На правах рукописи

Ерохин Сергей Владимирович

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПЕРЕСТРОЙКИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ РЯДА ДВУМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ПРИМЕРЕ ГРАФЕНА, GaN И AlN

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

2021 – Москва

Работа выполнена в лаборатории моделирования новых материалов федерального государственного бюджетного научного учреждения “Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов”.

Научный руководитель: **Сорокин Павел Борисович**
доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории “Неорганические наноматериалы” НИТУ “МИСиС”

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится «__» _____ 2021 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета _____ по адресу 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Московского физико-технического института (государственного университета).

Работа представлена «__» _____ 2021 г. в Аттестационную комиссию Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Московского физико-технического института (государственного университета) для рассмотрения советом по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук в соответствии с п. 3.1 ст. 4 Федерального закона “О науке и государственной научно-технической политике”
Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета к.ф.-м.н., доцент, Токунов Юрий Матвеевич.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Сегодня на первый план выходят вопросы не столько поиска новых низкоразмерных структур и их изучения, сколько контролируемого изменения их свойств для решения конкретных задач. Это требует теоретического понимания особенностей процессов перестройки атомной структуры в таких материалах. Данному вопросу посвящена представленная теоретическая диссертационная работа.

Например, для локальных структурных модификаций материалов могут быть использованы высокоэнергетические ионы (>1 МэВ/нуклон) [1]. В зависимости от энергии ионов и свойств материала, изменения могут происходить на поверхности облучённых образцов или в их объёме. Предполагается, что многие материалы могут подвергаться таким модификациям для контролируемой настройки их свойств, однако, пока нет полного понимания того, как меняется структура плёнок при взаимодействии с ионами. В данной работе одним из предметов исследования является механизм наноструктурирования многослойного графена (МГ) путём облучения высокоэнергетическими ионами. Также изучается возможность такой модификации свойств материала, как открытие запрещённой зоны, формирование межслойных связей в многослойном графене и образование отверстий с замкнутыми краями.

Ранее уже изучалась эволюция свойств биграфена (БГ) [2] после формирования отверстий с замкнутыми краями, но при этом механизм и термодинамика образования замкнутых краёв подробно не рассматривались. Несмотря на то, что имеется ряд экспериментальных данных [3] о формировании замкнутых краёв, сама атомная структура замкнутых краёв неизвестна, и её экспериментальная идентификация является очень сложной, если не невыполнимой задачей. С другой стороны, теоретический анализ, основанный на простых геометрических правилах и термодинамических оценках, позволяет описать структуру границ для любой взаимной ориентации слоёв. В данной работе показано, что теория межзёренных границ раздела в графене может быть применена для описания геометрии и энергии замкнутых краёв биграфена даже в случае разориентированных слоёв. Представленные результаты показывают, от чего зависит атомная

структура замкнутых краёв, а также позволяют предсказать форму отверстий в биграфене в зависимости от места их расположения.

Другим методом модификации низкоразмерных структур является хемосорбция. В результате осаждения атомов на поверхность несколько слоёв графена могут быть соединены в алмазную плёнку. Такой химически индуцированный фазовый переход, возможно, является единственным способом получения алмазной плёнки атомарной толщины, поскольку стандартные методы, такие как химическое осаждение из паров, не позволяют сформировать атомарно тонкие монокристаллические алмазные структуры. Из теории следует, что поверхностно-индуцированная трансформация может быть термодинамически выгодной до 10-30 слоёв графена [4], однако, экспериментальные данные ограничены получением бислойных структур, а более толстые плёнки соединяются в алмаз лишь частично [5]. Существуют, по-видимому, значительные кинетические ограничения, которые ранее не учитывались в теории. Поэтому в данной работе проведён анализ химически индуцированного фазового перехода с учётом зародышеобразования. Показано различие между случаями двухслойного графена и многослойного графена при гидрировании и фторировании. Также рассматривается, как внешнее давление способствует трансформации плёнок.

Влияние поверхностных эффектов на термодинамический баланс фаз также является важным и для других 2D кристаллов. Например, для недавно синтезированных 2D нитридов галлия и алюминия [6]. Широкое применение объёмных материалов данного состава мотивирует научное сообщество на исследование двумерных плёнок GaN и AlN, свойства которых зависят от квантово-размерного и поверхностных эффектов. Одной из важных задач в изучении подобных материалов является определение атомной структуры наноразмерных плёнок. В данной работе изучен термодинамический баланс различных 2D-фаз, а также исследуются особенности перехода плёнок с фазой вюрцита (wz) в графеноподобную (g) фазу и затем в объёмно-центрированную тетрагональную (bct) фазу. В заключение, показывается, что присутствие на поверхности химически активных

атомов в двухслойных плёнках может приводить к их трансформации в структуру объёмно-центрированного тетрагонального кристалла.

Цель исследования: главной целью диссертационной работы является теоретическое описание механизмов перестройки атомной структуры ряда двумерных кристаллов на примере графена, GaN и AlN.

Основными задачами данной работы являются:

1. Выбрать модель, описывающую взаимодействие высокоэнергетических тяжёлых ионов с многослойным графеном. Провести моделирование процесса облучения плёнок.
2. Проанализировать изменения атомной структуры материала в области попадания иона. Провести сравнение с экспериментальными наблюдениями.
3. Применить модель межзёренных границ раздела для описания атомной геометрии и энергетики замкнутых краёв биграфена.
4. Обобщить модель замкнутых краёв на случай разориентированных слоёв (муар). Рассчитать флексоэлектрический дипольный момент, вызываемый локальной кривизной замкнутых краёв.
5. Смоделировать зародышеобразование алмаза в структуре многослойного графена при хемосорбции атомов H и F. Рассчитать энергию Гиббса и барьеры нуклеации алмаза. Определить влияние типа адсорбированных атомов, упаковки и количества слоёв графена, внешнего давления на формирование структуры алмазной плёнки.
6. Построить фазовую диаграмму сверхтонких плёнок состава GaN и AlN в зависимости от их толщины.
7. Показать возможные структурные превращения квазидвумерных плёнок из одной фазы в другую и построить соответствующую зависимость внутренней энергии от координаты трансформации. Рассмотреть влияние адсорбированных атомов на стабильность плёнок GaN и AlN.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Модель многослойного графена с соединёнными краями после воздействия на него высокоэнергетическими ионами.
2. Теория соединённых краёв биграфена, основанная на модели межзёренных границ графена.
3. Теория алмазообразования в многослойном графене при адсорбции на его поверхность атомов водорода или фтора, учитывающая зародышеобразование алмаза.

4. Атомная структура и энергетика новых фаз GaN и AlN, являющихся стабильными только в виде плёнок нанометровой толщины.

