

## Алмазоподобный нанослой $C_2H$ – алмазан: моделирование структуры и свойств

Л. А. Чернозатонский<sup>+1)</sup>, П. Б. Сорокин<sup>+\*</sup>, А. Г. Квашнин\*, Д. Г. Квашнин\*

<sup>+</sup> Институт биохимической физики РАН, 119334 Москва, Россия

\* Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 17 июня 2009 г.

Рассматриваются новая  $C_2H$  наноструктура на основе двухслойного графена, трансформируемого при ковалентной связи адсорбированных на его внешние поверхности атомов водорода, и соединения лежащих друг против друга атомов С из соседних слоев. Они, по-существу, представляют собой “пленку” (111) алмаза толщиной менее 1 нм, названную нами алмазаном. Методом функционала плотности (DFT) рассчитаны и сравнены между собой энергетические характеристики и электронные спектры алмазана, графена и алмаза, определены методом молекулярной динамики эффективные упругие модули и пороги разрушения мембран из алмазана и графана. Показано, что алмазан  $C_2H$  стабильнее СН графана, имеет диэлектрическую “щель” уже запрещенной зоны объемного алмаза (на 0.8 эВ) и графана (на 0.3 эВ). По сравнению с последним он более жесткий и более хрупкий.

PACS: 61.46.Nk, 62.25.-g, 81.05.Uv, 81.05.Zx

**Введение.** В последнее время углеродные наноматериалы пополнились структурами на основе графена – слоя в один атом толщиной [1–4]. Они привлекли внимание исследователей не только уникальными свойствами, но и перспективой широкого применения в электронике, сенсорике, материаловедении и био-медицинских приложениях (см. ссылки в [1, 3]). Известно также, что получают и наноструктуры из двух (биграфен со структурой Бернала АВ) и более слоев графена отличающимися от самого графена свойствами [2].

Недавно авторы [1], поместив графеновый образец в разрядную водородную плазму, в которой газ разлагался на ионы водорода, получили графеновый слой, обогащенный ковалентно присоединенными атомами водорода, и тем самым преобразили высоко проводящий графен в диэлектрик. На возможность такой перестройки электронных свойств указывалось в работах по структурам с химически адсорбированными водородами [2–5], а в работе [6] был предсказан слоистый углеводород СН – графан, структура которого представляет собой графен с периодически “прикрепленными” атомами водорода с обеих его поверхностей, так что каждый С-атом оказывается в алмазоподобном  $sp^3$ -гибридизованном состоянии, рис.1а. Об успешном гидрировании графена также недавно было сообщено в экспериментальных работах [7, 8].

В данной работе мы рассматриваем новую слоистую  $C_2H$  структуру на основе биграфена, в которой, так же как и в графене, каждый углеродный атом становится  $sp^3$ -гибридизованным. Причем в слое графена С-атомы одной из двух его атомных подрешеток, ковалентно связаны с Н-атомами, а С-атомы другой, расположенные над С-атомами соседнего графена, ковалентно к ним присоединены, рис.1б. Мы назвали такую  $C_2H$  структуру по аналогии с различными по гибридизации углеводородными молекулами и наноструктурами (например, алкены и алканы, графен и графан) алмазаном (diamond). Мы рассмотрели также изомер алмазана, получающийся из двухслойного АА графена алмазан-II (рис.1с), который также оказался весьма стабильным.

Полагаем, что алмазан может образовываться при помещении биграфена в разрядную водородную плазму. При этом при соответствующих условиях (давлении и температуры Н-газа) атомы водорода химически адсорбируются на обеих его сторонах. Таким образом, атом углерода “верхнего” графена, который не расположен над С-атомом “нижнего” графена и, следовательно, более свободен, после присоединения атома водорода к С-атому выходит из плоскости вследствие  $sp^3$ -гибридизации. При этом три окружающих его С-атома опускаются несколько вниз. С атомами “нижнего” графена происходит подобная перестройка, из-за чего С-атомы из соседних слоев, расположенные друг над другом, также  $sp^3$ -гибридизируются. Это приводит к образованию зародыша алмазана, см. рис.1д.

