

## Исследование нового двумерного соединения CoC

К. В. Ларионов<sup>+,\*</sup>, З. И. Попов<sup>+</sup>, М. А. Высотин<sup>×,°</sup>, Д. Г. Квашнин<sup>+,∇</sup>, П. Б. Сорокин<sup>+,\*∇1)</sup>

<sup>+</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, 119049 Москва, Россия

<sup>\*</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, 108840 Москва, Троицк, Россия

<sup>×</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр” Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

<sup>°</sup>Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

<sup>∇</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119334 Москва, Россия

Поступила в редакцию 26 апреля 2018 г.

В работе рассмотрена новая монослойная квазидвумерная структура орторомбической симметрии на основе карбида кобальта, *o*-CoC, дополняющая недавно открытое семейство квазидвумерных соединений на основе переходных металлов. Показана динамическая стабильность монослоя, изучены его механические характеристики и электронные свойства.

DOI: 10.1134/S0370274X18130039

**Введение.** Бурное развитие области двумерных материалов, последовавшее вслед за открытием графена [1], привело к синтезу уже более ста различных атомарно тонких пленок [2], среди которых лишь некоторые, например графен и *h*-BN представляют собой некорругированные монослои атомарной толщины. Однако в последние годы вышло несколько работ, дополняющих монослойные структуры новым семейством – бинарным соединением переходных металлов с кислородом или углеродом. Первым результатом, позволяющим говорить о новом семействе двумерных структур, стала работа [3], в которой сообщалось о наблюдении двумерного железа в графеновой поре. Данное исследование было практически сразу подвергнуто критике в ряде теоретических работ, где высказывалось предположение, что в эксперименте было получено не чистое двумерное железо (что выглядит необычно из-за ненаправленного характера металлической связи), а его соединение с углеродом [4, 5] или кислородом [6]. Последующие работы, сообщающие о получении двумерного оксида меди [7, 8], укрепляют данную гипотезу. Оба описанных соединения объединены атомарно тонкой плоской структурой и необычной (для 2D пленок) тетрагональной симметрией решетки. Можно предположить, что новое семейство монослойных пленок не ограничивается двумя представителями,

что требует систематического поиска новых бинарных соединений на основе переходных металлов.

В данной работе мы изучили возможность образования двумерной пленки карбида кобальта атомарной толщины. Были рассмотрены различные конфигурации атомарной геометрии и выявлено, что основное состояние 2D слоя имеет орторомбическую симметрию со структурой, существенно отличающейся от ранее рассмотренных пленок. При этом и гексагональные, и тетрагональные структуры CoC являются нестабильными. Было показано, что атомы в предсказанной стабильной структуре стремятся оставаться в одной плоскости. Были изучены механические и электронные свойства новой наноструктуры и показано, что продольная жесткость предложенной 2D пленки немного уступает графену, а сама пленка проявляет металлические свойства, что является достаточно редким явлением для 2D наноструктур.

**Метод исследования.** Расчет атомной структуры, электронных и механических свойств двумерного CoC проводился с помощью метода теории функционала электронной плотности (“*density functional theory*” – DFT) [9] в рамках метода присоединенных плоских волн с применением периодических граничных условий и функционала метода обобщенного градиента (“*generalized gradient approximation*” – GGA) в параметризации Пердью, Бурке и Эрнзерхофа [10], реализованного в программном пакете VASP [11–13]. Энергия обрезания плоских волн была выбрана равной 500 эВ. Для обеспечения до-

