

Е. А. Бунтов¹, А. Ф. Зацепин^{1,2}, Д. А. Бокизода¹, М. Б. Гусева¹
А. В. Касьянова¹, И. В. Тимошенко¹

¹ Уральский федеральный университет
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН
ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108, Россия

e.a.buntov@urfu.ru

АТОМНАЯ СТРУКТУРА ПОКРЫТИЙ ЛИНЕЙНО-ЦЕПОЧЕЧНОГО УГЛЕРОДА НА МЕДНОЙ ПОДЛОЖКЕ: МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ*

В течение последних десятилетий наблюдается большой интерес к новым аллотропным модификациям углерода. Одна из таких модификаций состоит из цепочек атомов С с sp^1 -гибридизацией, упорядоченных в гексагональной матрице с расстоянием между цепями около 5 ангстрем – линейно-цепочечным углеродом. Технологической проблемой синтеза такого материала является отсутствие экспресс-методик аттестации, подтверждающих его структуру вдоль цепей. В данной работе предлагается улучшенная структурная модель цепочечного углерода с учетом влияния медной подложки и легирующих примесей. Сравнение экспериментальных спектров комбинационного рассеяния с расчетными позволяет выделить вклад продольных и поперечных колебательных мод. Результаты расчетов объясняют низкочастотные пики, наблюдаемые в экспериментальных спектрах комбинационного рассеяния, благодаря усиленному подложкой взаимодействию углеродных цепей.

Ключевые слова: карбин, комбинационное рассеяние, атомная структура, линейно-цепочечный углерод.

За последние несколько десятилетий было изучено большое количество углеродных наноматериалов [1; 2]. Они уже нашли разнообразное применение в повседневной жизни и промышленности. В 1985 г. открытие молекул C_{60} внесло большой вклад в развитие медицинских технологий [1]. Было показано, что другой тип углеродного материала – углеродные нанотрубки, имеет значение модуля упругости [2]. Теоретически

предсказанная одномерная форма углерода, карбин [2], также считается материалом с высокой твердостью [3]. Оценки модуля Юнга параллельных углеродных цепей с изгибами дают значения в области 1 ТПа, что делает карбин весьма привлекательным конструкционным материалом [3; 4]. Уникальные электрофизические свойства одномерных модификаций, таких как линейно-цепочечный углерод (ЛЦУ) [5], обеспе-

* Синтез образцов и экспериментальные исследования выполнены А. Ф. Зацепиным, М. Б. Гусевой, Д. А. Бокизой, И. В. Тимошенко в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № 3.1485.2017/4.6 при поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006. Математическое моделирование выполнено Е. А. Бунтовым и А. В. Касьяновой за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-72-00002).

Бунтов Е. А., Зацепин А. Ф., Бокизода Д. А., Гусева М. Б., Касьянова А. В., Тимошенко И. В. Атомная структура покрытий линейно-цепочечного углерода на медной подложке: моделирование и исследование методом комбинационного рассеяния // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 3. С. 96–100.

чивают широкую сферу применения – от наноэлектроники до медицины.

Хотя кристалл чистого карбина макроскопического размера до сих пор не был получен, пленки ЛЦУ с расстоянием между цепями порядка 5 ангстрем синтезируются с 1990-х гг. [5]. Одной из проблем, возникающих при синтезе ЛЦУ, является отсутствие технологии быстрой аттестации структуры нового материала. В то же время метод комбинационного рассеяния способен обнаруживать углеродные цепи и отражает их структурные особенности [6]. Форма спектра комбинационного рассеяния пленок ЛЦУ существенно отличается от таковой для изолированных углеродных цепей [7] из-за кулоновского и ван-дер-ваальсова взаимодействия цепей в массиве. Линии в спектре в значительной степени уширены, их интерпретация затруднена и не может быть выполнена в рамках простой структурной модели, предложенной М. Б. Гусевой и В. Г. Бабаевым [5]. Причина может быть скрыта в неучтенных факторах модели: влияние подложки, примесных атомов и степени структурного беспорядка.

Целью настоящей работы является совершенствование структурной модели пленки ЛЦУ на медной подложке (рис. 1) для более полной интерпретации экспериментальных данных на основе расчетных спектров комбинационного рассеяния.

Экспериментальные спектры пленок ЛЦУ были измерены на спектрометре КР Horiba LabRam HR Evolution. Возбуждение осуществлялось He-Ne лазером, рабочая длина волны лазера составляла 632,8 нм. Поскольку высокое спектральное разрешение не требовалось, была использована дифракционная решетка с периодом 600 штр/мм. Диапазон измерения спектров комбинационного рассеяния составлял от 0 до 3750 см^{-1} .

