

# Влияние адсорбции водорода на формирование и отжиг дефектов Стоуна–Уэльса в графене

© А.И. Подливаев<sup>1,2</sup>, Л.А. Опенов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт проблем развития научно-образовательного потенциала молодежи, Москва, Россия

E-mail: LAOpenov@mephi.ru

(Поступила в Редакцию 3 июня 2015 г.)

Путем атомистического компьютерного моделирования рассчитаны высоты энергетических барьеров, препятствующих формированию и отжигу дефекта Стоуна–Уэльса в графене с адсорбированным на дефекте или в его непосредственной окрестности атомом водорода. Показано, что оба барьера значительно ниже, чем в отсутствие водорода. На основании анализа поверхности потенциальной энергии рассчитаны частотные факторы для двух различных путей трансформации Стоуна–Уэльса и найдены температурные зависимости соответствующих времен отжига дефекта. Результаты сопоставлены с расчетами из первых принципов и данными молекулярной динамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 15-32-20261 мол\_а\_вед и 15-02-02764.

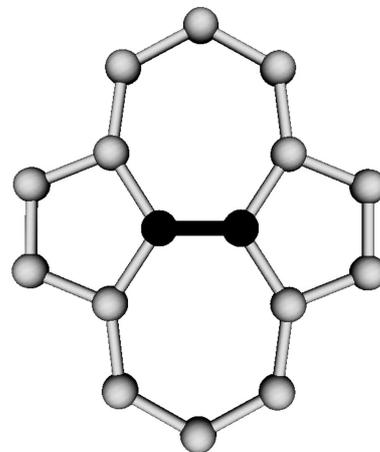
## 1. Введение

Дефекты и примеси оказывают существенное влияние на механические, электрические, оптические и прочие свойства твердых тел. При этом несовершенства кристаллической структуры могут играть как отрицательную, так и положительную роль. Например, в полупроводниках изовалентные примеси замещения приводят к рассеянию электронов и уменьшению электрической проводимости, а неизовалентные (доноры и акцепторы), напротив, намеренно вводятся в образец, чтобы повысить его проводимость при низких температурах [1]. В сверхпроводниках при увеличении количества дефектов критическая температура, как правило, уменьшается [2], тогда как критический ток может резко возрастать [3]. В большинстве случаев кристаллы при увеличении концентрации вакансий  $n_v$  становятся менее жесткими, что выражается в уменьшении их модуля упругости  $Y$ , но бывают и исключения: в графене [4] на зависимости  $Y(n_v)$  имеется максимум при  $n_v \sim 0.2\%$  [5].

С точки зрения дефектности структуры графен интересен тем, что в нем в отличие от трехмерных кристаллов могут существовать так называемые топологические дефекты, возникающие в результате перегруппировки межатомных связей, без удаления атомов из решетки и добавления в нее новых. Элементарным точечным дефектом такого типа является дефект Стоуна–Уэльса (Stone–Wales, SW), образующийся при трансформации SW [6] — повороте связи С–С (кора дефекта) на угол  $90^\circ$  (рис. 1). Как и в упомянутых выше примерах, дефекты SW в графене могут играть двойную роль. С одной стороны, они (наравне с другими структурными неоднородностями) рассеивают электронные

волны, приводя тем самым к деградации уникальных характеристик графена, обусловленных наличием в нем дираковских фермионов с высокой подвижностью [7]. С другой стороны, дефекты SW индуцируют в электронном спектре графена энергетическую щель [8], что расширяет диапазон возможных приложений графена в нанoeлектронике.

Поскольку для разрыва одной связи С–С в графене нужно затратить энергию  $\sim 5\text{ eV}$ , а в процессе образования дефекта SW происходит последовательный разрыв двух таких связей, высота потенциального барьера, препятствующего формированию этого дефекта, составляет  $U_f \sim 10\text{ eV}$  [9–11]. Чтобы преодолеть столь высокий барьер за счет термической активации, требуются ис-



**Рис. 1.** Трансформация Стоуна–Уэльса в гексагональной решетке. Черным выделена связь, которая при трансформации повернулась на угол  $90^\circ$  (кор дефекта).



**Рис. 2.** Фрагмент графена с адсорбированным атомом водорода. Вид сбоку. Серые кружки — атомы углерода, белый кружок — атом водорода.

ключительно высокие температуры, поэтому наиболее вероятным представляется образование дефектов SW под воздействием облучения или механических напряжений на стадии синтеза. Как бы то ни было, дефекты SW в графене наблюдаются экспериментально [12].