<sup>1)</sup> e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

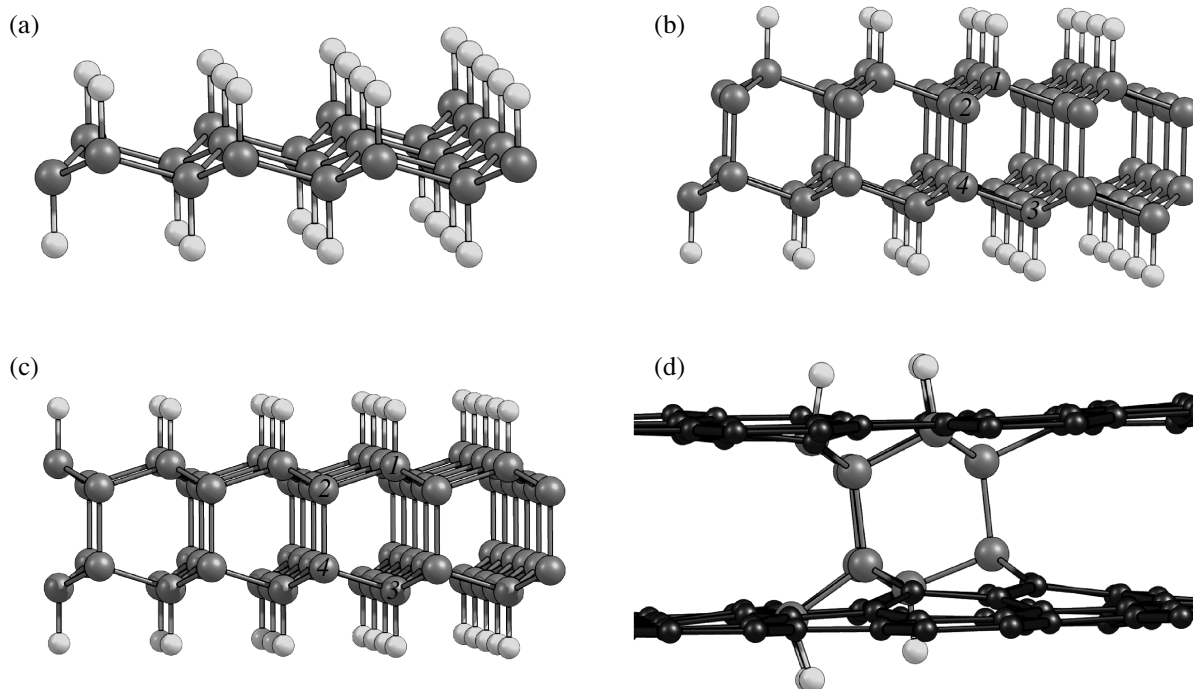


Рис.1. Атомная структура: (а) – графана, (б) – алмаза и (с) – алмаза-II, (d) схема образования зародыша алмаза на первоначально взятом биграфене – водородные атомы садятся с двух сторон, провоцируя “слипание” С-атомов, стоящих друг над другом, из соседних слоев

Нами была проведена оптимизация строения алмазов и графана. Моделирование методом молекулярной динамики (МД) процесса продавливания мембраны нанострием показывает, что алмаз обладает большим эффективным коэффициентом жесткости, чем графан (он более прочен), но разрушается при меньших приложенных нагрузках.

**Методы расчета.** Все расчеты проводились с использованием программы VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [9–11]. Данная программа для расчетов из первых принципов использует метод псевдопотенциала Вандербиля (Vanderbilt) [12], разложение по базису плоских волн в рамках формализма функционала локальной плотности [13–15]. В процессе оптимизации геометрии было использовано  $4 \times 4 \times 1$   $k$ -точек в зоне Бриллюэна. Для генерации  $k$ -точек использовался метод Мокхоста-Пака (Monkhorst-Pack) [16]. Энергия обрезания плоских волн была выбрана в размере 286.7 эВ.

Для определения коэффициента жесткости наномембран из исследуемых структур был использован метод молекулярной динамики (пакет GULP [17]). В расчетах применялся потенциал Бреннера [18], который хорошо описывает углеродные структуры [19]. Потенциал между атомами иглы и графеном выбирался чисто отталкивающим для того, чтобы избе-

жать нереалистического связываниями между атомами.

**Структурные и энергетические характеристики алмаза.** Мы провели расчеты, оптимальные конфигурации алмаза и алмаза-II, и сравнили их геометрические параметры с характеристиками графана и алмаза. Они приведены в таблице. Номера атомов соответствуют обозначениям на рис.1б,с.

