

01;11

О термической устойчивости графена с полной односторонней гидрогенизацией

© Л.А. Опенов, А.И. Подливаев

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
115409 Москва, Россия
e-mail: LAOpenov@mephi.ru

(Поступило в Редакцию 13 марта 2012 г.)

Методом молекулярной динамики непосредственно рассчитана температурная зависимость времени десорбции водорода из графена с полной односторонней гидрогенизацией. Найдены энергия активации $E_a = (0.75 \pm 0.1) \text{ eV}$ и частотный фактор $A = (2.5 \pm 1) \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ процесса десорбции. Сделан вывод о сравнительно низкой термической устойчивости этой квазидвумерной углеводородной системы, что делает проблематичным ее практическое использование.

После открытия графена [1] большое внимание уделяется его различным производным и химическим модификациям, представляющим интерес с практической точки зрения. Например, при полном насыщении монослоя графена водородом (так, что адсорбированные на разных углеродных подрешетках атомы водорода находятся по разные стороны от плоскости монослоя) образуется графан CH [2,3], который, в отличие от графена (бесщелевого полупроводника), является диэлектриком с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 5.4 \text{ eV}$ [4,5]. Если в графене оставить атомы водорода, адсорбированные только с одной стороны, то мы получим графон C_2H — магнитный полупроводник с $E_g \approx 0.5 \text{ eV}$ и температурой Кюри $T_C \approx 300\text{--}400 \text{ K}$ [6]. Ни графон, ни графан не годятся для реальных практических приложений (первый — по причине малой величины E_g и быстрого разупорядочения вследствие миграции водорода на соседние вакантные узлы даже при низкой температуре [7], а второй — из-за невозможности приготовить его на твердой подложке). Альтернативой является графен с полной односторонней гидрогенизацией (single-side hydrogenated graphene, SSHG) CH [8,9], в котором атомы водорода адсорбированы (в отличие от графана) только с одной стороны, но (в отличие от графана) не на каждом втором атоме углерода, а на всех. Величина E_g в SSHG достаточно велика (на 1.6 eV меньше, чем в графене [8,10]), и он в принципе может быть изготовлен на твердотельной подложке. Остается вопрос о его термической устойчивости, а именно — о температурной зависимости времени десорбции водорода из SSHG. Поиск ответа на этот вопрос посредством атомистических компьютерных расчетов и составляет предмет данной статьи.

Исходный образец графена мы моделировали 54-атомным фрагментом гексагонального углеродного монослоя, пассивированного по краям водородом с целью насытить „болтающиеся“ связи у sp -гибридизованных атомов углерода для ослабления эффектов конечных размеров [5]. Фрагмент SSHG получается из него путем присоединения к каждому атому углерода одного атома водорода с одной стороны от плоскости исходного мо-

нослоя. В результате мы имеем изображенный на рис. 1 кластер $\text{C}_{54}\text{H}_{72}$, моделирующий SSHG. Нашей целью было определение температурной зависимости времени τ , требующегося для отрыва от кластера $\text{C}_{54}\text{H}_{72}$ одного из 54 неактивируемых (формирующих собственно SSHG) атомов водорода, что соответствует десорбции $\approx 2\%$ водорода из макроскопического образца, т. е. формированию в SSHG сравнительно большого количества дефектов, достаточного для существенного изменения электрических характеристик. Фактически величину $\tau(T)$ можно рассматривать как характерное „время жизни“ SSHG при заданной температуре T .

Для непосредственного определения $\tau(T)$ мы выполнили „компьютерный эксперимент“, изучив временную эволюцию кластера $\text{C}_{54}\text{H}_{72}$ при различных температурах методом молекулярной динамики. В начальный момент времени каждому атому сообщались случайные

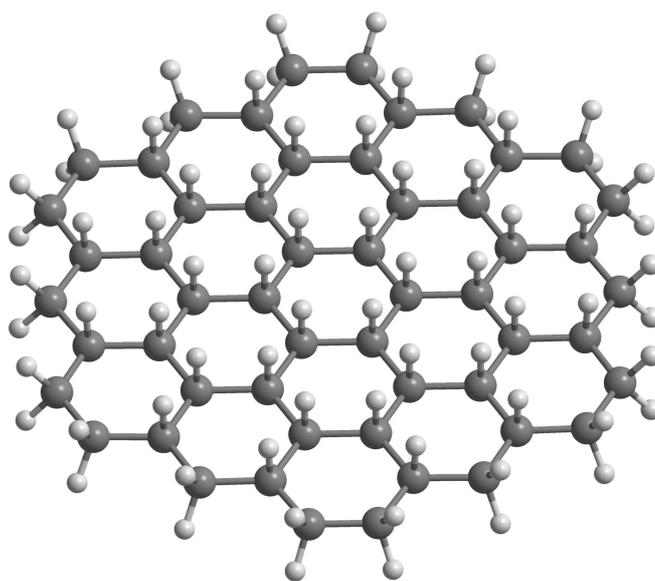


Рис. 1. Кластер $\text{C}_{54}\text{H}_{72}$ — фрагмент графена с полной односторонней гидрогенизацией. Большие и маленькие шарики — атомы углерода и водорода соответственно.

