

Structure and electronic properties of graphyne layers modeled on layers of graphene L_{3-12}

V. V. Mavrinskii¹, E. A. Belenkov^{2,†}

†belenkov@csu.ru

¹Nosov Magnitogorsk State Technical University, 38 Lenin st., Magnitogorsk, 455000, Russia

²Chelyabinsk State University, 129 Bratiev Kashirinykh st., Chelyabinsk, 454001, Russia

In the present paper, a theoretical study of the structure and electronic properties of new polymorphic conformations of graphyne layers modeled on layers of graphene L_{3-12} was performed. Graphyne layers have been constructed by replacing carbon-carbon bonds between three-coordinated (sp^2 -hybridized) atoms in the graphene layer of L_{3-12} with diatomic carbyne chains. Geometric optimization and examination of electronic properties of novel graphyne architectures were performed within the framework of density functional theory using the gradient approximation. Calculations have shown the possibility of stable existence of three main polymorphic conformations of graphyne layers. The graphyne layers were designed by incorporating a carbyne chain into the initial L_{3-12} -graphene layer by following rules: for the γ - L_{3-12} -graphyne layer, one bond of each three-coordinated atom was substituted by a carbyne chain, for the β - L_{3-12} -graphyne layer, two bonds of those atoms were replaced, and for α - L_{3-12} -graphyne layers three bonds were replaced. The sublimation energy of the graphyne layers is in the range from 6.52 to 6.61 eV/atom that is less than the sublimation energy of the original L_{3-12} graphene layer (6.66 eV/atom) as well as the sublimation energy of hexagonal graphene (7.76 eV/atom). However, the value of the sublimation energy of the graphyne layers is in the range of experimentally synthesized carbon materials that are stable under normal conditions. All the graphyne layers studied in this work are semiconductors with the energy gaps widths from 0.18 to 0.91 eV.

Keywords: graphene, graphyne, polymorphism, modeling, crystal structure, density of electronic states.

УДК: 538.915

Структура и электронные свойства графитовых слоев, сформированных на основе графена L_{3-12}

Мавринский В. В.¹, Беленков Е. А.^{2,†}

¹Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова,
пр. Ленина 38, Магнитогорск, 455000, Россия

²Челябинский государственный университет, ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, 454001, Россия

В данной работе выполнено теоретическое исследование структуры и электронных свойств новых полиморфных разновидностей графитовых слоев, модельно построенных на основе слоев графена L_{3-12} . Графитовые слои были построены в результате замены в графеновом слое L_{3-12} углерод-углеродных связей между трехкоординированными (sp^2 -гибридизированными) атомами на двухатомные карбиновые цепочки. Геометрическая оптимизация модельно построенных структур и расчет их свойств были выполнены методом теории функционала плотности в градиентном приближении. В результате выполненных исследований установлена возможность устойчивого существования трех основных полиморфных разновидностей графитовых слоев. Слой γ - L_{3-12} -графит был получен заменой на карбиновую цепочку одной из связей у каждого трехкоординированного атома в исходном графеновом слое, слой β - L_{3-12} -графит — заменой двух связей, а слой α - L_{3-12} -графит — заменой трех связей. Энергия сублимации графитовых слоев находится в диапазоне от 6.52 до 6.61 эВ/атом, что меньше энергии сублимации как исходного графенового слоя L_{3-12} (6.66 эВ/атом), так и сублимационной энергии гексагонального графена (7.76 эВ/атом). Однако значение энергии сублимации графитовых слоев находится в диапазоне экспериментально синтезированных углеродных материалов устойчиво существующих при нормальных условиях. Все графитовые слои, изученные в работе являются полупроводниками с ширинами запрещенных зон от 0.18 до 0.91 эВ.

Ключевые слова: графен, графит, полиморфизм, моделирование, кристаллическая структура, плотность электронных состояний.

