Элементарные дефекты в графане

А. И. Подливаев, Л. А. Опенов¹⁾

Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 25 мая 2017 г. После переработки 14 июня 2017 г.

Представлены результаты численного моделирования основных нульмерных дефектов структуры кресельной конформации графана – полностью гидрированного монослоя графена. Рассмотрены водородная и углеродно-водородная вакансии, дефект Стоуна–Уэльса и "дефект перестановки", образующийся в результате синхронного перескока двух атомов водорода между соседними атомами углерода. Рассчитаны энергии формирования этих дефектов, изучено их влияние на электронную структуру, фононные спектры и модуль Юнга.

DOI: 10.7868/S0370274X17140089

Введение. В графене – гексагональном монослое атомов углерода [1] – три валентных электрона каждого атома образуют прочные ковалентные связи с ближайшими соседями, а ортогональные плоскости монослоя *p*-орбитали формируют π -зоны делокализованных состояний с коническим законом дисперсии и нулевой эффективной массой носителей заряда. Как следствие, графен сочетает в себе механическую прочность [2] с высокой подвижностью электронов и дырок [3], что делает его перспективным материалом для использования в различных электронных и электромеханических устройствах.

Для электронных приложений графена существенным недостатком является отсутствие у него запрещенной энергетической зоны. Известно несколько способов перевода графена в диэлектрическое состояние. Самый простой и практичный из них заключается в адсорбции на каждый атом углерода какоголибо однозарядного катиона (например, водорода), что приводит к смене *sp*²-гибридизации углеродных орбиталей на *sp*³-гибридизацию и насыщению свободных связей. При этом на месте проводящих *π*-зон появляется диэлектрическая щель. Полностью гидрированный графен называют графаном. Этот квазидвумерный углеводородный материал теоретически предсказан в работе [4] и позднее изготовлен экспериментально [5]. Было, в частности, показано, что процесс гидрирования графена является обратимым: после отжига в инертной атмосфере все характеристики исходного образца полностью восстанавливаются, включая даже квантовый эффект Холла. Чередуя гидрированные участки графена с негидрированными [6], можно получить различные комбинации квантовых ям и барьеров (в том числе сверхрешетки) для использования в электронике. Расчеты показывают, что границы раздела графен/графан в таких наноструктурах устойчивы к термическому разупорядочению [7].

В теоретических работах рассмотрены различные модификации графана, отличающиеся друг от друга расположением атомов водорода [4,8,9]. Наиболее устойчивой (имеющей максимальную энергию связи в расчете на один атом) считается кресельная (chair) конформация [4], в которой атомы водорода, адсорбированные на соседних атомах углерода, расположены по разные стороны от плоскости монослоя (по этой причине каждые два ближайших атома углерода смещаются перпендикулярно монослою в противоположных направлениях, и углеродный каркас становится гофрированным (рис. 1)). Экспериментальные исследования графана осложне-



Рис. 1. Графановая сверхъячейка C₁₆₀H₁₆₀. Большие и маленькие шарики – атомы углерода и водорода соответственно

ны низким качеством образцов [5, 10–12], поэтому на данный момент не представляется возможным сделать однозначный вывод о его структуре.

 $^{^{1)}{\}rm e\text{-}mail:}$ LAOpenov@mephi.ru

При интерпретации экспериментальных данных следует иметь в виду, что существенное влияние на результаты могут оказывать различные структурные дефекты. Это хорошо видно на примере графена – ближайшего родственника графана [13]. Целью настоящей работы является компьютерное моделирование основных типов точечных дефектов в кресельной конформации графана, включая анализ их влияния на электронную структуру, фононные спектры и механическую жесткость.

