

Тиньгаев Максим Игоревич

**СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ
УГЛЕРОДНЫХ ФАЗ, СОСТОЯЩИХ ИЗ sp^2+sp^3
ГИБРИДИЗИРОВАННЫХ АТОМОВ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Челябинск 2019

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Беленков Е.А.

Официальные оппоненты:

Корзникова Елена Александровна, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт проблем сверхпластичности металлов» Российской академии наук

Живулин Владимир Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории роста кристаллов научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет».

Защита диссертации состоится 20 декабря 2019 года в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.296.03 в Челябинском государственном университете по адресу: 454001, Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, ЧелГУ, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского государственного университета.

Автореферат разослан ____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.296.03,
доктор физ.-мат. наук, профессор

Е.А. Беленков

Актуальность темы. Интерес к исследованию физической природы свойств углеродных соединений обусловлен тем, что их свойства могут значительно отличаться, хотя их химический состав одинаков. Отличия свойств углеродных материалов вызваны тем, что электронная конфигурация углеродных атомов в соединениях обусловлена особенностями структуры этих соединений. Наиболее важную роль играет координация атомов в соединениях. Если в первой координационной сфере углеродного атома располагается четыре соседних атома, то наблюдается sp^3 -гибридизация электронных орбиталей. В трех- и двухкоординированных структурных состояниях у атомов наблюдается sp^2 - и sp -гибридизация электронных орбиталей. Различная гибридизация атомов углерода приводит к формированию структуры трех основных аллотропных разновидностей – карбины, графиты и алмазы. Аллотропные разновидности наиболее сильно отличаются по свойствам. Например, графен, атомы в структуре которого находятся в трехкоординированных (sp^2 -гибридизированных) состояниях имеет металлическую проводимость, а алмаз, состоящий из sp^3 -гибридизированных атомов, является диэлектриком. Изменение свойств углеродных материалов возможно за счет изменения доли атомов в структуре, находящихся в состояниях с различной гибридизацией. Углеродные материалы, в структуре которых имеются атомы с различной гибридизацией, называются гибридными. Возможно существование четырех классов гибридных углеродных материалов: $sp+sp^2$, $sp+sp^3$, sp^2+sp^3 , $sp+sp^2+sp^3$. Каким образом изменяются свойства таких материалов в зависимости от соотношения атомов с различной гибридизацией, остается неясным. Поэтому, исследования физической природы свойств таких соединений и закономерностей изменения свойств в зависимости от структуры и состава представляют актуальную задачу физики конденсированного состояния. Кроме того, поиск и установление зависимости между свойствами углеродных материалов и содержанием углеродных атомов, находящихся в различных гибридизированных состояниях, является важной практической задачей, так как на основе выявленных закономерностей возможно получение новых материалов с варьирующимися свойствами, требующимися для различных практических приложений.

Наибольший интерес из различных гибридных углеродных материалов представляют соединения, кристаллические решетки которых построены из sp^2 и sp^3 гибридизированных атомов. Эти соединения должны иметь

структуру и свойства, промежуточные между структурой и свойствами графита и алмаза. Ряд таких соединений был синтезирован экспериментально. Примером sp^2+sp^3 соединений являются полимеризованные фуллериты и углеродные пены. Еще большее разнообразие гибридных материалов из sp^2+sp^3 гибридизированных атомов было предсказано теоретически. К теоретически предсказанным гибридным фазам такого типа относятся глиттер и хонеконб структуры. Закономерности формирования таких соединений и варьирование их свойств в зависимости от структуры и состава остаются неясными. Для нахождения закономерностей необходимо исследование большого разнообразия гибридных sp^2+sp^3 соединений. Разнообразные соединения возможно построить теоретически, рассчитать их свойства квантово-механическими методами и на основе этого найти искомые закономерности. Из различных свойств углеродных материалов наиболее интересными представляются электронные свойства, так как получение новых углеродных материалов с варьируемыми электронными свойствами необходимо для различных практических приложений в области электроники. Поэтому, в данной диссертационной работе выполнены теоретические исследования структуры и электронных свойств гибридных sp^2+sp^3 соединений.

Целью диссертационной работы было исследование закономерностей формирования структуры sp^2+sp^3 гибридных углеродных соединений и влияния их структуры и состава на электронные свойства.

Частными задачами работы были:

1. Разработка модельной схемы, при помощи которой возможно теоретически построить структуру всех возможных углеродных гибридных sp^2+sp^3 соединений из трех- и четырехкоординированных атомов;
2. Теоретические расчеты оптимизированной структуры гибридных sp^2+sp^3 углеродных соединений с объемной жесткосвязанной структурой, получающихся в результате частичной полимеризации графена, углеродных нанотрубок и фуллеренов;
3. Теоретические расчеты зонной структуры и плотности электронных состояний новых теоретически предсказанных гибридных углеродных фаз из атомов в четырех- и трехкоординированном состояниях, а также расчет их энергий сублимаций;
4. Анализ полученных результатов с целью поиска взаимосвязей, структурных характеристик и свойств новых гибридных sp^2+sp^3 соединений,

а также исследование возможных путей экспериментального синтеза новых гибридных углеродных материалов.

Методы исследования. В качестве методов расчетов первого предварительного этапа был выбран метод молекулярной механики ММ+. На втором этапе расчет структуры и свойств выполнялся полуэмпирическими квантово-механическими методами MNDO, AMI, PM3. На последнем этапе расчет геометрически оптимизированной структуры и электронных свойств выполнялся методом теории функционала плотности в градиентном приближении (DFT-GGA).

Научная новизна:

1. Разработана схема модельного построения структуры новых гибридных sp^2+sp^3 углеродных фаз из графеновых слоев, углеродных нанотрубок, фуллеренов;
2. Впервые модельно построены структуры 89 sp^2+sp^3 новых гибридных углеродных соединений: 22 углеродных фаз из слоев гексагонального графена L_6 , 65 углеродных фаз, полученных при сшивке жгутов углеродных нанотрубок, и 2 углеродных фаз, которые были получены при частичной полимеризации фуллереновых конденсатов C_{20} и C_{24} ;
3. Впервые теоретически рассчитаны методами DFT-GGA электронные свойства и найдены геометрически оптимизированные структуры 47 устойчивых фаз;
4. Впервые теоретически рассчитаны методами DFT-GGA плотности электронных состояний и зонная структура 47 новых гибридных sp^2+sp^3 углеродных фаз;
5. Впервые установлено, что энергия сублимации новых найденных гибридных фаз тем меньше, чем больше степень деформации их структуры по сравнению с идеальными структурами графита и алмаза.

Практическая значимость работы. Полученные результаты могут быть использованы при разработке и создании новых конструкционных материалов, материалов нанoeлектронной техники, в области энергетики. Результаты данной работы могут быть применены при разработке современных методов синтеза новых гибридных углеродных материалов.

Достоверность результатов. В процессе разработки методики поиска и расчета свойств и структуры новых гибридных углеродных материалов были выбраны хорошо апробированные методы расчета. В результате расчетов найденные свойства фаз, ранее уже изученных и синтезированных, находятся в хорошем соответствии. Кроме того, с целью подтверждения

правильности выбора методов расчета, были выполнены расчеты электронных свойств и структуры таких соединений, как графит и алмаз, а также глиттер и хонекомб (1,1). Найденные в результате расчеты находятся в хорошем соответствии со значениями, найденными в работах у других авторов.

Личный вклад автора. Автором данной диссертации были сформулированы цели и поставлены задачи исследования; выбраны методы исследования, а также разработана модельная схема построения структуры гибридных углеродных материалов, состоящих из углеродных атомов в sp^2+sp^3 гибридизированных состояниях; выполнены построения и расчеты структуры и свойств гибридных углеродных соединений; проанализированы полученные результаты; подготовлены публикации по результатам работы; апробированы полученные результаты на научных конференциях; формулировке выводов по результатам исследования.

Положения, выносимые на защиту:

1. Схема модельного построения структуры новых гибридных sp^2+sp^3 углеродных фаз из графеновых слоев, углеродных нанотрубок, фуллеренов и результаты анализа возможной структуры гибридных sp^2+sp^3 фаз, построенных по этой схеме, позволившего установить возможность существования 89 sp^2+sp^3 углеродных фаз, из которых уникальной структурой обладают 76 фаз;

2. Результаты DFT-GGA расчетов геометрически оптимизированной структуры, модельно построенных sp^2+sp^3 гибридных фаз, в ходе которых было установлено, что из 76 модельно построенных фаз устойчивой структурой обладают только 47 фаз; структура неустойчивых фаз при оптимизации трансформировались в графеновую или алмазоподобную.