<sup>1)</sup>e-mail: pbsorokin@msis.ru

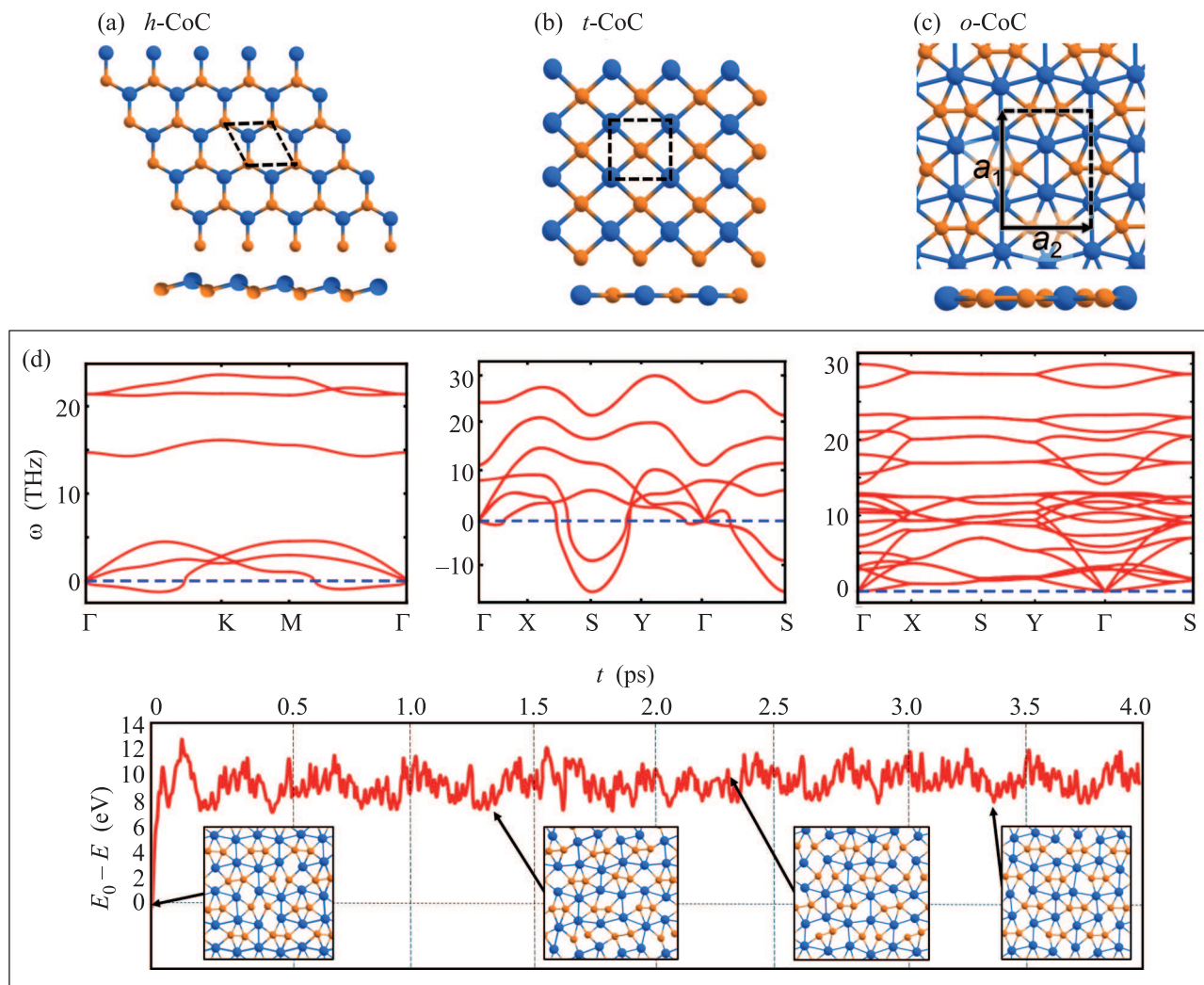


Рис. 1. (Цветной онлайн) Атомные структуры и соответствующие им спектры дисперсии фононов для рассмотренных конфигураций двумерного CoC: (a) – *h*-CoC, (b) – *t*-CoC, (c) – *o*-CoC. Пунктиром показаны элементарные ячейки. Для случая *o*-CoC на рис. (c) также приведены векторы кристаллической решетки  $a_1$  и  $a_2$ . Синим и оранжевым цветами обозначены атомы кобальта и углерода, соответственно. (d) – Флуктуация потенциальной энергии (сверхъячейка  $2 \times 2 \times 1$ ) в молекулярно-динамическом расчете при 2000 К. Во вставках для отдельных временных шагов показана атомная структура периодической сверхъячейки CoC