скорости и смещения (так, чтобы импульс и момент импульса кластера как целого были равны нулю). Затем вычислялись действующие на атомы силы и классические уравнения движения Ньютона решались численно с шагом по времени $t_0 = 2.72 \cdot 10^{-16}$ s. Полная энергия системы в процессе моделирования оставалась неизменной (микроканонический ансамбль [11,12]), а роль температуры играла так называемая „динамическая температура“, являющаяся мерой энергии относительного движения атомов и вычислявшаяся по формуле [12,13]

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} k_B T (3n - 6),$$

где $\langle E_{kin} \rangle$ — усредненная по времени кинетическая энергия системы, k_B — постоянная Больцмана, $n = 126$ — число атомов в кластере.

Для расчета сил межатомного взаимодействия на каждом шаге молекулярной динамики была использована неортогональная модель сильной связи [14], которая в явном виде включает квантово-механический („зонный“) вклад электронной подсистемы в полную энергию (учитываются все валентные электроны: по одному от каждого атома водорода, 1S, и по четыре от каждого атома углерода, 2S и 2P). Эта модель представляет собой разумный компромисс между более строгими *ab initio* методами и чрезмерно упрощенными классическими потенциалами межатомного взаимодействия. Она позволяет исследовать эволюцию системы из ~ 10 –100 атомов на протяжении макроскопического (по атомным меркам) времени 1 ns–1 μ s [5,15], тогда как первопринципные подходы ограничены временами ~ 10 ps, что недостаточно для набора необходимой статистики.

Влияние подложки моделировалось следующим образом. С одной стороны, мы считали, что взаимодействие с подложкой является достаточно слабым и не оказывает существенного влияния на электронную структуру SSHG (этого можно ожидать, например, для подложки SiO₂ [16]). С другой стороны, наличие подложки препятствует поперечным смещениям атомов углерода, поэтому мы фиксировали соответствующую координату всех атомов углерода в кластере C₅₄H₇₂ ($z = 0$), допуская лишь продольные смещения (в плоскости xy). Никаких ограничений на координаты атомов водорода при этом не накладывалось. Мы полагаем, что такая постановка задачи вполне адекватно описывает реальную экспериментальную ситуацию.

Мы исследовали эволюцию кластера C₅₄H₇₂ до момента отрыва от него одного из неpassивирующих атомов водорода при 57 различных наборах начальных скоростей и смещений, соответствующих температурам $T = 500$ –1300 K. Полученные результаты представлены на рис. 2. При понижении температуры время десорбции τ экспоненциально возрастает от ~ 0.1 ps до ~ 10 ns. Зависимость логарифма τ от обратной температуры достаточно хорошо аппроксимируется прямой линией, т.е. температурная зависимость τ описывается

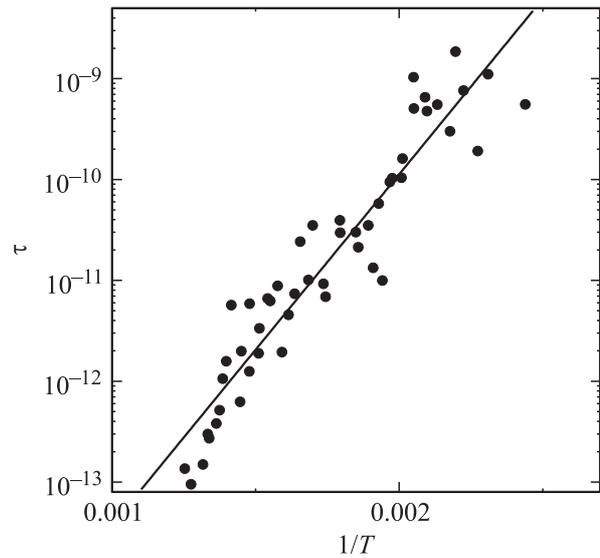


Рис. 2. Зависимость времени десорбции τ одного атома водорода из кластера C₅₄H₇₂ (в секундах, в логарифмическом масштабе) от обратной температуры T (в Кельвинах). Точки — результаты расчета. Сплошная линия — линейная аппроксимация методом наименьших квадратов.

формулой Аррениуса

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

где независимый (или слабо зависящий) от температуры частотный фактор A определяется по точке пересечения прямой на рис. 2 с осью ординат, а энергия активации E_a — по углу наклона этой прямой (поправки на конечные размеры теплового резервуара [17,18] не учитывались из-за большой величины $n > 100$).