3. Результаты расчетов структурных характеристик, а также электронных свойств новых гибридных sp^2+sp^3 углеродных фаз, модельно построенных при частичной сшивке и совмещении стопок слоев графена, жгутов углеродных нанотрубок и фуллереновых конденсатов, в результате чего установлено, что электронные свойства гибридных углеродных фаз могут изменяться в широком диапазоне – ширина запрещенной зоны изменяется от 0 до 0.418 эВ. Изменение свойств гибридных фаз обусловлено двумя основными факторами – соотношением атомов в состояниях sp^2 и sp^3 гибридизации, а также их пространственным расположением в кристаллической решетке.

4. Анализ взаимосвязей структурных свойств и энергетических характеристик sp^2+sp^3 гибридных углеродных фаз, в результате которого установлено, что энергия сублимации гибридных фаз тем меньше, чем больше степень деформации их структуры по сравнению с идеальными структурами графита и алмаза.

Апробация работы. При выполнении квалификационной работы были получены результаты исследований, которые были представлены на: VII, VIII, IX Международной школе-конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (Уфа, 2014, 2015, 2016); II Всероссийской конференции «Нелинейные и резонансные явления в конденсированных средах» (Уфа, 2014); II, IV, V Всероссийской научной молодежной конференции «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» (Уфа, 2014, 2016, 2018); XXI Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных ВНКСФ-21, (Омск, 2015); VI Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2015); Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Челябинск, 2015); Первой российской конференции «Графен – молекула и 2D-кристалл» (Новосибирск, 2015); Международной научно-практической конференции «Новые технологии в материаловедении» (Уфа, 2015); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016» (Екатеринбург, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной Химии» (Екатеринбург, 2016); IV, V школе-конференции с международным участием по Оптоэлектронике, Фотонике и Наноструктурам «Saint Petersburg Open», (Санкт-Петербург, 2017, 2018); VI Международной научной конференции для молодых ученых «Нanomатериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы» (Саратов, 2017); VI, VII Международной молодежной научной школе-конференции «Современные проблемы физики и технологий», (Москва, 2017, 2018); XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов» (Москва, 2017); III Международной конференции «Сплавы с эффектом памяти формы» (Челябинск, 2018).

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 35 работах, из которых 8 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для публикации материалов диссертационных работ, пять из этих восьми публикаций — это

статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, кроме того, 6 статей опубликованы в других журналах и сборниках трудов, остальные 20 публикаций — это тезисы докладов научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из общей характеристики работы, пяти глав, заключения, выводов, списка авторских публикаций по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Объем диссертационной работы составляет 157 страниц, включая 70 рисунков, 38 таблиц, 28 формул и 110 источников в списке цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В общей характеристике работы дано обоснование работы, а также описана актуальность тематики работы. Были сформулированы цели и задачи исследования, сформулированы научные результаты, которые получены впервые в процессе выполнения исследований, предложены способы практического использования результатов работы, приведены выносимые на защиту положения и сведения об апробации работы.

В первой главе был выполнен литературный обзор исследований, выполненных ранее другими авторам, в области гибридных углеродных соединений. В качестве основы этого обзора была взята предложенная сравнительно недавно структурная схема классификации углеродных соединений с преимущественно ковалентным типом химических связей. Анализ литературных данных позволил разделить все гибридные углеродные структуры на 4 основных класса, из которых основное внимание в обзоре было сфокусировано на гибридных sp^2+sp^3 фазах. Подобные соединения были ранее синтезированы экспериментально при воздействии на фуллериты и жгуты углеродных нанотрубок высокими давлениями. Также ряд sp^2+sp^3 гибридных наноструктур и фаз был теоретически исследован различными авторами. К изученным теоретически соединениям относятся глиттер, хонеконб структуры, нанодиски и т.д. Выполненный обзор был использован для формулировки целей и задач исследования.

Во второй главе проводился сравнительный анализ расчетных методов, при помощи которых могли бы быть решены поставленные в работе задачи. В результате было установлено, что существует три класса теоретических методов расчета структуры и свойств соединений: молекулярно-механические, полуэмпирические квантово-механические и первопринципные квантово-механические. Все три группы методов

необходимо использовать на различных этапах исследования. Первичные расчеты структуры выполняли молекулярно-механическим методом ММ+. Уточнение значений структурных параметров и энергетических характеристик было выполнено полуэмпирическим квантово-механическим методом PM3 (Parameterized Model number 3). Заключительные расчеты были выполнены первопринципными методами теории функционала плотности DFT-GGA с использованием градиентного приближения. Также во второй части работы были подобраны конкретные параметры расчетов для гибридных структур, исследованных в работе.

Третья глава была посвящена модельному построению гибридных углеродных sp^2+sp^3 фаз из стопок слоев графена следующих полиморфов: L_{4-6-12} , L_{3-12} , L_{4-8} , L_6 (рис. 1).

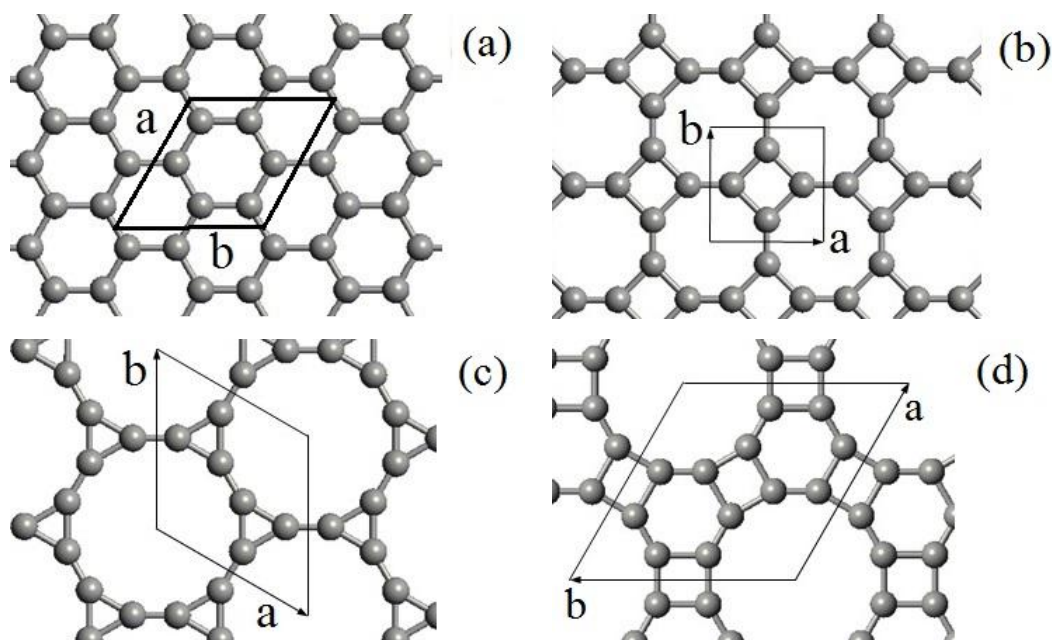


Рис. 1. Исходная структура слоев графена, использованных для построения гибридных углеродных фаз.

При помощи специально разработанных компьютерных программ был выполнен перебор всех возможных вариантов частичной сшивки стопок графеновых слоев. В результате было установлено, что из стопок графеновых слоев L_6 возможно формирование структуры 8 гибридных sp^2+sp^3 углеродных фаз, атомы в которых находятся в двух различных структурных позициях. На основе графеновых слоев L_{4-8} возможно модельно построить 4 фазы, из слоев L_{3-12} — две фазы, из слоев L_{4-6-12} — восемь фаз.

Расчеты молекулярно-механическим методом ММ+ позволили рассчитать геометрически оптимизированную структуру гибридных фаз, построенных из слоев графена L_6 (рис. 2).