статочной точности при оптимизации электронной структуры был выбран набор  $k$ -точек  $16 \times 16 \times 1$  в первой зоне Бриллюэна, согласно схеме Монхроста–Пака [14]. Оптимизация геометрии проводилась до тех пор, пока силы, действующие на каждый атом, не становились менее чем  $10^{-3}$  эВ/Å. Для исключения взаимодействия соседних периодических ячеек, длина трансляционного вектора, направленного по нормали к плоскости структуры, была выбрана равной 15 Å.

Поведение монослоя карбида кобальта было рассмотрено в сверхъячейке  $2 \times 2 \times 1$ . Моделирование при постоянных высоких температурах (2000 К) было

описано с помощью метода классической молекулярной динамики с использованием термостата Носе–Хувера [15, 16]. Общее время моделирования составляло 4 пс с временным шагом, равным 0.1 фс.

**Результаты и их обсуждение.** На первом этапе работы была проведена оптимизация элементарных ячеек и рассчитаны фононные спектры различных атомных геометрий 2D CoC с целью выявления динамически стабильных наноструктур. Сначала были изучены гексагональная и тетрагональная решетки, соответствующие ранее рассмотренным двумерным структурам нитрида бора и оксида меди [7]. Было получено, что наиболее оче-

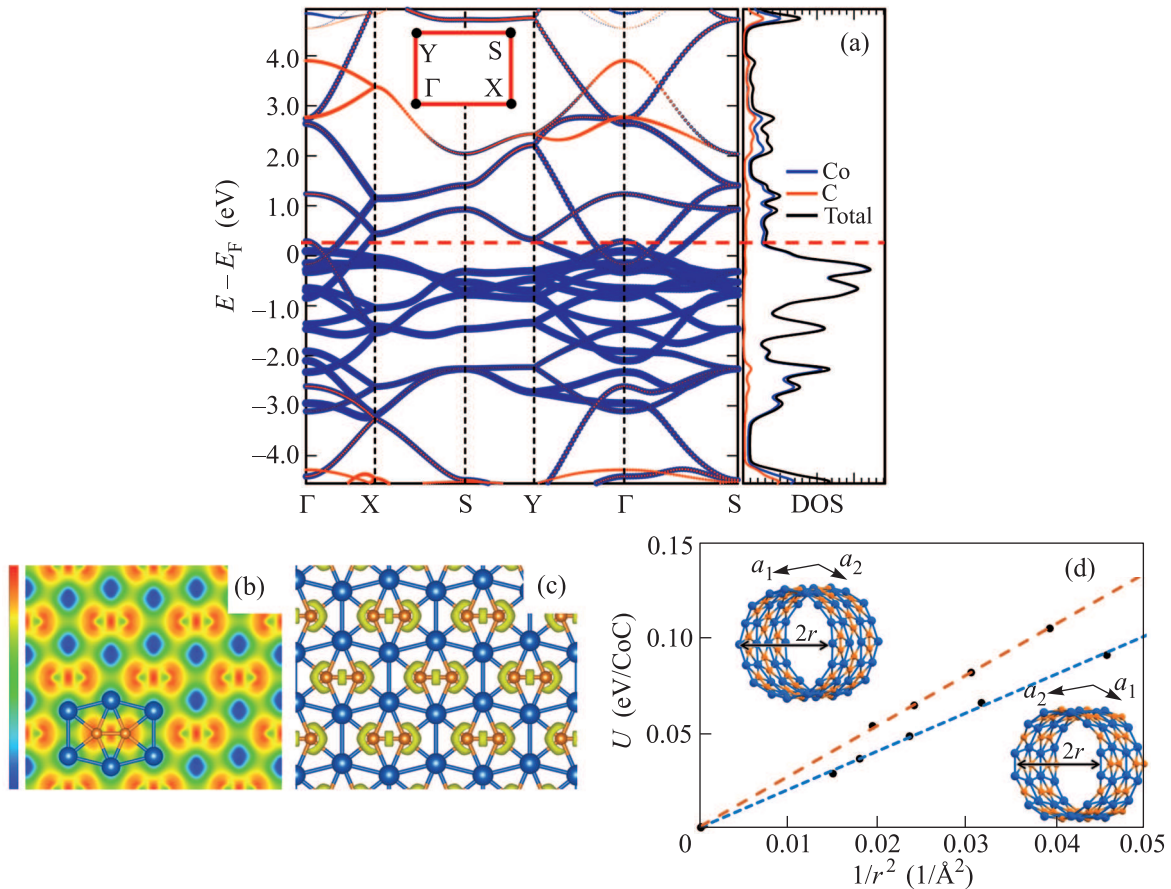


Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Зонная структура и плотность электронных состояний *o*-CoC с вкладами от углерода и кобальта. Энергия Ферми взята за ноль и обозначена горизонтальной линией. (b) – Разница электронной плотности в соединении *o*-CoC и суперпозиции атомных электронных плотностей. На вертикальной шкале приведен цветовой градиент, соответствующий величине прибывшего и убывшего заряда. Красным и синим цветами обозначается максимальное значение прибывшего ( $0.052 e/\text{\AA}^3$ ) и убывшего заряда ( $0.076 e/\text{\AA}^3$ ), соответственно. Зеленым цветом – отсутствие изменения в заряде. (c) – Распределение функции локализации электронов в *o*-CoC со значением 0.75. (d) – Зависимость упругой энергии *o*-CoC от радиуса кривизны слоя. На вкладках приведена структура слоя изогнутого в направлении вектора кристаллической решетки  $\mathbf{a}_1$  (внизу) и  $\mathbf{a}_2$  (вверху)

видная плоская графеноподобная структура гексагональной симметрии (*h*-CoC) не является энергетически выгодной – атомы углерода в элементарной ячейке стремятся выйти из плоскости, образуя корругированный слой наподобие силицена (рис. 1а). При этом дисперсия фононов такого двумерного кристалла имеет ярко выраженную отрицательную ветвь изгибной моды, что говорит о тенденции пленки к выгибанию из плоскости. Тетрагональная решетка (*t*-CoC) также является нестабильной, что подтверждается отрицательными частотами как изгибной моды вблизи центра зоны Бриллюэна, так и продольных мод вблизи края зоны Бриллюэна в направлениях X-S-Y, Г-S (рис. 1б).

С другой стороны, получено, что треугольная сетка атомов кобальта и углерода, имеющая орто-

ромбическую симметрию (*o*-CoC), динамически стабильна (см. рис. 1с). Данная структура является монослойной, все атомы в ней лежат в одной плоскости. Стабильность такой структуры совсем недавно была показана также и для монокарбида железа [5].

Для дополнительного подтверждения стабильности предсказанной структуры было проведено *ab initio* молекулярно-динамическое моделирование при конечной температуре. Как показано на рис. 1д, даже при температуре, равной 2000 К, структура монослоя остается неискаженной, а максимальная амплитуда колебаний атомов монослоя составляет менее 10% от параметров рассматриваемой ячейки. Во вставках на рис. 1д представлено изменение атомной структуры карбида кобальта на выбранных шагах моделирования.

