

# Theoretical study of the stability and formation methods of layer diamond-like nanostructures

V. A. Greshnyakov, E. A. Belenkov<sup>†</sup>

<sup>†</sup>belenkov@csu.ru

Chelyabinsk State University, 129 Bratiev Kashirinykh St., Chelyabinsk, 454001, Russia

In this article, a theoretical study of the structure, stability, electronic properties and formation process of new two-dimensional diamond-like  $DL_{3-12}$  and  $DL_{4-6-12}$  nanostructures is carried out using the density functional theory method. As a result of the calculations, it is established that the structures of these diamond-like bilayers can be obtained in the process of model cross-linking of two identical graphene  $L_{3-12}$  or  $L_{4-6-12}$  layers. The  $DL_{3-12}$  and  $DL_{4-6-12}$  bilayers have hexagonal unit cells with the lattice parameters of 5.8204 and 7.5116 Å, respectively. The calculated surface density of  $DL_{3-12}$  and  $DL_{4-6-12}$  bilayers is 0.082 and 0.098  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , respectively, and exceeds the density of hexagonal graphene by 7–28%. The structure of the studied diamond-like bilayers contains pores with a maximum diameter of  $\sim 4.5$  Å. The calculation of the electronic properties showed that the  $DL_{3-12}$  and  $DL_{4-6-12}$  bilayers should be semiconductors with the direct band gap widths of 1.7 and 2.3 eV, respectively. It is also found that the diamond-like  $DL_{3-12}$  bilayer is stable up to 200 K, whereas the  $DL_{4-6-12}$  bilayer stable up to 210 K. In the region of these temperatures, a slight corrugation of the diamond-like bilayers occurs. Destruction of the bilayers is observed at higher temperatures. The most probable method for producing the  $DL_{3-12}$  and  $DL_{4-6-12}$  bilayers consists in strong uniaxial compression of two graphene layers. The diamond-like  $DL_{3-12}$  bilayer can be formed from  $L_{3-12}$  graphene at pressures exceeding 16.7 GPa, while the  $DL_{4-6-12}$  bilayer can be formed from  $L_{4-6-12}$  graphene at 8.6 GPa.

**Keywords:** graphene, diamond-like layer, phase transition, first-principle calculation.

УДК: 538.915

## Теоретическое исследование устойчивости и способов получения слоевых алмазоподобных наноструктур

Грешняков В. А., Беленков Е. А.<sup>†</sup>

Челябинский государственный университет, ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, 454001, Россия

В данной статье с использованием метода теории функционала плотности выполнено теоретическое исследование структуры, устойчивости, электронных свойств и процесса формирования новых двумерных алмазоподобных наноструктур  $DL_{3-12}$  и  $DL_{4-6-12}$ . В результате расчетов установлено, что структуры этих алмазоподобных бислоев модельно могут быть получены в процессе сшивки двух одинаковых графеновых слоев  $L_{3-12}$  или  $L_{4-6-12}$ . Бислои  $DL_{3-12}$  и  $DL_{4-6-12}$  имеют гексагональные элементарные ячейки с параметрами решеток 5.8204 и 7.5116 Å, соответственно. Расчетная поверхностная плотность бислоев  $DL_{3-12}$  и  $DL_{4-6-12}$  соответственно составляет 0.082 и 0.098 мкг/см<sup>2</sup> и превышает значение плотности гексагонального графена на 7–28%. В структуре изученных алмазоподобных бислоев наблюдаются поры, максимальный диаметр которых составляет  $\sim 4.5$  Å. Расчет электронных свойств показал, что бислои  $DL_{3-12}$  и  $DL_{4-6-12}$  должны быть полупроводниками с ширинами прямых запрещенных зон 1.7 и 2.3 эВ, соответственно. Также установлено, что алмазоподобный бислой  $DL_{3-12}$  является устойчивым до 200 К, тогда как бислой  $DL_{4-6-12}$  устойчив до 210 К. В области этих температур происходит небольшое гофрирование алмазоподобных бислоев, а при более высоких температурах наблюдается деструкция бислоев. Наиболее вероятный способ получения бислоев  $DL_{3-12}$  и  $DL_{4-6-12}$  заключается в сильном одноосном сжатии двух графеновых слоев. Алмазоподобный бислой  $DL_{3-12}$  может быть сформирован из графена  $L_{3-12}$  при давлениях, превышающих 16.7 ГПа, тогда как бислой  $DL_{4-6-12}$  может быть получен из графена  $L_{4-6-12}$  при давлении 8.6 ГПа.