Личный вклад автора:

Основные результаты диссертационного исследования получены лично автором. Постановка задач, выбор методик расчёта и анализ результатов осуществлялись непосредственно автором и обсуждались с научным руководителем. Автор принимал активное участие во всех стадиях выполнения работ – от постановки задачи до написания статей. В совместных работах вклад автора в теоретическую часть исследований является определяющим.

В совместной работе с коллегами из Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН (Новосибирск) и Объединённого института ядерных исследований (Дубна) эксперименты по получению и изучению структуры и свойств многослойного графена после воздействия на него высокоэнергетических ионов проводили Н.А. Небогатикова, И.В. Антонова (ИФП СО РАН), А. Олейничак, В.А. Володин, А.В. Скуратов (ОИЯИ).

Методы исследования и их верификация:

Для описания углеродного взаимодействия в главах 3 и 4 применялся метод эмпирических потенциалов. Двухтемпературная модель молекулярной динамики использовалась в главе 3 для описания перестройки атомной структуры многослойного графена после облучения высокоэнергетическими ионами. Теория функционала электронной плотности использовалась для описания межатомного взаимодействия в главах 5 и 6 вместе с дисперсионными поправками для учёта ван-дер-ваальсового взаимодействия.

Обзор используемых методов проведён в главе 2. Применимость методов обосновывается сравнением с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными.

Научная новизна исследования.

- С использованием метода двухтемпературной молекулярной динамики впервые смоделировано поведение структуры плёнок многослойного графена после облучения ионами с энергиями от 26 до 167 МэВ. Показаны характерные времена плавления структуры графеновых слоёв после облучения. Показано, что наблюдаемые в эксперименте кратеры, вероятнее всего, возникают при попадании сразу нескольких ионов Xe на небольшую площадь поверхности структуры.

- Предложен новый метод, позволяющий описать структуру соединённых краёв отверстий в биграфене на основе теории межзёренных границ графена. Впервые рассчитаны энергии различных краёв биграфена, а затем выведена эмпирическая зависимость, описывающая изменение энергии соединённого края от угла разориентации слоёв в биграфене и от направления их соединения. Показано, какие типы соединения возможны в случае наиболее часто встречающихся упаковок слоёв биграфена, а также где в биграфене с разориентированными слоями возможно бездефектное соединение.
- Впервые изучен процесс химически индуцированного фазового превращения в сверхтонкую алмазную плёнку с учётом зародышеобразования новой фазы. Впервые был рассчитан размер водородного кластера, необходимого для соединения 3-х, 4-х и 5-и слоёв графена. На основании расчётных данных предложена аналитическая модель, позволяющая определить размер кластера из адсорбированного водорода или фтора для любого числа слоёв графена.
- Построена фазовая диаграмма с зависимостью внутренней энергии от числа слоёв для 2D-кристаллов GaN и AlN со структурами вюрцита, каменной соли, объёмно-центрированной тетрагональной и графеноподобной решёткой. Были изучены барьеры перехода плёнок с фазой вюрцита в графеноподобную и затем в объёмно-центрированную тетрагональную фазу. Было исследовано влияние адсорбированных атомов на устойчивость плёнок.

Практическая значимость данной диссертационной работы заключается в достижении понимания механизмов перестройки атомной геометрии наноструктур, которые приведут к созданию способов контролируемого изменения свойств материалов. Например, электронные свойства графена могут быть модифицированы химической адсорбцией атомов на его поверхность или же созданием в структуре графена дефектов, таких как вакансии или отверстия. Кроме того, облучение плёнок и их последующее травление можно использовать для приготовления пористых мембран с размерами отверстий от нанометров до нескольких микрометров, которые широко используются для фильтрации растворов. Также в результате многих исследований было показано, что уменьшение трёхмерных материалов до квазидвумерных позволяет регулировать свойства плёнок квантовым размерным и поверхностными эффектами. В частности, из-за

размерного эффекта атомарно тонкие полупроводники GaN и AlN имеют широкую запрещённую зону. Все перечисленные способы модификации материалов требуют понимания того, что именно происходит с атомарной структурой 2D кристаллов, что и исследуется в данной диссертационной работе. Таким образом, полученные результаты являются важными как с фундаментальной, так и с практической точки зрения для различных областей электроники.

Апробация результатов работы.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в реферируемых иностранных журналах. Всего опубликовано 12 работ, включая тезисы и материалы конференций.

Результаты работы, включённые в диссертацию, докладывались на: международной конференция молодых ученых (Москва, 2017), XVIII Ежегодной молодежной конференции с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗы (Москва, 2018), Международной конференции MetaNano (Сочи, 2018), Physics Boat «Атомная структура наносистем из первопринципных расчётов и микроскопических экспериментов» (Хельсинки (Финляндия) – Стокгольм (Швеция), 2019), Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, 2019), Международном конгрессе по графену, 2D-материалам и их приложениям «2D Materials 2019» (Сочи, 2019), 3-й Европейской гибридной онлайн-офлайн конференции «Smart Nanomaterials» (Париж (Франция), 2020), Международной конференции «Графен 2020» (Мадрид (Испания), 2020).

Результаты работы обсуждались на научных семинарах в следующих организациях: Технологическом институте сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», Сколковском институте науки и технологий (Москва), Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН (Новосибирск), Rice University (Хьюстон, США), National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST) (Такасаки, Япония).

Структура и объём диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, 6-ти глав, выводов и списка литературы. Объём работы составляет 122 страницы, включающих в себя 24 рисунка, 1 таблицу. Список цитируемой литературы содержит 195 наименований.

Содержание работы.

Глава 1. Изучаемые наноструктуры и механизмы их трансформации.

Приведён обзор литературы, посвящённый изучаемым наноструктурам и механизмам их трансформации. На основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Глава 2. Методы компьютерного моделирования.

Во второй главе описаны расчётные методы и приближения, применяемые в работе.

Глава 3. Облучение графена быстрыми тяжёлыми ионами Xe.

В главе рассматривались особенности облучения плёнок многослойного графена ионами Xe, и проводилось моделирование данного процесса. Из эксперимента известно, что при энергии ионов 26 и 167 МэВ образование отверстий в плёнках происходило только в одном или двух верхних слоях, а характерный размер отверстий был ~20-60 нм. Общее количество отверстий пропорционально дозе облучения, тем не менее, оно оказалось на порядок меньше плотности потока ионов.

Для интерпретации экспериментальных результатов с помощью атомистического моделирования требовалось корректное описание динамического обмена энергией между электронной и ионной подсистемами в облучённой структуре. Для этого была выбрана двухтемпературная модель молекулярной динамики. В данной модели атомная подсистема описывается классической молекулярной динамикой, тогда как электронная подсистема характеризуется локальной электронной температурой и рассматривается как непрерывная среда, заданная в ячейках регулярной сетки.

