

## ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ДЕФЕКТЫ ГРАФЕНОВЫХ СЛОЁВ

Представлен обзор результатов моделирования структуры графеновых слоев, содержащих топологические дефекты. Установлено, что топологические дефекты слоя могут быть точечными или линейными. Точечные дефекты деформируют только локальную область слоя и могут быть добавлены в уже сформировавшиеся графеновые слои. Линейные топологические дефекты формируются только в процессе роста слоя.

**Ключевые слова:** молекулярная механика, углерод, графеновый слой, топологические дефекты.

Дефекты кристаллической структуры можно разделить на две группы. К первой относятся дефекты, связанные с наличием оборванных межатомных связей и характеризующиеся нарушенным относительным расположением атомов уже в первой координатной сфере. Дефекты этой группы могут быть точечные (вакансии, встроенные атомы), линейные (дислокации) или поверхностные (межкристаллические границы, поверхность кристаллов). Наличие дефектов такого типа оказывает сильное воздействие на свойства кристаллов.

Дефекты второй группы связаны с нарушением только дальнего порядка расположения атомов в кристаллических структурах — это дефекты упаковки слоев и топологические дефекты в слоевых структурах. Дефекты упаковки, связанные с изменением порядка расположения слоев, являются причиной политипизма, но слабо влияют на свойства кристаллов. Топологические дефекты слоев, напротив, могут существенным образом менять свойства и являются причиной формирования структур, коренным образом отличающихся от исходных бездефектных структур. Интерес к исследованию топологических дефектов обусловлен открытием в последние десятилетия каркасных углеродных наноструктур — фуллеренов и нанотрубок [1–6]. Основой каркасных углеродных наноструктур являются графеновые слои. Графеновые слои состоят из атомов углерода, каждый из которых находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, связан прочными ковалентными связями с тремя соседними атомами, в результате атомы располагаются в вершинах правильных шестиугольников. Формирование каркасных углеродных наноструктур из фрагментов графеновых слоев является следствием добавления в эти слои топологических дефектов, т. е. перестройки слоя, так что кроме гексагонов в его структуре появляются четырех-, пяти-, семи- или восьмиугольники. Наличие в графеновых слоях топологических дефектов доказано экспериментально [7; 8]. Такие дефекты могут появиться на стадии роста или очистки наноматериала, в результате ионной бомбардировки и т. д. Закрытые каркасные углеродные наноструктуры образуются, если количество топологических дефектов соответствует числу, определяемому теоремой Эйлера для полиэдров. Следствием этой теоремы является вывод, что любой фуллерен или углеродная нанотрубка должны содержать 12 пятиугольников [4].

Искавление графеновой плоскости, вызванное топологическими дефектами, может быть положительным или отрицательным. Искавление слоя четырехугольником или пентагоном (т. е. топологическими дефектами 4 и 5 соответственно) принято называть положительным. Деформация слоя топологическими дефектами, число сторон у которых больше шести, считается отрицательной [9–12]. Топологические дефекты могут быть простыми или комбинированными. Простые дефекты — это отдельные  $n$ -угольники ( $n = 3, 4, 5, 7, 8, \dots$ ), содержащиеся в графеновом слое. Комбинированные дефекты составлены из двух или более простых дефектов. Разница между простыми и

комбинированными дефектами заключается в том, что простые дефекты вызывают деформацию всего слоя, а комбинированные дефекты, состоящие из простых дефектов, вызывающие изгибы противоположных знаков, могут приводить к локальному искажению слоевой структуры. Наиболее изученным и распространенным из комбинированных дефектов является дефект 5-7. При помощи такого дефекта можно осуществлять соединение углеродных нанотрубок различной хиральности и диаметра [13; 14]. Подобные соединения представляют большой интерес в качестве гетеропереходов в нанoeлектронике [10; 13; 14]. Значительное внимание в исследованиях уделяется дефекту Стоуна–Вэлса — комбинированному дефекту 5-7-7-5, благодаря которому возможна пластическая деформация углеродных нанотрубок [15–17].

