

УДК 541.68+544.147

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИСЛОЯ ГРАФЕНА С ПОВЕРНУТЫМИ СЛОЯМИ

© 2022 г. А. С. Минкин^{1,*}, И. В. Лебедева^{2,3}, А. М. Попов⁴, А. А. Книжник^{1,5}

¹ *Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия*

² *Центр совместных исследований “наноГУНЭ”, Сан-Себастьян, Испания*

³ *Высший центр научных исследований “Каталонский институт нанонауки и нанотехнологий”, Автономный университет Барселоны, Бельятерра, Испания*

⁴ *Институт спектроскопии РАН, Троицк, Россия*

⁵ *ООО “Кинтех Лаб”, Москва, Россия*

**E-mail: amink@mail.ru*

Поступила в редакцию 01.12.2021 г.

После доработки 01.12.2021 г.

Принята к публикации 07.01.2022 г.

С помощью расчетов методом функционала плотности (МФП), а также с использованием полуэмпирических потенциалов межатомного взаимодействия Колмогорова–Креспи и Лебедевой исследовано влияние атомных дефектов структуры на трибологические свойства системы со структурной сверхскользкостью на примере бислоя графена с повернутыми слоями. Сделаны оценки амплитуды неровностей поверхности потенциальной энергии взаимодействия слоев и барьеров для относительного движения идеальных слоев графена и слоев с вакансиями. Обнаружено макроскопическое сверхнизкое трение для бислоя графена с идеальными повернутыми слоями. Расчеты МФП показывают, что вакансии в этом бислое графена приводят к появлению статической силы трения 12–16 пН на вакансию. Сделана оценка адекватности применения полуэмпирических потенциалов взаимодействия между слоями графена для исследования трибологических свойств бислоя графена с атомными дефектами структуры.

DOI: 10.56304/S1992722322040173

ВВЕДЕНИЕ

Структурная сверхскользкость – сверхнизкое трение для поверхности контакта между слоями одного и того же материала в несоизмеримой ориентации или между слоями из разных материалов с несоизмеримыми решетками. Явление сверхскользкости наблюдается в системах на основе графена [1], многослойных углеродных нанотрубок [2], для графеновых нанополосок на поверхности золота [3], гетероструктур графен/гексагональный нитрид бора [4] и в других системах (обзор [5]). Исследованию данного явления посвящены экспериментальные [6] и теоретические работы [7], а также атомистическое моделирование двухслойных систем [8]. Гораздо меньше внимания уделено исследованию причин, ограничивающих структурную сверхскользкость. Полагаем, что одной из таких причин может быть наличие дефектов структуры атомного масштаба. В данной работе проведено теоретическое исследование трибологических свойств бислоя графена с идеальными повернутыми слоями и содержащими вакансии с помощью метода

функционала плотности (МФП) в сочетании с полуэмпирическими потенциалами межатомного взаимодействия.

Важной характеристикой, определяющей трибологические свойства 2D-материалов, является поверхность потенциальной энергии (ППЭ) взаимодействия слоев, т.е. зависимость энергии взаимодействия между слоями от координат, описывающих их относительное смещение в плоскости слоев. Амплитуда неровностей потенциального рельефа ППЭ определяет динамическое трение, связанное с диссипацией кинетической энергии при относительном движении слоев, тогда как барьеры для относительного движения слоев определяют статическое трение. Для расчета ППЭ для бислоя графена с вакансиями проводились расчеты МФП с учетом спиновой поляризации и с дисперсионной поправкой Grimme DFT-D2 [9] для учета взаимодействия Ван-дер-Ваальса, а также атомистические расчеты с использованием классических полуэмпирических потенциалов Колмогорова–Креспи [10] и Лебедевой [11].

