

# Термическая устойчивость гидрированных углеродных нанотрубок малого диаметра

© А.И. Подливаев, Л.А. Опенов

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

E-mail: AIPodlivayev@mephi.ru

(Получена 19 апреля 2016 г. Принята к печати 19 мая 2016 г.)

Методом молекулярной динамики численно исследована начальная стадия процесса десорбции водорода из полностью гидрированных углеродных нанотрубок (3.0) и (2.2). Непосредственно определена температурная зависимость скорости десорбции при  $T = 1800–2500$  К. Путем экстраполяции найдены характерные времена десорбции при температурах вне этого диапазона. Показано, что десорбция водорода приводит к появлению электронных состояний внутри запрещенной зоны.

DOI: 10.21883/FTR.2017.02.44109.8281

## 1. Введение

Одним из возможных путей применения углеродных нанотрубок (УНТ) [1] является их использование для изготовления электронных устройств, подобных традиционным кремниевым: диодов, транзисторов и т.п. [2]. Так как электрические свойства однослойных УНТ однозначно определяются их геометрическими характеристиками (а именно — радиусом и хиральностью [2,3]), то в принципе всегда можно подобрать УНТ с нужным для конкретного прибора типом проводимости (металлическим или полупроводниковым).

В большинстве полупроводниковых УНТ ширина запрещенной зоны составляет  $E_g \approx 1$  эВ. При уменьшении диаметра трубки  $D$  величина  $E_g$  увеличивается, достигая  $\sim 2$  эВ при  $D \approx 5$  Å [4]. Поэтому, если для того или иного приложения требуются широкозонные УНТ, их следует выбирать из числа УНТ малого диаметра. Здесь, однако, нужно иметь в виду, что УНТ с  $D < 4$  Å неустойчивы относительно трансформации в графеновые фрагменты [5,6].

Альтернативный способ увеличения  $E_g$  заключается в полном гидрировании УНТ, чтобы на каждом атоме углерода был адсорбирован один атом водорода (химическую формулу таких УНТ можно условно записать как  $\text{CH}$ , что указывает на их стехиометрию 1:1). В результате все атомы углерода становятся четырехкратно координированными и, соответственно,  $sp^3$ -гибридизованными, как в алмазе. При этом в полупроводниковых УНТ запрещенная зона увеличивается, а металлические УНТ становятся диэлектрическими. Например, при гидрировании нанотрубок (3.0) и (2.2) получаются УНТ с  $E_g \approx 3–5$  эВ [7]. Будем обозначать такие УНТ как (3.0)Н и (2.2)Н соответственно.

Расчеты показали [7], что гидрированные УНТ термодинамически устойчивы: их энергия (в расчете на атом углерода) ниже, чем у молекулы бензола, а распад на графеновые фрагменты и молекулы  $\text{H}_2$  энергетически невыгоден. Остается, однако, вопрос о термической (или кинетической) устойчивости таких УНТ, т.е. о сохранении ими своей структуры при конечных температурах.

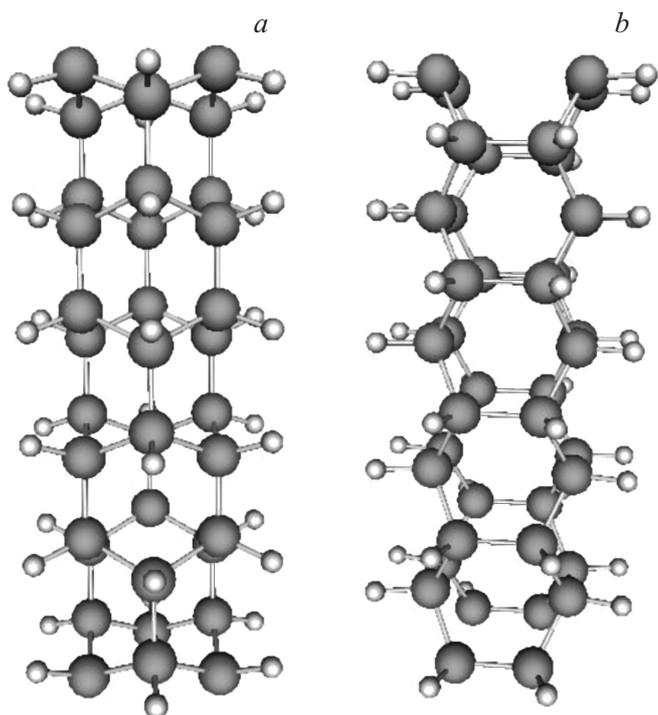
Целью настоящей работы является непосредственное определение характерного времени десорбции водорода из УНТ (3.0)Н и (2.2)Н путем компьютерного моделирования „жизни“ этих УНТ методом молекулярной динамики (МД). Изучено также влияние десорбции на электронную структуру УНТ.

