

СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ БИСЛОЕВ ИЗ АТОМОВ В SP^3 -ГИБРИДИЗИРОВАННЫХ СОСТОЯНИЯХ

*В. А. Грешняков, Е. А. Беленков**

*Челябинский государственный университет
454001, Челябинск, Россия*

Поступила в редакцию 16 апреля 2021 г.,
после переработки 27 июля 2021 г.
Принята к публикации 28 июля 2021 г.

Выполнено квантовомеханическое моделирование структуры и свойств слоевых полиморфных разновидностей алмаза, называемых алмазоподобными бислоями. Алмазоподобные бислои (DL) представляют собой полностью полимеризованные бислойные графены L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} , L_{4-6-12} и L_{5-7} . Расчеты, выполненные методом теории функционала плотности, показали, что алмазоподобные бислои могут быть получены в результате сильного одноосного сжатия исходных бислойных графенов перпендикулярно плоскости этих слоев в диапазоне давлений от 8.6 до 51.4 ГПа. Использование в качестве предшественников графеновых слоев, состоящих из топологических дефектов, приводит к снижению давления фазового перехода в несколько раз по сравнению с обычным графеном L_6 . Минимальная слоевая плотность (0.98 мг/м^2) соответствует бислою DL_{4-6-12} с наибольшим диаметром пор (4.56 \AA). Все изученные алмазоподобные бислои, в отличие от графена и алмаза, должны быть полупроводниками с шириной прямой запрещенной зоны от 1.36 до 2.38 эВ. В результате молекулярно-динамического моделирования установлено, что при нормальном давлении бислои DL_6 , DL_{4-8} , DL_{4-6-12} и DL_{5-7} могут быть устойчивыми при 300 К, тогда как бислои DL_{3-12} должен быть неустойчив при температурах выше 260 К. Наиболее устойчивый алмазоподобный бислои DL_6 и трехмерная фаза на его основе должны обладать высокими механическими характеристиками. Этот бислои может быть однозначно идентифицирован в синтезированных углеродных материалах по теоретически рассчитанному спектру комбинационного рассеяния и абсорбционному рентгеновскому спектру.

DOI: 10.31857/S0044451021120099

1. ВВЕДЕНИЕ

Углеродные наноструктуры, согласно общей схеме структурной классификации углеродных соединений [1], имеют кристаллографическую размерность $0D_c$, $1D_c$ или $2D_c$. Теоретически координация атомов в наноструктурах может быть равна 2, 3 или 4, что соответствует sp -, sp^2 - или sp^3 -гибридизации электронных орбиталей атомов. Большинство известных углеродных наноструктур состоит из атомов углерода в 3-координированных (sp^2 -гибридизированных) состояниях [2–4]. Также могут существовать наноструктуры, состоящие из атомов в sp -гибридизированных состояниях, или ги-

бридные наноструктуры, в которых атомы углерода находятся в различных состояниях — $sp-sp^2$, $sp-sp^3$, sp^2-sp^3 или $sp-sp^2-sp^3$. Некоторые из таких наноструктур были описаны и изучены теоретически или получены и исследованы экспериментально. Наноструктурами из sp -гибридизированных атомов, имеющими нульмерную кристаллографическую размерность, являются карбиновые нанокольца [5, 6]. Изолированные атомные карбиновые цепочки можно считать одномерными наноструктурами [7, 8]. Гибридные соединения также могут иметь $0D_c$ -структуру (фуллереноподобные кластеры и нанодиски [9]), $1D_c$ -структуру (карбиноидные нанотрубки [10, 11], димеры нанотрубок [12] и пентаграфеновые нанотрубки [13]) или $2D_c$ -структуру (графеновые слои [11, 14, 15], пентаграфен [16], тетрагексауглерод [17], слои из полимеризованных фуллеренов и нанотрубок [18, 19]). К двумерным гибри-

* E-mail: belenkov@csu.ru

ным наноструктурам также относятся графеновые слои, состоящие из ковалентно связанных sp^3 -гибридизированных атомов углерода и атомов водорода [20–22]. По-видимому, возможно существование углеродных алмазоподобных наноструктур, состоящих только из атомов в состояниях sp^3 -гибридизации. Действительно, одномерные наноструктуры такого типа были теоретически исследованы в работах [23, 24].

Вопрос о том, могут ли устойчиво существовать слои только из углеродных атомов в 4-координированных состояниях и какова структура этих двумерных соединений, остается недостаточно изученным. Анализ возможной структуры алмазоподобных монослоев, которые могли быть аналогами графеновых монослоев, показал, что структурные разновидности алмазоподобных монослоев должны быть неустойчивыми [25]. Добиться устойчивости двумерных алмазоподобных наноструктур возможно в результате формирования бислоев, толщина которых составляет два атома [25]. Согласно схеме модельного построения структуры различных углеродных соединений [1], алмазоподобные наноструктуры из 4-координированных атомов возможно построить в результате сшивки наноструктур-предшественников из 3-координированных атомов.

Структура алмазоподобных бислоев теоретически может быть сформирована в результате сшивки пар графеновых слоев различных полиморфных разновидностей. В первую очередь, наибольший интерес представляют бислои, которые могут быть сформированы из обычного графена L_6 , основных полиморфов графена L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} , состоящих из топологических дефектов 3, 4, 8 и 12 [26, 27], а также из слоев L_{5-7} , которые состоят из топологических дефектов 5–7–7–5 Стоуна–Троуэра–Уэлса [28], и обладают высокой устойчивостью.

В данной работе проведено теоретическое исследование ряда новых гипотетических бислоев, состоящих только из sp^3 -гибридизированных атомов.

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для построения кристаллических решеток алмазоподобных слоев была использована модельная методика, предложенная в работе [29]. Исходные структуры слоев получались в процессе сшивки параллельно расположенных двумерных предшественников — графеновых слоев. В качестве предшественников был использован обычный графен L_6 , три другие основные полиморфные разновидности гра-

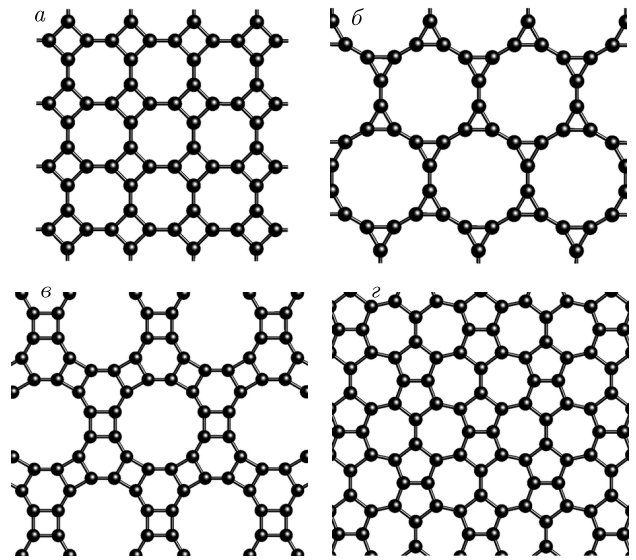


Рис. 1. Структуры предшественников алмазоподобных слоев: графеновые слои L_{4-8} (а), L_{3-12} (б), L_{4-6-12} (в) и L_{5-7} (г)

фена, L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} [1], а также графен L_{5-7} , состоящий только из дефектов Стоуна–Троуэра–Уэлса [28] (рис. 1).

