

# Стоун-Уэльсовский графан: структура, свойства и его термическая устойчивость

А. И. Подливаев<sup>1)</sup>

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

Поступила в редакцию 1 октября 2019 г.

После переработки 18 октября 2019 г.

Принята к публикации 18 октября 2019 г.

Численно исследована новая двумерная углеводородная структура, образующаяся при полном двухстороннем покрытии водородом Стоун–Уэльсовского графена – недавно предсказанного аллотропа графена. Определены ширина запрещенной зоны  $E_g = 5.48$  эВ, энергия и длины связей, а также плотности электронных и фононных состояний. Обнаружена анизотропия модуля Юнга. Процессы дефектообразования при нагреве изучены методом молекулярной динамики в режиме реального времени. Показано, что основным каналом термического распада является десорбция атомарного водорода. Вторым по значимости каналом распада является десорбция молекулярного водорода. Для основного канала распада определены энергия активации  $E_a = 2.62$  эВ и частотный фактор  $A = 1.1 \cdot 10^{18} \text{ с}^{-1}$  в формуле Аррениуса.

DOI: 10.1134/S0370274X19220107

**Введение.** Графен [1] обладает рядом уникальных свойств – высокой удельной поверхностью, уникальной прочностью [2] и аномально высокой подвижностью электронов [3], а в дискуссионной статье [4] приведены аргументы о возможности возникновения в графеновых материалах высокотемпературной сверхпроводимости. Открытие графена стимулировало поиск новых квазидвумерных углеродных материалов, в результате которого были предсказаны октаграфен [5], Т-графен [6], фаграфен [7], пентаграфен [8] и разновидности графиновых слоев [9]. Добавление к планарным углеродным структурам атомов других химических элементов позволило синтезировать графан [10], графин [11], графдин [12], диаман на подложке SiC (0001) [13], фторированный алмаз (F-диаман) на подложке CuNi (111) [14] и молекулярный аллотроп углерода, состоящий из SP-гибридизованных атомов, собранных в 18-и угольное кольцо [15]. Теоретически были предсказаны диаман [16], графон [17], пентаграфан [18] и др.

Взаимодействие водорода с квазидвумерными углеродными структурами интересно по нескольким причинам. Высокая удельная поверхность этих веществ позволяет надеяться на создание углеродных аккумуляторов водорода. Кроме этого, полное двухстороннее гидрирование проводящего графена превращает его в диэлектрический графан [10] (ширина запрещенной зоны графана  $E_g = 5.4$  эВ и  $E_g = 5.34$  эВ по данным работ [19, 20] соответственно).

Спонтанная регенерация границы раздела графен-графан при термическом разупорядочении [21] допускает возможность создания устойчивого диэлектрического графанового рисунка на проводящей графеновой плоскости, например, для создания квантовых ям и барьеров в элементах электронных приборов [22].

В работе [23] на основе первопринципных расчетов был обнаружен ранее неизвестный аллотроп графена, термодинамическая устойчивость которого выше, чем у других аллотропов. Этот аллотроп может быть представлен как графен с периодически расположенными в нем дефектами Стоуна–Уэльса (Stone–Wales, SW [24]). Авторы работы [23] назвали новый материал SW-графеном. Если C–C связи в графене образуют шестиугольники, то данное вещество состоит из пяти-, шести- и семиугольников. Ближайшей SW-графену структурой является  $\psi$ -графен [25], также состоящий из пяти-, шести- и семиугольников. В работе [26] был исследован  $\psi$ -графен с полной и частичной гидрогенизацией, и была определена зависимость диэлектрической щели от уровня гидрирования данной системы. В настоящей работе будет исследовано квазидвумерное вещество с химической формулой  $(\text{CH})_N$ , которое может быть представлено как SW-графен с двусторонней полной гидрогенизацией. По аналогии с SW-графеном это вещество будет далее называться SW-графаном.

