Письма в ЖЭТФ, том 104, вып. 3, с. 192 – 195

Термическая устойчивость алмазоподобных углеродных нанониток

Л. А. Опенов[1)], *А. И. Подливаев*

Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 мая 2016 г.
После переработки 17 июня 2016 г.

Методом молекулярной динамики изучены термоактивированные процессы разрушения углеродного каркаса алмазоподобных нанониток и десорбции из них водорода. Непосредственно определена температурная зависимость характерного времени десорбции при $T = 1700-2800$ K. Найдены значения энергии активации и частотного фактора в формуле Аррениуса для скорости десорбции, что позволяет оценить время десорбции при произвольной температуре. Рассчитана механическая жесткость нанониток.

DOI: 10.7868/S0370274X16150108

После открытия графена [1] было предсказано [2–4] и синтезировано [5, 6] много других квазидвумерных углеродных материалов, включая T-графен, октаграфен, фаграфен, графин, графдин и др. Комбинация углерода с водородом существенно расширяет этот перечень, добавляя в него графан (гидрированный с обеих сторон графен) [7, 8], графен с односторонним гидрированием [9, 10], графон [11], диаман [12] и пр. В квазиодномерных наноструктурах таких, как углеродные нанотрубки (УНТ) [13], водород также играет важную роль, зачастую кардинально меняя их термодинамические и электрические характеристики. Так, после насыщения метастабильных металлических УНТ (3, 0) и (2, 2) водородом до стехиометрии C : H = 1 : 1 они становятся устойчивыми и диэлектрическими [14].

Недавно открытые алмазоподобные углеродные нанонитки ("*diamond nanothreads*") [15] получаются из УНТ (3, 0)H путем ряда трансформаций Стоуна–Уэльса (Stone–Wales, SW) [16] – поворотов связей C–C (вместе с адсорбированными атомами водорода) на угол $\approx 90°$. При этом протяженные области со структурой УНТ (3, 0)H разделены компактными участками с двумя трансформациями SW в каждом из них (рис. 1). Эти участки расположены по длине нанонитки случайным образом. Их часто называют "дефектами SW" [17, 18], пользуясь терминологией, которая принята для дефектов, образующихся при трансформации SW в графене [19]. Следует, однако, иметь в виду, что если для УНТ (3, 0)H такие участки действительно являются дефектными (нарушающими трансляционную симметрию), то в нанонитках повернутые связи C–C составляют неотъемлемый элемент структуры: они "перегораживают" полость УНТ, приводя к формированию уникальных нанообъектов, отличных и от УНТ, и от обычных полимеров. В нанонитках валентные орбитали всех атомов углерода sp^3-гибридизованы, как в алмазе (что оправдывает их название), в отличие от одностенных УНТ с sp^2-гибридизацией углеродных орбиталей.

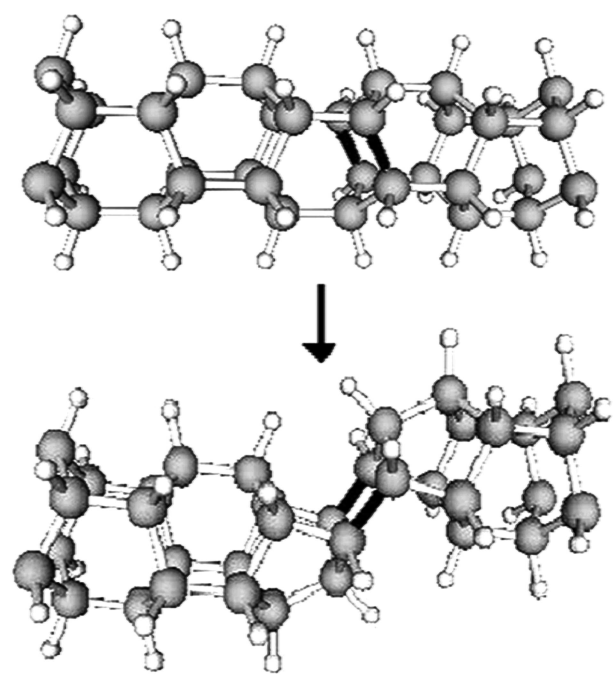

Рис. 1. Иллюстрация образования дефектного участка нанонитки. Большие шарики – атомы углерода, маленькие шарики – атомы водорода. Черным цветом выделены связи C–C, поворачивающиеся на угол $\approx 90°$ при трансформациях SW