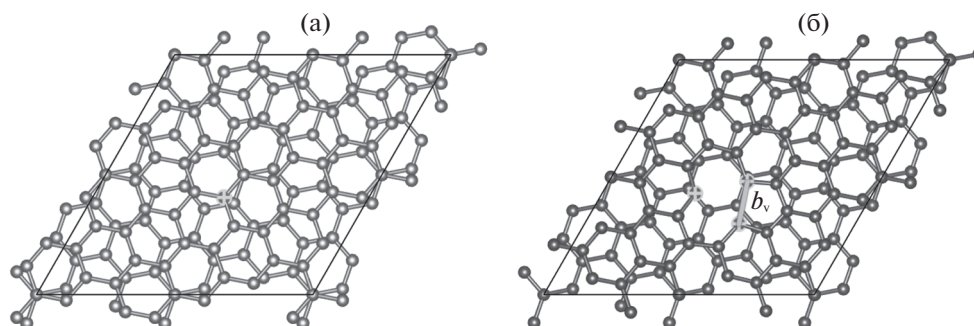


Рис. 1. Структура бислоя графена с повернутыми слоями для системы муара (2,1), расчетная ячейка 2×2 . Идеальные слои, атом, который будет удален при создании вакансии, показан крестиком (а). Вакансия 5/9 в верхнем слое, атомы, имевшие связь с удаленным атомом, показаны крестиком, новая связь длиной b_v , образовавшаяся при реконструкции вакансии, показана толстой светло-серой линией (б).

Для исследования влияния атомных дефектов структуры на трибологические свойства необходимо исключить вклад краев слоя графена. Для бислоя графена с повернутыми слоями существует набор соизмеримых ориентаций слоев для особых углов, определяемых парой взаимно простых индексов (n, m) , называемых далее системой муара (n, m) . Такие системы муара обладают трансляционной симметрией, что позволяет исключить вклад краев с помощью периодических граничных условий. В данной работе рассмотрены системы муара (2,1) и (3,1) с минимальными размерами трансляционной ячейки системы. Сверхскользкость данных систем муара для случая идеальных слоев графена показана с помощью атомистических расчетов с использованием классических полуэмпирических потенциалов.

Дополнительными целями работы являются исследование структуры изолированной реконструированной вакансии, для которой предыдущие расчеты МФП дают противоречивые результаты (обзор [12]), а также проверка адекватности классических полуэмпирических потенциалов Колмогорова–Креспи [10] и Лебедевой [11] для расчета ППЭ взаимодействия между слоями графена с атомными дефектами структуры.

МЕТОДЫ

Расчеты МФП проводили в программном коде VASP 5.4.1Feb16 для обменно-корреляционного функционала PBE с учетом спиновой поляризации и дисперсионной поправки Grimme DFT-D2. Взаимодействие валентных и основных электронов описаны с использованием метода присоединенных плоских волн (PAW), максимальная кинетическая энергия которых составила 500 эВ. Использовано гауссово размазывание шириной 0.05 эВ. Порог сходимости самосогласованного поля составлял 10^{-9} эВ. Параметры поправки DFT-D2 оптимизированы для бислоя графена и

графита. Длина связи между атомами углерода в идеальном слое принята равной 1.425 \AA , что является оптимальным выбором для функционала PBE. Для интегрирования по зоне Брюллюэна применен метод Monkhorst–Pack.

Расчеты с использованием полуэмпирических потенциалов Колмогорова–Креспи [10] и Лебедевой [11, 13] проведены для радиуса обрезания $R_c = 16 \text{ \AA}$. Для потенциала Лебедевой использован набор параметров, которые были подогнаны к данным для ППЭ сонаправленных слоев графена, полученных с помощью МФП [12].

Сначала с помощью МФП была определена структура реконструированной вакансии в расчетных ячейках 2×2 и 3×3 , которые соответствуют четырем и девяти элементарным ячейкам системы муара (2,1) бислоя графена и содержат 56 и 126 атомов в идеальном слое соответственно. Для создания начальной структуры вакансии 5/9 после удаления одного атома из идеального слоя графена (рис. 1а) два из трех двухкоординированных атомов сближаются друг с другом, чтобы сформировать связь с появлением 9- и 5-атомных колец (рис. 1б). Далее провели оптимизацию атомной структуры до максимальной остаточной силы 0.001 эВ/\AA на сетке $10 \times 10 \times 1$ k -точек. Энергия образования вакансии рассчитывается как $e_v = E_v - e_{gr} \cdot N_a$, где E_v – полная энергия системы с вакансией, N_a – число атомов в этой системе, а e_{gr} – энергия на атом в идеальном слое графена. Структуры идеального слоя и слоя с реконструированной вакансией, оптимизированные с помощью МФП, использовали во всех расчетах оптимального расстояния между слоями и ППЭ как с помощью МФП, так и полуэмпирических потенциалов.