Особенность атомной структуры предложенного материала заключается в том, что димер из атомов углерода окружен шестью атомами металла, при этом у каждого атома углерода пять ближайших соседей, а каждый атом кобальта окружен тремя атомами металла и четырьмя атомами углерода (рис. 1с). Параметры ячейки структуры  $a_1 = 5.872 \text{ \AA}$ ,  $a_2 = 4.492 \text{ \AA}$ . В зонной структуре основной вклад на уровне Ферми дают  $d$ -состояния атомов кобальта, а от атомов углерода основной вклад располагается ниже энергии Ферми на 2.5 эВ (см. рис. 2а). Частичный вклад от  $p$ -орбиталей атомов углерода вблизи  $\Gamma$  точки указывает на образование связи между углеродом и кобальтом за счет перекрывания  $p-d$  атомных орбиталей. При этом анализ методом Бадера [17] показал перенос заряда  $0.60e$  с каждого атома металла на атом углерода, что свидетельствует в пользу наличия ковалентно-ионных связей между ними. Помимо этого, карта перераспределения атомной электронной плотности в соединении (рис. 2b) показывает, что на фоне общего переноса заряда, наблюдается также увеличение электронной плотности вблизи атомов углерода и в середине C–C связи. Анализ функции локализации электронов (“*Electron localization function*” – ELF) выявил наличие локализованных орбиталей между атомами углерода, а также между атомом углерода и двумя из четырех его соседей – атомов кобальтов, в то время как электронная плотность в подрешетке Co образуется в основном делокализованными состояниями (рис. 2с).

В совокупности это указывает на то, что каждый атом углерода образует с соседним атомом C ковалентную связь, с двумя соседями Co – ковалентно-ионные связи, а связь с другими двумя атомами Co носит более ионный характер, что объясняет уникальную природу пятикоординированных атомов углерода в данном соединении. При этом проводящая природа соединения  $\alpha$ -CоC (рис. 2а) и распределение разности электронной плотности (рис. 2b) свидетельствуют в пользу металлической связи между атомами кобальта, что в конечном счете говорит о наличии в структуре комбинации ковалентной, ионной и металлической связи, реализация которой ранее была продемонстрирована в кристаллическом карбиде кобальта  $\text{Co}_2\text{C}$  [18] и карбиде железа  $\text{Fe}_2\text{C}$  [19].

Для оценки упругих свойств  $\alpha$ -CоC были рассчитаны значения тензора упругих констант (табл. 1). В связи с неоднозначностью в определении толщины двумерного слоя упругие константы даны без ее учета, в размерности Н/м. Значения констант для одноосной деформации ( $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ) немного уступают соответствующему значению для  $h$ -BN (293 Н/м [20]),

примерно на 30% ниже, чем для графена (358 Н/м [21]), и почти в два раза больше, чем у  $\text{MoS}_2$  (140 Н/м [22]). При этом коэффициенты Пуассона  $\alpha$ -CоC  $\nu_{12} = -\frac{s_{21}}{s_{11}} = 0.31$  и  $\nu_{21} = -\frac{s_{12}}{s_{22}} = 0.29$  больше, чем соответствующее значение для графена (0.17 [21], 0.15 [23]) и  $h$ -BN (0.23 [20], 0.21 [23]), и сравнимы с коэффициентом Пуассона  $\text{MoS}_2$  (0.29 [22]).

Были определены значения жесткости при изгибе  $D_1$  и  $D_2$  путем расчета энергии слоя, равномерно изогнутого в соответствующих направлениях (см. рис. 2d). При этом значения  $D_1$  и  $D_2$  были получены из зависимости упругой энергии слоя  $U$  от его кривизны [23]:  $U = \frac{D}{2r^2}$ , где  $r$  – радиус кривизны слоя, смоделированного в виде нанотрубки радиуса  $r$ . Полученные значения приведены в табл. 1. Аналогичное значение жесткости при изгибе для графена составляет 1.46 эВ [23].