На рисунке 1 схематически представлены элементарные ячейки графана и SW-графана. Ячейка SW-графана может быть получена из ячейки графана

<sup>1)</sup>e-mail: AIPodlivayev@mephi.ru

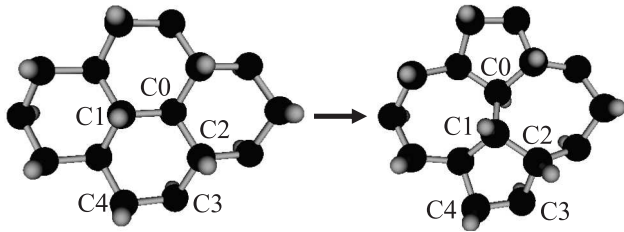


Рис. 1. Прimitивные элементарные ячейки графана (слева) и SW-графана (справа). Большие шарики – атомы углерода, маленькие – атомы водорода

путем трансформации Стоуна–Уэльса при повороте центральной связи C0-C1 на угол  $90^\circ$  (см. рис. 1). К особенности SW-графана по сравнению с обычным графаном можно отнести существование пары атомов водорода, расположенных достаточно близко друг к другу на соседних атомах углерода (C1 и C2 на рис. 1), что может облегчить десорбцию молекулярного или атомарного водорода (полезное свойство для водородного аккумулятора). В работах [26, 27] была продемонстрирована устойчивость аллотропов графана, в которых атомы водорода, связанные с соседними атомами углерода располагались близко друг к другу – по одну сторону от углеродного каркаса. Это позволяет надеяться на устойчивость также и SW-графана. В работах [28, 29] исследован термический распад графана и пентаграфана (аллотроп графана) соответственно. В этих работах показано, что при распаде графаноподобных структур с полной гидрогенизацией наиболее часто происходит отрыв атома водорода, хотя изредка наблюдается и отрыв молекулы  $H_2$ . Однако в частично дегидрированном графане при воздействии температуры возможен также распад углеродной основы. Плавление SW-графана (в отсутствие водорода) исследовано в работе [30], где было показано, что температура плавления  $\sim 3800$  К – ниже, чем в графане. Цель представленной работы – определение характеристик равновесной конфигурации SW-графана, а также исследование ее термической устойчивости, в частности, выяснение, какой из каналов распада преобладает – десорбция молекулярного водорода, десорбция атомарного водорода или распад углеродного каркаса.

**Методы расчета.** Прimitивная элементарная ячейка SW-графана состоит из 32 атомов: 16 углерода и 16 атомов водорода, образующих связи H-C (см. рис. 1). Для моделирования мы использовали сверхъядчейку  $3 \times 3$  ( $C_{144}H_{144}$ ), состоящую из 9 примитивных ячеек. Граничные условия были периодическими в двух планарных направлениях ( $x, y$ ) и свободными в

поперечном направлении  $z$ . Периоды сверхъядчейки определялись из условия минимума потенциальной энергии после релаксации по координатам всех атомов.

Межатомные взаимодействия C-C, C-H и H-H рассчитывались в рамках неортогональной модели сильной связи [31], которая учитывает валентные электроны всех атомов углерода и водорода. Эта модель хорошо зарекомендовала себя при численном моделировании различных углеродных и углеводородных наноструктур при исследовании как статических характеристик, так и термической устойчивости (см. работы [20, 21, 28–34] и ссылки в них). Также в рамках этой модели может быть определена плотность электронных состояний  $g(\varepsilon)$ .

Моделирование временной эволюции сверхъядчейки, нагретой до заданной температуры, проводилось следующим образом. Действующие на атомы силы вычислялись по формуле Хельмана–Фейнмана. Затем уравнения движения Ньютона решались численно методом скоростей Верле с шагом по времени 0.3 фс.

Спектры собственных колебаний атомов сверхъядчейки вычислялись путем численной диагонализации соответствующей динамической матрицы. Эти спектры затем использовались для определения плотности фононных состояний  $\rho_{ph}(\omega)$  (*phonon density of states, PDOS*).

