

## О термической устойчивости графона

© А.И. Подливаев, Л.А. Опенев<sup>†</sup>

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,  
115409 Москва, Россия

(Получена 2 декабря 2010 г. Принята к печати 22 декабря 2010 г.)

Методом молекулярной динамики исследована термоактивированная миграция атомов водорода в графоне — магнитном полупроводнике, представляющем собой монослой графена, покрытый с одной стороны водородом. Непосредственно определена температурная зависимость характерного времени разупорядочения графона из-за перескоков атомов водорода на соседние атомы углерода. Найдена энергия активации этого процесса:  $E_a = (0.05 \pm 0.01)$  эВ. Малая величина  $E_a$  указывает на крайне низкую термическую устойчивость графона, что является серьезным препятствием для его практического использования в нанoeлектронике.

### 1. Введение

Графен (graphene) [1] — гексагональный монослой из атомов углерода — представляет интерес как для фундаментальной физики (дираковские фермионы в твердом теле), так и для практических приложений (нанoeлектроника [2]). В настоящее время внимание привлекают к себе и различные производные графена, такие, например, как графан (graphane)  $\text{CH}$  — полностью насыщенный с обеих сторон водородом монослой графена [3,4], диаман — двухслойный графен с адсорбированными на его внешних поверхностях атомами водорода [5] и др.

Недавно в работе [6] было теоретически предсказано существование еще одного углеводорода на основе графена — графона (graphone)  $\text{C}_2\text{H}$ , представляющего собой монослой графена, на котором атомы водорода адсорбированы только с одной стороны (а не с двух, как у графана). Согласно расчетам [6], выполненным в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием обобщенного градиентного приближения, графон, подобно графану, является диэлектриком, но с гораздо меньшей шириной запрещенной зоны,  $E_g \approx 0.5$  эВ (в графене  $E_g \approx 5$  эВ [7]). Интересно, что, в отличие от немагнитных графена и графана, графон, согласно теории [6], обладает магнитными свойствами: локальные магнитные моменты негидрогенизированных атомов углерода упорядочиваются ферромагнитным образом при температуре Кюри  $T_C \approx 300$ – $400$  К. Это сулит графону широкие перспективы использования в различных нанoeлектронных (например, спинтронных) устройствах.

Круг возможных применений графона в значительной мере зависит от степени его термической устойчивости. Действительно, термоактивированные перескоки атомов водорода между соседними атомами углерода могут привести к существенному искажению структуры графона и, как следствие, к неконтролируемому изменению его магнитных характеристик (в том числе к их неоднородности по образцу или даже полной утрате). В работе [6] устойчивость графона при температуре  $T = 300$  К показана методом молекулярной динамики в рамках DFT. Однако время „компьютерного эксперимента“, в

течение которого графон сохранял свою структуру, при этом составило всего лишь 3 пс — явно недостаточно для того, чтобы делать окончательные выводы о его устойчивости.

Как известно, использование первопринципных (*ab initio*) методов при моделировании динамических процессов требует очень больших затрат компьютерных ресурсов и поэтому позволяет изучить эволюцию системы из  $\sim 100$  атомов (кластера или сверхъядейки с периодическими граничными условиями) в течение весьма непродолжительного (недостаточного для набора необходимой статистики) времени  $\sim 10$  пс. Цель настоящей работы заключается в моделировании термоактивированной миграции водорода в графоне методом молекулярной динамики с использованием модели сильной связи [8], которая представляет собой разумный компромисс между более строгими подходами *ab initio* и чрезмерно упрощенными классическими потенциалами межатомного взаимодействия. Эта модель хорошо описывает как небольшие углеводородные кластеры [9–13], так и макроскопические системы [8], позволяя в комбинации с методом молекулярной динамики довести время моделирования до 1 нс–1 мкс [9–14]. Ранее она была успешно использована для изучения термической десорбции водорода из графана [13] и эффекта спонтанной регенерации границы раздела графен/графан при ее разупорядоченности [14], а также для расчета зависимости ширины диэлектрической щели нанолент из графана от их ширины [15]. Мы покажем, что процессы перескока атомов водорода между соседними атомами углерода в графоне характеризуются чрезвычайно низкой энергией активации (почти на 2 порядка меньшей энергии активации десорбции водорода), в результате чего даже при температуре жидкого азота характерное время разупорядочения структуры графона не превышает 1 нс.

