Письма в ЖЭТФ, том 106, вып. 2, с. 98 – 103

Элементарные дефекты в графане

А. И. Подливаев, Л. А. Опенов[1)]

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

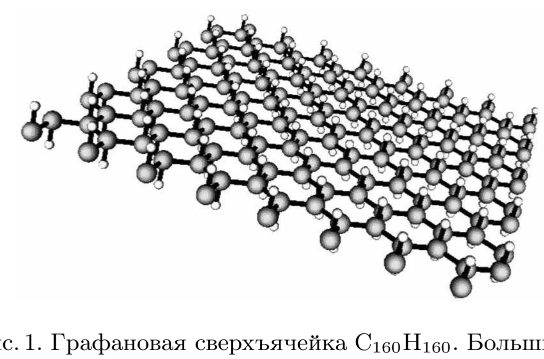

Рис. 1. Графановая сверхъячейка $C_{160}H_{160}$. Большие и маленькие шарики – атомы углерода и водорода соответственно

[1)]e-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 $\sim 0.6\,\%$ 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 расчета энергии ее формирования используем формулу [19]

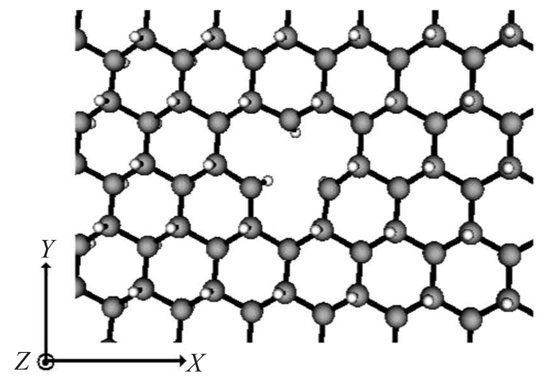

Рис. 2. Углеродно-водородная вакансия в сверхъячейке $C_{160}H_{160}$

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

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 CH 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 C–C 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 C–C на угол $\approx 90°$ [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 конформации "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]).

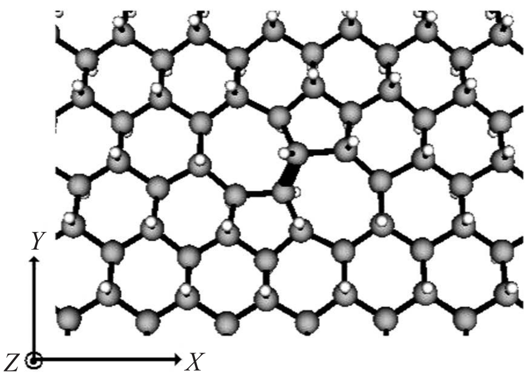

Рис. 3. Дефект SW в сверхъячейке $C_{160}H_{160}$. Повернувшаяся при трансформации SW связь C–C выделена черным цветом

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. 4a), 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.

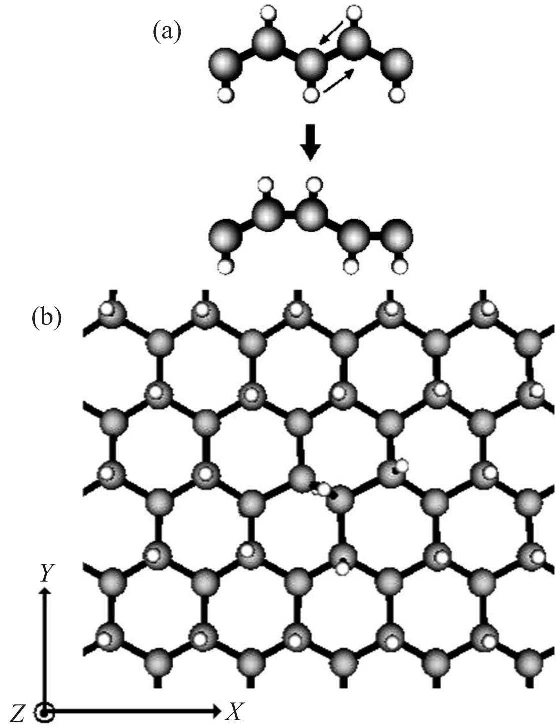

Рис. 4. (a) – Иллюстрация образования дефекта перестановки при синхронном перескоке двух атомов водорода между соседними атомами углерода. (b) – Дефект перестановки в сверхъячейке $C_{160}H_{160}$.

Электронная структура. Бездефектный графан является диэлектриком (см. рис. 5). Для ширины запрещенной зоны, определяемой как разность энергий нижней незаполненной (LUMO) и верхней заполненной (HOMO) молекулярных орбиталей, мы нашли $E_g = 5.34$ 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-

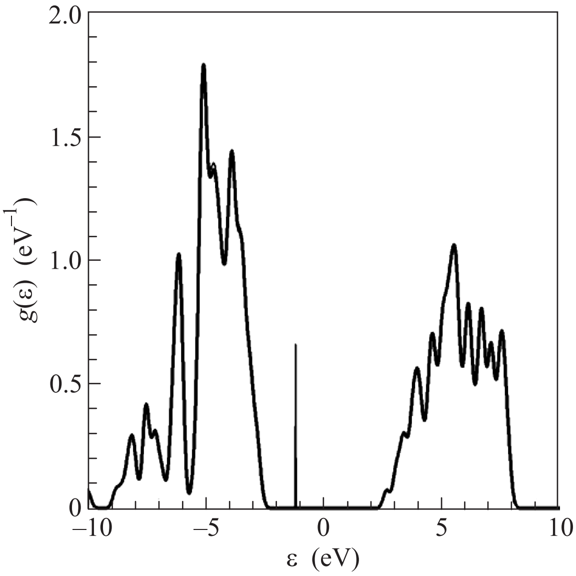

Рис. 5. Плотность электронных состояний $g(\varepsilon)$ в расчете на спин и на элементарную ячейку для сверхъячейки $C_{160}H_{160}$ (жирная линия). За начало отсчета принят уровень Ферми. Тонкая вертикальная линия – локальный уровень в сверхъячейке $C_{160}H_{159}$ с водородной вакансией

