

DEFECTOS DISCRETOS EN GRAFENO

R. Serrano¹, M.P. Ariza² and M. Ortiz³

¹Instituto Andaluz de Tecnología, Leonardo da Vinci, 2, 41092 Sevilla, Spain.

²Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Sevilla, Camino de los descubrimientos S.N., 41092 Sevilla, Spain.

³ Graduate Aeronautical Laboratories, California Institute of Technology, 1200 E. California Blvd. Pasadena, 91125 CA, USA.

RESUMEN

El presente artículo describe el estudio de defectos en grafeno basado en la elasticidad de cristales discretos. Se ha desarrollado una mecánica de redes discretas utilizando conceptos del cálculo discreto diferencial y el álgebra topológica. La noción de redes complejas ofrece una potente herramienta para manipular formas y campos definidos en el cristal. En la aproximación armónica, la energía es una forma cuadrática del campo de desplazamientos y de las autodeformaciones. Dentro de esta teoría las dislocaciones se tratan como estructuras que minimizan la energía y que llevan a invariantes de red locales, al tiempo que a autodeformaciones globalmente incompatibles. La naturaleza inherentemente discreta de este enfoque elimina la necesidad de regularizar el núcleo de la dislocación. Los defectos estudiados se han simulado también mediante el programa de dinámica molecular LAMMPS para validar el comportamiento predicho por la mecánica de la teoría de redes discretas.

También se discute la incorporación de potenciales empíricos en la teoría discreta y se obtienen constantes de fuerza para el caso particular del modelo dinámico propuesto por Aizawa *et al.* que más tarde hemos utilizado en nuestras simulaciones. El modelo fue validado mediante la comparación de curvas de dispersión de fonones con datos experimentales disponibles.

ABSTRACT

The present article describes the study of several defects in graphene based on discrete crystal elasticity. A mechanics of discrete lattices is built using ideas from discrete differential calculus and algebraic topology. The notion of lattice complexes provides a powerful means of manipulating forms and fields defined over the crystal. In the harmonic approximation, the energy is a quadratic form in the displacement field and the eigendeformations. Dislocations are treated within this theory as energy minimizing structures that lead to locally lattice-invariant but globally incompatible eigendeformations. The inherently discrete nature of this approach eliminates the need for regularization of the dislocation core. The studied defects have been also simulated using the LAMMPS molecular dynamics code for validation of the behaviour predicted by the mechanics of discrete lattices theory.

We also discuss the incorporation of empirical potentials in the discrete approach and obtain force-constants for the particular case of the dynamical model by Aizawa *et al.* which we use subsequently in our computations. The model is validated through phonon dispersion curves comparison with available experimental data.

PALABRAS CLAVE: nanomecánica, dinámica de dislocaciones, grafeno.

1. INTRODUCCIÓN

El grafeno es una lámina monoatómica de átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal, la cual ha sido observada en forma estable sobre diferentes sustratos [1] o de manera aislada [2]. Recientemente, debido a su anómalo comportamiento electrónico y sus singulares características mecánicas, el grafeno está siendo considerado como un prometedor material

semiconductor con numerosas aplicaciones potenciales, que van desde su uso en sensores químicos a nanomecanismos, pasando por pantallas flexibles, o biosensores. Sin embargo, el grafeno observado en laboratorio contiene ciertos defectos, los cuales además pueden introducirse de manera artificial por irradiación de haz de electrones [3], átomos añadidos [4,5], mono y multivacantes [6,5,7], entre otras formas. La presencia de defectos modifica sus propiedades

mecánicas y químicas y juega un importante papel en las aplicaciones. Este efecto motiva la necesidad de comprender los mecanismos fundamentales de equilibrio y las propiedades cinéticas de los defectos en el grafeno.