Начальная геометрическая оптимизация структуры слоевых нанокристаллов проводилась полупырическим методом PM7 в программе MOPAC [30], пока величина сил не становилась меньше 0.5 мЭВ/Å . Элементарные ячейки и группы симметрии определялись при использовании таблицы субпериодических групп для слоевых соединений [31]. Дальнейшая оптимизация структуры и расчет свойств алмазоподобных слоев выполнялись методом теории функционала плотности (DFT), который реализован в программном комплексе Quantum ESPRESSO [32]. Расчеты проводились при использовании функционала обменно-корреляционной энергии Пердю–Берка–Эрнцперхофа (PBE) [33] только для валентных электронов. Влияние ионных остовов учитывалось по методу сохраняющего норму псевдопотенциала Труллера–Мартинса [34]. Для интегрирования в зонах Бриллюэна использовались сетки $14 \times 14 \times 1$ из k -точек, определенные по методу Монхорста–Пака [35]. Значение отсечки кинетической энергии было принято равным 60 Ry . Расчеты структуры и свойств углеродных наноструктур выполнялись при постоянном параметре элементарных ячеек, расположенных перпендикулярно плоскости слоев, который составил 15 Å .

Имитация термической обработки алмазоподобных слоев проводилась методом молекулярной ди-

намики с временным интервалом 1 фс при использовании суперячеек, содержащих от 32 до 48 атомов, и k -сеток $6 \times 6 \times 1$. Исследование процессов фазовых переходов бислоев графенов в алмазоподобные слои при высоком давлении выполнялось по методике, описанной в работе [36]. Спектры комбинационного рассеяния алмазоподобных соединений были рассчитаны по методике из работы [37]. Расчет рентгеновских абсорбционных спектров углеродных фаз и наноструктур проводился по методике из работы [38] для суперячеек, содержащих от 64 до 72 атомов. Модули Юнга углеродных слоев были рассчитаны по следующей формуле:

$$Y = \frac{1}{Sh} \left(\frac{\partial E_{total}}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=0}, \quad (1)$$

где S — площадь поверхности слоя, h — толщина слоя, E_{total} — полная энергия, ε — относительное удлинение (до 1.8%). Объемный модуль наноструктурированной фазы из наиболее устойчивых алмазоподобных слоев вычислялся в области относительного изменения объема до 1.8% из модифицированного уравнения состояния Кумара – Шармы [39].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первый этап работы заключался в модельном построении возможной структуры алмазоподобных слоев из различных графеноподобных предшественников. Анализ способов формирования структуры алмазоподобных слоев показал, что они могут быть получены в процессе сшивки двух параллельно расположенных графеновых слоев. При другой ориентации предшественников и в зависимости от их количества формируются только гибридные (sp^2 – sp^3) наноструктуры. Были рассмотрены два варианта относительного расположения пары графеновых слоев, которые аналогичны расположению слоев в кристаллах графита при АВ- и АА-упаковках [36]. В результате геометрической оптимизации модельно-построенных исходных структур алмазоподобных слоев методом РМ7 установлено, что устойчивой является только структура бислоев, полученных при сшивке графеновых слоев L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} , L_{4-6-12} и L_{5-7} с упаковкой АА. На рис. 2 приведены фрагменты структур алмазоподобных бислоев DL_6 , DL_{4-8} , DL_{3-12} , DL_{4-6-12} и DL_{5-7} , оптимизированных методом DFT–РВЕ.

Установлено, что алмазоподобные бислои DL_6 , DL_{3-12} и DL_{4-6-12} имеют гексагональные элементарные ячейки, тогда как бислои DL_{4-8} и DL_{5-7} —

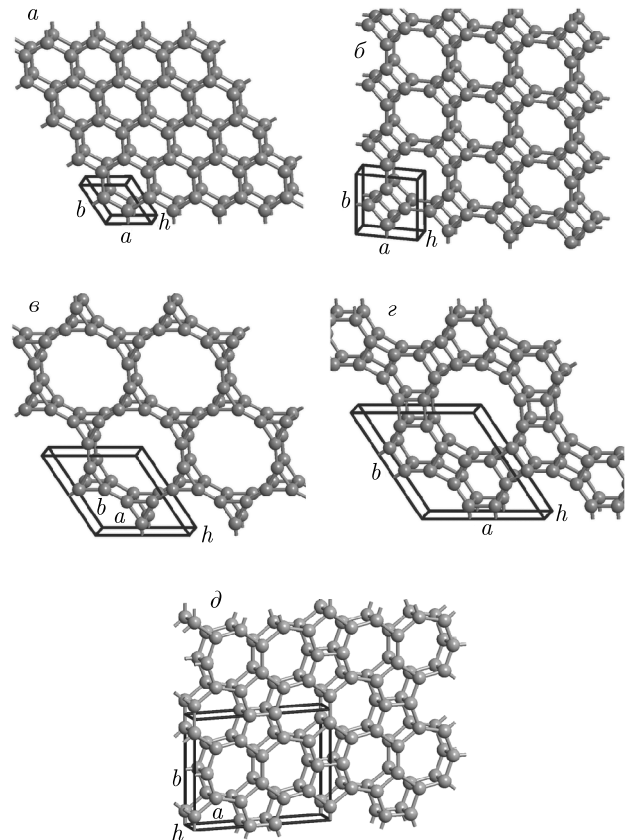


Рис. 2. Структуры алмазоподобных бислоев DL_6 (а), DL_{4-8} (б), DL_{3-12} (в), DL_{4-6-12} (г) и DL_{5-7} (д)

соответственно квадратную и центрированную прямоугольную ячейки (рис. 2). В табл. 1 приведены группы симметрии и параметры элементарных ячеек этих слоев. Все атомы в бислоях DL_6 , DL_{4-8} , DL_{3-12} и DL_{4-6-12} находятся в кристаллографически эквивалентных позициях. В бислое DL_{5-7} имеются три неэквивалентные кристаллографические позиции атомов. Структуры алмазоподобных бислоев характеризуются длинами межатомных связей и углами между ними (табл. 2). Минимальная длина связи (1.5289 \AA) наблюдается в бислое DL_{3-12} , а максимальная длина (1.6268 \AA) — в DL_{5-7} . Толщина бислоев изменяется в диапазоне от 1.5747 до 1.6069 \AA соответственно для бислоев DL_{3-12} и DL_{5-7} . Наименьший угол между связями (60°) наблюдается в бислое DL_{3-12} , наибольший угол (150°) характерен для бислоев DL_{3-12} и DL_{4-6-12} . Поры наибольшего размера наблюдаются в 12-угольных призматических звеньях бислоев DL_{3-12} и DL_{4-6-12} , диаметр которых составляет примерно 4.5 \AA . Деформационный параметр Str , характеризующий отклоне-

Таблица 1. Структурные характеристики бинарных алмазоподобных слоев (a и b — параметры двумерной элементарной ячейки; h — толщина слоя; N — число атомов в элементарной ячейке)