## 2. Методы расчета

Мы моделировали УНТ (3.0)Н и (2.2)Н (рис. 1) сверхъядерными  $\text{C}_{120}\text{H}_{120}$ , состоящими из 10 элементарных ячеек  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$  и 15 элементарных ячеек  $\text{C}_8\text{H}_8$  соответственно. Граничные условия выбирались периодическими в направлении оси нанотрубки и свободными в двух поперечных направлениях.

Межатомные взаимодействия  $\text{C–C}$ ,  $\text{C–H}$  и  $\text{H–H}$  описывались в рамках неортогональной модели сильной связи [8,9], которая хотя и уступает по точности *ab initio* подходам, но зато гораздо менее требовательна к компьютерным ресурсам, позволяя за разумное время определить равновесную структуру и электронные характеристики систем из нескольких сотен атомов, а также исследовать их динамику. В отличие от чрезмерно упрощенных классических потенциалов, эта модель в явном виде учитывает квантово-механический вклад электронной подсистемы в полную энергию. Для углеводородных наноструктур она дает значения энергий связи и межатомных расстояний, которые хорошо согласуются с экспериментом и расчетами из первых принципов (см. работы [10–13] и ссылки в них). Ранее мы использовали ее при моделировании графана, графона и графена с односторонней гидрогенизацией [10–14].

Моделирование временной эволюции УНТ проводилось методом МД. Для численного интегрирования уравнений движения использовался алгоритм Верле с шагом 0.3 фс (детали см. в работах [10,12]). Каждые 10 шагов МД проводилась запись координат всех атомов сверхъядерки. Далее полученные данные представлялись в виде компьютерной анимации, что позволяло фиксировать момент десорбции атомов водорода с хорошей точностью.



**Рис. 1.** Фрагменты нанотрубок (3,0)H (a) и (2,2)H (b). Большие шарики — атомы углерода, маленькие шарики — атомы водорода.

### 3. Результаты и их обсуждение

Расчеты проводились при температурах  $T = 1800\text{--}2500$  К. Выбор столь высокой температуры в качестве нижней границы этого интервала обусловлен

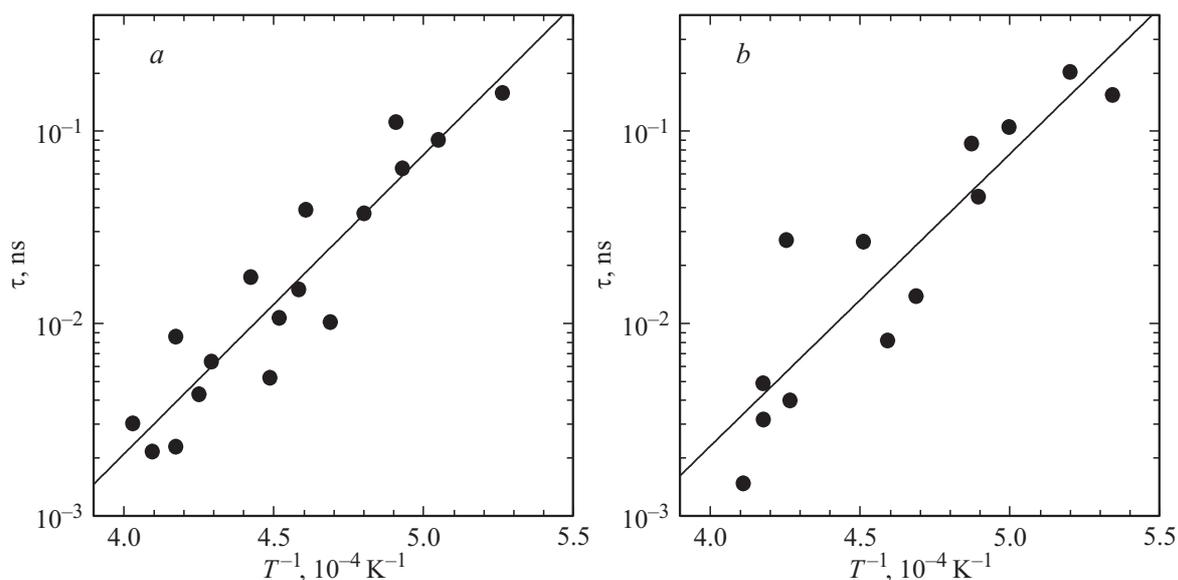
тем, что при понижении температуры скорость протекания термоактивированных процессов (к которым относится и десорбция водорода) уменьшается экспоненциально согласно закону Аррениуса