**Ключевые слова:** графен, алмазоподобные слои, фазовые переходы, первопринципные расчеты.

## 1. Введение

Все наиболее известные наноструктуры — фуллерены, нанотрубки и графеновые слои — состоят из атомов углерода в трехкоординированном ( $sp^2$ -гибридизированном) состоянии, подобно углеродным атомам в структуре графита. Однако в углеродных соединениях атомы также могут находиться в двухкоординированных ( $sp$ -гибридизированных) или четырехкоординированных ( $sp^3$ -гибридизированных) состояниях, которым соответствуют такие аллотропные формы углерода, как карбин и алмаз. По-видимому, возможно существование углеродных наноструктур из  $sp$ -или  $sp^3$ -гибридизированных атомов. Действительно, установлена возможность существования нульмерных, одномерных и двумерных углеродных наноструктур: карбиновых наноклец из 2-координированных атомов [1], гибридных углеродных кластеров из  $sp^2+sp^3$ -гибридизированных атомов [2], наноалмазов из атомов в 3- и 4-координированных состояниях [3,4], карбиноидных углеродных нанотрубок и графиновых слоев из  $sp+sp^2$ -гибридизированных атомов [5,6] и слоевых  $sp^2+sp^3$  наноструктур [7], подобных пентаграфену [8]. Эти наноструктуры имеют свойства, значительно отличающиеся от свойств углеродных наноструктур из  $sp^2$ -гибридизированных атомов [9–12], и могут найти широкое практическое применение в качестве материалов для солнечных батарей, элементной базы наноэлектроники, молекулярных сит и водородных адсорбентов. Очевидно, что возможно существование множества других углеродных наноструктур из  $sp$ -или  $sp^3$ -гибридизированных атомов, которые должны обладать уникальной структурой и перспективными свойствами. Поэтому необходим теоретический анализ и расчеты структуры и свойств таких углеродных соединений. В данной работе исследовались новые двумерные углеродные наноструктуры из  $sp^3$ -гибридизированных атомов.

## 2. Методика расчетов

Первичная структура алмазоподобных слоев была модельно получена в результате сшивки двух графеновых слоев  $L_{3-12}$  или  $L_{4-6-12}$  полиморфных разновидностей, подобно тому, как ранее аналогичные алмазоподобные

слоевые соединения были сформированы из слоев гексагонального графена [13]. Начальная геометрическая оптимизация модельно построенных структур была проведена полуэмпирическим методом PM7 [14]. Затем полученные структуры подвергались геометрической оптимизации с помощью первопринципного метода. Эти расчеты для слоевых углеродных соединений были проведены в программном пакете Quantum ESPRESSO [15] при использовании метода теории функционала плотности. Был применен функционал обменно-корреляционной энергии в формулировке Perdew-Burke-Ernzerhof [16]. Интегрирование в зонах Бриллюэна производилось при использовании сеток из  $k$ -точек  $16 \times 16 \times 8$ . Для ограничения размерности набора базисных функций значение энергии отсечки было принято равным 800 эВ. Моделирование структурных переходов различных полиморфных разновидностей гексагонального графена в алмазоподобные слои было проведено при одноосных деформациях по методике из работ [17,18]. Имитация отжига алмазоподобных слоев была выполнена в рамках метода молекулярной динамики с шагом по времени в 1 фс и при использовании  $k$ -сеток  $8 \times 8 \times 4$ .

## 3. Результаты и обсуждение

Анализ структуры изученных соединений показал, что на основе гексагональных графенов  $L_{3-12}$  или  $L_{4-6-12}$  возможно формирование только алмазоподобных бислоев, которые получаются в процессе сшивки двух параллельно расположенных графеновых слоев. На Рис. 1 приведены структуры алмазоподобных бислоев  $DL_{3-12}$  и  $DL_{4-6-12}$ , полученные в результате геометрической оптимизации полностью полимеризованных слоев-предшественников.