Слой	Группа симметрии	a , Å	b , Å	h , Å	N , ат.
DL ₆	$p6/mmm$ (№ 80)	2.7369	2.7369	1.5970	4
DL ₄₋₈	$p4/mmm$ (№ 61)	3.8218	3.8218	1.5985	8
DL ₃₋₁₂	$p6/mmm$ (№ 80)	5.8204	5.8204	1.5747	12
DL ₄₋₆₋₁₂	$p6/mmm$ (№ 80)	7.5116	7.5116	1.5946	24
DL ₅₋₇	$cmmm$ (№ 47)	8.2607	6.4825	1.6069	32

Таблица 2. Длины межатомных связей (L), углы между ними (β), диаметры наибольших пор (D_{pore}) и деформационные параметры (Str и Def) в кубическом алмазе и углеродных бислоях

Параметры	Алмаз	DL ₆	DL ₄₋₈	DL ₃₋₁₂	DL ₄₋₆₋₁₂	DL ₅₋₇
L_{min} , Å	1.5577	1.5802	1.5547	1.5289	1.5612	1.5376
L_{max} , Å	1.5577	1.5970	1.6030	1.5863	1.6082	1.6268
β_{min} , град	109.47	90.00	90.00	60.00	90.00	89.56
β_{max} , град	109.47	120.00	135.00	150.00	150.00	140.38
D_{pore} , Å	1.425	1.603	2.568	4.460	4.560	1.983
Str, Å	0.000	0.107	0.134	0.103	0.138	0.132
Def, град	0.00	90.0	128.9	188.9	128.9	94.1

ние длин связей в исследуемой алмазоподобной наноструктуре от длины связи в алмазе, варьируется в пределах от 0.103 до 0.138 Å. Другой деформационный параметр, Def, характеризует отклонение углов в исследуемом бислое от алмазного угла и варьируется в диапазоне от 90.0 до 188.9°. Следовательно, наименее напряжена структура бислоя DL₆, тогда как наиболее напряженными наноструктурами являются бислои DL₃₋₁₂ и DL₄₋₆₋₁₂.

Так как структуры всех полученных алмазоподобных бислоев являются сильно напряженными (деформированными) по отношению к структуре кубического алмаза, на следующем этапе работы была исследована их термическая устойчивость. Молекулярно-динамическое моделирование термической обработки бислоев было проведено в диапазоне температур от 200 до 300 К. В результате было установлено, что при температуре 300 К структура всех алмазоподобных бислоев неустойчива. Однако при более низких температурах эти бислои могут быть устойчивыми. На рис. 3 приведены графики зависимости полной энергии от времени термической обработки. В процессе отжига алмазоподобных бислоев происходит постепенное гофрирование

их структуры. Наиболее устойчивым является бислоем DL₆, так как его деструкция происходит при температуре более 270 К и сопровождается разделением исходного бислоя на два обычных графеновых слоя. Бислои DL₄₋₈ и DL₅₋₇ устойчивы в области 240 К, при повышении температуры происходит их преобразование в гибридные напряженные слои. Наименее устойчивыми являются бислои DL₃₋₁₂ и DL₄₋₆₋₁₂, поскольку их структуры преобразуются в гибридные слои при температуре выше 210 К.

На следующем этапе работы были изучены возможные способы экспериментального получения алмазоподобных бислоев. Наиболее вероятный способ синтеза алмазоподобных бислоев — сильное статическое сжатие бислоя графена при низких температурах, поскольку по такому механизму могут быть экспериментально получены алмазоподобные соединения из графита [40–42]. Анализ показал, что искомые бислои могут быть сформированы при сжатии бислоя графена с упаковкой AA вдоль оси, перпендикулярной плоскостям графеновых слоев. Наилучшим предшественником бислоя DL₆ является обычный графен (L₆), тогда как для бислоев DL₄₋₈, DL₃₋₁₂, DL₄₋₆₋₁₂ и DL₅₋₇ необходимо ис-

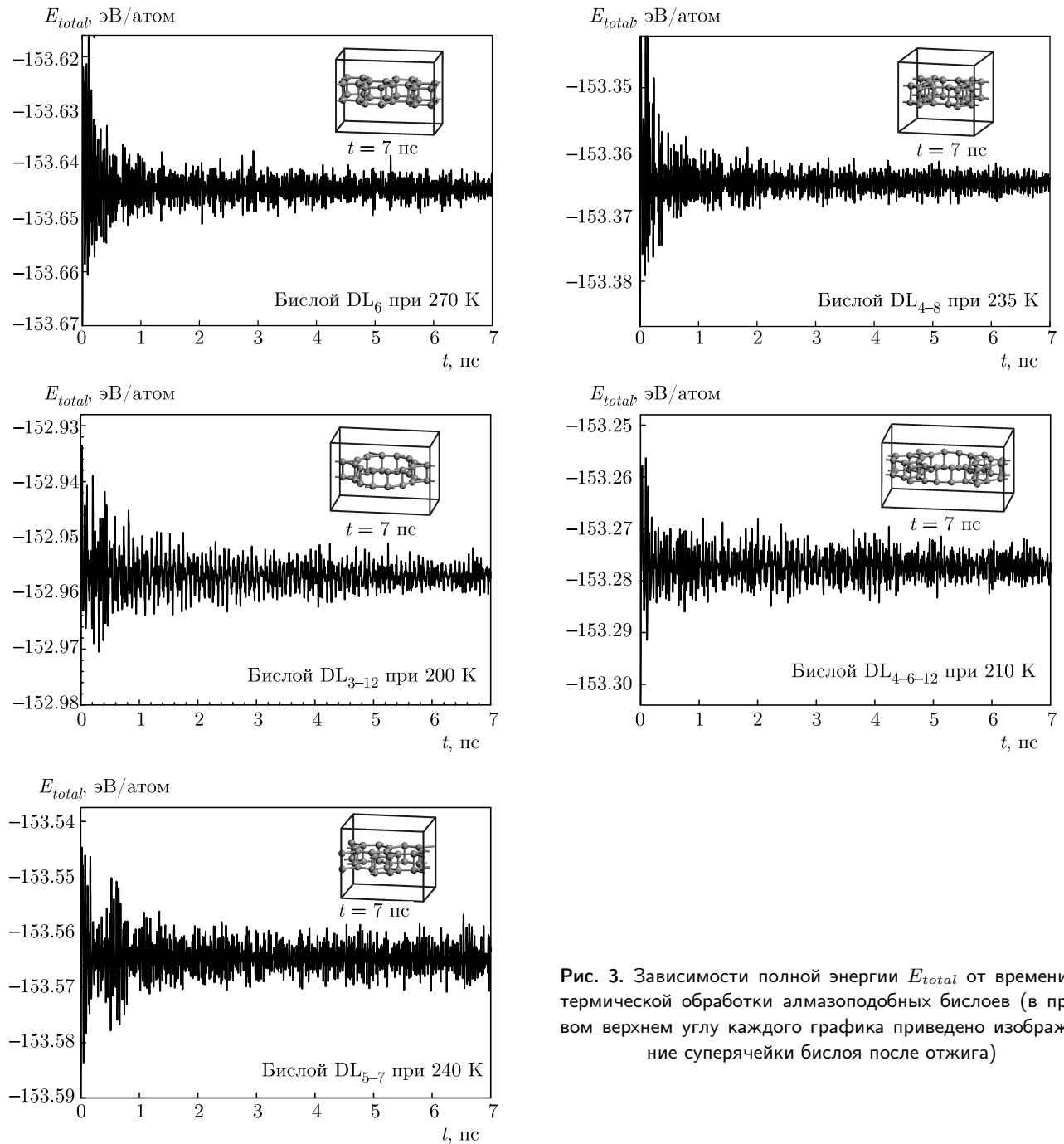


Рис. 3. Зависимости полной энергии E_{total} от времени t термической обработки алмазоподобных бислоев (в правом верхнем углу каждого графика приведено изображение суперячейки бислоя после отжига)

пользовать состоящие из топологических дефектов графеновые слои L₄₋₈, L₃₋₁₂, L₄₋₆₋₁₂ и L₅₋₇. Экспериментально структуру бислоевого графена типа AA можно получить в результате частичного интеркалирования слоев атомами лития, так как именно такая структура получается при интеркалировании литием обычного графита [43].