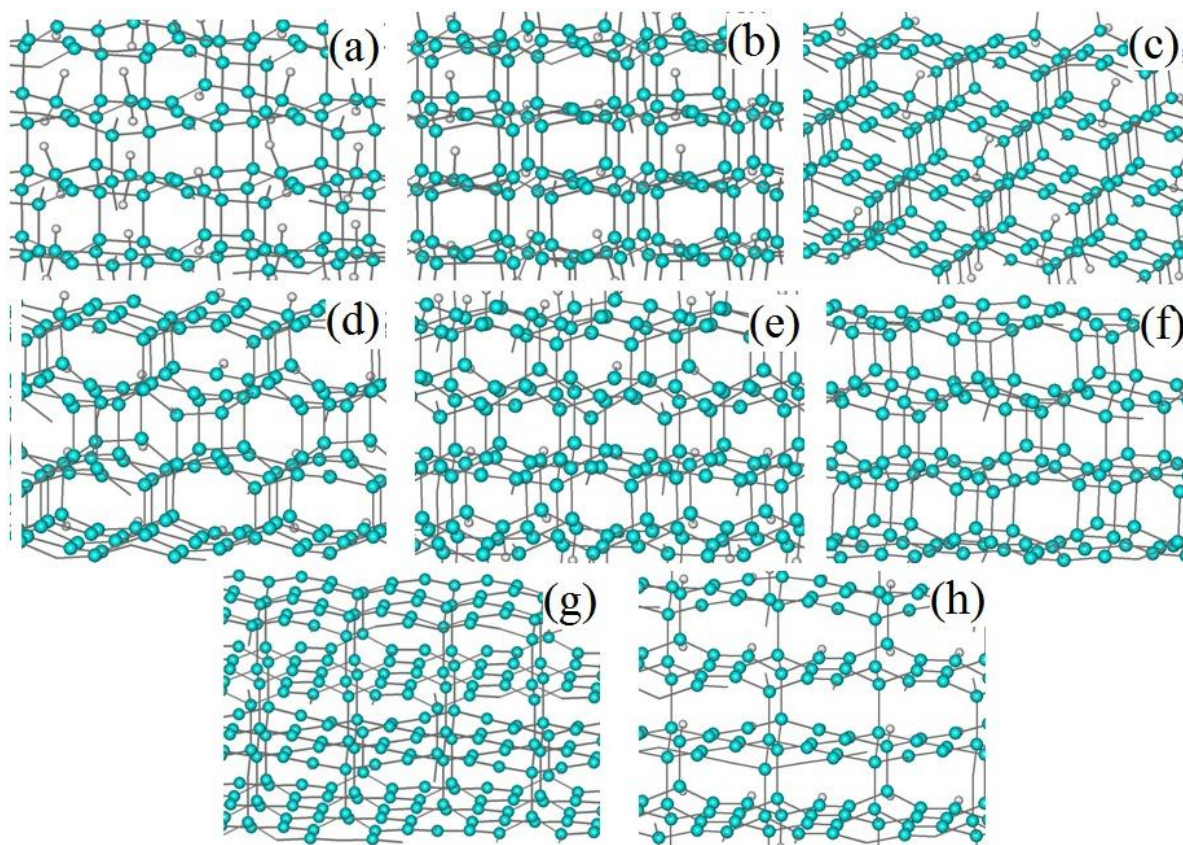


Рис. 2. Геометрически оптимизированная структура sp^2+sp^3 гибридных углеродных фаз, рассчитанная методом ММ+, модельно построенная из графеновых слоев L_6 : (a) L_{6a1} ; (b) L_{6a2} ; (c) L_{6a3} ; (d) L_{6a4} ; (e) L_{6a5} ; (f) L_{6a6} ; (g) L_{6a7} ; (h) L_{6a8} .

Для всех полученных структур были рассчитаны параметры элементарных ячеек, углы между связями, а также длины межатомных связей. Кристаллические структуры полученных фаз соответствуют: орторомбической, триклинной, моноклинной и гексагональной сингониям; в элементарных ячейках фаз содержится от 6 до 18 атомов. Плотность фаз изменяется в диапазоне от 2.97 до 3.65 г/см³ (табл.1). Значения длин межатомных связей и углов между ними отличаются от величин, характерных как для графита, так и для алмаза. Значения деформационных параметров, характеризующих степень отличия структурных состояний атомов в гибридных фазах от состояний в графите и алмазе, минимальные для фаз L_{6a7} и L_{6a8} , у которых относительное число четырехкоординированных атомов в структуре минимально.

Расчеты геометрически оптимизированной структуры гибридных sp^2+sp^3 фаз модельно построенных на основе гибридных слоев L_6 и L_{4-8} методом теории функционала плотности показали, что происходит трансформация структуры большинства этих фаз в структуру алмазоподобных фаз или структуру исходных графеновых слоев.

Таблица 1. Структурные параметры ячеек, плотность (ρ), и кольцевые параметры Уэльса для атомов, находящихся в четырех- (Rng_3) и трехкоординированных (Rng_4) позициях для sp^2+sp^3 гибридных углеродных фаз, модельно построенных из графеновых слоев L_6 .

Фазы	a, Å	b, Å	c, Å	α , °	β , °	γ , °	N	ρ , г/см ³	Rng_3	Rng_4
L_{6a1}	4.243	4.243	4.822	90	90	120	12	3.18	6^3	$4^1 6^3 8^2$
L_{6a2}	4.309	4.271	4.430	90	90	120	12	3.39	6^3	6^6
L_{6a3}	4.341	3.590	4.340	90.3	59.1	130.43	6	3.13	6^3	$4^1 6^3 8^2$
L_{6a4}	4.252	4.252	4.700	90	90	120	12	3.25	6^3	$4^1 6^3 8^2$
L_{6a5}	4.370	5.056	4.440	90	90	90	18	3.65	6^3	6^6
L_{6a6}	4.268	4.284	4.871	90	90	120	12	3.10	6^3	$4^1 6^3 8^2$
L_{6a7}	4.217	4.217	5.238	90	90	120	12	2.97	6^3	$6^3 10^3$
L_{6a8}	4.167	4.167	5.024	90	90	120	12	3.17	6^3	$6^3 10^3$

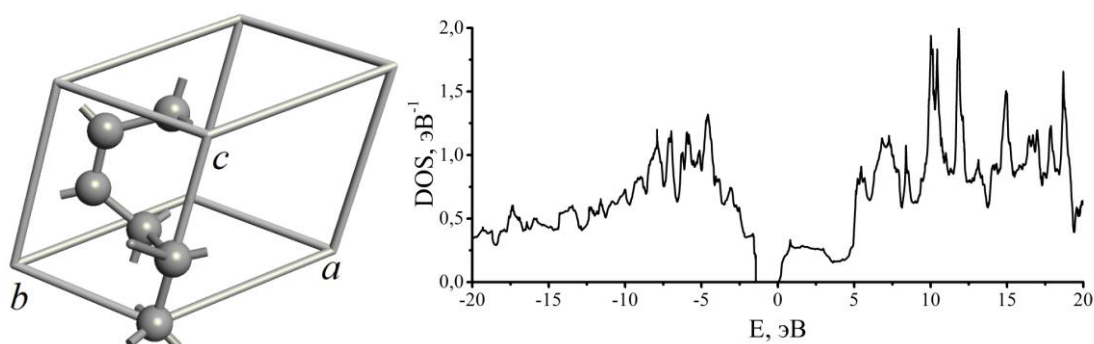


Рис. 3. Геометрически оптимизированная структура элементарной ячейки кристаллической структуры фазы L_{6a3} (a) и плотность электронных состояний (b) (DFT-GGA расчеты).

По результатам DFT-GGA расчетов устойчивой оказалась структура всего одной фазы L_{6a3} . Элементарная ячейка этой фазы относится к тетрагональной сингонии и содержит 6 атомов, из которых два находятся в sp^3 гибридизированном состоянии, а остальные шесть в sp^2 состоянии. Энергия сублимации этой фазы составляет 7.38 эВ/атом, ширина запрещенной зоны 1.43 эВ.

В четвертой главе было выполнено модельное построение гибридных фаз из трех- и четырехкоординированных атомов углерода, получающихся при частичной сшивке и совмещении жгутов углеродных нанотрубок. Модельное построение гибридных фаз было выполнено из жгутов зигзагообразных углеродных нанотрубок (3,0), (4,0), (5,0), (6,0), (8,0), (9,0) и (12,0) и нанотрубок (2,2), (3,3), (4,4), (6,6), которые имели креслообразную структуру. Использовались различные жгуты с количеством соседних нанотрубок: тремя, четырьмя и шестью. В результате анализа было установлено, что именно из такого количества соседних нанотрубок возможно получить sp^2+sp^3 гибридные углеродные фазы, в которых минимальное число различных структурных позиций атомов. Трехмерная

структура гибридных фаз была получена в результате частичной сшивки нанотрубок (рис. 4) или совмещения. На рисунке 5 приведено изображение геометрически оптимизированной методом ММ+ структуры гибридных sp^2+sp^3 фаз, модельно построенных в результате сшивки креслообразных нанотрубок.

