

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.15:544.5

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ
В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ГРАФИТА МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ
В ПРИБЛИЖЕНИИ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ****И.Р. Шейн, М.В. Кузнецов, А.Н. Еняшин***Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

E-mail: Enyashin@ihim.uran.ru

Статья поступила 30 сентября 2015 г.

С использованием квантово-химического метода функционала электронной плотности в приближении сильной связи проведено молекулярно-динамическое моделирование образования точечных дефектов в графене и ультратонких пленках графита. Дана оценка пороговых значений энергии образования вакансий в слоях графита, визуализированы два механизма дефектообразования.

DOI: 10.15372/JSC20160426

Ключевые слова: графен, графит, точечные дефекты, метод функционала электронной плотности, молекулярная динамика.

Дефекты в графите многие годы вызывают интерес как для фундаментальной теории конденсированных сред, так и для инженерных решений, в особенности для использования графита в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах [1]. Радиационные повреждения графита можно рассматривать как образование и объединение большого числа точечных дефектов, которые деформируют или даже меняют его кристаллическую решетку. На сегодня достигнут огромный прогресс в понимании корреляций между природой точечного дефекта или дислокации и соответствующими изменениями механических, термических и электрических свойств графита. Однако до сих пор процесс образования дефектов редко рассматривается на атомистическом уровне и носит преимущественно эмпирический характер без учета квантово-химической природы межатомных взаимодействий или же феноменологический характер с использованием ресурсозатратных первопринципных методов [2]. Непосредственное моделирование образования радиационных точечных дефектов в графите с использованием первопринципных методов возможно на довольно малых суперъячейках $\sim 10^2$ атомов [3].

В данной работе нами рассматривается возможность использования квантово-химического метода функционала электронной плотности в приближении сильной связи (DFTB) для молекулярно-динамического (МД) моделирования образования радиационных дефектов в графите. Показано, что такой метод может стать полезным инструментом и удачным компромиссом между строгими первопринципными методами и методами молекулярной механики для моделирования образования дефектов, позволяя проводить непосредственную визуализацию их появления в суперъячейках $\sim 10^3$ атомов на пикосекундных интервалах времен, оставаясь при этом в рамках квантовой химии.

Модели и метод расчета. Все МД расчеты проводили исключительно в рамках метода DFTB [4], как имплементировано в программе deMon с учетом поправки энергии дисперсионных взаимодействий [5, 6]. В качестве основной модельной системы выбрана тонкая пленка

α -графита из шести графеновых слоев, элементарная гексагональная ячейка которой строилась как периодическая суперъячейка $10 \times 10 \times 3$ графита (всего 1200 атомов С). Первоначальные координаты и распределение импульсов атомов были получены МД расчетами при 300 К как для канонического (*NVT*) ансамбля, достигшего термодинамического равновесия (5000 шагов с временным интервалом 1 фс). Удар элементарной частицы заданной кинетической энергии представлялся как локальное термостимулирование и моделировался путем задания соответствующих добавок в импульсы атомов на выделенных фрагментах пленки, после чего все системы моделировались в режиме МД как микроканонические (*NVE*) ансамбли (10 000 шагов с интервалом 0,1 фс). Дополнительно ряд систем после этих процедур подвергали также МД "отжигу" как *NVT* ансамбли при 600 К (5000 шагов с временным интервалом 1 фс), который демонстрировал устойчивость возникающих на предшествующем этапе дефектов. Согласно такой процедуре в данной работе нами рассматривались только центральные (лобовые) удары частиц низкой энергии (25, 50, 100, 200 или 300 эВ) вдоль оси *c*, возбуждавшие такие поверхностные фрагменты как один атом или участки из шести атомов (гексагональный или X-образный).

Обсуждение результатов. Литературные значения даже для энергии образования точечной вакансии в графите имеют большой разброс от 12 до 60 эВ, что связано с самим определением этой величины (с образованием ли дефекта по Френкелю или по Шоттки, экспериментальными способами образования дефекта и методом оценки) [2]. Наша первоначальная DFTB оценка порогового значения энергии для появления точечной вакансии в изолированном графеновом монослое без образования дефекта Френкеля дает значение порядка 18—22 эВ, что близко к экспериментальному значению 15—20 эВ для смещения атома вдоль оси *c*, предлагаемому в [7] для графита.

