

## Изучение из первых принципов атомной и электронной структуры неупорядоченных систем графен- $C_{60}$

*И.В. Ершов, О.М. Холодова, Н.В. Пруцакова, Т.П. Жданова,*

*И.Г. Попова, И.А. Курская*

*Донской государственный технический университет*

**Аннотация:** Проведено численное моделирование из первых принципов ультратонких пленок гидрированного аморфного углерода. В качестве моделей рассматривались наногибридные системы графен- $C_{60}$ . Выполнены расчеты полной энергии с использованием метода псевдопотенциала в рамках теории функционала плотности. Изучены локальные атомные структуры и электронный энергетический спектр рассматриваемых систем. Установлено, что взаимодействие фрагмента фуллерена  $C_{60}$  с графеном сопровождается значительной деформацией их локальной атомной структуры. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальной электронной структурой гидрированного аморфного углерода, полученного в тлеющем разряде постоянного тока.

**Ключевые слова:** энергонезависимая память на фазовых переходах, моделирование из первых принципов, метод псевдопотенциала, метод Кона-Шэма, фуллерены, графен, аморфный углерод, атомная структура, электронная структура, энергия адсорбции.

### Введение

В последние годы активно развиваются технологии синтеза новых углеродных наноматериалов, образованных на основе аморфного графита и графена, фуллерена и нанотрубок [1-4]. Для создания новых устройств в нанoeлектронике важно управлять молекулярной структурой углерода, что может быть достигнуто, например, под действием внешних полей и температур [5]. В частности, возможность создания энергонезависимой памяти на фазовых переходах в аморфном углероде (а-С) подтверждена экспериментально [6] и предсказана теоретическим моделированием из первых принципов [7]. Как известно [7, 8], свойства аморфного углерода обусловлены особенностями его мезоскопического строения. Пленки аморфного углерода состоят из двух перемешанных фаз: алмазоподобной фазы, характеризующейся  $sp^3$ -гибридизацией и тетраэдрической структурой, обладающей малой проводимостью и графитоподобной фазы, состоящей из

---

фрагментов графитовых плоскостей и изогнутых фуллереноподобных фрагментов. Графитоподобная фаза характеризуется  $sp^2$ -гибридизацией углерода и обладает высокой электропроводностью в зависимости от размеров кластеров. Фазы перемешаны фрагментами с характерным размером от единиц до сотен ангстрем, изменение отношения концентрации  $sp^3/sp^2$  сильно влияет на проводимость углерода; свойства графитоподобных кластеров очень сильно зависят от размеров фрагментов [8]. Диффузия атомов в аморфном углероде, как показало квантово-механическое моделирование с использованием метода молекулярной динамики (МД) [7], сопровождается структурным фазовым переходом. Согласно МД расчета, аморфная структура при нагреве до температуры 3000 К трансформируется в графитоподобную. Второй составляющей модели аморфного углерода, согласно Дж. Робертсону [8], служат изогнутые фуллереноподобные фрагменты. Подобными объектами могут выступать аморфные фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , [9]. Показано [9], что в аморфных фуллеренах при термическом (для аморфных  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ) и термобарическом (для аморфного  $C_{60}$ ) воздействии наблюдается фазовое превращение из аморфной молекулярной в атомарную фазу через разные промежуточные структуры: графеноподобную - без давления, графитоподобную - с давлением).

Целью настоящей работы являлось квантово-механическое моделирование локальной атомной и электронной структуры с целью изучения природы электронных и термодинамических свойств аморфного углерода с подавляющим содержанием  $sp^2$ -фазы. В рамках теории функционала плотности с использованием метода псевдопотенциала были выполнены расчеты полной энергии и энергии адсорбции фрагмента фуллерена  $C_{60}$  на графене, изучены локальные атомные структуры и электронный энергетический спектр рассматриваемых систем.

## Модель и метод расчета

В качестве теоретической модели выбрана схема трехпериодической пластины. Для расчетов использована суперячейка, включающая фрагмент молекулы фуллерена  $C_{60}$  и лист графена. Нижний пентагон фуллерена центрирован на атоме углерода графена. Данная конфигурация соответствует минимальной энергии по сравнению с другими связывающими положениями, что было установлено предварительными DFT расчетами полной энергии.

