

Двухслойный графен – Стоун-Уэльсовский графен: структура, устойчивость и межслоевая теплопроводность

А. И. Подливаев¹⁾

Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 31 января 2022 г.

После переработки 17 февраля 2022 г.

Принята к публикации 17 февраля 2022 г.

В рамках неортогональной модели сильной связи исследована межслоевая теплопроводность двух несимметричных двухслойных углеродных структур. Один слой первой структуры (эта структура впервые предложена в данной работе) состоит из графена, второй слой – из Стоун-Уэльсовского графена (недавно предложенного аллотропа углерода). Вторая несимметричная структура является двухслойным графеном, один слой которого состоит из изотопа углерода ^{12}C , второй – из более редкого изотопа ^{13}C . Показано, что при криогенных температурах межслоевая теплопроводность несимметричных структур более чем на порядок величины ниже, чем у их симметричных аналогов – двухслойного графена и двухслойного Стоун-Уэльсовского графена с одинаковым изотопным составом. Высокая межслоевая теплопроводность симметричных структур по сравнению с несимметричными обусловлена резонансным взаимодействием фононных подсистем отдельных слоев (фононные спектры отдельных слоев в симметричных структурах совпадают, а в несимметричных – различаются). Показано, что в ненапряженной структуре графен – Стоун-Уэльсовский графен графеновый слой является плоским, а слой Стоун-Уэльсовского графена – гофрированным. При двухосном растяжении этой структуры на 5 % оба слоя становятся плоскими. Для ненапряженной и деформированной структуры определены энергия межслоевого притяжения, межслоевое расстояние, энергия активации параллельного сдвига слоев и модуль упругости при вертикальном сжатии.

DOI: 10.31857/S1234567822060064

Введение. Создание монослоя графита – графена [1] с высокой прочностью [2] и проводимостью [3] стимулировало активный поиск других планарных структур на основе углерода. Были синтезированы графан [4], графин [5], графдин [6], диаман на подложке SiC (0001) [7], фторированный алмаз (F-диаман) на подложке CuNi (111) [8], а также квазидвумерный композит полианилина и оксида графена [9]. В рамках различных моделей межатомного взаимодействия определен ряд устойчивых двумерных аллотропов углерода. Только в прошедшем 2021 г. были предложены металлический R-10 графен [10], углеродный монослой, обозначенный авторами [11] как 123-E8Y24-1, предсказаны две $sp^2 + sp^3$ -гибридизованные структуры с уникальными электронными свойствами [12], РНН-графен [13] и другие. Наибольшей термодинамической устойчивостью из множества однослойных углеродных структур обладают предсказанные в 2019 г. азуграфен [14] и Стоун-Уэльсовский графен (Stone–Wales Graphene, SWG) [15]. Структура SWG может быть получена из обычного графена путем создания в нем

множества периодически расположенных дефектов Стоуна–Уэльса (Stone–Wales, SW) [16]. Дефект SW образуется в графене поворотом C–C связи на 90° , при этом из четырех шестиугольных колец образуется пара пяти и пара семиугольных колец (см. рис. 1). Азуграфен менее энергетически выгоден по сравнению с SWG. Энергия связи азуграфена определена в рамках теории функционала плотности, на 16 мэВ/атом выше аналогичной величины SWG. В свою очередь, энергия связи SWG, определенная из первых принципов [15], только на 149 мэВ/атом выше энергии графена. Аналогичная величина, определенная в работе [17] в рамках неортогональной модели сильной связи [18], равна 161 мэВ/атом.

Помимо однослойных, внимание исследователей привлекают двухслойные планарные углеродные структуры. В 2006 году был синтезирован двухслойный графен (Bilayer Graphene, BG) с управляемой шириной запрещенной зоны [19]. Двухслойная углеродная структура, образованная двумя графеновыми плоскостями, повернутыми друг относительно друга на 1.1° и отнесенная авторами работы [20] к категории “странных металлов”, обладает необычной температурной зависимостью проводимости при

¹⁾e-mail: AIPodlivayev@mephi.ru

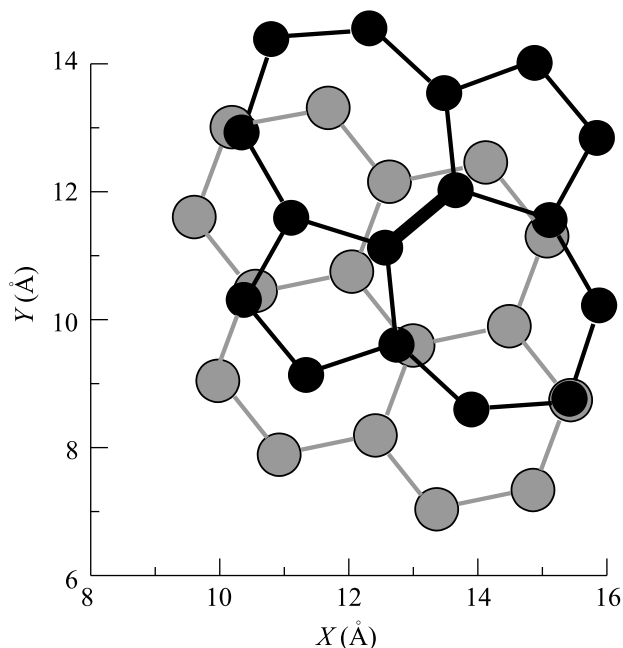


Рис. 1. Элементарная ячейка структуры двухслойного кристалла UBG. Серыми шариками обозначена нижняя графеновая плоскость, черными – Стоун-Уэльсовский графен