В диссертационной работе было проведено прямое описание эксперимента путём моделирования многослойного графена заданной толщины (~1.5 нм, 4 слоя), тогда как воздействие подложки SiO_2 моделировалось отталкивающим полем, расположенным под структурой. Модели плёнок представляли собой четырёхслойный графен размером 60×60 нм^2, состоящий из ~800000 атомов с периодическими граничными условиями (Рис. 1а). Передача энергии после ионного облучения моделировалась путём установки начального профиля температуры электронов в графене в виде распределения Гаусса (Рис. 1а).

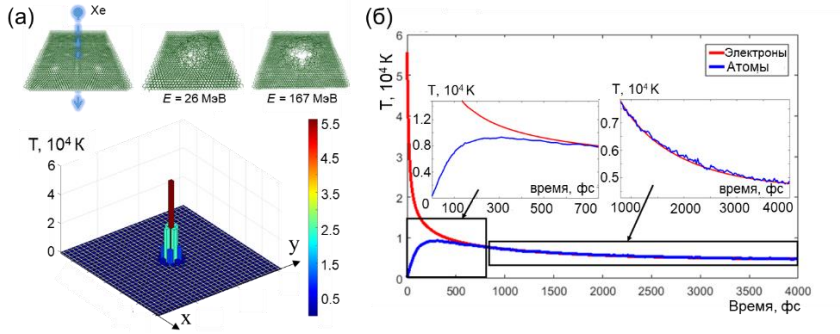


Рис. 1. (а) Атомные модели МГ до и после воздействия иона Xe. На графике показано изначальное распределение электронной температуры в структуре плёнки сразу после прохождения через неё иона. (б) Изменение атомной (показана синим) и электронной (показана красным) температур. На вставках показаны временные интервалы на первом и втором этапе молекулярной динамики

Моделирование состояло из двух этапов. Первым шагом было моделирование с использованием двухтемпературной модели в течении ~1 пс, во время которого большая часть энергии электронной подсистемы передавалась в атомную подсистему (Рис. 1б) (в случае ионов высоких энергий прохождение ионов через многослойный графен происходит за время меньшее 1 фс). В связи с тем, что время релаксации фононов в графене больше, чем 1 пс [7], фононная система не успевает прийти в равновесие до того, как большая часть энергии уже рассеялась. Поэтому вторым шагом проводилась молекулярная динамика с охлаждением без двухтемпературной модели, во время которой изучались атомные перестроения.

В результате было получено, что облучение одним ионом Xe с энергией 167 МэВ в значительной степени разрушает решётку графена и приводит к образованию отверстий размером ~5 нм (Рис. 2а). Этот результат обусловлен передачей энергии от электронной к атомной подсистеме графена с дальнейшим нагревом решётки и испарением атомов углерода.

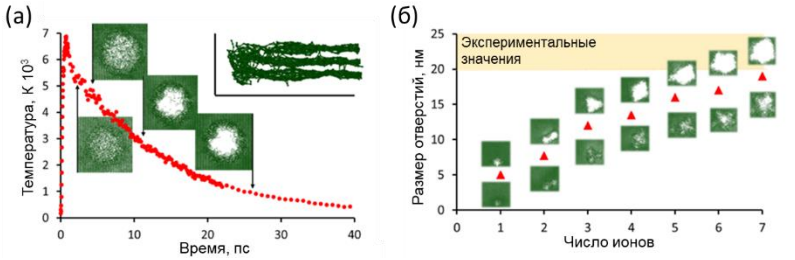


Рис. 2. (а) Изменение температуры трёхслойного графена после облучения ионом Xe с энергией 100 МэВ. Структура графена в некоторых точках изображена во вставках. Также представлен увеличенный вид сбоку края отверстия. (б) Зависимость размера отверстий от числа ионов Xe, попадающих в исследуемую область. Диапазон экспериментальных размеров отверстий выделен жёлтым. Рядом с каждым маркером сверху и снизу показаны структуры с атомной геометрией отверстий, полученных облучением ионами с энергиями 167 и 26 МэВ, соответственно

Несмотря на существенные изменения в структуре графена, полученное отверстие всё же меньше, чем наблюдаемые в эксперименте. Однако, большая плотность ионного потока, которая в эксперименте составляла 3×10^{11} ион/см^2, позволяет предположить высокую вероятность последовательного попадания нескольких ионов на близком расстоянии друг от друга, в результате чего размер отверстия может линейно увеличиваться. На Рис. 2б показано, что при попадании пяти ионов в соседнюю область средний радиус отверстия может приблизиться к экспериментально наблюдаемому значению.

Высокая температура в центре трека приводит к испарению углерода из структуры, см. Рис. 2а. Можно предположить, что этот эффект в основном проявляется на поверхности, где атомы могут свободно выбиваться из материала, тогда как внутри структуры перегретые атомы остаются и формируют дефекты вдоль трека иона. Вследствие этого свободные края внешних графеновых слоёв с висящими связями могут соединяться друг с другом. Ранее было показано [2], что по крайней мере в случае двухслойного графена замыкание краёв энергетически выгодно и протекает без какого-либо барьера.

В данной работе также были изучены электронные свойства биграфена с отверстиями, в котором края отверстий соединены друг с другом. А именно была рассмотрена зависимость ширины запрещённой зоны биграфена с замкнутыми краями отверстий от ширины w плоского

участка между отверстиями. Ширина запрещённой зоны такой структуры монотонно уменьшалась с увеличением w. Эти значения ширины запрещённой зоны можно аппроксимировать функцией A/w^{α}, где $A = 3.024$ эВ·нм^2, а α равняется 2. Полученный тренд показывает, что при экспериментально измеренном среднем расстоянии между соседними отверстиями ~10 нм в структурах наблюдается ширина запрещённой зоны ~10 мэВ. Данная величина близка к экспериментальной оценке 50 мэВ, полученной модифицированным методом переходной спектроскопии глубоких уровней (Q-DLTS).

Стоит отметить, что в эксперименте наблюдалось заметное снижение подвижности дырок в плёнках графена, облучённых ионами с меньшими энергиями (26 МэВ), кроме того, происходило исчезновение запрещённой зоны. Этот эффект может быть связан с тем, что энергии ионов было недостаточно для испарения углерода из отверстий, и вместо этого происходило формирование аморфных областей (можно сравнить атомные структуры отверстий, созданных ионом Xe с энергией 26 МэВ и 167 МэВ, см. Рис. 1а). Поэтому влияние ионного облучения с низкой и высокой энергией на атомную структуру и, следовательно, электронные свойства плёнок существенно различается. Аморфные области со множеством оборванных связей могут рассматриваться как рассеивающие центры. В то время как отверстия с соединёнными краями, предположительно возникающие в случае облучения ионами с большой энергией, представляют собой потенциальные барьеры для носителей заряда, ограничивающие области графена (квантовый размерный эффект) и приводящие к открытию запрещённой зоны.

