

**МОДЕЛЬ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ ДЕФЕКТОВ  
ВНЕДРЕНИЯ В ГРАФИТЕ****В.В. Жуков, П.Б. Сорокин, В.Д. Бланк**

Владлен Вадимович Жуков \*, Павел Борисович Сорокин

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., Российская Федерация, 141701

E-mail: zhukov.vv@phystech.edu \*, pbsorokin@tisnum.ru

Владимир Давыдович Бланк

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: vblank@tisnum.ru

*Привлекательность свойств аллотропных форм углерода мотивирует исследователей на поиск его новых стабильных соединений. В данной работе предложена модель промежуточной углеродной фазы между алмазом и графитом, неоднократно наблюдаемой в эксперименте. Например, ранее было показано, что электронное облучение графита может привести к образованию метастабильной углеродной структуры, имеющей проводимость вдоль направления (0001), что позволяет сделать вывод о формировании связей между слоями графита, которые обеспечивают перенос электронов. Измеренное межплоскостное расстояние в промежуточной углеродной фазе  $\sim 2,6 \text{ \AA}$  предполагает возможное внедрение атомов между углеродными слоями, поскольку расстояние намного больше, чем межплоскостное расстояние в химически связанных слоях (алмаз), но значительно меньше, чем в слоях, связанных ван-дер-ваальсовым взаимодействием (графит). Такая структура может быть реализована за счет внедрения атомов между слоями графита. Тем не менее, теоретические расчеты показали, что соединение графитовых листов с упаковкой АВ является энергетически невыгодным, структура рассоединялась на слои графита с интеркалированными атомами углерода. Стабилизация структуры может быть достигнута путём перестройки упаковки графита в АА', при этом атомы внедрения в ней формируют спиропентановую структуру с  $sp^3$ -гибридизацией. Модель показала большую устойчивость с расстоянием порядка  $2,6\text{-}2,7 \text{ \AA}$  в области соединения слоёв в соответствии с экспериментальными данными. Другим важным свойством изученной модели является присутствие в плотности электронных состояний ненулевых состояний на энергии Ферми, что предполагает металлическую проводимость, согласующуюся с наблюдаемым падением сопротивления облученных графитовых систем.*

**Ключевые слова:** графит, алмаз, теория функционала электронной плотности**Для цитирования:**Жуков В.В., Сорокин П.Б., Бланк В.Д. Модель промежуточной углеродной фазы на основе дефектов внедрения в графите. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 12. С. 24–27**For citation:**Zhukov V.V., Sorokin P.B., Blank V.D. Model of the intermediate carbon phase based on interstitial defects in graphite. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 12. P. 24–27

## MODEL OF THE INTERMEDIATE CARBON PHASE BASED ON INTERSTITIAL DEFECTS IN GRAPHITE

V.V. Zhukov, P.B. Sorokin, V.D. Blank

Vladlen V. Zhukov \*, Pavel B. Sorokin

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Institutskiy Per., 9, Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia

E-mail: zhukov.vv@phystech.edu \*, pbsorokin@tisnum.ru

Vladimir D. Blank

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: vblank@tisnum.ru

*The fascinating properties of allotropic forms of carbon motivates researchers to search for new stable compounds. This paper proposes a model of an intermediate carbon phase between diamond and graphite, which has been observed numerous times in experiments. For example, it was shown earlier that electron irradiation of graphite can lead to the formation of a metastable carbon structure characterized by conductivity along the direction (0001), which implies the formation of bonds between graphite layers that provide electron transfer. The measured interplanar distance in the intermediate carbon phase  $\sim 2.6 \text{ \AA}$  suggests the possible introduction of atoms between the carbon layers, because the distance is much larger than the interplanar distance in chemically bonded layers (diamond), but much smaller than in layers bonded by van der Waals interaction (graphite). This structure can be realized by introducing atoms between the graphite layers. Nevertheless, theoretical calculations have shown that connection of graphite sheets with AB packing is energetically unfavorable, the structure is transformed into graphite layers with intercalated carbon atoms. Stabilization of the structure could be achieved by rearrangement of the graphite packing in AA' with the introduction atoms in it forming a  $sp^3$ -hybridized spiropentane structure. The model showed higher stability with distances of about 2.6-2.7  $\text{ \AA}$  in the layer junction region in accordance with the experimental data. Another important property of the studied model is the presence of nonzero states at the Fermi energy in the density of electronic states, which suggests metallic conductivity, consistent with the observed drop in the resistance of irradiated graphite systems.*