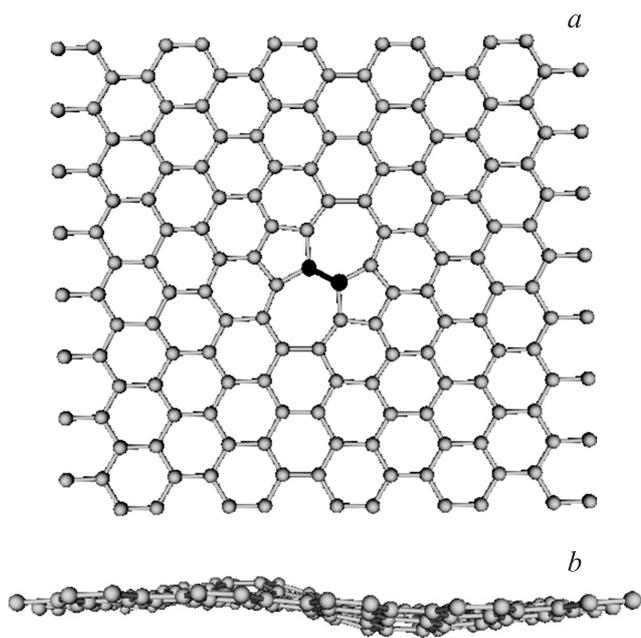
Хотя с термодинамической точки зрения дефекты SW неустойчивы, высота препятствующего их отжигу (т.е. обратной трансформации SW) барьера достаточно велика:  $U_a \sim 4 \text{ eV}$  [10,13], поэтому если они образовались, то будут присутствовать в образце в течение длительного времени даже при комнатной температуре. Возникает вопрос: можно ли каким-то образом понизить барьеры для формирования и отжига дефектов SW с целью облегчения контроля их концентрации в образце? В зависимости от того, в каком конкретном устройстве предполагается использовать графен, может потребоваться как формирование в нем большого количества дефектов SW, так и его полная очистка от них (см. выше).

Один из обсуждавшихся в литературе путей уменьшения величины  $U_f$  в углеродных нанотрубках (и графене как предельном случае нанотрубки бесконечно большого радиуса) заключается в сильной деформации образца [14]. Недавно в работе [15] был предложен другой подход: адсорбция на графен атомарного водорода или молекул OH. Хотя для обоснования этого подхода авторы [15] использовали строгие *ab initio* методики, по своей сути он основан на простых физических соображениях [16], заключающихся в том, что связи C—C между атомами углерода с  $sp^3$ -гибридизацией орбиталей (алмаз) менее прочные, чем между  $sp^2$ -гибридизованными атомами (графен). Например, при адсорбции на графен атома водорода формируется ковалентная связь C—H между ним и одним из атомов углерода, в результате чего последний приподнимается над плоскостью монослоя (рис. 2), сохраняя имевшиеся до адсорбции связи с тремя ближайшими соседями, т.е. его орбитали становятся  $sp^3$ -гибридизованными, как в алмазе [17], и поэтому три образуемые им связи C—C ослабевают. Если в процессе образования дефекта SW разрывается хотя бы одна из этих связей, то высота  $U_f$  барьера для формирования дефекта оказывается ниже, чем в графене без водорода. Грубая оценка, сделанная на основании известных значений энтальпии образования алмаза и графита [18] без учета чрезвычайно слабого взаимодействия между графеновыми слоями в графите [19], дает для разности энергий исходной и „ослабленной“ связей C—C величину  $\sim 1.2 \text{ eV}$ , что соответствует уменьшению  $U_f$  на  $\sim 10\%$ .

Можно ожидать, что стимулированное адсорбцией перераспределение электронной плотности приведет к ослаблению не только связей C—C, в которых на одном из атомов углерода адсорбирован водород, но и (пусть в меньшей степени) нескольких ближайших к ним связей C—C. Это облегчит необходимый для образования дефекта SW разрыв второй связи C—C [9,10], в результате чего величина  $U_f$  станет еще меньше. По-видимому, высота барьера  $U_a$  для отжига дефектов SW понизится примерно на ту же величину, что и  $U_f$  [11], но в процентном отношении понижение будет значительнее (в силу  $U_a < U_f$ ) и составит  $\sim 25\%$ .

Для проверки изложенных выше качественных соображений требуются строгие расчеты. Такие расчеты были выполнены в работе [15] с использованием теории функционала плотности (DFT). Было показано, что при повороте связи C—C, в которой на один из атомов углерода адсорбирован атом водорода, барьеры для формирования и отжига дефекта SW понижаются на  $\sim 30$  и  $\sim 40\%$  соответственно (этот путь трансформации SW будем называть путем I). Понижение барьеров оказывается еще более значительным ( $\sim 30$  и  $\sim 50\%$ ) для пути II, когда атом водорода адсорбирован на соседнем с поворачивающейся связью атоме углерода (аналогичный эффект имеет место при адсорбции двух, четырех и шести атомов водорода, а также двух молекул OH [15]). Авторы [15] объяснили полученные результаты тем, что функциональные группы (H и OH) способствуют уменьшению деформации и насыщению разорванных связей C—C в переходных конфигурациях, отвечающих вершинам соответствующих барьеров для трансформации SW.