Алмазоподобные бислои  $DL_{3-12}$  и  $DL_{4-6-12}$  имеют двумерные гексагональные элементарные ячейки с параметром решетки ( $a$ ), величина которого равна 5.8204 или 7.5116 Å, соответственно. Все атомы в исследуемых бислоях находятся в четырехкоординированных кристаллографически эквивалентных позициях. Относительные координаты атомов в элементарных ячейках бислоев  $DL_{3-12}$  и  $DL_{4-6-12}$  соответственно представлены в Табл. 1 и 2. Толщина бислоев ( $h$ ) варьируется в пределах от 1.5747 до 1.5946 Å. В алмазоподобном бислое  $DL_{3-12}$  каждый атом имеет следующий набор длин межатомных

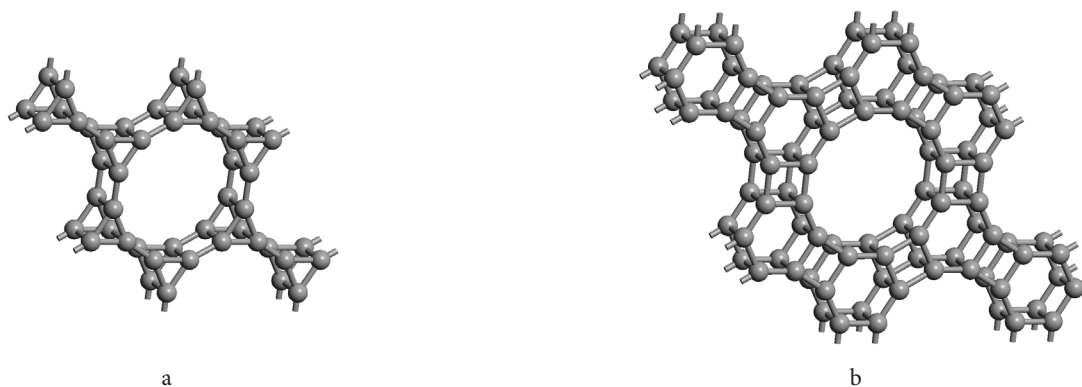


Рис. 1. Структурные фрагменты алмазоподобных бислоев  $DL_{3-12}$  (a) и  $DL_{4-6-12}$  (b).

Fig. 1. Structural fragments of the diamond-like bilayers  $DL_{3-12}$  (a) and  $DL_{4-6-12}$  (b).

связей:  $L_1=1.5747 \text{ \AA}$ ,  $L_2=1.5289 \text{ \AA}$ ,  $L_3=L_4=1.5863 \text{ \AA}$ . В свою очередь, межатомные связи в бислое  $DL_{4-6-12}$  принимают следующие значения:  $L_1=1.5946 \text{ \AA}$ ,  $L_2=1.6052 \text{ \AA}$ ,  $L_3=1.6082 \text{ \AA}$ ,  $L_4=1.5863 \text{ \AA}$ . Длины связей в новых бислоях больше расчетной длины связи в кубическом 3С алмазе на 1.1–3.1%. Углы между углерод-углеродными связями в бислое  $DL_{3-12}$  варьируются от  $60^\circ$  до  $150^\circ$ , тогда как в бислое  $DL_{4-6-12}$  — от  $90^\circ$  до  $150^\circ$ . Значения параметров деформации углов между связями (*Def*) бислоев  $DL_{3-12}$  и  $DL_{4-6-12}$  составляют  $188.9^\circ$  и  $128.9^\circ$ , соответственно, поэтому эти слои можно отнести к сильно напряженным алмазоподобным структурам [19]. Поверхностная плотность алмазоподобных бислоев изменяется в пределах от 0.082 до 0.098 мкг/см<sup>2</sup>, которая на 7–28% больше плотности графена и на 20–33% меньше плотности слоевого полиморфа алмаза  $DL_6$  [13]. Максимальный диаметр пор в структуре бислоя  $DL_{3-12}$  равен 4.46  $\text{\AA}$ , тогда как в структуре  $DL_{4-6-12}$  — 4.56  $\text{\AA}$ .