**Равновесная конфигурация SW-графана.** На рисунке 2 представлены фронтальный и боковой виды SW-графана после релаксации сверхъядчейки  $C_{144}H_{144}$  по координатам атомов и размерам ячейки. Атомы в элементарной ячейке неэквивалентны, и длины C-C связей варьируют от самых коротких  $d(C3-C4) = 1.50 \text{ \AA}$  до длинных  $d(C1-C2) = 1.55 \text{ \AA}$ , что не существенно отличается от длины C-C связей в графане [10]. Длины всех углерод-водородных связей  $d(C-H) = 1.1 \text{ \AA}$ . Максимальная высота отклонения атомов углерода от средней плоскости сверхъядчейки составляет величину  $\sim 0.46 \text{ \AA}$ . Для сверхъядчейки SW-графана  $C_NH_N$ , содержащей  $N$  атомов углерода и водорода с потенциальной энергией  $U(C_NH_N)$ , энергия связи, определяемая выражением  $E_b = [U(C_NH_N) - N \cdot U(C) - N \cdot U(H)]/2N$  равна  $-4.782$  эВ/атом ( $U(C)$  и  $U(H)$  – потенциальные энергии отдельных атомов углерода и водорода соответственно). Для сверхъядчейки  $C_{160}H_{160}$  графана [20] в рамках модели [31] величина  $E_b = -4.831$  эВ/атом.

**Механические характеристики SW-графана.** Модуль Юнга квазидвумерных материалов определяется формулой [35]  $Y = S^{-1}(\partial^2 U / \partial \varepsilon^2)_{\varepsilon \rightarrow 0}$ , где  $S$  – площадь образца,

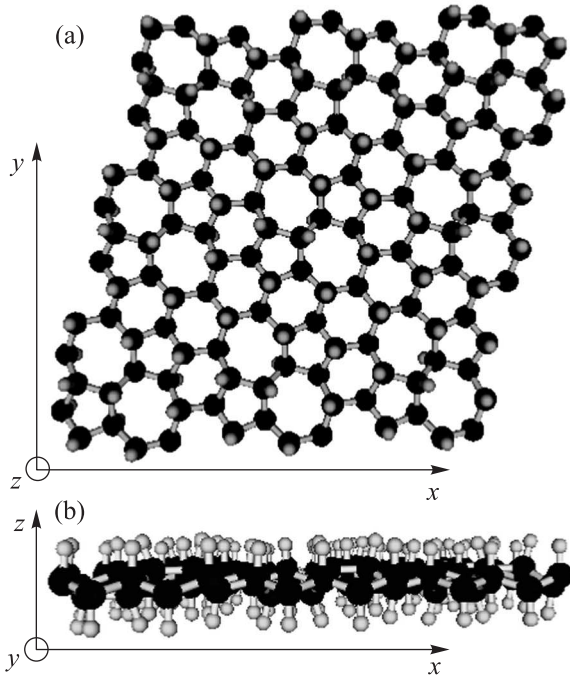


Рис. 2. Фронтальный (а) и боковой (б) виды равновесной структуры SW-графана

$U$  – его потенциальная энергия,  $\varepsilon$  – 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  $Y_x = Y_y \equiv Y$ ). Расчет упругих модулей показал, что SW-графан является анизотропным материалом. Модули  $Y_x$  и  $Y_y$  равны соответственно 194 и 221 Н/м. В изотропном графене эта величина равна 249 Н/м [20].