1. Введение

Углеродные атомы в соединениях могут находиться в двух, трех или четырехкоординированных состояниях, соответствующих sp , sp^2 и sp^3 гибридизации электронных орбиталей атомов. Гибридные углеродные материалы состоят из углеродных атомов в состояниях с различной гибридизацией. Свойства таких гибридных соединений могут варьироваться в широком диапазоне при изменении соотношения атомов в состояниях с различной гибридизацией электронных орбиталей. Существует четыре класса гибридных углеродных соединений ($sp + sp^2$, $sp + sp^3$, $sp^2 + sp^3$ и $sp + sp^2 + sp^3$). Слоевые структуры, состоящие из двух- и трехкоординированных углеродных атомов (sp - и sp^2 -гибридизация электронных орбиталей), так называемые графины (graphyne), теоретически исследуются уже несколько десятилетий [1–7]. Однако впервые экспериментально синтезировать одну из структурных разновидностей графина — графдиин (graphdiyne) удалось только в 2010 [8]. В ряде недавних теоретических исследований была предложена модельная схема построения всех возможных структурных разновидностей графина в результате трансформации структуры исходных графеновых слоев [9,10]. Для ряда графиновых слоев построенных при помощи этой модельной схемы на основе слоев графена L_6 и L_{4-12} был выполнен расчет оптимальной структуры и свойств [9–12]. Данная работа продолжает эти исследования — в ней выполнено исследование графиновых слоев модельно формируемых на основе L_{3-12} полиморфной разновидности графена.

2. Методика расчетов

В качестве исходного слоя для модельного построения графиновых слоев в работе был взят L_{3-12} графеновый слой (Рис. 1) [13,14]. В этом слое все атомы находятся в одинаковых структурных состояниях, и каждый атом связан с соседними тремя ковалентными связями, имеющие длины R_1 , R_2 и R_3 ($R_1 = R_2$). Структуру исходных слоев графина модельно строили в результате замены углерод-углеродных связей на карбиновые цепочки.

Замены проводили так, что у каждого трехкоординированного атома первичного графенового слоя была заменена на двухатомную карбиновую цепочку одна, две или три связи. В результате были построены три графиновых слоя γ , β и α разновидности.

Исходные структуры графиновых слоев, построенные по модельной схеме, были подвергнуты геометрической оптимизации методами теории функционала плотности (density functional theory, DFT) [15] в градиентном приближении (generalized gradient approximations, GGA) [16]. Для расчетов использовались трехмерные структуры, в которых слои располагались стопками. Чтобы получить информацию о структуре и свойствах изолированных слоев и исключить влияние соседних слоев на структуру и свойства отдельного слоя расстояние между слоями в стопках принимали равным 10 Å. Для расчетов электронных свойств и геометрически оптимизированной структуры использовался программный

пакет Quantum ESPRESSO [17]. Плотности электронных состояний рассчитывали, используя набор k -точек: $12 \times 12 \times 12$. Волновые функции раскладывались по усеченному базисному набору плоских волн. Размерность набора базисных функций была ограничена значением $E_{\text{cutoff}} = 1$ кэВ. Методики расчетов, использованные в работе, были хорошо апробированы ранее при исследовании различных углеродных материалов [18–23].

3. Результаты и обсуждение

В результате выполненных расчетов была найдена геометрически оптимизированная структура трех графиновых слоев (α - L_{3-12} , β - L_{3-12} , γ - L_{3-12}) изображения которых приведены на Рис. 2. Таким образом, на основе графена L_{3-12} возможно построение всего трех основных структурных разновидностей графина, в то время

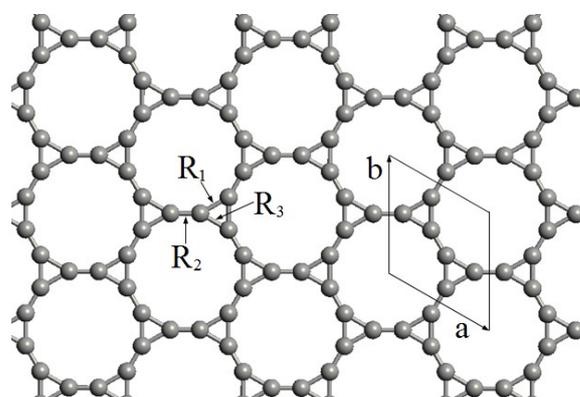


Рис. 1. Элементарная ячейка и кристаллическая структура исходного графенового слоя L_{3-12} .