Были выполнены самосогласованные расчеты полной энергии на основе теории функционала электронной плотности с использованием приближения псевдопотенциала [10]. Для обменно-корреляционной энергии были использованы функционалы в форме PBE в рамках приближения GGA [11]. Для плоских волн, использованных в разложении псевдоволновых функций, энергия обрезки составляла 200 эВ. При расчете всех поверхностей была использована схема генерации k-точек по методу Монкхорста-Пака с плоской сеткой размерностью  $4 \times 4 \times 1$ . Для описания взаимодействия валентных электронов с остовом использованы ультрамягкие псевдопотенциалы в параметризации Вандербильта. Для атома углерода использована электронная конфигурация  $[\text{He}]2s^2 2p^2$ . Достигнута сходимость по полной энергии ячейки не хуже  $10^{-6}$  Рид/яч. Для учета ван-дер-ваальсового взаимодействия в системе графен- $C_{60}$  использовалась дисперсионная поправка к полной энергии (PBE-D2) [12].

Энергия адсорбции молекулы фуллерена на листе графена определялась из соотношения

$$E_{ads} = (E_{full+SLG} - E_{full} - E_{SLG}), \quad (1)$$

где  $E_{full+SLG}$  – полная энергия суперячейки;  $E_{full}$  – энергия молекулы фуллерена;  $E_{SLG}$  – энергия графена.

## Результаты и их обсуждение

На первом этапе проводилась динамическая минимизация полной энергии системы до тех пор, пока сумма всех сил, действующих в системе, не становилась меньше  $0,001 \text{ эВ/Å}$ . В результате минимизации энергии гибридной системы решетка графена была деформирована.

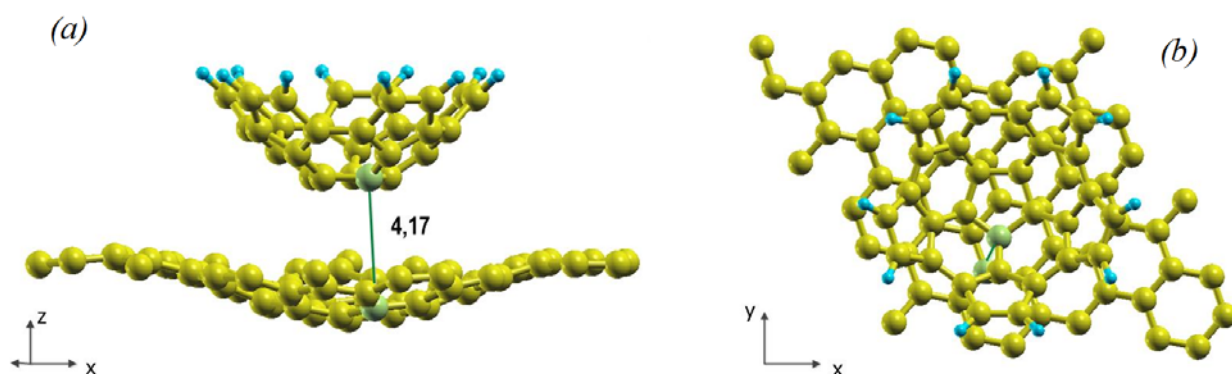


Рис. 1. – Модель системы графен- $\frac{1}{2}C_{60}$  после релаксации: (а) - вид сбоку и (b) - вид сверху

Деформационные искажения атомной структуры фуллерена и графена иллюстрирует рис.1. В фрагменте фуллерена  $\frac{1}{2}C_{60}$ , длина С-С-связи категории гексагон-гексагон (h-h) составляет  $1,39 \text{ Å}$  и  $1,42 \text{ Å}$  для внутренних и краевых атомов полусферы соответственно, что соответствует деформации растяжения величиной  $1,5 \%$  и  $3,7 \%$ . В категории гексагон-пентагон (h-p) длина связи составляет  $1,47 \text{ Å}$  и  $1,48 \text{ Å}$  соответственно для внутренних и краевых атомов углерода. Для этих связей характерна деформация растяжения величиной  $1,4 \%$  и  $2,1 \%$  соответственно. Для стабилизации гибридной системы графен- $\frac{1}{2}C_{60}$  крайние атомы углерода были пассивированы водородом. На рис. 2 представлено распределение длин связей в фуллерене  $\frac{1}{2}C_{60}$  и графене для системы графен- $\frac{1}{2}C_{60}$ .

