

Г.А. Элли, И.А. Шмаков, М.С. Жуковский

Компьютерное моделирование релаксации монослойных наноллистов графена

G.A. Elli, I.A. Shmakov, M.S. Zhukovsky

Computer Simulation of Nanographene Monolayers Relaxation

Интерес к графену связан с рядом его уникальных свойств: электронных, оптических, механических, тепловых. Двумерный идеальный графен не может быть получен в свободном состоянии в связи с его термодинамической нестабильностью. Однако если такая пленка деформирована в третьем измерении либо имеет дефекты, то она может существовать без контакта с подложкой. Свободные пленки графена образуют поверхность волнистой формы, но происхождение и природа деформаций в целом остаются предметом дискуссий. Такие волны оказывают прямое действие на свойства материала, а значит, за контролем морфологии графена следует контроль его свойств. Для реальных экспериментов и изучения этой проблемы на наномасштабных объектах требуется сложная, высокоточная и дорогостоящая аппаратура. Поэтому актуальным является моделирование графена. В работе реализовано компьютерное моделирование релаксации двух видов наноллистов графена — размером $7,2 \times 7,2$ нм и $14,4 \times 14,4$ нм, в двух режимах релаксации — электромеханическом и механохимическом. Вычислено среднеквадратичное отклонение атомов углерода от первоначального положения для каждого из случаев. Комплекс компьютерных экспериментов показал принципиально различное поведение листов графена в двух предельных режимах релаксации.

Ключевые слова: нанографен, фемтосекундный «процессинг», компьютерное моделирование, молекулярная динамика, квантовая нанокинетика.

DOI 10.14258/izvasu(2014)3.1-45

Введение. С момента получения графена прошло не так много времени, а уже количество выходящих в год статей, посвященных графену и смежным областям, составляет более 10 тыс. По этим публикациям можно заметить, что область интересов ученых сдвигается от исследования графена как такового к исследованию графеноподобных структур и рассмотрению данного материала как основы для различных приложений [1; 2]. Подтверждением этого выступают обзорные статьи, посвященные графену [3–6] и темам, связанными с гетероструктурами, основанными на графеноподобных материалах [7–11].

The interest in graphene is connected with a number of its unique properties: electronic, optical, mechanical, thermal ones. Two-dimensional ideal graphene cannot be obtained in free state due to the thermodynamic instability of its structure. However, if such film has defects or if it is deformed in the third dimension, this «nonideal» film can exist without the contact with substrate. Free graphene films exist and form a wavy shape surface, but on the whole deformations origin and nature remain the subject of discussions. These waves exert a direct effect on the properties of the material and therefore control over the morphology of graphene is followed by the control over its properties. Complex high-precision and expensive equipment is required for real experiments and study of this problem on nanoscale objects. That is why simulation of graphene is of immediate interest. In this paper computer simulation of relaxation of two types of graphene nanosheets of $7,2 \times 7,2$ nm and $14,4 \times 14,4$ nm size has been carried out in two modes of relaxation — electromechanical and mechanochemical. Mean square deviation of carbon atoms from their original position has been calculated. Complex of computer simulations has shown significantly different behavior of graphene nanosheets in two limit modes of relaxation.

Key words: nanographene, femtosecond processing, computer simulation, molecular dynamics, quantum nanokinetics.

К потенциальным областям применения графена можно отнести следующие: быстродействующие компьютеры, гибкие тачскрины для гиперэффективных солнечных элементов, резонаторы [12], передатчики сигналов, мембраны и многое другое. Скорость передачи электронов при нормальной температуре у графена выше, чем у кремния [13]. Графен обладает нулевой шириной запрещенной зоны, что одновременно и хорошо, и плохо для цифровой электроники. Кроме того, данное соединение в сотни раз прочнее, чем сталь, и при этом оно остается гибким.

В настоящее время объявлен проект «Graphene Flagship», который направлен на выведение графена с лабораторного уровня на уровень промышленного производства. На него планируется потратить около 1,35 млрд долл. Проект охватывает материалы, которые открыты по «пути» [14]. Также существует «гонка вооружений» между Евросоюзом и азиатскими странами в области коммерциализации графена [2].