Для изучения электронных свойств алмазоподобных бислоев были рассчитаны плотности состояний и зонные структуры. Расчет электронной структуры слоев  $DL_{3-12}$  и  $DL_{4-6-12}$  проводился в зонах Бриллюэна простых гексагональных решеток. Зонные структуры бислоев были рассчитаны на шести интервалах между точками высокой симметрии  $\Gamma$ ,  $M$ ,  $K$ ,  $A$ ,  $L$  и  $H$ , изображения которых приведены на Рис. 2а и 3а. Минимальная разница в значениях энергий электронов дна зоны проводимости и вершины валентной зоны характерна для слоя  $DL_{3-12}$  и составляет 1.7 эВ, а для слоя  $DL_{4-6-12}$  она равна 2.3 эВ. Полученные значения прямых запрещенных зон на 60–71% меньше соответствующей расчетной величины для кубического алмаза (5.5 эВ). Вычисленные плотности электронных состояний приведены на Рис. 2б и 3б. В результате анализа спектра состояний установлено, что вычисленные значения не прямой запрещенной зоны бислоя  $DL_{3-12}$  и прямой запрещенной зоны бислоя  $DL_{4-6-12}$  равны 1.3 и 2.3 эВ, соответственно. Следовательно, новые алмазоподобные бислои  $DL_{3-12}$  и  $DL_{4-6-12}$  должны быть полупроводниками.

Значения разностной полной энергии для бислоев  $DL_{3-12}$  и  $DL_{4-6-12}$  определенные как разности полных энергий этих слоев и энергии кубического 3С алмаза,

равны 2.00 и 1.65 эВ/атом, соответственно. Полученные значения значительно превышают расчетные значения разностных энергий для теоретически исследованных алмазоподобных фаз и наноструктур [19]. Следовательно, необходимо исследовать термическую устойчивость новых алмазоподобных слоев. Моделирование термической обработки структуры слоев  $DL_{3-12}$  и  $DL_{4-6-12}$  было выполнено при температурах 200 и 210 К, соответственно. Графики изменения полных энергий в зависимости от времени термической обработки приведены на Рис. 4. Установлено, что деструкция и сильная деформация структуры бислоев не наблюдаются на протяжении 7 пс, поэтому гексагональные бислои  $DL_{3-12}$  и  $DL_{4-6-12}$  должны быть устойчивыми при температурах вблизи 210 К. При более высоких температурах происходит деструкция бислоев, в результате которой исходные алмазоподобные слои разделяются на два отдельных графеновых слоя. Изученные бислои оказались менее устойчивыми по сравнению с алмазоподобным бислоем  $DL_6$  [13] из-за больших структурных напряжений, характеризующихся параметром *Def*, однако они должны быть более стабильными, чем углеродные полипризмы [20].

**Табл. 1.** Относительные координаты атомов в двумерной гексагональной элементарной ячейке бислоя  $DL_{3-12}$  ( $a=b=5.8204 \text{ \AA}$ ,  $h=1.5747 \text{ \AA}$ ).

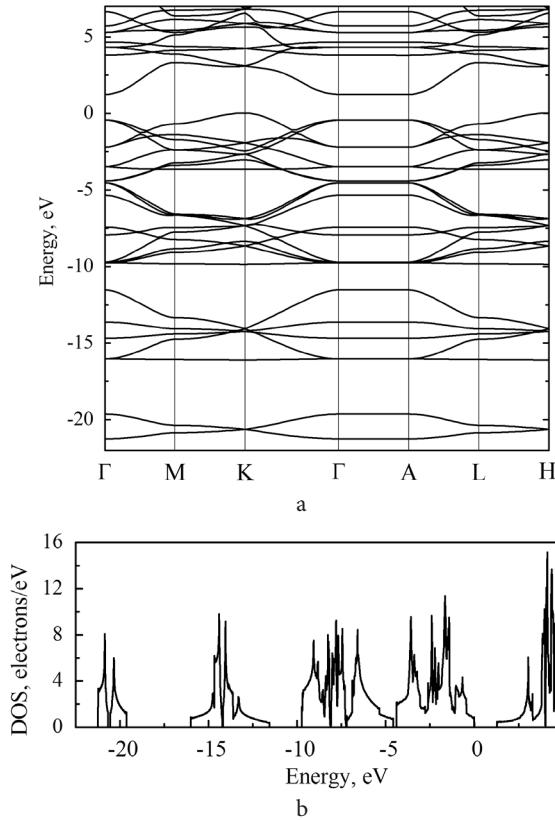
**Table 1.** Relative atomic coordinates in the two-dimensional hexagonal unit cell of the  $DL_{3-12}$  bilayer ( $a=b=5.8204 \text{ \AA}$ ,  $h=1.5747 \text{ \AA}$ ).

