

На правах рукописи

Коченгин Андрей Евгеньевич

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМОРФНЫХ
РАЗНОВИДНОСТЕЙ ГРАФЕНА**

01.04.07. – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Челябинск – 2017

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния в
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Челябинский государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Беленков Евгений Анатольевич

Официальные оппоненты:

Баимова Юлия Айдаровна, доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник лаборатории "Нелинейная физика и механика
материалов" Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт проблем сверхпластичности металлов» Уфимского научного
центра Российской академии наук.

Морилова Виктория Михайловна, кандидат физико-математических
наук, старший преподаватель кафедры общей физики Снежинского физико-
технического института Национального исследовательского ядерного
университета МИФИ.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт физики молекул и кристаллов» Уфимского
научного центра Российской академии наук.

Защита состоится 22 декабря 2017 г. в __:__ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.296.03 в Челябинском государственном
университете по адресу: 454001, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129,
ЧелГУ, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского
государственного университета.

Автореферат разослан _ _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.296.03,
д-р физ.-мат. наук, профессор



Е.А. Беленков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Большинство соединений в конденсированном состоянии имеет различные структурные разновидности. Как правило, область устойчивости той или иной структурной модификации определяется внешними факторами, такими, как температура и давление. Однако, соединения с преимущественно ковалентным типом химической связи могут иметь несколько различных структурных разновидностей, устойчиво существующих при одинаковых значениях термодинамических параметров. Наиболее отчетливо это наблюдается для углеродных соединений. Так, при нормальных условиях может одновременно устойчиво существовать ряд структурных форм, таких, как алмаз, графит (графен), фуллерены, нанотрубки и др. Эти структурные разновидности обладают различными свойствами. Фактически это значит, что особенности структуры таких материалов являются отдельным фактором, определяющим свойства соединений с преимущественно ковалентным типом связи. Исследование взаимосвязи структуры и свойств таких соединений является актуальной задачей физики конденсированного состояния.

В качестве основной системы для исследования влияния структуры полиморфов на их свойства в данной работе была выбрана углеродная система, потому что углеродные материалы являются типичным представителем соединений с ковалентным типом связей и имеют большое разнообразие структурных разновидностей. Углеродные материалы можно рассматривать как модельную систему для изучения влияния структуры различных модификаций на свойства материалов, так как среди углеродных материалов встречаются как аллотропные разновидности, так и полиморфные и политипные структуры. Аллотропные разновидности углерода, такие, как карбин, графит (графен) и алмаз, имеют различную структуру, обусловленную возможностью нахождения атомов углерода в соединениях в различных гибридизированных состояниях: sp , sp^2 и sp^3 соответственно. Отличия свойств таких материалов велико. Кроме этого каждая из аллотропных разновидностей может иметь ряд полиморфных модификаций. В этих модификациях координация и гибридизация атомов одинаковая, и отличие структуры обусловлено ее искажением по сравнению со структурой карбина, графита (графена) или алмаза. Исследование таких полиморфных разновидностей, закономерностей их формирования и варьирования их свойств за счет изменения структуры представляет собой

важную научную задачу. Из основных аллотропов углерода в настоящее время наибольший интерес сосредоточен на полиморфных разновидностях графена, к которым можно отнести фуллерены, нанотрубки и другие углеродные соединения из трехкоординированных (sp^2 -гибридизированных) атомов. Теоретически также предсказывается возможность существования ряда структурных разновидностей графена со слоевой структурой. Интерес к исследованию таких соединений вызван тем, что для использования графена в электронных устройствах необходимо, чтобы графеновые слои имели не только металлические, но и полупроводниковые свойства. Возможно, существуют полиморфные разновидности графена с полупроводниковыми свойствами, которые могут найти широкое применение в электронике.

Поэтому **целью диссертационной работы** было исследование структуры и свойств полиморфных разновидностей графена. В соответствии с поставленной целью **решались** следующие **частные задачи**:

1. Разработка схемы модельного построения структуры новых полиморфных разновидностей графена из наноструктурных предшественников (карбиновых цепочек и карбиновых наноколец);
2. Расчеты структуры и электронных свойств графеновых слоев различных полиморфных разновидностей;
3. Расчет структуры трехмерных кристаллов состоящих из графеновых слоев основных полиморфных разновидностей;
4. Поиск взаимосвязей структурных характеристик и свойств различных графеновых слоев, а также анализ возможных способов экспериментального получения теоретически исследованных структур.

Методы исследования. В качестве методов исследования были использованы современные методы расчета структуры и свойств углеродных соединений. Молекулярно-механический метод ММ+ использовался на этапе предварительных расчетов структуры слоев. Для расчета трехмерной структуры кристаллов, состоящих из графеновых слоев использовался метод атом-атомного потенциала. На втором этапе расчеты структуры и энергетических характеристик полиморфных разновидностей графена были выполнены полуэмпирическими квантово-механическими методами AM1, PM3, MNDO. Окончательные расчеты геометрически оптимизированной структуры графеновых слоев и их электронных свойств были выполнены методами теории функционала плотности в градиентном приближении.

Научная новизна. В работе получены следующие новые результаты:

1. Разработана модельная схема для теоретического построения структуры новых разновидностей графена из наноструктурных предшественников.

2. Установлена возможность устойчивого существования 15 новых полиморфных разновидностей графеновых слоев, состоящих из атомов в двух или трех различных структурных позициях. Для них впервые определены структурные характеристики, энергии сублимации, плотности электронных состояний и зонные структуры.

3. Впервые рассчитана трехмерная структура кристаллов, состоящих из графеновых слоев L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} .

4. Установлена возможность существования полиморфных разновидностей графена, имеющих полупроводниковые свойства.

5. Найдена зависимость сублимационной энергии от деформационного параметра, характеризующего структуру графеновых слоев.

Практическая значимость. Новые полиморфные разновидности графена, впервые исследованные в диссертационной работе, должны обладать полупроводниковыми свойствами и, поэтому, могут найти широкое применение в электронике. Кроме того материалы на основе новых структурных разновидностей графена можно использовать в качестве адсорбентов и материалов для водородной энергетики.

Личный вклад автора заключается в том, что автор участвовал в выборе задач и целей исследования, разработке схемы модельного построения новых полиморфов графена, расчетах структуры и свойств различных графеновых слоев, а также, состоящих из этих слоев кристаллов. Кроме того, автор принимал активное участие в анализе результатов исследования и формулировке выводов, подготовке результатов к публикации и их апробации на научных конференциях. В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат все результаты расчетов структуры и свойств слоев и кристаллов графена.

Положения, выносимые на защиту:

1. Модельная схема формирования графеновых слоев из наноструктурных предшественников;

2. Результаты расчета структуры и электронных свойств новых полиморфных разновидностей графеновых слоев;

3. Энергия сублимации полиморфов графена линейно зависит от степени искажения структуры графеновых слоев, характеризуемой деформационным параметром;

4. Результаты расчета структуры, сублимационных энергий и электронных свойств трехмерных кристаллов, состоящих из графеновых слоев основных полиморфных разновидностей.

