

# Прогностическое моделирование процесса селективного гидрирования криволинейного графена для формирования компонентов оптических схем нанофотоники

Хуссейн Сафаа Мохаммед<sup>а</sup>, С.И. Харитонов<sup>а,б</sup>, В.С. Павельев<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, 443086, Московское шоссе, 84, Самара, Россия  
<sup>б</sup> Институт систем обработки изображений РАН – филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 443001, ул. Молодогвардейская, 151, Самара, Россия

---

## Аннотация

Статья посвящена моделированию процесса гидрирования криволинейного графена. В процессе присоединения атомов водорода максимальные напряжения смещаются из области краевых атомов к центральной области структуры. Потенциал ионизации криволинейного графена начинает возрастать уже при незначительной концентрации атомов водорода на его поверхности. Для варьирования величиной энергетической щели спектра криволинейного графена необходима высокая концентрация атомов водорода;

*Ключевые слова:* графен; графан; наноуглеродные структуры; оптические свойства

---

## 1. Введение

В настоящее время одним из перспективных направлений в сфере нано и биоэлектроники является разработка новых устройств на основе функционализированного графена. На сегодняшний день функционализация графена является одним из самых эффективных способов управлять свойствами графенового материала с целью расширения границ его возможного применения в электронике и оптике. Интенсивно развивающимся направлением современной наноиндустрии является получение графеновых наноструктур, функционализированных водородом, и изучение их свойств. Функционализированный водородом графеновый слой является перспективным материалом наноэлектроники и получил в литературе название графан. Впервые графан был экспериментально получен сотрудниками лаборатории Манчестерского университета при участии Гейма и Новоселова в 2009 году путем помещения графенового монослоя в водородную плазму. Кристаллическая структура графана двумерная, гексагональная. Атомы водорода присоединяются химическими связями по обе стороны от плоскости атомов углерода. По размерам графана следует различать графановые наночастицы и наноленты. У наночастиц размеры в различных направлениях отличаются не более чем в 3 раза и не превышают 100 нм.

Открытие графан создало предпосылки для исследования его свойств и поиска возможного применения. В частности, графан обладает уникальными оптическими свойствами. Установлено, что диэлектрическая проницаемость графановых нанолент не зависит от формы краев ленты и ее ширины. Кроме того, в результате изучения оптических свойств графана было показано наличие умеренной анизотропии по отношению к типу поляризации света. Внимание исследователей привлекает и изучение тепловых свойств графана. Например, в работе [1] авторы исследуют теплопроводность графановых нанолент с помощью метода неравновесных функций Грина. В данной работе показано, что теплопроводностью графана может эффективно регулироваться формой края, шириной, а также концентрацией водородных вакансий. В частности, баллистическая теплопроводность графановых нанолент обычно растет с увеличением ширины ленты.

Перспективным направлением графановых исследований является изучение магнитных свойств графана. В работе [2] установлено, что в широком диапазоне температур вплоть до комнатной гидрированный графан демонстрирует слабый ферромагнетизм, природа которого определяется особенностями атомного строения самого графана.

Вследствие своих уникальных физико-химических свойства графан находит применение в самых разных научно-технических сферах. В частности, этот материал может найти применение в водородной энергетике. Было установлено, что нагрев графана приводит к высвобождению атомарного водорода. Следовательно, графан можно рассматривать как один из эффективных способов хранения водорода. Другим важным применением графана будет его использование в наноэлектронике в качестве основы для печатных схем с проводящими и непроводящими участками на одном листе графана. Еще одним возможным применением графан является область биосенсорики. В экспериментальной работе [3] рассматривается возможность использования графана для электрохимического детектирования с помощью графана биомаркеров.

В одной из недавних работ [4] авторы теоретически изучали возможность существования сверхпроводящего состояния в двухмерном легированном графене. Согласно результатам, представленным в указанной работе, легированный графан является перспективным кандидатом для создания сверхпроводников с критической температурой выше, чем у оксидов меди. Еще одной перспективной областью применения графана является его использование в качестве термоэлектрических материалов для термоэлектронных устройств. Прогнозируется, что

неупорядоченные графеновые наноленты armchair с низкой теплопроводностью могут послужить основой для создания термоэлектрических материалов.

## 2. Методы исследования

В качестве электронно-энергетических характеристик криволинейного графена, адсорбирующего водород, в работе рассматривались потенциал ионизации и энергетическая щель, определяемые по электронному спектру. Электронный спектр композита рассчитывался с помощью метода сильной связи. На рис. 1 представлена схема энергетических уровней с указанием энергетической щели и потенциала ионизации. Потенциал ионизации находится по последнему заполненному энергетическому уровню (HOMO), а энергетическая щель как интервал между последним заполненным (HOMO) и первым вакантным уровнем (LUMO).