Мы моделировали кресельную конформацию графана 320-атомной сверхъячейкой $C_{160}H_{160}$ (см. рис. 1) с периодическими граничными условиями в планарных направлениях (x, y) и свободными в поперечном (z). Периоды исходной и дефектных сверхъячеек определяли из условия минимума их энергии после релаксации по координатам всех атомов. Изученные в настоящей работе дефектные конфигурации являются метастабильными, т.е. соответствуют локальным минимумам поверхности потенциальной энергии (potential energy surface, PES). Об этом говорит отсутствие мнимых частот в спектрах собственных колебаний, которые мы рассчитывали путем численной диагонализации соответствующего гессиана.

Межатомные взаимодействия описывались в рамках неортогональной модели сильной связи [14], которая в явном виде учитывает вклад всех валентных электронов углерода и водорода в полную энергию и является многоцентровой, т.е. не сводится к парным или трехчастичным взаимодействиям. Уступая по точности ab initio подходам, эта модель не требует больших затрат компьютерных ресурсов и позволяет детально проанализировать PES систем из 300– 500 атомов. Ранее аналогичный метод был использован для моделирования графана [15], углеводородного гиперкубана [16], графона [17], алмазоподобных нанониток [18] и других углеводородных наноструктур.

Водородная вакансия. Для моделирования водородной вакансии мы удаляли из сверхъячейки $C_{160}H_{160}$ один атом водорода, что соответствует десорбции ~ 0.6 % водорода из графана. Энергию формирования этой вакансии мы полагали равной энергии, которую требуется затратить для отрыва атома водорода от сверхъячейки:

$$E_f = E(C_{160}H_{159}) + E(H) - E(C_{160}H_{160}),$$

где $E(C_{160}H_{159})$ и $E(C_{160}H_{160})$ – энергии сверхъячеек $C_{160}H_{159}$ и $C_{160}H_{160}$ соответственно, E(H) – энергия изолированного (удаленного на бесконечность) атома водорода.

В результате мы получили $E_f = 3.65$ эВ. Источником такой энергии могут быть как внешние воздействия (например, облучение электронами), так и (при высокой температуре) тепловые флуктуации.

Углеродно-водородная вакансия. Такая вакансия образуется при удалении атома углерода и адсорбированного на нем атома водорода (т.е. молекулы CH) из их равновесного положения в кристаллической решетке (рис. 2), но не из образца. Для рас-



Рис. 2. Углеродно-водородная вакансия в сверхъячейке $\rm C_{160}H_{160}$

чета энергии ее формирования используем формулу [19]

$$E_f = E(C_{159}H_{159}) + \mu - E(C_{160}H_{160}),$$

где $E(C_{159}H_{159})$, $E(C_{160}H_{160})$ – энергии сверхъячейки с вакансией и без нее соответственно, μ – химический потенциал молекулы, который равен энергии, приходящейся на одну молекулу СН в бездефектной сверхъячейке.

В итоге имеем $E_f = 4.61$ эВ. Данное значение значительно меньше энергии формирования вакансии в графене $E_f \approx 7.5$ эВ [13], что объясняется ослаблением связей С–С при адсорбции на графен водорода.

Изображенная на рис. 2 вакансия является симметричной. Заметим, что в графене симметричная вакансия претерпевает ян-теллеровскую реконструкцию, в результате которой симметрия вакансии понижается, а один из атомов смещается в поперечном направлении [20]. Для углеродно-водородной вакансии в графане мы такой реконструкции не обнаружили; это может быть связано как с недостаточной точностью модели, так и со спецификой графана. Углеродно-водородные вакансии могут образовываться либо при облучении графана частицами с высокой энергией (ионами или электронами), либо на стадии синтеза.

Углеродная вакансия. Гипотетически можно представить себе, что при удалении из узла решетки

атома углерода адсорбированный на нем атом водорода остается в окрестности образовавшейся вакансии и насыщает одну из трех оставшихся углеродных связей. Такая ситуация, однако, представляется маловероятной и в настоящей работе не рассматривается.