Апробация результатов работы. Основные результаты исследований по теме диссертации были представлены на: Международной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (г. Уфа, 2013 г.), XX Всероссийской научной конференции студентов-физиков молодых ученых (ВНКСФ-20) (г. Ижевск, 2014 г.), Межрегиональной школе-конференции «Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах». (г. Уфа, 2014 г.), VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» (г. Иваново, 2014 г.), VII Международной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (г. Уфа, 2014 г.), II Межрегиональной школе-конференции «Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах» (г. Уфа, 2015 г.), Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (г. Челябинск, 2015 г.), Первой российской конференции «Графен: молекула и 2D кристалл» (г. Новосибирск, 2015 г.), VIII Международной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (г. Уфа, 2015 г.), Международной научно-практической конференции «Новые технологии в материаловедении» (г. Уфа, 2015 г.), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (г. Екатеринбург, 2016 г.), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург, 2016 г.), IX Международной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании». (г. Уфа, 2016 г.), IV Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием «Актуальные проблемы микро- и наноэлектроники» (г. Уфа, 2016 г.).

По теме диссертации опубликованы 27 работ, из них 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ для опубликования результатов диссертационных работ, 5 статей в других журналах и сборниках трудов научных конференций, а также 17 тезисов докладов научных конференций.

Диссертация состоит из общей характеристики работы, пяти глав, заключения, а также выводов, списков авторских публикаций и цитируемых работ. Диссертационная работа изложена на 138 страницах, включает 25 таблиц, 41 рисунок и список литературы из 140 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

В общей характеристике работы обосновывается актуальность темы исследования, сформулирована цель исследования и поставлены конкретные задачи, перечислены новые научные результаты, полученные в диссертации, отмечено практическое значение работы, приведены выносимые на защиту положения и сведения об апробации работы.

В первой главе представлен обзор литературных данных, в котором описаны результаты исследований полиморфизма в различных соединениях, детально описаны структурные разновидности углеродных соединений с преимущественно ковалентным типом химических связей. На основе анализа литературных данных предложено разделять структурные разновидности соединений на аллотропы, полиморфы и политипы. Особое внимание в обзоре сосредоточено на подробном описании полиморфных разновидностей углерода, состоящих из трехкоординированных (sp^2 -гибридизированных) атомов. В конце главы сформулирована цель исследований и конкретные задачи.

Во второй главе содержится описание методов исследования, которыми решались задачи, поставленные в диссертации. На основе сравнительного анализа различных методов для первичных расчетов структуры выбран молекулярно-механический метод ММ+. Более точные расчеты структурных параметров и энергетических характеристик полиморфов графена были выполнены полуэмпирическими квантово-механическими методами PM3 (Parameter Model 3), MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) и AM1 (Austin Model 1). Окончательные первопринципные расчеты были выполнены методом теории функционала плотности (градиентное приближение) DFT-GGA. Расчет трехмерной структуры кристаллов графена проводился методом атом-атомного

потенциала. Кроме того, во второй главе также приведено описание расчетных моделей и параметров, характеризующих структуру графеновых полиморфов.

В третьей главе описана модельная схема получения графеновых слоев из наноструктур предшественников - карбиновых цепочек и колец в результате их сшивки или совмещения. На основе модельной схемы построены различные графеновые слои, состоящие из углеродных атомов в одной, двух или трех структурных позициях. Также установлено, что при сшивке и совмещении различных карбиновых наноколец можно получить графеновые слои сложной структуры из атомов с числом кристаллографических позиций больше трех.

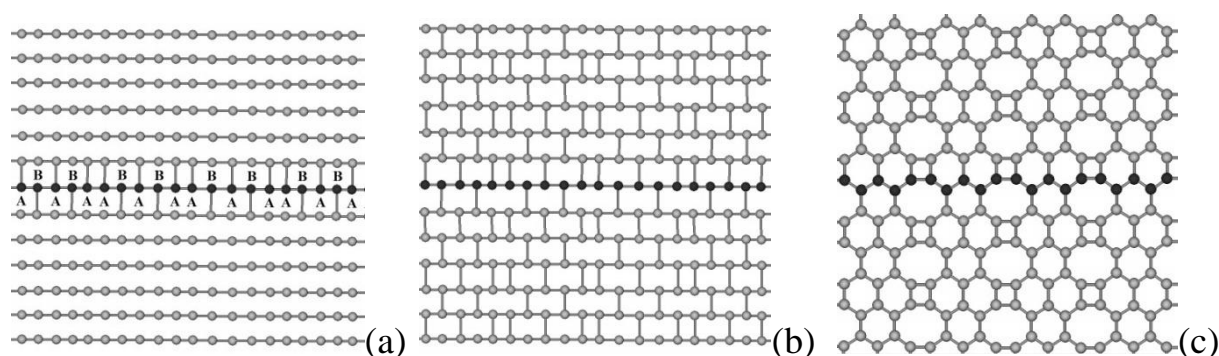


Рис. 1. Модельная схема получения графенового слоя при сшивке карбиновых цепочек: (а) порядок сшивки отдельной карбиновой цепочки с соседними (сшивки с верхней (А) или нижней (В) цепочкой); (б) сшивка всех цепочек в заданном порядке; (с) графеновый слой из трехкоординированных атомов углерода, полученный в результате сшивки цепочек карбина (в последовательности АВАВА) и последующей геометрической оптимизации

Модельно построить слои графена можно при формировании сшивок между соседними карбиновыми цепочками, в результате этого каждый углеродный атом образует четыре ковалентные связи с тремя соседними атомами (три σ - и одна π -связь). В слое карбиновая цепочка может быть сшита либо с одной из двух соседних цепочек либо с другой. Примем допущение, что одна из цепочек, соседняя с произвольно выбранной, является верхней, а другая – нижней (рис. 1). Образование сшивки с верхней цепочкой будем обозначать символом А, с нижней цепочкой – символом В. Таки образом любой порядок сшивки может быть обозначен последовательностью символов А и В. На рисунке 1а приведена схема сшивки карбиновой цепочки, обозначаемая последовательностью АВАВААВАВААВА.... Последовательности сшивок могут иметь различный период повторяемости. Приведенная на рис. 1а последовательность имеет период 6 атомов или символов. Для обозначения периодически

повторяющихся шивок будем использовать обозначение шивки только в пределах элементарной ячейки, т.е. шивка на рис. 1а обозначается как АВАВА. Графеновые слои с высокой степенью симметрии могут быть получены в том случае, если порядок шивки каждой карбиновой цепочки в слое одинаковый с порядком шивки всех остальных (рис. 3.1b). Поэтому в дальнейшем будем рассматривать графеновые слои, получающиеся в результате тождественного порядка шивки всех карбиновых цепочек. На рис. 3.1с приведено изображение графенового слоя из трехкоординированных атомов углерода, получившегося в результате шивки карбиновых цепочек в АВАВА последовательности после геометрической оптимизации.

Графеновый слой может быть также получен при шивке или совмещении карбиновых нанокольцев, расположенных в плоскости.