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

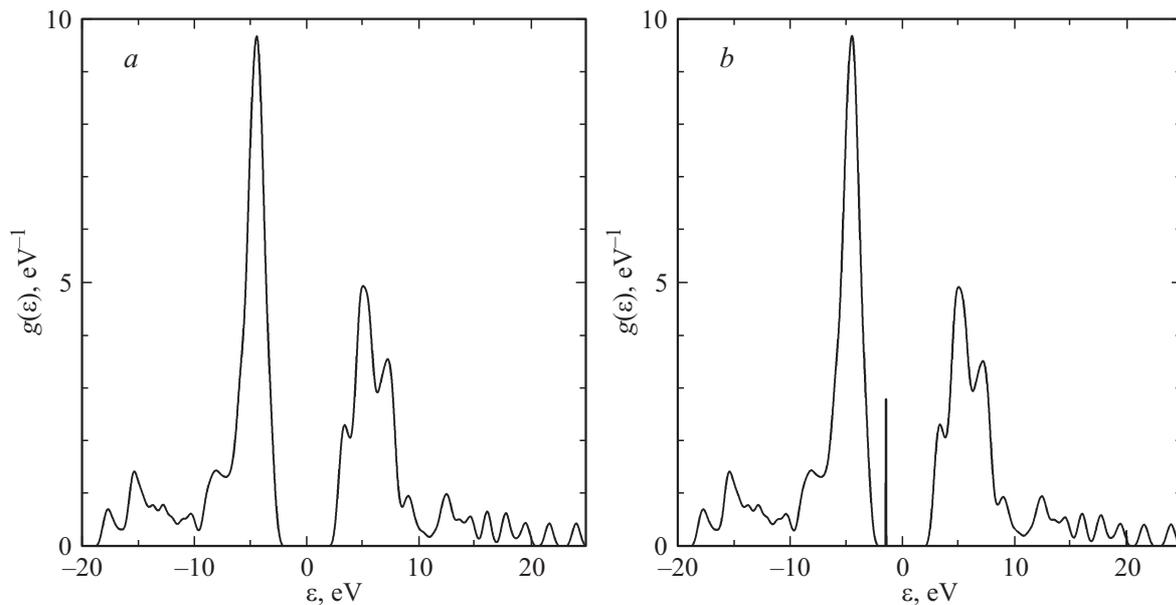
где  $\tau$  — характерное время протекания данного процесса (в нашем случае — время десорбции),  $E_a$  — его энергия активации,  $A$  — частотный фактор с размерностью  $\text{с}^{-1}$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Соответственно экспоненциально возрастает и компьютерное время, необходимое для вычислений. Альтернатива заключается в непосредственном численном расчете  $\tau$  при повышенных температурах и последующей экстраполяции полученных результатов на область более низких температур [10]. Этот подход мы используем и в настоящей работе.

Время десорбции  $\tau$  определялось как время, при котором расстояние от одного из атомов водорода до ближайшего к нему атома углерода становилось больше  $10 \text{ \AA}$ , т.е. заведомо превышало радиус ковалентного взаимодействия C–H (заметим, что отрыв одного атома водорода от сверхъячейки  $\text{C}_{120}\text{H}_{120}$  соответствует десорбции  $\sim 1\%$  водорода из макроскопического образца). В подавляющем большинстве случаев имела место десорбция атомарного водорода, хотя несколько раз мы наблюдали и десорбцию молекулы  $\text{H}_2$ .