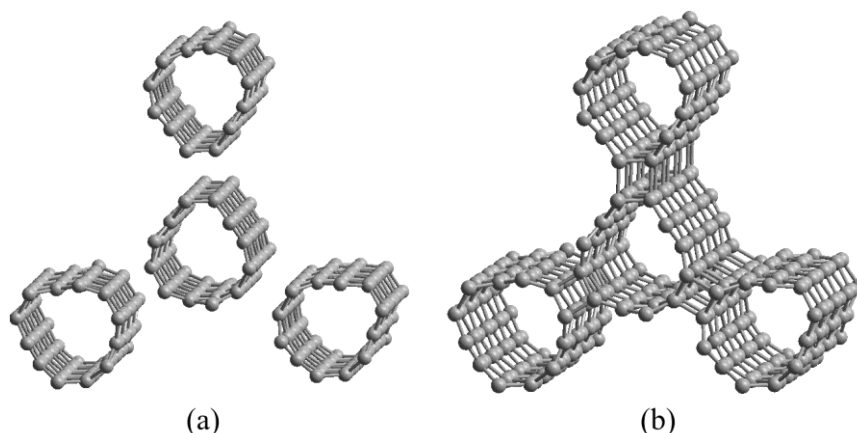


Рис. 4. Модельная схема построения гибридных sp^2+sp^3 соединений в результате частичной полимеризации зигзаг углеродных нанотрубок (а – исходные нанотрубки, б – после полимеризации).

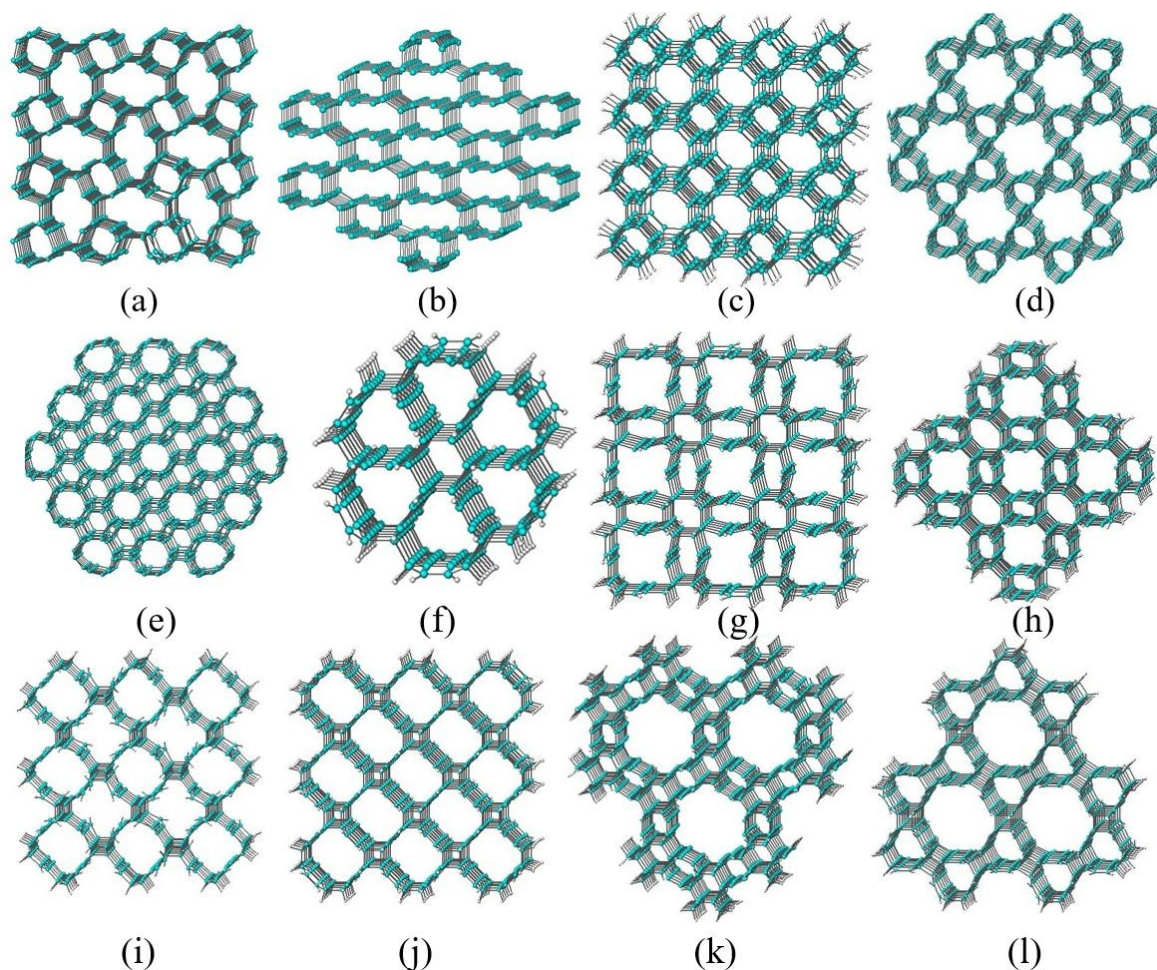


Рис. 5. Фазы, получаемые сшивкой из креслообразных нанотрубок: (а) $T_{(2,2)}a_1$, (б) $T_{(2,2)}a_2$, (с) $T_{(2,2)}a_3$, (д) $T_{(3,3)}a_1$, (е) $T_{(3,3)}a_2$, (ф) $T_{(3,3)}a_3$, (г) $T_{(4,4)}a_1$, (х) $T_{(4,4)}a_2$, (и) $T_{(4,4)}a_3$, (к) $T_{(4,4)}a_4$, (л) $T_{(6,6)}a_1$, (м) $T_{(6,6)}a_2$.

В результате модельного построения и при первичном расчете методом ММ+ установлено, что при сшиве жгутов креслообразных нанотрубок могут быть получено 15 фаз, из них 12 уникальных, а при совмещении кресло УНТ 6 фаз с 5 уникальными. При сшивке зигзаг получили 32 фазы, из которых 30 уникальных, а при совмещении зигзаг 12 фаз, из которых 5 фаз являются уникальными. Сравнительный анализ структуры соединений, выполненный по значениям параметров Rng, позволил установить, что многие из фаз имеют одинаковую структуру и могут быть получены из жгутов различных нанотрубок с различной координацией. Всего уникальных фаз оказалось 52, из которых 17 на основе кресло УНТ и 35 на основе зигзаг УНТ.

Окончательные расчеты структуры фаз и расчеты их электронных характеристик были выполнены методом DFT в градиентном приближении. При этом было установлено, что структура 8 фаз из 52 модельно построенных является неустойчивой. Примеры изображений некоторых из фаз, оказавшихся устойчивыми приведены на рисунке 6. Для фаз с устойчивой структурой были рассчитаны значения векторов элементарных трансляций. Сингонии структур различны и относятся к триклинной, гексагональной, тетрагональной и орторомбической. Ячейки имеют от двенадцати до сорока восьми атомов. Кольцевые параметры Rng фаз сильно отличаются от характерных для графита и алмаза – в этих параметрах, кроме шестизвенных колец, имеются кольца, состоящие из 4, 8, 10 и 12 атомов. Параметр Def структур варьирует в диапазоне от 25.791 до 98.818 °. Численные значения рассчитанных параметров для некоторых из фаз приведены в таблице 2.

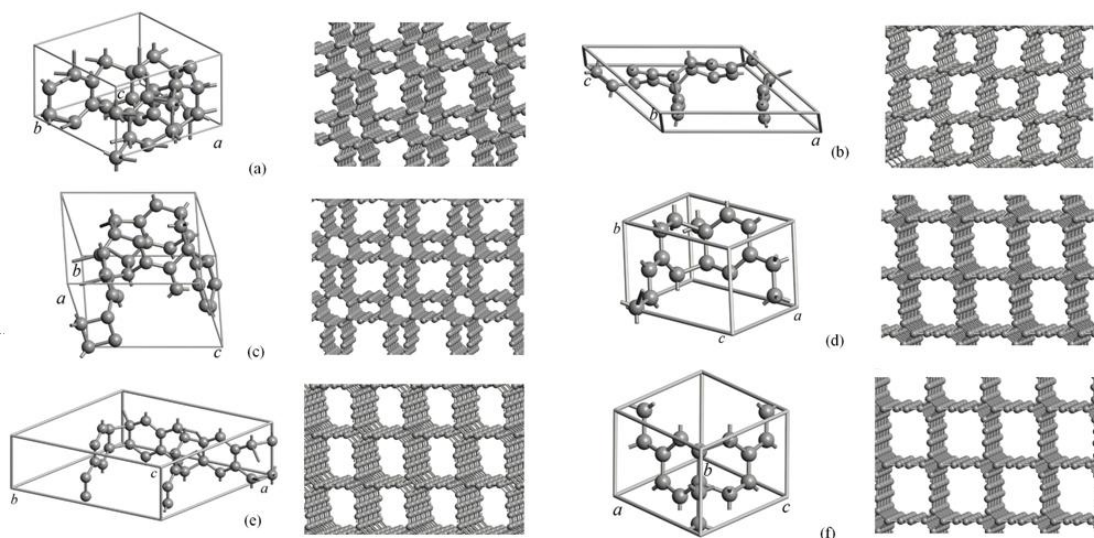


Рис. 6. Элементарные ячейки и кристаллическая структура sp^2+sp^3 углеродных фаз: (a) $T_{(8,0)}aA4a$; (b) $T_{(8,0)}bA4a$; (c) $T_{(8,0)}aA4b$; (d) $T_{(8,0)}bA4b$; (e) $T_{(8,0)}aA4c$; (f) $T_{(8,0)}aA4d$.