Uno de los defectos más estudiados en el grafeno y en nanotubos de carbono monocapa consiste en dos pares de anillos pentágono-heptágonos (5-7) que se obtienen al rotar un enlace atómico sencillo 90° (defecto SW). Existe un amplio consenso al afirmar que el mecanismo SW constituye un proceso unitario subyacente a una gran variedad de transformaciones estructurales en materiales basados en carbono [e.g., 8]. En [3] se observaron pares 5-7 unidos a una cadena de vacantes de átomos en zig-zag dando lugar a un dipolo de dislocación. Por otra parte, [7] ha estudiado la estabilidad de los dipolos de dislocaciones con la estructura de núcleo 5-7 usando una teoría de funcional de densidad. Sus cálculos muestran que los dipolos 5-7 son energéticamente más estables que una estructura *haeckelítica* compuesta por tres pares 5-7. Los pares 5-7 se han observados formando estructuras de defectos más complejas. Más recientemente, [9] ha observado configuraciones con defectos y su dinámica en tiempo real y ha concluido que la dinámica de los defectos en láminas bidimensionales de grafeno es diferente de las que se encuentran en estructuras cerradas como nanotubos o fullerenos.

Adicionalmente a cálculos basados en primeros principios, se han utilizado habitualmente potenciales interatómicos para modelar estructuras de carbono [10,11,12,13,14,15,16,17,18]. Los potenciales más simples son armónicos y se definen en términos de constantes de fuerza. Así, [16] desarrolló modelos de constantes de fuerza que consideraban los seis vecinos más cercanos. Una nueva parametrización de [16] se halla en [10] gracias a la teoría de funcional de densidad haciendo uso de la aproximación de gradiente generalizado.

En este trabajo se presenta una aplicación de la teoría de dislocaciones discretas de [19] al análisis de dislocaciones en grafeno. La teoría supera las limitaciones propias de los modelos atomísticos convencionales, dotando a las redes cristalinas de estructuras diferenciales discretas que generalizan los operadores diferenciales comunes y las identidades integrales del cálculo diferencial. Se formula una teoría discreta de defectos recurriendo a la teoría de autodeformaciones, que nos permite caracterizar de forma precisa y clara defectos topológicos que incluyen dislocaciones. El marco geométrico discreto que resulta, permite la formulación de los mecanismos de redes de una manera paralela a las teorías clásicas para medios continuos. Además, podemos plantear un problema de equilibrio que tiene solución exacta y aplicar herramientas analíticas, tales como análisis asintóticos y de convergencia- Γ .

En este artículo se expone cómo la teoría de dislocaciones discreta predice estructuras con núcleos de anillos 5-7 y energías de formación que son consistentes con lo observado, dentro del rango de precisión de las capacidades de la teoría.

2. COMPLEJO DE RED DEL GRAFENO

Según [19] podemos considerar la red de grafeno como un celda compleja, i.e., como un conjunto de átomos interconectados (0-celdas, e_0), enlaces atómicos (1-celdas, e_1) y áreas elementales (2-celdas, e_2). Haciendo uso del esquema de complejo simplicial (ver Figura 1) en el que se especifica la convención de orientaciones entre las celdas, escribimos las reglas que determinan los operadores frontera y co-frontera. Como puede verse, la red de grafeno tiene dos tipos de 0-celdas, tres tipos de 1-celdas y un tipo de 2-celda. Así, cada clase de equivalencia tiene la estructura de una red de Bravais simple y sus miembros pueden ser nombrados identificados en términos de un par de coordenadas enteras $l \equiv (l^1, l^2) \in \mathbb{Z}^2$. La red es generada con los vectores básicos $a_1 = (3/2, -(\sqrt{3}/2)$ y $a_2 = (3/2, (\sqrt{3}/2)$. Al referirnos a una celda específica por esta convención, designamos $e_p(l, \alpha)$ a la p -celda de tipo α y coordenadas enteras $l \in \mathbb{Z}^2$, siendo p la dimensión de la celda.