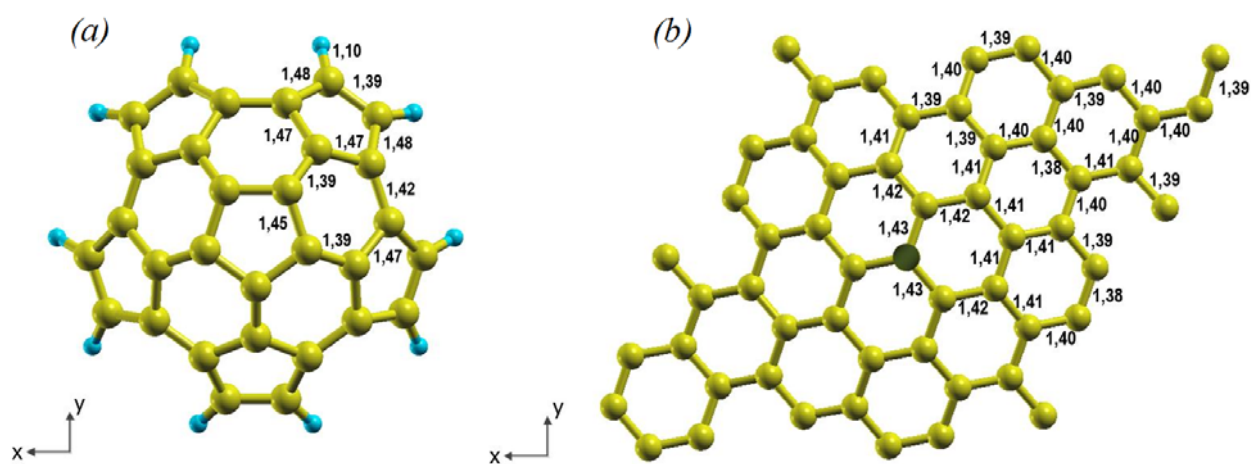


Рис. 2. – Длины связи атомов углерода в деформированной области (а) фуллерена  $\frac{1}{2}C_{60}$  и (б) графена в гибридной системе графен- $\frac{1}{2}C_{60}$ . Черным кружком отмечен атом углерода, на котором был центрирован фуллерен.

Нарушение симметрии локальной атомной структуры рассматриваемых систем связано с адсорбцией фрагмента фуллерена  $C_{60}$  на поверхности графена. Для более полного понимания процессов хемосорбции в данном интерфейсе необходимо детальное изучение их термодинамики и электронной структуры. Отметим, что кратчайшее расстояние между атомами углерода в интерфейсе составляет  $d_{C-C} = 3,1 \text{ \AA}$ , что является типичной величиной для ван-дер-ваальсовского взаимодействия.

Величина энергии адсорбции молекулы фуллерена на листе графена определялась из соотношения (1). Результаты расчетов представлены в табл. 1. Для наногибридной системы графен- $C_{60}$  полученное значение энергии адсорбции составило  $-0,7 \text{ эВ}$ , что хорошо согласуется с DFT расчетом авторов [13].