Fig. 1. Unit cell and crystal structure of the initial graphene layer L_{3-12} .

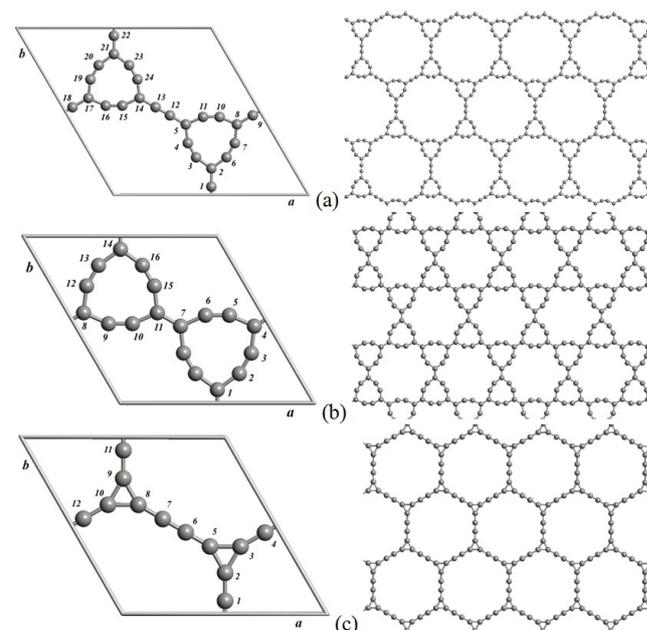


Рис. 2. Элементарные ячейки и кристаллические структуры графиновых слоев: α - L_{3-12} -графин (a); β - L_{3-12} -графин (b); γ - L_{3-12} -графин (c).

Fig. 2. Unit cell and crystal structure of graphyne layers: α - L_{3-12} -graphyne (a); β - L_{3-12} -graphyne (b); γ - L_{3-12} -graphyne (c).

как на основе слоев L_6 , L_{4-8} и L_{4-6-12} могут быть получены по 7 основных структурных разновидностей — по одной α типа и по три для β и γ структур [10–12]. Невозможность существования ряда разновидностей β и γ графитовых слоев, обусловлена в данном случае особенностями структуры исходного графенового слоя L_{3-12} .

После оптимизации карбиновые цепочки в графитовом слое γ - L_{3-12} остаются прямыми (Рис. 2с), в слое β - L_{3-12} -графита все карбиновые цепочки изогнутые (Рис. 2б), а в слое α - L_{3-12} -графита часть цепочек прямая и часть изогнутая (Рис. 2а). Численные значения структурных параметров графитовых слоев, а также графеновых слоев L_6 и L_{3-12} , приведены в Табл. 1. Кристаллические решетки всех изученных слоев графита относятся гексагональным разновидностям двумерных решеток Браве. В элементарных ячейках графитовых слоев содержится от 12 до 24 атомов.

В графитовых слоях β - L_{3-12} и γ - L_{3-12} атомы находятся в двух кристаллографически эквивалентных состояниях, соответствующих двух- и трехкоординированным (sp и sp^2 гибридизованным) атомам. В структуре слоя α - L_{3-12} три различных структурных состояния атомов. В результате этого межатомные связи в слоях β - L_{3-12} и γ - L_{3-12} бывают трех различных длин (Табл. 2) — это связи между sp - sp , sp - sp^2 и sp^2 - sp^2 гибридизованными атомами. В слое α - L_{3-12} -графита имеются межатомные связи двух типов sp - sp , sp - sp^2 , но связи каждого из типов бывают двух различных длин (Табл. 2). Причиной различий в длинах углерод-углеродных связей является различия в их порядках [18], то есть в числе пар электронов локализованных в межатомных промежутках.

Выполненные расчеты порядков связей в графитовых слоях показали, что они не принимают целых значений — что свидетельствует о делокализации π электронов.

Табл. 1. Структурные параметры и свойства графитовых и графеновых слоев.

Table 1. Structural parameters and properties of graphyne and graphene layers.