Дефект Стоуна–Уэльса. В графане, как и в графене, могут присутствовать топологические дефекты Стоуна–Уэльса (Stone–Wales, SW), которые образуются в результате трансформации SW – поворота связи С–С на угол $\approx 90^{\circ}$ [21]. Специфика этих дефектов в графане заключается в том, что вместе с атомами углерода поворачиваются и адсорбированные на них атомы водорода. В результате появляются две пары соседних атомов углерода, на которых водород адсорбирован не с разных сторон от плоскости монослоя, а с одной (рис. 3), как в кон-



Рис. 3. Дефект SW в сверхъячейке C₁₆₀H₁₆₀. Повернувшаяся при трансформации SW связь C–C выделена черным цветом

формации "лодка" (boat) [8]. Энергия формирования этого дефекта (разность энергий дефектной и бездефектной сверхъячеек) равна $E_f = 3.18$ эВ (в графене $E_f \approx 5$ эВ [13]).

Дефект перестановки. Так как в графане все валентные связи каждого атома углерода полностью насыщены, то атомы водорода не могут поодиночке переходить с одного атома углерода на другой. Возможна, однако, ситуация, когда соседние атомы углерода обмениваются атомами водорода (рис. 4а), в результате чего образуется дефект, который можно назвать "дефектом перестановки". Этот дефект характеризуется наличием двух групп из трех атомов углерода в каждой, на которых водород адсорбирован с одной стороны от плоскости монослоя (рис. 4b), что напоминает фрагмент конформации "скоба" (stirrup) [8]. Расчет энергии формирования дефекта перестановки дает $E_f = 0.50$ эВ – меньше, чем для других дефектов.



Рис. 4. (a) – Иллюстрация образования дефекта перестановки при синхронном перескоке двух атомов водорода между соседними атомами углерода. (b) – Дефект перестановки в сверхъячейке C₁₆₀H₁₆₀.

Электронная структура. Бездефектный графан является диэлектриком (см. рис. 5). Для ширины запрещенной зоны, определяемой как разность энергий нижней незаполненной (LUMO) и верхней заполненной (НОМО) молекулярных орбиталей, мы нашли $E_q = 5.34$ эВ, что согласуется с расчетами других авторов $E_g = 5.4$ эВ [22]. Образование водородной вакансии приводит к появлению в запрещенной зоне локального уровня энергии (см. рис. 5). Основной вклад в волновую функцию этого уровня дает $2P_z$ -орбиталь атома углерода, на котором был адсорбирован удаленный атом водорода. С ростом числа водородных вакансий количество таких уровней увеличивается, и они формируют примесную зону, в которой находится уровень Ферми. Заметим, что образование состояний в запрещенной зоне ("mid gap states") с конечной плотностью состояний на уровне Ферми при частичном дегидрировании графана наблюдалось в теоретической работе [23], хотя конкретный вид и детали плотности электронных состояний чувствительны как к концентрации водородных вакансий, так и к их расположению в образце. Тем временем в недавней экспериментальной работе [24] была обнаружена зависимость ширины запрещенной зоны гидрированного графена от содержания водо-



Рис. 5. Плотность электронных состояний $g(\varepsilon)$ в расчете на спин и на элементарную ячейку для сверхъячейки С₁₆₀H₁₆₀ (жирная линия). За начало отсчета принят уровень Ферми. Тонкая вертикальная линия – локальный уровень в сверхъячейке С₁₆₀H₁₅₉ с водородной вакансией

рода, но не состояния в запрещенной зоне. Для прояснения этого вопроса требуются, во-первых, дальнейшие эксперименты, желательно на однофазных образцах, и, во-вторых, сопоставление результатов с расчетами, выполненными для различных конформаций графана.

При образовании углеродно-водородной вакансии в запрещенной зоне возникают сразу три локальных уровня (рис. 6), волновые функции которых представляют собой различные линейные комбинации орбиталей трех ближайших к вакансии атомов углерода и адсорбированных на них атомов водорода, с преобладанием вклада от $2P_x$, $2P_y$ и $2P_z$ орбиталей. Что касается дефекта SW и дефекта перестановки, мы не обнаружили их сколько-нибудь заметного влияния на плотность электронных состояний.