На рис. 4 изображены зависимости разностной полной энергии от межслоевого расстояния, харак-

теризующие фазовые переходы бислоевых графенов в алмазоподобные бислои. Установлено, что структурное преобразование графенов в алмазоподобные бислои происходит при сближении исходных графеновых слоев на расстояние от 1.707 до 1.756 Å. Величина энергетического барьера (ΔE_{G-D}), который необходимо преодолеть для структурного перехода фазы из 3-координированных атомов в фазу из 4-координированных атомов, изменяется в преде-

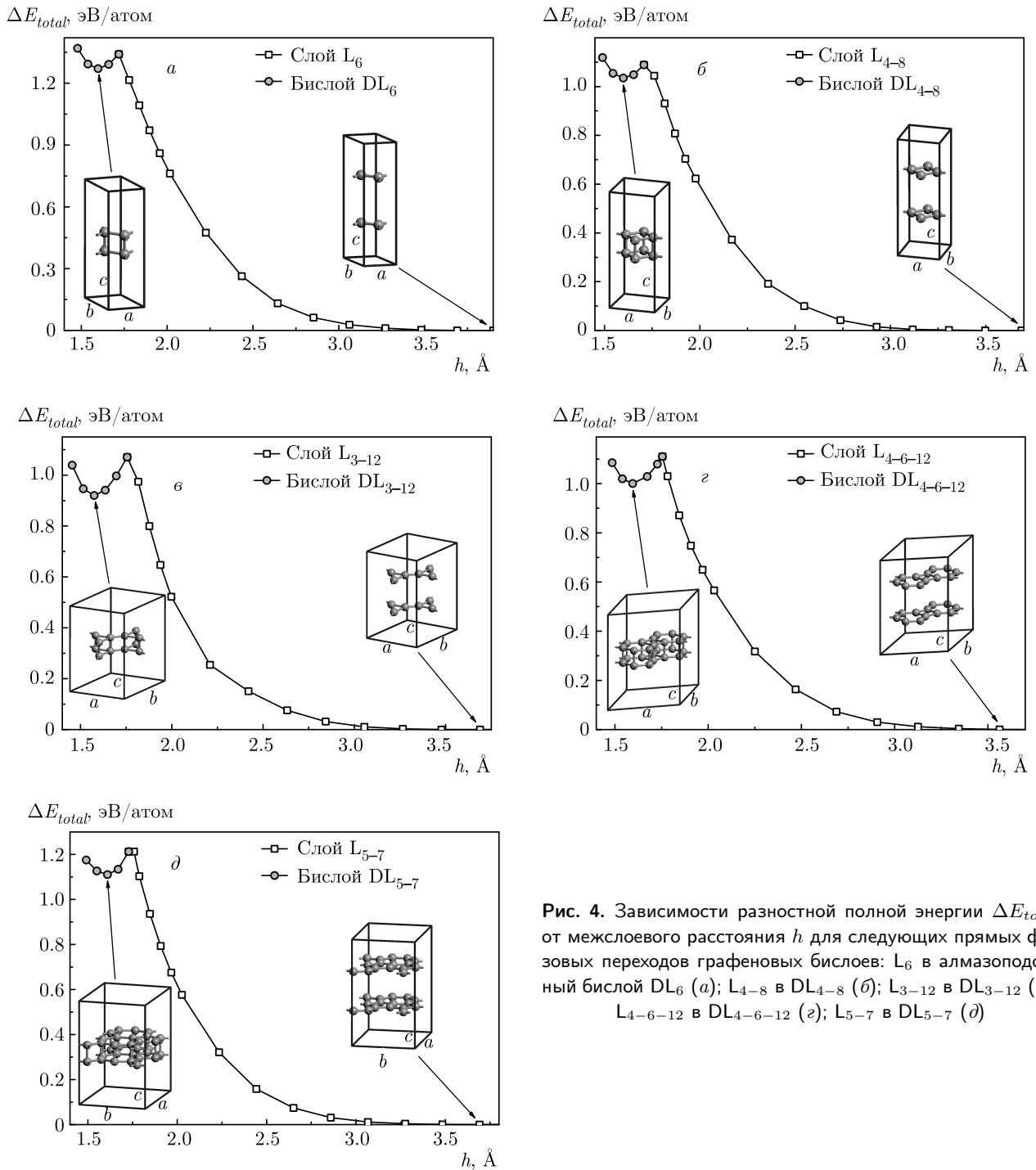


Рис. 4. Зависимости разностной полной энергии ΔE_{total} от межслоевого расстояния h для следующих прямых фазовых переходов графеновых бислоев: L_6 в алмазоподобный бислой DL_6 (а); L_{4-8} в DL_{4-8} (б); L_{3-12} в DL_{3-12} (в); L_{4-6-12} в DL_{4-6-12} (г); L_{5-7} в DL_{5-7} (д)

лах от 1.08 до 1.34 эВ/атом (табл. 3). Минимальное значение давления (P_{G-D}), при котором происходит структурное преобразование, наблюдается для прямого фазового перехода $L_{4-6-12} \rightarrow DL_{4-6-12}$ и равно 8.6 ГПа (табл. 3). Данная величина P_{G-D} значительно меньше соответствующих значений давлений формирования наиболее устойчивых алмазоподобных фаз [36, 44–46]. Максимальное значение

P_{G-D} (51.4 ГПа) характерно для фазового перехода $L_6 \rightarrow DL_6$ и является близким к соответствующим расчетным величинам для формирования 3С- и 2Н-политипов алмаза [36, 46]. Кроме того, для наиболее устойчивых алмазоподобных бислоев по графикам на рис. 4 можно определить энергетические барьеры для обратных фазовых переходов (ΔE_{D-G}), значения которых необходимы для оценки темпера-

Таблица 3. Расчетные значения свойств кубического алмаза, графена и бинарных алмазоподобных слоев (ρ — сло-евая плотность; ΔE_{diam} — разностная полная энергия относительно полной энергии алмаза; ΔE_{G-D} и P_{G-D} — энергетический барьер и давление фазового перехода графеновых слоев (G) в алмазоподобные соединения (D); Δ_{DOS} и Δ_{BS} — ширины запрещенных зон, определенные соответственно по плотности электронных состояний и по зонной структуре)