низких температурах. Кроме того, она является сверхпроводником с критической температурой $T_c = 1.7\text{ K}$ [21]. В работах [22, 23] отмечена возможность применения ВГ при создании нового типа полевых транзисторов. Возможно также использование ВГ в качестве датчика влажности [24]. В работе [25] исследованы свойства перфорированного ВГ с межслоевыми перемычками, а в работе [26] – проводимость ВГ лент. В работе [27] определялась межслоевая теплопроводность ВГ.

Двухслойная структура может быть сформирована не только из графена, но также на основе его аллотропов и производных. Сильная ковалентная связь между слоями гидрогенизированного графена предсказана в структуре, названной авторами работы [28] диаманом. Азуграфен и SWG также способны формировать двухслойное вещество [14, 29]. В отличие от диамана, межслоевая связь в двухслойных азуграфене и Стоун-Уэльсовском графене (Bilayer Stone-Wales Graphene, BSWG) слабая (аналогично ВГ).

В настоящей работе будет исследована несимметричная двухслойная углеродная структура, один слой которой образован графеном, второй – Стоун-Уэльсовским графеном (Unsymmetrical Bilayer Graphene, UBG). Перспективность исследования графена с плотно расположенным на нем множеством дефектов Стоуна-Уэльса отмечается в

работе [30]. Однако в этой же работе указывается на сложность создания таких дефектов по сравнению, например, с дивакансиями графена. Насколько известно автору данной работы, к настоящему времени не было предложено практически реализуемых методик создания структуры. Надежду на синтез SWG дает не только аномально высокая энергия связи этой структуры, которая по термодинамической устойчивости только незначительно уступает графену. Созданию двухслойной структуры UBG может способствовать сочетание следующих факторов: во-первых, это возможность управляемого одноосным сжатием ВГ формирования в этой структуре гофров желаемого направления [27]. Во-вторых, предпочтительная адсорбция атомов водорода выпуклой поверхностью графенового гофра. Эта тенденция следует из результатов экспериментальной работы [31], где методами сканирующей туннельной микроскопии выявлены локальные адсорбатные структуры односторонне гидрированного графена на подложке SiC. Водород собирался в устойчивые кластеры преимущественно на выступающих (за счет профиля подложки) участках графеновой поверхности. И, в-третьих, локализованный в желаемых областях адсорбированный водород может выполнять роль катализатора, заметно понижающего энергию активации возникновения дефектов SW. Так, в рамках неортогональной модели сильной связи энергия активации формирования дефектов Стоуна-Уэльса в чистом графене равна 8.03 эВ . Адсорбция атома водорода на дефект Стоуна-Уэльса понижает эту величину до 6.51 эВ [32], что соответствует расчетам, проведенным в рамках DFT (6.8 эВ [33]). К объединению SW-дефектов в плотные упорядоченные скопления может приводить также взаимное притяжение этих дефектов на расстояниях, превышающих размеры элементарной ячейки графена и отталкивание на малых [34].

Методы расчета. Для описания межатомного взаимодействия в работе выбран потенциал на основе неортогональной модели сильной связи [18], менее точной, чем методы *ab initio*, но требующей меньших затрат компьютерных ресурсов. Программная реализация на языке FORTRAN межатомного потенциала [18] опубликована в работе [35]. Результаты данного подхода хорошо согласуются с результатами теории функционала плотности, для структур, содержащих атомы углерода в состояниях с различными типами гибридизации [36]. Данная модель успешно применялась для исследования множества систем, состоящих из атомов углерода, водорода, азота и кислорода (см., например, работы [17, 27, 29, 37–39] и

ссылки в них). Адекватность данного подхода признается также в работе [40]. Незначительная модификация этого потенциала, проведенная в работе [27], позволила учитывать ван-дер-ваальсовое межслоевое взаимодействие в графите и двухслойном графене. Эта модификация применяется и в настоящей работе.

На рисунке 1 представлен фронтальный вид элементарной ячейки UBG. Большими серыми шариками обозначены атомы графеновой плоскости, а маленькими черными – атомы SWG. Жирной линией выделена C-C связь, поворот которой на угол 90° переводит верхний слой Стоун-Уэльсовского графена в обычный графен.

