

Протяженные дефекты в графене и дополнительный вклад в его высокотемпературную теплоемкость

М.В. Кондрин ⁺, Ю.Б. Лебедь ^{*}, В.В. Бражкин ⁺

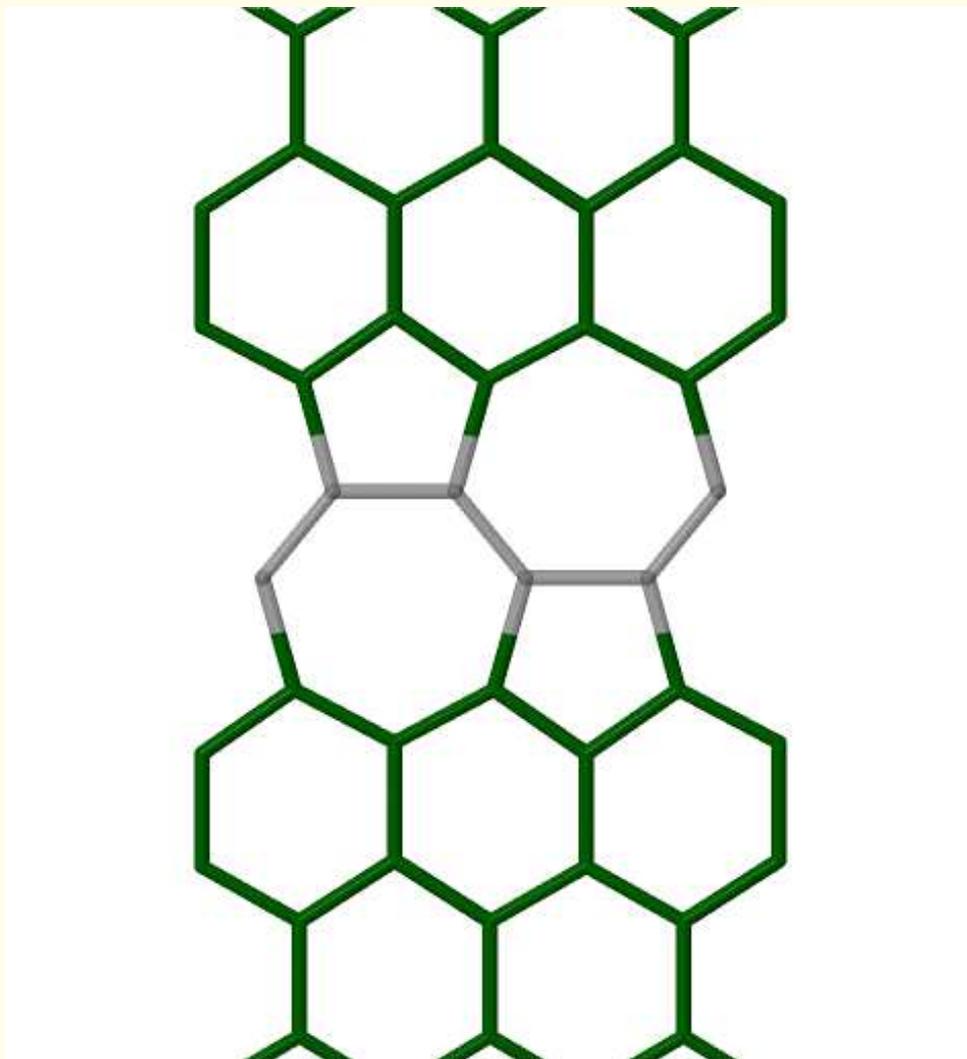
⁺ – *Институт Физики Высоких Давлений РАН*

^{*} – *Институт Ядерных Исследований РАН*

ФИАН, 24–26 ноября 2020 г.