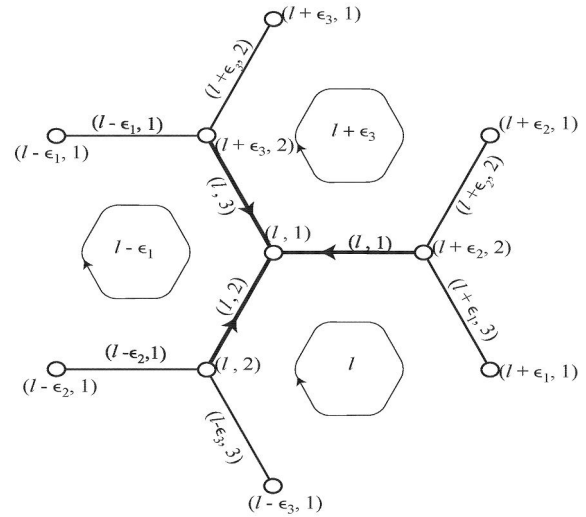


Figura 1. Complejo simplicial del grafeno, con $l \equiv (l^1, l^2) \in \mathbb{Z}^2$, donde $\epsilon_1 = (1, 0)$, $\epsilon_2 = (0, 1)$ y $\epsilon_3 = (-1, 1)$.

A modo de ejemplo, el operador de contorno ∂e_2 se calcula según (1)

$$\begin{aligned} \partial e_2(l) = & -e_1(l, 1) - e_1(l + \epsilon_1, 3) + e_1(l + \epsilon_1, 2) \\ & + e_1(l - \epsilon_3, 1) - e_1(l - \epsilon_3, 3) + e_1(l, 2) \end{aligned} \quad (1)$$

A partir de las reglas se deducen las representaciones de la transformada discreta de Fourier (DFT) de la estructura diferencial del complejo (ecuaciones 2 a 5),

$$Q_1 = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -e^{-i\theta_2} & -1 & -e^{i(\theta_1-\theta_2)} \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$Q_2 = \begin{pmatrix} -1 + e^{i(\theta_2-\theta_1)} \\ 1 - e^{-i\theta_1} \\ e^{-i\theta_1} - e^{i(\theta_2-\theta_1)} \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$P_1 = \begin{pmatrix} 1 & -e^{-i\theta_2} \\ 1 & -1 \\ 1 & -e^{i(\theta_1-\theta_2)} \end{pmatrix} \quad (4)$$

$$P_2 = \begin{pmatrix} -1 + e^{i(\theta_1-\theta_2)} & 1 - e^{i\theta_1} & e^{i\theta_1} - e^{i(\theta_1-\theta_2)} \end{pmatrix} \quad (5)$$

3. TEORÍA DE AUTODEFORMACIONES DE DISLOCACIONES EN REDES DISCRETAS

Siguiendo a [19] por invariancia de traslaciones se tiene que la energía de una red armónica puede ser expresada según:

$$E(u) = \frac{1}{2} \sum_{e_1 \in E_1} \sum_{e'_1 \in E_1} B_{ij}(e_1, e'_1) du_i(e_1) du_j(e'_1) \quad (6)$$

donde $B_{ij}(e_1, e'_1)$ es la matriz de constantes de fuerza entre aristas relativa a la energía de interacción resultante de un desplazamiento diferencial unidad en la dirección j -ésima en la arista e_1 y un desplazamiento diferencial unidad en la dirección i -ésima en la arista e'_1 , o de manera equivalente:

$$E(u) = \frac{1}{2} \langle Bdu, du \rangle \quad (7)$$

La principal diferencia entre la representación discreta diferencial de la energía de una red armónica y la representación convencional de constantes de fuerza es que la primera aprovecha la invariancia de la energía frente a traslaciones para poder expresarla en términos de constantes de fuerza entre aristas y el diferencial du del campo de desplazamientos. Desde el punto de vista de las autodeformaciones, la energía de una red con defectos en su seno se toma:

$$E(u, \beta) = \frac{1}{2} \langle B(du - \beta), (du - \beta) \rangle \quad (8)$$

o de manera equivalente:

$$\begin{aligned} E(\alpha) &= \frac{1}{2} \langle B\delta\Delta^{-1}\alpha, \delta\Delta^{-1}\alpha \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle A^{-1}\delta B\delta\Delta^{-1}\alpha, \delta B\delta\Delta^{-1}\alpha \rangle \\ &\equiv \frac{1}{2} \langle \Gamma * \alpha, \alpha \rangle \end{aligned} \quad (9)$$

donde $\alpha = d\beta$ es la densidad discreta de dislocaciones, Δ es el Laplaciano discreto de la red, A es la matriz de constantes de fuerza interatómicas, dada por la identidad $\langle Bdu, du \rangle = \langle Au, u \rangle$, y $\Gamma(l)$ es el doble de la energía de interacción entre una dislocación unidad en el origen $e_2(0)$ y otra dislocación unidad en $e_2(l)$, mientras que $*$ denota la convolución discreta.

4. CONSTANTES DE FUERZA

3.1. Expresión general de las matrices de constantes de fuerza

La red de grafeno pertenece al grupo de simetría D_6h , que es generado por $\{C_3, \sigma_v, \sigma_z\}$, siendo C_3 las rotaciones de 120° alrededor del eje z , σ_v la reflexión en el plano xz , y σ_z la reflexión en el plano xz ([20, 21, 22]).

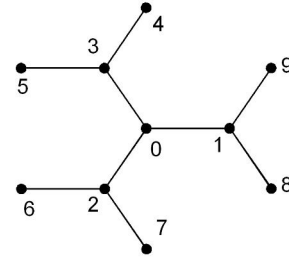


Figura 2. Numeración de primeros y segundos vecinos.

Aplicando estas propiedades se deducen las expresiones generales de las matrices de constantes de fuerzas para primeros y segundos vecinos. Por ejemplo, para el primer vecino "1" y el segundo vecino "4" según la numeración de la Figura 2, se obtiene las ecuaciones 10, 11. El resto de matrices se obtienen girando convenientemente ϕ_{01} ó ϕ_{04} , según corresponda.

$$\phi_{01} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad (10)$$

$$\phi_{04} = \begin{pmatrix} d & f & 0 \\ -f & e & 0 \\ 0 & 0 & g \end{pmatrix} \quad (11)$$

3.2. Constantes de fuerza a partir de potenciales empíricos

El potencial de [16] consiste en seis términos de energía:

$$E(u) = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5 + V_6 \quad (12)$$

donde V_1 y V_2 tienen en cuenta la interacción entre primeros y segundos vecinos respectivamente, V_3 la flexión en el plano, V_4 idem fuera del plano, V_5 la torsión y V_6 la interacción con el sustrato. Operando con cada uno de estos términos es posible expresarlos en términos de diferencias de desplazamientos entre átomos, lo que permite calcular las matrices de constantes de fuerza que se han usado en los cálculos posteriores. Por ejemplo, para los átomos 1 y 4 según la numeración de la Figura 2 se obtiene:

$$\Phi^{01} = \begin{pmatrix} -\alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{6\gamma_1}{d^2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{3\gamma_2}{d^2} \end{pmatrix} \quad (13)$$

$$\Phi^{04} = \begin{pmatrix} \frac{3\gamma_1}{4d^2} & -\frac{\sqrt{3}\gamma_1}{4d^2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}\gamma_1}{4d^2} & -\frac{4d^2\alpha_2 + \gamma_1}{4d^2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\delta}{3d^2} \end{pmatrix} \quad (14)$$

El resto de matrices de constantes de fuerza se obtiene sin más que aplicar los giros y reflexiones $\{C_3, \sigma_v, \sigma_d\}$. Para los cálculos posteriores se han utilizado los valores de los parámetros proporcionados por [16] que pueden consultarse en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de los parámetros en el modelo de constantes de fuerza de [16] para el grafeno.