Все детали методики численного исследования структуры UBG аналогичны применяемому в работах [27] и [29] для BG и BSWG, соответственно. Это позволяет провести корректное сопоставление характеристик всех трех двухслойных структур. Расчетный кластер UBG состоит из $2 \times 2 = 4$ элементарных ячеек и содержит 128 атомов. Граничные условия в плоскости (X, Y) периодические, а в направлении вертикальной оси Z – свободные. Ячейка периодичности образована двумя векторами $\mathbf{V}_1 = (X_1, Y_1, 0)$ и $\mathbf{V}_2 = (X_2, Y_2, 0)$. Для определения стабильной конфигурации UBG проводилась градиентная минимизация энергии связи структуры по координатам атомов и размерам периодической расчетной ячейки. В получившейся равновесной структуре определялось межплоскостное расстояние и модуль упругости $C_{ZZ} = \partial^2 E_b / \partial \varepsilon_{ZZ}^2$, где E_b – энергия связи UBG (эВ/атом), ε_{ZZ} – нормальная диагональная компонента тензора деформации. Аналогично работам [27, 29], в начальный момент времени графеновая плоскость имела нулевую температуру, а SW-графен нагревался до 77, 300, 1000, 3000, 5000 и 7000 К. Полученные в рамках неортогональной модели сильной связи температуры плавления однослойного графена и SWG равны 5100 и 3800 К соответственно [17, 39]. Принимая во внимание более низкую, чем в графене температуру плавления SWG, для температур 5000 и 7000 К возможны несколько вариантов поведения структуры UBG. Если время термического распада слоя SWG меньше, чем время теплообмена между слоями UBG, то следует ожидать реализации этого распада. В противном случае из-за перераспределения тепловой энергии между слоями температура “горячего” слоя упадет в ~ 2 раза до 2500 и 3500 К и плавление станет невозможным. В таком случае можно ожидать расслоение структуры или параллельный сдвиг слоев. Динамическое моделирование, проводимое в настоящей работе и позволяет опре-

делить – какой из перечисленных сценариев реализуется. Неоднородный нагрев может быть получен, например, при пропускании импульсного тока через верхний слой, в случае, если нижний “холодный” слой имеет пониженную проводимость из-за функционализации (наличие областей, допированных фтором [41, 42], хлором [43] или водородом [5], что может блокировать протекание тока по этому слою).

Имитация нагрева проводилась соответствующим стохастическим смещением атомов SWG и придания им случайных скоростей, подчиняющихся распределению Максвелла. Динамическое моделирование UBG проводилось в рамках микроканонического ансамбля [44]. Временная эволюция движения атомов рассчитывалась методом Верле с шагом, равным 0.3 фс.

Характерное время τ установления общей для обоих слоев UBG равновесной температуры вследствие межплоскостной теплопередачи определялось алгоритмом экспоненциальной интерполяции временной зависимости кинетических энергий обоих слоев. Детально алгоритм интерполяции представлен в работе [27]. Для каждой температуры рассчитывалось четыре варианта движения системы, различающихся начальным стохастическим распределением скоростей и смещений атомов, что позволяет определить дисперсию изучаемых физических величин.

Результаты и обсуждение. Статические характеристики. Градиентная релаксация потенциальной энергии E_b по координатам всех атомов и по координатам векторов $\mathbf{V}_1 = (X_1, Y_1, 0)$ и $\mathbf{V}_2 = (X_2, Y_2, 0)$, образующих ячейку периодичности, определила геометрические и энергетические характеристики структуры UBG (см. табл. 1 и 2). То, что полученная конфигурация является локальным минимумом энергетической поверхности кластера в пространстве координат атомов, подтверждается фоновым спектром данной структуры, в котором отсутствуют мнимые частоты. Более того, полученная структура обладает минимальной потенциальной энергией из всех конфигураций, получаемых при параллельном смещении в плоскости (X, Y) SW-графена над графеновой плоскостью (см. рис. 2).

На рисунке 2 наблюдаются несколько локальных минимумов (черные области), энергия которых совпадает с исходной, что связано с периодичностью изучаемой структуры. На этом рисунке светлой пунктирной линией обозначена одна из оптимальных траекторий скольжения SW-графена по нижней графеновой плоскости. При движении по этой траектории отклонение потенциальной энергии от исход-

Таблица 1. Геометрические характеристики равновесных и напряженных конфигураций двухслойного графена BG [27], двухслойного Стоун-Уэльсовского графена BSWG [29] и несимметричного двухслойного графена UBG

$\epsilon_{XX}, \epsilon_{YY}$		$\mathbf{V}_1 = (X_1, Y_1)$ (Å)	$\mathbf{V}_2 = (X_2, Y_2)$ (Å)	d (Å)
0	BSWG	(13.48709, 0)	(3.68070, 13.13365)	3.31
	BG	(13.24146, 0)	(1.91756, 13.101229)	3.35
	UBG	(13.25552, 0)	(2.56063, 13.00585)	3.70
0.05	BSWG	(14.16145, 0)	(3.86474, 13.79033)	3.34
	BG	(13.90353, 0)	(2.01344, 13.75629)	3.33
	UBG	(13.91829, 0)	(2.68866, 13.65614)	3.34

Таблица 2. Энергетические характеристики равновесных и напряженных конфигураций двухслойного графена BG [27], двухслойного Стоун-Уэльсовского графена BSWG [29] и несимметричного двухслойного графена UBG.