Быстропротекающие электровзрывные, электронные и
электромагнитные процессы в импульсной электронике и
оптоэлектронике

Мы предлагаем простую первопринципную оценку верхнего предела на температуру плавления графита и вычисление его термодинамических свойств вблизи точки плавления, основываясь на анализе его дефектов в кристаллической фазе. Нами предложена структура протяженного дефекта в графене, состоящего из 5- и 7-членных циклов, который обладает рекордно низкой энергией образования. Показано, что накопление такого рода дефектов при высоких температурах приводит к потере сдвиговой жесткости графена при температурах порядка 6400 К. Кроме того образование этих дефектов создает дополнительный канал термодинамической релаксации. Это приводит к появлению дополнительного (не описываемого законом Дебая) вклада в теплоемкость графита, который ранее наблюдался экспериментально.



- Протяженный дефект в графене, состоящий из 5- и 7-членных циклов
- Рекордно низкая энергия образования – 0.581 эВ на атом дефекта (показаны прозрачным серым цветом). Для сравнения: энергия образования вакансии 8.15 эВ, дефекта Стоуна-Уэльса 4.9 эВ.
- Продольный сдвиг вдоль сбоя упаковки – 1.2 Å

Верхний предел на температуру плавления графита

- Чтобы сдвинуть два слоя графена друг относительно друга надо преодолеть энергетический барьер
- Этот барьер можно приблизить энергией образования слоя упаковки типа зигзаг. По всей видимости, этот слой упаковки обладает наиболее низкой энергией образования.
- При высоких температурах, выше этой энергии образования ($0.581 \text{ эВ/атом} \approx 6400 \text{ К}$), графен теряет сдвиговую жесткость и разупорядочивается. Процесс напоминает плавление, только не требует перехода первого рода.
- Однако, очевидно, что переход первого рода (истинное плавление) произойдет при более низких температурах. Таким образом получаем оценку на верхнюю границу температуры плавления.
- См. Kondrin et al. (2020)

Вклад в высокотемпературную теплоемкость: протяженные дефекты

- Образование протяженных дефектов создает дополнительный канал термодинамической релаксации и таким образом сказывается на термодинамических свойствах.
- Систему из кристалла с протяженными дефектами можно описать с помощью свободной энергии F (двухкомпонентная смесь: x – концентрация дефектов, ΔE – энергия образования):

$$F(T, x) = F_0(T) + 2\Delta E x + k_B T (x \ln(x) + (1 - x) \ln(1 - x))$$

- Множитель 2 учитывает тот факт, что для образования одного дефекта требуется два сбоя упаковки (две границы)
- Минимизация свободной энергии по отношению к концентрации приводит к зависимости x от температуры T :