В исследовании [15] рассчитан коэффициент теплопроводности однослойных и многослойных пластин графена. Анализ экспериментальных и расчетных результатов показал, что при комнатной температуре графен имеет самое высокое среди твердых тел значение коэффициента теплопроводности. Для графена, так же как и для углеродных нанотрубок (УНТ), вклад электронов в теплопроводность пренебрежимо мал по сравнению с вкладом фононов (менее чем 1% при комнатной температуре). Соответственно теплопроводность графена определяется в основном вкладом фононов. Расчет значений коэффициента теплопроводности многослойных пластин графена показал, что с увеличением числа слоев коэффициент теплопроводности в пластине графена уменьшается.

Методы получения графена можно подразделить на четыре группы:

- 1) механическое отщепление слоев графена от высокоориентированного пиролитического графита;
- 2) выращивание на подложке;
- 3) органический синтез;
- 4) химический метод коллоидных дисперсий.

Каждый из методов имеет свои достоинства и недостатки, но все получаемые образцы содержат всего лишь несколько нанометров монослойного графена [11].

Моделирование поверхности графена. При компьютерном моделировании ключевую роль играют потенциалы межатомного взаимодействия. Поэтому подбору типа потенциала и методики расчета поверхности потенциальной энергии уделяется усиленное внимание. В случае графена задача усложняется тем, что связи между атомами являются направленными. Многочастичные потенциалы с высокой точностью описывают физико-химические свойства графена.

Такой потенциал использован нами для моделирования механохимического режима релаксации нанографена. Также стоит отметить немпирические потенциалы парных взаимодействий, находимые из первых принципов, чаще — с помощью каких-либо модификаций метода функционала плотности. Получаемые в этом случае численные данные о поверхности потенциальной энергии представлены в виде дискретных табличных данных, которые могут быть аппроксимированы, в простейшем случае — функциями Морзе или Леннард-Джонса. Эта методика использовалась в моделировании графеновых монослоев, например в [16; 17]. Тот же подход принят нами для моделирования электромеханического режима релаксации.

В работе реализована серия компьютерных экспериментов по моделированию нанографена. Исследована квантовая релаксация наноллиста графена в двух режимах:

- 1) электромеханическом (методом квантовой нанокинетики);
- 2) механохимическом (методом молекулярной динамики).

Нами исследованы идеальные монослои нанографена размером $7,2 \times 7,2$ и $14,4 \times 14,4$ нм при температурах $T = 77,4$ К, $T = 293$ К и $T = 3500$ К. Модель, реализованная с помощью метода квантовой кинетики наноэлектромеханических систем [18; 19], описывает электромеханический режим сильноравновесной релаксации наночастиц конденсированного состояния, активируемый коротким импульсным воздействием УФ или МР излучения. Модель, реализованная с помощью метода молекулярной динамики [20], описывает механохимический режим квазиравновесной релаксации наночастиц после длительного воздействия теплового ИК или видимого излучения.

Результаты и обсуждение. Комплекс компьютерных экспериментов исследования графена двумя методами — квантовой нанокинетики и молекулярной динамики — показал различное поведение листов нанографена при разных режимах релаксации. Очевидно, что с увеличением температуры средняя высота отклонений атомов углерода от плоскости увеличивается (табл.) — такая закономерность прослеживается у всех релаксированных листов нанографена.