**Атомная геометрия графана, алмазов и алмаза. В случае графана приведен угол между атомами углерода и водородом**

	$d_{C1(3)-H}, \text{ \AA}$	$d_{C2-C4}, \text{ \AA}$	$d_{C1(3)-C2(4)}, \text{ \AA}$	$\angle(C1, C2, C4)$
Графан	1.11		1.54	107.4°
Алмаз	1.10	1.52	1.53	107.9°
Алмаз-II	1.12	1.58	1.51	107.7°
Алмаз			1.54	109.5°

Как видно из таблицы, расположение атомов весьма близко к структуре объемного алмаза [20]. Для оценки стабильности изученных структур нами был проведен расчет энергии образования графана и алмаза. Была использована следующая формула [6]:

$$E_{\text{form}} = (E_{\text{str}} - nE_{\text{graphene}} - 2E_{\text{H}_2}) / (n + 2),$$

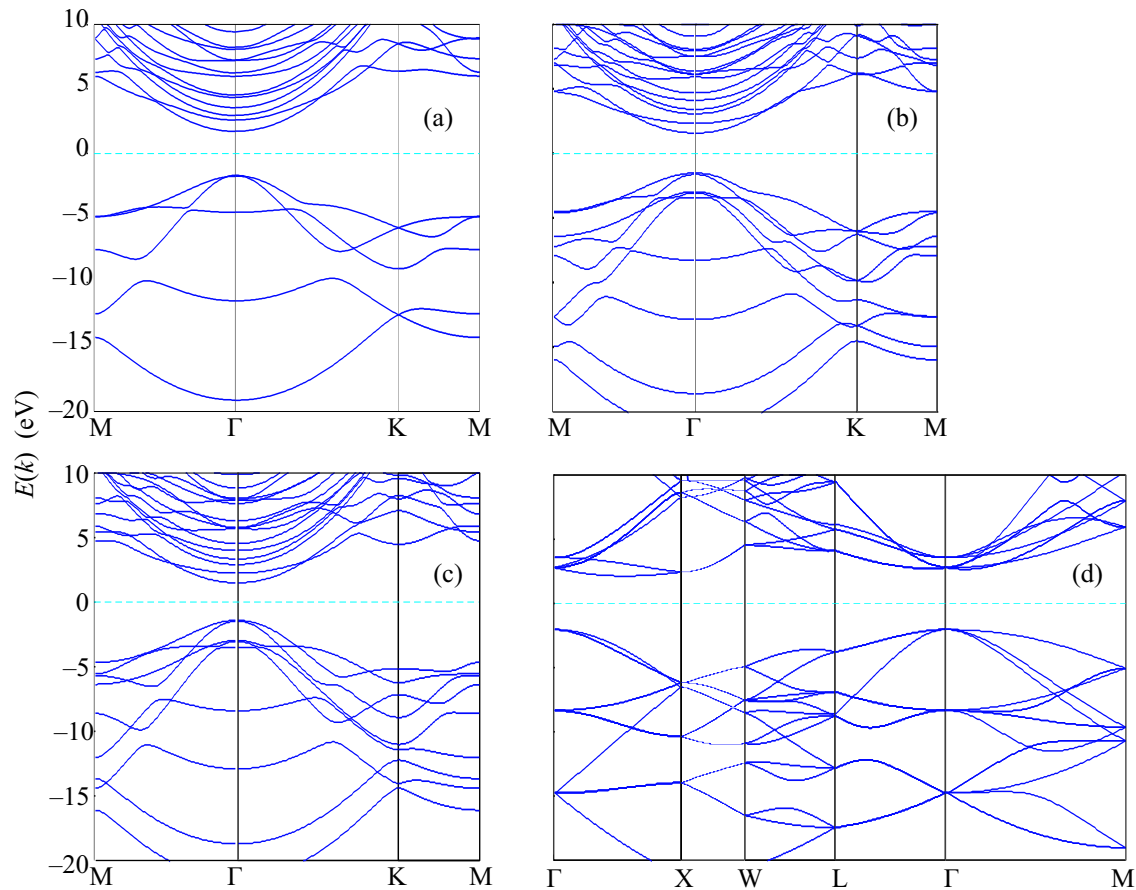


Рис.2. Зонные структуры графана СН (а), алмаза (б), алмаза-II (с) и алмаза (д). Уровень Ферми взят за ноль и отмечен горизонтальной линией

где  $E_{str}$  – полная энергия структуры (графен или алмаз),  $E_{graphene}$  – энергия атома углерода в графене,  $E_{H_2}$  – энергия атома водорода в молекуле  $H_2$  ( $E_{H_2} = -3.38$  эВ/атом),  $n$  – количество атомов углерода в элементарной ячейке структуры.

Рассчитанная энергия формирования графана,  $-0.11$  эВ/атом, близка к энергии, полученной в работе [6] ( $-0.15$  эВ/атом). Алмаз же оказался гораздо стабильнее графана – его энергия образования равна  $-0.70$  эВ/атом. Энергия образования алмаза-II равна  $-0.69$  эВ/атом.

**Электронные характеристики алмаза – сравнение с графаном и алмазом.** Был проведен расчет зонной структуры алмаза, графена, графана и алмаза, рис.2.