### 2. Методы расчета

Для моделирования термоактивированной миграции водорода в графоне методом молекулярной динамики мы использовали кластер  $\text{C}_{54}\text{H}_{60}$ , представляющий собой фрагмент графена, пассивированный по краям водоро-

<sup>†</sup> E-mail: LAOpenov@mephi.ru

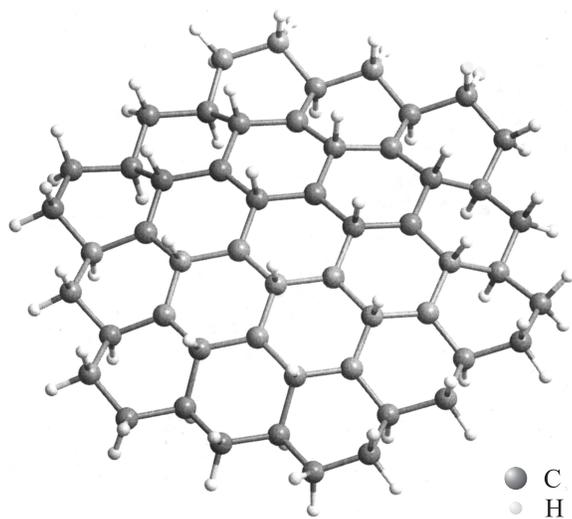


Рис. 1. Кластер  $C_{54}H_{60}$  — фрагмент графена.

дом (число пассивирующих периферийных атомов водорода равно 48) и включающий, кроме того, 12 „внутренних“ атомов водорода, адсорбированных на нем с одной стороны и формирующих фрагмент собственно графена (рис. 1). Пассивирование требуется для того, чтобы насытить „болтающиеся“ связи  $sp$ - и  $sp^2$ -гибридизованных граничных атомов углерода и тем самым, во-первых, ослабить эффекты конечных размеров и, во-вторых, исключить (или свести к минимуму) перескок водорода с центральных атомов углерода на крайние.

В начальный момент времени каждому атому сообщались случайные скорости и смещения (так, чтобы импульс и момент импульса кластера как целого были равны нулю). Далее вычислялись действующие на атомы силы, и классические уравнения движения решались численно с шагом по времени  $t_0 = 2.72 \cdot 10^{-16}$  с. Полная энергия системы в процессе моделирования оставалась неизменной (микрoканонический ансамбль [16,17]), так что роль температуры играла так называемая „динамическая температура“, являющаяся мерой энергии относительного движения атомов и вычислявшаяся по формуле [17,18]  $\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} k_B T (3n - 6)$ , где  $\langle E_{kin} \rangle$  — усредненная по времени кинетическая энергия системы,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $n = 114$  — число атомов в кластере (поправки на конечные размеры теплового резервуара [19,20] не учитывались из-за большого числа атомов  $n > 100$ ).

Для расчета сил межатомного взаимодействия на каждом шаге молекулярной динамики была использована модифицированная по сравнению с работой [21] неортогональная модель сильной связи [8], которая в явном виде включает квантово-механический („зонный“) вклад электронной подсистемы в полную энергию. При этом учитывались все валентные электроны системы: по одному от каждого атома водорода ( $1S$ ) и по четыре от каждого атома углерода ( $2S$  и  $2P$ ).

Для расчета высоты  $U$  энергетического барьера, препятствующего миграции водорода по графону, мы исследовали гиперповерхность потенциальной энергии системы  $E_{pot}$  как функцию координат составляющих ее атомов. Стационарные точки  $E_{pot}$  (локальные минимумы и седловые конфигурации) определялись соответственно методом структурной релаксации и путем поиска в нормальных координатах [22,23].