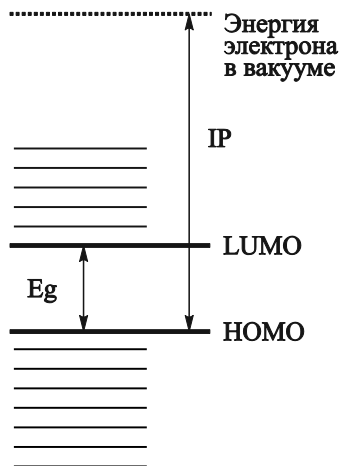


Рис. 1. Примерная схема расположения энергетических уровней в электронном спектре с указанием уровней HOMO и LUMO.

Изменение потенциала ионизации и энергетической щели электронного спектра в процессе селективного гидрирования криволинейного графена показано на графиках, представленных на рис. 2 и рис. 3.

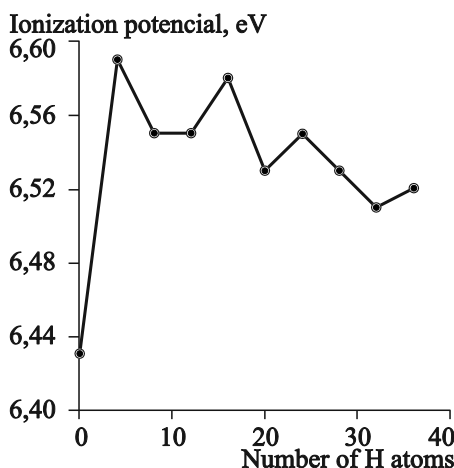


Рис. 2. Изменение потенциала ионизации электронного спектра графена в процессе присоединения атомов водорода.

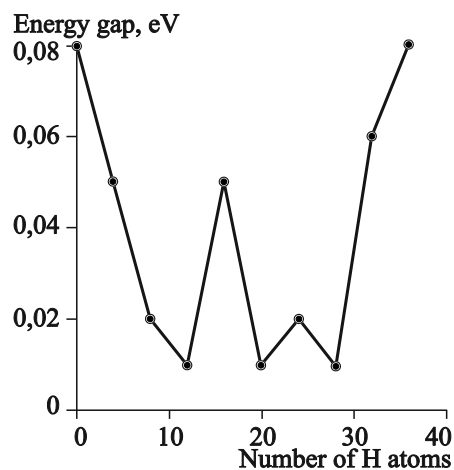


Рис. 3. Изменение энергетической щели электронного спектра графена в процессе присоединения атомов водорода

Из графиков видно, уже в момент присоединения первой группы атомов водорода потенциал ионизации структуры резко возрастает с 6.43 до 6.59 эВ, а затем изменяется в небольших пределах вблизи значения 6.55 эВ. Тем не менее, полученные результаты свидетельствуют о том, что величина работы выхода, выводы о которой можно сделать по значению потенциала ионизации, в процессе химической адсорбции графеном водорода в целом возрастает, а значит, эмиссионная способность таких графеновых структур понижается. Энергетическая щель электронного спектра графена, как видно из графика на рис. 3, изменяется скачкообразным образом, линейно убывая в процессе присоединения первых групп атомов водорода, а затем изменяясь чередующимся образом, то возрастая, то убывая. Однако, диапазон значений, в котором меняется величина щели, свидетельствует о том, что рассмотренной в работе концентрации атомов водорода для графенового фрагмента заданных размеров является недостаточной для изменения типа проводимости криволинейного графена с полуметалла на полупроводник, или даже на диэлектрик.

Далее, нами исследовалось изменение распределения плотности электронных состояний (DOS) криволинейного графена с постепенной увеличивавшейся концентрацией атомов водорода. Для расчета DOS строился энергетический спектр криволинейного графена, в котором энергия каждой молекулярной орбитали представлялась в виде спектральной линии. Интенсивности всех линий при этом принимались равными единице. Далее каждая линия заменялась гауссовым распределением с полушириной на заданной полувысоте 0.1 эВ. Интенсивности всех распределений при каждом значении энергии складывались.

При построении парциальной электронной плотности атомных орбиталей  $x$  интенсивность каждой линии соответствующей молекулярной орбитали  $y$  принимались равной сумме квадратов коэффициентов при атомных орбиталях  $x$  в разложении метода линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО) орбитали  $y$ . Далее алгоритм парциальной плотности состояний был аналогичен алгоритму построения полной плотности состояний.

Результаты расчетов распределения плотности  $\pi$ -электронных состояний исходного криволинейного графена представлены на рис. 4. Вертикальной линией на рисунке отмечен уровень НОМО. Из рисунка видно, что в распределении DOS присутствуют два характерных симметричных пика примерно равной интенсивности, один из которых находится в валентной зоне, другой – в зоне проводимости, а также небольшой сгусток электронных состояний вблизи уровня НОМО.