Исследование топологических дефектов графеновых слоев представляет интерес, так как они оказывают сильное влияние на электронные, механические и упругие свойства углеродных наноструктур [18–20]. Экспериментальная идентификация топологических дефектов в углеродных наноматериалах затруднена, и ведется активный поиск методик их обнаружения [7–8; 21–22].

К настоящему времени механизмы образования топологических дефектов в графеновых слоях и углеродных наноструктурах остаются недостаточно изученными. Изучение топологических дефектов важно в аспекте поиска методов синтеза наноструктурированных конструкционных материалов и электронных устройств на основе углеродных нанотрубок и фуллеренов. Поэтому цель данной работы составило изучение закономерностей формирования топологических дефектов в графеновых слоях.

Исследование структуры графеновых слоев, содержащих различные топологические дефекты, было выполнено методами молекулярной механики ММ+. Была рассчитана геометрически оптимизированная структура фрагментов графеновых слоев, содержащих простые дефекты 3, 4, 5, 7, 8, 9, а также комбинированные дефекты: 5-7, 4-5, 4-7, 5-7-5-7, 5-8-5, 4-7-4-7. Для комбинированного дефекта 5-7 была также исследована зависимость степени искажения слоя от относительного расположения простых дефектов. Также был смоделирован процесс формирования топологических дефектов 5-7 и 5-7-7-5 в графеновых слоях.

В качестве исходных брали графеновые листы, содержащие от 328 до 654 атомов. Оборванные углерод-углеродные связи на краях слоев компенсировались присоединением атомов водорода. Формирование искаженного листа осуществлялось путем замены одного или более гексагонов исходных графеновых листов топологическими дефектами. После геометрической оптимизации структуры графеновых листов, содержащих топологические дефекты, их структура характеризовалась параметрами: расстояниями  $L_{ij}$  между центрами встроенных в слой простых дефектов, высотой  $H$  образующейся ступени (в случае парных комбинированных дефектов) и углом изгиба  $\varphi$  графеновой плоскости (в случае простых дефектов). Для характеристики дефектов был также введен параметр

$$P = 6N - \sum_{i=1}^N M_i,$$

где  $N$  — количество простых дефектов в составе комбинированного (если дефект не комбинированный, а простой то  $N = 1$ );  $M_i$  — количество сторон  $i$ -го простого дефекта, входящего в состав комбинированного. Для простых дефектов 3, 4, 5, 7, 8, 9 соответствующие значения параметра  $P = 3, 2, 1, -1, -2, -3$ .

На рис. 1 представлены изображения геометрически оптимизированных графеновых слоев, содержащих простые топологические дефекты. Наличие в графеновом слое простых топологических дефектов способствует их трехмерной деформации, полностью искажающей плоскость. Однако в зависимости от знака дефекта графеновый лист изги-

баются по-разному. Внедрение в слой положительных дефектов 3, 4 и 5 вызывает выпуклый изгиб графитового листа — графеновый слой принимает форму чашки (рис. 1, а, б). Отрицательные простые дефекты (7, 8, 9 и т. д.) вызывают искривление, в результате которого лист принимает форму так называемого открытого седла (рис. 1, в, г). Характеристикой степени деформации слоев простыми дефектами может служить параметр  $\varphi$  — минимальный угол между прямыми, проходящими по поверхности графенового слоя через центр дефекта. Этот угол обратно пропорционален модулю параметра  $P$ . Для дефектов 3 и 9 (модуль  $P = 3$ )  $\varphi = 65$  и  $66^\circ$  соответственно. Уменьшения модуля параметра  $P$  до 2 вызывает увеличение угла  $\varphi$  до  $88$  и  $86^\circ$  для дефектов 4 и 8. Максимальные значения параметра  $\varphi$  —  $117$  и  $120^\circ$  наблюдаются, если в графеновом слое содержатся топологические дефекты 5 и 7 соответственно.