Для приложений, сопряженных с сильным нагревом образца, требуется знать границы области устойчивости нанониток в координатах температура–вре-

[1)]e-mail: LAOpenov@mephi.ru

мя. Целью настоящей работы является определение возможных каналов и характерных времен разрушения нагретых до высоких температур нанониток путем моделирования их эволюции методом молекулярной динамики (МД). Мы показываем, что основной причиной утраты нанонитками их специфической структуры является термоактивированная десорбция водорода, тогда как углеродный каркас при нагревании за редким исключением сохраняет свою целостность.

Мы моделировали нанонитку 240-атомным фрагментом УНТ $(3,0)$H с одним дефектом SW (т.е. с двумя повернутыми на угол $\approx 90^\circ$ связями C–C, см. рис. 2). Граничные условия выбирались периодическими в направлении оси УНТ (период определялся из условия минимальности энергии) и свободными в двух поперечных направлениях.

Межатомные взаимодействия C–C, C–H и H–H описывались в рамках неортогональной модели сильной связи [20], которая хотя и уступает по точности *ab initio* методам, но зато гораздо менее требовательна к компьютерным ресурсам, позволяя исследовать эволюцию систем из нескольких сотен атомов в течение достаточно длительного (по атомным меркам) времени. В отличие от классических подходов, эта модель в явном виде учитывает квантово-механический вклад электронной подсистемы в полную энергию. Для углеродных и углеводородных наноструктур она дает значения энергий связи и межатомных расстояний, которые хорошо согласуются с экспериментом и расчетами из первых принципов (см. работы [20–22] и ссылки в них). Ранее мы использовали ее для моделирования термической десорбции водорода из графана [21], взаимодействия дефектов SW в графене [23] и пр.

Детально изучив поверхность потенциальной энергии ("*potential energy surface*", PES), мы установили, что изображенная на рис. 2 атомная конфигурация является метастабильной, т.е. отвечает локальному минимуму PES (в спектре собственных колебаний отсутствуют мнимые частоты). Энергия этой конфигурации на 1.1 эВ больше, чем у исходной УНТ (3,0)H. Высота энергетического барьера, препятствующего формированию нашей модельной нанонитки из УНТ $(3,0)$H и соответствующего седловой точке PES, составляет 4.2 эВ, а высота барьера для отжига этой нанонитки (т.е. ее возврата в УНТ $(3,0)$H за счет двух обратных трансформаций SW) равна $U_\mathrm{a} = 3.1$ эВ.

Моделирование временнóй эволюции нанонитки проводилось методом МД (детали см. в работе [21]). Для численного интегрирования уравнений движения использовался алгоритм Верле. Мы записывали координаты всех атомов каждые десять шагов МД. Затем полученные данные представлялись в виде компьютерной анимации, что давало наглядную информацию о характере искажений углеродного каркаса и позволяло фиксировать момент десорбции атома или молекулы водорода с хорошей точностью.

Расчеты проводились при температурах $T = 1700{-}2800$ K. Выбор столь большой величины T для нижней границы этого диапазона объясняется тем, что при понижении температуры скорость того или иного термоактивированного процесса уменьшается экспоненциально согласно закону Аррениуса

$$\tau^{-1}(T) = A \exp\left[-\frac{E_\mathrm{a}}{k_\mathrm{B}T}\right], \qquad (1)$$

где τ – характерное время протекания данного процесса, E_a – его энергия активации, A – частотный фактор с размерностью c^{-1}, k_B – постоянная Больцмана. Это приводит к экспоненциальному росту τ и, соответственно, требующегося для вычислений компьютерного времени. В настоящей работе мы используем альтернативный подход [21], который заключается в непосредственном численном определении τ при высоких температурах и экстраполяции полученных результатов на область промежуточных и сравнительно низких температур.