Таблица 1. Упругие свойства  $\alpha$ -CоC

$C_{11}$ (Н/м)	229
$C_{12}$ (Н/м)	71
$C_{22}$ (Н/м)	241
$C_{66}$ (Н/м)	68
$\nu_{12}$	0.31
$\nu_{21}$	0.29
$D_1$ (эВ)	1.23
$D_2$ (эВ)	1.63

**Выводы.** В данной работе была предложена новая квазидвумерная фаза соединения CoC, дополняющая семейство ранее изученных монослоев состава MX (где M – переходный металл, X = O, C). Ожидается, что рассмотренные пленки монокристаллической толщины на основе карбида кобальта могут иметь потенциальное применение в качестве катализаторов в реакциях получения алкенов из синтез-газа. Эффективность такого катализа ранее была показана на нанопризмах из карбида кобальта [24]. Металлическая проводимость позволяет предполагать возможное использование  $\alpha$ -CоC в качестве сверхтонкого проводящего слоя. Можно предполагать, что такая структура может быть синтезирована в нанореакторе между слоями других двумерных пленок. Возможность реализации данного процесса, а также применимость пленок в качестве катализатора, их химическая стабильность, проводящие, магнитные и оптические свойства должны быть предметом дальнейшего исследования, которое, мы надеемся, будет сделано в ближайшем будущем.

Авторы благодарны за обсуждение полученных результатов проф. Готтхарду Сейферту (Gotthard Seifert), проф. д.ф.-м.н. Сорокину Б.П. и проф. д.ф.-м.н. Л.А. Чернозатонскому. Исследование выполне-

но за счет гранта Российского научного фонда (проект #17-72-20223). Расчеты выполнены с использованием ресурсов вычислительного кластера НИТУ “МИСиС”, предоставленного лабораторией “Моделирование и разработка новых материалов” (поддержанный грантом Министерство образования и науки Российской Федерации #14.Y26.31.0005) и межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

1. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**, 10451 (2005).
2. A. Gupta, T. Sakthivel, and S. Seal, *Progr. Mater. Sci.* **73**, 44 (2015).
3. J. Zhao, Q. Deng, A. Bachmatiuk, G. Sandeep, A. Popov, J. Eckert, and M. H. Rummeli, *Science* **343**, 1228 (2014).
4. Y. Shao, R. Pang, and X. Shi, *J. Phys. Chem. C* **119**, 22954 (2015).
5. D. Fan, S. Lu, and X. Hu, *ArXiv:1802.03673 [Cond-Mat]* (2018).
6. K. V. Larionov, D. G. Kvashnin, and P. B. Sorokin, *J. Phys. Chem. Lett.* (послано в печать, 2018).
7. E. Kano, D. G. Kvashnin, S. Sakai, L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, A. Hashimoto, and M. Takeguchi, *Nanoscale* **9**, 3980 (2017).
8. K. Yin, Y.-Y. Zhang, Y. Zhou, L. Sun, M. F. Chisholm, S. T. Pantelides, and W. Zhou, *2D Materials* **4**, 011001 (2017).
9. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev B* **136**, 864 (1964).
10. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
11. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
12. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
13. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
14. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
15. S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
16. W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
17. W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 084204 (2009).
18. Y.-H. Zhao, H.-Y. Su, K. Sun, J. Liu, and W.-X. Li, *Surface Science* **606**, 598 (2012).
19. Z. Q. Lv, S. H. Sun, P. Jiang, B. Z. Wang, and W. T. Fu, *Comput. Mater. Sci.* **42**, 692 (2008).
20. Q. Peng, W. Ji, and S. De, *Comput. Mater. Sci.* **56**, 11 (2012).
21. X. Wei, B. Fragneaud, C. A. Marianetti, and J. W. Kysar, *Phys. Rev. B* **80**, 205407 (2009).
22. R. C. Cooper, C. Lee, C. A. Marianetti, X. Wei, J. Hone, and J. W. Kysar, *Phys. Rev. B* **87**, 035423(11) (2013).
23. K. N. Kudin, G. E. Scuseria, and B. I. Yakobson, *Phys. Rev. B* **64**, 235406 (2001).
24. L. Zhong, F. Yu, Y. An, Y. Zhao, Y. Sun, Z. Li, T. Lin, Y. Lin, X. Qi, Y. Dai, L. Gu, J. Hu, S. Jin, Q. Shen, and H. Wang, *Nature* **538**, 84 (2016).