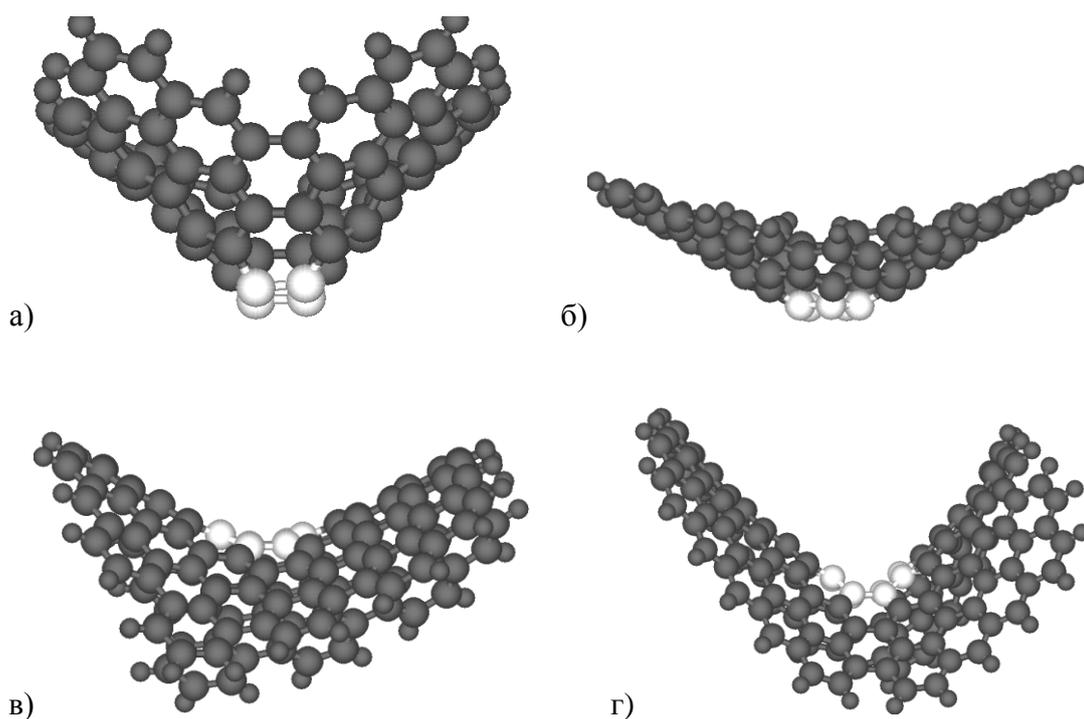


Рис. 1. Фрагменты графенового слоя, содержащие простые топологические дефекты:  
 а) 4 — четырехугольник; б) 5 — пятиугольник;  
 в) 7 — семиугольник; г) 8 — восьмиугольник

Совокупность нескольких простых топологических дефектов составляет комбинированный топологический дефект. Каждый из простых дефектов, из которых состоит комбинированный дефект, по отдельности вызывает деформацию всего слоя, в то время как комбинации дефектов, вызывающие деформацию противоположных знаков, могут приводить к локальному искажению слоевой структуры. Комбинированные дефекты могут состоять из двух, трех, четырех или более простых дефектов, находящихся в различных положениях относительно друг друга.

Локальное искажение графенового слоя могут вызывать только комбинированные дефекты, параметр  $P$  для которых равен нулю. В дальнейшем ограничимся рассмотрением только таких дефектов. Анализ показал, что их количество невелико. Если в качестве исходных дефектов рассматривать простые дефекты 4, 5, 7 и 8, то парных комбинированных дефектов с  $P = 0$  может быть всего два (5-7 и 4-8), комбинированных дефектов, состоящих из трех простых, может быть также два (4-7-7 и 5-5-8), из четы-

рех — три (4-8-8-4, 5-7-7-5, 4-8-7-5). Изображения геометрически оптимизированных фрагментов графеновых слоев приведены на рис. 2–4.