№	$x_a$	$y_b$	$z_h$
1	0.15164	0.57583	0.00000
2	0.42417	0.57583	0.00000
3	0.42417	0.84836	0.00000
4	0.57583	0.15164	0.00000
5	0.57583	0.42417	0.00000
6	0.84836	0.42417	0.00000
7	0.15164	0.57583	1.00000
8	0.42417	0.57583	1.00000
9	0.42417	0.84836	1.00000
10	0.57583	0.15164	1.00000
11	0.57583	0.42417	1.00000
12	0.84836	0.42417	1.00000

**Табл. 2.** Относительные координаты атомов в двумерной гексагональной элементарной ячейке бислоя  $DL_{4-6-12}$  ( $a=b=7.5116 \text{ \AA}$ ,  $h=1.5946 \text{ \AA}$ ).

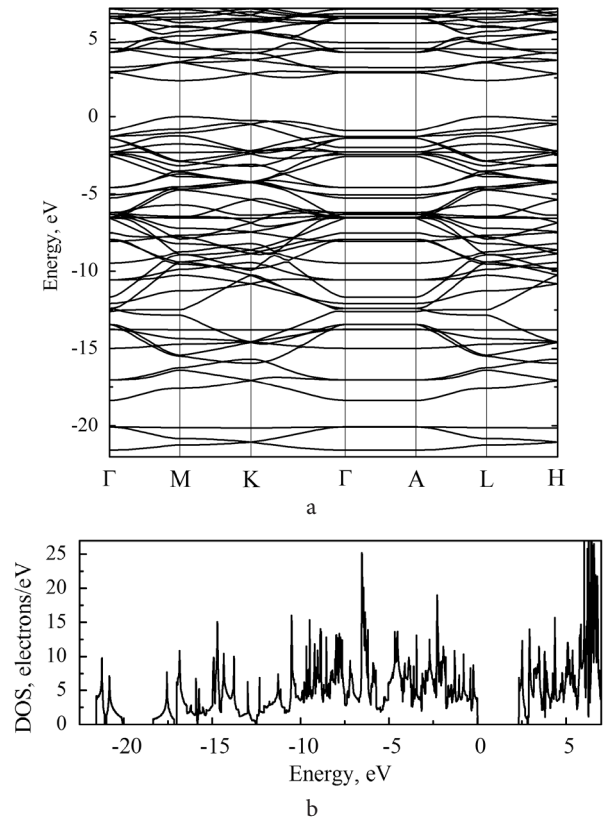
**Table 2.** Relative atomic coordinates in the two-dimensional hexagonal unit cell of the  $DL_{4-6-12}$  bilayer ( $a=b=7.5116 \text{ \AA}$ ,  $h=1.5946 \text{ \AA}$ ).

№	$x_a$	$y_b$	$z_h$	№	$x_a$	$y_b$	$z_h$
1	0.12346	0.45466	0.00000	13	0.12346	0.45466	1.00000
2	0.12346	0.66875	0.00000	14	0.12346	0.66875	1.00000
3	0.33125	0.45466	0.00000	15	0.33125	0.45466	1.00000
4	0.33125	0.87654	0.00000	16	0.33125	0.87654	1.00000
5	0.45466	0.12346	0.00000	17	0.45466	0.12346	1.00000
6	0.45466	0.33125	0.00000	18	0.45466	0.33125	1.00000
7	0.54534	0.66875	0.00000	19	0.54534	0.66875	1.00000
8	0.54534	0.87654	0.00000	20	0.54534	0.87654	1.00000
9	0.66875	0.12346	0.00000	21	0.66875	0.12346	1.00000
10	0.66875	0.54534	0.00000	22	0.66875	0.54534	1.00000
11	0.87654	0.33125	0.00000	23	0.87654	0.33125	1.00000
12	0.87654	0.54534	0.00000	24	0.87654	0.54534	1.00000