При выборе исходных карбиновых нанокольцев для построения графеновых слоев, необходимо учесть то, что интерес представляют только графеновые слои с периодической структурой и минимальным числом кристаллографических позиций (потому что именно такие соединения наиболее устойчивы, например, графит, алмаз, фуллерен C_{60}). Этим требованиям удовлетворяют графеновые слои которые получаются из исходного слоя одинаковых карбиновых нанокольцев (именно в этом случае число различных кристаллографических позиций атомов в слоях будет минимально). При этом карбиновые нанокольца также должны быть сшиты или совмещены при построении одинаковым образом. Координация карбиновых нанокольцев в исходном слое перед шивкой или совмещением может быть в координации три, четыре или шесть, только в этом случае получаются графеновые слои с периодической структурой. Координация карбиновых нанокольцев в слоях и требование минимального числа атомных позиций в графеновом слое накладывает ограничения на допустимое число атомов в кольцах. Карбиновые кольца из которых могут быть построены искомые графеновые слои могут содержать только 3, 4, 6, 8 или 12 атомов. В отличие от методики построения графеновых слоев из карбиновых цепочек – где слой получается шивкой атомов соседних цепочек, в случае карбиновых нанокольцев возможны два способа построения структуры слоя из нанопредшественников – шивка и совмещение (рис. 2). При шивке происходит образование по одной дополнительной ковалентной связи каждого атома нанокольца с атомами других соседних нанокольцев. Этот модельный механизм формирования слоя из молекулярных наноструктур

можно рассматривать как аналог реального процесса полимеризации. При совмещении соседние нанокольца смещаются так, при этом в конечной структуре необходима совмещенные атомы рассматривать как один атом. Такой процесс построения структуры графеновых слоев из карбиновых нанокольца является чисто модельной абстракцией и не имеет аналогов в экспериментальных способах синтеза.

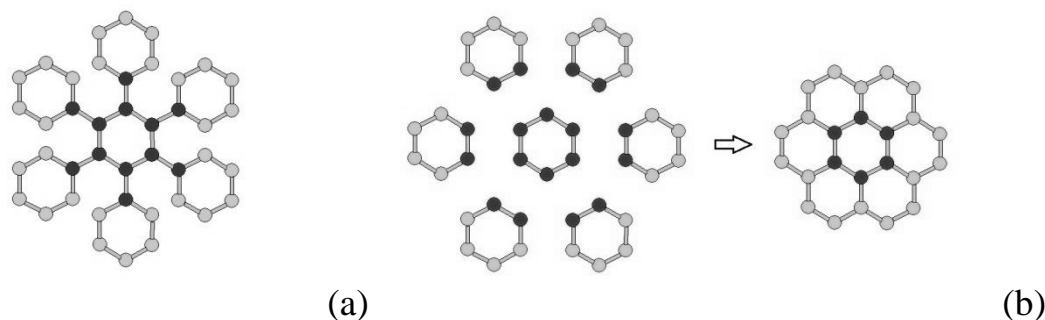


Рис. 2. Примеры образования слоев путем соединения колец шивкой (а) и совмещением (б).

Так как наиболее устойчивыми должны быть графеновые слои с минимальным числом атомных позиций, то для дальнейших расчетов наилучшими являются четыре основных графеновых слоя и слои из атомов в двух и трех позициях. Именно такие слои были выбраны для дальнейших детальных расчетов структуры и свойств.

В четвертой главе приведены результаты моделирования структуры и свойств основных полиморфов графена. Были найдены геометрически оптимизированные структуры слоев четырех основных разновидностей графена L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} , L_{4-6-12} (рис. 3). Для каждого из слоев методами PM3, AM1 и MNDO измерены длины связей (R_1 , R_2 , R_3), углы между ними (β_{12} , β_{23} , β_{13}). Расчеты параметров элементарных ячеек (таб. 1) был выполнен по следующим формулам:

слой L_6	$a=b=2R_1\cos(\beta_{12}-\pi/2);$
слой L_{4-8}	$a=b=2R_1\cos(\beta_{13}/2)+R_2;$
слой L_{3-12}	$a=b=2R_1+2R_2\cos(\pi-\beta_{12});$
слой L_{4-6-12}	$a=b=2R_1\cos(\pi-(\beta_{23}/2)-\beta_{13})+2R_2+R_3.$

Трехмерная структура кристаллов графена была найдена в результате расчетов, выполненных методом атом-атомного потенциала по схеме, детально описанной в главе 2 диссертации.

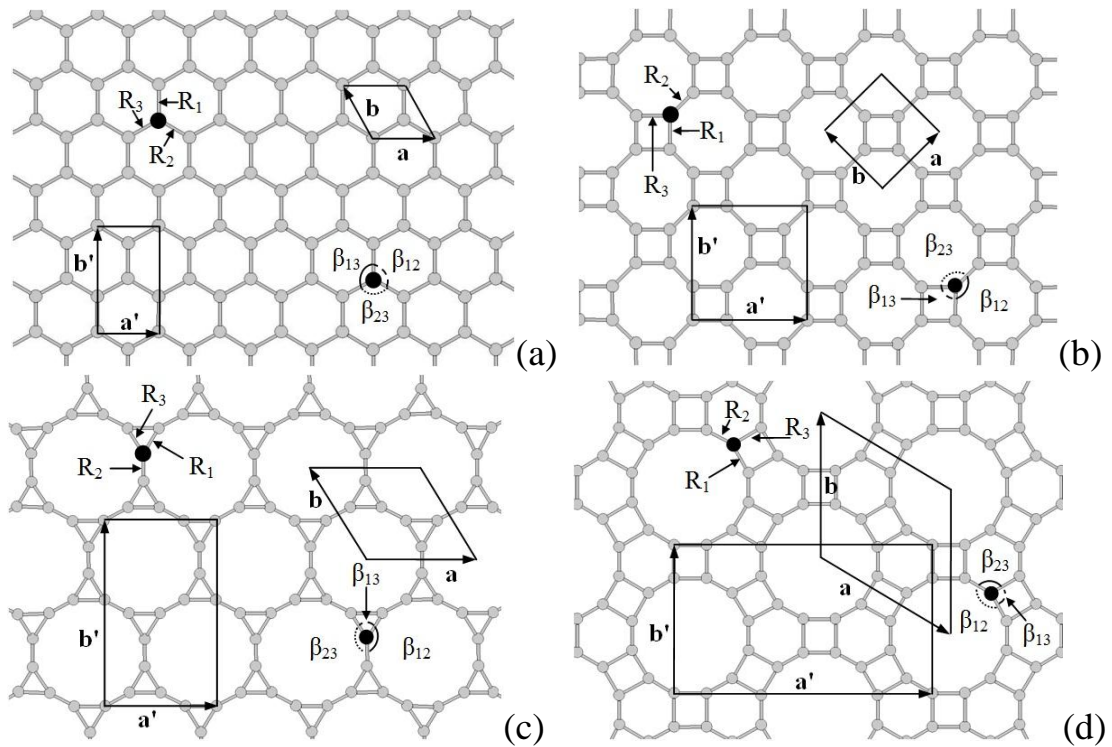


Рис. 3. Геометрически оптимизированные структуры полиморфных разновидностей графена: (a) L_6 ; (b) L_{4-8} ; (c) L_{3-12} ; (d) L_{4-6-12} (a, b – вектора трансляций для элементарных ячеек минимальной площади; a', b' – вектора трансляций ячеек, выбранных для расчета трехмерной структуры кристаллов).

Таблица 1.

Структурные параметры кристаллов, состоящих из графеновых слоев четырех основных полиморфных разновидностей (где Def – сумма модулей разницы углов межатомными связями в полиморфах и гексагональном графене, Str – аналогичная сумма модулей разницы длин связей, E_S – энергия межслоевых связей в кристалле при относительном сдвиге слоев задаваемом вектором S).