**Фононный спектр.** Нормированные плотности фононных состояний  $\rho_{\text{ph}}(\omega)$  SW-графана и графана [20] представлены на рис. 3. Выбрано следующее условие нормировки:  $\int \rho_{\text{ph}}(\omega) d\omega = 1$ . На рисунке 3 видно, что основное изменение в фононном спектре при переходе от графана к SW-графану состоит в уменьшении высоты и уширении основных пиков плотности состояний без смещения положения их максимумов. В работе [20] было отмечено, что три основных пика PDOS при  $\omega \sim 1050, 1250$  и  $3100 \text{ см}^{-1}$  обусловлены различными углеводородными модами и при внесении в сверхъячейку графана  $C_{160}H_{160}$  одного дефекта SW высоты этих пиков уменьшаются на 8,2, 40,8 и 9,9% соответственно. Аналогичная тенденция наблюдается и в данном случае – введение девяти дефектов Стоуна–Уэльса в сверхъячейку графана  $C_{144}H_{144}$  переводит ее в SW-графан и высоты пиков PDOS при  $\omega \sim 1050, 1250$  и  $3100 \text{ см}^{-1}$  уменьшаются на 49, 56 и 26%, соответственно.

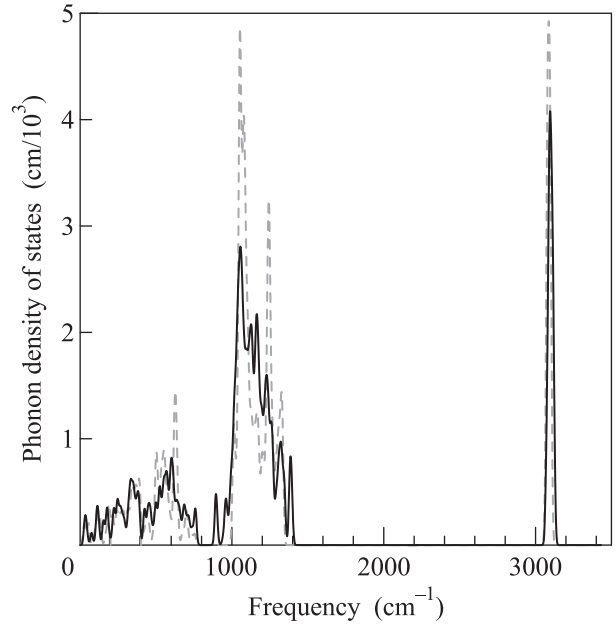


Рис. 3. Нормированные плотности фононных состояний SW-графана (черная сплошная линия) и графана (серая пунктирная линия)

**Электронная структура.** Также как и графан, SW-графан является диэлектриком. Ширина запрещенной зоны SW-графана  $E_g = 5.48$  эВ (для графана величина  $E_g$ , рассчитанная в рамках той же модели сильной связи, составила 5.34 эВ [20], что хорошо согласуется со значениями  $E_g = 5.4$  и 5.2 эВ, полученными при помощи первопринципных расчетов [19, 36]). На рисунке 4 представлены нормированные плотности электронных состояний  $g(\varepsilon)$  сверхъячейки  $C_{144}H_{144}$  SW-графана и сверхъячейки  $C_{160}H_{160}$  графана [20]. Условие нормировки аналогично нормировке фононного спектра –  $\int g(\varepsilon) d\varepsilon = 1$ . На рисунке 4 видно, что при переходе от графана к SW-графану плотность электронных состояний изменяется слабее, чем PDOS. Почти не затронута изменениями наиболее важная для электронных приложений область вблизи верхней и нижней границ запрещенной зоны. В работе [20] также было отмечено, что при внесении в сверхъячейку графана  $C_{160}H_{160}$  одного дефекта SW заметного изменения электронной структуры не наблюдается.

**Статическое моделирование десорбции водорода.** Статическое моделирование отрыва атомарного водорода по каналу  $C_{144}H_{144} \rightarrow C_{144}H_{143} + H$  заключается в адиабатически медленном удалении выбранного атома водорода от первоначально связанного с ним атома углерода. При этом производится релаксация по координатам остальной атом-