$\epsilon_{XX}, \epsilon_{YY}$		E_{lay} (мэВ/атом)	E_{shift} (мэВ/атом)	C_{ZZ} (эВ/атом)
0	BSWG	23.8	1.9	1.73
	BG	25	2.8	2.08
	UBG	19.4	0.7	0.67
0.05	BSWG	21.6	1.4	1.45
	BG	23	1.8	2.04
	UBG	22.3	1.2	1.66

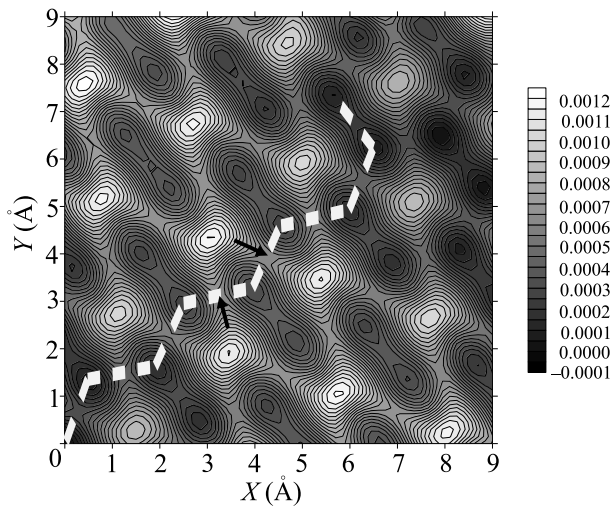


Рис. 2. Линии уровней потенциальной энергии (эВ/атом) при смещении верхнего слоя (Стоун-Уэльсовский графен) относительно нижнего (графен) на вектор трансляции с координатами (X, Y) . Уровни отсчета энергии и координат вектора трансляции ведутся от равновесной структуры UBG. Интервал между линиями – 0.05 мэВ/атом

ной не превышает величины $E_{\text{shift}} = 0.7$ (мэВ/атом). Сплошными черными стрелками на траектории отмечены точки максимальных энергетических барьеров, препятствующих скольжению.

Величина d , представленная в табл. 1 – межслоевое расстояние в структуре UBG определяется следующим образом:

$$d = \sum_{i=1}^{64} (Z_{\text{SWG}i} - Z_{g_i})/64,$$

где Z_{g_i} и $Z_{\text{SWG}i}$ – вертикальные координаты атомов графеновой плоскости и SWG соответственно. Величина E_{lay} , представленная в табл. 2, – это энергия межслоевого взаимодействия, которая определяется следующим образом:

$$E_{\text{lay}} = -(E_{\text{UBG}} - E_G - E_{\text{SWG}})/64,$$

где E_{UBG} – потенциальная энергия структуры UBG, состоящей из 128 атомов. E_G и E_{SWG} – потенциальные энергии уединенных ячеек графена и SWG соответственно, каждая из которых включает 64 атома.

Исследованы также характеристики структуры с двухосным растяжением на 5% (диагональные компоненты тензора деформаций $\epsilon_{XX} = \epsilon_{YY} = 0.05$). Результаты расчетов деформированной структуры также представлены в табл. 1 и 2. Данные этих таблиц показывают, что в ненапряженной структуре UBG межслоевое расстояние d существенно больше, а вертикальная жесткость, энергия межслоевого притяжения и энергия активации скольжения (величины C_{ZZ} , E_{lay} и E_{shift} соответственно) меньше, чем в ненапряженных структурах BG и BSWG. Это различие объясняется гофрированной формой верхнего листа SWG в структуре UBG (см. рис. 3а и б). Возникновение гофра на SWG и его отсутствие на графене следует из различия двумерных плотностей ненапряженных листов графена и SWG. Действительно, размеры ячейки периодичности BG меньше, а BSWG – больше, чем в UBG (см. компоненты X векторов \mathbf{V}_1 и \mathbf{V}_2 в табл. 1). Вследствие этого графеновый слой в составе UBG оказывается растянутым, а SWG слой – сжатым. Сжатие приво-

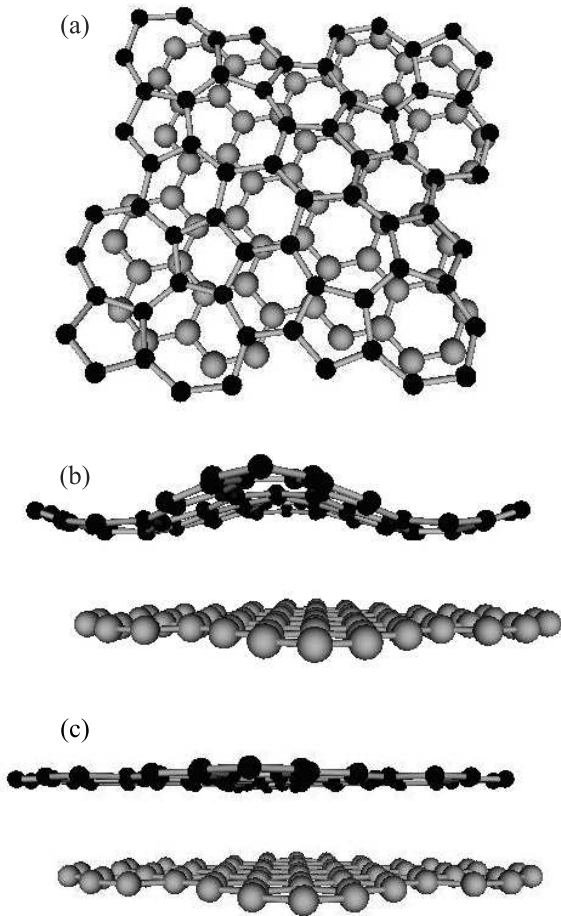


Рис. 3. Структура UBГ. Равновесная структура, фронтальный вид (а), профиль (б). Деформированная (двухосное растяжение на 5%) структура, профиль (с)