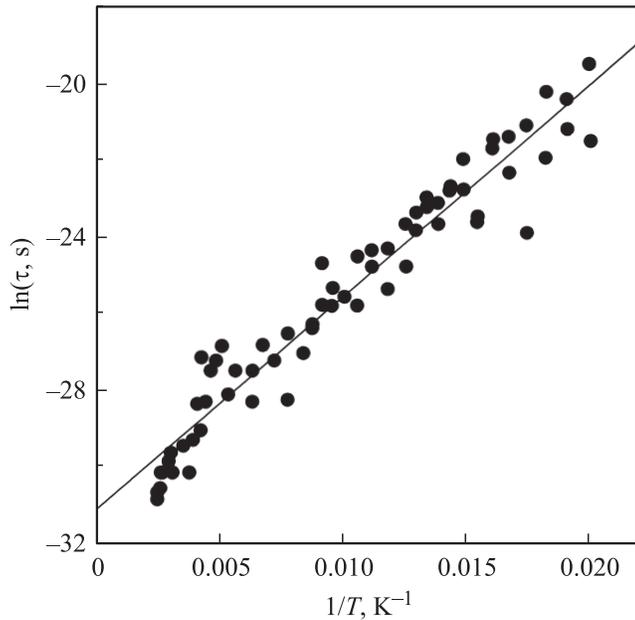
### 3. Результаты

Проанализировав атомные конфигурации, возникающие в процессе моделирования динамики графена, мы непосредственно нашли время миграции водорода  $\tau$  при 66 различных наборах начальных атомных скоростей и смещений, соответствующих температурам  $T = 50$ –400 К. Величина  $\tau$  определялась как время, прошедшее с момента начала моделирования до перескока одного из 12 непассивирующих атомов водорода (рис. 1) на соседний атом углерода. В результате такого перескока одна ковалентная связь С–Н разрывается, а другая формируется. Процесс „переключения“ связей происходит за время  $\sim 10$  фс. Обратного перескока мигрировавшего атома мы ни разу не наблюдали, т.е. миграция водорода в графоне (в отличие от графана [14]) представляет собой необратимый процесс. Физическая причина такой необратимости заключается в том, что миграция приводит к понижению энергии, т.е. графон представляет собой метастабильную (отвечающую не глобальному, а локальному минимуму энергии) конфигурацию, и атомам водорода энергетически выгоднее образовывать связи с соседними атомами углерода, принадлежащими разным подрешеткам графена. Далее мы вернемся к этому вопросу.

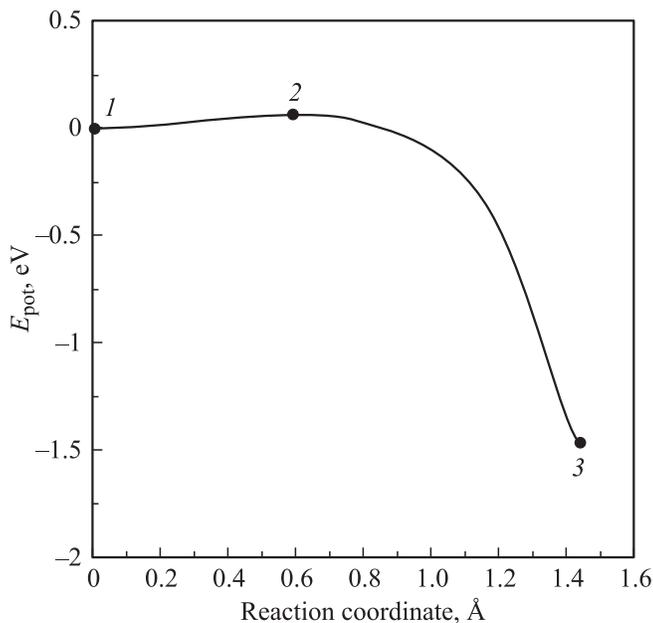
На рис. 2 представлена расчетная зависимость логарифма  $\tau$  от обратной температуры. Видно, что она достаточно хорошо аппроксимируется прямой линией, что говорит о применимости к описанию миграции водорода стандартной формулы Аррениуса,

$$\tau^{-1}(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где  $A$  — не зависящий (или слабо зависящий) от температуры частотный множитель,  $E_a$  — энергия активации процесса миграции, которая определяется по углу наклона прямой на рис. 2. При понижении температуры от 400 до 50 К время миграции  $\tau$  экспоненциально возрастает на 4 порядка величины, от  $\sim 0.1$  пс до  $\sim 1$  нс. Статистический анализ результатов „компьютерного эксперимента“ дает  $E_a = (0.05 \pm 0.01)$  эВ и  $A = 10^{(13.5 \pm 0.1)} \text{с}^{-1}$ . Обращает на себя внимание очень малая величина  $E_a$ , которая оказывается примерно в 50 раз меньше энергии активации процесса десорбции водорода из графана [13]. Физически это связано с тем, что для десорбции требуется разрыв прочной ковалентной связи С–Н, тогда как



**Рис. 2.** Зависимость логарифма времени миграции  $\tau$  одного атома водорода в кластере  $C_{54}H_{60}$  от обратной температуры  $T$ . Точки — результаты расчета; сплошная линия — линейная аппроксимация с использованием метода наименьших квадратов.