Табл. 2. – Расчетные значения длин трансляций элементарных ячеек, деформационных и энергетических параметров гибридных sp^2+sp^3 фаз, построенных при частичной сшивке и совмещении жгутов однослойных зигзаг УНТ (8,0) методом DFT-GGA.

Фаза		$T_{(8,0)a_{A4a}}$	$T_{(8,0)b_{A4a}}$	$T_{(8,0)a_{A4b}}$	$T_{(8,0)b_{A4b}}$	$T_{(8,0)a_{A4c}}$	$T_{(8,0)a_{A4d}}$	G	D
Структурные параметры	a, Å	7.451	9.958	7.686	6.399	8.950	6.399	2.487	3.596
	b, Å	7.451	4.271	4.293	4.253	4.380	4.253	2.487	3.596
	c, Å	4.229	7.361	7.816	6.399	12.114	6.399	7.333	3.596
	α , Å	90	73.14	106.04	109.41	90.05	70.60	90	90
	β , Å	90	47.32	93.39	96.36	46.19	83.72	90	90
	γ , Å	90	90	73.30	70.59	104.36	70.59	120	90
	N, at	32	24	32	16	32	16	4	2
	Rng ₁	6 ⁵ 8 ¹	6 ⁵ 12 ¹	4 ¹ 6 ³ 8 ²	4 ¹ 6 ⁵	4 ² 6 ⁶ 8 ¹	4 ¹ 6 ⁵	–	6 ⁶
	Str ₁ , Å	0.276	0.287	0.276	0.335	0.273	0.159	0	-
	Str ₂ , Å	0.114	0.106	0.092	0.234	0.193	0.235	-	0
	Def ₁ , °	28.47	24.53	57.92	48.50	72.50	48.36	-	0
	Def ₂ , °	7.970	8.720	5.730	8.060	5.290	17.35	0	-
	$sp^2:sp^3$	1:1	2:1	1:1	1:1	1:1	1:1	∞	0
Свойства	E_{tot} , эВ	-5021.2	-3768.1	-5018.2	-2511.9	-5021.7	-2511.9	-629.4	-314.6
	E_{tot} , эВ/ат	-156.91	-157.01	-156.82	-156.99	-156.93	-156.99	-157.3	-157.3
	ΔE_{tot} , эВ/ат	0.43	0.33	0.52	0.35	0.41	0.35	0	0.06
	E_{sub} , эВ/ат	7.35	7.45	7.26	7.43	7.37	7.43	7.78	7.72
	ΔE_g , эВ	0.5	0	0	0.196	0.126	0.418	0	5.6
	ρ , г/см ³	2.718	1.529	2.774	1.832	1.982	2.059	2.2	3.5

Расчет электронных свойств sp^2+sp^3 гибридных фаз из УНТ показал, что ширина запрещенной зоны ΔE_g изменяется от 0 до 5.6 эВ. Пятнадцать из сорока четырех исследованных фаз имеют ширину запрещенной зоны равную 0 и должны проявлять металлические свойства. Остальные фазы должны проявлять полупроводниковые свойства. Самая большая ширина запрещенной зоны 5.6 эВ. У большинства фаз запрещённая зона не прямая.

В пятой главе выполнено модельное построение структуры гибридных фаз, получающихся в результате частичной сшивки фуллеритов C_{20} и C_{24} . Модельный механизм частичной сшивки фуллеренов изображен на рисунке 7. Изображения оптимизированных методом DFT-GGA структур двух гибридных фаз и их элементарных ячеек приведено на рисунке 8. Расчетные значения структурных параметров фаз и некоторых свойств приведены в таблице 5. Энергия сублимации фаз находится в пределах, характерном для углеродных материалов, которые стабильно существуют в нормальных условиях. На рисунках 9 приведены результаты расчетов плотности электронных состояний фаз на основе фуллеритов. У фазы на основе

фуллерита C_{20} ширина запрещенной зоны оказалась равной нулю, а у второй фазы $\Delta E_g = 1.758$ эВ.

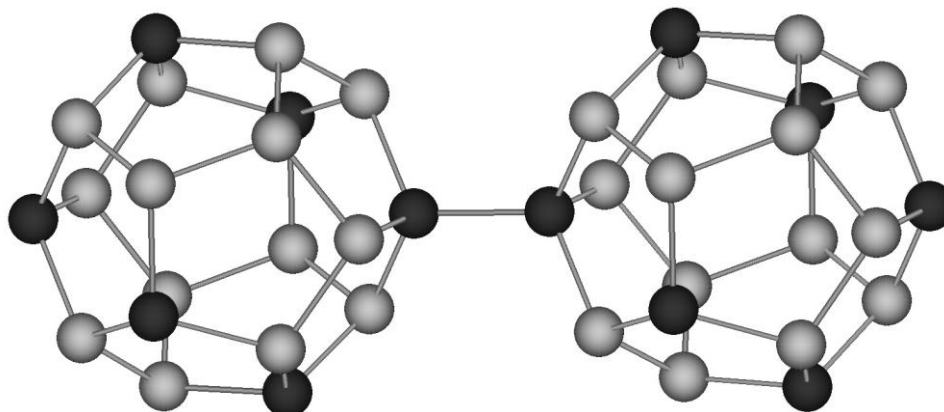


Рис. 7. Иллюстрация частичной полимеризации соседних фуллеренов C_{20} при образовании гибридной фазы (темный цвет выделяют атомы гибридного углерода sp^3 , через которые происходит сшивка между соседними фуллеренами, серые атомы находятся в состоянии sp^2 -гибридизации).

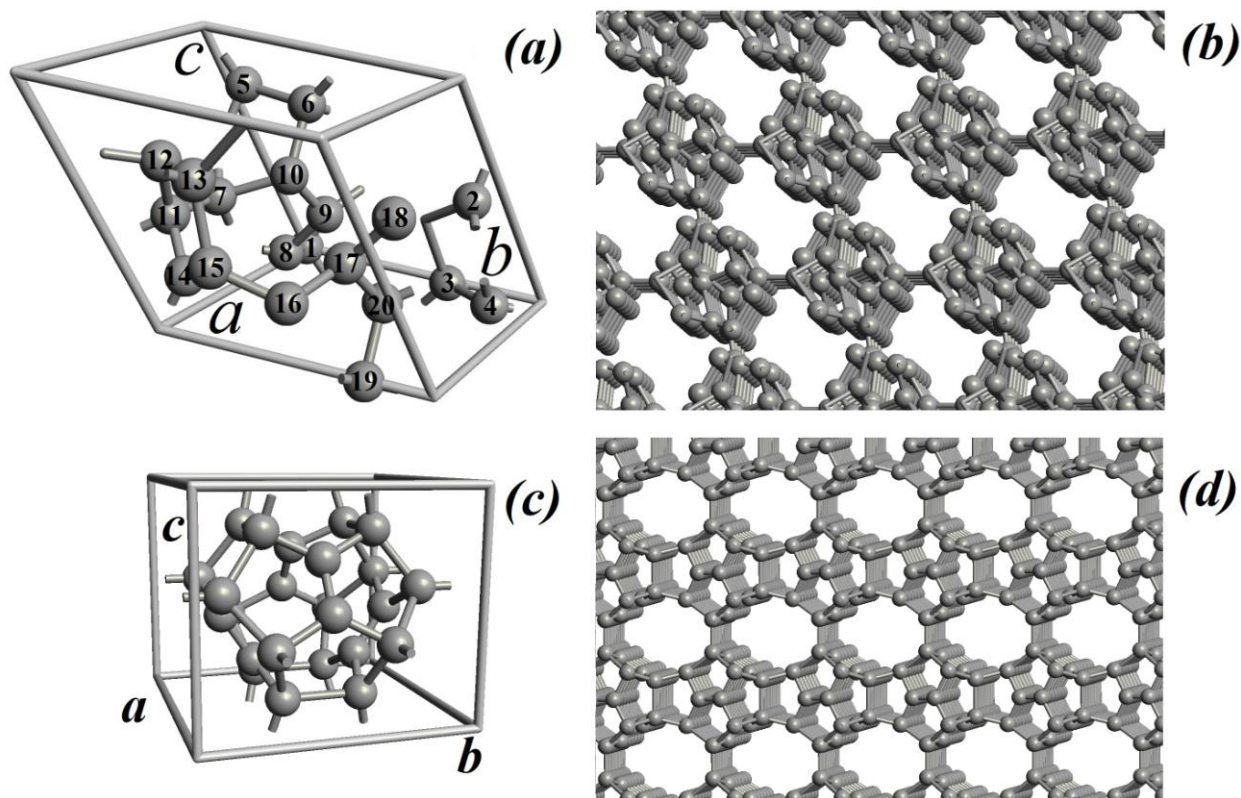


Рис. 8. (a, b, c, d). Элементарные ячейки (a, c) и кристаллические структуры (b, d) sp^2+sp^3 углеродных фаз, полученных полимеризацией: C_{20a} фуллерит (a, b) и C_{24a} фуллерит (c, d).