Глава 4. Исследование механизма соединения краёв отверстий в биграфене.

Данная глава посвящена исследованию формирования замкнутых краёв в биграфене. Здесь объясняется, как теория межзёренной границы раздела (ГР) в графене может быть применена для описания геометрии замкнутого края. Модель затем обобщается на случай структуры с муаром.

Наличие нескомпенсированных связей на краях отверстий в биграфене повышает энергию структуры. Края биграфена стремятся компенсировать оборванные связи за счёт соединения друг с другом. Атомная структура соединения будет зависеть от изначальной взаимной ориентации слоёв графена. Однако, атомная структура

замкнутых краёв неизвестна, и её экспериментальная идентификация является сложной, если не невыполнимой задачей.

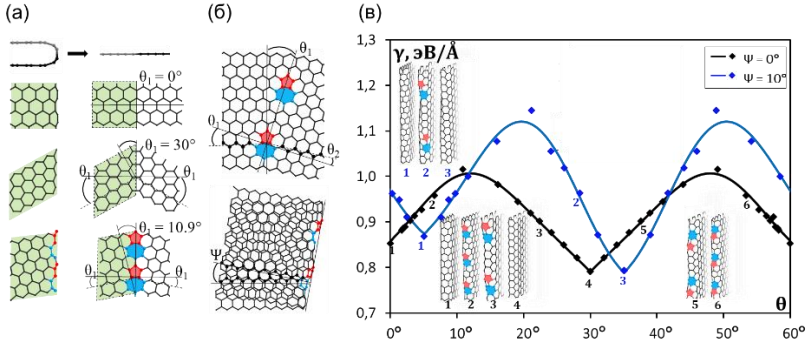


Рис. 3 (а) Приведено соответствие между замкнутым краем биграфена с AA упаковкой слоёв и межзёренной границей в графене. (б) Случай разориентированных слоёв биграфена. (с) Зависимость энергии замкнутого края биграфена γ(θ) от направления соединения. Маркерами отмечены полученные из расчётов значения энергий, а линиями построена зависимость, заданная уравнением (1). Атомные структуры замкнутых краёв биграфена показаны на вставках

С другой стороны, теоретический анализ, основанный на простых геометрических правилах и термодинамических оценках, позволяет описать структуру краёв для любой взаимной ориентации слоёв. Последнее возможно потому, что биграфеновый замкнутый край всегда можно представить как соединение двух разориентированных графеновых слоёв (см. Рис. 3а, б). Если развернуть данный край в плоскость, такое соединение представляет собой границу раздела между двумя графеновыми областями, которая уже обсуждалась в литературе [8,9].

Начнём анализ с частного случая $\Psi = 0°$, который соответствует AA-упаковке биграфена. В этом случае ГР имеет зеркальную симметрию, и атомная структура замкнутого края графена имеет вид периодической последовательности шестиугольников и дислокационных ядер 5|7 («5»-пятиугольник и «7»-семиугольник) для $\theta < 10.9°$ или же шестиугольников и дислокационных ядер 5|6|7 для $\theta > 10.9°$ [8,9]. Вероятность образования различных замкнутых краёв можно оценить путём расчёта их энергии, которую, в свою очередь, можно сравнить с энергией незамкнутых краёв графена.

На Рис. 3в (чёрные точки) суммированы результаты расчётов энергии для некоторых замкнутых краёв биграфена от “кресельного” ($\theta = 0°$) типа до “зигзагного” ($\theta = 30°$). Общая зависимость энергии похожа на зависимость энергии ГР в графене [8,9], что говорит о том, что расположение дислокационных ядер определяет общее поведение зависимости замкнутого края биграфена. На Рис. 3в различные наклоны зависимостей вблизи “кресельных” и “зигзагных” краёв означают разную энергию дефектов 5|7 и 5|6|7. Построение зависимостей от величины, обратной расстоянию между дислокационными ядрами, и экстраполяция этих зависимостей к $\theta = 0°$ и 30° даёт энергию образования дефектов 5|7 и 5|6|7, равную 1.1 эВ и 1.8 эВ, соответственно. Полученные значения намного меньше энергии образования дислокационных ядер 5|7 в плоском графене (7.5 эВ [8]), а также других точечных дефектов, таких как вакансии (7.6 эВ) и дефекты Стоуна-Уэйлса (4.8 эВ). Низкие значения энергии формирования означают большую вероятность формирования данных дефектов в замкнутом крае.

Частный случай AA упаковки является исходной точкой для изучения двухслойного графена с разориентированными слоями на угол $\Psi > 0°$. Такую структуру с муаром можно построить поворотом одного слоя на угол Ψ относительно центра шестиугольника в обычной упаковке AA. Общее поведение функции энергии замкнутого края от угла наклона является периодическим, и его можно искать как сумму нескольких членов ряда Фурье. Зависимость энергии замкнутого края соразмерного разориентированного бислоя $\gamma(\theta, \Psi > 0°)$ аналогична случаю AA упаковки и отличается по амплитуде и фазовому сдвигу. Полная зависимость $\gamma(\theta, \Psi)$ имеет следующий вид:

$$\gamma(\theta, \Psi) = a_0(\Psi) + a_1(\Psi)\left|\sin\left(6\left(\theta - \frac{\Psi}{2}\right)\right)\right| + \sum_{n=1}^{3} b_n(\Psi)\cos\left(6n\left(\theta - \frac{\Psi}{2}\right)\right). \qquad (1)$$

Угол поворота в качестве аргумента синуса и косинуса определяет сдвиг функции. Например, оба минимальных значения $\gamma(\theta, \Psi)$ для любого Ψ соответствуют замкнутым краям с идеальной гексагональной решёткой. В то время как в случае неповёрнутого биграфена ($\Psi = 0°$) оба бездефектных замкнутых края ($\theta = 0°$ и $\theta = 30°$) напоминают половину узких “зигзагообразных” и “кресельных” нанотрубок, соответственно (см. вставку на Рис. 3в). При $\Psi > 0°$ бездефектные края соответствуют структуре хиральных нанотрубок с хиральным углом, равным $\Psi/2$ и $\pi/6 - \Psi/2$. Коэффициенты a_0, a_1, b_1, b_2, b_3 слабо зависят от Ψ.