Структурные параметры	Графеновые слои			
	L_6	L_{4-8}	L_{3-12}	L_{4-6-12}
$R_1, \text{Å}$	1.436	1.477	1.448	1.484
$R_3, \text{Å}$				1.481
$R_2, \text{Å}$				1.376
$\beta_{13}, ^\circ$	120	90	60	90
$\beta_{12}, ^\circ$		135	150	150
$\beta_{23}, ^\circ$				120
$E_S, \text{эВ/атом}$	-0.046	-0.042	-0.033	-0.038
S, a	(2/3, 1/3)	(1/2, 1/2)	(2/3, 1/3)	(1/2, 1/2)
$N, \text{at.}$	4	8	12	24
$a(b), \text{Å}$	2.471	3.429	5.130	6.713
$c, \text{Å}$	6.713	6.679	6.603	6.687
$\gamma, ^\circ$	120	90	120	120
Rng	6^3	$4^1 8^2$	$3^1 12^2$	$4^1 6^1 12^1$
$E_{total}, \text{эВ/атом}$	-157.34	-156.78	-156.22	-156.65
$\Delta E_{total}, \text{эВ/атом}$	0	0.56	1.12	0.69
$E_{sub}, \text{эВ/атом}$	7.78	7.22	6.66	7.09
$\rho, \text{кг/м}^3$	2245.4	2029.9	1588.9	1832.5
$Def, ^\circ$	0	60	120	60
$Str, \text{Å}$	0	0.130	0.096	0.153

На первом этапе, в результате модельных расчетов трехмерной структуры кристаллов из графеновых слоев L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} , L_{4-6-12} , были найдены значения удельные энергии связей E_0 и межслоевые расстояния d_0 при нулевом относительном сдвиге. Для найденных значений d_0 были выполнены расчеты удельной энергии связей, приходящейся на один атом при различных векторах сдвига. На основе графиков зависимостей энергии межслоевых связей в зависимости от относительного сдвига соседних слоев графена (рис. 4) были построены картографические проекции изменения энергии в зависимости от сдвигов.

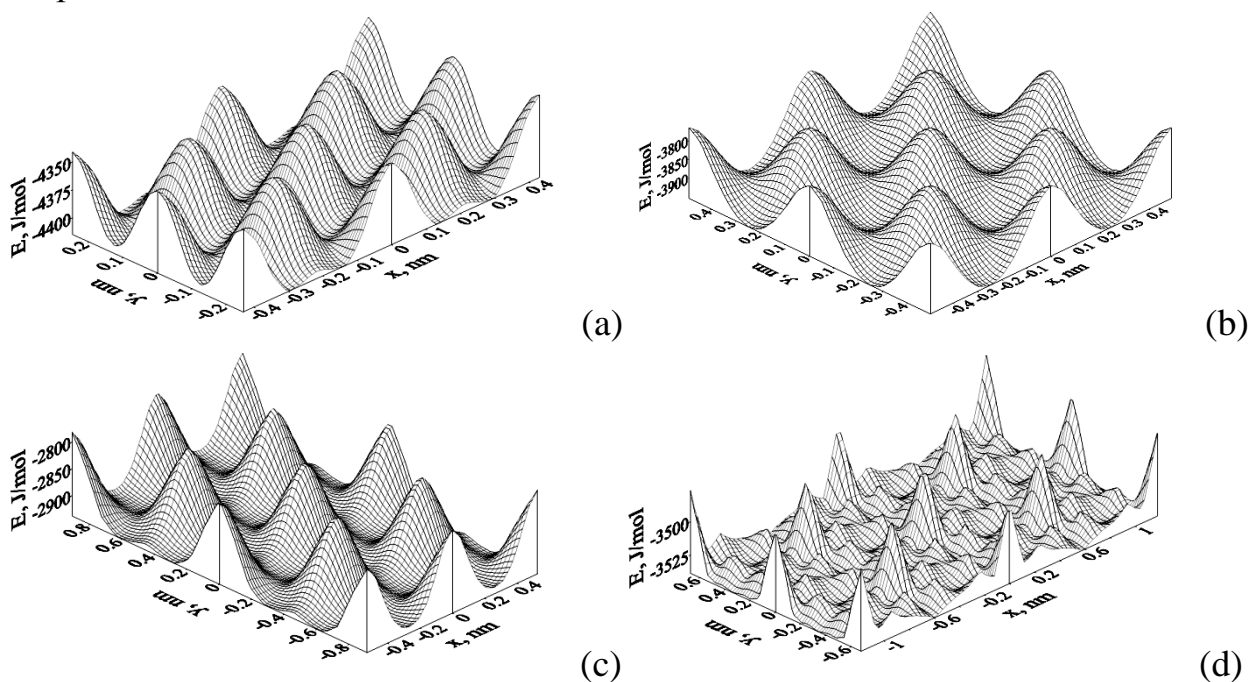


Рис. 4. Изменение удельной энергии связей в зависимости от относительных сдвигов для пар соседних графеновых слоев: (a) L_6 ; (b) L_{4-8} ; (c) L_{3-12} ; (d) L_{4-6-12} .

По этим проекциям были найдены вектора относительного сдвига соседних слоев S , при которых наблюдается минимум удельной энергии межслоевых связей. Значения векторов были найдены в виде проекций на оси, заданные векторами элементарных трансляций примитивных элементарных ячеек. Для различных графеновых слоев вектора сдвига выраженные в долях от векторов элементарных трансляций равны: $(2/3, 1/3)$ – слой L_6 ; $(1/2, 1/2)$ – слой L_{4-8} ; $(2/3, 1/3)$ – слой L_{3-12} ; $(1/2, 1/2)$ – слой L_{4-6-12} . Относительное расположение пар соседних слоев соответствующих этим сдвигам изображено на рисунке 5. Расчеты структуры слоев и кристаллов были сделаны для молекулярных фрагментов, так как использованные методы расчетов позволяют рассчитывать только молекулярные структуры, а не трехмерные периодические кристаллы.