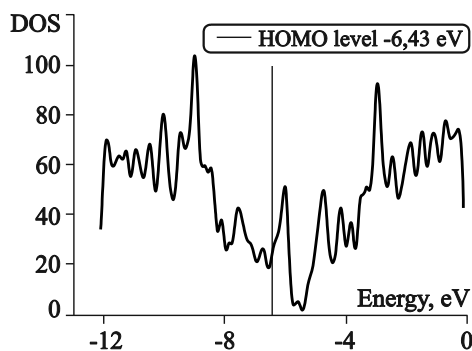


Рис. 4. Распределение DOS для  $\pi$ -электронов криволинейного графена.

Далее аналогичные расчеты и построения были выполнены для криволинейного графена, содержащего различное число атомов водорода. Изменение распределения DOS для  $\pi$ -электронов криволинейного графена на каждом из этапов присоединения атомов водорода показано на рис. 5. Из графика видно, что присоединение водорода вызывает смещение характеристики DOS в направлении зоны проводимости. Меняется и общий характер расположения пиков максимальной интенсивности. Наиболее существенные изменения наблюдаются вблизи уровня НОМО и по краям валентной зоны и зоны проводимости. Вблизи уровня НОМО плотность уровней возрастает на каждом из этапов присоединения водорода, а по краям зон проводимости и валентной зоны плотность состояний уменьшается осциллирующим образом.

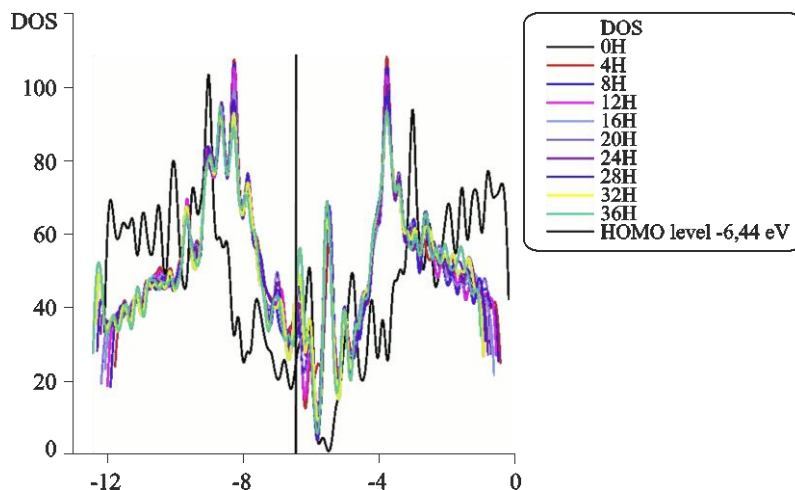


Рис. 5. Изменение распределения плотности электронных состояний графена в процессе присоединения атомов водорода.

### 3. Основные результаты

Целью данной работы является установление закономерностей химической адсорбции атомов водорода на криволинейном графене с помощью методов компьютерного моделирования.

В ходе изучения процесса селективного гидрирования криволинейного графена были выявлены новые физические закономерности:

- С энергетической точки зрения будет выгодно химическое присоединение атомов водорода к атомам криволинейного графена, обладающим наибольшим напряжением;
- В процессе присоединения атомов водорода максимальные напряжения смещаются из области краевых атомов к центральной области структуры;
- Потенциал ионизации криволинейного графена начинает возрастать уже при незначительной концентрации атомов водорода на его поверхности;
- Для варьирования величиной энергетической щели спектра криволинейного графена необходима высокая концентрация атомов водорода;
- Химическое присоединение даже небольшого числа атомов водорода приводит к смещению распределения плотности электронных состояний в сторону зоны проводимости и перераспределению интенсивности пиков вблизи уровня НОМО и по краям зон.

### 4. Заключение

Таким образом, на основании полученных результатов предложен энергетически выгодный механизм селективного гидрирования криволинейного графена для управления движением носителей заряда в структуре. Предложенный механизм может быть использован для формирования проводящих площадок в современных электронных схемах и производства компонент оптических элементов.

### Литература

- [1] Li, D. Tunable anisotropic thermal conduction in graphane nanoribbons / D. Li, Y. Xu, X. Chen, B. Li, W. Duan // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Vol. 104. – 143108.
- [2] Eng, A.Y.S. Searching for Magnetism in Hydrogenated Graphene: Using Highly Hydrogenated Graphene Prepared via Birch Reduction of Graphite Oxides / A.Y.S. Eng, H.L. Poh, F. Sanek, M. Marysko, S. Matejkova, Z. Sofer, M. Pumera // *ACS Nano*. – 2013. – Vol. 7. – P. 5930-5939.
- [3] Peng, Q. New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: review of properties, synthesis, and application in nanotechnology / Q. Peng, A.K. Dearden, J. Crean, L. Han, S. Liu, X. Wen, S. De // *Nanotechnology, Science and Applications*. – 2014. – Vol. 7. – P. 1-29.
- [4] Durajski, A.P. Influence of hole doping on the superconducting state in graphane / A.P. Durajski // *Superconductor Science and Technology*. – 2015. – Vol. 28. – 035002 (8 p.).