самосогласованная процедура оптимизации геометрии проводилась с точностью  $1 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ . 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 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. Были 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.

На основании данных, полученных после оптимизации геометрии структур, была получена зависимость энергии образования ( $E_{\text{vacancy}}$ ) моно- и бивакансий от приложенной деформации (таблица 1). Энергия образования вакансий определялась согласно формуле:

$$E_{\text{vacancy}} = E_{\text{def.str}} - E_{\text{ndef.str}} + E_{\text{atom C}}$$

где  $E_{\text{def.str}}$  – энергия структуры с вакансией,  $E_{\text{ndef.str}}$  – энергия структуры без вакансии,  $E_{\text{atom C}}$  – энергия атома углерода в фазе графена.

Таблица 1 - Зависимость энергии дефекта от деформации

Величина и направление деформации для структур с моновакансиями	Энергия образования вакансии, eV	Величина и направление деформации для структур с бивакансиями	Энергия образования вакансии, eV
Без деформации	7.808	Без деформации	7.302
Сжатие по X на 5%	5.379	Сжатие по X на 5%	2.386
Сжатие по X на 2%	6.962	Сжатие по X на 2%	5.587
Растяжение по X на 2%	7.681	Растяжение по X на 2%	9.131
Растяжение по X на 5%	7.373	Растяжение по X на 5%	10.136
Сжатие по Y на 5%	6.552	Сжатие по Y на 5%	8.465
Сжатие по Y на 2%	7.417	Сжатие по Y на 2%	7.894
Растяжение по Y на 2%	7.361	Растяжение по Y на 2%	6.860
Растяжение по Y на 5%	6.838	Растяжение по Y на 5%	6.223

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

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 деформированных 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 ( $E_{\text{barrier}}$ ) для движения вакансий в X, Y направлениях. Следует отметить, что направление Y параллельно, а X – перпендикулярно направлению движения вакансии. Для структур без деформации, содержащих моно и бивакансии величина барьера составила 1.07 eV и 6.02 eV 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

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:

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

Из таблицы 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» вакансии, в результате чего возможно образование бидефектов как результат рекомбинации моновакансий. Это предположение хорошо согласуется с расчетом термодинамической стабильности бивакансий, которые проявляют наибольшую стабильность при деформациях, увеличивающих подвижность моновакансий.

Как и для большинства процессов, температура приводит к увеличению подвижности моновакансии.

Таблица 2 – Зависимость константы перескока вакансии от температуры

Величина и направление деформации для структур с моновакансиями	Константа перескока вакансии, с <sup>-1</sup> (при T=77°K)	Константа перескока вакансии, с <sup>-1</sup> (при T=298°K)	Константа перескока вакансии, с <sup>-1</sup> (при T=873°K)
Без деформации	$1.80 \cdot 10^{-58}$	$3.40 \cdot 10^{-6}$	$5.68 \cdot 10^6$
Сжатие по X на 5%	$7.44 \cdot 10^{-106}$	$8.91 \cdot 10^{-20}$	$0.21 \cdot 10^3$
Сжатие по X на 2%	$4.09 \cdot 10^{-60}$	$3.92 \cdot 10^{-6}$	$1.08 \cdot 10^7$
Растяжение по X на 2%	$1.43 \cdot 10^{-48}$	$2.70 \cdot 10^{-3}$	$5.32 \cdot 10^7$
Растяжение по X на 5%	$1.91 \cdot 10^{-22}$	$7.43 \cdot 10^1$	$2.61 \cdot 10^9$
Сжатие по Y на 5%	$3.87 \cdot 10^7$	$2.05 \cdot 10^{11}$	$1.51 \cdot 10^{12}$
Сжатие по Y на 2%	$5.06 \cdot 10^{-23}$	$7.08 \cdot 10^3$	$8.70 \cdot 10^9$
Растяжение по Y на 2%	$6.49 \cdot 10^{-82}$	$6.86 \cdot 10^{-12}$	$4.83 \cdot 10^4$
Растяжение по Y на 5%	$9.72 \cdot 10^{-195}$	$3.57 \cdot 10^{-41}$	$1.13 \cdot 10^{-5}$