Последующее моделирование на многослойной пленке из шести графеновых листов, как описано выше, показало, что это значение может варьироваться в большую сторону, и выявило зависимость пороговой энергии образования вакансии от наличия нижележащих слоев. В частности, при возбуждении от 25 до 30 эВ наблюдается образование короткоживущей вакансии, которая со временем рекомбинирует с выбитым атомом, оттолкнувшись от нижележащего слоя (МД анимация [8]). Таким образом, наблюдается поглощение и диссипация энергии, однако формально образования дефекта не происходит. При возбуждении в 31 и 50 эВ уже наблюдается образование стабильной вакансии без реконструкции в поверхностном слое и появление межузельного атома на глубине в 2 и 4 слоя соответственно (рис. 1, *a*). Механизм образования такого дефекта может быть описан как эстафетный: каскад атомных смещений включает один канал с последовательными, один за одним, выбиваниями атомов из верхних слоев в нижележащие (МД анимация [9]). Таким образом, непосредственно визуализированный в данной работе механизм образования межузельных атомов в радиационно-стимулированном графите согласуется с моделью, предлагавшейся на основе термодинамических оценок устойчивости разнообразных дефектов, проводившихся с использованием других ресурсозатратных первопринципных расчетов [2]. Обнаруженное значение пороговой энергии образования находится в отличном согласии со значением 30 эВ, найденным с использованием МД расчетов в рамках первопринципного DFT метода на примере двухслойной ячейки графита [3].

Упомянутый механизм рекомбинации вакансии или миграции атома в межслоевое пространство может быть прослежен количественно, анализируя перераспределение кинетической энергии атомов из разных слоев пленки (рис. 2). Так, при возбуждении энергией 25 эВ время жизни вакансии в поверхностном слое составляет около 25 фс, затем после рекомбинации вся энергия изначально диссипирует преимущественно на первом поверхностном слое и лишь небольшая часть энергии передается нижележащему слою. Возбуждение 30 эВ увеличивает время жизни вакансии до 200 фс, а при 31 эВ наблюдается миграция атома в межузельное пространство между вторым и третьим поверхностным слоем и его последующее встраивание в решетку второго слоя.

Более высокие значения энергии возбуждения (>100 эВ) единственного атома приводят к выбиванию атома из рассматриваемой модельной пленки с противоположной стороны согласно такому же эстафетному механизму. Однако первичное рассеивание таких энергий можно