Слой/фаза	ρ , мг/м ²	ΔE_{diam} , эВ/атом	ΔE_{G-D} , эВ/атом	P_{G-D} , ГПа	Δ_{DOS} , эВ	Δ_{BS} , эВ
Алмаз	—	0	0.31 [36]	59.0 [36]	4.35	5.61
Графен L ₆	0.745	−0.04	—	—	0	0
Бислой DL ₆	1.230	1.22	1.34	51.4	1.45	1.86
Бислой DL ₄₋₈	1.092	1.55	1.09	29.6	1.80	2.38
Бислой DL ₃₋₁₂	0.816	2.00	1.08	16.7	0.75	1.36
Бислой DL ₄₋₆₋₁₂	0.980	1.65	1.08	8.6	1.42	1.42
Бислой DL ₅₋₇	1.192	1.32	1.21	12.9	1.40	1.88

туры этих фазовых переходов по формуле

$$T_{D-G} \sim \Delta E_{D-G}/3k_B.$$

Так, например, значение ΔE_{D-G} для обратного фазового перехода бислоя DL₆ в бислойный графен L₆ составляет 0.07 эВ/атом, что соответствует $T_{D-G} \approx \approx 270$ К. Следовательно, результаты расчетов фазовых переходов хорошо согласуются с проведенными молекулярно-динамическими расчетами, согласно которым новые бислои являются неустойчивыми при температуре выше 300 К.

На следующем этапе работы были рассчитаны некоторые свойства алмазоподобных бислоев. Слоевая плотность ρ изучаемых бислоев изменяется в пределах от 0.816 (DL₃₋₁₂) до 1.230 (DL₆) мг/м² (табл. 3), которая на 10–65% больше плотности обычного графена [43]. Анализ показал, что ρ линейно уменьшается при увеличении деформационного параметра Def. Зависимость хорошо описывает следующая формула:

$$\rho = a_1 + b_1 \text{Def},$$

где $a_1 = 1.580$ мг/м², $b_1 = -0.004$ мг/град·м².

Также были рассчитаны разностные полные энергии бислоев относительно полной энергии кубического алмаза (ΔE_{diam}), которые приведены в табл. 3. Наименьшее значение ΔE_{diam} характерно для бислоя DL₆ (1.22 эВ/атом), наибольшее — для DL₃₋₁₂ (2.00 эВ/атом), что очень хорошо согласуется с приведенными выше результатами молекулярно-динамических расчетов, согласно которым наиболее устойчивым является бислой DL₆,

а наименее устойчивым — DL₃₋₁₂. Установлено, что ΔE_{diam} линейно возрастает при увеличении Def по следующей формуле:

$$\Delta E_{diam} = a_2 + b_2 \text{Def},$$

где $a_2 = 0.011$ эВ/атом, $b_2 = 0.159$ эВ/град·атом.

Электронные свойства алмазоподобных бислоев были изучены при расчете спектров электронных состояний и зонных структур. На рис. 5 приведены плотности электронных состояний кубического алмаза и пяти гипотетических бислоев, по которым были определены минимальные разницы между энергиями электронов дна зоны проводимости и вершины валентной зоны (Δ_{DOS}). Величины Δ_{DOS} алмазоподобных бислоев меньше соответствующей величины для алмаза на 58–83% и находятся в диапазоне от 0.75 эВ (DL₃₋₁₂) до 1.80 эВ (DL₄₋₈), см. табл. 3. Наблюдается корреляция между Def и Δ_{DOS} — ширина запрещенной зоны уменьшается при увеличении напряжения структуры. На корректность выполненных расчетов указывает то, что значение расчетной ширины прямой запрещенной зоны кубического алмаза составило 5.61 эВ и очень хорошо соответствует экспериментально определенной величине 5.4 эВ [47].

Зонные структуры гексагональных бислоев DL₆, DL₃₋₁₂ и DL₄₋₆₋₁₂ были рассчитаны на интервалах между точками высокой симметрии G , K и M в зоне Бриллюэна, для тетрагонального бислоя DL₄₋₈ — на интервалах между точками G , X и M , для базоцентрированного ромбического бислоя DL₅₋₇ — на интервалах между точками G , X , Y , Y_1 и S . Установлено, что минимальная ширина запрещенной зоны

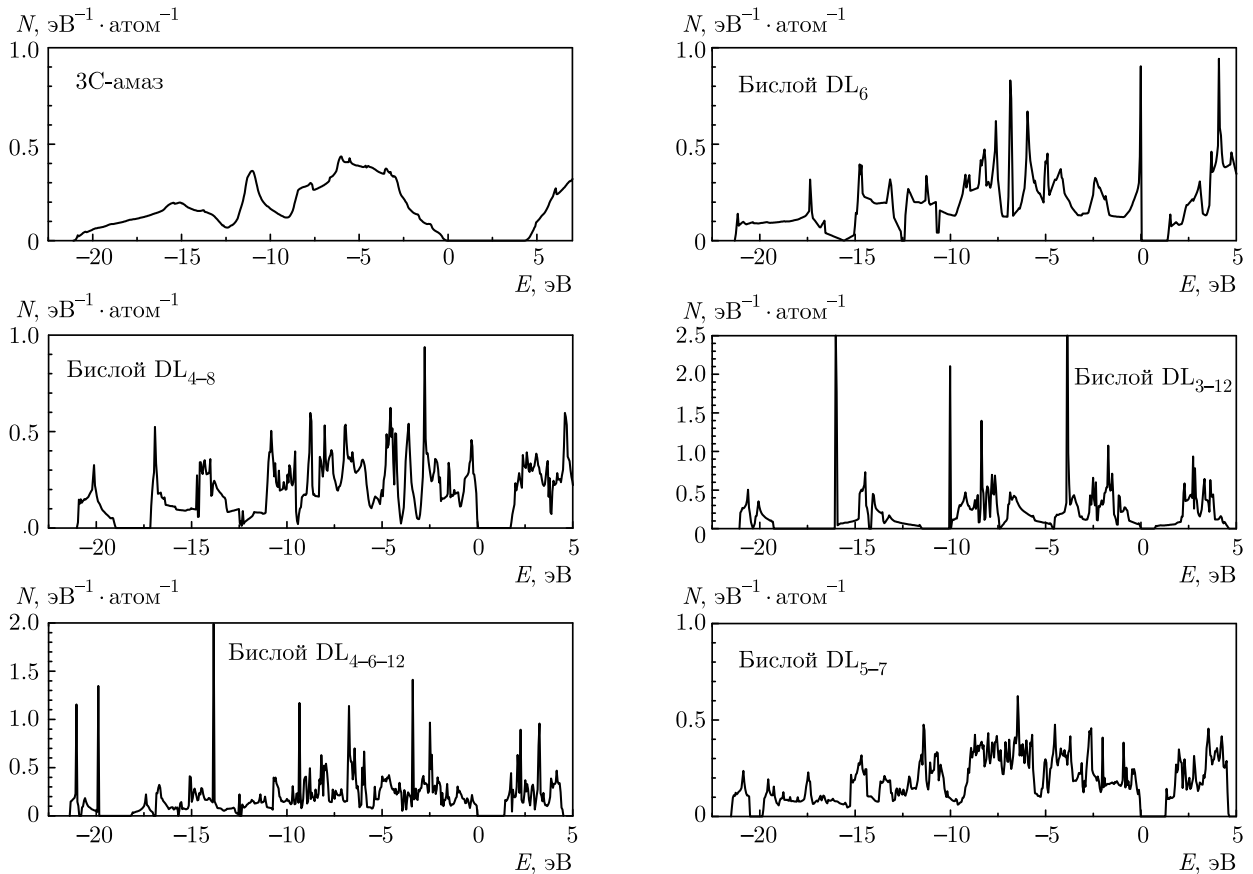


Рис. 5. Плотности электронных состояний кубического 3С-алмаза и алмазоподобных бислоев

(Δ_{BS}) бислоев, определенная по зонной структуре, изменяется в пределах от 1.36 эВ (DL_{3-12}) до 2.38 эВ (DL_{4-8}) (табл. 3). Так как значения Δ_{DOS} и Δ_{BS} совпадают только для бислоя DL_{4-6-12} , этот бислой является прямозонным полупроводником, а четыре других бислоя — полупроводниками с непрямой запрещенной зоной.