Табл. 3. Параметры элементарных ячеек структурные параметры гибридных sp^2+sp^3 фаз ((G) - графит; (D) - кубический алмаз; ΔE_{tot} - разница энергий; E_{tot} - полная энергия; ρ – плотность; E_{sub} - сублимация энергии; ΔE_g - ширина запрещенной зоны; C_{20a} и C_{24a} – гибридная углеродная sp^2+sp^3 фазы, полученные при полимеризации фуллеритов C_{20} и C_{24} ; $T_{(8,0)aA4c}$ и $T_{(8,0)aA4d}$ - гибридные углеродные sp^2+sp^3 фазы, полученные из пучков углеродных нанотрубок (8,0)).

Фаза	$C_{(20)a}$	$C_{(24)a}$	$T_{(8,0)aA4c}$	$T_{(8,0)aA4d}$	G	D
a (Å)	5.999	6.13	8.950	6.399	2.487	3.596
b (Å)	5.840	6.108	4.380	4.253	2.487	3.596
c (Å)	5.832	5.198	12.114	6.399	7.333	3.596
α (°)	118.18	90	90.05	70.60	90	90
β (°)	69.89	90	46.19	83.72	90	90
γ (°)	110.01	90	104.36	70.59	120	90
N, ат	20	24	32	16	4	2
$sp^2:sp^3$	7:3	3:1	1:1	1:1	–	0
E_{tot} , эВ	-3129.54	-3753.49	-5021.7	-2511.9	-629.35	-314.55
E_{tot} , эВ/ат	-156.477	-156.395	-156.93	-156.99	-157.34	-157.28
ΔE_{tot} , эВ/ат	0.799	0.881	0.41	0.35	0	0.06
E_{sub} , эВ/ат	6.981	6.899	7.37	7.43	7.78	7.72
ΔE_g , эВ	0	1.758	0.126	0.418	0	5.6
ρ , г/см ³	2.844	2.459	1.982	2.059	2.2	3.5

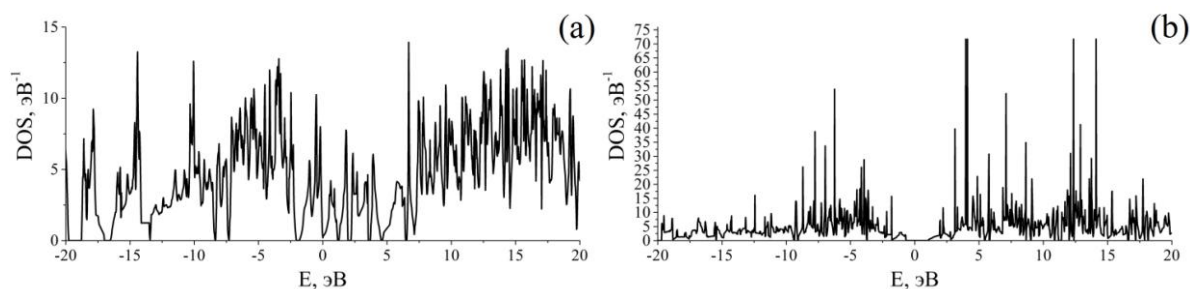


Рис. 9. Зонная структура углеродных фаз sp^2+sp^3 , полученных полимеризацией: фуллерит C_{20} (а) и фуллерит C_{24} (б).

В заключительном разделе диссертации был выполнен анализ полученных результатов, сформулированы закономерности формирования структуры гибридных sp^2+sp^3 фаз, найдены взаимосвязи их структурных характеристик и электронных свойств, а также предложены способы экспериментального синтеза новых теоретически исследованных фаз.

Количественной характеристикой, которая может характеризовать степень деформации различных sp^2+sp^3 гибридных фаз, может быть деформационный параметр Def, который характеризует степень отличия структуры гибридных фаз по сравнению со структурами идеальных графена и алмаза. В гибридных фазах, как отмечалось ранее, углы между связями,

образуемыми соседними атомами, отличаются от угла в 120 градусов, характерного для графеновых слоев, и угла в 109.47°, характерного для алмаза. С другой стороны, гибридные фазы характеризуются энергиями сублимаций, которые могут выступать в качестве грубой оценки устойчивости их структуры. Анализ взаимосвязи энергии сублимации и деформационных параметров показал, что имеется отчетливая взаимосвязь этих характеристик. График зависимости приведен на рисунке 10. На рисунке по оси абсцисс отложены значения деформационного параметра Def в относительных единицах, а по оси ординат – энергия углерод-углеродной связи E_{c-c} , ккал/моль. Действительно, из графика видно, что минимальной энергии связей и соответственно максимальной энергии сублимации соответствуют минимальные значения деформационных параметров. С увеличением степени деформации структуры и, соответственно, ростом параметра Def, энергия связей и сублимации уменьшается, что должно сопровождаться уменьшением устойчивости структуры гибридных фаз. Зависимость, изображенная на рисунке 10, также подтверждается такими характеристиками гибридных фаз, как кольцевые параметры Уэллса, характеризующие структурные состояния атомов в их структуре.

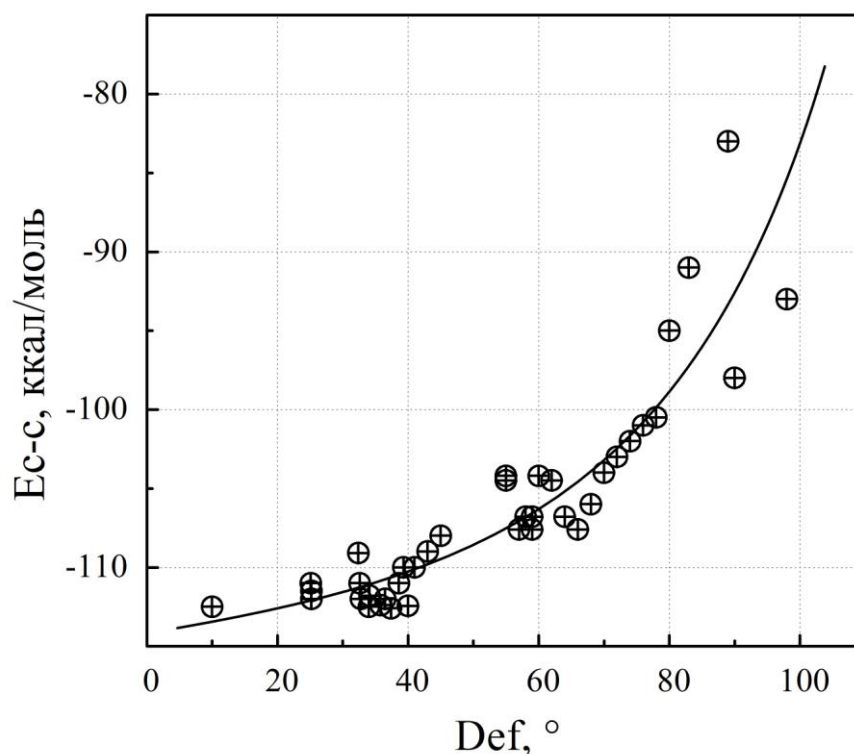


Рис. 10. График зависимости средней энергии связей от деформационного параметра.

Наиболее вероятным практическим применением новых sp^2+sp^3 гибридных углеродных материалов является, по-видимому, их использование в качестве материалов электронной техники, где требуются как проводники, так и полупроводники, и диэлектрики, а также в качестве конструкционных материалов, учитывая возможность варьировать жесткость материала путем изменения количества атомов sp^3 . Из-за пористой структуры большинства гибридных sp^2+sp^3 фаз, вероятно, их можно использовать в качестве молекулярных сит и/или адсорбентов. Фазы, хорошо адсорбирующие атомы водорода или лития, могут быть использованы при конструировании аккумуляторов высокой емкости.