Слой Layer	α - L_{3-12}	β - L_{3-12}	γ - L_{3-12}	L_6	L_{3-12}
a, Å	14.688	10.156	9.759	2.491	5.130
b, Å					
γ , °	120	120	120	120	120
E_{total} , эВ/атом E_{total} , eV/atom	-156.11	-156.34	-156.08	-157.32	-156.22
ΔE_{total} , эВ/атом ΔE_{total} , eV/atom	1.21	1.15	1.24	0	1.10
E_{sub} , эВ/атом E_{sub} , eV/atom	6.55	6.61	6.52	7.76	6.66
Δ , эВ Δ , eV	0.39	0.18	0.91	0.00	0
ρ , мг/м ² ρ , mg/m ²	0.25	0.40	0.29	0.74	0.52
N, атом N, atom	24	18	12	2	6
sp:sp ²	3	2	1	0	0

Табл. 2. Длины связей и углы между связями в графитовых слоях.

Table 2. The lengths of bonds and the angles between bonds in the graphyne layers.

α - L_{3-12} -графин α - L_{3-12} -graphyne		β - L_{3-12} -графин β - L_{3-12} -graphyne		γ - L_{3-12} -графин γ - L_{3-12} -graphyne	
L_{1-2} , Å	1.3849	L_{1-2} , Å	1.4264	L_{1-2} , Å	1.3469
L_{2-3} , Å	1.4250	L_{2-3} , Å	1.2501	L_{2-3} , Å	1.4502
L_{3-4} , Å	1.2517	L_{7-11} , Å	1.4035	L_{6-7} , Å	1.2659
L_{12-13} , Å	1.2533	—	—	—	—
β_{3-2-6} , °	107.6	β_{1-2-3} , °	156.2	β_{1-2-3} , °	150
β_{1-2-3} , °	126.2	β_{6-7-11} , °	126.2	β_{6-7-11} , °	60
β_{2-3-4} , °	156.2	β_{3-4-5} , °	107.6	β_{3-4-5} , °	180
$\beta_{5-12-13}$, °	180.0	—	—	—	—
Def(sp ²), °	24.8	Def(sp ²), °	24.8	Def(sp ²), °	120
Def(sp) ₁ , °	0	Def(sp), °	47.8	Def(sp), °	0
Def(sp) ₂ , °	47.8	—	—	—	—

Полная энергия взаимодействия атомных ядер и электронов, приходящаяся на один атом в графитовых слоях (E_{total}) изменяется в диапазоне от -156.34 до -156.08 эВ/атом, что выше соответствующего значения для гексагонального графена -157.32 эВ/атом и для L_{3-12} графена -156.22 эВ/атом (Табл. 1). Разница полных энергий (ΔE_{total}) по сравнению со слоем L_6 составляет от 1.15 до 1.24 эВ/атом. Энергия сублимации была найдена как разница между полной энергией отдельного атома в графитовом или графеновом слое и энергией изолированного углеродного атома (расчетное значение этой энергии -149.56 эВ/атом). Значения энергий сублимации графитовых слоев на 14–15% меньше соответствующего значения для слоя гексагонального графена (Табл. 1). Максимальная энергия сублимации наблюдается для β - L_{3-12} -графитового слоя, минимальная для γ - L_{3-12} -графитового слоя.

Результаты расчетов плотности электронных состояний для трех графитовых слоев приведены на Рис. 3. Численные значения ширин запрещенных зон на уровне энергии Ферми приведены в Табл. 1. Ширины запрещенных зон Δ графитовых слоев оказались в диапазоне от 0.18 до 0.91 эВ. Это свидетельствует о том, что эти графитовые слои должны проявлять полупроводниковые свойства. Плотность слоев графитового слоя ρ оказалась меньше плотности графенового слоя L_6 : меньше всего (в 1,85 раза) отличается плотность β -графитового слоя, наибольшие отличия (в 2,96 раза) наблюдаются для α -графитового слоя.