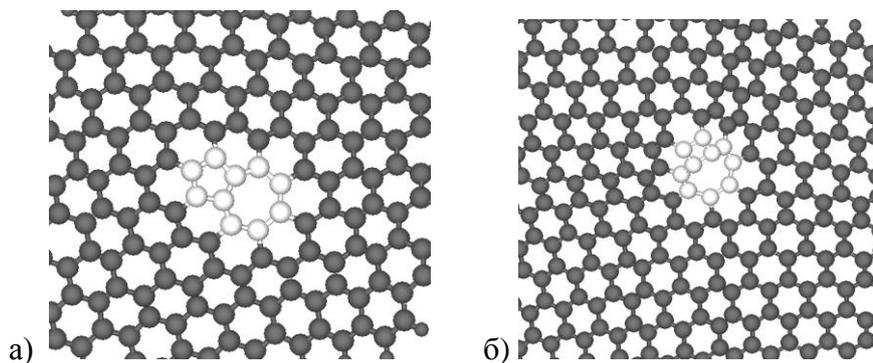


Рис. 2. Парные комбинированные топологические дефекты:  
а) 5-7; б) 4-8

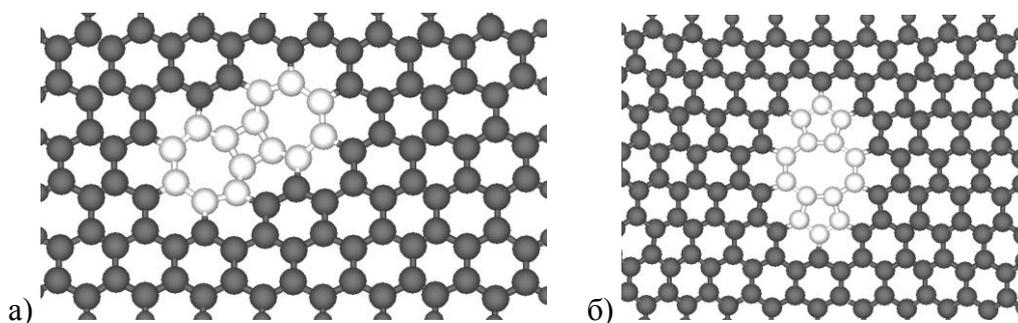


Рис. 3. Тройные комбинированные топологические дефекты:  
а) 7-4-7; б) 5-8-5

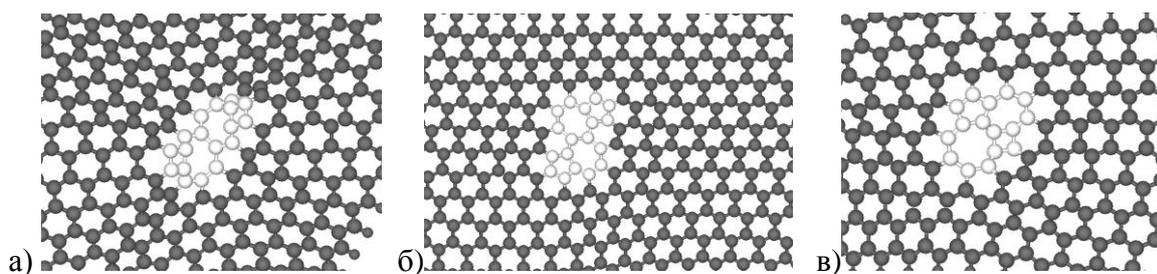


Рис. 4. Комбинированные топологические дефекты,  
состоящие из четырех простых дефектов: а) 4-8-8-4; б) 5-7-7-5; в) 4-8-7-5

В результате изучения процесса формирования дефектов было установлено, что все комбинированные дефекты, искажающие структуру слоя локально, можно разделить на два класса — точечные и линейные.

Примером точечных дефектов могут служить дефекты 5-7-5-7, 4-8-4-8, 5-8-5, 4-5-7-8, 4-7-7 (рис. 3, 4). Их можно сформировать в бездефектном графеновом листе путем удаления нескольких атомов слоя и перестройкой межатомных связей. Для таких комбинированных дефектов характерно то, что сумма атомов простых дефектов, из которых они состоят, должна быть равна 18 или 24. Внедрение точечного дефекта в слой

возможно по механизму, схема которого приведена на рис. 6. Например, для образования точечного дефекта сначала необходимо удалить из слоя четыре атома (рис. 6, а, б), а затем соединить атомы, у которых остались оборванные связи (рис. 6, в, г).