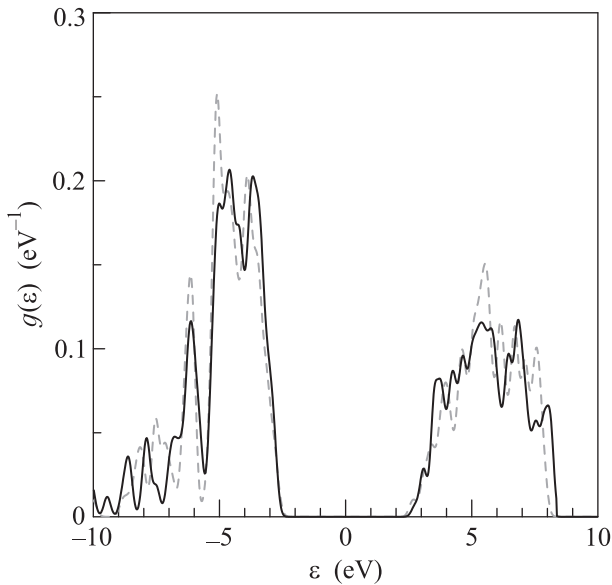


Рис. 4. Нормированные плотности электронных состояний SW-графана (черная сплошная линия) и графана (серая пунктирная линия). Энергия отсчитывается от энергии Ферми

ной системы. Размеры сверхъядейки при этом не изменялись. По мере удаления атома водорода на расстояние  $d(\text{C-H})$ , потенциальная энергия монотонно возрастает на величину  $\Delta E(d(\text{C-H})) = U(d(\text{C-H})) - U(d_0)$ , где  $d_0 = 1.1 \text{ \AA}$  – равновесная длина углерод-водородной связи. Атомы водорода в SW-графане занимают неэквивалентные позиции. Однако при удалении одного атома водорода на большое расстояние величина  $\Delta E$  слабо зависит от его первоначального положения и лежит в интервале  $2.32 < \Delta E(\infty) < 2.43 \text{ эВ}$ . Определенная аналогичным образом для графана величина  $\Delta E(\infty) = 2.4 \text{ эВ}$  [25].

При статическом моделировании десорбции молекулярного водорода по каналу  $\text{C}_{144}\text{H}_{144} \rightarrow \text{C}_{144}\text{H}_{142} + \text{H}_2$  удалялась пара наиболее близких друг к другу атомов водорода, первоначально расположенных над атомами C1 и C2 (см. рис. 1). При значительном удалении молекулы водорода потенциальная энергия системы увеличивается на  $0.69 \text{ эВ}$ . Столь незначительная энергия десорбции молекулы  $\text{H}_2$  по сравнению с энергией десорбции атомарного водорода объясняется высокой энергией связи молекулы  $\text{H}_2$ . Однако, несмотря на то, что продукты распада при молекулярной десорбции имеют энергию ниже, чем при атомарной, десорбция молекулярного водорода не является преобладающим каналом распада. При удалении молекулы водорода от оставшейся группы атомов  $\text{C}_{144}\text{H}_{142}$  наблюдается немонотонная зависимость потенциальной энергии

системы от расстояния до молекулы  $\text{H}_2$ . Исходная и конечная системы  $\text{C}_{144}\text{H}_{144}$  и  $\text{C}_{144}\text{H}_{142} + \text{H}_2$  разделены потенциальным барьером, имеющим высоту  $U_b = 3.02 \text{ эВ}$ , который и определяет вероятность молекулярной десорбции.

**Динамическое моделирование.** Для анализа температурной зависимости времени  $\tau$  протекания того или иного термоактивированного процесса (десорбции молекулярного или атомарного водорода) мы используем формулу Аррениуса:

$$\tau^{-1}(T) = A \cdot \exp(-E_a/k_B T), \quad (1)$$

где  $A$  – частотный фактор,  $E_a$  – энергия активации. В случае десорбции молекулярного водорода энергия активации  $E_a = U_b$ , для атомарного водорода  $E_a \sim \Delta E(\infty)$ . Для определения эффективной энергии активации и частотного фактора десорбции атомарного водорода методом молекулярной динамики была исследована эволюция кластера  $\text{C}_{144}\text{H}_{144}$  до момента отрыва от него одного атома водорода в диапазоне температур  $T = (1700-2500) \text{ К}$ . Из 33 случаев распада  $\text{C}_{144}\text{H}_{144}$  только в двух из них отмечена десорбция молекулярного водорода. В остальных случаях отмечалась десорбция атомарного водорода, а разрушения углеродного каркаса не наблюдалось даже при высоких температурах. Полученные результаты представлены на рис. 5. Статистическая