Модифицированная структурная модель, используемая в данной статье (бесконечная решетка из двумерных слоев, разделенных вакуумом, см. рис. 1), включает в себя три приповерхностных слоя меди (12 атомов в элементарной ячейке) и цепь из 12 атомов углерода с изгибом. Примесные атомы помещались на изгибах и концах цепей. Межатомные расстояния: C–C 1,275 Å, C–H 1,09 Å, Cu–C 1,86 Å. Для расчета структуры, фононных мод и интенсивности соответствующих комбинационных линий углеродных цепей на кристаллической медной

подложке (111) и (001) (см. рис. 1) применялся метод теории функционала плотности (DFT) с использованием релятивистских псевдопотенциалов семейства LDA HGH [8] и энергии отсечки 1 200 эВ в пакете ABINIT [9]. Минимизация полной энергии была достигнута с допуском 10^{-11} эВ. Атомы подложки были зафиксированы, положения атомов углерода и примеси оптимизированы методом Бройдена – Флетчера – Голдфарба – Шанно до достижения предельного уровня межатомных сил $5 \cdot 10^{-5}$ эВ/Å. Использовался метод дисперсионной коррекции vdW-DF2 (LMKLL) [10]. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сеток Монкхорста и Пака $7 \times 7 \times 1$ [11].

Результаты структурной оптимизации с минимизацией полной энергии показывают, что в отсутствие примесей цепь на поверхности меди выпрямляется, изгибы исчезают. Атомы водорода обеспечивают угол изгиба, близкий к 45° .

DFT-моделирование кристалла углеродных цепей с линейной секцией 6 атомов и изгибом 45° позволяет идентифицировать нормальные моды колебаний, участвующих в комбинационном рассеянии. Соответствующие собственные векторы атомных смещений показаны на рис. 2.

Видно, что низкочастотные моды (227 и 350 см^{-1}) соответствуют изгибу цепи. Так называемые D- и G-моды являются общими для спектров комбинационного рассеяния различных модификаций углерода. В нашем

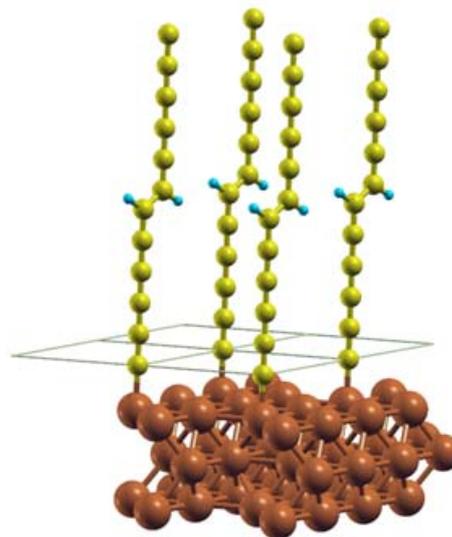


Рис. 1. Схема структурной модели ЛЦУ на медной подложке

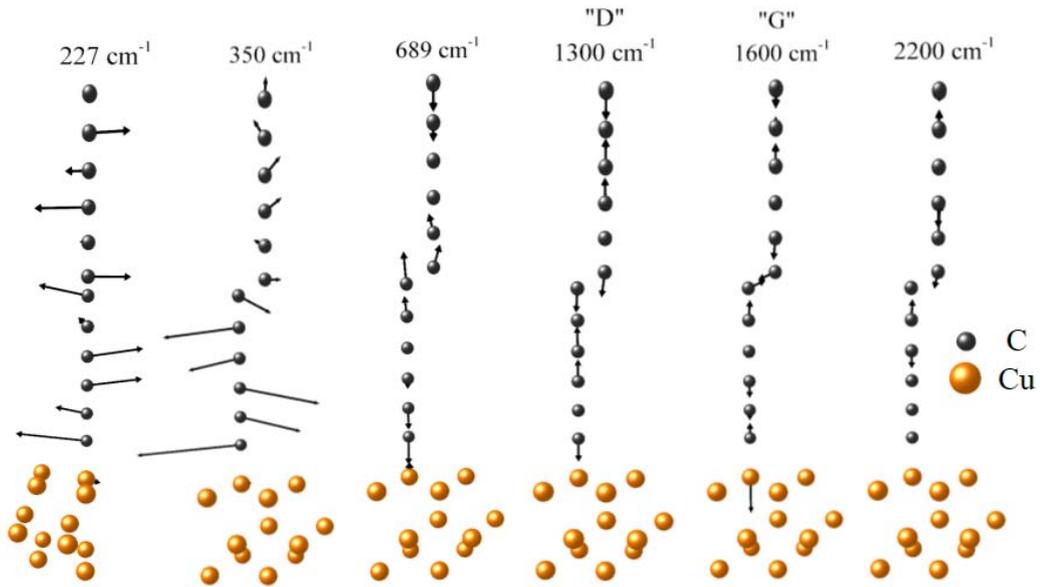


Рис. 2. Собственные векторы Раман-активных колебательных мод углеродных цепей. Изгибы не наблюдаются для первой цепи из-за поворота угла обзора