4. Заключение

Таким образом, в работе были выполнены DFT-GGA расчеты электронных свойств и кристаллической структуры трех основных структурных разновидностей графитового слоя (α - L_{3-12} , β - L_{3-12} и γ - L_{3-12}), получающихся из графенового слоя L_{3-12} . Эти графитовые соединения являются разновидностью новых гибридных углеродных материалов, состоящих из $sp + sp^2$ гибридных углеродных атомов. Отсутствие ряда других структурных типов, характерных для слоев графитового соединения, сформированных на основе графеновых политипов L_6 , L_{4-8} и L_{4-6} , обусловлена особенностями структуры исходного графенового слоя L_{3-12} . Рассчитанные значения энергий сублимации графитовых слоев оказались в диапазоне энергий сублимации экспериментально синтезированных углеродных соединений и, вероятно, они могут устойчиво существовать при нормальных условиях. Невысокие значения энергий сублимации графитовых слоев по сравнению со значением аналогичных характеристик для графеновых слоев, обусловлены значительной деформацией углов между связями, характеризующейся деформационными параметрами Def (Табл. 2). Расчеты зонной структуры и плотности электронных состояний графитовых соединений указывают на то, что изученные слои α - L_{3-12} , β - L_{3-12} и γ - L_{3-12} должны быть узкозонными полупроводниками.

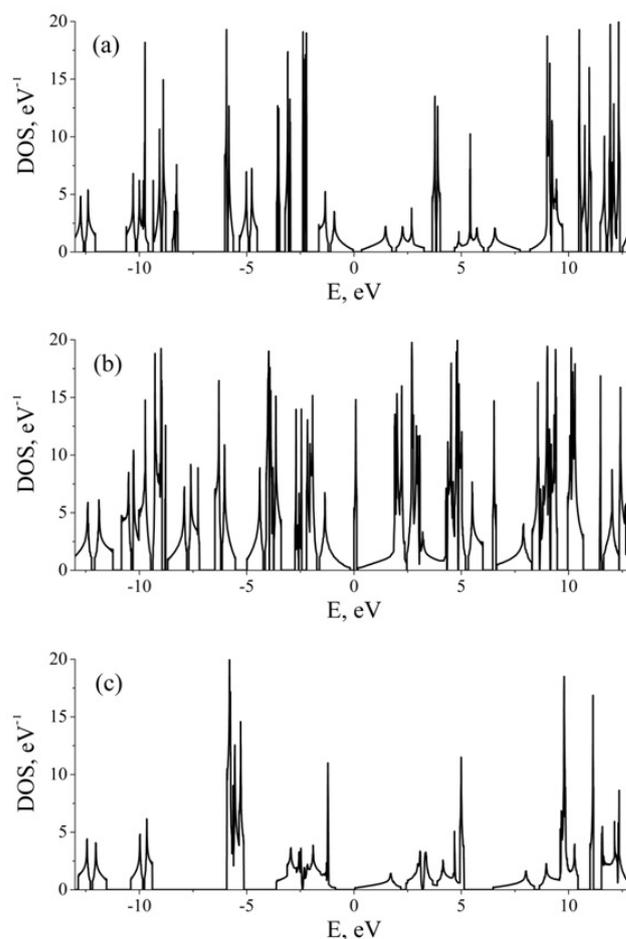


Рис. 3. Плотность электронных состояний графитовых слоев: α - L_{3-12} -графит (a); β - L_{3-12} -графит (b); γ - L_{3-12} -графит (c).

Fig. 3. Electronic density of states graphite layers: α - L_{3-12} -graphite (a); β - L_{3-12} -graphite (b); γ - L_{3-12} -graphite (c).

Благодарность/Acknowledgements. Авторы благодарят Фонд перспективных научных исследований ЧелГУ за финансовую поддержку проведенного исследования./This work was supported by Foundation for perspective scientific research of Chelyabinsk State University.

Литература/References

1. R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz. J. Chem. Phys. 87, 6687 (1987). DOI: 10.1063/1.453405
2. N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, K. Nakao. Phys. Rev. B. 58, 11009 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.58.11009
3. E. A. Belenkov, I. V. Shakhova. Physics of the Solid State. 53(11), 2385 (2011). (in Russian) [E. A. Беленков, И. В. Шахова. Физика твердого тела. 53(11), 2265 (2011).] DOI: 10.1134/S1063783411110059
4. B. G. Kim, H. J. Choi. Phys. Rev. B. 86, 115435 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.115435
5. C.-W. Kim, S.-H. Kang, and Y.-K. Kwon. Phys. Rev. B. 92,