**Key words:** graphite, diamond, DFT

### ВВЕДЕНИЕ

Углеродные фазы обладают привлекательными свойствами, что мотивирует исследователей на поиск новых стабильных соединений. Алмаз и графит являются наиболее стабильными кристаллическими углеродными фазами. Несмотря на многочисленные теоретические предсказания других стабильных кристаллических соединений углерода [1-6], в экспериментах были синтезированы только нерегулярные структуры [7-10]. Тем не менее, некоторые экспериментальные данные предполагают возможное существование промежуточной углеродной фазы между алмазом и графитом. Например, электронное облучение графита может привести к образованию метастабильной углеродной

структуры, имеющей проводимость вдоль направления (0001), что предполагает формирование связей между слоями графита, обеспечивающими перенос электронов [11]. Промежуточную углеродную фазу также можно получить из алмаза. Воздействие напряжения сдвига 55 ГПа (предел текучести алмаза) приводит к трансформации алмаза в промежуточную углеродную фазу, состоящую из слоев графена, соединенных  $sp^3$ -связями [12].

Измеренное межплоскостное расстояние в промежуточной углеродной фазе  $\sim 2,6 \text{ \AA}$  [13]. Эта структурная особенность предполагает возможное внедрение атомов между углеродными слоями, поскольку расстояние намного больше, чем межплоскостное расстояние в химически связанных слоях (алмаз), но значительно меньше, чем в слоях, свя-

занных ван-дер-ваальсовым взаимодействием (графит). Такая структура может быть реализована за счет включения междоузельных атомов.

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Расчет атомной структуры свойств углеродных структур проводился с помощью метода теории функционала электронной плотности (DFT) в рамках метода присоединенных плоских волн с применением периодических граничных условий и функционала метода обобщенного градиента (GGA) в параметризации Пердю, Бурке и Эрнзерхофа [14] с учетом ван-дер-ваальсового взаимодействия vdW-DF [15, 16], реализованного в программном пакете VASP [17-19]. Энергия обрезания плоских волн была выбрана равной 400 эВ. Для обеспечения достаточной точности при оптимизации был выбран набор  $k$ -точек  $6 \times 6 \times 6$  в первой зоне Бриллюэна. Критерий сходимости для полной энергии был выбран равным  $10^{-3}$  эВ.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее уже были сделаны попытки построить модель промежуточной фазы. К примеру, в работе [10], где изучался алмаз, подвергшийся нейтронному облучению, была предложена модель, представляющая собой  $sp^3$ -гибридизованные слои, находящиеся на расстоянии  $\sim 2,6$  Å. Природа связывания таких углеродных слоев не вполне ясна и требует дальнейшего развития модели промежуточной фазы. В других работах изучалась возможность соединения двух слоев графита с помощью атомов внедрения [20]. Это позволило предположить возможность соединения всех слоев графита подобным образом.

Однако, теоретические расчеты показали, что соединение графитовых листов с упаковкой АВ является энергетически невыгодным, структура рассоединялась на слои с межплоскостным расстоянием 3,4 Å с интеркалированными атомами углерода.

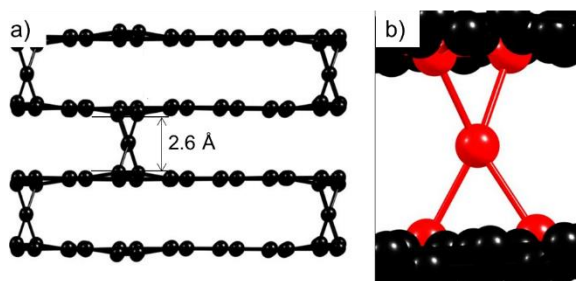


Рис. 1. а) промежуточная углеродная фаза с межплоскостным расстоянием  $\sim 2,6$  Å. б) дефект типа спиропентана (выделен красным цветом <http://journals.isuct.ru/ctj/article/view/3967>)  
 Fig. 1. a) intermediate carbon phase with an interplanar distance of  $\sim 2.6$  Å. b) defect of the spiro-pentane type (marked in red <http://journals.isuct.ru/ctj/article/view/3967>)