Среднеквадратичные отклонения атомов от плоскости при различных температурах, Å

Формат	$T = 77,4$ К	$T = 293$ К	$T = 3500$ К
$7,2 \times 7,2$ нм, электромеханический режим	0,248	0,259	0,588
$7,2 \times 7,2$ нм, механохимический режим	1,890	2,120	15,869
$14,4 \times 14,4$ нм, электромеханический режим	0,164	0,183	0,422
$14,4 \times 14,4$ нм, механохимический режим	2,442	7,158	25,145

Визуально продемонстрировать эту закономерность можно рисунками 1 и 2. В случае электромеханического режима релаксации монолистов нанографена амплитуда и длина деформационных волн на порядок меньше, чем в монолистах, отрелаксированных в механохимическом режиме. В первом случае волны носят локальный характер. Во втором же случае лист деформирован равномерно по всей длине. При увеличении размера нанолита, отрелаксированного в электромеханическом режиме, сред-

неквадратичное отклонение атомов от плоскости несколько уменьшилось. В случае же механохимического режима релаксации, наоборот, прослеживалось увеличение отклонения атомов от первоначального положения.

Таким образом, электромеханический режим квантовой релаксации применим для демпфирования поверхностных искажений, возникающих в условиях молекулярной динамики адиабатического релаксирования нанолитов графена.

