

НОВАЯ МОНОКЛИННАЯ ПОЛИМОРФНАЯ РАЗНОВИДНОСТЬ АЛМАЗА, ОБРАЗУЕМАЯ ИЗ ГРАФЕНОВЫХ СЛОЕВ

В.А. Грешняков, Е.А. Беленков

*Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация
E-mail: belenkov@csu.ru*

Методами теории функционала плотности в приближении локальной плотности рассчитана геометрически оптимизированная структура и ряд свойств новой углеродной алмазоподобной фазы. Кристаллическая решетка фазы моноклинная ($P2_1/m$). Эта фаза может быть получена при сжатии графита в направлении [001]. В результате расчетов найдены значения следующих характеристик фазы: энергия сублимации – 8,67 эВ/атом; объемный модуль – 458 ГПа; твердость по Виккерсу – 90,9 ГПа; ширина запрещенной зоны – 4,5 эВ. Расчет трансформации графита в новую фазу при сжатии показал, что давление фазового перехода составляет 60 ГПа. Идентифицировать новую моноклинную фазу можно по рассчитанной порошковой рентгенограмме.

Ключевые слова: алмаз, алмазоподобная фаза; кристаллическая структура, электронная структура; компьютерное моделирование.

Введение

Алмазоподобные фазы – это полиморфные разновидности алмаза, структура которых образована четырехкоординированными атомами углерода [1–3]. Атомы в структуре алмазоподобных фаз могут находиться как в эквивалентных, так и в неэквивалентных кристаллографических позициях. Априори предполагается, что наиболее устойчивыми должны быть фазы с эквивалентными позициями атомов, потому что наиболее устойчивыми аллотропными модификациям и углерода являются гексагональный графит и кубический алмаз, в которых все атомы находятся в эквивалентных позициях. Однако это допущение не является строго доказанным. Возможно, существуют алмазоподобные фазы из неэквивалентных атомов, которые могут быть стабильными при нормальных условиях. Поэтому необходимы исследования устойчивости алмазоподобных фаз, состоящих из атомов, находящихся в различных кристаллографических позициях. Такие фазы можно получить по методике, описанной в работах [2, 3]. По данной методике алмазоподобные фазы модельно могут быть получены в результате сшивки или совмещения предшественников – 3D-графитов, графеновых слоев, нанотрубок или фуллереноподобных кластеров. Для получения фаз с неэквивалентными позициями атомов в качестве предшественников можно использовать любых предшественников, а не только те структуры, которые состоят из атомов в эквивалентных состояниях. В данной работе была исследована алмазоподобная фаза с четырьмя различными кристаллографическими позициями атомов, модельно получаемая в результате сшивки слоев гексагонального графена.

Методика расчетов

Кристаллическая структура моноклинной алмазоподобной фазы была рассчитана в результате геометрической оптимизации методом теории функционала плотности (density functional theory – DFT) [4] в приближении локальной плотности (local density approximation – LDA). Для расчетов был использован функционал обменно-корреляционной энергии Perdew–Zunger [5]. Влияние ионных остовов учитывалось через сохраняющие норму псевдопотенциалы. Для вычислений была использована сетка $12 \times 12 \times 12$ из k -точек. Кинетическая энергия отсечки составляла 60 Ридберг. Оптимизация структур выполнялась при использовании метода сопряженных градиентов, пока величина сил, действующих на атом, и напряжений не станет меньше 0,15 мэВ/нм и 0,2 ГПа соответственно. Объемный модуль был определен по методике из работы [6]. Значения

удельных объемов и разностных полных энергий, которые необходимы для определения объемного модуля, были рассчитаны методом DFT-LDA при относительном изменении объема фазы от 0 до 1,5 %. Твердость по Виккерсу рассчитана по эмпирической методике, описанной в работе [7]. Порошковая рентгеновская дифрактограмма алмазоподобной фазы рассчитана с помощью стандартной методики [8], а также при длине волны излучения 1,5405 Å (Cu- α), среднем размере кристаллитов в 50 нм и значениях координат атомов и параметров элементарной ячейки, найденных методом DFT-LDA.

Для оценки устойчивости и определения условий, при которых можно синтезировать новую моноклинную алмазоподобную фазу, были выполнены модельные исследования фазового перехода графита в данную алмазоподобную фазу по методике из работы [9].