Таблица № 1

Энергия адсорбции, кратчайшая дистанция  $d_1$  между атомами углерода и ближайшего окружения в интерфейсе наногибридных систем графен- $C_{60}$  и графен- $\frac{1}{2}C_{60}$

Система	Дистанция $d_1, \text{Å}$	Энергия адсорбции	
		эВ	эВ/атом
$(C_{60}\text{-SLG})_{\text{deform}}$	3,11	-0,70	-0,07
$(C_{60}\text{-SLG})_{\text{n/deform}}$	2,76	-0,72 [13]	-
$(\frac{1}{2}C_{60}\text{-SLG})_{\text{deform}}$	4,17	-0,03	-0,003

Предположим, что наиболее существенный вклад во взаимодействие фуллерена  $C_{60}$  с графеном вносят 5 атомов нижнего пентагона и ближайших к нему 5 атомов углерода. Данное предположение основывается на том, что остальные атомы фуллерена находятся на большом расстоянии от графена и их энергия взаимодействия с графена пренебрежимо мала. В этом случае энергия адсорбции (в пересчете на один атом C) составит величину -0,07 эВ/атом, что может указывать на реализацию механизмов физической адсорбции.

Электронная структура фуллерена в системе графен- $\frac{1}{2}C_{60}$  согласно нашим расчетам, содержит энергетическую щель величиной более 1,1 эВ. Для решения вопроса об адекватном представлении аморфного углерода а-С моделями наногибридных систем графен- $C_{60}$  и графен- $\frac{1}{2}C_{60}$  их электронные спектры сопоставлены с ультрафиолетовыми фотоэлектронными спектрами вершины валентной полосы UPS [14] и ближней области  $K$ -края поглощения XANES [15] аморфного гидрированного углерода, полученного при разложении этилена в тлеющем разряде постоянного тока. В результате отжига при температуре 500 °С изначально аморфная структура этих углеродных пленок постепенно меняется на графитоподобную, а концентрация водорода в них значительно снижается. Результаты сопоставления приведены на рис. 3. Следует отметить, что в целом экспериментальные спектры UPS [14] и XANES [15] хорошо согласуются с расчетными TDOS обеих модельных систем графен- $C_{60}$  и графен- $\frac{1}{2}C_{60}$ .

Расчетные электронные спектры позволяют провести более детальную интерпретацию экспериментальных спектров. Структура валентной полосы ультрафиолетового рентгеновского спектра UPS [14] содержит четыре широких полосы А, В, С и D.

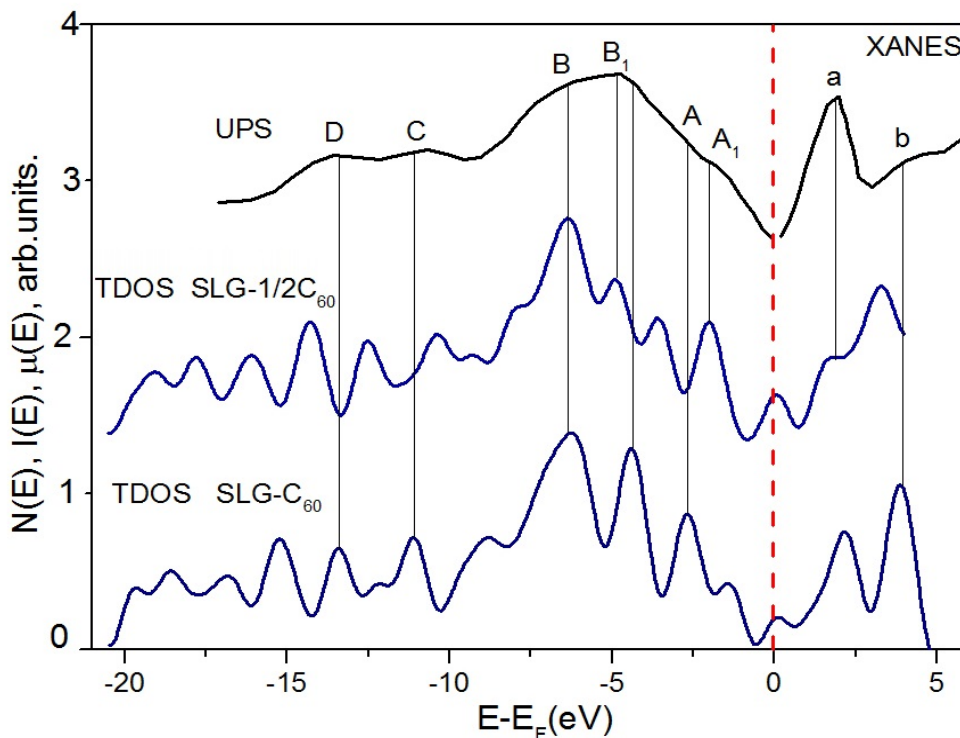


Рис. 3. – Полная DOS систем графен- $C_{60}$  и графен- $\frac{1}{2}C_{60}$  (на суперячейку). Спектры UPS [14] и XANES [15] гидрированного аморфного углерода. Уровень Ферми соответствует нулю энергии.