В случае же упаковки типа АА' (которая может быть получена путем сдвига слоя графита вдоль направления  $(1\bar{1}00)$  на  $0,71$  Å) структура показала большую устойчивость с расстоянием порядка  $2,6-2,7$  Å в области соединения слоев (рис. 1а). Ранее было показано, что хотя в идеальном графите дефекты внедрения располагаются над центром связи, более стабильным состоянием является сдвинутая решетка, приводящая к образованию дефекта со структурой молекулы спиропентана (рис. 1б). [21]. Формирование четырех ковалентных связей приводит к понижению энергии на  $\sim 0,06$  эВ/атом, что позволяет предполагать возможность образования такой структуры путем сдвига графитовых слоев, поскольку трансформация из АВ в АА' упаковку требует существенно меньшей энергии  $\sim 10^{-3}$  эВ/атом [22]. Образованное ковалентное соединение удерживает углеродные слои и не позволяет структуре трансформироваться в графит. Таким образом, предлагаемые структуры могут быть рассмотрены как возможный кандидат в промежуточную углеродную фазу, полученную в эксперименте.

Другим важным свойством полученной структуры фазы является наличие в ней проводимости вдоль направления  $(0001)$ . В плотности электронных состояний имеются ненулевые состояния на энергии Ферми (рис. 2), что означает металлическую проводимость, согласующуюся с наблюдаемым падением сопротивления облученных графитовых систем [7].

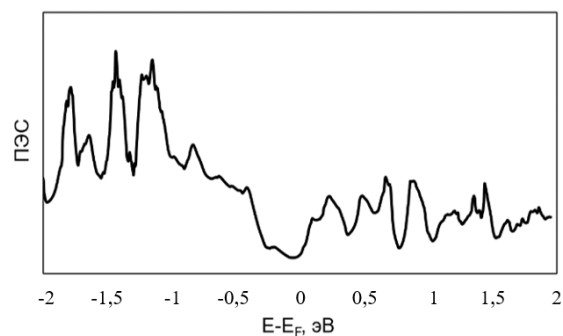


Рис. 2. Плотность электронных состояний модели промежуточной углеродной фазы. Энергия Ферми взята за ноль  
 Fig. 2. Density of electronic states of the model of the intermediate carbon phase. Fermi energy taken as zero

#### ВЫВОДЫ

В данной работе представлена модель фазы углерода, основанной на соединении графитовых слоев дефектами внедрения, имеющими структуру молекулы спиропентана. Модель согласуется с имеющимися литературными данными и может быть рассмотрена в качестве промежуточной фазы углерода, неоднократно полученную в экспериментах.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов» (ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ). Авторы благодарят межведомственный суперкомпьютерный центр РАН и сотрудников отдела информационных технологий Московского физико-технического института и выражают признательность группе центра обработки данных за помощь в проведении квантово-химических расчетов. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-12-000-97.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The studies were carried out using the equipment of the Center for Collective Use "Research of nanostructured, carbon and superhard materials" (Center for Collective Use of FGBNU TISNUM). The authors are grateful to the Interdepartmental Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences and the staff of the Information Technology Department of the Moscow Institute of Physics and Technology, and are grateful to the data center group for their help in carrying out quantum chemical calculations. The research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation within the framework of the scientific project No. 20-12-000-97.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА  
REFERENCES