Фононный спектр. На рис. 7 представлены результаты расчета плотности фононных состояний (phonon density of states, PDOS), где отличительной чертой является наличие высокочастотного пика при $\omega \sim 3100 \text{ см}^{-1}$, происходящего от вибраций атомов в связях С–Н. Два других пика при $\omega \sim 1050$ и 1250 см⁻¹ также обусловлены различными углеводородными модами. Дефекты приводят к размытию этих особенностей PDOS и уменьшению высоты максимумов (табл. 1). Самое заметное влияние на фононный спектр оказывает дефект SW. Очень силь-



Рис. 6. То же, что на рис. 5. Низкая и высокая вертикальные линии отвечают, соответственно, изолированному и двум близким ($\Delta \varepsilon \sim 10^{-2}$ эВ) уровням в сверхъячейке $C_{159}H_{159}$ с углеродно-водородной вакансией



Рис. 7. Плотность фононных состояний в сверхъячейке $\rm C_{160}H_{160}$

ное (почти в 2 раза) уменьшение пика PDOS при $\omega \sim 1250 \,\mathrm{cm^{-1}}$ связано с тем, что основной вклад в этот пик дают колебания углеродной подсистемы, на которую трансформация SW оказывает существенное влияние из-за сравнительно малых размеров сверхъячейки. Увеличение числа дефектов ведет к дальнейшему понижению максимумов PDOS. Так, в сверхъячейке C₁₆₀H₁₄₄ (10% водородных ва-

	Уменьшение высоты максимумов (%) для разных дефектов			
Частота (см ⁻¹)	Водородная	Углеродно-	Дефект SW	Дефект
	вакансия	водородная		перестановки
		вакансия		
~ 1050	3.2	4.9	8.2	7.4
~ 1250	4.7	10.0	40.8	7.2
~ 3100	2.8	9.3	9.9	3.3

Таблица 1. Демонстрация уменьшения высоты максимумов плотности фононных состояний (в %) при наличии в сверхъячейке $C_{160}H_{160}$ одного дефекта

кансий) их высота уменьшается на 35-45%. При десорбции 50% атомов водорода высокочастотный пик практически полностью исчезает. Положение пиков PDOS при образовании дефектов изменяется незначительно, в пределах 3 см^{-1} .

Механические свойства. Модуль Юнга квазидвумерных материалов определяется формулой [25]:

$$Y = S^{-1} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon^2} \right)_{\varepsilon \to 0},$$

гдеS — площадь образца, U — его упругая энергия, ε — относительная деформация при действии растягивающей силы.

В анизотропных материалах различают модули Y_x и Y_y при деформации вдоль оси x и y соответственно (в изотропной среде $Y_x = Y_y \equiv Y$). Для бездефектной сверхъячейки мы получили Y = 249 H/m - 3начительно меньше, чем $Y = 340 \pm 50 \text{ H/m}$ в графене [2]. Наш результат согласуется с расчетами других авторов $Y \approx 245 \text{ H/m}$ [8].

В сверхъячейке с одной водородной вакансией $Y = 245 \,\mathrm{H/m}$. С ростом числа вакансий величины Y_x и Y_y становятся чувствительными к расположению вакансий в сверхъячейке. При концентрации вакансий 10% они изменяются в пределах 176–233 H/м. Средние по конфигурациям вакансий значения Y_x и Y_y достигают минимума ~ 130 H/м при концентрации вакансий ~ 50%, а затем вновь увеличиваются до своего максимума в графене (100% вакансий).