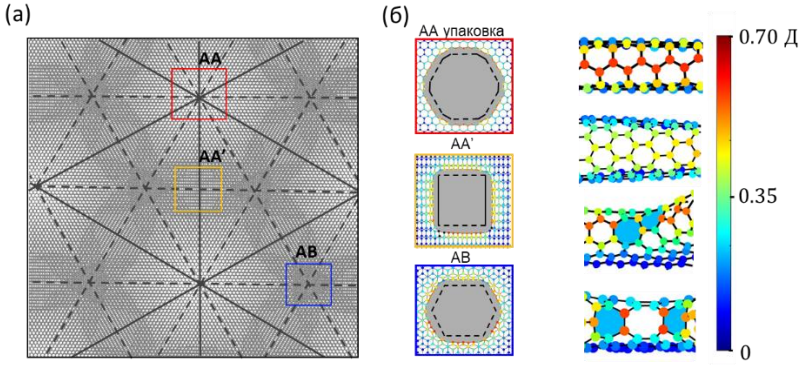


Рис. 4. (а) Атомная структура биграфена с Ψ ~ 1°, на которой линиями показано, где возможно энергетически выгодное бездефектное соединение. Соединения типа “кресло” и “зигзаг” показаны непрерывными и пунктирными линиями, соответственно. (б) Возможные отверстия в местах биграфена, отмеченных цветными прямоугольниками. Атомы выделены цветом в зависимости от величины флексоэлектрического дипольного момента. Также показаны увеличенные изображения структур краёв и углов отверстий

Вычисление $\gamma(\theta, \Psi)$ для любых ориентаций краёв является сложной задачей. Более того, в общем случае энергии параллельно ориентированных краёв отличаются друг от друга, что может привести к зависимости формы отверстия от его размера. Поэтому в работе рассматривалась только зависимость формы отверстия от положения в биграфене для некоторых частных случаев (см. Рис. 4а). Вся структура биграфена может быть разделена линиями, показывающими энергетически выгодные бездефектные соединения краёв, соответствующие минимумам функции $\gamma(\theta, \Psi)$. Линии исходят из точки, относительно которой был повёрнут второй слой биграфена при построении разориентированной структуры, и повторяются согласно периодичности муаровой структуры. Пересечение линий показывает области с чётко определенной формой отверстий и практически стандартной упаковкой слоёв. Таким образом, на Рис. 4а можно выделить три разные области, содержащие почти неискаженные (при малом Ψ) упаковки слоёв AA, AA’ и AB, что позволяет предположить одинаковую структуру и энергию параллельно ориентированных краёв в пределах этих областей (см. Рис. 4б).

Отверстие в биграфеновой области с упаковкой AA (красный прямоугольник) определяется пересечением шести линий (3

“кресельных” и 3 “зигзагообразных” края), что приводит к наиболее оптимальной форме отверстия в виде додекаэдра. Следующим частным случаем является область с упаковкой AA’ (выделенная оранжевым цветом) и AB (выделенная синим цветом), которые пересекаются двумя и тремя линиями, соответственно. Следовательно, можно предсказать, что в первом случае (AA’) отверстие содержит два энергетически выгодных края и имеет прямоугольную форму, тогда как для второго случая (AB) может быть получено гексагональное отверстие только с “зигзагообразными” краями.

Полученная атомная структура краёв отверстий также даёт полезную информацию об электронных свойствах материала. Углеродная решётка соединённых краёв должна обладать конечной поляризацией из-за электронного флексоэлектрического эффекта второго порядка, вызванного её искривлением. Это обусловлено образованием дипольных моментов из-за нарушения зеркальной симметрии и перераспределения заряда. Флексоэлектрическая поляризация, P_{flex}, может быть получена из атомной структуры с помощью соотношения $P_{flex} = f_{\theta p} \cdot \theta_p$ где $f_{\theta p} = 2{,}34$ Д/рад – флексоэлектрический коэффициент графена [10], а θ_p – угол пирамидализации, который определяется как угол между σ и π-орбиталями минус $\pi/2$. На Рис. 4б соответствующий дипольный момент каждого атома углерода на краях отверстий и в их углах отмечен градиентом цвета. Максимальный дипольный момент атомов на соединённых краях “зигзагообразного” типа обычно выше, чем у атомов на краях “кресельного” типа несмотря на то, что энергия изгиба “зигзагообразного” края меньше. Общий дипольный момент отверстия близок к нулю из-за симметричной формы, но локальные дипольные моменты ~ 0.6 Д сравнимы с дипольным моментом воды 1.85 Д и, таким образом, края могут быть химически активными из-за этого эффекта.

Глава 5. Изучение нуклеации алмазной фазы в многослойном графене.

В данной главе исследуется зарождение sp^3-фазы диамана (сверхтонкой алмазной плёнки) из исходной sp^2-структуры многослойного графена. Для этого рассматриваются промежуточные состояния с высокой энергией, соответствующей барьеру нуклеации. Последовательное добавление связей позволяет определить конечную структуру диамана и получить её зависимость от внешних условий и упаковки исходных слоёв графена.

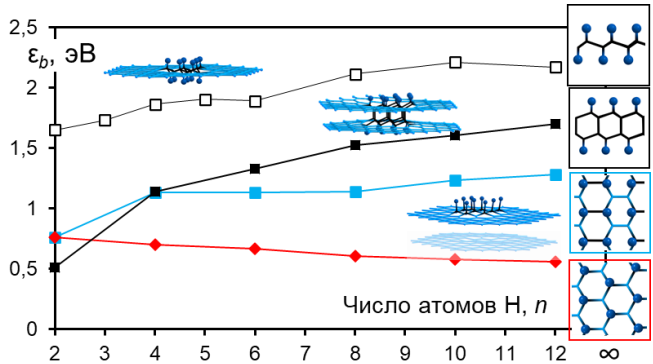


Рис. 5. (а) Средняя энергия связывания, приведённая на атом H, для гидрированного однослойного и двухслойного графена. Вставки справа показывают атомную структуру, соответствующую предельной точке каждой зависимости

Моделирование на атомарном уровне позволяет убедиться в том, что химически индуцированный фазовый переход происходит по-разному для случаев однослойного, двухслойного и многослойного графена. Это можно непосредственно увидеть, рассматривая поведение адсорбированных атомов H на плёнках графена с различным числом слоёв (N) на Рис. 5. Значение ε_b указывает, благоприятен ли процесс адсорбирования ($\varepsilon_b > 0$) или нет ($\varepsilon_b < 0$).

Двухсторонняя функционализация (присоединения атомов H или F) одного или двух слоёв графена происходит по нуклеативному механизму: хотя связывание одного атома с графеном является слабым, оно значительно усиливается, когда начинает формироваться компактный кластер из присоединённых атомов (Рис. 5а, белые и чёрные маркеры). По значениям энергии, рассчитанным для постепенного гидрирования с двух сторон моно- или двухслойного графена, видно, что процесс происходит без барьера нуклеации, что отличает данные случаи от ситуации более толстых плёнок. Наиболее выгодной атомной структурой формирующейся плёнки в этом случае является кубический алмаз с поверхностью (111).