Вначале мы определили значения диэлектрической щели  $E_g$  для графана (3.42 эВ) и алмаза (4.19 эВ). При этом необходимо учесть, что использованное в нашей работе приближение локальной электронной плотности приводит к недооценке ширины запрещенной зоны, например, для чистого алмаза экс-

периментальное значение равно 5.45 эВ [21]. Видно, что характер спектра вблизи  $\Gamma$ -точки и графана СН (рис.2а), и алмаза  $C_2H$  (рис.2б) качественно совпадает с зонной структурой объемного алмаза (рис.2с). Для алмаза величина запрещенной зоны оказалась равна 3.12 эВ, для алмаза-II – 2.94 эВ.

Видно, что характер спектра вблизи  $\Gamma$ -точки графана СН (рис.2а) и алмаза  $C_2H$  (рис.2б и с) качественно совпадает с зонной структурой объемного алмаза (рис.2д). Таким образом, алмаз является диэлектриком с несколько меньшей щелью, чем у графана.

**Упругие свойства алмаза.** Упругие характеристики углеродных пленок нанометровой толщины были исследованы в рамках моделирования экспериментальной схемы продавливания мембраны острием атомно-силового микроскопа (АСМ) [22]. Мы также использовали эту схему для сравнения упругих свойств алмаза, графена и графана. Поскольку в теоретическом моделировании измеряемой величиной являлась не сила  $F$ , а упругая энергия  $E$ , зави-

симось последней от глубины прогиба (рис.3) была аппроксимирована полиномом четвертой степени:

$$E = b \cdot (\delta/d)^4 + c \cdot (\delta/d)^2,$$

откуда вычислялся коэффициент  $b$ . С помощью формулы

$$b = E^{2D} q^3 / 4d^2$$

находился коэффициент жесткости  $E^{2D}$ . Здесь  $d$  – радиус мембраны,  $q = 1/(1.05 - 0.15\nu - 0.16\nu^2)$  – без-

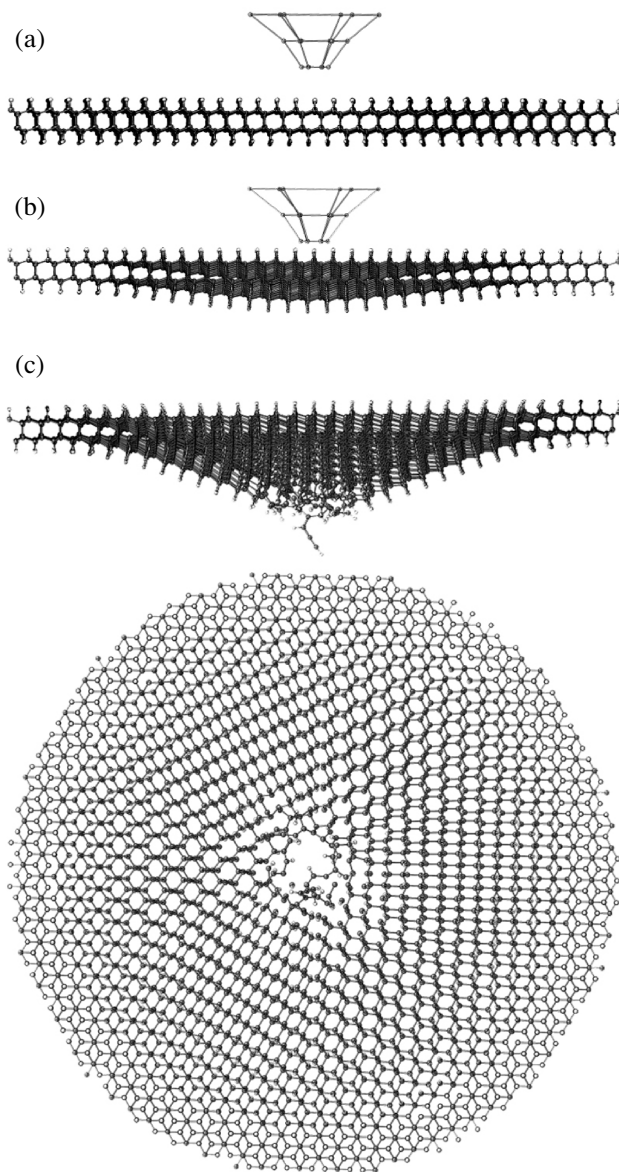


Рис.3. Моделирование процесса деформации мембраны из алмаза методом МД: (а) первоначальная, недеформированная структура, (б) упругая деформация, (с) разрыв мембраны (атомы, моделирующие острие АСМ, соединены для удобства восприятия)

размерная константа,  $\nu = 0.2$  — коэффициент Пуассона для алмаза [21]. Поскольку в случае алмаза значение толщины слоя является такой же неопределенной величиной, что и для графена, мы остановились на  $E^{2D}$ , с помощью которого можно оценить жесткость структуры.