дит к возникновению гофра не только в однослойной, но и в двухслойных структурах графена и SWG [27, 29]. При двухосном растяжении UBГ на 5% растянутыми оказываются обе части данной структуры (см. компоненты X векторов \mathbf{V}_1 и \mathbf{V}_2 в табл. 1 при $\epsilon_{XX} = \epsilon_{YY} = 0.05$). В этом случае верхняя часть структуры становится плоской (см. рис. 3с), а величины d , C_{ZZ} , E_{lay} и E_{shift} отличаются от аналогичных в BG и BSWG значительно слабее. Иная картина наблюдается при изучении динамических процессов перераспределения тепла в неоднородно нагретых структурах.

Результаты и обсуждение. Динамические характеристики. Рассчитанное методом молекулярной динамики характерное время τ термализации в структурах BG, BSWG и UBГ представлено в табл. 3, а также на рис. 4а и б. При криогенной температуре время термализации τ в структуре UBГ существенно превосходит аналогичную величину в

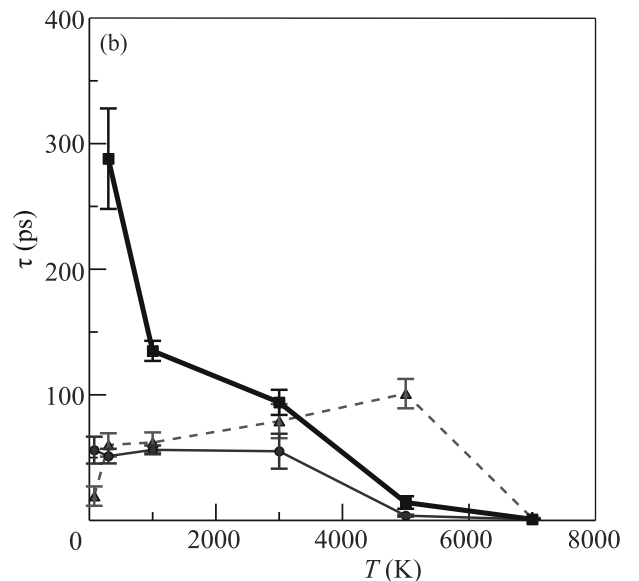
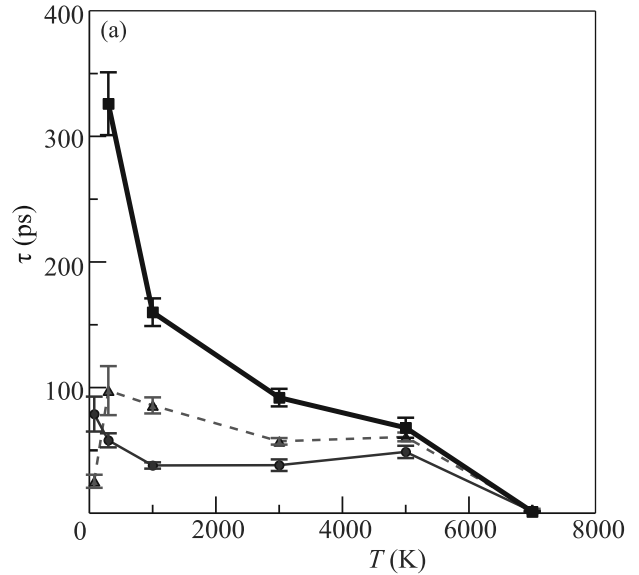


Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурные зависимости времени межплоскостной теплопередачи в структуре UBГ (жирные сплошные линии, квадраты), в структуре BG (красные тонкие пунктирные линии, треугольники) и в структуре BSWG (синие тонкие сплошные линии, кружки). Ненапряженный кристалл (а). Двухосно-растянутый (на 5%) кристалл (б)

структурах BG, BSWG. По этой причине на графиках 4а и б не были нанесены данные структуры UBГ при $T = 77$ К. В оставшемся температурном интервале время термализации τ структуры UBГ также превалирует при температурах ниже температуры плавления нагретого слоя.