Определение оптимального расстояния между слоями, соответствующего минимальной энергии взаимодействия слоев, проводили для системы муара (2,1) в расчетной ячейке, равной одной

элементарной ячейке системы муара, и в расчетной ячейке 6×6 для МФП и использования полуэмпирических потенциалов соответственно. Для расчетов МФП в этом случае использовали сетку $14 \times 14 \times 1$ k -точек. Один из слоев смещается перпендикулярно плоскости слоя, а энергия системы рассчитывается как функция расстояния между слоями. Энергия взаимодействия слоев на атом верхнего слоя определяется соотношением $E_b = (E_{bi} - E_{up} - E_{low})/N_{up}$, где E_{bi} , E_{up} и E_{low} – энергии бислоя, верхнего и нижнего слоев соответственно, а N_{up} – число атомов в верхнем слое.

Для расчета ППЭ с помощью МФП для системы муара (2,1) с вакансиями использовали расчетную ячейку 2×2 с одной вакансией в верхнем слое и идеальным нижним слоем (рис. 1б). Слои размещаются на оптимальном расстоянии, рассчитанном для идеального бислоя, далее верхний слой смещается параллельно плоскости с шагами 0.154 и 0.130 Å в зигзаг и кресельном направлениях нижнего идеального слоя соответственно. Расчет проводили с использованием сетки $14 \times 14 \times 1$ k -точек.

Для расчета ППЭ для системы муара (2,1) с вакансиями с помощью полуэмпирических потенциалов Колмогорова–Креспи [10] и Лебедевой [11, 13] использовали расчетную ячейку 6×6 (содержащую девять расчетных ячеек 2×2 из расчетов МФП) с девятью вакансиями в верхнем слое и идеальным нижним слоем. Слои размещаются на оптимальном расстоянии, рассчитанном для идеального бислоя, далее верхний слой смещается параллельно плоскости с шагами 0.017 и 0.019 Å в зигзаг и кресельном направлениях нижнего идеального слоя соответственно. ППЭ для идеальных слоев рассчитывали с такими же шагами смещения верхнего слоя в расчетной ячейке 18×18 высотой 100 Å. Для того чтобы оценить барьеры для относительного смещения слоев между минимумами ППЭ, рассчитывали изменения энергии вдоль прямых линий, соединяющих соседние минимумы.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Согласно исследованиям [14–16] энергетически выгодной структурой вакансии в графене является структура 5/9 (рис. 1б). Сравнение длины b_v новой связи и энергии образования вакансии e_v с литературными данными приведено в табл. 1. Полученные результаты для длины связи b_v и энергии образования вакансии e_v согласуются с ранее найденными значениями, лежащими в диапазонах 1.8–2.0 Å и 7.4–7.8 эВ соответственно [14–16]. Некоторые из предыдущих расчетов (например, [16]) предсказывают, что двухкоординированный атом структуры отклоняется на расстояние d_v перпендикулярно плоскости графена,

Таблица 1. Характеристики реконструированной вакансии 5/9, полученные с помощью расчетов МФП

	N	$b_v, \text{Å}$	$d_v, \text{Å}$	$e_v, \text{эВ}$
Ячейка 2×2	56	2.077	0	7.70
Ячейка 3×3	126	1.977	0	7.64
[14]	288	1.8	0	7.36
[15]	128	2.02	0	7.64
[16]	72	1.95	0.184	7.67

Примечание. b_v – длина новой связи, e_v – энергия образования вакансии, d_v – расстояние, соответствующее отклонению двухкоординированного атома из плоскости слоя графена.

хотя плоская структура вакансии наблюдалась в [14, 15] (табл. 1). Для того чтобы проверить возможность существования вакансии с неплоской структурой, рассмотрено несколько начальных структур с разным отклонением d_v атома от 0.184 до 0.4 Å из плоскости графена. Тем не менее оптимизированная структура всегда оказывалась плоской в расчетах со спиновой поляризацией. Отметим, что в расчетах без спиновой поляризации, напротив, оптимизированные структуры имели значительное отклонение двухкоординированного атома из плоскости графена. Полагая, что учет спиновой поляризации, связанной с присутствием неспаренного электрона в вакансии 5/9, имеет решающее значение для адекватного определения ее структуры. Оптимизированную плоскую структуру вакансии использовали далее для расчета ППЭ системы муара (2,1).

Перед расчетом ППЭ были предварительно найдены оптимальные расстояния между слоями графена, соответствующие минимальным значениям энергии взаимодействия слоев, которые имеют значения 3.4, 3.46 и 3.4625 Å для расчета МФП и с помощью потенциалов Колмогорова–Креспи и Лебедевой соответственно.