$\alpha_1(\text{dyn/cm})$	3.64×10^5
$\alpha_2(\text{dyn/cm})$	0.57×10^5
$\gamma_1(\text{erg})$	6.08×10^{-12}
$\gamma_2(\text{erg})$	3.28×10^{-12}
$\delta(\text{erg})$	3.46×10^{-12}

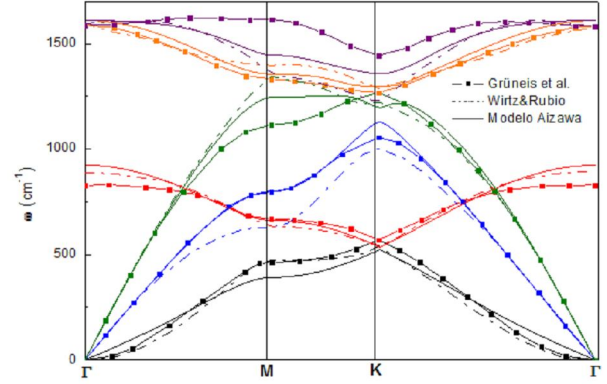


Figura 3. Comparación entre curvas de dispersión de fonones calculadas con los modelos de [10, 16] y los datos experimentales de [13].

Una manera habitual de asegurar la fidelidad y estabilidad de los modelos de constantes de fuerza es por comparación con curvas experimentales de dispersión de fonones. Así, la Figura 1 muestra una comparación entre curvas calculadas a partir de los modelos de [10, 16] y los datos experimentales de [13]. Como puede comprobarse, el modelo refleja tanto la estructura general como gran parte de los detalles de los datos experimentales.

5. RESULTADOS

Como ejemplo de validación se ha considerado una distribución periódica de dislocaciones discretas, en particular cuadrupolos de tamaño creciente integrados en celdas periódicas de grafeno, también de tamaño creciente. En este ejemplo las constantes de fuerza entre aristas B se han deducido del modelo de [16] ya mencionado. La distribución de autodeformaciones $\beta_i(e_1)$ que define un cuadrupolo consiste en dos vectores de Burgers constantes y opuestos según dos cadenas en zig-zag de aristas atómicas (Figura 4). La densidad de dislocaciones correspondiente se muestra en la Figura 5.

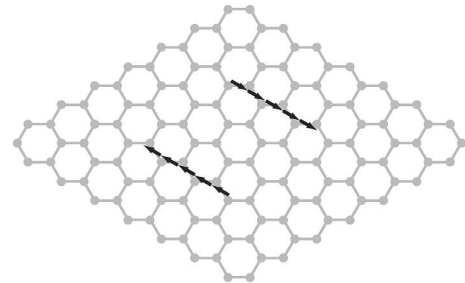


Figura 4. Distribución de autodeformaciones $\beta_i(e_1)$ que definen un cuadrupolo.

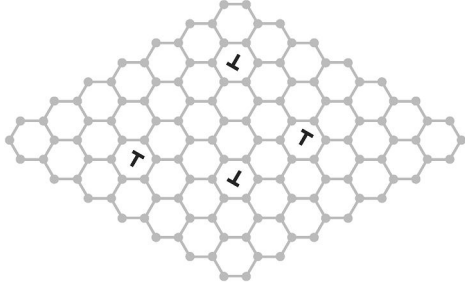


Figura 5. Densidad de dislocaciones $\alpha_i(e_2)$ que describe al cuadrupolo.

La configuración deformada para una celda periódica de 1144 átomos se muestra en la Figura 6. El núcleo de la dislocación discreta presenta una estructura con núcleo de anillo pentágono-heptágono (5-7) consistente con las observaciones de [3] de pares de pentágono-heptágonos unidos a una fila vacante de átomos en una cadena en zig-zag en un nanotubo de carbono de gran diámetro y una sola capa irradiado con un haz de electrones. La energía de la distribución periódica de cuadrupolos por célula periódica unidad, la cual puede ser vista como energía por dipolo, se muestra en la Figura 7 como función de la separación entre dislocaciones y el tamaño de la celda unidad. Para separaciones entre dislocaciones mucho menores que el tamaño de la celda la energía por cuadrupolo es ostensiblemente independiente del tamaño de la celda y depende sólo del tamaño del cuadrupolo. Exceptuando los casos de los cuadrupolos más pequeños, la energía del cuadrupolo depende logarítmicamente del tamaño del cuadrupolo.