В случае плёнок с числом слоёв больше двух взаимодействие между слоями осложняется барьером перехода стабильной π-системы электронов внутренних слоёв в sp^3-гибридизованное состояние. Для преодоления барьера требуется формирование достаточно большой sp^3-области на внешних слоях. Поэтому функционализация внешних слоёв

начинается без непосредственного связывания с внутренними. Положение присоединённых атомов на односторонне гидрированном или фторированном графене отличается от случая двухсторонней функционализации. Из Рис. 5 (красная зависимость) видно, что позиция “кресло”, которая являлась наиболее выгодной в случае биграфена, теперь ведёт к ослаблению связей C-H. Тогда как энергия связывания H, расположенного в позиции “лодка” (Рис. 5, синяя зависимость), возрастает с ростом числа присоединённых атомов, что говорит о термодинамической выгодности такой функционализации. Положение водорода определяет, какие именно атомы углерода участвуют в связывании с внутренними слоями. В случае “лодки” для соединения слоёв графена необходима упаковка AA’, и в результате получается структура гексагонального алмаза (лонсдейлита) с поверхностью (001).

Барьер формирования алмазной фазы может быть определён по поведению свободной энергии Гиббса от размера ядра, пропорционального числу присоединённых атомов n. Для МГ с n хемосорбированными атомами с обеих сторон энергия трансформации ΔG между sp^3-алмазным состоянием химически связанной внутренней части и sp^2-графеновыми слоями имеет вид:

$$\Delta G = \Delta E^{bulk}(N-2)n + \Delta E^{surf}n + \gamma'(N-2)\sqrt{n} + \gamma^G(\varepsilon_m - \varepsilon_P)^2N^2\sqrt{n} - \frac{1}{2}\varepsilon_P PV^G - (\varepsilon_m - \varepsilon_P)PV^G. \quad (2)$$

Выражение содержит объёмный и поверхностный вклады, вклад от упругих деформаций на границе ядра новой фазы и вклад энтальпии PV в случае приложения давления. Вклад поверхностной энергии ΔE_{surf} и слагаемые, зависящие от давления, являются отрицательными. Они определяют общую тенденцию фазового перехода, происходящего из-за хемосорбции атомов фтора или водорода на поверхность, а также внешнего давления. Все положительные слагаемые масштабируются как ~N или даже ~N^2. Для большого числа слоёв энергия фазового перехода из sp^2 в sp^3, ΔE_{bulk} (~N), и энергия упругих деформаций вокруг ядра новой фазы (третий и четвёртый члены) превышают вклад поверхностной энергии, в следствие чего трансформация становится невозможной.

На Рис. 6 показаны энергии ΔG из ab initio расчётов метастабильных конфигураций МГ с различным числом хемосорбированных атомов H или F, которые хорошо согласуются с зависимостями из уравнения (2). Отрицательные значения показывают, когда нуклеация становится энергетически выгодной. Полученные

результаты хорошо показывают тенденции и позволяют оценить количество адсорбированных атомов, необходимых для химически индуцированного фазового перехода. Экстремумы кривых показывают начало зарождения, когда дальнейшая хемосорбция H/F приводит к экзотермическому росту алмазной фазы, а значение функций в экстремумах соответствует барьерам нуклеации.

Из графиков на Рис. 6а, б видно, что барьеры нуклеации в случае фторирования неожиданно выше, чем в случае гидрирования. По-видимому, это связано с атомными радиусами адсорбированных химических элементов, расположенных в компактном кластере и вызывающих искривление поверхностного слоя (можно сравнить атомную структуру полугидрированных и полуфторированных областей на вставках Рис. 6).

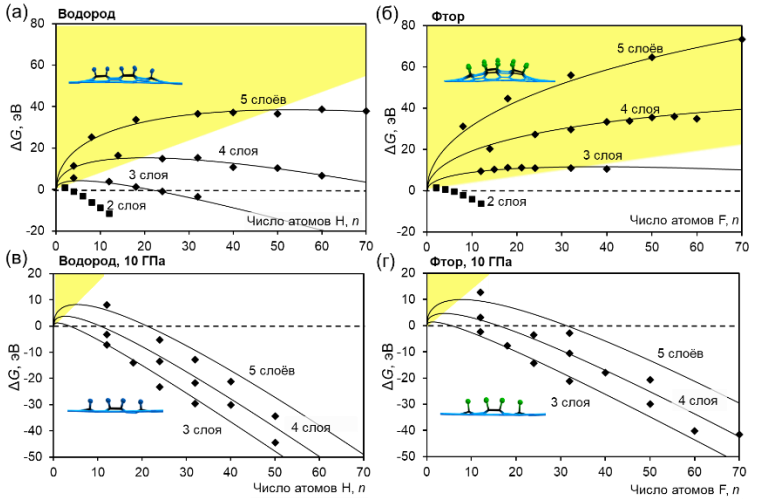


Рис. 6. График ΔG в зависимости от числа атомов H (а, в) или F (б, г), хемосорбированных на поверхности без приложения внешнего давления $P = 0$ (а, б) и с $P = 10$ ГПа (в, г). Точки получены из расчётов теории функционала электронной плотности, линии соответствуют уравнению (2). На вставках показана разница между искривлением поверхности гидрированного и фторированного графена при $P = 0$ и $P = 10$ ГПа. Жёлтым цветом выделена область нестабильности алмазного зародыша

Тем не менее, даже в случае H, барьеры химически индуцированного фазового перехода высоки, и для осуществления трансформации требуется внешнее давление. Поэтому также было

проведено исследование построенных структур под высоким давлением P = 10 ГПа. Сжатие плёнок на ~10% существенно меняет упругий вклад и уменьшает барьеры нуклеации (Рис. 6в, г). При P = 0 барьер для случая фторирования гораздо выше, чем в случае гидрирования, а при увеличении давления барьер снижается быстрее и достигает тех же значений, что и барьеры для H. То есть, когда P подавляет поверхностный изгиб, поведение фторированных и гидрированных плёнок становится сходным. При P = 10 ГПа барьеры гидрированных и фторированных трёхслойных графеновых плёнок составляют ~2 эВ, а необходимое число адсорбированных атомов для начала нуклеации составляет 4-6 – вполне выполнимые условия.

Глава 6. Особенности фазовой устойчивости GaN и AlN на атомарном уровне.

Шестая глава посвящена исследованию относительной стабильности плёнок состава GaN и AlN атомарной толщины с различной кристаллической структурой. Изучается термодинамическая стабильность таких 2D-кристаллов, барьеры трансформации из одной фазы в другую и влияние на устойчивость химических элементов на их поверхности.