Были рассмотрены мембраны из графена, графана и алмаза одинакового радиуса ( $30 \text{ \AA}$ ) с закрепленными краями. Прогиб осуществлялся с шагом  $0.1 \text{ \AA}$ , на каждом шаге производилась оптимизация геометрии методом отжига с первоначальной температурой  $2000 \text{ K}$ .

Было получено, что алмазан более прочен, чем графан и графен, — он обладает намного большим коэффициентом жесткости ( $E_{\text{graphene}}^{2D} = 238 \text{ Н/м}$ ,  $E_{\text{graphane}}^{2D} = 449 \text{ Н/м}$  и  $E_{\text{diamond}}^{2D} = 715 \text{ Н/м}$ ), но более хрупок — разрушается при меньших приложенных нагрузках, критические величины прогиба исследованных структур равны:  $\delta_{\text{graphane}}^{\text{critical}} = 8.9 \text{ \AA}$  и  $\delta_{\text{diamond}}^{\text{critical}} = 7.6 \text{ \AA}$ .

Разумеется, можно рассматривать и алмазаны  $C_nH$  с  $n > 2$ , но, скорее всего, процесс их образования реально осуществить будет значительно сложнее из-за более жестких условий на параметры синтеза (давление/температура водородного газа). Свойства таких структур (геометрическая структура, электронные свойства) будут стремиться к свойствам кристалла алмаза.

**Выводы.** Таким образом, нами показано, что образованный из би-графана после его гидрогенизации алмазан  $C_2H$  — алмазная пленка нанометровой толщины должен существенно отличаться от графана и его полностью гидрогенизированного аналога — графана по своим электрическим и механическим свойствам. Как и в случае структур графен-графан, где нанополосы диэлектрика графана [5] (или просто “алмазные линии” из адсорбированных атомов водорода [4]) могут на графене образовать нановолноводы, аналогичные структуры типа сверхрешеток или волноводных интегральных наносхем можно будет образовывать и на основе биграфана, “разлинованного” нанополосами алмаза. Кроме того, алмазные пленки будут интересны и в приложениях в качестве сверхтонких нанометровых диэлектрических слоев.

Отметим интересную деталь (на которую не обратили внимания авторы первого расчета графана [6]) — кристаллические структуры графана (рис.1b) и алмаза (рис.1c) не содержат центра инверсии, что говорит о присутствии в них пьезоэлектричества. Этот эффект может быть весьма интересен для использования алмаза в электронике и электромеханических микросистемах, а наличие прямой за-

прещенной зоны в графене и диамане может быть использовано в нанофотонике.

Авторы благодарны за обсуждения И.В. Станкевичу и А.О. Литинскому. Работа выполнена в рамках проектов Российского фонда фундаментальных исследований # 08-02-01096 и # 08-03-00420 и Программы Президиума РАН № 27.

1. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin et al., *Science* **324**, 236 (2009).
2. E. J. Duplock, M. Scheffler, and P. J. D. Lindan, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 225502 (2004).
3. R. Ruoff, *Nature Nanotechnology* **3**, 10 (2008).
4. L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, and J. Brüning, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 183103 (2007).
5. A. K. Singh and B. I. Yakobson, *Nano Letters* **9**, 1540 (2009).
6. J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and G. B. Barber, *Phys. Rev. B* **75**, 153401 (2007).
7. S. Ryu, M. Y. Han, J. Maultzsch et al., *Nano Lett.* **8**, 4597 (2008).
8. Z. Luo, T. Yu, K. Kim et al., *ACS Nano* (2009) [www.acsnano.org](http://www.acsnano.org).
9. G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
10. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
11. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
12. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
13. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
14. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
15. D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
16. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
17. J. Gale and A. Rohl, *Mol. Simul.* **29**, 291 (2003).
18. D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990); erratum: *Phys. Rev. B* **46**, 1948 (1992).
19. K.-H. Lee and S. B. Sinnott, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 7261 (2004).
20. Jasprit Singh, *Physics of Semiconductors and Their Heterostructures*, McGraw-Hill, New York, 1993.
21. *Synthetic Diamond – Emerging CVD Science and Technology*, Eds. K. E. Spear and J. P. Dismukes, Wiley, NY, 1994.
22. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone. *Science* **321**, 385 (2008).