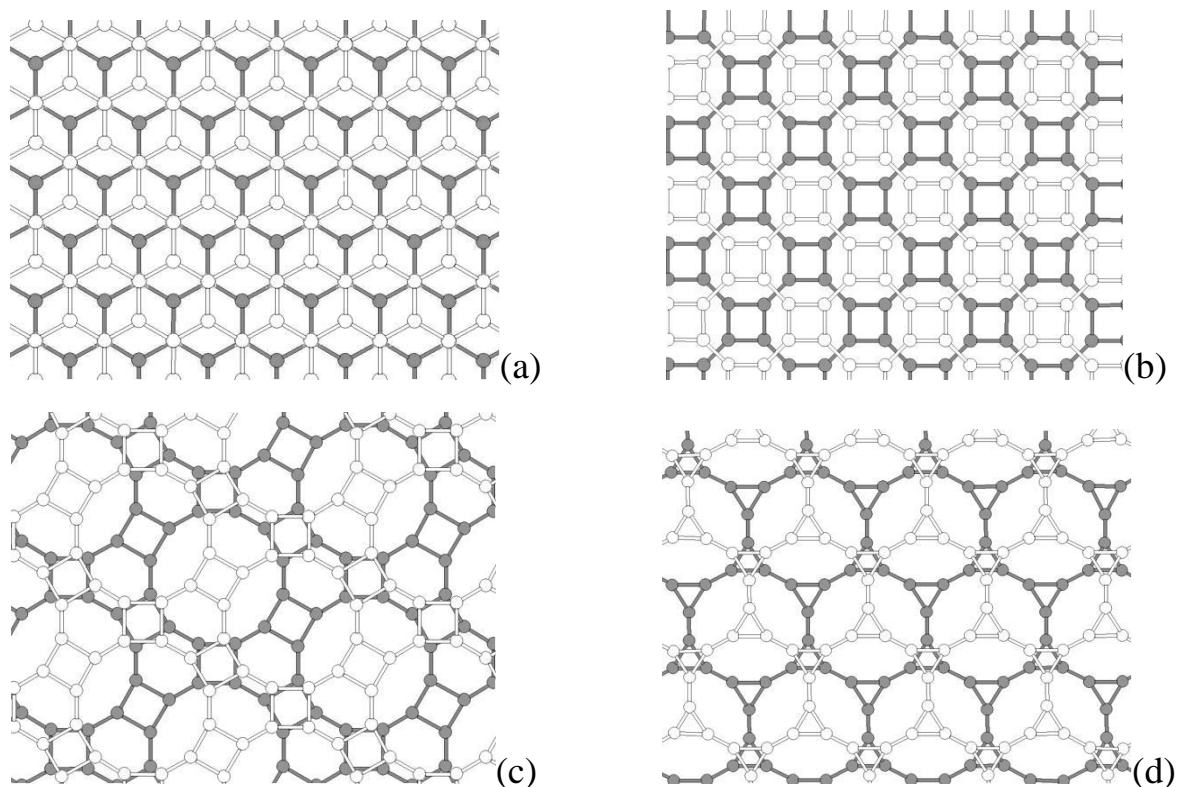


Рис. 5. Относительное положение пар соседних слоев в кристаллах графена, соответствующее минимуму энергии межслоевых связей: (a) L_6 ; (b) L_{3-12} ; (c) L_{4-6-12} ; (d) L_{4-8} .

Это могло стать причиной значительных ошибок при расчете структурных параметров и свойств из-за краевых эффектов. Поэтому на завершающем этапе были выполнены расчеты первопринципными методами теории функционала плотности в градиентном приближении (DFT-GGA). Численные значения длин связей и углов между ними измеренные в геометрически оптимизированных таким образом слоях графена, параметры элементарных ячеек, параметры деформации структуры, а также полные энергии, энергии сублимации и полные разностные энергии приведены в таблице 1. Плотность электронных состояний для кристаллов, состоящих из слоев графена приведена на рисунке 6.

В пятой главе приведены результаты расчетов структуры и свойств полиморфов графена, полученных из карбиновых цепочек. Была установлена возможность существования 15 новых полиморфов графена. Из этих полиморфных разновидностей четыре состоят из атомов в двух различных структурных позициях, остальные одиннадцать - из атомов в трех позициях. Для всех новых полиморфов рассчитаны параметры элементарных ячеек, энергетические характеристики, зонные структуры и плотности электронных состояний. Доказана устойчивость полученных слоев.

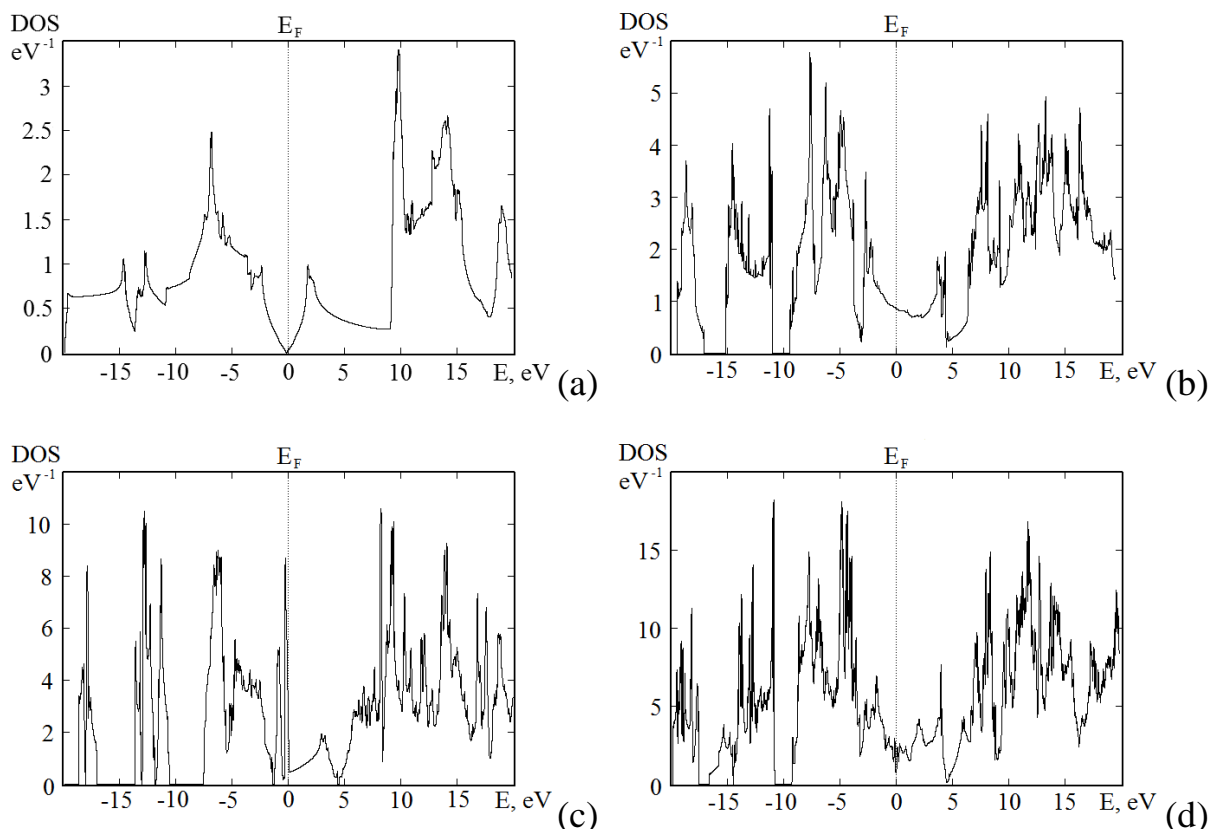


Рис. 6. Плотность электронных состояний для кристаллов, состоящих из слоев графена: (a) L_6 ; (b) L_{4-8} ; (c) L_{3-12} ; (d) L_{4-6-12} .

Обнаружена возможность проявления некоторыми из новых полиморфов графена полупроводниковых свойств а значит и повышенный интерес с точки зрения применимости в производстве.

В таблице 2 приведены полиморфные разновидности графена, получающиеся в результате сшивки карбиновых цепочек и содержащие не более трех ($n \leq 3$) различных атомных позиций. Периоды сшивки, при модельном построении этих слоев, варьируются в диапазоне четырех до двенадцати атомов (табл. 2). Теоретический анализ показал, что при дальнейшем увеличении периода сшивки более двенадцати атомов невозможно получить графеновые слои, состоящие из атомов менее чем в четырех различных кристаллографических позициях. Поэтому в таблице 2 приведено описание всех слоев из атомов в одной, двух и трех кристаллографических позициях, которые могут быть получены при сшивке карбиновых цепочек. Кольцевые параметры слоев из атомов в трех различных позициях существенно отличаются друг от друга. Наименьшие отличия кольцевых параметров атомных позиций от параметра R_{ng} гексагонального графена (6^3) наблюдается для слоев L_{4-6-8c} и L_{4-6-8e} (табл. 2). Для графеновых слоев из атомов в трех различных позициях соотношение числа атомных позиций может быть 1:1:1, 2:2:1 или 1:2:1.