Статистический анализ полученных данных дает $E_a = (0.75 \pm 0.1)$ eV и $A = (2.5 \pm 1) \cdot 10^{15}$ s⁻¹. Используя эти значения E_a и A , можно по формуле (1) оценить величину τ при низких температурах, не доступных для „компьютерного эксперимента“ из-за чрезмерной длительности расчетов. При $T = 300$ K время жизни SSHG составляет $\tau \sim 1$ ms, что явно недостаточно для реальных практических приложений. Между тем при криогенных температурах SSHG устойчив $\tau(T = 77$ K) $\sim 10^{33}$ s. Здесь следует иметь в виду, что взаимодействие SSHG с подложкой должно приводить к ослаблению связей C–H, т.е. к понижению E_a и соответственно уменьшению τ . Поэтому приведенные выше значения $\tau(T)$ следует рассматривать как оценку сверху.

Заметим, что термическая устойчивость SSHG гораздо ниже, чем у графана, для которого $E_a \approx 2.5$ eV [5]. По-видимому, это связано с тем, что у SSHG (в отличие от графана) все связи C–C лежат в плоскости монослоя, и поэтому углы, которые они образуют между собой и с перпендикулярными этой плоскости связями C–H,

существенно отличаются от значения $\approx 10^9$, характерного для sp^3 -гибридизованных систем, к каковым относится SSHG. При этом частотный фактор в пределах погрешности такой же, как в графене [5], но на ≈ 5 порядков меньше, чем в фуллерене C_{60} [12].

Проанализировав гиперповерхность потенциальной энергии кластера $C_{54}H_{72}$ как функцию координат составляющих его атомов (детали метода см. в [19,20]), мы определили высоты U потенциальных барьеров, препятствующих десорбции атомов водорода, расположенных в различных участках этого фрагмента SSHG. Для неактивируемых атомов водорода величина U составляет 0.89 eV в центре кластера и увеличивается до 0.98 eV на его периферии. Эти значения U близки к энергии активации десорбции E_a , что и следовало ожидать (при моделировании динамики кластера $C_{54}H_{72}$ термостимулированный отрыв различных неактивируемых атомов водорода имел место с примерно одинаковой вероятностью). Для крайних (активируемых) атомов водорода мы нашли $U = 1.82-1.92$ eV (их отрыв мы ни разу не наблюдали, что говорит о правомочности использованной нами модели SSHG для исследования его термической устойчивости).

Мы надеемся, что полученные в данной работе результаты окажутся полезными при разработке технологии изготовления графена с полной односторонней гидрогенизацией, главным образом для оптимизации теплового режима его синтеза.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 12-02-00561.

Список литературы

- [1] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // *Science*. 2007. Vol. 306. P. 666.
- [2] Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D. // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 75. P. 153401.
- [3] Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G., Morozov S.V., Blake P., Halsall M.P., Ferrari A.C., Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Geim A.K., Novoselov K.S. // *Science*. 2009. Vol. 323. P. 610.
- [4] Lebégue S., Klintenberg M., Eriksson O., Katsnelson M.I. // *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 79. P. 245117.
- [5] Опенов Л.А., Подливаев А.И. // *Письма в ЖТФ*. 2010. Т. 36. С. 69.
- [6] Zhou J., Wang Q., Sun Q., Chen X.C., Kawazoe Y., Jena P. // *Nano Lett.* 2009. Vol. 9. P. 3867.
- [7] Подливаев А.И., Опенов Л.А. // *ФТП*. 2011. Т. 45. С. 988.
- [8] Pujari B.S., Gusarov S., Brett M., Kovalenko A. // *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 84. P. 041402.
- [9] Dzhurakhalov A.A., Peeters F.M. // *Carbon*. 2011. Vol. 49. P. 3258.
- [10] Опенов Л.А., Подливаев А.И. // *ФТП*. 2012. Т. 46. С. 210.
- [11] Pearson E.M., Halicioglu T., Tiller W.A. // *Phys. Rev. A*. 1985. Vol. 32. P. 3030.
- [12] Опенов Л.А., Подливаев А.И. // *Письма в ЖЭТФ*. 2006. Т. 84. С. 73.
- [13] Xu C., Scuseria G.E. // *Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 72. P. 669.
- [14] Maslov M.M., Podlivaev A.I., Openov L.A. // *Phys. Lett. A*. 2009. Vol. 373. P. 1653.
- [15] Маслов М.М., Лобанов Д.А., Подливаев А.И., Опенов Л.А. // *ФТТ*. 2009. Т. 51. С. 609.
- [16] Cuong N.T., Otani M., Okada S. // *Phys. Rev. Lett.* 2011. Vol. 106. P. 106801.
- [17] Andersen J.V., Bonderup E., Hansen K. // *J. Chem. Phys.* 2001. Vol. 114. P. 6518.
- [18] Опенов Л.А., Лобанов Д.А., Подливаев А.И. // *ФТТ*. 2010. Т. 52. С. 187.
- [19] Elesin V.F., Podlivaev A.I., Openov L.A. // *Phys. Low-Dim. Struct.* 2000. Vol. 11. P. 91.
- [20] Подливаев А.И., Опенов Л.А. // *ФТТ*. 2006. Т. 48. С. 2104.