Заметим, однако, что в работе [15] для моделирования дефекта SW использовалась маленькая 48-атомная сверхъячейка. Между тем известно [20], что дефект SW в графене не является плоским: после поворота связи C—C два атома его кора смещаются перпендикулярно плоскости монослоя в противоположных направлениях на  $\sim 0.3 \text{ \AA}$ , увлекая за собой большое количество других атомов, в результате чего профиль поперечных смещений приобретает синусообразную форму (рис. 3), причем волна смещений распространяется в обе стороны от кора дефекта на  $\sim 1 \text{ nm}$ . По этой причине размеры сверхъячейки должны быть достаточно велики. Согласно [20], при увеличении числа атомов  $N$  в сверхъячейке структурные и энергетические характеристики дефекта SW выходят на константу лишь при  $N \sim 200$ . Ввиду отмеченного представляет интерес изучить влияние адсорбции водорода на трансформацию SW в рамках более простого подхода, который, не сильно уступая по точности *ab initio* методам, во-первых, позволяет детально анализировать поверхности потенциальной энергии (ППЭ) сравнительно больших сверхъячеек (и находить тем самым высоты активационных барьеров), а во-вторых, дает возможность изучить процессы формирования/отжига дефектов SW в режиме реального времени методом молекулярной



**Рис. 3.** Синусоподобный дефект Стоуна–Уэльса в 160-атомной сверхъячейке. Вид сверху (*a*) и сбоку (*b*). Черным выделен кор дефекта.

динамики (МД). К числу таких подходов относятся, в частности, модели сильной связи, явно учитывающие квантово-механический вклад электронной подсистемы в межатомные взаимодействия. В настоящей работе одна из этих моделей использована для исследования путей формирования и отжига дефекта SW с адсорбированным на нем или вблизи него атомом водорода и определения высот соответствующих энергетических барьеров.

Статья организована следующим образом. В разделе 2 описаны использованные нами вычислительные методики. В разделе 3 сначала суммированы известные результаты моделирования дефекта SW в графене без водорода и адсорбции водорода на графен (бездефектный и с дефектом SW). Затем проанализирована ППЭ дефектной сверхъячейки, изучены возможные пути трансформации SW в присутствии адсорбированного атома водорода и найдены высоты встречающихся на этих путях барьеров. Рассчитаны частотные факторы в формуле Аррениуса для температурной зависимости скорости обратной трансформации SW по двум различным путям. Сделана оценка времен отжига дефектов SW при нескольких температурах. Полученные результаты сопоставлены с данными для дефекта SW в графене без водорода и расчетами методом МД. Раздел 4 содержит основные результаты и выводы.

## 2. Методы расчета

Графен моделировался 160-атомной прямоугольной сверхъячейкой с периодическими граничными усло-

виями по обоим направлениям в плоскости монослоя [11,13,21]. Чтобы убедиться в нечувствительности результатов к размерам ячейки периодичности, в некоторых случаях расчеты проводились также и для 260-атомной сверхъячейки [22,23]. Межатомные взаимодействия описывались в рамках неортогональной модели сильной связи [24]. Для объемных форм углерода и углеводородных наноструктур эта модель дает результаты, хорошо согласующиеся с экспериментом и *ab initio* расчетами [21,25]. В отличие от последних она гораздо менее требовательна к компьютерным ресурсам, что позволяет, в частности, за разумное время проводить детальный анализ ППЭ сложной формы для систем из нескольких сотен атомов, включая поиск седловых точек первого, второго и более высокого порядка. Найденные таким образом структурные и энергетические характеристики дефектов SW в графене близки к рассчитанным из первых принципов (см. [11,13,21–23]).

При оптимизации структуры стационарных атомных конфигураций мы выполняли релаксацию по периодам сверхъячейки и координатам всех атомов до тех пор, пока действующая на каждый атом сила не становилась меньше  $0.01 \text{ eV/\AA}$  (в отдельных случаях  $0.001 \text{ eV/\AA}$ ). Об устойчивости (неустойчивости) той или иной конфигурации мы судили по отсутствию (наличию) мнимых частот в спектре ее нормальных колебаний, который рассчитывался путем диагонализации гессиана. При моделировании временной эволюции дефекта SW методом молекулярной динамики использовался алгоритм скоростей Верле с шагом по времени  $\sim 0.3 \text{ fs}$  [13,21].

Для поиска седловых точек ППЭ, отвечающих вершинам активационных барьеров, использовался комбинированный подход. Сначала мы просто разрывали соответствующие межатомные связи и получали первое грубое приближение к искомой седловой конфигурации [26,27], а затем применяли методику линеаризации обобщенного вектора сил по смещениям атомов [28] и ускоряющий алгоритм [29], что позволяло путем итераций определить координаты атомов седловой конфигурации с высокой точностью и без чрезмерных затрат компьютерных ресурсов.