Результаты численного моделирования представлены на рис. 2. Видно, что закон Аррениуса (1) выполняется довольно хорошо: при понижении температуры логарифм  $\tau$  увеличивается линейно по  $T^{-1}$  в очень широком (два порядка величины) диапазоне значений  $\tau$ ,



**Рис. 2.** Зависимости времени десорбции одного атома водорода из сверхъячеек  $\text{C}_{120}\text{H}_{120}$ , моделирующих полностью гидрированные нанотрубки (3,0)H (a) и (2,2)H (b), от обратной температуры  $T$ . Точки — результаты численного счета. Сплошные линии — линейные аппроксимации с использованием метода наименьших квадратов.



**Рис. 3.** Плотность электронных состояний  $g(\varepsilon)$  в расчете на спин и на элементарную ячейку в полностью гидрированной УНТ (3.0)Н до (а) и после (б) десорбции одного атома водорода. Результаты для сверхъячеек  $C_{120}H_{120}$  (а) и  $C_{120}H_{119}$  (б) с периодическими граничными условиями в направлении оси УНТ. За начало отсчета энергии принят уровень Ферми.

хотя разброс данных довольно велик из-за вероятностного характера процесса десорбции. По углу наклона зависимости  $\ln \tau$  от  $T^{-1}$  можно определить величину энергии активации в формуле (1), а по точке ее пересечения с осью ординат — частотный фактор. Статистический анализ полученных данных дает  $E_a = (3.1 \pm 0.3)$  эВ,  $A = (8 \pm 1) \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$  для УНТ (3.0)Н и  $E_a = (3.0 \pm 0.5)$  эВ,  $A = (5 \pm 1) \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$  для УНТ (2.2)Н. Эти значения не сильно отличаются от найденных нами ранее для графена [15] (гидрированного с обеих сторон графена):  $E_a = (2.46 \pm 0.17)$  эВ,  $A = (2.1 \pm 0.5) \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$  [10]. Их подстановка в формулу (1) позволяет определить величину  $\tau$  при низких температурах, не доступных для „компьютерного эксперимента“ из-за чрезмерной длительности вычислений. При  $T = 300$  К время десорбции водорода из обеих УНТ макроскопически велико ( $\tau > 10^{30}$  с), что говорит о возможности использования таких УНТ в нанoeлектронных устройствах с комнатной рабочей температурой. Увеличение температуры ведет к уменьшению  $\tau$ , но даже при  $T = 500^\circ\text{C}$  величина  $\tau$  превышает 3 мин для УНТ (3.0)Н и 1 мин для УНТ (2.2)Н. Итак, мы видим, что устойчивость гидрированных УНТ к десорбции водорода при нагревании весьма высока. Этого можно было ожидать, поскольку для разрыва прочных ковалентных связей С–Н требуется довольно большая (несколько эВ) энергия.

Посмотрим теперь, как десорбция водорода влияет на электронную структуру гидрированных УНТ. Исходные УНТ (3.0)Н и (2.2)Н являются диэлектриками с шириной запрещенной зоны  $E_g = 6.0$  (рис. 3, а) и  $5.7$  эВ соответственно (величина  $E_g$  определялась как разность

между энергиями нижней незаполненной (LUMO) и верхней заполненной (НОМО) молекулярных орбиталей). После отрыва одного атома водорода от УНТ (3.0)Н вблизи дна запрещенной зоны появляется изолированный „примесный“ уровень энергии (рис. 3, б). По мере десорбции водорода число таких уровней увеличивается, плотность электронных состояний в запрещенной зоне становится отличной от нуля, и в итоге получается металлическая негидрированная УНТ (3.0). Аналогичная картина имеет место для УНТ (2.2)Н. Таким образом, полная десорбция водорода приводит к металлизации диэлектрических гидрированных УНТ, тогда как после частичной десорбции эти УНТ по своим электрическим характеристикам становятся похожими на легированные полупроводники.