Результаты и обсуждение

Модельно структура новой алмазоподобной фазы может быть сформирована в результате сшивки гексагональных графеновых слоев L_6 . Сшивка слоев производится таким образом, чтобы атомы каждого графенового слоя образовывали одинаковое число связей с атомами двух близлежащих слоев (рис. 1, а). Кристаллическую структуру алмазоподобной фазы, образовавшуюся в процессе геометрической оптимизации, можно наблюдать на рис. 1, б.

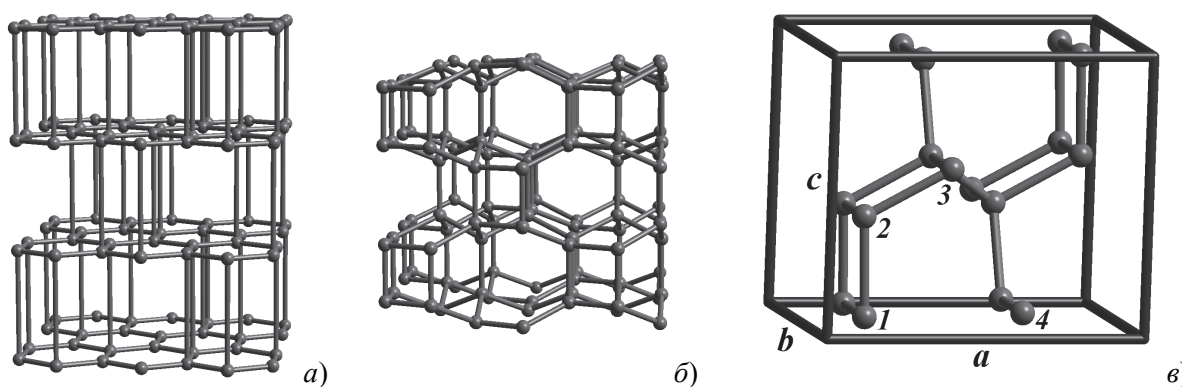


Рис. 1. а) сшивка гексагональных графеновых слоев L_6 ; б) фрагмент структуры моноклинной алмазоподобной фазы, полученный в результате геометрической оптимизации сшитых графеновых слоев; в) элементарная ячейка алмазоподобной фазы (цифрами отмечены кристаллографически неэквивалентные атомные позиции).

Проведенный анализ показал, что решетка Браве новой алмазоподобной фазы примитивная моноклинная (P), в которой содержится 16 атомов углерода. Кристаллическая решетка фазы относится к пространственной группе симметрии $P2_1/m$. Значения параметров элементарной ячейки, вычисленные методом DFT-LDA, составляют $a = 5,0201$ Å, $b = 4,3305$ Å, $c = 4,3752$ Å и $\beta = 89,53^\circ$. Координаты атомов в элементарной ячейке, выраженные в долях векторов элементарных трансляций, приведены в табл. 1.

Таблица 1
Координаты атомов в элементарной ячейке моноклинной алмазоподобной фазы в долях длин векторов элементарных трансляций (n – номер атома; N_c – номер кристаллографически неэквивалентной атомной позиции)

n	N_c	x	y	z	n	N_c	x	y	z
1	1	0,12552	0,06681	0,06929	9	1	0,87442	0,56690	0,93072
2	2	0,11514	0,07347	0,42404	10	2	0,88486	0,57352	0,57594
3	3	0,38632	0,06732	0,59151	11	3	0,61367	0,56743	0,40847
4	4	0,62372	0,06534	0,08335	12	4	0,37623	0,56542	0,91663
5	1	0,12552	0,43326	0,06929	13	1	0,87442	0,93318	0,93072
6	2	0,11514	0,42661	0,42404	14	2	0,88486	0,92656	0,57594
7	3	0,38632	0,43276	0,59151	15	3	0,61367	0,93265	0,40847
8	4	0,62372	0,43474	0,08335	16	4	0,37623	0,93466	0,91663

Дальнейший анализ геометрически оптимизированной структуры моноклинной фазы показал, что в этой фазе атомы находятся в четырех кристаллографически неэквивалентных позициях