## 3. Результаты и их обсуждение

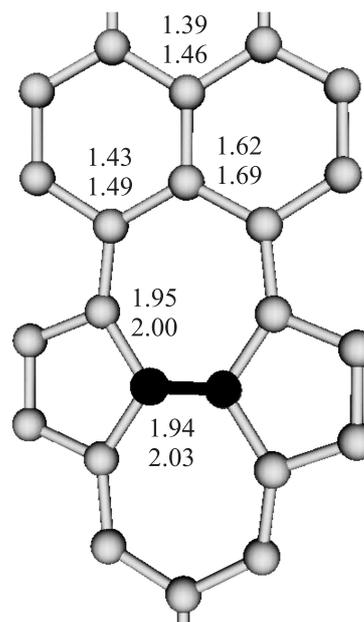
Поскольку наша задача заключается в том, чтобы выяснить, как изменяются энергетические характеристики дефекта SW после адсорбции водорода, дадим сначала краткий обзор имеющихся в литературе данных для дефекта SW в графене без водорода. Заметим, что сравнивать значения той или иной характеристики в отсутствие водорода и при его наличии имеет смысл лишь в том случае, если они найдены с использованием одной и той же вычислительной методики. Поэтому для графена без адсорбированного на нем водорода мы приводим результаты, полученные тем же методом, что и в настоящей работе для графена с водородом,

тем более что они хорошо согласуются с расчетами из первых принципов (см. ссылки в [11,13,22]).

Энергия формирования дефекта SW, определяемая как разность энергий графеновой сверхъячейки с дефектом и без него, равна  $E_f = 4.60$  eV [11]. Высоты барьеров для формирования и отжига дефекта минимальны, когда поворот связи C–C и поперечные смещения атомов происходят не последовательно, а синхронно, т.е. трансформация SW является „непланарной“. Их значения составляют  $U_f = 8.03$  eV и  $U_a = 3.43$  eV соответственно [11]. Переходному состоянию (седловой точке ППЭ) отвечает атомная конфигурация, которая асимметрична относительно кора дефекта и характеризуется всего одной разорванной связью C–C (в отличие от симметричной конфигурации с двумя разорванными связями при планарной трансформации SW).

Что касается адсорбции на графен атомарного водорода (рис. 2), количественной мерой ее энергетической выгоды (равно как и прочности связи водорода с графеном) является энергия адсорбции  $E_{ads} = E(H) + E(C_n) - E(C_nH)$ , где  $E(H)$  — энергия изолированного атома водорода,  $E(C_n)$  и  $E(C_nH)$  — энергии  $n$ -атомного фрагмента графена до и после адсорбции на него водорода соответственно. Для бездефектного графена разброс приводимых в литературе значений  $E_{ads}$  очень велик: от 0.38 до 2.07 eV (см. работу [17] и ссылки в ней). Это связано с различием используемых методов расчета и размеров ячейки периодичности. Наши результаты  $E_{ads} = 1.39$  и 1.45 eV для 160- и 260-атомной сверхъячейки соответственно прекрасно согласуются, например, с величиной  $E_{ads} = 1.44$  eV, полученной в работе [30] с использованием DFT.

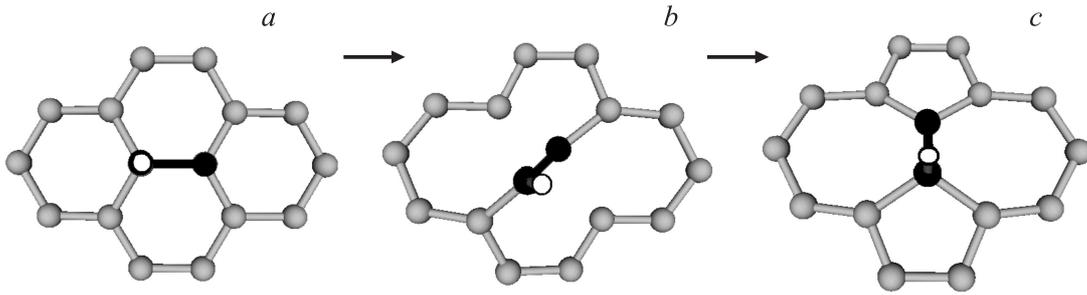
При адсорбции водорода на один из атомов кора дефекта SW энергия адсорбции возрастает на  $\Delta E_{ads} = 0.55$ – $0.58$  eV (рис. 4), что согласуется с результатом *ab initio* расчетов  $\Delta E_{ads} = 0.59$  eV, выполненных для дефекта SW в поверхностном слое графита [31]. По мере удаления места адсорбции от кора величина  $E_{ads}$  уменьшается до ее значения в бездефектном графене (в согласии с данными работы [32]), но для ближайших к кору атомов изменяется слабо (рис. 4). Это свидетельствует о том, что в процессе поворота связи C–C с адсорбированным на ней атомом водорода последний может как поворачиваться вместе с этой связью, так и легко перескакивать на один из соседних атомов углерода. С другой стороны, если трансформация SW осуществляется путем поворота связи C–C, рядом с которой адсорбирован атом водорода, этот атом может перескочить на один из атомов поворачиваемой связи. Далее показано, что такие перескоки действительно имеют место. Заметим, что увеличение числа атомов в сверхъячейке от 160 до 260 не приводит к заметному изменению величины  $E_{ads}$  (рис. 4). Это оправдывает использование для дальнейших расчетов 160-атомной сверхъячейки, что позволяет существенно сократить время вычислений без ущерба для их точности.