Для наиболее стабильного алмазоподобного бислоя (DL_6) и трехмерной наноструктурированной фазы на его основе были определены упругие характеристики при механических нагрузках. Трехмерная наноструктурированная фаза представляла собой алмазоподобные бислои, упакованные в стопки с порядком чередования слоев АВ. На рис. 6а приведены результаты расчетов разностной полной энергии ΔE_{total} при различных относительных одноосных растяжениях ϵ слоевых наноструктур по двум направлениям, устанавливающим диапазон изменения модуля Юнга Y для наноструктур, симметрия которых подобна симметрии графена [48]. При относительно небольших деформациях ($\epsilon < 0.018$) модули Юнга определялись по формуле (1) после

аппроксимации зависимостей $\Delta E_{total} = f(\epsilon)$ полиномом второй степени. Апробация методики расчета показала, что расчетные значения постоянных упругости графена по направлениям типа «зигзаг» и «кресло» соответственно равны 343.7 и 354.5 Н/м и очень хорошо согласуются с экспериментальными значениями (310–350 Н/м) [49]. Модули Юнга для графена принимают следующие значения: $Y_{zig-zag} = 1026$ ГПа, $Y_{armchair} = 1058$ ГПа, которые хорошо соответствуют значению 1.05 ТПа, рассчитанному методом DFT в работе [50]. Для алмазоподобного бислоя DL_6 модули упругости (389.2 и 384.3 Н/м) превосходят соответствующие расчетные величины для графена примерно на 10%, однако значения модулей Юнга ($Y_{zig-zag} = 787$ ГПа, $Y_{armchair} = 777$ ГПа) оказались меньше соответствующих величин для графена на 25%, что объясняется относительно большой толщиной бислоя.

Далее были проведены расчеты объемного модуля B для кубического алмаза и наноструктурированной фазы на основе бислоев DL_6 при всеобщем равномерном сжатии. В результате геометри-

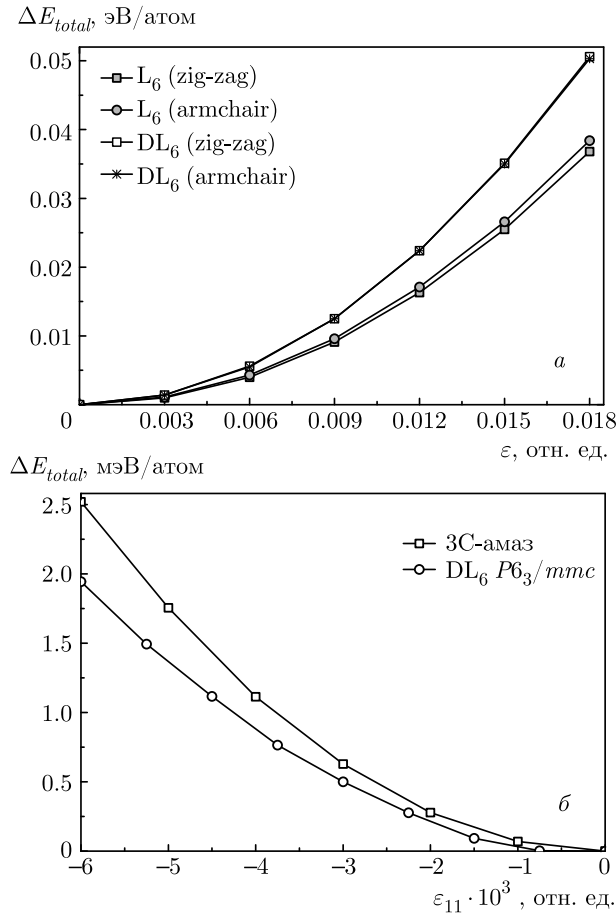


Рис. 6. а) Зависимости разностной полной энергии ΔE_{total} от относительного удлинения ϵ структуры графена L_6 и алмазоподобного бислоя DL_6 . б) Зависимости ΔE_{total} от компоненты тензора деформации (ϵ_{11}) при объемном сжатии структур 3C-алмаза и фазы $DL_6 P6_3/mmc$

ческой оптимизации структуры было установлено, что эта фаза имеет гексагональную элементарную ячейку (пространственная группа $P6_3/mmc$ № 194) и характеризуется следующими позициями Уайкова:

$$4e(0.0000, 0.0000, 0.6678), 4f(0.3333, 0.6667, 0.6678).$$

Зависимости ΔE_{total} от компоненты тензора деформации ($\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{33}$) приведены на рис. 6б. Объемный модуль при бесконечно малых деформациях (B_0) был определен в процессе аппроксимации зависимости $\Delta E_{total} = f(\epsilon_{11})$ модифицированной функцией состояния Кумара – Шармы. Для кубического алмаза значение B_0 составило 438.2 ГПа, которое лишь на 1.7% меньше экспериментально определенного значения 446.1 ГПа [51]. Расчеты показали, что величина B_0 для наноструктурированной фазы из бислоев DL_6 равна 236.9 ГПа и меньше соответству-

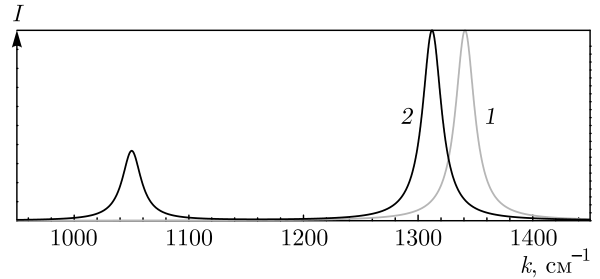


Рис. 7. Рассчитанные спектры комбинационного рассеяния кубического алмаза (1) и бислоя DL_6 (2)

ющей расчетной величины для алмаза на 46%, однако превышает объемный модуль высокопрочного карбида кремния [52].