С уменьшением размера структур поверхностные эффекты начинают играть главную роль в стабильности фаз. В случае ультратонких плёнок можно ожидать, что термодинамический потенциал (внутренняя энергия E в нашем случае) пропорционален отношению площади поверхности к объёму, то есть величине, обратной толщине плёнки или обратному числу слоёв, 1/n. Таким образом, построив зависимости внутренней энергии от обратного числа слоёв, можно описать термодинамический баланс любых 2D фаз одного состава.

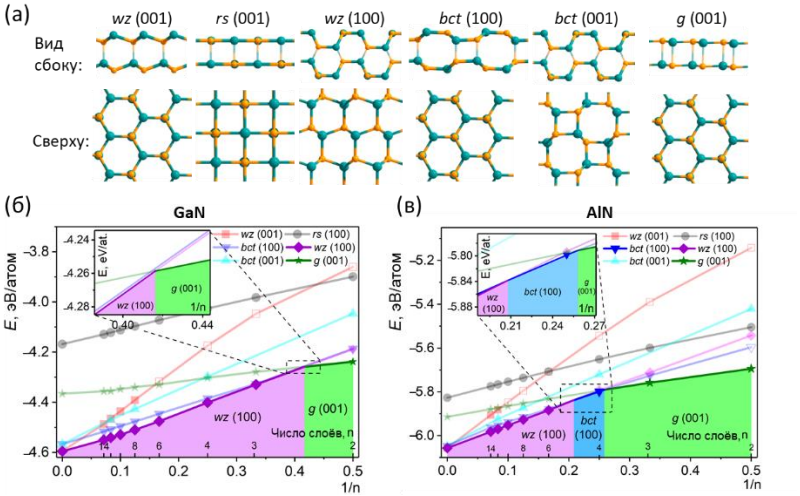


Рис. 7. (а) Показаны структуры фаз 2D-GaN и 2D-AlN вид сбоку и сверху; (б, в) зависимость энергии плёнок GaN и AlN от обратного числа слоёв, 1/n. Горизонтальная ось также содержит деления, обозначающие число слоёв n. Область пересечения зависимостей увеличена и представлена на вставках. Полупрозрачными линиями отображены энергетические зависимости менее выгодных фаз.

В случае двухслойных структур для обоих химических составов выгодна графеноподобная решётка (Рис. 7), которая не встречается в объёмных кристаллах состава GaN и AlN. Напротив, наиболее распространённая в объёмных кристаллах вюрцитная фаза в случае 2D-кристаллов с полярной поверхностью (001), как для GaN, так и для AlN является наименее энергетически выгодной, и к тому же нестабильной из-за присутствия на поверхности множества оборванных связей. Начиная с 2-х (GaN) и 4-х (AlN) слоёв наиболее устойчивой среди исследованных кристаллов является необычная фаза bct, которая также не наблюдалась экспериментально в объёмных кристаллах GaN и AlN. По рассчитанным оценкам, фаза bct является энергетически выгодной в плёнках толщиной до ~33 (GaN) и ~100 (AlN) слоёв, после чего вюрцит с полярной поверхностью становится энергетически более устойчивым. Потенциальные энергии объёмных фаз bct и вюрцита очень близки: разница между объёмными wz и bct для GaN составляет всего 0,023 эВ/атом, для AlN – 0,009 эВ/атом. Следовательно, возникает

вопрос, почему такая фаза, как для GaN, так и для AlN ранее никогда не наблюдалась экспериментально?

Для случая сверхтонких структур отсутствие bct-фазы можно объяснить, если учесть энергии вюрцитных плёнок с неполярной поверхностью (100). Эти структуры обладают существенно более низкой поверхностной энергией по сравнению с вюрцитными плёнками с поверхностью (001) из-за исчезновения дипольного момента, вызванного перераспределением заряда в полярном кристалле. Зависимости потенциальной энергии 2D структур wz-GaN и wz-AlN с поверхностью (100) располагаются ниже bct-GaN и bct-AlN (100) для более чем 2-х и 3-х слоёв, соответственно, однако для 4-6 слоёв фаз bct-AlN (100) и wz-AlN (100) графики зависимостей практически совпадают. Формированию объёмного кристалла bct препятствует не только неблагоприятная энергетика наноразмерных структур, но и отрицательное давление фазового перехода, связанное с более высокой потенциальной энергией и меньшей плотностью bct-фазы по сравнению с wz-фазой.

Несмотря на вышеописанные причины, можно предположить, что фаза bct может существовать на наноразмерном уровне в условиях ограничения гексагональной симметрии. Как видно из Рис. 7a, три плёнки со структурами полярного вюрцита, bct (100) и графеноподобной фаз имеют гексагональную симметрию с почти одинаковыми векторами решётки в плоскости. Следовательно, симметрия данных фаз однозначно отличает их от более энергетически выгодной плёнки неполярного вюрцита. Таким образом, например, гексагональная подложка, ограничивающая симметрию выращенных на ней структур, может сделать формирование гексагональных плёнок благоприятным. В дополнение к вопросу об энергетической стабильности, полезно оценить барьеры превращений одной фазы в другую.

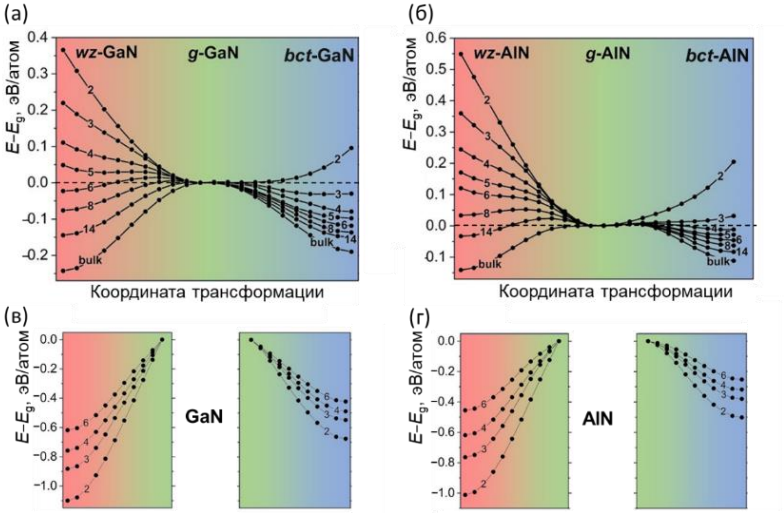


Рис. 8. (а, б) барьеры трансформации тонких плёнок GaN, AlN из структуры wz (001) в структуру bct (100). Энергия графеноподобной фазы принята равной нулю и отмечена горизонтальной пунктирной линией. Точки, соответствующие верхним структурам, отмечены пустыми квадратами и римскими цифрами. (в, г) Барьеры трансформации тонких плёнок g-GaN и g-AlN с гидрированной поверхностью в фазу bct (100) и вюрцит (001). Энергия гидрированной графеноподобной плёнки принята равной нулю