- Blatov V.A., Changhao Y., Dingyi T., Zeng Q., Golov A.A., Kabanov A.A. High-throughput systematic topological generation of low-energy carbon allotropes. *Npj Comput. Mater.* 2021. V. 7. N 1. P. 1–7. DOI: 10.1038/s41524-021-00491-y.
- Zhang S.S., Zhang, Legut D., Fu Z., Germann T.C., Zhang R. High-throughput screening for superhard carbon and boron nitride allotropes with superior stiffness and strength. *Carbon.* 2018. V. 137. P. 156–164. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.05.020.
- Kvashnina Y.A., Kvashnin A.G., Sorokin P.B. Investigation of new superhard carbon allotropes with promising electronic properties. *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. P. 183708. DOI: 10.1063/1.4829002.
- Zhu Q., Oganov A.R., Salvadó M.A., Pertierra P., Lyakhov A.O. Denser than diamond: ab initio search for superdense carbon allotropes. *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. N 19. P. 193410(4). DOI: 10.1063/5.0032528.
- Kvashnina Yu.A., Kvashnin A.G., Sorokina T.P., Kvashnina T.P., Sorokin P.B. Model of ultrahard fullerite. theoretical investigation. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2015. V. 58. N 5. P. 19–21 (in Russian). Квашнина Ю.А., Квашнин А.Г., Сорокина Т.П., Квашнина О.П., Сорокин П.Б. Модель ультратвердого фуллерита. теоретическое исследование. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 19–21.
- Zhao C.-X., Niu C.-Y., Qin Z.-J., Ren X. Y., Wang J.-T., Cho, J.-H., Jia Y. H18 Carbon: A New Metallic Phase with  $sp^2-sp^3$  Hybridized Bonding Network. *Sci. Rep.* 2016. V. 6. N 1. P. 21879. DOI: 10.1038/srep21879.
- Blank V.D., Churkin V.D., Boris A.K., Perezhogin I.A., Kirichenko A.N., Denisov V.N., Erohin S.V., Sorokin P.B., Popov M.Y. Phase diagram of carbon and the factors limiting the quantity and size of natural diamonds. *Nanotechnology.* 2018. V. 29. N 11. P. 115603. DOI: 10.1088/1361-6528/aaa857.
- Popov M.Y., Churkin V.D., Kulnitskiy B.A., Kirichenko A.N., Bulatov K.M., Bykov A.A., Zinin P.V., Blank V.D. Transformation of diamond to fullerene-type onions at pressure 70 GPa and temperature 2400 K. *Nanotechnology.* 2020. V. 31. N 31. P. 315602. DOI: 10.1088/1361-6528/ab8b8f.
- Iwata T., Nihira T., Matusuo H. Irradiation and annealing effects on the c-axis electrical resistivity of graphite. *Phys. Soc. Japan.* 1974. V. 36. P. 123–129. DOI: 10.1143/JPSJ.36.123.
- Lin Y., Zhang L., Mao H., Chow P., Xiao Y., Baldini M., Jinfu Shu Mao. Amorphous Diamond: A High-Pressure Superhard Carbon Allotrope. *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107. N 17. P. 175504. DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.175504.
- Popov M. Stress-induced phase transitions in diamond. *High Press. Res.* 2010. V. 30. N 4. P. 670–678. DOI: 10.1080/08957959.2010.525510.
- Popov M., Mordkovich V., Perfilov S., Kirichenko A., Kulnitskiy B., Perezhogin I., Blank V. Synthesis of ultrahard fullerite with a catalytic 3D polymerization reaction of C60. *Carbon.* 2014. V. 76. P. 250–256. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.04.075.
- Aksenenkov V.V., Popov M.Yu., Perfilov S.A., Kulnitskiy B.A., Tatyana Ye.V., Zhigalina O.M., Mavrin B.N., Denisov V.N., Ivlev A.N., Chernov V.M., Stepanov V.A., Blank V.D. A new carbon structure formed at MeV neutron irradiation of diamond: structural and spectroscopic investigations. *Diam. Relat. Mater.* 1999. V. 8. N 7. P. 1285–1290. DOI: 10.1016/S0925-9635(99)00118-1.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. N 18. P. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- Klimeš J., Bowler D.R., Michaelides A. Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *J. Phys. Condens. Matter.* 2010. V. 22. N 2. P. 022201. DOI: 10.1088/0953-8984/22/2/022201.
- Klimeš J., Bowler D.R., Michaelides A. Van der Waals density functionals applied to solids. *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. N 19. P. 195131. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.195131.
- Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. N 16. P. 11169–11186. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169.
- Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* 1996. V. 6. N 1. P. 15–50. DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. N 20. P. 14251–14269. DOI: 10.1103/PhysRevB.49.14251.
- Latham C.D., Heggie M.I., Gámez J.A., Suárez-Martínez I., Ewels C.P., Briddon P.R. The di-interstitial in graphite. *J. Phys. Condens. Matter.* 2008. V. 20. N 39. P. 395220. DOI: 10.1088/0953-8984/20/39/395220.
- Heggie M., Eggen B.R., Ewels C.P., Leary P., Ali S. LDF calculations of point defects in graphites and fullerenes. *Electrochem. Soc. Proc.* 1998. V. 98–8. P. 60–67.
- Xu P., Yang Y., Qi D., Barber S.D., Ackerman M.L., Schoelz J.K., Bothwell T.B., Barraza-Lopez S., Bellaiche L., Thibado P.M. A pathway between Bernal and rhombohedral stacked graphene layers with scanning tunneling microscopy. *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. N 20. P. 201601–201601. DOI: 10.1063/1.4716475.

Поступила в редакцию (Received) 04.10.2021

Принята к опубликованию (Accepted) 13.10.2021