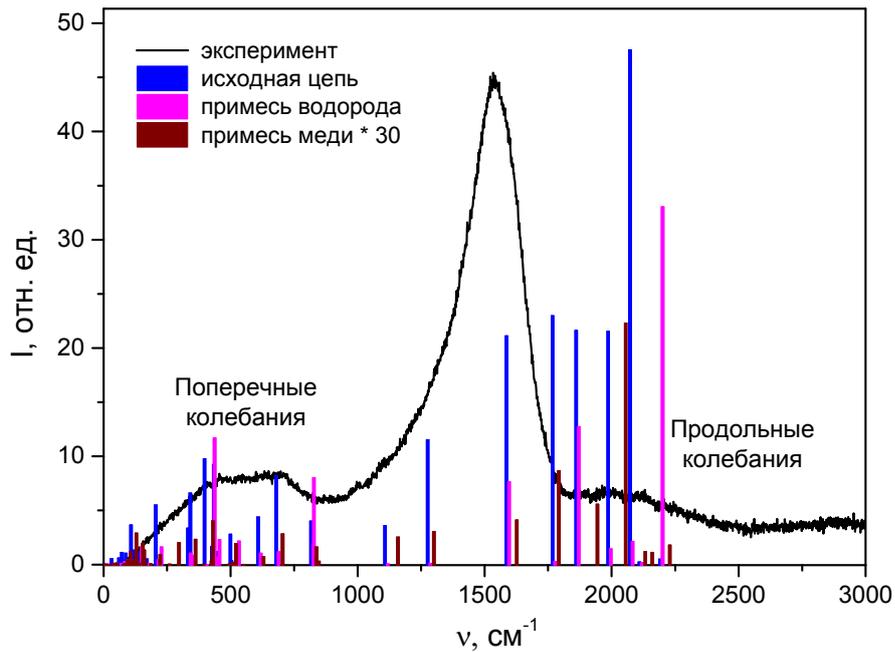


Рис. 3. Сравнение экспериментальных и расчетных спектров углеродных цепочек на поверхности меди (111)

случае D-полоса соответствует смещениям атомов перпендикулярно оси цепочки, тогда как вдоль этой оси происходят колебания G и BLA (вариация длины связей углерод-углерод).

Расчитанные спектры КРС структур ЛЦУ на медной подложке показаны на

рис. 3: как чистые углеродные цепи, так и легированные атомами водорода и меди, расположенные на плоскости Cu (111). Для сравнения на фоне представлен экспериментальный спектр пленки ЛЦУ на подложке из поликристаллической меди [7]. По сравнению с предыдущей моделью линейной угле-

родной цепи они лучше описывают длинноволновые поперечные колебания цепей ($500\text{--}1\,300\text{ см}^{-1}$), и хуже – продольные.

Небольшое число изгибов и, следовательно, sp^2 -связей по сравнению с объемным кристаллом ЛСС уменьшают интенсивность пика $1\,500\text{ см}^{-1}$ и необоснованно увеличивают максимумы в $2\,000\text{ см}^{-1}$. Присутствие водорода приводит к смещению линий в спектре комбинационного рассеяния в высокочастотную область. Примесь меди резко снижает интенсивность комбинационного рассеяния за счет ослабления колебаний в области изгибов в 30 раз.

Появление расчетных линий комбинационного рассеяния в области $550\text{--}900\text{ см}^{-1}$ можно объяснить усиленным подложкой взаимодействием между цепями в структуре ЛЦУ/Cu. Механическая связь с подложкой дополняет слабые силы Ван-дер-Ваальса и индуцирует низкочастотные моды в области менее $1\,300\text{ см}^{-1}$. Таким образом, в модели коротких цепей на медной подложке находят объяснение низкочастотные колебательные моды, в то время как высокочастотные продольные колебания лучше описываются моделью бесконечного 3D-кристалла углеродных цепей [7]. Совпадение расчетных и экспериментальных спектров КРС в широком диапазоне частот может быть достигнуто за счет объединения двух описанных предельных случаев. В то же время расчет обобщенной модели в рамках метода DFT затруднен вследствие увеличения размеров базис до сотен и тысяч атомов.