Для возможности экспериментальной идентификации наиболее устойчивого алмазоподобного бислоя (DL_6) были проведены расчеты его спектральных характеристик. На рис. 7 приведены спектры комбинационного рассеяния для кубического алмаза и бислоя DL_6 . В расчетном колебательном спектре алмаза имеется один пик при $k = 1340 \text{ см}^{-1}$, соответствующий валентным C–C-колебаниям. Позиция (волновое число) этого пика не более чем на 0.6% отличается от экспериментально определенного сдвига комбинационного рассеяния (1332 см^{-1}) для кубического алмаза [43]. Расчеты показали, что колебательный спектр алмазоподобного бислоя DL_6 характеризуется двумя пиками высокой интенсивности, расположенными при $k = 1312, 1050 \text{ см}^{-1}$, которые соответствуют колебаниям атомов в плоскости слоя и перпендикулярно ей. Расчетный колебательный спектр бислоя DL_6 значительно отличается от экспериментальных спектров алмаза, графита, фуллеренов и нанотрубок [43, 53, 54], поэтому его идентификация не должна вызвать затруднений.

Кроме спектроскопии комбинационного рассеяния, для идентификации углеродных наноструктур часто используется абсорбционная рентгеновская спектроскопия, позволяющая изучать плотность незанятых электронных состояний [40, 55, 56]. Ближняя тонкая структура спектров поглощения рентгеновского излучения (NEXAFS) была рассчитана для кубического алмаза, гексагонального графита и алмазоподобного бислоя DL_6 (рис. 8). Расчетный спектр поглощения фотонов при возбуждении основного $C1s$ -уровня углерода для 3C-алмаза удовлетворительно соответствует экспериментальному спектру [57] (рис. 8) и очень хорошо согласуется с теоретическим спектром из работы [58]. Также разность между энергиями доминирующего миниму-

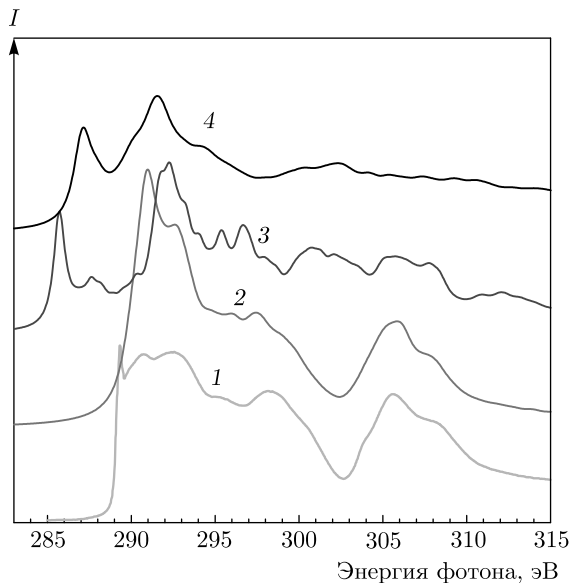


Рис. 8. Рентгеновские абсорбционные спектры кубического алмаза (1, 2), гексагонального графита (3) и алмазоподобного бислоя DL₆ (4). Экспериментальный спектр алмаза (1) был получен в работе [57]

ма алмаза (291.0 эВ) и максимума графита, отвечающего свободным π -состояниям (285.6 эВ), хорошо соответствует ширине прямой запрещенной зоны алмаза (см. табл. 3). Установлено, что рассчитанный NEXAFS-спектр слоевой разновидности алмаза DL₆ значительно отличается от соответствующих спектров 3C-алмаза и 2H-графита. Энергии, соответствующие максимальным плотностям состояний в зоне проводимости бислоя DL₆, равны 287.0, 290.0, 291.5, 294.2, 300.0, 302.3 эВ (рис. 8). В отличие от графита, наблюдается небольшой поляризационный эффект, который проявляется в различии спектров в области энергий фотонов от 302 до 315 эВ для направлений падающего излучения (100) и (001). Стоит отметить, что расчетный NEXAFS-спектр бислоя DL₆ также может быть использован для его идентификации с помощью спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (EELS) [55].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведены *ab initio* исследования структуры, термической стабильности, процесса формирования и свойств алмазоподобных бислоев, получаемых на основе бислоевых графенов L₆, L₄₋₈, L₃₋₁₂, L₄₋₆₋₁₂ и L₅₋₇. В результате расчетов методом теории функционала плотности установлено, что бислоем DL₆ является наиболее устойчивым бис-

лоем, который стабилен до 300 К, тогда как бислоем DL₃₋₁₂ наименее устойчив, так как его деструкция происходит при температуре выше 260 К. Алмазоподобные бислои могут быть получены в результате сильного одноосного сжатия бислоевого графена вдоль оси, перпендикулярной плоскостям этих слоев, в диапазоне давлений от 8.6 до 51.4 ГПа. Величина давления формирования бислоев быстро уменьшается за счет повышения доли топологических дефектов в структуре исходных слоев графена. Так, например, давление формирования бислоев DL₄₋₆₋₁₂ и DL₅₋₇ более чем на 78 % меньше давления формирования макрокристаллов алмаза из графита при холодном сжатии.

Слоевая плотность изученных алмазоподобных бислоев превышает плотность обычного графена на 10–65 %. Теоретически слоевая плотность гексагонального бислоя DL₆ могла быть равна удвоенной плотности исходных графеновых слоев L₆. Меньшие значения слоевой плотности относительно такой теоретической оценки обусловлены тем, что углерод-углеродные связи в алмазоподобных слоях удлиняются по сравнению со связями в графеновых слоях. Кроме того, в структурах бислоев имеются поры диаметром до 4.56 Å, поэтому эти бислои в перспективе могут быть использованы в качестве молекулярных сит.

Все изученные бислои должны быть полупроводниками, и их электронные свойства значительно отличаются от свойств графита и алмаза, поскольку ширина их минимальной прямой запрещенной зоны изменяется в пределах от 1.36 до 2.38 эВ.

Расчеты механических характеристик наиболее устойчивого бислоя показали, что средняя постоянная упругости бислоя DL₆ на 10.8 % больше соответствующей величины для графена (L₆), однако средний модуль Юнга бислоя DL₆ оказался меньше соответствующего модуля для графена на 25 %. Объемный модуль упорядоченного конденсата из бислоев DL₆ составляет 234 ГПа, величина которого близка к величине для карбида кремния. Возможный способ экспериментального получения наиболее стабильного бислоя DL₆ может заключаться в одноосном статическом сжатии бислоевого графена с упаковкой AA, которая может быть достигнута за счет частичного интеркалирования литием. Ось сжатия должна быть параллельна нормали плоскости исходного бислоевого графена, так как именно в этом случае возможно формирование высокопрочных углеродных слоевых наноструктур, подобных экспериментально наблюдаемому высокопрочному димеру графена при

наноиндентировании пары обычных графеновых слоев [59]. Экспериментальную идентификацию алмазоподобного бислоя DL₆ можно выполнить с помощью теоретически рассчитанного спектра комбинационного рассеяния, содержащего только две интенсивные колебательные моды при $k = 1050, 1312 \text{ см}^{-1}$. Более достоверно бислоем DL₆ может быть идентифицирован по рентгеновскому абсорбционному спектру (или спектру EELS).