Выводы

1. Разработана схема модельного построения структуры всевозможных гибридных углеродных фаз, состоящих из sp^2+sp^3 гибридизированных атомов. Структура гибридных фаз может быть модельно построена в результате частичной сшивки или совмещения наноструктур-предшественников, таких как графеновые слои, углеродные нанотрубки или фуллерены.

2. В результате анализа возможной структуры новых гибридных углеродных фаз и построения их структуры при помощи разработанной модельной схемы, установлена возможность существования 22 фаз на основе слоев графена, 63 фазы, структура которых получается при сшивке и совмещении углеродных нанотрубок, 2 фазы из фуллереновых конденсатов C_{20} и C_{24} , полученных путем сшивки. Из этих 89 фаз некоторые оказались с одинаковой структурой – уникальными были только 76 фаз. Были рассмотрены только те фазы, число структурных состояний атомов в которых минимально, то есть две. На основе графенового слоя L_6 возможно формирование структуры 8 гибридных sp^2+sp^3 углеродных фаз, атомы в которых находятся в двух различных структурных позициях, на основе графеновых слоев L_{4-8} – 4 фазы, из L_{3-12} – 2 фазы, из L_{4-6-12} – 8 фаз. В результате анализа нанотрубок установлено, что гибридные sp^2+sp^3 углеродные фазы с минимальным числом различающихся атомных позиций могут быть получены только из креслообразных (2,2), (3,3), (4,4), (6,6) и зигзагообразных (3,0), (4,0), (6,0), (8,0), (9,0) и (12,0) нанотрубок. При сшиве жгутов креслообразных нанотрубок могут быть получены 15 фаз, из них 12 уникальных, а при совмещении кресло УНТ 6 фаз с 5 уникальными. При сшивке зигзаг получили 32 фазы, из которых 30 уникальных, а при

совмещении зигзаг 12 фаз, из которых 5 фаз являются уникальными. Сравнительный анализ структуры соединений, выполненный по значениям параметров Rng, позволил установить, что некоторые из фаз имеют одинаковую структуру и могут быть получены из жгутов различных нанотрубок с различной координацией. Всего уникальных фаз оказалось 52, из которых 17 на основе кресло УНТ и 35 на основе зигзаг УНТ. Кроме того, были построены структуры двух гибридных sp^2+sp^3 фаз, модельно построенных из фуллеренов C_{20} и C_{24} , в результате частичной сшивки фуллереновых конденсатов.

3. Расчеты молекулярно-механическим методом ММ+ позволили рассчитать геометрически оптимизированную структуру всех sp^2+sp^3 гибридных фаз, построенных при помощи модельной схемы. Для этих фаз были рассчитаны параметры элементарных ячеек, длины межатомных связей и углы между ними. В результате расчетов установлено, что кристаллические решетки фаз относятся к моноклинной, триклинной, гексагональной, тетрагональной и орторомбической сингониям, в элементарных ячейках содержится от 6 до 48 атомов. Значения длин межатомных связей и углов между ними отличаются от величин, характерных как для графита, так и для алмаза. Кольцевые параметры Rng фаз сильно отличаются от характерных для графита и алмаза – в этих параметрах, кроме шестизвенных колец, имеются кольца, состоящие из 4, 8, 10 и 12 атомов. Имеется зависимость средней энергии углерод-углеродных связей от значения деформационного параметра Def, характеризующая степень отличия структурных состояний атомов в гибридных фазах от состояний в графите и алмазе – чем больше параметр деформации, тем больше значение энергии связей.

4. В результате расчетов геометрически оптимизированной структуры методом теории функционала плотности в градиентном приближении (DFT-GGA) было установлено, что структура 29 из 76 модельно построенных уникальных sp^2+sp^3 фаз оказалась неустойчивой и трансформировалась в структуру исходных графеновых слоев, нанотрубок или в структуру алмазоподобных соединений. Из фаз, модельно построенных на основе графеновых слоев, устойчивой оказалась всего одна фаза L_{6a3} . Устойчивых уникальных фаз, модельно построенных из жгутов нанотрубок, оказалось 44. Обе фазы, построенные из фуллеренов C_{20} и C_{24} , имеют устойчивую структуру. Энергии сублимации устойчивых гибридных фаз изменяются в диапазоне от 7.26 до 7.78 эВ/атом, что меньше значений, характерных для графена 7.78 эВ/атом и алмаза 7.72 эВ/атом. Такие значения энергии

сублимации свидетельствуют о меньшей устойчивости этих фаз в сравнении с графитом и алмазом. Плотность sp^2+sp^3 гибридных фаз изменяется в диапазоне от 2.46 до 3.65 г/см³. Имеется взаимосвязь энергии сублимации гибридных фаз и степени деформации их структуры – чем меньше энергия сублимации, чем больше степень деформации структуры фаз по сравнению с идеальными структурами графита и алмаза.

5. В результате расчетов методом DFT-GGA зонной структуры и плотности электронных состояний sp^2+sp^3 гибридных углеродных фаз установлено, что ширина запрещенной зоны может варьироваться от нуля до 5.6 эВ, поэтому электрические свойства гибридных фаз могут варьироваться от свойств металла до свойств полупроводников. У большинства фаз запрещенная зона не прямая. Самая большая ширина запрещенной зоны 5.6 эВ наблюдается для фазы $T_{(8,0)}a_{A4d}$. Отчетливой зависимости ширины запрещенной зоны от соотношения атомов, находящихся в sp^2 и sp^3 гибридизированных состояниях, не найдено. Причина этого в том, что проводящие свойства фаз определяются не только наличием или отсутствием sp^2 атомов, имеющих π -электроны, но и их пространственным распределением кристаллической решетке.

Публикации автора по теме диссертации

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, для публикации материалов диссертационных работ

в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus

- A1. Тиньгаев, М.И. Структура новых sp^2+sp^3 гибридных углеродных фаз, получаемых совмещением (n,n) однослойных углеродных нанотрубок / М.И. Тиньгаев, Е.А. Беленков // Письма о материалах. – 2015. – Т. 5, № 1. – С. 15–19. (DOI: 10.22226/2410-3535-2015-1-15-19)
- A2. Тиньгаев, М.И. Гибридные фазы из углеродных нанотрубок (8,0) / М.И. Тиньгаев, Е.А. Беленков // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2017. – Т. 14, Вып. 2. – С. 193–199.
- A3. Tingaev, M.I. Hybrid sp^2+sp^3 carbon phases created from carbon nanotubes / M.I. Tingaev, E.A. Belenkov // IOP Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 917. – P. 032013. (DOI :10.1088/1742-6596/917/3/032013)
- A4. Tingaev, M.I. Carbon materials formed by polymerization of C_{20} and C_{24} fullerenes / M.I. Tingaev, E.A. Belenkov // IOP Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1124. – P. 022011. (DOI: 10.1088/1742-6596/1124/2/022011)

- A5. Tingaev, M.I. Structure and martensitic transformations of hybrid sp^2+sp^3 carbon phases / M.I. Tingaev, E.A. Belenkov // Materials Research Proceedings. – 2018. – Vol. 9. – P. 174–177. (DOI: 10.21741/9781644900017-33)

в журналах из списка ВАК

- A6. Тиньгаев, М.И. Структура и электронные свойства гибридной углеродной фазы, формирующейся при полимеризации жгута нанотрубок (6,0) / М.И. Тиньгаев, Е.А. Беленков // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов», Тверь: ТвГУ. – 2017. – Вып. 9. – С. 481–487. (ISBN 978-5-7609-1275-6)
- A7. Тиньгаев, М.И. Расчет структуры и электронных свойств гибридной фазы, формирующейся при полимеризации фуллеренов C_{20} / М.И. Тиньгаев, Е.А. Беленков, В.М. Березин // Челябинский физико-математический журнал. – 2017. – Т. 2. – Вып. 4. – С. 489–496.
- A8. Тиньгаев, М.И. Структура гибридных углеродных фаз, формирующихся из гексагонального графена / М.И. Тиньгаев, Е.А. Беленков // Челябинский физико-математический журнал. – 2018. – Т. 3, Вып. 4. – С. 486–497. (DOI: 10.24411/2500-0101-2018-13409)