$$x = \left(\exp \left(\frac{2\Delta E}{k_B T} \right) + 1 \right)^{-1}$$

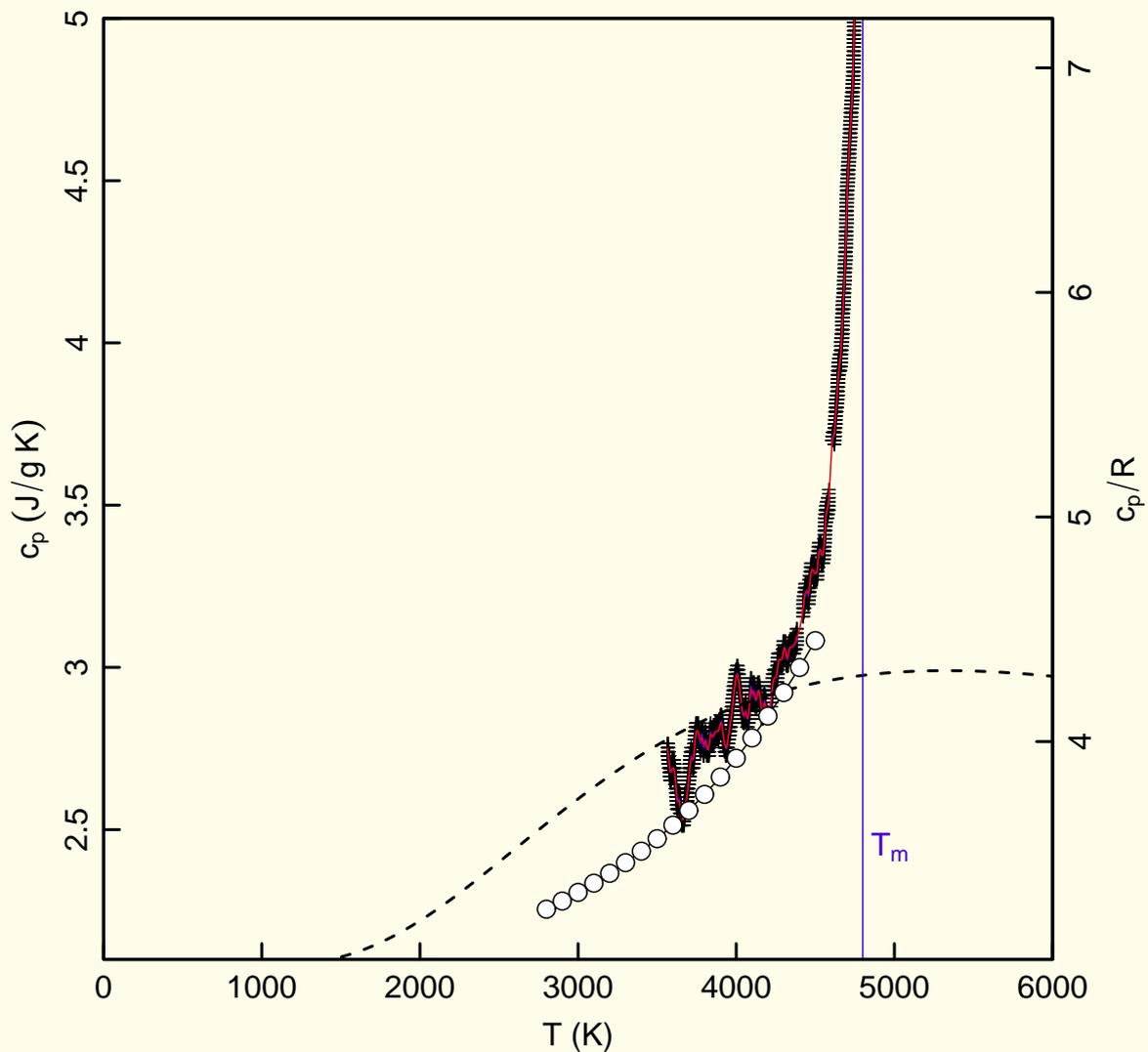
- Отсюда получаем дополнительный (не описываемый законом Дебая) вклад в теплоемкость:

$$c_V = 2\Delta E \frac{dx}{dT} = \frac{\Delta E^2}{k_B T^2 \cosh^2 \left(\frac{\Delta E}{k_B T} \right)} \quad (1)$$