В настоящей работе численно исследованы спектры комбинационного рассеяния линейно сцепленного углерода. Предложена модифицированная структурная модель ЛЦУ с примесью водорода и меди на медной подложке. Наличие примесных атомов приводит к появлению изгибов углеродных цепей.

Медная подложка обеспечивает дополнительное взаимодействие между цепями, что усиливает амплитуду их поперечных колебаний, приближая результаты расчета к экспериментальным данным в низкочастотной области.

Небольшое количество изгибов и, следовательно, sp^2 -связей по сравнению с объемным кристаллом уменьшает интенсивность пика $1\,500\text{ см}^{-1}$ и неоправданно увеличивает максимумы в окрестности $2\,000\text{ см}^{-1}$.

Наличие водорода приводит к сдвигу линий в спектре КР в высокочастотную область. Примесь меди внезапно уменьшает интенсивность комбинационного рассеяния за счет затухания колебаний в области кинков.

Список литературы

1. Bakry R., Vallant R. M., Najam-ul-Haq M., Rainer M., Szabo Z., Huck C. W., Bonn G. K. Medicinal applications of fullerenes // *Int. J. Nanomedicine*. 2007. Vol. 2. P. 639–649.
2. Yao N., Lordi V. Young's modulus of single-walled carbon nanotubes // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 84. P. 1939–1943.
3. Liu M., Artyukhov V. I., Lee H., Xu F., Yakobson B. I. Carbyne from first principles: chain of C atoms, a nanorod or a nanorope // *ACS Nano*. 2013. Vol. 7. P. 10075–10082.
4. Castelli I. E., Salvestrini P., Manini N. Mechanical properties of carbynes investigated by ab initio total-energy calculations. // *Phys. Rev. B*. 2012. Vol. 85. P. 214110.
5. Babaev V. G., Cuseva M. B. Ion-assisted condensation of carbon // *Carbyne and Carbonyd Structures* / Eds. R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, L. Kavan. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academic Publishers, 1999. 159 p.
6. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 2004 Vol. 362. P. 2477.
7. Buntov E. A., Zatsepin A. F., Guseva M. B., Ponosov Yu. S. 2D-ordered Kinked Carbyne Chains: DFT modeling and Raman characterization // *Carbon*. 2017. Vol. 117. P. 271.
8. Hartwigsen C., Goedecker S., Hutter J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn // *Phys. Rev. B*. 1998. Vol. 58. P. 3641–3662.
9. Gonze X., Amadon B., Anglade P. M. et al. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties // *Comp. Phys. Communications*. 2009. Vol. 180 P. 2582–2615.
10. Lee K., Murray E. D., Kong L. et al. Higher-accuracy van der Waals density functional // *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 82. P. 081101.
11. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B*. 1976 Vol. 13. P. 5188–5192.

**E. A. Buntov, A. F. Zatsepin, D. A. Boqizoda, M. B. Guseva
A. V. Kasianova, I. V. Timoshenko**

¹ *Ural Federal University
Ekaterinburg, 620002, Russian Federation*

² *M. N. Mikheev Institute of Metal Physics UB RAS
Ekaterinburg, 620002, Russian Federation*

e.a.buntov@urfu.ru

**ATOMIC STRUCTURE OF LINEAR-CHAINED CARBON
COATINGS ON COPPER SUBSTRATE: SIMULATION AND INVESTIGATION
BY RAMAN SCATTERING**

During the past decades, one-dimensional carbon allotropes were attracting much interest. One of such modifications consists of the sp^1 chains, ordered in a hexagonal array with nearly 5 angstroms interchain spacing – linear-chained carbon. The technological problem of LCC synthesis is the lack of characterization technique confirming its structure along chains. In this work, we try to improve the simple structural model of chained carbon by adding copper substrate and dopants. We compare the experimental Raman spectra with ones modelled by DFT. The calculation results explain the low-frequency features seen in experimental Raman spectra by the substrate-enhanced interaction of carbon chains.

Keywords: carbyne, Raman, ab initio calculations, atomic structure.

For citation:

Buntov E. A., Zatsepin A. F., Boqizoda D. A., Guseva M. B., Kasianova A. V., Timoshenko I. V. Atomic Structure of Linear-Chained Carbon Coatings on Copper Substrate: Simulation and Investigation by Raman Scattering. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 96–100. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-96-100