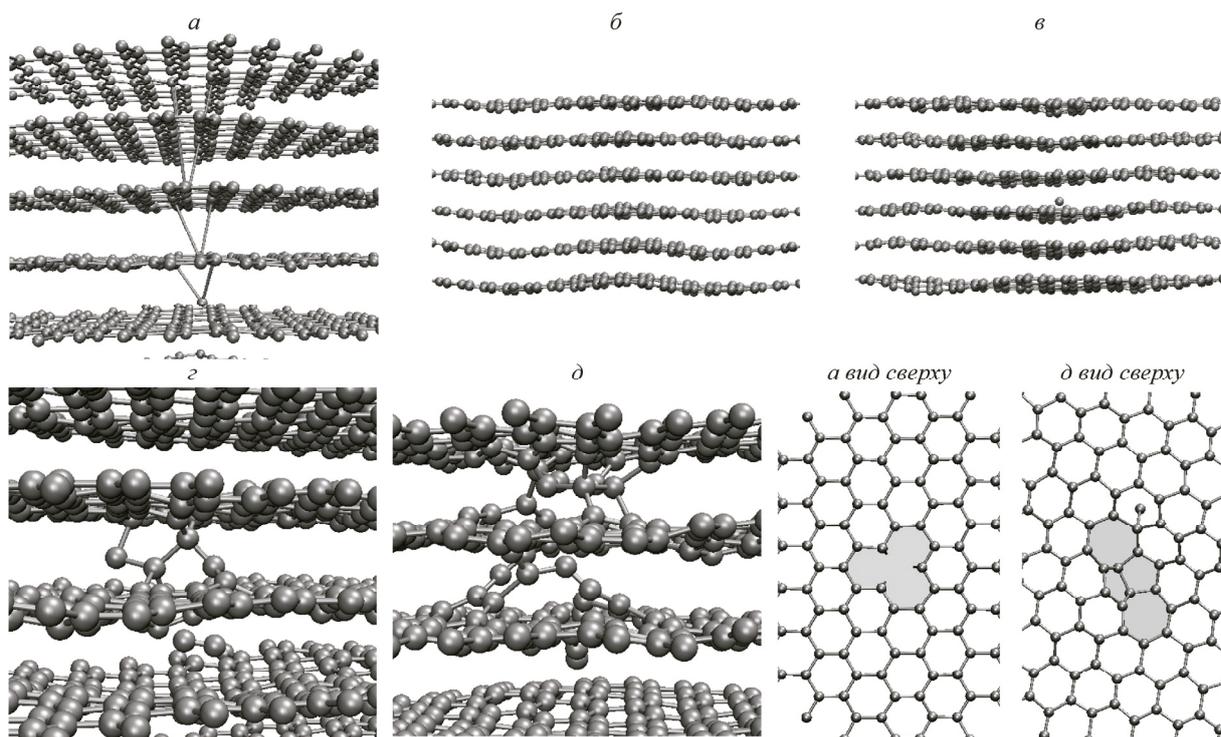


Рис. 1. Финальные структуры после МД моделирования методом DFTB пленки α -графита с поверхностным атомом, возбуждаемым центральным ударом энергии 50 эВ (а); группой из шести поверхностных атомов, возбуждаемых центральным ударом с суммарной энергией 100, 200, 300 эВ (б, в, з) или 300 эВ со случайным распределением атомных импульсов (д)

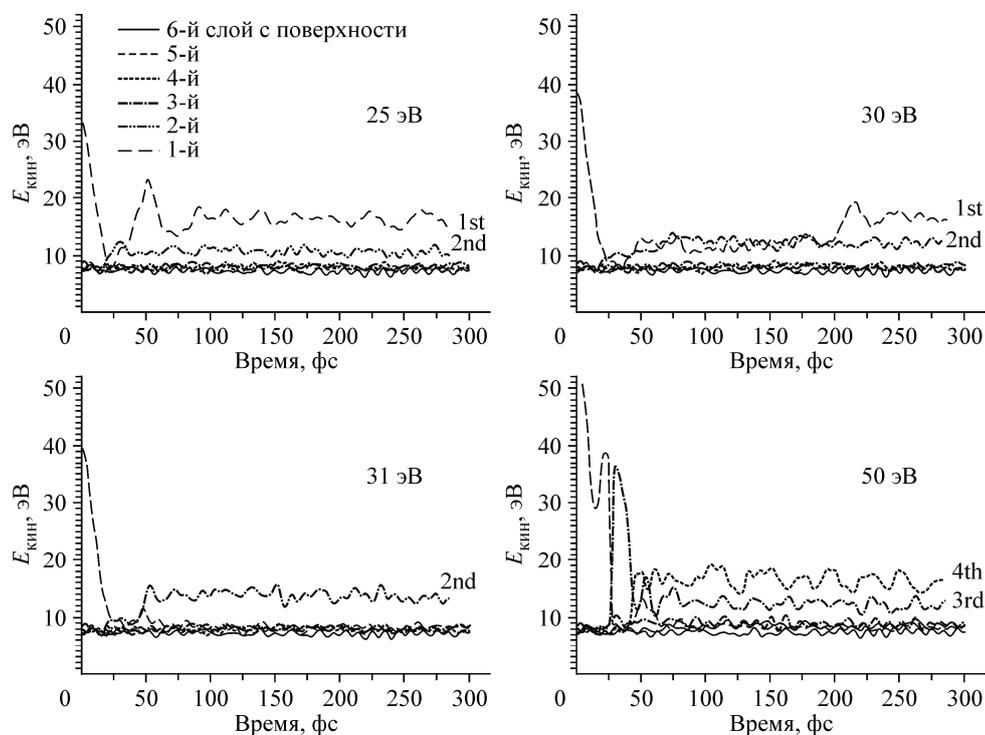


Рис. 2. Перераспределение кинетической энергии между слоями в шестислойной пленке α -графита в результате возбуждения одного поверхностного атома лобовым ударом разной энергии вглубь пленки, наблюдаемое в ходе молекулярной динамики квантово-химическим методом DFTB. Энергия каждого слоя считалась как сумма кинетических энергий его отдельных атомов

наблюдать и на группе атомов, что позволяет рассматривать локальное поглощение и более высоких энергий, способных вызывать значительно более сложную и принципиально иную картину дефектообразования в зависимости от выбираемой группы атомов и первоначального распределения импульсов.