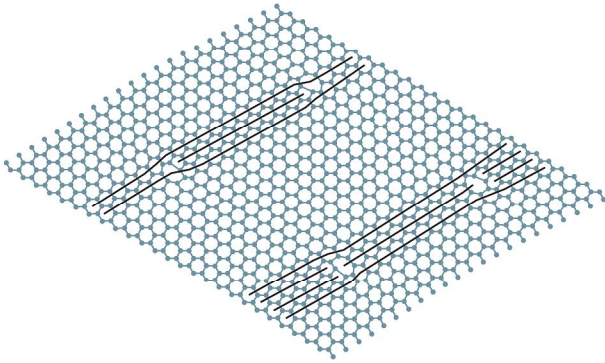


Figura 6. Configuración deformada de una distribución periódica de cuadrupolos en grafeno exhibiendo una estructura periódica con núcleo de anillo pentágono-heptágono.

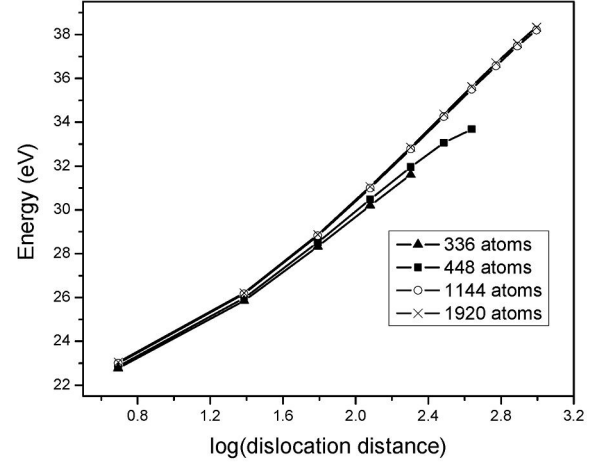


Figura 7. Energía de la dislocación periódica de cuadrupolos en grafeno como función de la separación entre dislocaciones y el tamaño de la celda unidad.

En la Figura 8 se muestra un detalle de las simulaciones efectuadas con el código de dinámica molecular LAMMPS del defecto mencionado, una vez producido y más tarde al alcanzar la estabilidad.

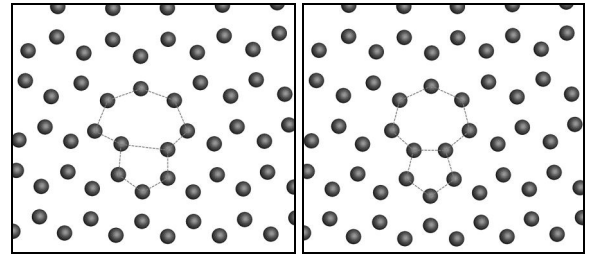


Figura 8. Detalle de la estructura atómica en las proximidades de un anillo 5-7 obtenida a partir de la teoría discreta (izq.) y posteriormente relajada en LAMMPS (der.).

6. CONCLUSIONES

En este trabajo hemos extendido la teoría discreta desarrollada por Ariza y Ortiz al estudio de defectos en grafeno. Hemos demostrado que aplicando sistemáticamente la transformada discreta de Fourier, es posible encontrar una solución exacta del problema de equilibrio resultante, lo cual supone una clara ventaja de la teoría discreta frente a los modelos atomísticos convencionales. Hemos obtenido expresiones explícitas de los campos de desplazamiento en equilibrio para el modelo de constantes de fuerza de [16] que pueden aplicarse a estructuras generales de dislocaciones. Se ha demostrado la habilidad de la teoría discreta de dislocaciones para predecir las estructuras de los núcleos de dislocaciones y sus correspondientes energías de configuraciones periódicas de cuadrupolos de dislocaciones mediante su comparación con resultados de otros autores [5,7].