Таблица 2.

Полиморфные разновидности графена, получающиеся в результате сшивки карбиновых цепочек и содержащие не более трех ($n \leq 3$) различных атомных позиций (M – относительное количество различных атомных позиций, Rng_i – значение кольцевого параметра для i -ой атомной позиции).

№	Слой	Порядок сшивки	n	Rng_1	Rng_2	Rng_3	M
1	L_6	AB	1	6^3	-	-	1
2	L_{4-8}	AABB		$4^1 8^2$	-	-	1
3	L_{4-6-8a}	AAB	2	$4^1 6^1 8^1$	$6^1 8^2$	-	2:1
4	L_{4-10}	AAABBB		$4^1 10^2$	$4^2 10^1$	-	2:1
5	L_{4-12}	AAAABBBB		$4^1 12^2$	$4^2 12^1$	-	1:1
6	L_{4-6-8b}	AABABVAV		$4^1 6^1 8^1$	$6^2 8^1$	-	1:1
7	$L_{4-6-10a}$	AAAB	3	$6^1 10^2$	$4^1 6^1 10^1$	$4^2 10^1$	1:2:1
8	$L_{4-6-12a}$	AAAAB		$4^2 12^1$	$4^1 6^1 12^1$	$6^1 12^2$	2:2:1
9	L_{4-8-10}	AAABV		$4^1 8^1 10^1$	$4^1 8^1 10^1$	$4^2 10^1$	2:2:1
10	L_{4-6-8c}	AABAV		$4^1 6^1 8^1$	$6^2 8^1$	6^3	2:2:1
11	L_{4-8-12}	AAAABV		$4^1 8^1 12^1$	$4^1 8^1 12^1$	$4^2 12^1$	1:1:1
12	$L_{4-6-10b}$	ABAABAVBBV		$6^2 10^1$	$4^1 6^1 10^1$	$4^2 10^1$	2:2:1
13	L_{4-6-8d}	AABAABVAVV		$4^1 8^2$	$4^1 6^1 8^1$	$6^1 8^2$	2:2:1
14	L_{4-16}	AAAAABVBBBBV		$4^1 16^2$	$4^2 16^1$	$4^2 16^1$	1:1:1
15	L_{4-6-8e}	ABAABAABAABV		$4^1 6^1 8^1$	$6^2 8^1$	6^3	1:1:1
16	L_{4-6-8f}	AABAABVAABAABV		$4^1 6^1 8^1$	$6^2 8^1$	$4^1 8^2$	1:1:1
17	$L_{4-6-12b}$	AAAABAABVBBBBV		$4^1 6^1 12^1$	$6^2 12^1$	$4^2 12^1$	1:1:1

Первой из структурных разновидностей графена, состоящей из атомов в двух различных кристаллографических позициях является слой L_{4-6-8a} . Пример результатов расчетов приведен на рисунке 7 – геометрически оптимизированная структура слоя, элементарная ячейка, а также плотность электронных состояний и зонная структура. Анализ этих расчетных данных указывает на металлический характер проводимости слоя L_{4-6-8a} .

Расчеты плотностей электронных состояний графеновых слоев, состоящих из атомов в трех различных кристаллографических позициях, позволили определить ширину запрещенной зоны вблизи уровня энергии Ферми. Численные значения ширин запрещенных зон E_g , приведены в таблице 3. Для пяти графеновых слоев, в которых атомы находятся в трех различных позициях, плотность электронных состояний на уровне энергии Ферми отлична от нуля, т.е. такие слои должны проявлять металлические свойства. У шести других слоев присутствует ненулевая запрещенная зоны, варьирующаяся в диапазоне от 0.13 до 0.59 эВ (табл. 3).

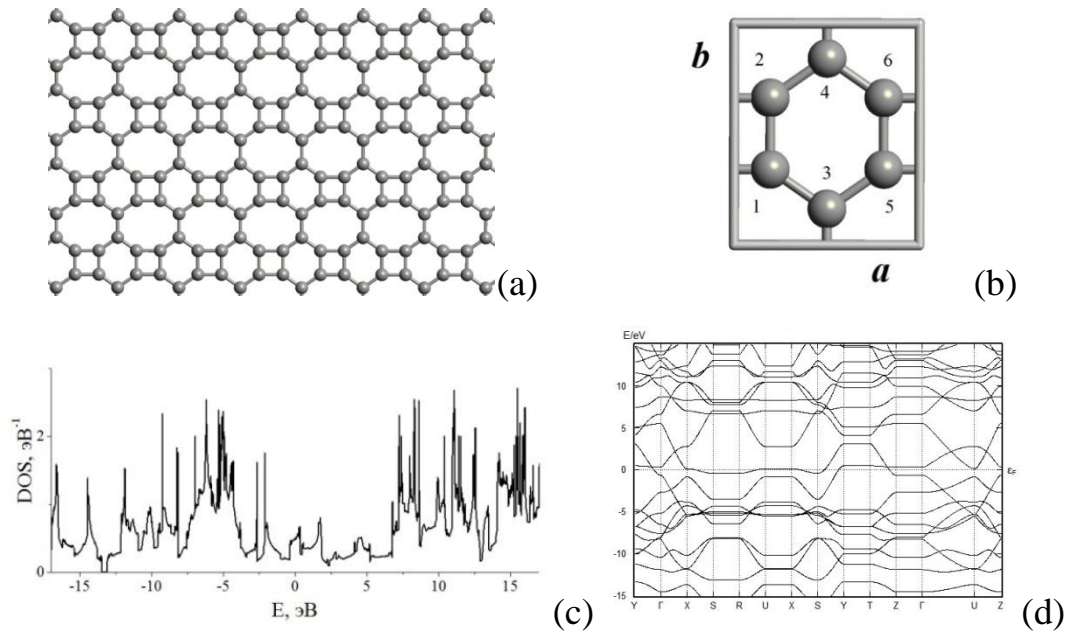


Рис. 7. Слой L_{4-6-8a} : (a) изображение слоя, (b) элементарная ячейка, (c) плотность электронных состояний (за начало отсчета принята энергия Ферми), (d) зонная структура.

Таблица 3.

Структурные характеристики и некоторые свойства полиморфных разновидностей графена (a , b – длины векторов элементарных трансляций, γ – угол между векторами трансляций, N – число атомов в элементарной ячейке, Def – деформационный параметр, E_{total} – полная удельная энергия, ΔE_{total} – полная удельная разностная энергия, E_{sub} – энергия сублимации, E_g – ширина запрещенной зоны).