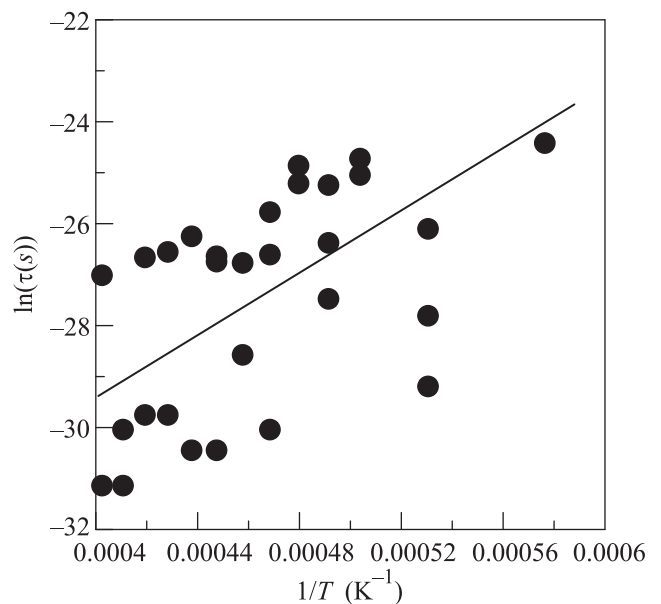


Рис. 5. Зависимость логарифма времени десорбции  $\tau$  одного атома водорода из кластера  $\text{C}_{144}\text{H}_{144}$  от обратной температуры  $T$  (К). Точки – результаты расчета. Сплошная линия – линейная аппроксимация методом наименьших квадратов

обработка данных и линейная аппроксимация зависимости логарифма  $\tau$  от обратной температуры дает  $E_a = (2.62 \pm 0.55)$  эВ и  $A = (1.1 \pm 0.3) \cdot 10^{18} \text{ с}^{-1}$ . Определенные аналогичным образом величины  $E_a$  и  $A$  для графана равны, соответственно, 2.46 эВ и  $2.1 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$  [25]. Подстановка значений  $E_a$  и  $A$  в формулу (1) позволяет определить величину  $\tau$  для SW-графана при низких температурах, недоступных для прямого моделирования из-за чрезмерных затрат компьютерного времени. При  $T = 300 \text{ К}$  величина  $\tau$  оказывается макроскопической ( $\sim 10^{26} \text{ с}$ ), что допускает возможность использования SW-графана в нанoeлектронных устройствах с комнатной рабочей температурой. Повышение температуры до 600 К приводит к уменьшению  $\tau$  до  $\sim 10^4 \text{ с}$ . Этот результат коррелирует с данными экспериментальной работы [11], в которой для полной десорбции водорода из графана последний отжигали в атмосфере аргона при  $T \approx 700 \text{ К}$  в течение суток.

**Заключение.** Основные характеристики SW-графана не сильно отличаются от характеристик обычного графана. Ширина диэлектрической щели SW-графана только на 3% больше, чем в графане. Графан является структурой более жесткой, чем SW-графан. В отличие от модуля Юнга графана  $Y$ , модуль SW-графана анизотропен ( $Y_x = 0.78 \cdot Y$ ,  $Y_y = 0.89 \cdot Y$ ). В термической устойчивости SW-графан практически не уступает графану, и его устойчивость достаточна для применения в электронных приборах. Основной канал термического распада – десорбция атомарного водорода также совпадает в сопоставляемых материалах. Слабое отличие электронной структуры графана от SW-графана позволяет надеяться на устойчивость элементов графеновой электроники к образованию даже предельно высокой концентрации дефектов Стоуна–Уэльса, переводящей графан в SW-графан.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований #18-02-00278-а и выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

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. G. E. Volovik, *Письма в ЖЭТФ* **107**, 537 (2018).