**Рис. 4.** Энергии адсорбции атома водорода (в электрон-вольтах) на кор дефекта SW и ближайшие к нему атомы углерода. Верхние и нижние числа отвечают 160- и 260-атомной сверхъячейке соответственно. Кор дефекта выделен черным.

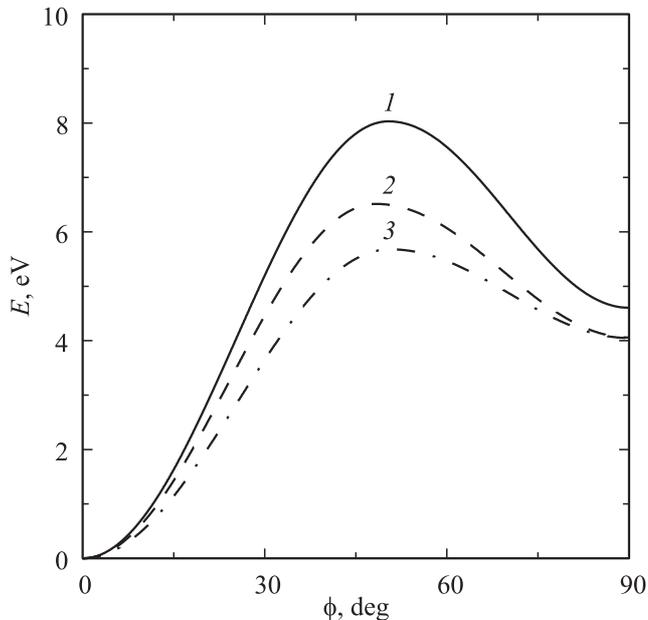
Перейдем к основным результатам настоящей работы. На рис. 5 приведена последовательность смены атомных конфигураций для формирования дефекта SW по пути I, когда атом водорода исходно адсорбирован на одном из атомов поворачиваемой связи C–C и остается на этом атоме до завершения поворота. В седловой конфигурации (рис. 5, *b*) разорваны две связи C–C (как при планарной трансформации SW в графене без водорода), причем атомы кора смещены перпендикулярно плоскости монослоя в одном направлении на  $\sim 0.2$  и  $\sim 1.2$  Å, а угол поворота проекции кора на эту плоскость составляет  $\phi_m = 48.3^\circ$ , т.е. чуть меньше, чем в отсутствие водорода [11]. Зависимость энергии системы  $E$  от  $\phi$  показана на рис. 6 вместе с аналогичной зависимостью для трансформации SW в отсутствие водорода. Видно, что адсорбция водорода на кор дефекта SW приводит к уменьшению как высоты барьера для формирования дефекта  $U_f = E(\phi = \phi_m) - E(\phi = 0)$ , так и высоты барьера для его отжига  $U_a = E(\phi = \phi_m) - E(\phi = 90^\circ)$ , которые понижаются на  $\sim 1.5$  и  $\sim 1$  eV соответственно и становятся равными  $U_f = 6.51$  eV и  $U_a = 2.45$  eV. Это согласуется со значениями  $U_f = 6.8$  eV и  $U_a = 2.6$  eV, полученными для пути I в рамках DFT [15].

При формировании/отжиге дефекта SW по пути II, когда атом водорода адсорбирован на одном из ближайших к кору атомов углерода и поэтому не поворачивается вместе с кором (рис. 7), в седловой конфигурации разорвана только одна связь C–C, как при „непланарной“ трансформации SW в отсутствие водорода [11]. При этом один из атомов кора смещен перпендикулярно плоскости



**Рис. 5.** Исходная (a), седловая (b) и конечная (c) атомные конфигурации при формировании дефекта SW по пути I. Вид сверху на фрагмент графеновой 160-атомной сверхъячейки, включающий кор дефекта. Обозначение атомов то же, что на рис. 1 и 2. При отжиге дефекта эти конфигурации сменяют друг друга в обратном порядке.

монослоя на  $\sim 0.6 \text{ \AA}$ , а угол поворота связи C–C равен  $\varphi_m = 50.7^\circ$ . Высоты барьеров для формирования и отжига дефектов SW по пути II составляют  $U_f = 5.68 \text{ eV}$  и  $U_a = 1.63 \text{ eV}$  соответственно. Эти величины несколько меньше значений  $U_f = 6.7 \text{ eV}$  и  $U_a = 2.2 \text{ eV}$ , найденных для пути II в работе [15] методом DFT, что может быть связано как с малыми размерами использованной в [15] графеновой сверхъячейки, так и с недостаточной точностью метода сильной связи (а скорее всего, и с тем, и с другим). Как бы то ни было, в присутствии адсорбированного атома водорода барьеры для прямой и обратной трансформации SW оказываются в 1.5–2 раза ниже, чем для графена без водорода.