Статьи в других журналах и сборниках трудов научных конференций

- A9. Беленков, Е.А. Получение гибридных углеродных sp^2 и sp^3 фаз из слоев графена L_{4-8} / М.И. Тиньгаев, Е.А. Беленков // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов», Тверь: ТвГУ. – 2014. – Вып. 6. – С. 42–47. (ISBN 978-5-7609-0971-8)
- A10. Беленков, Е.А. Молекулярно-кристаллическая структура углеродных соединений / Е.А.Беленков, В.А. Грешняков, В.В. Мавринский, Т.Е. Беленкова, А.Е. Коченгин, М.И. Тиньгаев, В.М. Чернов // Сборник статей «Физика молекул и кристаллов», Уфа: БашГУ. – 2014. – С. 252–261. (ISSN/ISBN ISBN 978-5-905269-42-4)
- A11. Беленков, Е.А. Структура гибридных sp^2+sp^3 фаз из углеродных нанотрубок / М.И. Тиньгаев, Е.А. Беленков // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов», Тверь: ТвГУ. – 2015. – Вып. 7. – С. 111–116. (ISBN 978-5-7609-1071-4)
- A12. Тиньгаев, М.И. Гибридные углеродные фазы из sp^2+sp^3 гибридизированных атомов / М.И. Тиньгаев, Е.А. Беленков // Сборник трудов конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН. – 2016. – С. 297–299. (ISBN 978-5-7691-2444-0)

- A13. Тиньгаев, М.И. Гибридные углеродные фазы, образующиеся при «сшивке» жгутов углеродных нанотрубок (9,0) / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков, М.И. Тиньгаев // Сборник трудов VI Международной научной конференции для молодых ученых «Наноматериалы и технологии: проблемы и перспективы», Саратов: СГТУ. – 2017. – С. 20–22. (ISBN 978-5-7433-3165-9)
- A14. Беленков, Е.А. Структурные разновидности политипов углеродных соединений / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков, М.И. Тиньгаев // Сборник трудов международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала: Институт физики ДНЦ РАН. – 2017. – С. 403–406.

Тезисы докладов научных конференций

- A15. Тиньгаев, М.И. Структура новых углеродных фаз, состоящих из sp^2 и sp^3 гибридизированных атомов / М.И. Тиньгаев, Е.А. Беленков // Тезисы докладов VII Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых "Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании", 2014, Уфа: БашГУ. – 2014. – С. 41. (ISBN 978-5-74-77-3648-1)
- A16. Беленков, Е.А. Молекулярно-кристаллическая структура углеродных соединений // Е.А.Беленков, В.А. Грешняков, В.В. Мавринский, Т.Е. Беленкова, А.Е. Коченгин, М.И. Тиньгаев, В.М. Чернов // Нелинейные и резонансные явления в конденсированных средах: сборник тезисов докладов, Уфа: ИФМК УНЦ РАН. – 2014. – С. 5.
- A17. Тиньгаев, М.И. Расчет структуры sp^2+sp^3 гибридизированных углеродных фаз / М.И. Тиньгаев, Е.А. Беленков // Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники: Тезисы докладов II Всероссийской научной молодежной конференции, Уфа: БашГУ. – 2014. – С. 74. (ISBN 978-5-7477-2558-4).
- A18. Беленков, Е.А. Структура и свойства новых углеродных функциональных материалов из атомов углерода в sp^2 и sp^3 гибридизированных состояниях / Е.А. Беленков, М.И. Тиньгаев // Тезисы докладов Шестой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Москва: НИТУ «МИСиС». – 2015. – С. 309. (ISBN 978-5-87623-937-2)
- A19. Беленков, Е.А. Гибридные углеродные фазы, получающиеся из графеновых слоев и нанотрубок / Е.А. Беленков, М.И. Тиньгаев // Тезисы докладов международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Челябинск: ЧелГУ. – 2015. – С. 149. (ISBN 978-5-7271-1315-8)
- A20. Беленков, Е.А. Гибридные углеродные материалы из sp^2 и sp^3 гибридизированных атомов / Е.А. Беленков, М.И. Тиньгаев // Тезисы докладов первой российской конференции «Графен – молекула и 2D-

- кристалл», Новосибирск: ИНХ СО РАН. – 2015. С. 168. (ISBN 978-5-901688-33-5)
- A21. Тиньгаев, М.И. Гибридные углеродные фазы, получаемые из зигзагообразных нанотрубок / Е.А. Беленков, М.И. Тиньгаев // Тезисы докладов научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков, Уфа: БашГУ. – 2015. – С. 48. (ISBN 978-5-7477-2457-0)
- A22. Беленков, Е.А. Гибридные фазы, получаемые из жгутов зигзагообразных углеродных нанотрубок / Е.А. Беленков, М.И. Тиньгаев // Тезисы докладов VIII Международной школы-конференции «Фундаментальная математика и её приложения в естествознании», Уфа: БашГУ. – 2015. С. 39. (ISBN 978-5-7477-3913-0)
- A23. Беленков, Е.А. Структура гибридных фаз на основе углеродных нанотрубок / Е.А. Беленков, М.И. Тиньгаев // Тезисы докладов международной заочной научно-практической конференции «Новые технологии в материаловедении», Уфа: БашГУ. – 2015. – С. 210–211. (ISBN 978-5-7477-4002-0)
- A24. Беленков, Е.А. Электронная структура гибридных фаз из креслообразных углеродных нанотрубок / Е.А. Беленков, М.И. Тиньгаев // Тезисы докладов двадцать первой Всероссийская научной конференции студентов-физиков и молодых учёных, Омск: ОмГУ. – 2015. – С. 173–174.
- A25. Belenkov, E.A. Novel polymorphs of Diamond-Like carbon / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov, M. I. Tingaev // XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry, Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. – 2016. – P. 174. (ISBN 978-5-7691-2451-8)
- A26. Тиньгаев, М.И. Исследование структуры и свойств гибридной фазы, получающейся из углеродных нанотрубок (8,0) / М.И. Тиньгаев // Тезисы докладов IV всероссийской научной конференции с международным участием «Актуальные проблемы микро- и нанoeлектроники», Уфа: БашГУ. – 2016. – С. 178. (ISBN 978-5-7477-3959-8)
- A27. Тиньгаев, М.И. Структура углеродной фазы, получающейся в результате полимеризации углеродных нанотрубок / М.И. Тиньгаев, Е.А. Беленков // Тезисы докладов IX международной школы-конференции «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании», Уфа: БашГУ. – 2016. – С. 58–59. ISBN 978-5-7477-4176-8
- A28. Belenkov, E.A. Hybrid sp^2+sp^3 carbon phases created from carbon nanotubes / E. A. Belenkov, M. I. Tingaev // 4th International School and Conference «Saint Petersburg Open 2017», St-Petersburg: St Petersburg Academic University. – 2017. – P. 74–75.
- A29. Тиньгаев, М.И. Структура углеродной фазы, получающейся в результате полимеризации углеродных нанотрубок / М.И. Тиньгаев, Е.А. Беленков // VI Международная молодежная научная школа-

- конференция «Современные проблемы физики и технологий», Москва: НИЯУ МИФИ. – 2017. – С. 308–309. (ISBN 978-5-7262-2359-9)
- A30. Тиньгаев, М.И. Углеродные материалы из sp^2+sp^3 гибридизированных атомов, получающиеся при полимеризации углеродных нанотрубок (9,0) / М.И. Тиньгаев // XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов». Москва. 17-20 октября 2017 г. / Сборник трудов, Москва: ИМЕТ РАН. – 2017. – С. 155–156. (ISSN/ISBN 978-5- 9500763-3-6)
- A31. Tingaev, M. I. Carbon materials formed by polymerization of C_{20} and C_{24} fullerenes / E.A. Belenkov, M. I. Tingaev // 5th International School and Conference «Saint Petersburg Open 2018», St-Petersburg: St Petersburg Academic University. 2018. – P. 117–118.
- A32. Belenkov, E.A. Structure and martensitic transformations of hybrid sp^2+sp^3 phases / E.A. Belenkov, M. I. Tingaev // Новые материалы: дизайн, синтез, функциональные свойства. Челябинск: ЧелГУ. – 2018. – С. 18.
- A33. Тиньгаев, М.И. Расчет структуры углеродных материалов, получающихся при полимеризации фуллерита C_{20} / Е.А. Беленков, М.И. Тиньгаев // VII Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», Москва: НИЯУ МИФИ. – 2018. – С. 341–342. (ISBN 978-5-7262-2466-4)
- A34. Тиньгаев, М. И. Расчет структуры углеродных материалов, получающихся при полимеризации фуллерита C_{20} / М.И. Тиньгаев // Сборник тезисов докладов V всероссийской научной молодежной конференции с международным участием «Актуальные проблемы микро- и нанoeлектроники», Уфа: БашГУ. – 2018. – С. 131. (ISBN 978-5-7477-4218-5)

Подписано в печать _____.2019.

Формат 60 x 84 1/ 16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 2,1. Уч.-изд. л. 2,0.

Тираж 100 экз. Заказ _____. Бесплатно.

Челябинский государственный университет,
454021, Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

Полиграфический участок издательского центра ЧелГУ,
454021, Челябинск, ул. Молодогвардейцев, 57^б