№	Слой	Параметры решеток			N, ат.	Def, °	E_{total} , эВ/атом	ΔE_{total} , эВ/атом	E_{sub} , эВ/атом	E_g , эВ
		a , Å	b , Å	γ , °						
1	L_6	2.471		120	2	0	-157.34	0	7.78	0
2	L_{4-8}	3.429		90	4	60	-156.78	0.56	7.22	0
3	L_{4-6-8a}	3.8006	4.5538	90	6	46.53	-156.80	0.54	7.24	0
4	L_{4-10}	4.6217	4.6480	116.27	6	79.53	-156.27	1.07	6.71	0.59
5	L_{4-12}	5.9458	5.0393	115.88	8	88.95	-156.01	1.33	6.45	0
6	L_{4-6-8b}	5.5506	4.4406	113.28	8	34.25	-156.91	0.43	7.35	0
7	$L_{4-6-10a}$	5.2339	4.5466	90	8	64.47	-156.44	0.9	6.88	0.33
8	$L_{4-6-12a}$	6.7112	4.5383	90	10	75.33	-156.21	1.13	6.65	0
9	L_{4-8-10}	6.3854	4.9286	90	10	72.00	-156.47	0.87	6.91	0
10	L_{4-6-8c}	6.3556	4.4037	90	10	27.75	-156.99	0.35	7.43	0
11	L_{4-8-12}	6.3854	4.9286	90	12	79.99	-156.26	1.08	6.7	0.14
12	$L_{4-6-10b}$	6.8593	6.8427	141.74	10	52.61	-156.58	0.76	7.02	0.15
13	L_{4-6-8d}	6.6722	6.6559	138.62	10	53.73	-156.78	0.56	7.22	0
14	L_{4-16}	8.7129	8.7002	147.92	12	98.80	-155.79	1.55	6.23	0.37
15	L_{4-6-8e}	7.8736	7.8821	147.59	12	24.05	-157.04	0.3	7.48	0.13
16	L_{4-6-8f}	7.5677	4.5819	90	12	45.19	-156.85	0.49	7.29	0.26
17	$L_{4-6-12b}$	8.2761	8.2787	148.72	12	63.13	-156.38	0.96	6.82	0

Таким образом, рассмотрев различные графеновые слои, которые модельно можно построить при сшивке карбиновых цепочек и в которых углеродные атомы находятся в трех, двух или одной различной кристаллографических позициях было установлено, что не все эти графеновые слои должны проявлять металлические свойства. Были найдены несколько графеновых слоев, у которых ширина запрещенной зоны на уровне энергии Ферми отлична от нуля, это слои L_{4-10} , $L_{4-6-10a}$, L_{4-8-12} , $L_{4-6-10b}$, L_{4-16} , L_{4-6-8e} и L_{4-6-8f} . Однако, для большинства слоев зона очень узкая (от 0.13 до 0.59 эВ). Для практических приложений наиболее подходящим является слой с максимальной шириной запрещенной зоны. Таким слоем является слой L_{4-10} (ширина запрещенной зоны 0.59 эВ).

В заключении диссертации проведен анализ результатов, сопоставление их с экспериментальными данными и результатами расчетов других авторов. Установлено наличие зависимости энергии сублимации графеновых слоев от деформационного параметра (рис. 8). Энергия сублимации уменьшается с увеличением степени деформированности структуры полиморфов графена по сравнению со структурой слоя гексагонального графена. Кроме того в заключении обсуждаются возможные пути экспериментального синтеза новых структурных разновидностей графена и способы их практического использования.

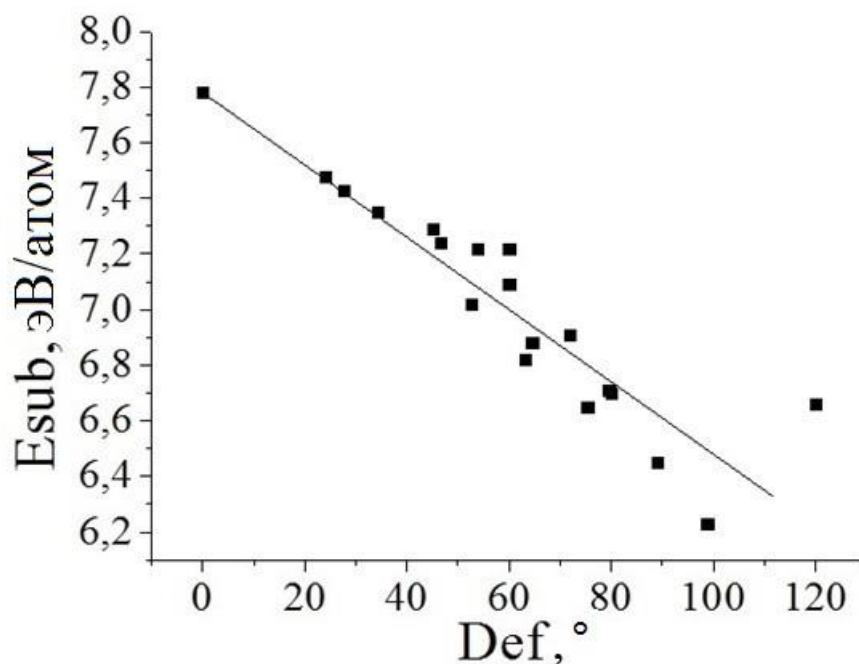


Рис. 8. График зависимости энергии сублимации (E_{sub}) полиморфов графена от деформационного параметра (Def).

ВЫВОДЫ

1. Разработана модельная схема получения графеновых слоев из наноструктур предшественников - карбиновых цепочек и колец при их сшивке или совмещении. На основе этой схемы построены четыре графеновых слоя (L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12}) основных полиморфных разновидностей, в которых атомы углерода находятся в одинаковых структурных позициях. Построены четыре слоя (L_{4-6-8a} , L_{4-10} , L_{4-12} и L_{4-6-8b}) из атомов в двух различных кристаллографических позициях и 11 слоев с атомами в трех позициях. Установлено, что с помощью этой модельной схемы можно построить и другие графеновые слои, в которых число различных структурных позиций атомов больше трех. Наиболее устойчивыми должны быть графеновые слои в которых атомы находятся в одинаковых кристаллографических позициях. Следующими по устойчивости должны быть слои из атомов в двух и трех структурных позициях.
2. На основе расчетов, выполненных полуэмпирическими квантово-механическими методами MNDO, AM1 и PM3, найдены геометрически оптимизированные структуры слоев четырех основных разновидностей графена L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} , L_{4-6-12} . Для каждого из слоев рассчитаны длины связей, углы между ними, параметры элементарных ячеек, а также энергии сублимации. Установлено, что максимальная энергия сублимации имеется у слоев гексагонального графена, минимальная – у слоя графена L_{3-12} .
3. Расчеты трехмерной структуры кристаллов, состоящих из графеновых слоев основных полиморфных разновидностей, выполненные методом атом-атомного потенциала, позволили найти вектора относительных сдвигов слоев, соответствующих минимумам энергий межслоевых связей. Эти данные были использованы в расчетах методом DFT-GGA, в результате чего были вычислены энергии сублимации, плотности электронных состояний, а также рассчитана зонная структура таких кристаллов. Установлено, что самым устойчивым, после гексагонального графена L_6 ($E_{sub}=7.78$ эВ/атом.), является слой L_{4-8} ($E_{sub}=7.23$ эВ/атом.). Следующим по устойчивости идет слой L_{4-6-12} ($E_{sub}=7.08$ эВ/атом.) и последним L_{3-12} ($E_{sub}=6.64$ эВ/атом.). Ширина запрещенной зоны для кристаллов, сформированных из основных полиморфов графена, равна нулю, поэтому кристаллы на основе полиморфов L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} , L_{4-6-12} должны проявлять металлические свойства.
4. В результате расчетов геометрически оптимизированной структуры 15 новых полиморфов графена, состоящих из атомов в двух и трех различных структурных состояниях, рассчитаны параметры элементарных ячеек,

энергетические характеристики, зонные структуры и плотности электронных состояний. Сравнительным анализом полученных данных выявлено, что все изоморфные разновидности полиморфа L_{4-6-8} , имеют большую энергию сублимации, чем основные полиморфы L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} , что вероятно, свидетельствует об их большей устойчивости по сравнению с основными полиморфами. Запрещенная зона на уровне энергии Ферми у восьми полиморфов отсутствует, а у семи полиморфов ширина запрещенной зоны составляет от 0.13 до 0.59 эВ. Эти семь полиморфов должны проявлять полупроводниковые свойства, в то время как у других восьми проводимость будет металлическая.