**Рис. 6.** Энергия  $E$  графеновой 160-атомной сверхъячейки как функция угла  $\phi$  поворота проекции связи C–C на плоскость монослоя. За начало отсчета принята энергия бездефектной сверхъячейки. 1 — для графена без водорода [11], 2, 3 — для путей I и II соответственно трансформации SW в графене с адсорбированным на него атомом водорода (см. текст).

Итак, мы убедились, что адсорбция на графен атомарного водорода действительно приводит к значительному понижению активационных барьеров для формирования и отжига дефектов SW. В результате упрощается как создание этих дефектов в образце, так и его очистка от них. Для определенности рассмотрим подробнее термический отжиг дефектов SW при нагревании. Напомним, что температурная зависимость характерного времени  $\tau$  протекания того или иного термоактивируемого процесса определяется законом Аррениуса

$$\frac{1}{\tau(T)} = A \exp \left[ -\frac{U}{k_B T} \right], \quad (1)$$

где  $T$  — температура,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $A$  — частотный фактор,  $U$  — энергия активации данного процесса, которая обычно близка к высоте соответствующего энергетического барьера. Полагая величины  $U$  и  $A$  в формуле (1) равными их значениям для процесса отжига дефекта SW в графене без водорода  $U_a = 3.43 \text{ eV}$  и  $A_a = 8.50 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  [11], найдем времена отжига для нескольких характерных температур:  $\tau_a \sim 1 \text{ s}$ , 2 h и 180 лет при  $T = 800, 600$  и  $400^\circ\text{C}$  соответственно. Для путей I и II отжига дефекта SW в графене с адсорбированным на него атомом водорода (рис. 5, 7) расчет частотных факторов по формуле Виньярда [33] дает  $A_a = 2.64 \cdot 10^{15}$  и  $3.17 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  соответственно. С учетом того, что  $U_a = 2.45 \text{ eV}$  для пути I и  $1.63 \text{ eV}$  для пути II (см. выше), из формулы (1) получим  $\tau_a \sim 40 \mu\text{s}$ , 20 ms и 5 min для пути I и  $\tau_a \sim 0.01 \mu\text{s}$ , 1  $\mu\text{s}$  и 0.5 ms для пути II при  $T = 800, 600$  и  $400^\circ\text{C}$  соответственно, т.е. после адсорбции водорода требуемое для отжига время уменьшается на несколько порядков. Даже при сравнительно низкой температуре  $T = 200^\circ\text{C}$  время отжига дефекта SW по пути II составляет чуть больше 1 min.

Для проверки и обоснования полученных результатов мы изучили процесс отжига дефектов SW в режиме реального времени, используя для этих целей метод МД. Визуализация полученных результатов в виде „компьютерной анимации“ позволила нам непосредственно определить время отжига  $\tau_a$  при нескольких температурах в интервале  $T = 2000\text{--}5000 \text{ K}$  (при

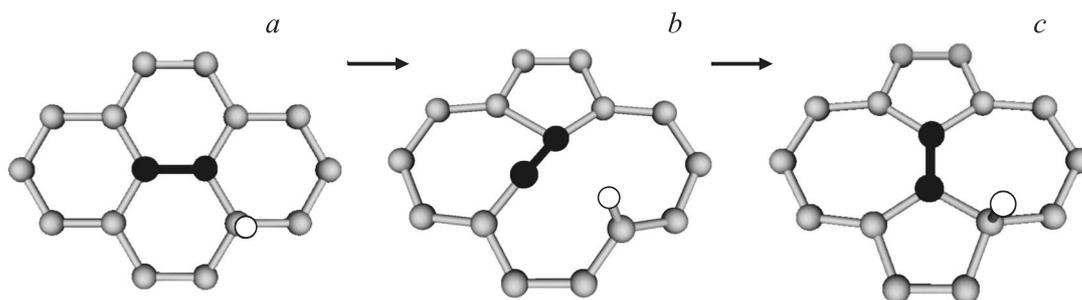


Рис. 7. То же, что на рис. 5, при формировании дефекта SW по пути II.

более низких температурах величина  $\tau_a$  в соответствии с (1) экспоненциально возрастает, что влечет за собой соответствующее увеличение длительности вычислений, делая их трудноосуществимыми из-за ограниченной производительности компьютеров). Результаты расчета  $\tau_a$  представлены на рис. 8. Видно, что для отжига дефекта SW в графене без водорода они в целом согласуются с формулой (1), хотя разброс данных достаточно велик (это не удивительно в силу вероятностного характера процесса отжига дефекта).