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Челябинской области в рамках научного проекта № 20-43-740015. Один из авторов (В. А. Г.) благодарит Фонд поддержки молодых ученых Челябинского государственного университета за частичную финансовую поддержку данного исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Беленков, В. А. Грешняков, ФТТ **55**, 1640 (2013).
2. S. K. Tiwari, V. Kumar, A. Huczko, R. Oraon, A. De Adhikari, and G. C. Nayak, Crit. Rev. Sol. St. Mater. Sci. **41**, 1 (2016).
3. L. Liu and J. Zhao, in *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*, ed. by S. Suzuki, Intech Open Science, London (2013), Ch. 12, p. 257.
4. А. А. Чиброва, А. А. Шувалов, Ю. С. Скибина, В. А. Кохия, М. И. Осьмаков, А. О. Шевченко, Российские нанотехнологии **11**, 98 (2016).
5. E. A. Rohlfing, D. M. Cox, and A. Kaldor, J. Chem. Phys. **81**, 3322 (1984).
6. Е. А. Беленков, Ф. К. Шабиев, Кристаллография **52**, 299 (2007).
7. X. Zhao, Y. Ando, Yi Liu, M. Jinno, and T. Suzuki, Phys. Rev. Lett. **90**, 187401 (2003).
8. K. Sharma and N. Costa, Phys. Rev. Lett. **125**, 105501 (2020).
9. Е. А. Беленков, А. Л. Ивановский, С. Н. Ульянов, Ф. К. Шабиев, Ж. структ. хим. **46**, 1001 (2005).
10. Е. А. Беленков, И. В. Шахова, ФТТ **53**, 2265 (2011).
11. L. Li, W. Qiao, H. Bai, and Y. Huang, RSC Adv. **10**, 16709 (2020).
12. H. S. Domingos, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 9083 (2004).
13. J. J. Quijano-Briones, H. N. Fernandez-Escamilla, and A. Tlahuice-Flores, Comput. Theor. Chem. **70**, 1108 (2017).
14. G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Lia, and D. Zhu, Chem. Comm. **46**, 3256 (2010).
15. Е. А. Беленков, В. В. Мавринский, Т. Е. Беленкова, В. М. Чернов, ЖЭТФ **147**, 949 (2015).
16. S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **112**, 2372 (2015).
17. B. Ram and H. Mizuseki, Carbon **137**, 266 (2018).
18. В. А. Давыдов, Л. С. Кашеварова, А. В. Рахманина, В. М. Сенявин, О. П. Пронина, Н. Н. Олейников, В. Н. Агафонов, А. Шварк, Письма в ЖЭТФ **72**, 807 (2000).
19. Y. Jing and N. R. Aluru, Physica B **520**, 82 (2017).
20. X. D. Wen, L. Hand, V. Labet, T. Yang, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft, A. R. Oganov, and A. O. Lyakhov, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **108**, 6833 (2011).
21. K. A. Krylova, J. A. Baimova, R. T. Murzaev, and R. R. Mulyukov, Phys. Lett. A **383**, 1583 (2019).
22. J. R. Morse, D. A. Zugell, E. Patterson, J. W. Baldwin, and H. D. Willauer, J. Power Sources **494**, 229734 (2021).
23. Р. А. Браже, В. С. Нефедов, ФТТ **56**, 602 (2014).
24. М. М. Maslov, K. S. Grishakov, M. A. Gimaldinova, and K. P. Katin, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures **28**, 97 (2019).
25. В. А. Грешняков, Е. А. Беленков, Ж. структ. хим. **61**, 887 (2020).
26. Е. А. Беленков, А.Е. Коченгин, ФТТ **57**, 2071 (2015).
27. Р. И. Бабичева, С. В. Дмитриев, Е. А. Корзникова, К. Жоу, ЖЭТФ **156**, 79 (2019).
28. V. H. Crespi, L. X. Benedict, M. L. Cohen, and S. G. Louie, Phys. Rev. B **53**, R13303 (1996).
29. Е. А. Беленков, В. А. Грешняков, ЖЭТФ **146**, 116 (2014).
30. J. J. P. Stewart, J. Mol. Model. **19**, 1 (2013).
31. *International Tables for Crystallography*, Vol. E, Ch. 4.1, pp. 219–389 (2006).

32. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio Jr., A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Kucukbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Ponce, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, and S. Baroni, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
33. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
34. N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
35. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
36. В. А. Грешняков, Е. А. Беленков, *ЖЭТФ* **151**, 310 (2017).
37. M. Lazzeri and F. Mauri, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 036401 (2003).
38. O. Bunau and M. Calandra, *Phys. Rev. B* **87**, 205105 (2013).
39. В. А. Грешняков, Е. А. Беленков, *Изв. вузов, Физика* **57**, 24 (2014).
40. W. L. Mao, Ho-K. Mao, P. J. Eng, T. P. Trainor, M. Newville, C.-C. Kao, D. L. Heinz, J. Shu, Y. Meng, and R. J. Hemley, *Science* **302**, 425 (2003).
41. V. F. Britun, A. V. Kurdyumov, and I. A. Petrusha, *Powder Metall. Met. Ceram.* **43**, 87 (2004).
42. V. D. Blank and B. A. Kulnitskiy, *Int. J. Nanotechnol.* **13**, 640 (2016).
43. H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes: Properties, Processing and Applications*, Noyes, Park Ridge (1993).
44. A. R. Oganov, R. J. Hemley, R. M. Hazen, and A. P. Jones, *Rev. Mineral. Geochem.* **75**, 47 (2013).
45. Е. А. Беленков, В. А. Грешняков, *ФТТ* **60**, 1290 (2018).
46. V. A. Greshnyakov, E. A. Belenkov, and M. M. Brzhezinskaya, *Phys. Stat. Sol. (b)* **256**, 1800575 (2019).
47. C. Kittel, *Introduction to Solid States Physics*, Wiley, New York (1996).
48. G. Cao, *Polymers* **6**, 2404 (2014).
49. A. Politano and G. Chiarello, *Nano Res.* **8**, 1847 (2015).
50. F. Liu, P. M. Ming, and J. Li, *Phys. Rev. B* **76**, 064120 (2007).
51. F. Ocelli, P. Loubeyre, and R. Letoullec, *Nature Mater.* **2**, 151 (2003).
52. K. Kunc, M. Balkanski, and M. A. Nusimovici, *Phys. Stat. Sol. (b)* **72**, 229 (1975).
53. H. Kuzmany, R. Pfeiffer, M. Hulman, and C. Kramberger, *Phil. Trans. A* **362**, 2375 (2004).
54. A. Jorio and R. Saito, *J. Appl. Phys.* **129**, 021102 (2021).
55. Е. М. Байтингер, Е. А. Беленков, М. М. Бржезинская, В. А. Грешняков, *ФТТ* **54**, 1606 (2012).
56. M. Brzhezinskaya, E. A. Belenkov, V. A. Greshnyakov, G. E. Yalovega, and I. O. Bashkin, *J. Alloys Compd.* **792**, 713 (2019).
57. P. J. Pauzauskie, J. C. Crowhurst, M. A. Worsley, T. A. Laurence, A. L. D. Kilcoyne, Y. Wang, T. M. Willey, K. S. Visbeck, S. C. Fakra, W. J. Evans, J. M. Zaugg, and J. H. Satcher, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108**, 8550 (2011).
58. M. Taillefumier, D. Cabaret, A.-M. Flank, and F. Mauri, *Phys. Rev. B* **66**, 195107 (2002).
59. Y. Gao, T. Cao, F. Cellini, C. Berger, W. A. de Heer, E. Tosatti, E. Riedo, and A. Bongiorno, *Nature Nanotechnol.* **13**, 133 (2018).