Вклад в высокотемпературную теплоемкость: конфигурационный множитель

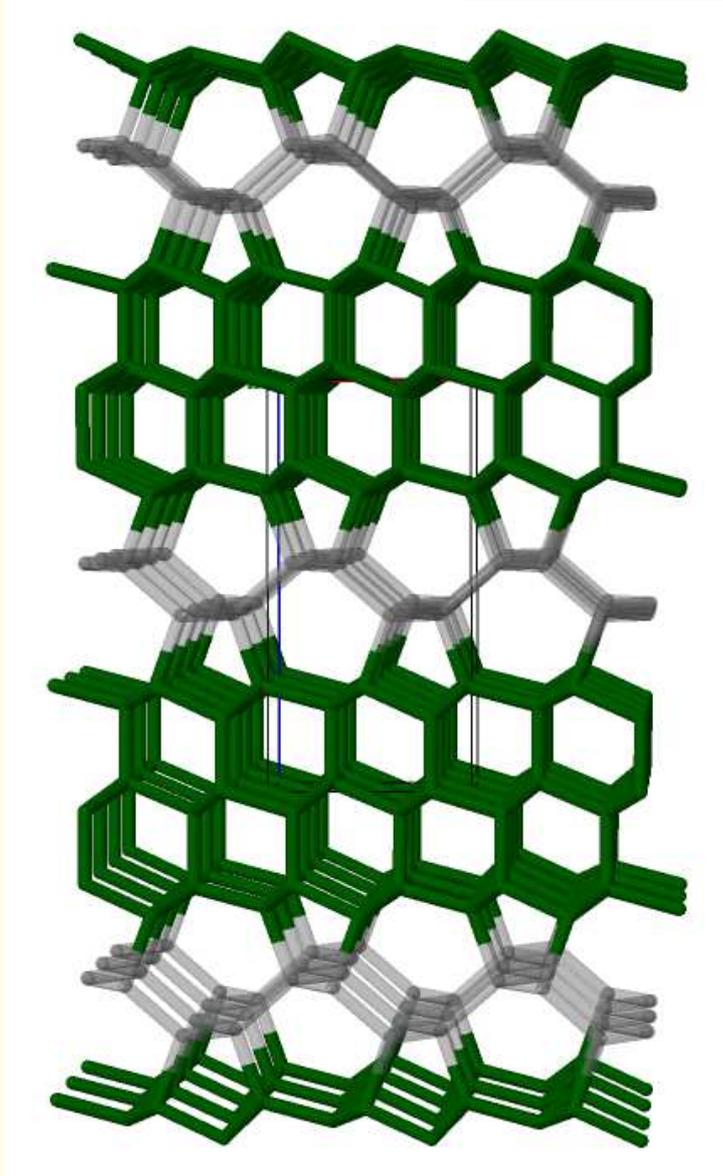
- Предыдущий анализ предполагал, что протяженные дефекты выстраиваются только вдоль одного кристаллографического направления. Т.е. образец как бы расслаивается.
- Однако, в графене в плоскости существует три эквивалентных кристаллографических направления.
- Таким образом следует ввести дополнительный конфигурационный множитель 3. Мы не учитываем при этом граничные эффекты (зависящие от протяженности дефекта).