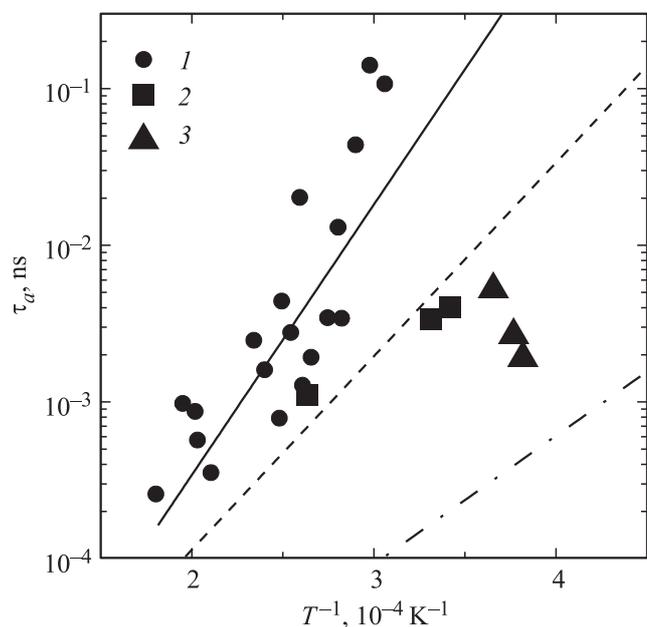


Рис. 8. Зависимость времени отжига  $\tau_a$  дефекта SW в графене от обратной температуры  $T^{-1}$ . Точки — данные молекулярной динамики: 1 — для графена без водорода, 2 — для графена с адсорбированным на кор дефекта атомом водорода (путь I), 3 — для графена с атомом водорода, адсорбированным на ближайший к кору атом углерода (путь II). Сплошная, штриховая и штрихпунктирная линии — результаты расчета по формуле (1) при  $U = 3.43$  eV и  $A = 8.50 \cdot 10^{15}$  s $^{-1}$  (без водорода [11]);  $U = 2.45$  eV,  $A = 2.64 \cdot 10^{15}$  s $^{-1}$  (с водородом, путь I) и  $U = 1.63$  eV,  $A = 3.17 \cdot 10^{15}$  s $^{-1}$  (с водородом, путь II) соответственно.

Отжиг дефекта SW в присутствии водорода мы зафиксировали всего шесть раз (рис. 8). В трех из них атом водорода был исходно адсорбирован на коре дефекта, и обратная трансформация SW проходила по пути I (рис. 5). При этом данные МД хорошо согласуются с расчетами по формуле (1) для соответствующих значений  $U$  и  $A$  (рис. 8). В трех других случаях атом водорода изначально располагался на ближайшем к кору дефекта атоме углерода, поэтому можно было ожидать, что отжиг дефекта будет проходить по пути II (рис. 7). Однако визуальный анализ процесса отжига показал, что поворот связи C–C сопровождается перескоками атома водорода на кор дефекта и обратно, т. е. нельзя однозначно отнести путь обратной трансформации SW к типу I или типу II. Следствием этого являются „промежуточные“ значения времени отжига  $\tau_a$ , которые оказываются меньше, чем дает формула (1) для пути I, но больше, чем для пути II (рис. 8). Обращает на себя внимание тот факт, что отжиг дефекта SW наблюдался только в ограниченном диапазоне температур  $T = 2600–3800$  K. За пределами этого интервала (в  $\sim 50$  случаях) имели место либо десорбция атома водорода (при  $T > 3800$  K), либо его длительные блуждания по сверхъячейке, в результате чего большую часть времени он находился вдали от дефекта и не мог влиять на трансформацию SW (при  $T < 2600$  K). Следует иметь в виду, что в условиях реального эксперимента существует динамическое равновесие между процессами адсорбции и десорбции водорода, поэтому среднее время, в течение которого поблизости от дефекта SW находится адсорбированный атом водорода (а значит, и время отжига дефекта), определяется не только температурой, но и концентрацией атомарного водорода в окружающей среде.

В заключение упомянем не влияющий на отжиг дефекта SW, но весьма интересный эффект, который несколько раз наблюдался при нагревании сверхъячейки с адсорбированным вблизи кора дефекта атомом водорода (рис. 7, c). После того как в процессе обратной трансформации SW разрывалась одна из связей C–C и конфигурация становилась близкой к седловой (рис. 7, b), атом водорода проходил через образовавшееся „окно“ без разрыва связи C–H, оставаясь при этом адсорбированным, но уже с другой стороны монослоя.

Такая „преадсорбция“ возможна, конечно, только для „подвешенного“ (suspended), т.е. не находящегося на подложке графена.

#### 4. Заключение

Используя неортогональную модель сильной связи, в настоящей работе мы детально исследовали поверхность потенциальной энергии 160-атомной графеновой сверхъядейки с дефектом SW и показали, что адсорбция на дефект или в его окрестности атомарного водорода приводит к резкому уменьшению энергетических барьеров для прямой и обратной трансформации SW. Тем самым мы, в частности, подтвердили результаты работы [15], полученные в рамках более строгого *ab initio* подхода, но для слишком маленькой 48-атомной сверхъядейки. Мы также изучили процесс отжига дефекта SW в режиме реального времени, используя для этой цели метод молекулярной динамики, и убедились, что при найденных нами на основе статического анализа значениях энергии активации и частотного фактора температурная зависимость времени отжига в целом согласуется с формулой Аррениуса.