- 245434 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.245434
6. P. Zhang, Q. Song, J. Zhuang, X.-J. Ning. *Chem. Phys. Let.* 689, 185 (2017). DOI: 10.1016/j.cplett.2017.10.026
 7. J. Qu, H. Zhang, J. Li, S. Zhao, T. Chang. *Carbon*. 120, 350 (2017). DOI: 10.1016/j.carbon.2017.05.051
 8. G. Li, Y. Li, H. Liu, et al. *Chem. Commun.* 46, 3256 (2010). DOI: 10.1039/B922733D
 9. В.В. Мавринский, Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов, Е.А. Беленков. *Вестник Челябинского государственного университета*. 316(23), 31 (2013).
 10. E. A. Belenkov, V. V. Mavrinskii, T. E. Belenkova, V. M. Chernov. *J. Exp. Theor. Phys.* 120(5), 820 (2015). (in Russian) [E. A. Беленков, В.В. Мавринский, Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов. *ЖЭТФ*. 120(5), 949 (2015).] DOI: 10.1134/S1063776115040214
 11. Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 13(2), 149 (2016).
 12. T. Belenkova, V. Chernov, V. Mavrinskii. *Materials Science Forum*. 845, 239 (2016). DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.845.239
 13. E. A. Belenkov, V. A. Greshnyakov. *New Carbon Materials*. 28(4), 273 (2013). DOI: 10.1016/S1872-5805(13)60081-5
 14. E. A. Belenkov, A. E. Kochengin. *Physics of the Solid State*. 57(10), 2126 (2015). (in Russian) [E. A. Беленков, А.Е. Коченгин. *Физика твердого тела*. 57(10), 2071 (2015).] DOI: 10.1134/S1063783415100030
 15. W. A. Koch, M. C. Holthausen. *Chemist's guide to density functional theory*. 2nd edition. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH (2001) 293 p.
 16. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko et al. *Phys. Rev. B*. 46, 6671 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevB.46.6671
 17. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. *J. Phys. Condens. Matter*. 21, 395502 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502
 18. E. A. Belenkov. *Inorganic Materials*. 37(9), 928 (2001). (in Russian) [E. A. Беленков. *Неорганические материалы*. 37(9), 1094 (2001).] DOI 10.1023/A:101160191560018
 19. D. S. Lisovenko, J. A. Baimova, L. Kh. Rysaeva, V. A. Gorodtsov, A. I. Rudskoy, S. V. Dmitriev. *Phys. Status Solidi B*. 253(7), 1295 (2016). DOI: 10.1002/pssb.201600049
 20. Н.В. Новиков, М.М. Маслов, К.П. Катин, В.С. Прудковский. *Письма о материалах*. 7(4), 433 (2017). DOI: 10.22226/2410-3535-2017-4-433-436
 21. I. P. Lobzenko, G. M. Chechin, G. S. Bezuglova, Y. A. Baimova, E. A. Korznikova, S. V. Dmitriev. *Physics of the Solid State*. 58(3), 633 (2016). (in Russian) [И.П. Лобзенко, Г.М. Чечин, Г.С. Безуглова, Ю.А. Баимова, Е.А. Корзникова, С.В. Дмитриев. *Физика твердого тела*. 58(3), 616 (2016).] DOI: 10.1134/S1063783416030203
 22. Э.И. Беленкова. В книге: *Новые технологии в материаловедении. Материалы I научно-практической конференции с международным участием*. Уфа, БашГУ (2015) 308 с. Моделирование структурной трансформации углеродных материалов, обусловленное изменением размеров нанокристаллитов. с. 176 – 177.
 23. A. V. Savin, E. A. Korznikova, I. P. Lobzenko, Yu. A. Baimova, S. V. Dmitriev. *Physics of the Solid State*. 58(6), 1278 (2016). (in Russian) [А.В. Савин, Е.А. Корзникова, И.П. Лобзенко, Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев. *Физика твердого тела*. 58(6), 1236 (2016).] DOI: 10.1134/S1063783416060317
 24. K. S. Grishakov, K. P. Katin, M. M. Maslov. *Advances in Physical Chemistry*. 2016, 1862959 (2016). DOI: 10.1155/2016/1862959