Аномально высокое значение времени термализации τ ненапряженной структуры UBГ не может быть

Таблица 3. Время межслоевого теплообмена τ (пс) двухслойного графена BG [27], двухслойного Стоун-Уэльсовского графена BSWG [29] и несимметричного двухслойного графена UBG

$\epsilon_{XX}, \epsilon_{YY}$	T (К)	77	300	1000	3000	5000	7000
0	BSWG	78.9 ± 13.9	58.0 ± 5.6	38 ± 2.5	38.2 ± 4.6	48.8 ± 4.9	$1.4 \pm 0.3^*$
	BG	25.4 ± 5.2	97.6 ± 19.5	85.8 ± 6.4	57.2 ± 2.6	60.7 ± 3.5	$2.7 \pm 0.8^*$
	UBG	1218 ± 125	326 ± 25	160 ± 11	92 ± 7	68 ± 8	$1.13 \pm 0.31^*$
0.05	BSWG	56.0 ± 10.7	51.2 ± 5.8	56.2 ± 3.5	55.1 ± 13.9	$3.8 \pm 0.8^*$	$0.8 \pm 0.15^*$
	BG	19.4 ± 7.7	60.1 ± 9.3	62.1 ± 8	79.1 ± 13.6	101 ± 11.7	$1.7 \pm 0.3^*$
	UBG	1087 ± 152	288 ± 40	135 ± 8	94 ± 10	$14.3 \pm 5^*$	$0.96 \pm 0.28^*$

* – Отмечены варианты расчетов, в которых наблюдалось плавление “горячей” плоскости.

обусловлено гофрированным характером SWG, поскольку в деформированной структуре гофры отсутствуют (см. рис. 3с), а величина τ при низких температурах остается высокой. Наиболее вероятной причиной этого эффекта может быть резонансное взаимодействие фононных подсистем слабо связанных “горячей” и “холодной” частей двухслойных структур. Фононный спектр отдельного верхнего слоя симметричных структур BG и BSWG идентичен спектру отдельного нижнего слоя. Межслоевое ван-дер-ваальсовое взаимодействие является слабым по сравнению с ковалентными связями внутри слоя. Поэтому на начальном этапе, когда энергия верхнего слоя превосходит энергию нижнего, “горячий” слой может рассматриваться как генератор, а “холодный” – как приемник фононов. Интенсивность передачи энергии в таком случае максимальна при условии резонанса – совпадения частот приемника и передатчика. Фононный спектр отдельного верхнего слоя несимметричной структуры UBG существенно отличается от спектра отдельного нижнего слоя (см. рис. 5). Резонанс между фононными подсистемами отсутствует, что снижает интенсивность передачи тепловой энергии (увеличивает время теплообмена τ).

Для подтверждения резонансного характера межслоевой теплопроводности в симметричных двухслойных структурах было определено время термализации τ структуры ненапряженного двухслойного графена с неоднородным изотопным составом. Были рассчитаны 4 варианта релаксации тепла в двухслойном недеформированном графене с начальным нагревом “горячей” плоскости до температуры 77 К. Начальные условия тепловых смещений и скоростей атомов в этих вариантах совпадали с теми, которые применялись в работе [27]. Однако, если в работе [27] обе графеновые плоскости состояли из изотопа углерода ^{12}C , то в данном случае из этого изотопа состояла только “горячая” плоскость, а “холодная” была образована более редким изотопом ^{13}C . Увеличение массы пропорционально уменьшило фононные частоты от-

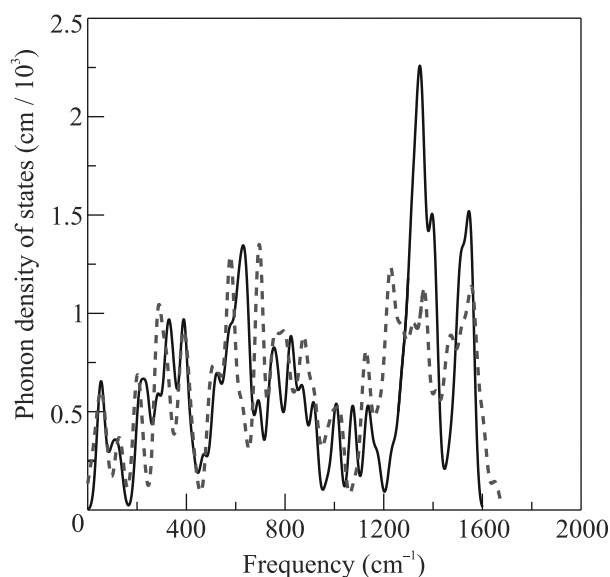


Рис. 5. (Цветной онлайн) Нормированные плотности фононных состояний графена (черная сплошная линия) и SW-графена (красная пунктирная линия). Плотность фононных состояний графена, полученная в данной работе в рамках неортогональной модели сильной связи для кластера, состоящего из 64 атомов ^{12}C , качественно соответствует полученной в работе [45] в рамках теории функционала плотности

дельной нижней плоскости на $\sim 4\%$, что нарушило условие резонанса между фононными подсистемами двух слоев. Проведенное моделирование показало, что в этом случае время межслоевого теплообмена $\tau = 564 \pm 93$ пс, что в ~ 22 раза выше, чем в структуре BG с однородным изотопным составом (см. табл. 3). Предположение о резонансном характере взаимодействия фононных подсистем в симметричных структурах может также объяснить уменьшение различия между величинами τ в UBG и симметричных структурах, которое наблюдается с ростом температуры (см. данные табл. 3 и рис. 4). Действительно, в симметричных структурах одновременно с резонансным теплообменом между модами с одинаковой частотой присутствует нерезонансный