Таким образом, вывод о понижении активационных барьеров при адсорбции водорода не зависит от конкретной вычислительной методики и размера ячейки периодичности. Следовательно, можно ожидать, что адсорбция на графен атомарного водорода существенно облегчит как создание дефектов SW в образце (например, с целью индуцировать щель в электронном спектре для приложений в наноэлектронике [8]), так и его очистку от них (если требуется максимально повысить электрическую проводимость [7]), т.е. контроль концентрации дефектов SW значительно упростится. В этом отношении гидрогенизация графена представляет собой альтернативу его механической деформации.

Заметим, что рассмотренный путь понижения активационных барьеров для трансформации SW не ограничен планарными углеродными структурами. Так, например, недавно синтезированные углеродные нанонитки (nanothreads) [34] образуются из покрытых атомарным водородом нанотрубок (3, 0) путем последовательных трансформаций SW, в процессе которых атомы водорода поворачиваются вместе со связями C–C.

Авторы признательны М.М. Маслову и К.П. Катину за плодотворные дискуссии, послужившие стимулом к работе над этой статьей.

#### Список литературы

- [1] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников. Наука, М. (1977). 672 с.
- [2] А.А. Абрикосов. Основы теории металлов. Наука, М. (1987). 520 с.
- [3] Д. Сан-Жам, Г. Сарма, Е. Томас. Сверхпроводимость второго рода. Пер. с англ. Мир, М. (1970). 364 с.
- [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 666 (2004).
- [5] G. López-Polín, C. Gómez-Navarro, V. Parente, F. Guinea, M.I. Katsnelson, F. Pérez-Murano, J. Gómez-Herrero. *Nature Phys.* **11**, 26 (2015).
- [6] A.J. Stone, D.J. Wales. *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
- [7] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov. *Nature* **438**, 197 (2005).
- [8] X. Peng, R. Ahuja. *Nano Lett.* **8**, 4464 (2008).
- [9] E. Kaxiras, K.C. Pandey. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2693 (1988).
- [10] L. Li, S. Reich, J. Robertson. *Phys. Rev. B* **72**, 184 109 (2005).
- [11] A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Lett. A* **379**, 1757 (2015).
- [12] J.C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M.D. Rossell, M.F. Crommie, A. Zettl. *Nano Lett.* **8**, 3582 (2008).
- [13] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **57**, 802 (2015).
- [14] T. Dumitrică, B.I. Yakobson. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2775 (2004).
- [15] A.J.M. Nascimento, R.W. Nunes. *Nanotechnology* **24**, 435 707 (2013).
- [16] Л. Паулинг. Природа химической связи. Пер. с англ. Госхимиздат, М.–Л. (1947). 438 с.
- [17] А.А. Dzhurakhalov, F.M. Peeters. *Carbon* **49**, 3258 (2011).
- [18] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание / Под ред. В.П. Глушко. Наука, М. (1979). Т. II. Кн. 1. 440 с.
- [19] L.A. Girifalco, R.A. Lad. *J. Chem. Phys.* **25**, 693 (1956).
- [20] J. Ma, D. Alfé, A. Michaelides, E. Wang. *Phys. Rev. B* **80**, 033 407 (2009).
- [21] L.A. Openov, A.I. Podlivaev. *Physica E* **70**, 165 (2015).
- [22] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *ФТТ* **57**, 1450 (2015).
- [23] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *Письма в ЖЭТФ* **101**, 190 (2015).
- [24] M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Lett. A* **373**, 1653 (2009).
- [25] М.М. Маслов, Д.А. Лобанов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **51**, 609 (2009).
- [26] X.-J. Han, Y. Wang, Z.-Z. Lin, W. Zhang, J. Zuang, X.-J. Ning. *J. Chem. Phys.* **132**, 064 103 (2010).
- [27] С.А. Шостаченко, М.М. Маслов, В.С. Прудковский, К.П. Катин. *ФТТ* **57**, 1007 (2015).
- [28] J. Simons, P. Jørgensen, H. Taylor, J. Ozment. *J. Phys. Chem.* **87**, 2745 (1983).
- [29] M.J.D. Powell. *Math. Prog.* **1**, 26 (1971).
- [30] D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein. *Phys. Rev. B* **77**, 035 427 (2008).
- [31] S. Letardi, M. Gelino, F. Cleri, V. Rosato. *Surf. Sci.* **496**, 33 (2002).
- [32] L. Chen, J. Li, D. Li, M. Wei, X. Wang. *Solid State Commun.* **152**, 1985 (2012).
- [33] G.H. Vineyard. *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 121 (1957).
- [34] T.C. Fitzgibbons, M. Guthrie, E. Xu, V.H. Crespi, S.K. Davidowski, G.D. Cody, N. Alem, J.V. Badding. *Nature Mater.* **14**, 43 (2015).