Для того чтобы показать возможность сверхскользкости для систем муара с соизмеримыми идеальными слоями, рассчитаны ППЭ таких систем муара (2,1) и (3,1) с использованием потенциалов Лебедевой и Колмогорова–Креспи. Результаты расчета, представленные на рис. 2, показывают, что амплитуда неровностей рельефа ППЭ пренебрежимо мала, что означает наличие сверхскользкости в этих системах. Более того, амплитуда неровности рельефа ППЭ для потенциала Лебедевой оказалась меньше точности расчета. Рельеф ППЭ для потенциала Лебедевой (рис. 2б, 2г) является артефактом появления и исчезновения атомов в сфере взаимодействия, которая определяется радиусом обрезания потенциала.

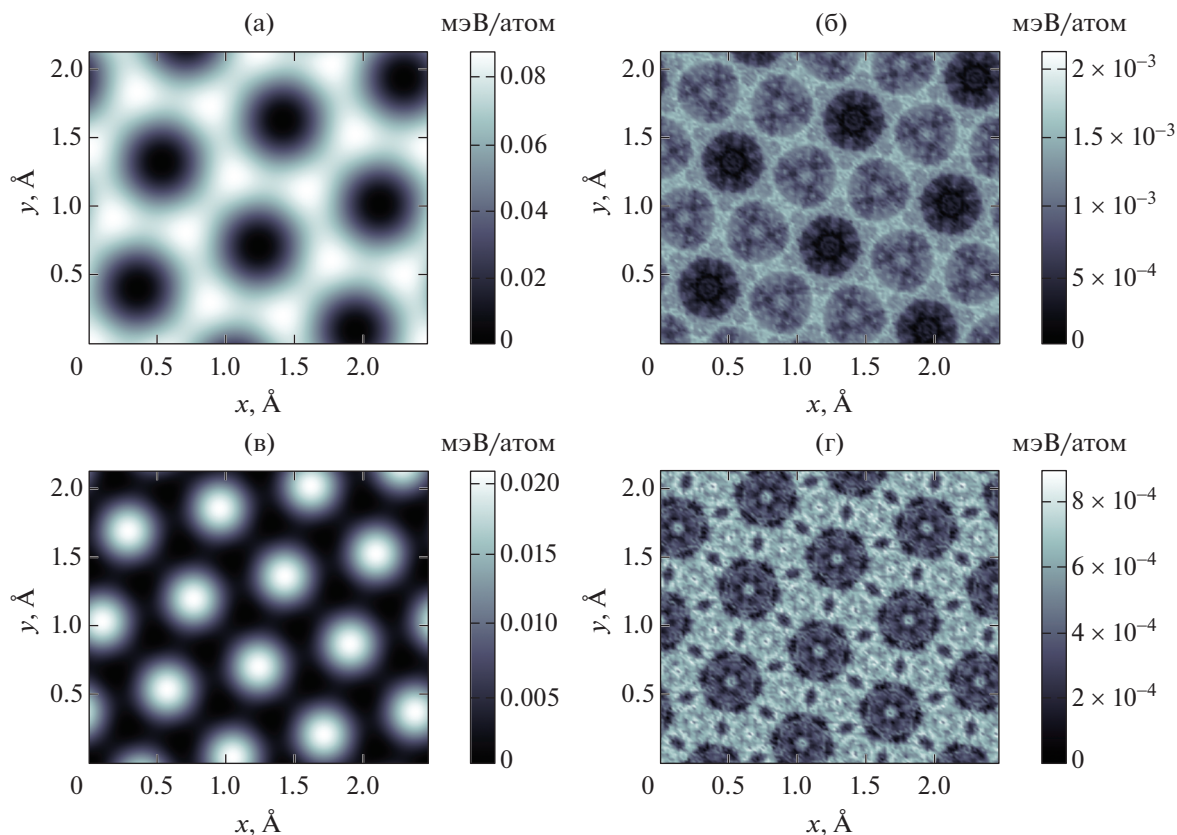


Рис. 2. Энергия взаимодействия слоев U (мэВ на один атом верхнего слоя) идеального бислоя графена с повернутыми слоями как функция относительного смещения в направлениях зигзаг (x , Å) и кресло (y , Å) нижнего слоя. Энергия задается относительно минимума; а, б – система муара (2,1), в, г – система муара (3,1); а, в – потенциал Колмогорова–Креспи, б, г – потенциал Лебедевой.