Другие дефекты также понижают механическую жесткость графана. Для сверхъячеек с углеродноводородной вакансией, дефектом SW и дефектом перестановки мы нашли $(Y_x, Y_y) = (208, 94), (236, 216)$ и (240, 248) Н/м соответственно. Анизотропия модуля Юнга обусловлена анизотропным характером искажения сверхъячейки этими дефектами. В макроскопическом образце с хаотически распределенными дефектами она должна ослабляться.

Заключение. Подведем краткие итоги. В кресельной конформации графана самую маленькую энергию формирования (0.5 эВ) имеют дефекты перестановки, возникающие в результате обмена атомами водорода между двумя соседними атомами углерода. Для вакансий и дефектов SW эта энергия превышает 3 эВ. На электронную структуру сильно влияют водородные и углеродно-водородные вакансии. Они приводят к появлению в запрещенной зоне энергетических уровней и формированию проводящей примесной зоны. Все дефекты понижают высоту характеристических пиков плотности фононных состояний и уменьшают механическую жесткость. При этом зависимость модуля Юнга от концентрации водородных вакансий является немонотонной.

И, наконец, заметим, что дефекты SW и дефекты перестановки в кресельной конформации можно рассматривать как малые зародыши конформаций "лодка" и "скоба" соответственно.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант #15-02-02764).

- 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).
- C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, Science **321**, 385 (2008).
- 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).
- J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, and G.D. Barber, Phys. Rev. B 75, 153401 (2007).
- 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).
- Л. А. Чернозатонский, П. Б. Сорокин, Е. Э. Белова, Й. Брюнинг, А. С. Федоров, Письма в ЖЭТФ 85, 84 (2007).
- Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, Письма в ЖЭТФ 90, 505 (2009).
- H. Sahin, O. Leenaerts, S. K. Singh, and F. M. Peeters, WIREs Comput. Mol. Sci. 5, 255 (2015).
- Т. Е. Беленкова, В. М. Чернов, Е. А. Беленков, РЭНСИТ 8, 49 (2016).

- H. L. Poh, F. Sanek, Z. Sofer, and M. Pumera, Nanoscale 4, 7006 (2012).
- C. Zhou, S. Chen, J. Lou, J. Wang, Q. Yang, C. Liu1, D. Huang, and T. Zhu, Nanoscale Res. Lett. 9, 26 (2014).
- M. V. Kondrin, N. A. Nikolaev, K. N. Boldyrev, Y. M. Shulga, I. P. Zibrov, and V. V. Brazhkin, arXiv:1608.07221v1 (2016).
- F. Banhart, J. Kotakoski, and A.V. Krasheninnikov, ACS Nano 5, 26 (2011).
- M. M. Maslov, A. I. Podlivaev, and K. P. Katin, Molecular Simulation 42, 305 (2016).
- Л. А. Опенов, А.И. Подливаев, Письма в ЖТФ 36, 69 (2010).
- M. M. Maslov and K. P. Katin, Chem. Phys. Lett. 644, 280 (2016).
- 17. А.И. Подливаев, Л.А. Опенов, ФТП 45, 988 (2011).

- Л. А. Опенов, А.И. Подливаев, Письма в ЖЭТФ 104, 192 (2016).
- C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, J. Appl. Phys. 95, 3851 (2004).
- A. A. El-Barbary, R. H. Telling, C. P. Ewels, M. I. Heggie, and P. R. Briddon, Phys. Rev. B 68, 144107 (2003).
- A. J. Stone and D. J. Wales, Chem. Phys. Lett. **128**, 501 (1986).
- S. Lebègue, M. Klintenberg, O. Eriksson, and M.I. Katsnelson, Rev. B 79, 245117 (2009).
- P. Chandrachud, B. Pujari, S. Haldar, B. Sanyal, and D. G. Kanhere, J. Phys.: Condens. Matter 22, 465502 (2010).
- 24. Y. Yang, Y. Li, Z. Huang, and X. Huang, Carbon 107, 154 (2016).
- C. D. Reddy, S. Rajendran, and K. M. Liew, Nanotechnology 17, 864 (2006).