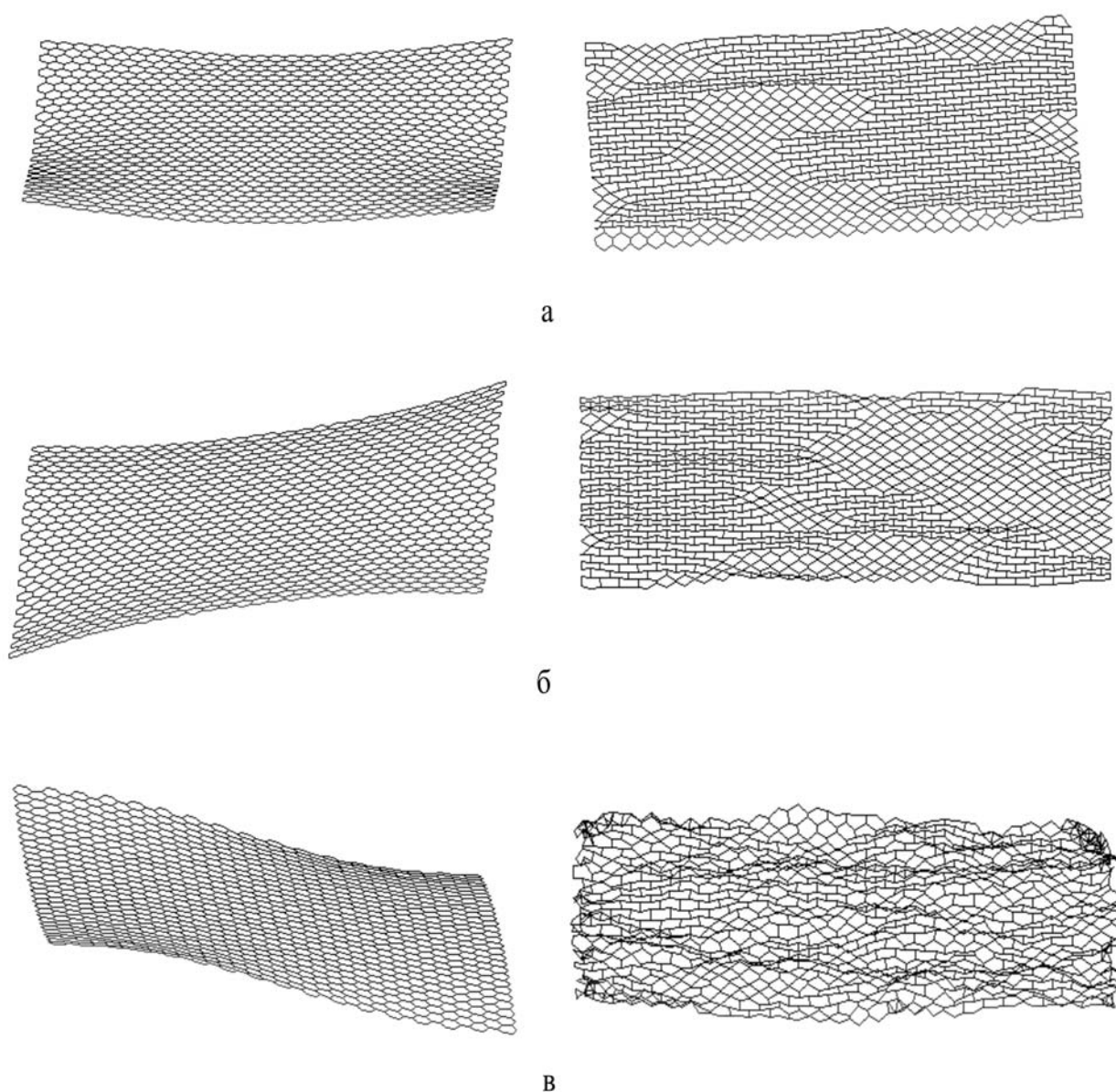


Рис. 1. Лист нанографена $7,2 \times 7,2$ нм: структуры, реконструированные методом молекулярной динамики — слева, методом квантовой кинетики — справа; температура (К): а – 77,4, б – 293, в – 3500