ППЭ системы муара (2,1) с вакансиями, полученная с помощью МФП, представлена на рис. 3а. Амплитуда неровностей рельефа ППЭ для бислоя графена с повернутыми слоями с вакансиями (28.2 мэВ на вакансию) на порядки величины больше, чем амплитуда неровностей для такого же бислоя без вакансий. Это означает, что наличие дефектов структуры атомного масштаба может приводить к ограничению структурной сверхскользкости. Барьеры для относительного движения слоев (7–9 мэВ на вакансию) соответствуют пороговой статической силе трения, необходимой для приведения слоев в относительное движение (12–16 пН на вакансию). Минимумы ППЭ соответствуют наложению слоев, когда бывшее положение атома, удаленного для создания вакансии, находится почти над атомом одной из подрешеток идеального нижнего слоя.

Расчеты МФП требуют значительных затрат машинного времени и позволяют вычислить ППЭ только для систем, состоящих из нескольких сот атомов. Использование полуэмпирических потенциалов позволяет исследовать системы с размерами, которые больше на порядки ве-

личины, а также исследовать динамические явления в таких системах. Для проверки адекватности полуэмпирических потенциалов Лебедевой и Колмогорова–Креспи для описания взаимодействия слоев графена с дефектами атомной структуры сравнили ППЭ системы муара (2,1) с вакансиями, полученные с помощью МФП и этих потенциалов (рис. 3). Ряд характеристик ППЭ, полученных с помощью полуэмпирических потенциалов, хорошо согласуется с характеристиками, полученными с помощью МФП. Во-первых, амплитуда неровностей рельефа ППЭ (27.7 и 30.2 мэВ на вакансию), полученная с помощью потенциалов Колмогорова–Креспи и Лебедевой, отличается от амплитуды, полученной с помощью МФП, всего на 2 и 7% для потенциалов Колмогорова–Креспи и Лебедевой соответственно. Во-вторых, максимумы ППЭ, рассчитанной с помощью потенциалов, расположены примерно в тех же точках, что и максимумы ППЭ, рассчитанной с помощью МФП. Это делает указанные потенциалы адекватными для моделирования явлений, определяемых динамическим трением между слоями с дефектами, связанным с диссипацией кинетической энергии относительного

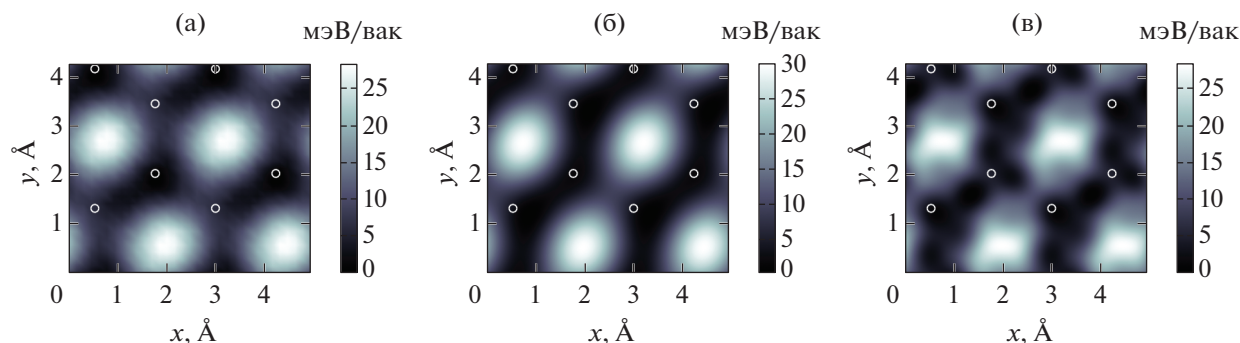


Рис. 3. Энергия взаимодействия слоев U (в мэВ на вакансию) в бислое графена с повернутыми слоями системы муара (2,1) с вакансией в верхнем слое как функция относительного смещения слоев в направлениях зигзаг (x , Å) и кресло (y , Å) нижнего слоя. Расчеты МФП (а), с использованием потенциалов Лебедевой (б) и Колмогорова–Креспи (в). Энергия задается относительно минимума. Белые кружки соответствуют наложению слоев, для которых положение атома верхнего слоя, удаленного для создания вакансии, находится точно над атомом нижнего слоя.