теплообмен между модами с различными частотами, который обусловлен ангармоническими процессами. При увеличении температуры растет и вклад в теплообмен ангармонических процессов, для которых строгое совпадение фононных частот не требуется. Этот механизм нивелирует различие между симметричной резонансной и несимметричной системами при температурах до 3000 К включительно. При температуре 7000 К в напряженной и ненапряженной структурах, а также при температуре 5000 К в напряженной структуре UBG определяющую роль в межслоевой теплопроводности играет плавление “горячего” слоя. Характер плавления SW-графена в структуре аналогичен представленному в работах [17, 27, 29, 34, 39] и заключается в образовании многоатомных колец, которые в дальнейшем трансформируются в длинные карбиновые цепочки из *sp*-гибридизованных атомов. После плавления о двухслойной структуре вряд ли можно говорить, хотя присоединения атомов “горячей” плоскости к “холодной” в структуре UBG не отмечалась, как и при плавлении структур BG и BSWG [27, 29].

Неожиданным было поведение ненапряженной структуры UBG при температуре 5000 К. Во всех 4-х вариантах плавление отсутствует, но присутствует, во-первых, параллельный сдвиг плоскостей друг относительно друга, и, во-вторых, интенсивный отжиг дефектов Стоуна–Уэльса вплоть до их полного исчезновения. Вследствие этого отжига структура UBG трансформируется в структуру BG, из-за чего времена межслоевого теплообмена исходно различающихся структур совпадают (см. табл. 3). В температурном интервале 300–3000 К сдвиг плоскостей наблюдается, но отжиг дефектов за время термализации не отмечается. При температуре 77 К сдвиг отсутствует. В напряженной структуре UBG сдвиг наблюдается в четырех вариантах при $T = 3000$ К и только в одном при $T = 1000$ К, а при более низких температурах сдвиг отсутствует. Различие в температурных интервалах возникновения сдвига в напряженном и ненапряженном кристаллах UBG объясняется различной энергией активации сдвига в этих структурах – 1.2 и 0.7 мэВ/атом соответственно.

Заключение. Исследование статических характеристик несимметричной двухслойной структуры UBG показало, что в ненапряженной структуре межслоевое расстояние, жесткость структуры в вертикальном направлении и энергия активации параллельного сдвига слоев существенно отличаются от аналогичных параметров структур BG и BSWG, а в растянутых системах различие слабо выражено. Это объясняется различной поверхностной плотностью

графена и SW-графена, из-за которой SW-графен является сжатым, и в нем возникают гофры. При растяжении гофры исчезают, и структура становится планарной, аналогично BG и BSWG.

Молекулярно-динамическое исследование показало, что в симметричных двухслойных структурах существенную роль играет резонанс между фононными системами отдельных слоев. При различающихся фононных спектрах слоев несимметричной двухслойной структуры (UBG или двухслойный графен с неоднородным изотопным составом) время межслоевого теплообмена заметно превышает эту характеристику симметричных структур BG и BSWG. В связи с радикальным влиянием рассогласования фононных спектров на межслоевую теплопроводность, в дальнейшем было бы интересно исследовать влияние на эту характеристику несимметричной функционализации двухслойного графена фтором, хлором или водородом. Это исследование может иметь практическое значение при оценке режимов охлаждения элементов быстродействующей электроники. Если одностороннее нанесение этих атомов на структуру BG (для создания диэлектрических областей) существенно снизит теплопроводность, то это может оказаться препятствием к созданию быстродействующих логических элементов.

Показано, что под воздействием температуры в UBG происходят следующие структурные изменения: скольжение слоев относительно друг друга при температурах вплоть до комнатных и плавление (фрагментация) нагретого слоя при высоких температурах. Также в ненапряженном кристалле UBG при $T = 5000$ К был обнаружен полный отжиг дефектов Стоуна–Уэльса. Отметим, что этот эффект не наблюдался при плавлении однослойного и двухслойного SW-графена [17, 29]. В связи с этим в дальнейшем было бы интересно детально исследовать возможность отжига отдельного дефекта Стоуна–Уэльса в одноосно деформированном в различных направлениях кристалле BG.

Автор благодарен К. П. Катину за обсуждение результатов работы.

Работа выполнена при поддержке программы НИЯУ МИФИ Приоритет 2030.

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
2. А. Е. Галашев, О. Р. Рахманова, *УФН* **184**, 1045 (2014).