**Рис. 3.** Зависимость потенциальной энергии  $E_{\text{pot}}$  сверхъядейки  $C_{200}H_{100}$  с периодическими граничными условиями от координаты реакции при миграции атома водорода на длину связи  $C-C$ . За начало отсчета принята энергия исходной (до миграции) атомной конфигурации. В качестве оси координаты реакции выбрана прямая, проходящая через два атома углерода, между которыми происходит миграция атома водорода. 1 — исходная конфигурация графена; 2 — седловая точка, определяющая энергетический барьер для процесса миграции; 3 — конфигурация после миграции.

при миграции эта связь лишь „переключается“ с одного атома углерода на другой.

Поскольку энергия активации миграции определяется высотой  $U$  препятствующего миграции энергетического барьера, мы рассчитали величину  $U$  в графене, используя сверхъядейку  $C_{200}H_{100}$  из 100 элементарных ячеек  $C_2H$  с периодическими граничными условиями. Зависимость потенциальной энергии системы от координаты реакции представлена на рис. 3. Видно, что барьер для миграции атома водорода очень низкий,  $U = 0.058$  эВ — в соответствии с малой энергией активации (как правило,  $U \approx E_a$  [10]). В координатном пространстве этот барьер расположен ближе к атому углерода, связь  $C-H$  с которым при миграции разрывается, чем к атому, с которым формируется новая связь  $C-H$ . Подчеркнем, что результатом миграции является резкое (на 1.46 эВ) уменьшение энергии, и поэтому барьер для обратного перескока атома водорода оказывается очень большим. Это и является причиной необратимости процесса миграции, о которой шла речь выше.

#### 4. Обсуждение результатов

Согласно нашим расчетам, при  $T = 300$  К время миграции атомов водорода в графене составляет  $\tau = 0.1-1$  пс (довольно большой разброс значений  $\tau$  при фиксированной температуре объясняется тем, что процесс миграции является вероятностным по своей природе, и поэтому величина  $\tau$  может существенно различаться для разных наборов начальных скоростей и смещений атомов, даже если они соответствуют одной и той же температуре). На первый взгляд это противоречит результатам работы [6], авторы которой (опять же методом молекулярной динамики) показали, что при  $T = 300$  К графен сохраняет свою структуру в течение 3 пс. Заметим, однако, что в работе [6] приведены данные только одного „компьютерного эксперимента“ при одной температуре, а этого недостаточно для однозначного вывода о термической устойчивости (в том числе по причине отмеченного выше вероятностного характера процесса миграции). Мы же, напротив, выполнили детальный анализ динамики графена в очень широком диапазоне температур, набрав при этом достаточно большую статистику и определив температурную зависимость времени миграции. Еще одним фактором, который мог существенно повлиять на полученные в работе [6] результаты, является слишком малый размер системы, для которой проводилось моделирование ( $C_8H_4$ ).

Заметим, что найденные нами значения энергии активации процесса миграции водорода,  $E_a = (0.05 \pm 0.01)$  эВ, и высоты препятствующего миграции энергетического барьера,  $U = 0.058$  эВ, прекрасно согласуются с величиной  $U = 0.06$  эВ, рассчитанной для графена в [24] из первых принципов. Наше значение величины понижения энергии графена при миграции одного атома водорода на длину связи  $C-C$  (1.46 эВ)

также практически совпадает с полученным в [23] значением (1.44 эВ).

На наш взгляд, чрезвычайно низкая термическая устойчивость графена делает этот наноматериал мало перспективным для практического использования в электронных приборах. Действительно, согласно оценке с использованием формулы (1) и найденных нами значений входящих в эту формулу параметров  $A$  и  $E_a$ , характерное время разупорядочения структуры графена становится макроскопическим ( $> 10^{10}$  с) лишь при охлаждении графена до  $T \approx 10$  К. При более высоких температурах (рис. 1) атомная конфигурация графена вследствие миграции водорода очень быстро нарушается (даже при  $T = 77$  К время миграции не превышает 1 нс), что должно приводить к неоднородности электронных и магнитных характеристик по образцу. Нельзя также исключать возможность фазового расслоения графена на обогащенные и обедненные водородом области. Этот вопрос требует отдельного исследования.