5. Сравнительный анализ результатов расчетов позволил выявить наличие зависимости энергии сублимации графеновых полиморфов от деформационного параметра, характеризующего степень искажения структуры слоя полиморфа по сравнению со структурой слоя гексагонального графена. Чем меньше значения параметра деформации, тем выше энергия сублимации и тем более устойчивый соответствующий слой графена. Появление полупроводниковых свойств у некоторых полиморфных разновидностей графена обусловлено тем, что их структура деформирована по сравнению с гексагональным графеном.

Список публикаций автора по теме диссертации

Стати в изданиях рекомендованных ВАК РФ для публикации материалов диссертационных работ

1. Коченгин, А.Е. Структурные разновидности графеновых слоев и кристаллов на и их основе / А.Е. Коченгин, Т.Е. Беленкова // Химическая физика и мезоскопия. – 2013. – Т. 15, № 2. – С. 270-277.
2. Коченгин, А.Е. Моделирование кристаллической структуры трехмерных разновидностей графена / А.Е. Коченгин, Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов, Е.А. Беленков // Вестник ЧелГУ. Физика. – 2013. – №25 (316). – С. 40-47.
3. Беленков, Е.А. Структура и электронные свойства кристаллов, состоящих из графеновых слоев L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} / Е.А. Беленков, А.Е. Коченгин // ФТТ. – 2015. – Т. 57, № 10. – С. 2071-2078.
(Belencov, E.A. Structure and electronic properties of crystals consisting of graphene layers L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} , and L_{4-6-12} / E.A. Belencov, A.E. Kochengin // Physics of the Solid State. – 2015. – Vol. 57, № 10. – pp. 2126 – 2133)
4. Kochengin, A.E. Crystal structure of L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} and L_{4-6-12} graphene polymorphs / А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 845. – pp. 247–250
5. Коченгин, А.Е. Новые полиморфные разновидности графена, сформированные из карбиновых цепочек/ А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков // Перспективные материалы. Москва. – 2017. – Т. 2. – С. 5–13

Статьи в других журналах и сборниках трудов научных конференций

6. Беленков, Е.А. Молекулярно-кристаллическая структура углеродных соединений / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков, В.В. Мавринский, Т.Е. Беленкова, А.Е. Коченгин, М.И. Тиньгаев, В.М. Чернов // Физика молекул и кристаллов. Сборник статей. Уфа. – 2014. – Т. 2 – С. 252–261.
7. Коченгин, А.Е. Расчет зонной структуры полиморфных разновидностей графена / Е.А. Беленков, А.Е. Коченгин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Межвузовский сборник научных трудов. Тверь. – 2014. – С. 48–53.
8. Коченгин, А.Е. Модельная схема получения полиморфных разновидностей графена из карбиновых цепочек / А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Межвузовский сборник научных трудов. Тверь. – 2015. – Т. 7. – С. 316–321.
9. Коченгин, А.Е. Электронная структура новых полиморфных разновидностей графена/ А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Межвузовский сборник научных трудов. Тверь. – 2016. – Т. 8. – С. 186–194.
10. Коченгин, А.Е. Структура и свойства новых полиморфных разновидностей графена / А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы». Сборник трудов конференции. Екатеринбург. – 2016. – С. 171-173.

Тезисы докладов научных конференций

11. Коченгин, А.Е. Трехмерная кристаллическая структура полиморфных разновидностей графена / А.Е. Коченгин, А.Е. Климов, Г.С. Козин, Е.А. Беленкова // Сборник материалов: Всероссийская молодежная научная школа «Химия и технология полимерных и композиционных материалов». Москва. – 2012. – С. 178.
12. Коченгин, А.Е. Структура графеновых слоев и трехмерных кристаллов графена / А.Е. Коченгин // Сборник материалов: Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении». Москва. – 2013. – С. 161.
13. Беленкова, Т.Е. Структура полиморфных разновидностей графеновых кристаллов / Т.Е. Беленкова, А.Е. Коченгин // Сборник тезисов: XIX Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых. Архангельск. – 2013. – С. 85.
14. Коченгин, А.Е. Моделирование структурных разновидностей графеновых слоев / А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков // Тезисы докладов: VI Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании». Уфа. – 2013. – С. 87.
15. Коченгин, А.Е. Модельная методика построения структурных разновидностей графена/ А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков // Сборник тезисов: XX Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых. Екатеринбург-Ижевск. – 2014. – С. 128-129.
16. Коченгин, А.Е. Модельная методика получения структурных разновидностей графена / А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков // Тезисы докладов: Межрегиональная школа-конференция «Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах». Уфа. – 2014. – С. 41.
17. Коченгин, А.Е. Моделирование формирования кристаллической структуры полиморфов графена / А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков // Тезисы докладов: VIII Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества". Иваново. – 2014. – С. 86.

18. Коченгин, А.Е. Расчет кристаллической структуры полиморфных разновидностей графена / А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков // Тезисы докладов: VII Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании». Уфа. – 2014. – С. 38.
19. Коченгин, А.Е. Модельная схема получения полиморфных разновидностей графена из карбиновых цепочек / А.Е. Коченгин // Тезисы докладов: II Межрегиональная школа-конференция «Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах». Уфа. – 2015. – С. 46.
20. Коченгин, А.Е. Кристаллическая структура полиморфов графена / А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков // Тезисы докладов: Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах». Челябинск. – 2015. – С. 146.
21. Коченгин, А.Е. Кристаллическая структура полиморфов графена / А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков // Программа и сборник тезисов докладов: Первая российская конференция «Графен: молекула и 2D кристалл». Новосибирск. – 2015. – С. 134.
22. Коченгин, А.Е. Расчет структуры и свойств полиморфов графена / А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков // Тезисы докладов: VIII Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании». Уфа. – 2015. – С. 37.
23. Коченгин, А.Е. Полиморфные разновидности графена, получающиеся в результате полимеризации карбиновых цепочек / А.Е. Коченгин // Тезисы докладов: Международная научно-практическая конференция «Новые технологии в материаловедении». Уфа. – 2015. – С.195-196.
24. Беленков, Е.А. Структура и свойства новых углеродных соединений на основе графена / Е.А. Беленков, В.М. Чернов, Т.Е. Беленкова, А.Е. Коченгин // Тезисы докладов: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Екатеринбург. – 2016. – Т. 2а. – С. 186.
25. Коченгин, А.Е. Структурные разновидности графена, получающиеся в результате сшивки карбиновых цепочек / А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков // Тезисы докладов: IX Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании». Уфа. – 2016. – С. 60-61.
26. Коченгин А.Е. Расчет структуры полиморфных разновидностей графена / А.Е. Коченгин // Тезисы докладов: IV Всероссийская научная молодежная конференция с международным участием «Актуальные проблемы микро- и наноэлектроники». Уфа. – 2016. С. 88.
27. Коченгин А.Е. Структура и свойства новых структурных разновидностей графена, сформированных из цепочек карбина / А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков // Тезисы докладов: VI Международная молодежная научная школа-конференция. Москва. – 2017. С. 136-137.