Высокотемпературная теплоемкость графита: сравнение с экспериментом



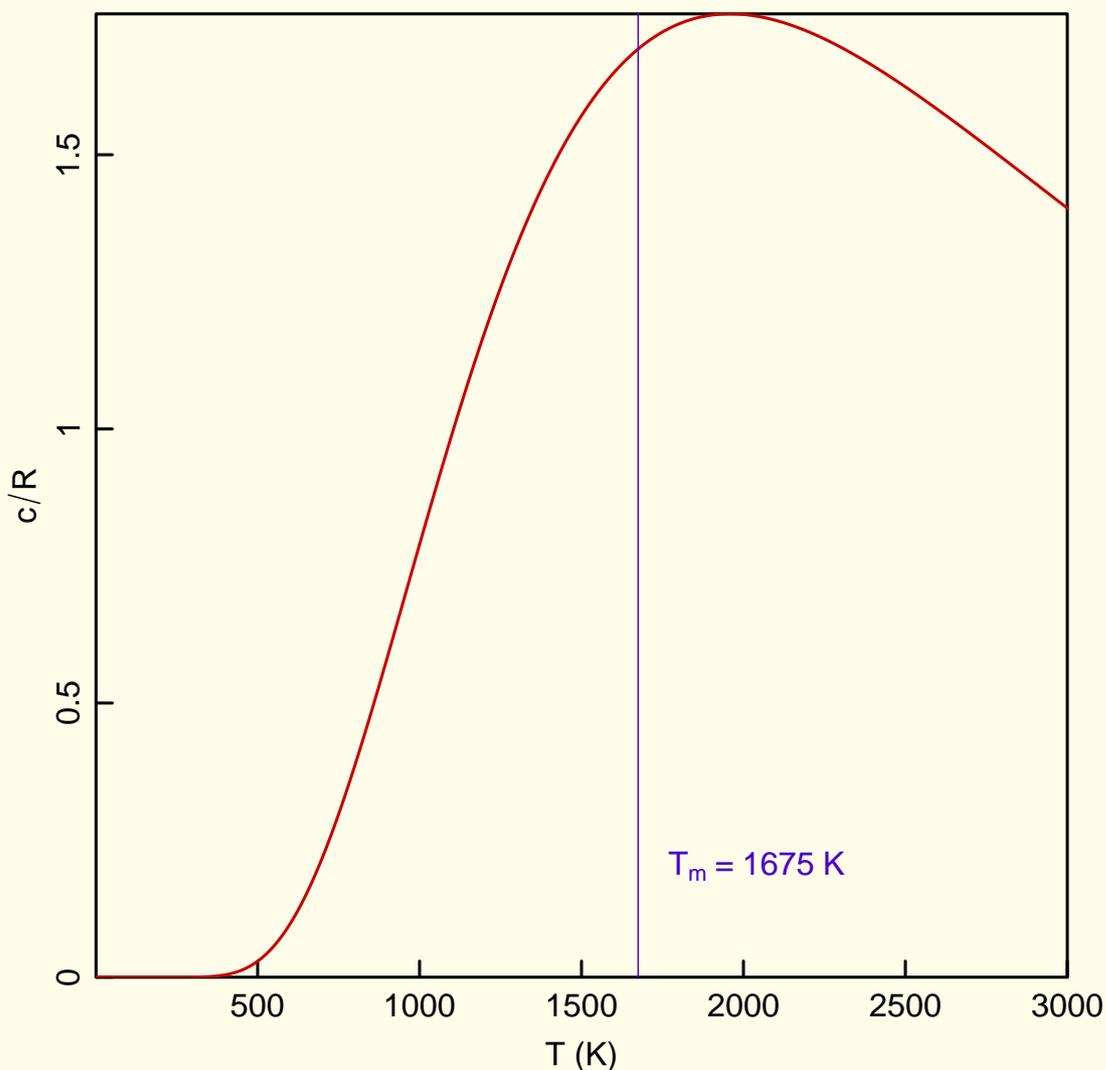
- Экспериментальные данные: + – Savvatimskiy et al. (2016) , \circ – Sheindlin & Senchenko (1988)
- Прерывистая кривая – теоретический результат.
- Как видно, первопринципная теоретическая зависимость дает неплохое согласие с экспериментом.

Перспективы: протяженные дефекты в кремнии



- Для кремния также можно придумать аналогичную дефектную структуру, состоящую и 5- и 7-членных циклов.
- Энергия образования такого дефекта в пересчете на один атом дефекта $\Delta E/k_B = 2350$ К. Что почти на 600 градусов выше температуры плавления кремния ($T_m = 1675$ К).

Перспективы: дополнительная теплоемкость кремния при высоких температурах



- Для алмазной структуры конфигурационный множитель равен 4.
- Для кремния вклад протяженных дефектов в теплоемкость перед плавлением составляет почти $1.5R$

- Предложен новый тип протяженных дефектов в графене состоящий из 5- и 7-членных циклов, обладающий рекордно низкой энергией образования в пересчете на один атом дефекта.
- Дополнительный вклад в высокотемпературную теплоемкость графита может быть удовлетворительно описан образованием подобного рода дефектов.
- Аналогичные дефекты в кремнии приводят к еще большему вкладу в теплоемкость, который перед плавлением может достигать 1.5 R.

Спасибо за внимание!

Kondrin, M., Lebed, Y. & Brazhkin, V. (2020), 'Intrinsic planar defects in diamond and the upper limit on its melting temperature', *Diamond and Related Materials* **110**, 108114.

Savvatimskiy, A., Onufriev, S. & Kondratyev, A. (2016), 'Capabilities of pulse current heating to study the properties of graphite at elevated pressures and at high temperatures (up to 5000 K)', *Carbon* **98**, 534 – 536.

Sheindlin, M. A. & Senchenko, V. N. (1988), *Sov. Phys. Dokl.* **33**, 142.

Этот постер доступен онлайн:

<http://post.hppi.troitsk.ru/~mike/BPIO20/kondrin.pdf>