Из двух типов рассмотренных нами гидрированных УНТ особый интерес представляют УНТ (3.0)Н. Недавно открытые алмазные нанонитки (diamond nanowires) [16] получают из этих УНТ в результате ряда трансформаций Стоуна–Уэльса (Stone–Wales, SW) [17] — поворотов связей С–С вместе с адсорбированными атомами водорода на угол  $\sim 90^\circ$ . В нанонитках протяженные области со структурой УНТ (3.0)Н разделены компактными „дефектными“ участками с двумя трансформациями SW в каждом из них. Понятно, что устойчивость нанониток к десорбции водорода в значительной степени определяется термической устойчивостью составляющих их фрагментов УНТ (3.0)Н. Что касается атомов водорода, адсорбированных на поворачивающихся при трансформациях SW связях С–С и в их непосредственной окрестности, то нет никаких оснований считать их взаимодействие с углеродным остовом

более слабым, чем в областях УНТ (3.0)Н. Поэтому можно ожидать, что характерное время десорбции водорода из нанониток по порядку величины будет таким же, как из УНТ (3.0)Н. Для окончательного ответа на этот вопрос требуются дополнительные исследования.

#### 4. Заключение

1. В настоящей работе показано, что полностью гидрированные УНТ (3.0) и (2.2) со стехиометрией С : Н = 1 : 1 устойчивы не только с термодинамической точки зрения, но и с кинетической (термической): они в течение длительного времени сохраняют свою структуру при нагревании до высоких температур. Время, необходимое для десорбции  $\sim 1\%$  атомов водорода, составляет несколько мин. при  $T = 500^\circ\text{C}$  и около суток при  $T = 400^\circ\text{C}$ .

2. Термическая десорбция водорода ведет к возникновению энергетических уровней в запрещенной зоне и постепенной металлизации диэлектрических УНТ.

3. Наличие в алмазных нанонитках областей со структурой УНТ (3.0)Н указывает (предположительно) на устойчивость нанониток к десорбции водорода.

Работа выполнена в НИЯУ МИФИ при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-22-00098).

#### Список литературы

- [1] S. Iijima. *Nature*, **354**, 56 (1991).
- [2] P.R. Bandaru. *J. Nanosci. Nanotechn.*, **7**, 1239 (2007).
- [3] А.В. Елещкий. *УФН*, **172**, 401 (2002).
- [4] P. Umari, O. Petrenko, S. Taioli, M.M. De Souza. *J. Chem. Phys.*, **136**, 181101 (2012).
- [5] S. Sawada, N. Hamada. *Sol. St. Commun.*, **83**, 917 (1992).
- [6] L.-M. Peng, Z. L. Zhang, Z.Q. Xue, Q.D. Wu, Z.N. Gu, D.G. Pettifor. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3249 (2000).
- [7] D. Stojkovic, P. Zhang, V.H. Crespi. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 125502 (2001).
- [8] M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Lett. A*, **373**, 1653 (2009).
- [9] M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, K.P. Katin. *Molecular Simulation*, **42**, 305 (2016).
- [10] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *Письма ЖТФ*, **36**, 69 (2010).
- [11] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *ФТП*, **45**, 644 (2011).
- [12] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТП*, **45**, 988 (2011).
- [13] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *ФТП*, **46**, 210 (2012).
- [14] A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Physica E*, **44**, 1894 (2012).
- [15] J.O. Sofo, J.O. Chaudhari, G.D. Barber. *Phys. Rev. B*, **75**, 153401 (2007).
- [16] 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).
- [17] A.J. Stone, D.J. Wales. *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 501 (1986).

Редактор А.Н. Смирнов

#### Thermal stability of hydrogenated small diameter carbon nanotubes

A.I. Podlivaev, L.A. Openov

National Research Nuclear University „MEPhI”,  
115409 Moscow, Russia

**Abstract** Initial stage of hydrogen desorption from fully hydrogenated carbon nanotubes (3.0) and (2.2) is studied numerically by molecular dynamics method. The temperature dependence of desorption rate is found directly at  $T = 1800\text{--}2500\text{ K}$ . Characteristic desorption times at temperatures outside this range are determined by extrapolation. Hydrogen desorption is shown to result in appearance of electronic states within the bandgap.