Анализ барьеров трансформации дополняет критерии относительной устойчивости исследуемых фаз. Из зависимостей на Рис. 8а, б следует, что фазовый переход из wz (001) в bct (100) может происходить спонтанно только до ~6 (GaN) и ~14 (AlN) слоёв. Более того, графеноподобная фаза с числом слоёв больше двух не является даже локально стабильной и без какого-либо барьера трансформируется в wz (001) или bct (100). Следует также отметить, что в случае толстых плёнок или объёмного GaN (AlN) барьеры превращения составляют ~0,1-0,2 эВ, что существенно больше энергии тепловых флуктуаций, равной ~0,03 эВ при комнатной температуре. В то же время химия поверхности может снизить данные барьеры и сместить термодинамический баланс с одной фазы на другую. Также можно предположить, что относительная стабильность 2D-фаз GaN и AlN может быть изменена адсорбцией химических групп на поверхность плёнок. Например, при добавлении водорода на поверхность

двухслойная плёнка с графеноподобной структурой становится нестабильной (Рис. 8в, г). С другой стороны, по изменению зависимостей энергии по сравнению со случаем плёнок с чистой поверхностью явно видно, что атомы водорода стабилизируют тонкие плёнки со структурами wz и bct из-за насыщения оборванных связей на их поверхности.

Результаты и выводы

1. С использованием двухтемпературной молекулярной динамики смоделировано поведение структуры плёнок после облучения ионами с энергиями от 26 до 167 МэВ. Показаны характерные времена плавления структуры графеновых слоёв после облучения. Получено, что наблюдаемые в эксперименте отверстия, вероятнее всего, возникают при попадании сразу нескольких ионов Xe на небольшую площадь поверхности структуры. Предсказано, что в результате образуются отверстия с соединёнными краями.
2. Предложен метод, позволяющий описать структуру краёв соединённых пор в биграфене на основе теории межзёренных границ графена. Рассчитаны энергии различных границ соединения, а затем выведена эмпирическая зависимость, описывающая изменение энергии соединённого края от угла разориентации слоёв в биграфене и от направления их соединения.
3. Изучен процесс химически индуцированного фазового превращения в сверхтонкую алмазную плёнку с учётом нуклеативного роста новой фазы. Получено, что для плёнок с числом слоёв больше двух для фазового перехода необходима упаковка слоёв графена типа AA’, а водород или фтор должны располагаться в положении “лодка”, что приводит к трансформации в структуру гексагонального алмаза. Был рассчитан размер H или F кластера, необходимый для соединения 3-х, 4-х и 5-и слоёв графена. На основании расчётных данных была предложена аналитическая модель, позволяющая определить размер кластера водорода или фтора для любого числа слоёв графена.
4. Методом теории функционала электронной плотности была построена фазовая диаграмма зависимости внутренней энергии от числа слоёв для 2D кристаллов GaN и AlN со структурами вюрцита, каменной соли, объёмно-центрированной тетрагональной и графеноподобной решёткой. Были изучены барьеры перехода плёнок GaN и AlN с фазой вюрцита в графеноподобную и затем в объёмно-центрированную тетрагональную фазу. Было исследовано влияние адсорбированных атомов на поверхности плёнок на их стабильность.

Публикации по теме диссертации:

1. Nanostructuring few-layer graphene films with swift heavy ions for electronic application: tuning of electronic and transport properties / N. A. Nebogatikova, I. V. Antonova, S. V. Erohin, D. G. Kvashnin, A. Olejniczak, V. A. Volodin, A. V. Skuratov, A. V. Krasheninnikov, P. B. Sorokin, L. A. Chernozatonskii // Nanoscale. – 2018. – Vol. 10. – № 30. – P. 14499-14509.

2. On the Edge of Bilayered Graphene: Unexpected Atomic Geometry and Specific Electronic Properties / S.V. Erohin, L.A. Chernozatonskii, P.B. Sorokin // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2020. – Vol. 11. – № 15. – P. 5871-5876.

3. Bilayer graphenes with antidots: structures, properties and applications / L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, S. V. Erohin, D. G. Kvashnin, A. V. Krasheninnikov, P. B. Sorokin // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1092. – P. 012018.

4. Nano-thermodynamics of chemically induced graphene-diamond transformation / S. V. Erohin, Q. Ruan, P. B. Sorokin, B. I. Yakobson // Small. – 2020. – Vol. 16. – № 47. – P. 2070256.

5. The Features of Phase Stability of GaN and AlN Films at Nanolevel / I.V. Chepkasov, S.V. Erohin, P.B. Sorokin // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11. – № 1. – P. 8.

Список цитируемой литературы.

1. H. Hanot and E. Ferain // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 2009. Vol. 267. P. 1019–1022.
2. Kvashnin D.G. et al. Bilayered semiconductor graphene nanostructures with periodically arranged hexagonal holes // Nano Res. 2015. Vol. 8, № 4. P. 1250–1258.
3. He K. et al. Controlled formation of closed-edge nanopores in graphene // Nanoscale. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 7, № 27. P. 11602–11610.
4. Kvashnin A.G. et al. Phase Diagram of Quasi-Two-Dimensional Carbon, From Graphene to Diamond // Nano Lett. 2014. Vol. 14, № 2. P. 676–681.
5. Piazza F. et al. Progress on Diamane and Diamanoid Thin Film Pressureless Synthesis // Journal of Carbon Research C. 2021. Vol. 7, № 1. P. 9.
6. Sun A., Gao S.-P., Gu G. Stability and electronic properties of GaN phases with inversion symmetry to inherently inhibit polarization // Phys. Rev. Materials. American Physical Society, 2019. Vol. 3, № 10. P. 104604.
7. Kang K. et al. Lifetimes of optical phonons in graphene and graphite by time-resolved incoherent anti-Stokes Raman scattering // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81, № 16. P. 165405.
8. Yazyev O.V., Louie S.G. Topological defects in graphene: Dislocations and grain boundaries // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81, № 19. P. 195420.
9. Liu Y., Yakobson B.I. Cones, Pringles, and Grain Boundary Landscapes in Graphene Topology // Nano Letters. 2010. Vol. 10, № 6. P. 2178–2183.

10. Kvashnin A.G., Sorokin P.B., Yakobson B.I. Flexoelectricity in Carbon Nanostructures: Nanotubes, Fullerenes, and Nanocones // J. Phys. Chem. Lett. 2015. Vol. 6, № 14. P. 2740–2744.