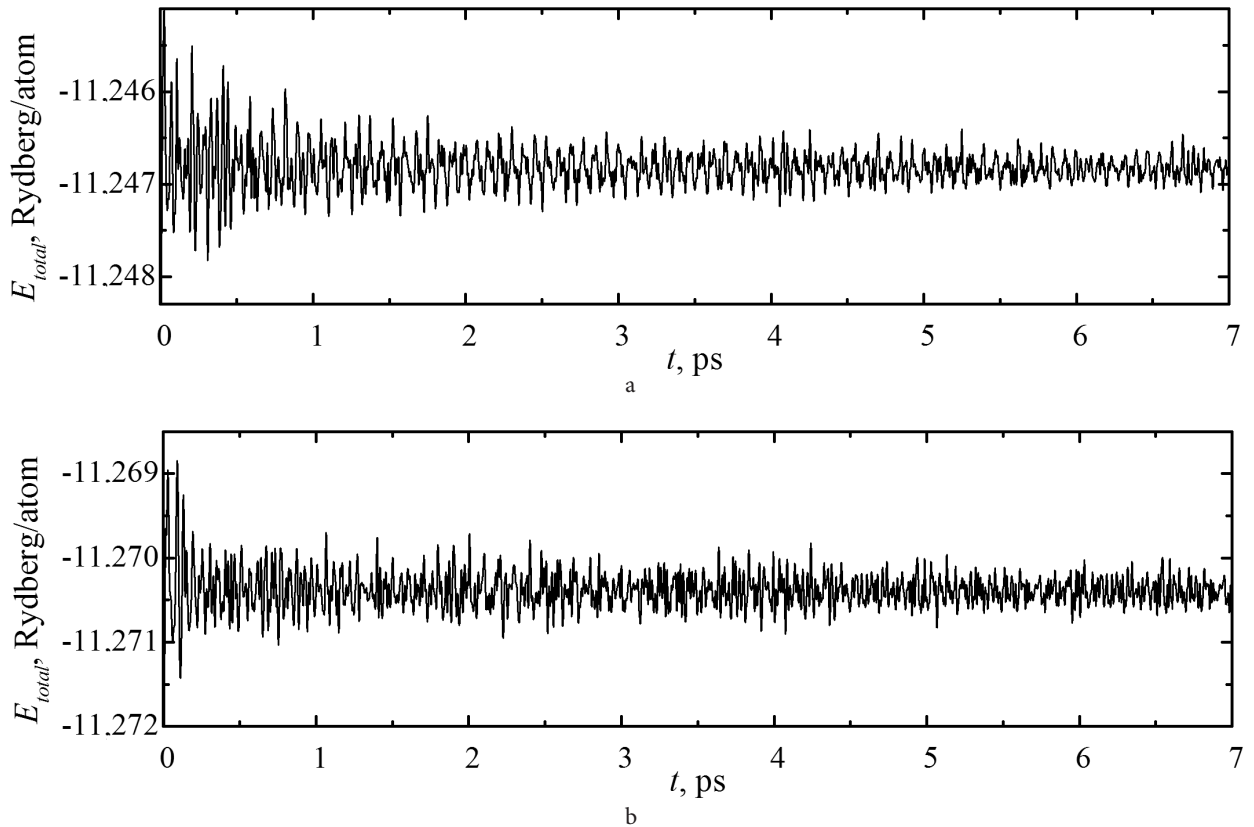
**Рис. 2.** Электронная зонная структура (a) и плотность электронных состояний (DOS) (b) бислоя  $DL_{3-12}$ .