Второй тип дефектов — линейный — вызывает деформацию графенового слоя вдоль линии. Представителями этого класса дефектов являются комбинированные дефекты 5-7 и 4-8 (рис. 2), для них характерно то, что сумма атомов простых дефектов, из которых они состоят, должна быть равна 12. Они не могут образовываться в графеновых слоях по такому же механизму, как точечные, дефекты линейного типа невозможно вставить в графеновый слой при помощи локальной перестройки связей. При наличии в графеновом листе такого типа дефекта искаженной оказывается структура всего слоя — слой перестает быть плоским даже вдали от дефекта. Модельная схема внедрения в графеновый слой комбинированного дефекта 5-7 приведена на рис. 5. Сначала необходимо разрезать лист в направлении, перпендикулярном направлению углерод-углеродных связей до места, где должен располагаться дефект (рис. 5, а, б), затем, добавив пару атомов, сформировать комбинированный дефект 5-7 (рис. 5, в) и после этого, добавив цепочки углеродных атомов, «сшить» слой в месте разреза (рис. 5, г).

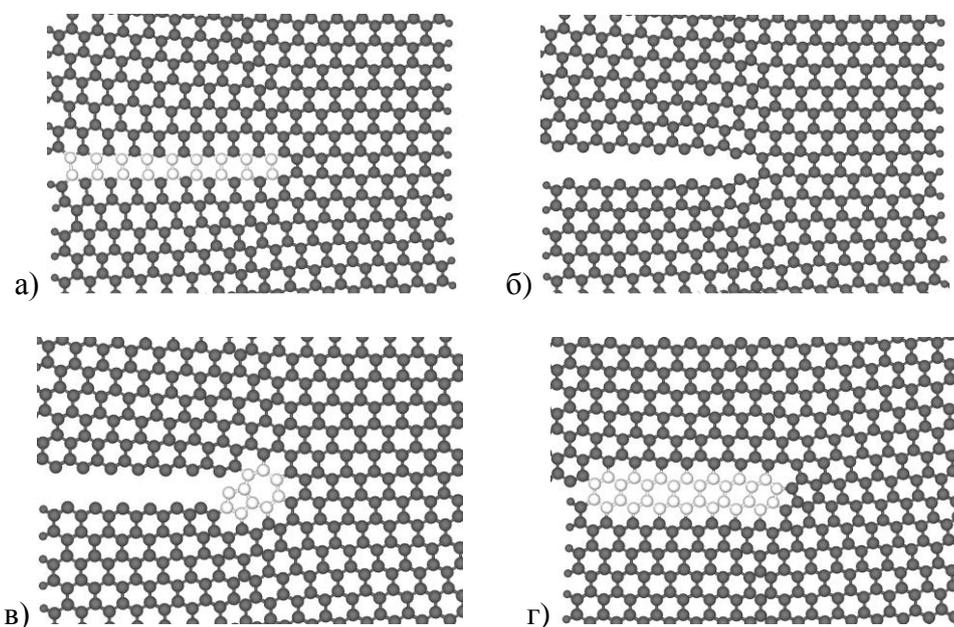
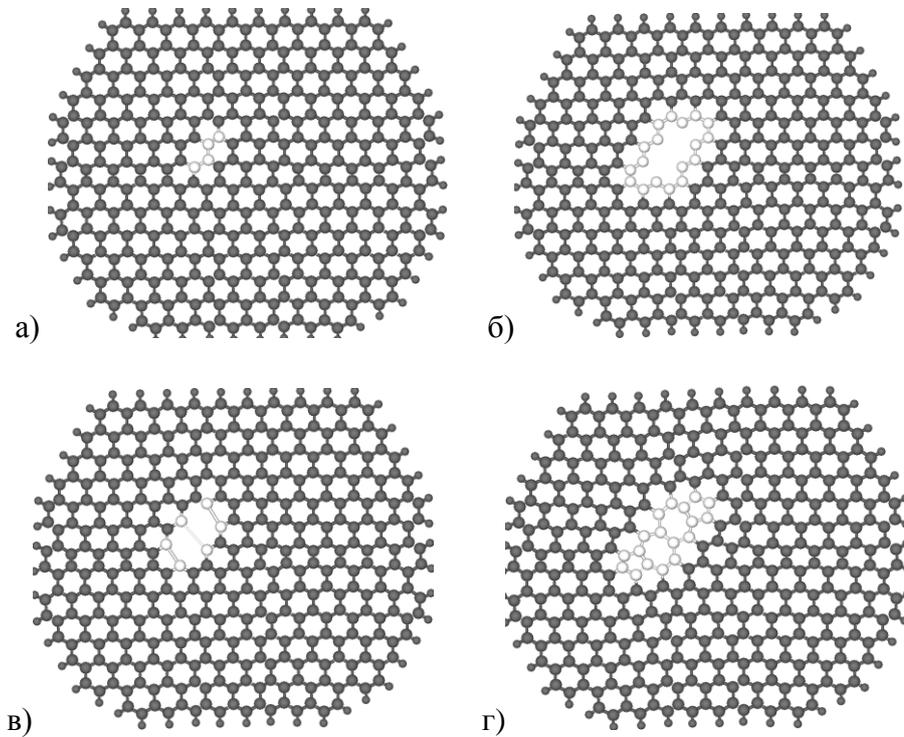