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento por el apoyo recibido al Ministerio de Educación y Ciencia (DPI2006-05045) y a la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía (P06-TEP1514).

REFERENCIAS

- [1] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, Jiang, S. V. D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Griegorieva, I. V. Firso, A., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 306, 666, 2004.
- [2] Meyer, J. C., Geim, A. K., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., J., B. T., S., R., *The structure of suspended graphene sheets*. Nature 446, 60, 2007.
- [3] Hashimoto, A., Suenaga, K., Gloter, A., Urita, K., Iijima, S.. *Direct evidence for atomic defects in graphene layers*. Nature 430, 870, 2004.
- [4] Ewels, C.P., Heggie, M. I., Briddon, P. R., 2002. *Adatoms and nanoengineering of carbon*. Chemical Physics Letters 351, 178-182, 2002.
- [5] Li, L., Reich, S., Robertson, J.. *Defect energies of graphite: Density-functional calculations*. Phy. Rev. B 72, 184109, 2005.
- [6] Xu, C. H., Fu, C. L., Pedraza, D.. *Simulations of point-defect properties in graphite by a tight-binding-force model*. Phy. Rev. B 48 (18), 13273-13279, 1993.
- [7] Jeong, B. W., Ihm, J., Lee, G. D.. *Stability of dislocation defect with two pentagon-heptagon pairs in graphene*. Phys. Rev. B 78 (16), 165403, 2008.
- [8] Lee, I.-H., Jun, S., Kim, H., Kim, S. Y., Lee, Y. *Adatom-assisted structural transformations of fullerenes*. Applied Physics Letters 88, 011913, 2006.
- [9] Meyer, J. C., Kisielowski, C., Erni, R., Rossell, M. D., Crommie, M. F., Zettl, A.. *Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes*. Nano Letters 8 (11), 3582-3586, 2008.
- [10] Wirtz, L. y Rubio, A. *The phonon dispersion of graphite revisited*. Solid State Commun. 131, 141-152, 2004.
- [11] Falkovsky, L. A. *Symmetry constraints on phonon dispersion in graphene*. Physics Letters A, 372, 5189-5192, 2008.
- [12] Mounet, N., Marzari, N.. Phys. Rev. B 71, 205214, 2005.
- [13] Grüneis, A. *et al.* *Determination of two-dimensional phonon dispersion relation of graphite by Raman spectroscopy*. Phys.Rev.B 65, 155405, 2002.
- [14] Tersoff, J. *Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon*. Phys. Rev. Lett. 61, 2879, 1988.
- [15] Brenner, D. W. *Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films*. Phys. Rev. B 42, 9458, 1990.
- [16] Aizawa, T., Souda, R., Otani, S., Ishizawa, Y. y Oshima, C. *Bond softening in monolayer graphite formed on transition-metal carbide surfaces*. Phys. Rev. B 42, 11469, 1990.
- [17] Stuart, S. J., Tutein, A. B., Harrison, J. A.. *A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions*. J. Chem. Phys. 112 (14), 6472-6486, 2000.
- [18] Tewary, V. K., Yang, B.. *Parametric interatomic potential for graphene*. Phys. Rev. B 79 (7), 075442, 2009.
- [19] Ariza, M. P. y Ortiz, M. *Discrete Crystal Elasticity and Discrete Dislocations in Crystals*. Archive for Rational Mechanics and Analysis 178, 149-226, 2005.
- [20] Falkovsky, L. *Phonon dispersion in graphene*. Journal of Experimental and Theoretical Physics 105, 397-403, 2007.
- [21] Kundu, R. *Towards Phonon Spectrum of Graphene*. arXiv:0710.2077. 2007.
- [22] Nicholson, A.P.P. y Bacon, D.J.. *A new force-constant model for graphite*. Journal of Physics C: Solid State Physics 10, no. 13:2295, 1977