**Fig. 2.** Electronic band structure (a) and density of states (DOS) (b) of the  $DL_{3-12}$  bilayer.



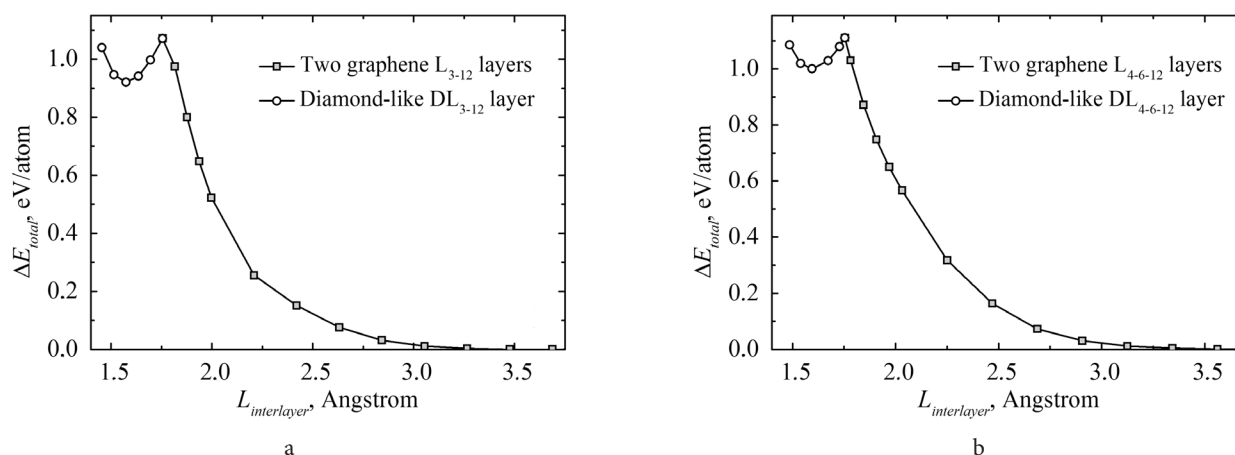
**Рис. 3.** Электронная зонная структура (a) и плотность электронных состояний (DOS) (b) бислоя  $DL_{4-6-12}$ .

**Fig. 3.** Electronic band structure (a) and density of states (DOS) (b) of the  $DL_{4-6-12}$  bilayer.



**Рис. 4.** Зависимости полной энергии от времени термической обработки бислоя  $DL_{3-12}$  при 200 K (a) и бислоя  $DL_{4-6-12}$  при 210 K (b).

**Fig. 4.** Dependences of the total energy on the heat treatment time for the  $DL_{3-12}$  bilayer at 200 K (a) and the  $DL_{4-6-12}$  bilayer at 210 K (b).



**Рис. 5.** Зависимости разностной полной энергии от межслоевого расстояния для фазовых переходов «графен  $L_{3-12}$  → бислои  $DL_{3-12}$ » (a) и «графен  $L_{4-6-12}$  → бислои  $DL_{4-6-12}$ » (b).

**Fig. 5.** Dependences of the difference total energy on the interlayer distance for the phase transitions “ $L_{3-12}$  graphene →  $DL_{3-12}$  bilayer” (a) and “ $L_{4-6-12}$  graphene →  $DL_{4-6-12}$  bilayer” (b).

На заключительном этапе работы были исследованы способы формирования алмазоподобных слоев. Наиболее вероятным способом получения алмазоподобных бислоев является сильное сжатие исходных графеновых слоев при низких температурах, так как именно по такому механизму могут быть синтезированы углеродные алмазоподобные соединения на основе графитоподобных предшественников [21]. Анализ показал, что бислои  $DL_{3-12}$  может быть сформирован на основе двух графеновых слоев  $L_{3-12}$  с относительным расположением типа AA, тогда как бислои  $DL_{4-6-12}$  может быть получен из двух графеновых слоев  $L_{4-6-12}$  с упаковкой AA. Формирование структуры алмазоподобных бислоев происходит в результате сжатия исходных графеновых слоев вдоль оси, перпендикулярной плоскости слоев. Фазовый переход « $L_{3-12}$  →  $DL_{3-12}$ » начинается при уменьшении межслоевого расстояния до 1.816 Å, когда действующее на слои давление превышает 16.7 ГПа, и заканчивается при межслоевом расстоянии 1.575 Å (Рис. 5а). Формирование структуры бислоя  $DL_{4-6-12}$  начинается при уменьшении расстояния между исходными слоями до 1.816 Å (давление составляет 8.6 ГПа) и завершается при достижении межслоевого расстояния 1.595 Å (Рис. 5б). Значение давления, при котором происходит формирование бислоя  $DL_{4-6-12}$  из графеновых слоев, на 31–55 ГПа меньше соответствующих значений давлений формирования алмазоподобных фаз [18,22].