3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
4. J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and G. D. Barber, *Phys. Rev. B* **75**, 153401 (2007).
5. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and K. S. Novoselov, *Science* **323**, 610 (2009).
6. Y. Li, L. Xu, H. Liu, and Y. Li, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 2572 (2014).
7. Y. Gao, T. Cao, F. Cellini, C. Berger, W. A. de Heer, E. Tosatti, E. Riedo, and A. Bongiorno, *Nat. Nanotechnol.* **13**, 133 (2018).
8. P. V. Bakharev, M. Huang, M. Saxena, S. W. Lee, S. H. Joo, S. O. Park, J. Dong, D. Camacho-Mojica, S. Ji, Y. Kwon, M. Biswal, F. Ding, S. K. Kwak, Z. Lee, and R. S. Ruoff, (2019) - arxiv.org <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1901/1901.02131.pdf>.
9. G. M. de Araujo, L. Codognoto, and F. R. Simões, *J. of Sol. St. Electrochemistry* (2020), <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04517-1>.
10. Zh.-L. Lv, Q. Lu, D.-H. Huang, and F.-T. Liu, *Diam. Relat. Mater.* **114**, 108315 (2021).
11. P. L. Yan, T. Ouyang, and J. X. Zhong, *Nanoscale* **13**(6), 3564 (2021).
12. W. Zhang, C. C. Chai, and Y. T. Yang, *Applied Surface Science* **537**, 147885 (2021).
13. J. Li, Sh. Li, T. Ouyang, Ch. Zhang, Ch. Tang, Ch. He, and J. Zhong, *J. Phys. Chem. Lett.* **12**(2), 732 (2021).
14. J. Liu and H. Lu, *RSC Adv.* **9**, 34481 (2019).
15. H. Yin, X. Shi, C. He, M. Martinez-Canales, J. Li, C. J. Pickard, C. Tang, T. Ouyang, C. Zhang, and J. Zhong, *Phys. Rev. B* **99**, 041405 (2019).
16. A. J. Stone and D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
17. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, *Письма в ЖЭТФ* **109**, 746 (2019).
18. M. M. Maslov, A. I. Podlivaev, and K. P. Katin, *Molecular Simulation* **42**, 305 (2016).
19. T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Science* **313**, 951 (2006).
20. Y. Cao, D. Chowdhury, D. Rodan-Legrain, O. Rubies-Bigorda, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Senthil, and P. Jarillo-Herrero, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 076801 (2020).
21. Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, *Nature* **556**, 43 (2018).
22. Y. Zhang, T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, and F. Wang, *Nature* **459**, 820 (2009).
23. G. Fiori and G. Iannaccone, *IEEE Electron Device Letters* **30**, 261 (2009).
24. M.-C. Chen, C.-L. Hsu, and T.-J. Hsueh, *IEEE Electron Device Letters* **35**, 590 (2014); <https://doi.org/10.1038/nmat2082>.
25. А. А. Артюх, Л. А. Чернозатонский, *Письма в ЖЭТФ* **109**, 481 (2019).
26. В. А. Демин, Д. Г. Квашнин, П. Ванчо, Г. Марк, Л. А. Чернозатонский, *Письма в ЖЭТФ* **112**, 328 (2020).
27. А. И. Подливаев, К. С. Гришаков, К. П. Катин, М. М. Маслов, *Письма в ЖЭТФ* **113**, 182 (2021).
28. Л. А. Чернозатонский, П. Б. Сорокин, А. Г. Квашнин, Д. Г. Квашнин, *Письма в ЖЭТФ* **90**, 144 (2009).
29. А. И. Подливаев, К. С. Гришаков, К. П. Катин, М. М. Маслов, *Письма в ЖЭТФ* **114**, 172 (2021).
30. F. L. Thiemann, P. Rowe, A. Zen, E. A. Müller, and A. Michaelides, *Nano Lett.* **21**, 8143 (2021).
31. R. Balog, B. Jørgensen, J. Wells, E. Lægsgaard, P. Hofmann, F. Besenbacher, and L. Hornekær, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 8744 (2009).
32. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *ФТТ* **57**, 2485 (2015).
33. A. J. M. Nascimento and R. W. Nunes, *Nanotechnology* **24**, 435707 (2013).
34. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *Письма в ЖЭТФ* **101**, 190 (2015).
35. K. P. Katin, K. S. Grishakov, A. I. Podlivaev, and M. M. Maslov, *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 2065 (2020).
36. K. P. Katin and M. M. Maslov, *J. Phys. Chem. Solids* **108**, 82 (2017).
37. А. И. Подливаев, К. П. Катин, *Письма в ЖЭТФ* **92**, 54 (2010).
38. М. М. Маслов, К. П. Катин, А. И. Авхадиева, А. И. Подливаев, *Химическая физика* **33**, 27 (2014).
39. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, *ФТТ* **58**, 821 (2016).
40. Ю. С. Нечаев, Е. А. Денисов, Н. А. Шурыгина, А. О. Черетаева, Е. К. Костинова, С. Ю. Давыдов, *Письма в ЖЭТФ* **114**, 372 (2021).
41. J. T. Robinson, J. S. Burgess, C. E. Junkermeier, S. C. Badescu, T. L. Reinecke, F. K. Perkins, M. K. Zalalutdniov, J. W. Baldwin, J. C. Culbertson, P. E. Sheehan, and E. S. Snow, *Nano Lett.* **10**, 3001 (2010).
42. K. S. Grishakov, K. P. Katin, V. S. Prudkovskiy, and M. M. Maslov, *Applied Surface Science* **463**, 1051 (2019).
43. B. Li, L. Zhou, D. Wu, H. Peng, K. Yan, Y. Zhou, and Z. Liu, *ACS Nano* **5**, 5957 (2011).
44. E. M. Pearson, T. Halicioglu, and W. A. Tiller, *Phys. Rev. A* **32**, 3030 (1985).
45. F. Liu, P. Ming, and J. Li, *Phys. Rev. B* **76**, 064120 (2007).