Из рис. 3 следует, что структура валентной полосы моделей графен- $C_{60}$  и графен- $\frac{1}{2}C_{60}$  содержит широкую полосу В и хорошо согласуется с ультрафиолетовым фотоэлектронным спектром [14]. На полосу В накладывается полоса  $B_1$ , которая не разрешается ввиду большой погрешности измерений в спектре UPS [14], однако ясно наблюдается в TDOS систем графен- $C_{60}$  и графен- $\frac{1}{2}C_{60}$ . Особенности А,  $A_1$ ,  $B_1$ , С и D не имеют четких контуров в спектре UPS [14] в силу недостаточного аппаратного разрешения (1,2 эВ [14]) в эксперименте. Однако, на кривых

полной DOS эти особенности ясно наблюдаются, что позволяет указать их точное энергетическое положение.

Структура валентной зоны сформирована в основном  $2p$ -состояниями и небольшим вкладом  $2s$ -состояний углерода. Ближняя область К-края поглощения XANES графита формируется вкладами незаполненными  $2p$ -состояниями электронов атомов углерода. Природа доминирующих полос поглощения  $a$  и  $b$  [15] рентгеновского спектра поглощения углерода в графите обусловлена переходами  $1s$ -электронов в возбужденные  $\pi$ - и  $\sigma$ -состояния.

### Заключение

Из первых принципов в рамках теории функционала плотности с использованием метода псевдопотенциала выполнены расчеты полной энергии, энергии адсорбции фуллерена и его фрагмента  $\frac{1}{2}C_{60}$  на графене, изучены локальные атомные структуры и электронный энергетический спектр наногибридных систем графен- $C_{60}$  и графен- $\frac{1}{2}C_{60}$ . Значительная деформация локальной атомной структуры интерфейса этих систем могла быть обусловлена сильным взаимодействием фуллерена с графеном. Однако, энергия адсорбции молекулы  $C_{60}$  и фрагмента  $\frac{1}{2}C_{60}$  на графене составляет всего 72 мэВ/атом и 3 мэВ/атом соответственно. Данный интервал энергий адсорбции может указывать на реализацию механизмов физической адсорбции. Сопоставление расчетных электронных энергетических спектров систем графен- $C_{60}$  и графен- $\frac{1}{2}C_{60}$  с экспериментальными спектрами, ультрафиолетовым фотоэлектронным спектром графита и ближней областью К-края поглощения XANES графита показало на их хорошее согласие. Данный результат позволяет утверждать, что наногибридные системы графен- $C_{60}$ , графен- $\frac{1}{2}C_{60}$  адекватно описывают электронную структуру гидрированного аморфного графита.



## Литература

1. Pisarik P., Miksovsky J., Remsa J. et al. Diamond-like carbon prepared by pulsed laser deposition with ion bombardment: physical properties // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 2018. V. 124. № 1. p. 85.
2. Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Артюх А.А. Новые наноструктуры на основе графена: физико-химические свойства и приложения // *Успехи химии*. 2014. Т. 83. С. 251-279.
3. Левшов Д.И., Авраменко М.В. Спектроскопия комбинационного рассеяния света как метод диагностики структуры индивидуальных углеродных нанотрубок // *Инженерный вестник Дона*, 2013, №4. URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n4y2013/1972](http://ivdon.ru/magazine/archive/n4y2013/1972).
4. Рыжук Р.В., Федотов А.А., Ильин О.И., Коломийцев А.С., Климин В.С., Смирнов В.А., Матвеев С.А. Исследование режимов формирования гибридных углеродных наноструктур на основе нанотрубок для создания наноструктурированных материалов // *Инженерный вестник Дона*, 2012, №4 (часть 2) URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1361](http://ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1361).
5. Wuttig M., Yamada N. Phase-change materials for rewriteable data storage // *Nature Materials*. 2007. V.6. pp. 824-832.
6. Sebastian A., Pauza A., Rossel C., Shelby R.M., Rodriguez A.F., Pozidis N., Eleftheriou E. Resistance switching at the nanometer scale in amorphous carbon // *New Journal of Physics*. 2011. V. 13. №. 1. p. 013020.
7. Попов А. М., Шумкин Г.Н., Никишин Н.Г. Квантовое молекулярное моделирование процесса диффузии при структурном фазовом переходе в аморфном углероде // *Computational nanotechnology*. 2014. Т.2. С.13-18.
8. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // *Materials Science and Engineering: Reports*. 2002. V. 37. pp. 129-281.

9. Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V. et al. Phase transformations in amorphous fullerite  $C_{60}$  under high pressure and high temperature // J. Phys. Chem. Solids. 2015. V. 83. pp. 104-108.
10. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // Journal of Physics: Condensed Matter. 2009. V. 21. p. 395502.
11. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. pp. 3865-3868.
12. Grimme S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections // J. Comput. Chem. 2004. V. 25. № 12. pp. 1463-1473.
13. Koh W., Moon H.S., Lee S.G., Choi J.I., Jang S.S. A first-principles study of lithium adsorption on a graphene-fullerene nanohybrid system: density functional theory approach // ChemPhysChem. 2015. V. 16. pp. 789-795.
14. Wesner D., Krummacher S., Carr R. et al. Synchrotron-radiation studies of the transition of hydrogenated amorphous carbon to graphitic carbon // Physical Review B. 1983. V. 28. № 4. pp. 2152-2156.
15. Fink J., Miller-Heinzerling T., Pflüger J., Bubenzer A., Koidl P. Structure and bonding of hydrocarbon plasma generated carbon films: An electron energy loss study // Solid State Communications. 1983. V. 47. № 9. pp. 687-691.

### References

1. Pisarik P., Miksovsky J., Remsa J. et al. Applied Physics A: Materials Science & Processing. 2018. V. 124. № 1. p. 85.
  2. Chernozatonskiy L.A., Sorokin P.B., Artyukh A.A. Uspekhi khimii. 2014. V. 83. pp. 251-279.
  3. Levshov D.I., Avramenko M.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2013, №4. URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n4y2013/1972](http://ivdon.ru/magazine/archive/n4y2013/1972).
-



4. Ryzhuk R.V., Fedotov A.A., Il'in O.I., Kolomiytsev A.S., Klimin V.S., Smirnov V.A., Matveev S.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2012, №4 (part 2) URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1361](http://ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1361).
5. Wuttig M., Yamada N. Nature Materials. 2007. V. 6. pp. 824-832.
6. Sebastian A., Pauza A., Rossel C., Shelby R.M., Rodriguez A.F., Pozidis H., Eleftheriou E. New Journal of Physics. 2011. V. 13. №. 1. p. 013020.
7. Popov A. M., Shumkin G.N., Nikishin N.G. Computational nanotechnology. 2014. V. 2. pp. 13-18.
8. Robertson J. Materials Science and Engineering: Reports. 2002. V. 37. pp. 129-281.
9. Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V. et al. J. Phys. Chem. Solids. 2015. V. 83. pp. 104-108.
10. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. Journal of Physics: Condensed Matter. 2009. V. 21. p. 395502.
11. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. pp. 3865-3868.
12. Grimme S. J. Comput. Chem. 2004. V. 25. № 12. pp. 1463-1473.
13. Koh W., Moon H.S., Lee S.G., Choi J.I., Jang S.S. ChemPhysChem. 2015. V. 16. pp. 789-795.
14. Wesner D., Krummacker S., Carr R. et al. Physical Review B. 1983. V. 28. № 4. pp. 2152-2156.
15. Fink J., Miller-Heinzerling T., Pflüger J., Bubenzer A., Koidl P. Solid State Communications. 1983. V. 47. № 9. pp. 687-691.