#### 4. Заключение

Используя метод теории функционала плотности, выполнено теоретическое исследование устойчивости, электронных свойств и процесса формирования структуры бинарных алмазоподобных слоев  $DL_{3-12}$  и  $DL_{4-6-12}$ . Структура этих слоев модельно может быть получена в результате сшивки пар графеновых слоев  $L_{3-12}$  или  $L_{4-6-12}$ . Кристаллические решетки слоев гексагональные. Плотность слоя  $DL_{3-12}$  составляет 0.082 мкг/см<sup>2</sup>, а плотность

слоя  $DL_{3-12}$  — 0.098 мкг/см<sup>2</sup>, что превышает значение слоевой плотности 0.076 мкг/см<sup>2</sup> для гексагонального графена. Структура слоев пористая с характерным диаметром максимальных пор 4.46 и 4.56 Å для слоев  $DL_{3-12}$  и  $DL_{4-6-12}$  соответственно. Изученные алмазоподобные бислои должны быть полупроводниками с шириной прямой запрещенной зоны 1.7–2.3 эВ. Новые бислои должны быть устойчивыми при температурах ниже 210 К. Структуры бислоев  $DL_{3-12}$  и  $DL_{4-6-12}$  могут быть сформированы в результате сильного сжатия пар графеновых слоев  $DL_{3-12}$  или  $DL_{4-6-12}$  при давлениях ~9 или 17 ГПа.

#### Литература/References

1. G. Helden, M.-T. Hsu, P.R. Kemper, M.T. Bowers. J. Chem. Phys. 95, 3835 (1991). [Crossref](#)
2. K.A. Krylova, Yu.A. Baimova, S.V. Dmitriev, R.R. Mulyukov. Phys. Solid State. 58, 394 (2016). [Crossref](#)
3. V.Yu. Dolmatov. Russ. Chem. Rev. 76, 339 (2007). [Crossref](#)
4. E.M. Baitinger, E.A. Belenkov, M.M. Brzhezinskaya, V.A. Greshnyakov. Phys. Solid State. 54, 1715 (2012). [Crossref](#)
5. V.R. Coluci, S.F. Braga, S.B. Legoas, D.S. Galva, R.H. Baughman. Phys. Rev. B. 68, 035430 (2003). [Crossref](#)
6. E.A. Belenkov, V.V. Mavrinskii, V.A. Greshnyakov, M.M. Brzhezinskaya. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 537, 022070 (2019). [Crossref](#)
7. S. Wang, J. Li, X. Zhu, M. Wang. Carbon. 143, 517 (2019). [Crossref](#)
8. S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen, Y. Kawazoe, P. Jena. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 112, 2372 (2015). [Crossref](#)
9. K.A. Krylova, J.A. Baimova, I.P. Lobzenko, A.I. Rudskoy. Physica B: Condensed Matter. 583, 412020 (2020). [Crossref](#)
10. I. Lobzenko, J. Baimova, K. Krylova. Chem. Phys. 530, 110608 (2020). [Crossref](#)



11. L.K. Rysaeva, E.A. Korznikova, R.T. Murzaev, D.U. Abdullina, A.A. Kudreyko, J.A. Baimova, D.S. Lisovenko, S.V. Dmitriev. *Facta Universitatis, Series: Mechanical Engineering*. 18, 1 (2020). [Crossref](#)
12. R.I. Babicheva, S.V. Dmitriev, E.A. Korznikova, K. Zhou. *J. Exp. Theor. Phys.* 129, 66 (2019). [Crossref](#)
13. V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov. *J. Struct. Chem.* 61, 835 (2020). [Crossref](#)
14. J.J. P. Stewart. *J. Mol. Model.* 19, 1 (2013). [Crossref](#)
15. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. *J. Phys.: Condens. Matter*. 21, 395502 (2009). [Crossref](#)
16. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996). [Crossref](#)
17. V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov. *Tech. Phys.* 61, 1462 (2016). [Crossref](#)
18. V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov. *Letters on Materials*. 7(3), 318 (2017). (in Russian) [В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. *Письма о материалах*. 7(3), 318 (2017).] [Crossref](#)
19. E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. *Phys. Solid State*. 58, 2145 (2016). [Crossref](#)
20. M.M. Maslov, K.S. Grishakov, M.A. Gimaldinova, K.P. Katin. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 28, 97 (2019). [Crossref](#)
21. Z.W. Wang, Y.S. Zhao, K. Tait, X.Z. Liao, D. Schiferl, C.S. Zha, R.T. Downs, J. Qian, Y.T. Zhu, T.D. Shen. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 101, 13699 (2004). [Crossref](#)
22. E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. *Phys. Solid State*. 60, 1294 (2018). [Crossref](#)