В подавляющем большинстве (около 90 %) случаев разрушение нанонитки $C_{120}H_{120}$ (рис. 2) начиналось с отрыва от нее одного атома водорода (≈ 70 %) или молекулы H_2 (≈ 20 %). Отрыв первого атома (первой молекулы) водорода от области УНТ $(3,0)$H имел место в ≈ 10 раз чаще, чем от дефектной области, что отражает соотношение размеров этих областей и, соответственно, числа атомов водорода в них. Время "жизни" нагретой нанонитки до момента отрыва мы принимали за характерное время десорбции τ (для нанонитки произвольной длины это время соответствует десорбции из нее $\sim 1{-}2$ % водорода).

Результаты нашего "компьютерного эксперимента" представлены на рис. 3. Видно, что в широком (более двух порядков величины) диапазоне значений τ зависимость логарифма τ от обратной температуры достаточно хорошо апроксимируется прямой линией, в соответствии с законом Аррениуса (1). По углу наклона этой прямой можно определить энергию активации в формуле (1), а по точке ее пересечения с осью ординат – частотный фактор. Учитывая сравнительно большой разброс данных (обусловленный вероятностным характером процесса десорбции), мы нашли $E_a = (2.9 \pm 0.2)$ эВ, $A = (4.6 \pm 0.6) \cdot 10^{17}\,\mathrm{c}^{-1}$. Используя эти значения E_a и A, по формуле (1)

Рис. 2. Нанонитка $C_{120}H_{120}$ с одним дефектом SW

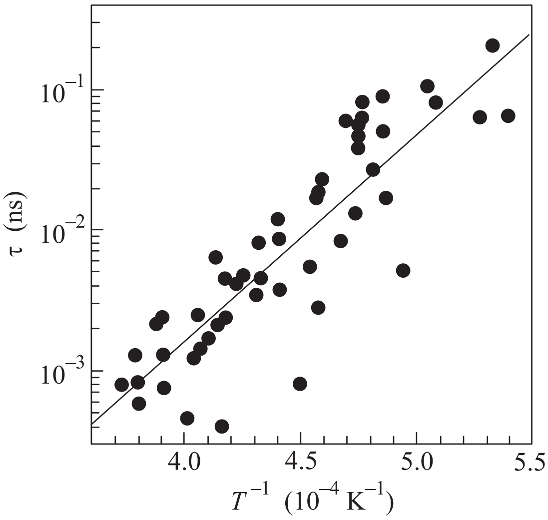

Рис. 3. Зависимость времени τ десорбции одного атома или одной молекулы водорода из нанонитки $C_{120}H_{120}$ (рис. 2) от обратной температуры T. Точки – результаты численного счета, сплошная линия – линейная аппроксимация методом наименьших квадратов

можно оценить время десорбции при температурах, лежащих вне интервала, для которого проводились расчеты. При $T = 300$ К время десорбции макроскопически велико ($t > 10^{30}$ с). Даже при нагреве до $T = 400\,^\circ$C величина τ остается очень большой (~ 3 ч). Дальнейшее повышение температуры ведет к быстрому уменьшению τ до ~ 10 с при $T = 500\,^\circ$C и ~ 0.1 мкс при $T = 1000\,^\circ$C.

В четырех случаях десорбции водорода предшествовало разрушение углеродного каркаса нанонитки. Три раза оно начиналось с разрыва связи C–C в области УНТ (3, 0)H, а один раз – в дефектной области, распространяясь на всю нанонитку за счет последовательного разрыва все новых и новых связей C–C. Разорванные связи никогда не восстанавливались, то есть, однажды начавшись, разрушение углеродного каркаса носит необратимый характер. Недостаточная статистика препятствует определению температурной зависимости характерного времени развала каркаса. Можно лишь сказать, что это время, как правило, больше времени начала десорбции водорода, т.е. десорбция является основным каналом нарушения структуры нанонитки, по крайней мере, при высоких температурах.

Мы ни разу не наблюдали отжига дефектной области нанонитки, то есть двух обратных трансформаций SW. Это связано с тем, что, во- первых, энергия активации отжига (которая в первом приближении равна высоте барьера для отжига U_{a}), больше энергии активации десорбции водорода и, во-вторых, частотный фактор для отжига $A_{\mathrm{a}} = 9 \cdot 10^{14}\,\mathrm{c}^{-1}$ (рассчитанный по формуле Виньярда [24]) меньше, чем для десорбции. В итоге, как следует из (1), десорбция водорода при любой температуре начинается намного раньше, чем происходит отжиг дефекта SW.