5. X.-L. Sheng, H.-J. Cui, F. Ye, Q.-B. Yan, Q.-R. Zheng, and G. Su, *J. Appl. Phys.* **112**, 074315 (2012).
6. Y. Liu, G. Wang, Q. Huang, L. Guo, and X. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 225505 (2012).
7. Z. Wang, X.-F. Zhou, X. Zhang, Q. Zhu, H. Dong, M. Zhao, and A. R. Oganov, *Nano Lett.* **15**, 6182 (2015).
8. S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **112**, 2372 (2015).
9. Е. А. Беленков, В. В. Мавринский, Т. Е. Беленкова, В. М. Чернов, *ЖЭТФ* **147**, 949 (2015).
10. J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and G. D. Barber, *Phys. Rev. B* **75**, 153401 (2007).
11. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and K. S. Novoselov, *Science* **323**, 610 (2009).
12. Y. Li, L. Xu, H. Liu, and Y. Li, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 2572 (2014).
13. Y. Gao, T. Cao, F. Cellini, C. Berger, W. A. de Heer, E. Tosatti, E. Riedo, and A. Bongiorno, *Nature Nanotech.* **13**, 133 (2018).
14. 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, <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1901/1901.02131.pdf>.
15. K. Kaiser, L. M. Scriven, F. Schulz, P. Gawel, L. Gross, and H. L. Anderson, *Science* 10.1126/science.aay1914 (2019).
16. Л. А. Чернозатонский, П. Б. Сорокин, А. Г. Квашнин, Д. Г. Квашнин, *Письма в ЖЭТФ* **90**, 144 (2009).
17. J. Zhou, Q. Wang, Q. Sun, X. C. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, *Nano Lett.* **9**, 3867 (2009).
18. H. Einollahzadeh, S. M. Fazeli, and R. S. Dariani, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **17**, 610 (2017).
19. S. Lebegue, M. Klintonberg, O. Eriksson, and M. I. Katsnelson, *Phys. Rev. B* **79**, 245117 (2009).
20. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *Письма в ЖЭТФ* **106**, 98 (2017).
21. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, *Письма в ЖЭТФ* **90**, 505 (2009).
22. Л. А. Чернозатонский, П. Б. Сорокин, Е. Э. Белова, Й. Брюнинг, А. С. Федоров, *Письма в ЖЭТФ* **85**, 84 (2007).
23. 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).
24. A. J. Stone and D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
25. X. Li, Q. Wang, and P. Jena, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 3234 (2017).
26. X. Huang, M. Ma, L. Cheng, and L. Liu, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **115**, 113701 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113701>.
27. V. I. Artyukhov and L. A. Chernozatonskii, *J. Phys. Chem. A* **114**, 5389 (2010).

28. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, Письма в ЖТФ **36**, 69 (2010).
29. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, ФТП **53**, 724 (2019).
30. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, Письма в ЖЭТФ **109**, 746 (2019).
31. M. M. Maslov, A. I. Podlivaev, and K. P. Katin, *Molecular Simulation* **42**, 305 (2016).
32. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, Письма в ЖЭТФ **104**, 192 (2016).
33. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, Письма в ЖЭТФ **107**, 747 (2018).
34. M. M. Maslov and K. P. Katin, *Chem. Phys. Lett.* **644**, 280 (2016).
35. C. D. Reddy, S. Rajendran, and K. M. Liew, *Nanotechnology* **17**, 864 (2006).
36. K. S. Grishakov, K. P. Katin, V. S. Prudkovskiy, and M. M. Maslov, *Applied Surface Science* **463**, 1051 (2019).