движения слоев на неровностях рельефа ППЭ. Однако детали ППЭ, рассчитанных с помощью потенциалов и МФП, различаются существенно. Прежде всего для ППЭ, рассчитанных с помощью потенциалов, существует предпочтительное зигзаг-направление для относительного смещения слоев с существенно меньшей величиной барьера, всего несколько мэВ, а расчеты МФП дают близкие величины барьеров для смещения между соседними минимумами в зигзаг и кресельном направлениях. Кроме того, ППЭ, рассчитанные с помощью потенциалов, имеют кроме глобальных локальные минимумы, причем положение этих локальных минимумов может соответствовать положению глобальных минимумов, полученных с помощью МФП. Эти различия в деталях ППЭ не позволяют использовать рассмотренные полуэмпирические потенциалы для исследования статического трения между слоями графена с дефектами атомной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены расчеты ППЭ взаимодействия слоев бислоя графена с повернутыми слоями для исследования влияния дефектов атомной структуры на структурную сверхскользкость (сверхнизкое трение) на примере системы муара (2,1) с вакансиями. Расчеты МФП показывают, что наличие вакансий приводит к исчезновению сверхскользкости и появлению существенных неровностей рельефа ППЭ с амплитудой 28 мэВ на вакансию и с барьерами для относительного движения слоев 7–9 мэВ на вакансию. Одновременно расчеты с использованием полуэмпирических потенциалов Лебедевой и Колмогорова–Креспи показывают наличие сверхскользкости для такого же бислоя с идеальными слоями. Это означает, что дефекты атомной структуры ограничивают структурную сверхскользкость.

Полагаем, что данный вывод может быть справедливым и для других систем со структурной сверхскользкостью.

Полуэмпирические потенциалы Лебедевой и Колмогорова–Креспи правильно описывают положения максимумов и амплитуду неровностей рельефа ППЭ взаимодействия слоев бислоя графена для системы муара (2,1) с вакансиями. В то же время данные потенциалы неадекватно описывают положения минимумов и барьеры для относительного смещения слоев между соседними минимумами. Таким образом, потенциалы Лебедевой и Колмогорова–Креспи могут быть успешно использованы для моделирования процессов, обусловленных динамическим трением в системах со структурно сверхнизким трением и дефектами атомной структуры, но не подходят для исследования статического трения.

Исследование выполнено с использованием вычислительных ресурсов федерального центра коллективного пользования НИЦ “Курчатовский институт”, <http://ckp.nrcki.ru>. Работа И.В. Лебедевой выполнена при поддержке European Union MaX Center of Excellence (грант EU-H2020 № 824143).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Androulidakis C., Koukaras E.N., Paterakis G. et al.* // Nat. Commun. 2020. V. 11. № 1595. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15446-y>
2. *Zhang R., Ning Z., Zhang Y. et al.* // Nat. Nanotechnol. 2013. V. 8. P. 912. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.217>
3. *Kawai S., Benassi A., Gnecco E. et al.* // Science. 2016. V. 351. № 6276. P. 957. <https://doi.org/10.1126/science.aad3569>
4. *Song Y., Mandelli D., Hod O. et al.* // Nat. Mater. 2018. V. 17. P. 894. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0144-z>

5. *Hod O., Meyer E., Zheng Q., Urbakh M.* // Nature. 2018. V. 563. P. 485.
<https://doi.org/10.1038/s41586-018-0704-z>
6. *Zheng Q., Liu Z.* // Friction. 2014. V. 2. № 2. P. 182.
<https://doi.org/10.1007/s40544-014-0056-0>
7. *Dienwiebel M., Pradeep N., Verhoeven G.S. et al.* // Surf. Sci. 2005. V. 576. P. 197.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.12.011>
8. *Zhu P., Hu Y.-Z., Ma T. et al.* // Appl. Phys. A. 2015. V. 118. P. 301.
<https://doi.org/10.1007/s00339-014-8731-6>
9. *Grimme S.* // J. Comp. Chem. 2006. V. 27. № 15. P. 1787.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
10. *Kolmogorov A.N., Crespi V.H.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 235415.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.235415>
11. *Lebedeva I.V., Knizhnik A.A., Popov A.M. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 5687.
<https://doi.org/10.1039/C0CP02614J>
12. *Skowron S.T., Lebedeva I.V., Popov A.M., Bichoutskaia E.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 3143.
<https://doi.org/10.1039/C4CS00499J>
13. *Popov A.M., Lebedeva I.V., Knizhnik A.A. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2012. V. 536. P. 82.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.03.082>
14. *Latham C.D., Heggie M.I., Alatalo M. et al.* // Condens. Matter. 2013. V. 25. P. 135403.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/13/135403>
15. *Wadey J.D., Markevich A., Robertson A. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 648. P. 161.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.02.005>
16. *Dai X.Q., Zhao J.H., Xie M.H. et al.* // Eur. Phys. J. B. 2011. V. 80. P. 343.
<https://doi.org/10.1140/epjb/e2011-10955-x>