Рис. 5. Схема образования в графеновом слое комбинированного точечного дефекта 5-7

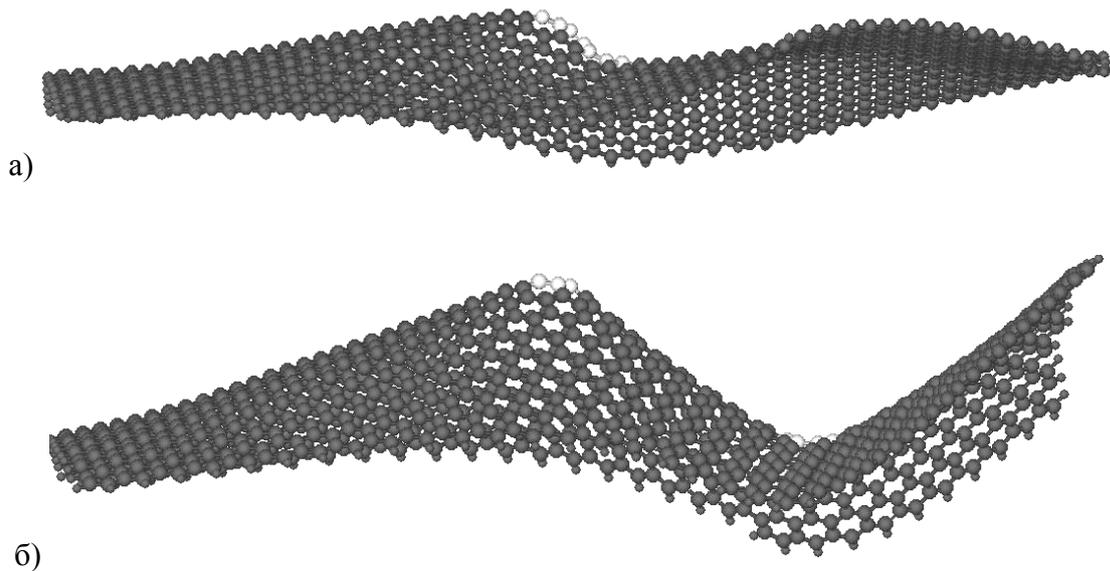
Очевидно, что формирование линейных дефектов внутри слоя по рассмотренному механизму невозможно в природе, поэтому линейные дефекты могут формироваться только на краю графеновых слоев в процессе их роста.

Еще один фактор, влияние которого на деформацию графеновых листов было исследовано, — это относительное расположение простых дефектов в составе комбинированного. В результате исследования установлено, что степень искажения структуры графенового листа зависит от положения дефектов относительно друг друга, а также от комбинации топологических дефектов, встроенных в него. Относительное положение дефектов определяется расстоянием между центрами дефектов  $L_{ij}$  и углом хиральности  $\alpha$ . Угол хиральности — это угол между отрезком, соединяющим центры дефектов, и кристаллографической осью  $x$  графенового слоя. В качестве характеристики степени искажения графенового листа использовалась высота  $H$  деформационной ступени. Для парных комбинированных дефектов эта характеристика оказывается прямо пропорцио-

нальной расстоянию между простыми дефектами. На рис. 7, а, б представлена иллюстрация этой закономерности. Кроме того, степень искажения зависит от хиральности ориентации дефектов 5-7. Так, при одинаковом расстоянии между дефектами более сильную деформацию слоя вызывают дефекты зигзаг-хиральности.