В частности, для импульса, соответствующего суммарной энергии порядка 100 эВ и прикладываемого первоначально к участку из шести поверхностных атомов, не обнаруживается образования дефектов (см. рис. 1, б, МД анимация [10]). Происходит самозалечивание групповой вакансии (выбываемого фрагмента) без какой-либо видимой реконструкции поверхности, и наблюдается характерная картина "теплого клина". При возбуждении импульсом с суммарной энергией 200 эВ, прикладываемым к той же группе атомов вглубь пленки, наблюдали формирование "горячего" канала с локальной аморфизацией структуры графита до глубины в четыре слоя, который спустя некоторое время самозалечивался с образованием дефекта по Френкелю — вакансии на поверхности и мигрировавшим в глубинное междоузлие атомом (см. рис. 1, в, МД анимация [11]). То есть, наблюдалась такая же итоговая картина, как и для поглощения импульса единственным атомом с эстафетным механизмом появления межслоевого атома.

Импульсы, соответствующие более высоким суммарным энергиям порядка 300 эВ, придаваемые тем же поверхностным фрагментам как для случая лобового удара, так и со случайным распределением, также демонстрировали образование "горячего" канала и локальную аморфизацию кристаллической структуры графита. Однако при дальнейшей релаксации структуры в ходе молекулярной динамики ее рекристаллизации не наблюдалось, а в итоговой структуре появлялись группировки sp^3 -гибридизованных атомов, устойчивых в ходе последующего дополнительного отжига (см. рис. 1, з, МД анимация [12] и рис. 1, д, МД анимация [13]). В частности, нами наблюдалось образование ковалентносвязанных димеров, цепочек из четырех атомов, "циклопентановых" колец на глубине 3—5 слоев. Интересно, что с поверхности такая сложная картина дефекта иногда визуально не выявляется совсем — поверхностный слой реконструируется в идеальный гексагональный слой, либо дефект может быть ошибочно описан в рамках достаточно "классических" структурных дефектов в исключительно поверхностном графеновом слое, например, как вакансии или дефекты Стоуна—Уэльса с нарушением четности гексагональной упаковки (см. рис. 1, д, вид сверху).

В настоящей работе в рамках метода функционала электронной плотности в приближении сильной связи проведено молекулярно-динамическое моделирование радиационно-стимулированного образования дефектов в графене и ультратонких пленках графита. Использование такого подхода впервые позволило провести моделирование образования и кинетической устойчивости структурных дефектов в суперъячейках, включающих 1200 атомов, на интервале времен порядка пикосекунды, оставаясь при этом в рамках квантово-химического описания природы межатомных взаимодействий. В отличие от МД моделирования в рамках строгого метода DFT [3], такая модель максимально исключает возможное взаимное влияние периодически повторяющихся дефектов и позволяет учитывать такие эффекты релаксации, как, например, возникающие после удара тепловые клинья. Это позволило сделать оценку пороговых значений энергии образования в результате лобового удара и времени жизни вакансий, возникающих в пленках графита разной толщины. Были визуализированы разнообразные картины дефектообразования в зависимости от таких факторов, как окружение слоя (изолированный в виде графена или слой в пленке) и характер первичного рассеивания энергии (поглощение на одиночном атоме или на группе поверхностных атомов). Результаты проведенных тестов демонстрируют большие возможности и перспективы использованного подхода для аналогичного моделирования образования радиационных дефектов и в других материалах.

А.Н. Еняшин благодарит Российский фонд фундаментальных исследований (проект 13-03-00272-а). Работа И.Р. Шеина поддержана проектом Президиума УрО РАН 15-20-3-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жмуриков Е.И., Бубненко Е.А., Покровский А.С., Харьков Д.В., Дремов В.В., Самарин С.И. Графит в науке и ядерной технике. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013.
2. Telling R.H., Heggie M.I. // *Phil. Mag.* – 2007. – **87**. – P. 4797.
3. Yazyev O.V., Tavernelli I., Rothlisberger U., Helm L. // *Phys. Rev. B.* – 2007. – **75**. – P. 115418.
4. Seifert G. // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – **111**. – P. 5609.
5. Zhechkov L., Heine T., Patchkovskii S., Seifert G., Duarte H.A. // *J. Chem. Theory Comput.* – 2005. – **1**. – P. 841.
6. Koster A.M., Flores R., Geudtner G., Goursot A., Heine T., Reveles J.U., Vela A., Salahub D.R. deMon 2003, The National Research Council, Ottawa, Canada.
7. Banhart F. // *Rep. Prog. Phys.* – 1999. – **62**. – P. 1181.
8. <https://youtu.be/uEbKUyMimDI>
9. https://youtu.be/SVm_15pb5tg
10. <https://youtu.be/zYNfKf7mFiY>
11. <https://youtu.be/FwKVhLHDPWE>
12. <https://youtu.be/Sg3N86UdxNI>
13. <https://youtu.be/ddYmaQKD7NQ>