## 5. Заключение

Мы полагаем, что графон (в отличие от графена и графана) не пригоден для использования в наноматериалах по причине его низкой устойчивости даже при температуре жидкого азота. Альтернативой графону как наноматериалу магнитному полупроводнику может оказаться фторированный графон [24], в котором водород заменен фтором.

Авторы признательны М.М. Маслову за помощь в работе и обсуждение результатов.

Работа выполнена в рамках реализации проектов РФФИ (№ 09-02-00701-а), АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы“ (№ 2.1.1/10026), ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы (государственный контракт № 416) и ФЦП „Развитие инфраструктуры нанотехнологий в Российской Федерации на 2008–2011 годы“ (государственный контракт № 16.647.11.2008).

## Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science*, **306** (5696), 666 (2004).
- [2] A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nature Mater.*, **6** (3), 183 (2007).
- [3] J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, G.D. Barber. *Phys. Rev. B*, **75** (15), 153 401 (2007).
- [4] 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, K.S. Novoselov. *Science*, **323** (5914), 610 (2009).
- [5] Л.А. Чернозатонский, П.Б. Сорокин, А.Г. Квашнин, Д.Г. Квашнин. *Письма ЖЭТФ*, **90** (2), 144 (2009).
- [6] J. Zhou, Q. Wang, Q. Sun, X.C. Chen, Y. Kawazoe, P. Jena. *Nano Lett.*, **9** (11), 3867 (2009).
- [7] S. Lebegue, M. Klintonberg, O. Eriksson, M.I. Katsnelson. *Phys. Rev. B*, **79** (24), 245 117 (2009).
- [8] M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Lett. A*, **373** (18–19), 1653 (2009).
- [9] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *ФТТ*, **50** (6), 1146 (2008).
- [10] М.М. Маслов, Д.А. Лобанов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ*, **51** (3), 609 (2009).
- [11] М.М. Маслов. *Хим. физика*, **28** (4), 43 (2009).
- [12] М.М. Маслов. *Хим. физика*, **29** (2), 92 (2010).
- [13] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *Письма ЖТФ*, **36** (1), 69 (2010).
- [14] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *Письма ЖЭТФ*, **90** (6), 505 (2009).
- [15] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *ФТП*, **45** (5), 644 (2011).
- [16] E.M. Pearson, T. Halicioglu, W.A. Tiller. *Phys. Rev. A*, **32** (5), 3030 (1985).
- [17] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *Письма ЖЭТФ*, **84** (2), 73 (2006).
- [18] C. Xu, G.E. Scuseria. *Phys. Rev. Lett.*, **72** (5), 669 (1994).
- [19] J.V. Andersen, E. Bonderup, K. Hansen. *J. Chem. Phys.*, **114** (15), 6518 (2001).
- [20] Л.А. Опенов, Д.А. Лобанов, А.И. Подливаев. *ФТТ*, **52** (1), 187 (2010).
- [21] J. Zhao, J.P. Lu. *Phys. Lett. A*, **319** (5–6), 523 (2003).
- [22] V.F. Elesin, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Low-Dim. Structur.*, **11/12**, 91 (2000).
- [23] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ*, **48** (11), 2104 (2006).
- [24] D.W. Boukhvalov. *Physica E*, **43**, 199 (2010).

Редактор Л.В. Шаронова

## On the thermal stability of graphone

A.I. Podlivaev, L.A. Openov

National Research Nuclear University «MEPhI»,  
115409 Moscow, Russia

**Abstract** Making use of molecular dynamics technique, we study the thermally activated migration of hydrogen atoms in graphone — a magnetic semiconductor representing itself as a graphene monolayer covered with hydrogen on one side. We directly determine the temperature dependence of a characteristic time for graphone disordering due to hopping of hydrogen atoms to nearest carbon atoms. The activation energy of this process is found to be  $E_a = (0.05 \pm 0.01)$  eV. The small value of  $E_a$  points to an extremely low thermal stability of graphone, this being a severe obstacle for its practical use in nanoelectronics.