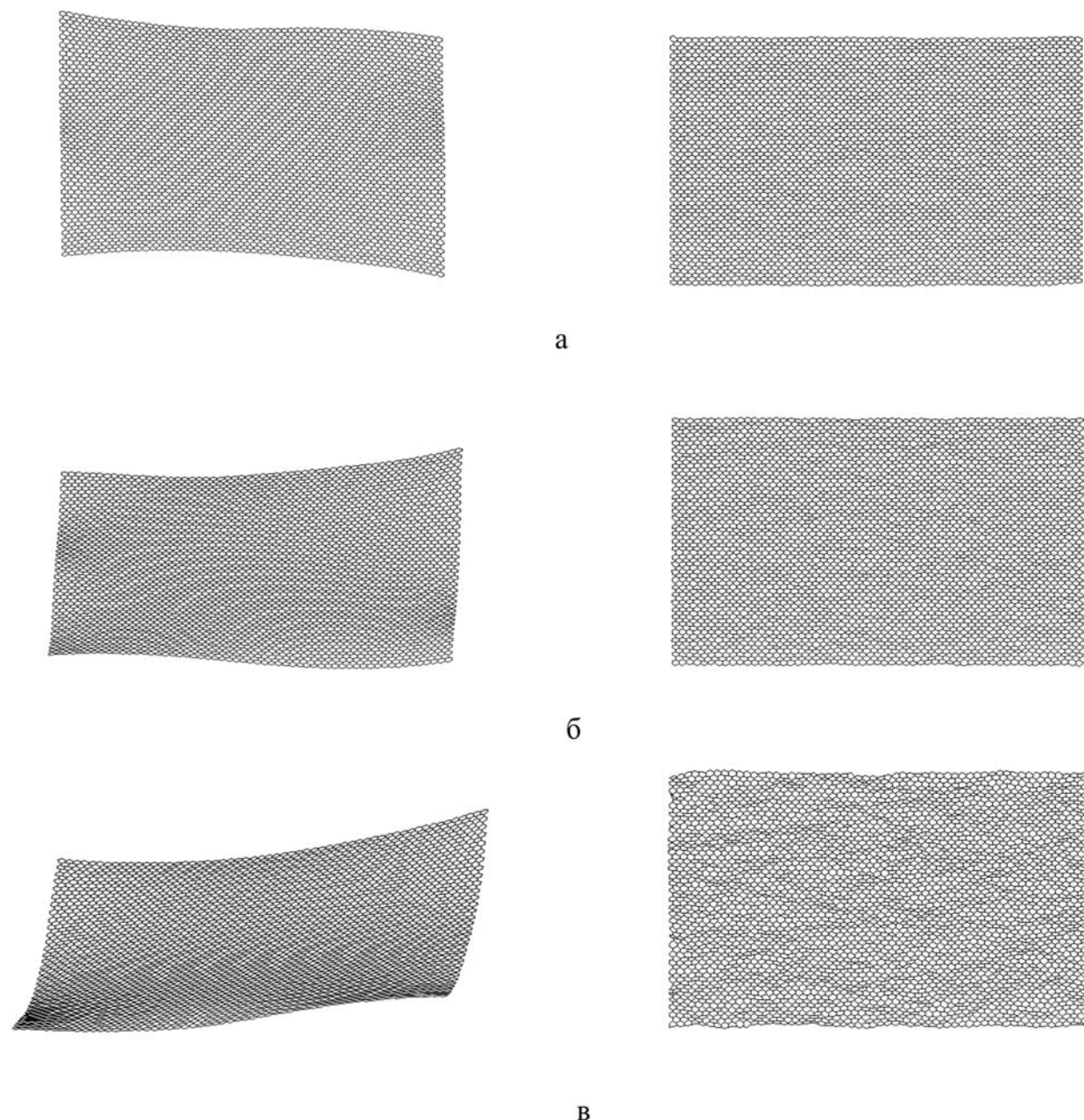


Рис. 2. Лист нанографена $14,4 \times 14,4$ нм; структуры, реконструированные методом молекулярной динамики — слева, методом квантовой кинетики — справа; температура (К): а – 77,4, б — 293, в – 3500

Библиографический список

1. Novoselov K.S. et al. A roadmap for graphene // *Nature*. — 2012. — V. 490, № 7419.
2. Peplow M. Graphene: The quest for supercarbon // *Nature*. — 2013. — V. 503, № 7476.
3. Osada M., Sasaki T. Two-Dimensional Dielectric Nanosheets: Novel Nanoelectronics From Nanocrystal Building Blocks // *Advanced Materials*. — 2012. — V. 24, № 2.
4. Mas-Balleste R. et al. 2D materials: to graphene and beyond // *Nanoscale*. — 2011. — 3, № 1.
5. Wang Q.H. et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides // *Nature Nanotechnology*. — 2012. — V. 7, № 11.
6. Butler S.Z. et al. Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene // *ACS nano*. — 2013. — V. 7, № 4.
7. Ponomarenko L.A. et al. Tunable metal-insulator transition in double-layer graphene heterostructures // *Nature Physics*. — 2011. — V. 7, № 12.

8. Britnell L. et al. Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures // *Science*. — 2012. — V. 335, № 6071.
9. Gorbachev R.V. et al. Strong Coulomb drag and broken symmetry in double-layer graphene // *Nature Physics*. — 2012. — № 8.
10. Georgiou T. et al. Vertical field-effect transistor based on graphene-WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics // *Nature Nanotechnol.* — 2012. — V. 8, № 2.
11. Haigh S.J. et al. Cross-sectional imaging of individual layers and buried interfaces of graphene-based heterostructures and superlattices // *Nature Materials*. — 2012. — V. 11, № 9.
12. Chen C. Graphene Nanoelectromechanical Systems // *Proceedings of the IEEE*. — 2013. — V. 101, № 7.
13. Chen J.H. et al. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂ // *Nature Nanotechnology*. — 2008. — V. 3, № 4.
14. Geim A.K., Grigorieva I.V. Van der Waals heterostructures // *Nature*. — 2013. — V. 499, № 7459.
15. Селезнев А.А. и др. Расчет коэффициента теплопроводности однослойных и многослойных пластин графена методом молекулярной динамики // *Физика твердого тела*. — 2013. — Т. 55, № 4.
16. Безносюк С.А., Важенин С.В., Жуковский М.С. и др. Компьютерное моделирование алгоритмической эволюции квантово-размерных наночастиц // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. — 2006. — Т. 3, № 4.
17. Beznosyuk S.A. et al. Transformation evolution of graphene and nickel nanoparticles // *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*. — Springer Netherlands, 2008.
18. Beznosyuk S.A., Zhukovskii M.S., Potekaev A.I. The theory of motion of quantum electromechanical plasmoid nanobots in a condensed-state medium // *Russian Physics Journal*. — 2013. — V. 56, № 5.
19. Blencowe M. Quantum electromechanical systems // *Physics Reports*. — 2004. — V. 395, № 3.
20. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *Journal of Computational Physics*. — 1995. — V. 117, № 1.