В заключение скажем несколько слов о влиянии десорбции водорода на упругие свойства нанониток. Для квазиодномерных систем понятие площади поперечного сечения лишено смысла, поэтому, следуя работе [17], мы определяли жесткость нанонитки E как коэффициент пропорциональности между растягивающей силой и относительным удлинением ε. При $\varepsilon \ll 1$ мы нашли $E = 135$ нН. Это существенно меньше жесткости $E = 197$ нН исходной УНТ (3, 0) H, т.е. дефектный участок "смягчает" нанонитку. После термоактивированной десорбции атома или молекулы водорода жесткость практически не изменяется, оставаясь в пределах 135–140 нН. Принимая эффективный диаметр нанонитки равным 5 Å [17], получим в привычных единицах $E = 689$ ГПа, что близко к модулю Юнга одностенных негидрированных УНТ [25].

Итак, алмазоподобные углеродные нанонитки характеризуются достаточно высокой термической устойчивостью: их специфическая структура в течение длительного времени не изменяется при нагревании до 300–400 °C, а механическая прочность сохраняется и при десорбции 1–2 % атомов водорода. Найденную температурную зависимость времени жизни нанониток следует учитывать при выборе возможных направлений их практического использования, особенно в приложениях, связанных с высокими рабочими температурами.

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

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. Y. Liu, G. Wang, Q. Huang, L. Guo, and X. Chen, Phys. Rev. Lett. **108**, 225505 (2012).
3. X.-L. Sheng, H.-J. Cui, F. Ye, Q.-B. Yan, Q.-R. Zheng, and G. Su, J. Appl. Phys. **112**, 074315 (2012).
4. Z. Wang, X.-F. Zhou, X. Zhang, Q. Zhu, H. Dong, M. Zhao, and A. R. Oganov, Nano Lett. **15**, 6182 (2015).
5. M. M. Haley, Pure Appl. Chem. **80**, 519 (2008).
6. G. X. Li, Y. L. Li, H. B. Liu, Y. B. Guo, Y. J. Li, and D. B. Zhu, Chem. Commun. **46**, 3256 (2010).
7. J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and G. D. Barber, Phys. Rev. B. **75**, 153401 (2007).
8. 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).
9. A. A. Dzhurakhalov and F. M. Peeters, Carbon **49**, 3258 (2011).
10. B. S. Pujari, S. Gusarov, M. Brett, and A. Kovalenko, Phys. Rev. B **84**, 041402 (2011).
11. J. Zhou, Q. Wang, Q. Sun, X. C. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, Nano Lett. **9**, 3867 (2009).
12. Л. А. Чернозатонский, П. Б. Сорокин, А. Г. Квашнин, Д. Г. Квашнин, Письма в ЖЭТФ **90**, 144 (2009).
13. S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
14. D. Stojkovic, P. Zhang, and V. H. Crespi, Phys. Rev. Lett. **87**, 125502 (2001).
15. T. C. Fitzgibbons, M. Guthrie, E. Xu, V. H. Crespi, S. K. Davidowski, G. D. Cody, N. Alem, and J. V. Badding, Nature Mater. **14**, 43 (2015).
16. A. J. Stone and D. J. Wales, Chem. Phys. Lett. **128**, 501 (1986).
17. R. E. Roman, K. Kwan, and S. W. Cranford, Nano Lett. **15**, 1585 (2015).
18. H. Zhan, G. Zhang, V. B. C. Tan, Y. Cheng, J. M. Bell, Y.-W. Zhang, and Y. Gu, Nanoscale **8**, 11177 (2016).
19. E. Kaxiras and K. C. Pandey, Phys. Rev. Lett. **6**, 2693 (1988).
20. M. M. Maslov, A. I. Podlivaev, and K. P. Katin, Molecular Simulation **42**, 305 (2016).
21. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, Письма в ЖТФ **36**, 69 (2010).
22. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, Письма в ЖЭТФ **103**, 204 (2016).
23. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, Письма в ЖЭТФ **101**, 190 (2015).
24. G. V. Vineyard, J. Phys. Chem. Solids. **3**, 121 (1957).
25. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, Nature **381**, 678 (1996).