*Рис. 6. Схема образования в графеновом слое комбинированного точечного дефекта 5-7-7-5*



*Рис. 7. Деформация графенового слоя комбинированным топологическим дефектом 5-7 в зависимости от относительного расположения составляющих дефектов: а) дефекты 5 и 7 имеют общую сторону; б) между дефектами 5 и 7 пять гексагонов*

Таким образом, в результате моделирования структуры графеновых слоев, содержащих топологические дефекты, установлено, что топологические дефекты слоя могут быть точечными или линейными. Точечные дефекты деформируют только локальную область слоя и могут быть добавлены в уже сформировавшиеся графеновые слои. Линейные топологические дефекты могут формироваться только в процессе роста слоя.

### Список литературы

1. Kroto, H. W. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene / H. W. Kroto [et al.] // Nature. 1985. Vol. 318. P. 162–163.
2. Смолли, Р. Е. Открывая фуллерены / Р. Е. Смолли // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. С. 323–331.
3. Керл, Р. Ф. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза / Р. Ф. Керл // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. С. 332–342.
4. Крото, Г. Симметрия, космос, звезды и C<sub>60</sub> / Г. Крото // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. С. 343–357.
5. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature. 1991. Vol. 354. P. 56–58.
6. Елецкий, А. В. Углеродные нанотрубки / А. В. Елецкий // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 9. С. 945–972.
7. Hashimoto, A. Direct evidence for atomic defects in graphene layers / A. Hashimoto [et al.] // Nature. 2004. Vol. 430. P. 870–873.
8. Ge, M. Observation of fullerene cones / M. Ge, K. Sattler // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 220. P. 192–196.
9. Cataldo, F. The impact of a fullerene-like concept in carbon black science / F. Cataldo // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 157–162.
10. Fonseca, A. Model structure of perfectly graphitizable coiled carbon nanotubes / A. Fonseca [et al.] // Carbon. 1995. Vol. 33. P. 1759–1775.
11. Ihara, S. Structure of polygonal defects in graphitic carbon sheets / S. Ihara [et al.] // Phys. Rev. 1996. Vol. B54. P. 14713–14719.
12. Tamura, R. Electronic properties of polygonal defects in graphitic carbon sheets / R. Tamura, K. Akagi, M. Tsukada // Phys. Rev. 1997. Vol. B56. P. 1404–1411.
13. Dunlap, B. I. Relating carbon tubules / B. I. Dunlap // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. P. 5643–5650.
14. Chico, L. Pure carbon nanoscale devices: nanotube heterojunctions / L. Chico, V. Crespi [et al.] // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 76. P. 971–974.
15. Yakobson, B. I. Mechanical properties of carbon nanotubes / B. I. Yakobson, P. Avouris // Topics Appl. Phys. 2001. Vol. 80. P. 287–327.
16. Zhou, T. Long-range interaction between Stone-Wales defects in zigzag single-walled carbon nanotubes / T. Zhou [et al.] // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 193407.
17. Li, L. Defect energies of graphite: Density-functional calculations / L. Li, S. Reich, J. Robertson // Phys. Rev. 2005. Vol. B72. P. 184109.
18. Xin, H. Buckling and axially compressive properties of perfect and defective single-walled carbon nanotubes / H. Xin, Q. Han, X.-H. Yao // Carbon. 2007. Vol. 45. P. 2486–2495.
19. Sammalkorpi, M. Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancies and related defects / M. Sammalkorpi [et al.] // Phys. Rev. 2004. Vol. B70. P. 245416.
20. Miyamoto, Y. Spectroscopic characterization of Stone-Wales defects in nanotubes / Y. Miyamoto [et al.] // Phys. Rev. 2005. Vol. B69. P. 121413.
21. Hahn, J. R. Vacancy and interstitial defects at graphite surfaces: Scanning tunneling microscopic study of the structure, electronic property, and yield for ion-induced defect creation / J. R. Hahn, H. Kang // Phys. Rev. 1999. Vol. B60. P. 6007–60017.