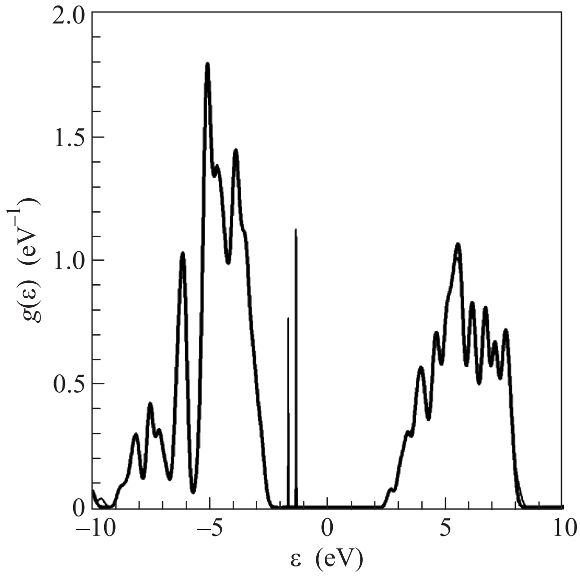

Рис. 6. То же, что на рис. 5. Низкая и высокая вертикальные линии отвечают, соответственно, изолированному и двум близким ($\Delta\varepsilon \sim 10^{-2}$ эВ) уровням в сверхъячейке $C_{159}H_{159}$ с углеродно-водородной вакансией

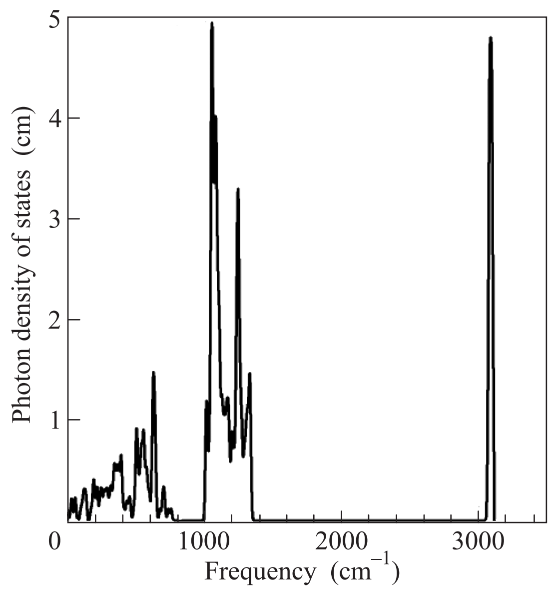

Рис. 7. Плотность фононных состояний в сверхъячейке $C_{160}H_{160}$

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 C–H. Два других пика при $\omega \sim 1050$ и $1250\,\text{см}^{-1}$ 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 сильное (почти в 2 раза) уменьшение пика PDOS при $\omega \sim 1250\,\text{см}^{-1}$ 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 $C_{160}H_{144}$ (10 % водородных ва-

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

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

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]:

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

где S – 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 $Y = 249$ Н/м – значительно меньше, чем $Y = 340 \pm 50$ Н/м в графене [2]. Наш результат согласуется с расчетами других авторов $Y \approx 245$ Н/м [8].

В сверхъячейке с одной водородной вакансией $Y = 245$ Н/м. 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 Н/м. Средние по конфигурациям вакансий значения Y_x и Y_y достигают минимума $\sim$130 Н/м при концентрации вакансий $\sim$50 %, а затем вновь увеличиваются до своего максимума в графене (100 % вакансий).

Другие дефекты также понижают механическую жесткость графана. Для сверхъячеек с углеродно-водородной 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).

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

10. H. L. Poh, F. Sanek, Z. Sofer, and M. Pumera, Nanoscale **4**, 7006 (2012).
11. C. Zhou, S. Chen, J. Lou, J. Wang, Q. Yang, C. Liu1, D. Huang, and T. Zhu, Nanoscale Res. Lett. **9,** 26 (2014).
12. M. V. Kondrin, N. A. Nikolaev, K. N. Boldyrev, Y. M. Shulga, I. P. Zibrov, and V. V. Brazhkin, arXiv:1608.07221v1 (2016).
13. F. Banhart, J. Kotakoski, and A. V. Krasheninnikov, ACS Nano **5**, 26 (2011).
14. M. M. Maslov, A. I. Podlivaev, and K. P. Katin, Molecular Simulation **42**, 305 (2016).
15. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, Письма в ЖТФ **36**, 69 (2010).
16. M. M. Maslov and K. P. Katin, Chem. Phys. Lett. **644**, 280 (2016).
17. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, ФТП **45**, 988 (2011).
18. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, Письма в ЖЭТФ **104**, 192 (2016).
19. C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, J. Appl. Phys. **95**, 3851 (2004).
20. A. A. El-Barbary, R. H. Telling, C. P. Ewels, M. I. Heggie, and P. R. Briddon, Phys. Rev. B **68**, 144107 (2003).
21. A. J. Stone and D. J. Wales, Chem. Phys. Lett. **128**, 501 (1986).
22. S. Lebègue, M. Klintenberg, O. Eriksson, and M. I. Katsnelson, Rev. B **79**, 245117 (2009).
23. 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).
25. C. D. Reddy, S. Rajendran, and K. M. Liew, Nanotechnology **17**, 864 (2006).