(рис. 1, в). Кристаллографическая позиция каждого атома характеризуется длинами четырех межатомных ковалентных связей (L_i , где $i = 1-4$) и шестью углами между углерод-углеродными связями (β_{ij} , $i = 1-4$, $i < j \leq 4$), значения которых приведены в табл. 2. Кольцевые параметры, соответствующие четырем кристаллографическим позициям, следующие: $Rng_1 = Rng_3 = 4^1 6^5$, $Rng_2 = 4^2 6^3 8^1$, $Rng_4 = 6^6$. Степень напряженности кристаллической решетки алмазоподобной фазы может быть охарактеризована двумя деформационными параметрами, которые являются суммой модулей отклонений длин связей (Str) и углов между связями (Def) от соответствующих характеристик кубического алмаза [10, 11]. Поскольку в элементарной ячейке фазы имеется четыре неэквивалентных атомных позиции, то общие деформационные параметры определяются средним от деформационных параметров для этих атомных позиций. Следовательно, Str составляет $0,093 \text{ \AA}$, тогда как Def равен $39,8^\circ$.

Таблица 2

Структурные характеристики моноклинной алмазоподобной фазы: длины связей (L_i) и углы между связями (β_{ij}).

N_c	$L_1, \text{ \AA}$	$L_2, \text{ \AA}$	$L_3, \text{ \AA}$	$L_4, \text{ \AA}$	$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
1	1,5869	1,5528	1,5179	1,5309	88,94	112,41	111,95	112,65	117,63	111,45
2	1,5293	1,5528	1,5516	1,4732	91,06	90,98	115,59	116,70	117,56	117,90
3	1,5825	1,5516	1,5346	1,5063	89,02	111,99	112,78	114,95	114,80	111,53
4	1,5997	1,5346	1,5527	1,5309	111,99	111,37	111,95	106,18	106,56	108,48

Расчеты, выполненные в данной работе, показали, что моноклинная фаза обладает следующими структурными, энергетическими и механическими характеристиками: плотность (ρ) составляет $3,355 \text{ г/см}^3$; атомарный объем (V) – $5,944 \text{ \AA}^3$; энергия сублимации (E_{sub}) – $8,67 \text{ эВ/атом}$; модуль объемной упругости (B_0) – 458 ГПа ; твердость по Виккерсу (H_V) – $90,9 \text{ ГПа}$. Рассчитанные характеристики были сопоставлены с аналогичными величинами, рассчитанными таким же методом DFT-LDA, для кубического алмаза. Вычисленные значения структурных параметров и свойств кубического алмаза ($\rho = 3,546 \text{ г/см}^3$; атомарный объем (V) – $5,625 \text{ \AA}^3$; $E_{sub} = 8,96 \text{ эВ/атом}$; $B_0 = 538 \text{ ГПа}$; $H_V = 94,7 \text{ ГПа}$) хорошо соответствуют экспериментальным величинам [12], что свидетельствует об адекватности использованной методики расчета. Значения рассчитанных свойств новой алмазоподобной фазы меньше значений соответствующих свойств кубического алмаза на величину, находящуюся в диапазоне от $3,2$ до $14,9 \%$.

Свойства электронной системы моноклинной фазы были исследованы в результате расчетов зонной структуры и плотности электронных состояний. Зонная структура алмазоподобной фазы продемонстрирована на рис. 2, а. Изменение энергий электронов исследовано на десяти интервалах для восьми характерных точек в зоне Бриллюэна: ГВ, ВD, DZ, ZГ, ГY, YС, CZ, ZE, EA и АГ. Минимальная разница в значениях энергий электронов вершины валентной зоны и дна зоны проводимости наблюдается в центре зоны Бриллюэна (Г) и составляет $4,51 \text{ эВ}$. На рис. 2, б приведена расчетная плотность электронных состояний (*density of states* – DOS) моноклинной алмазоподобной фазы. Значение ширины запрещенной зоны, определенное по DOS-картине, составляет $4,56 \text{ эВ}$. Поскольку ширина запрещенной зоны кубического алмаза, вычисленная в работе [10] по аналогичной методике, составила $5,7 \text{ эВ}$ (что близко к экспериментальному значению $5,48 \text{ эВ}$ [12]), то можно утверждать, что исследуемая в данной работе углеродная алмазоподобная фаза является широкозонным полупроводником с прямой запрещенной зоной.

Модельная порошковая рентгенограмма моноклинной алмазоподобной фазы (рис. 3) была рассчитана по структурным параметрам, которые были найдены в результате расчетов методом DFT-LDA. По расположению главных дифракционных пиков рентгенограмма новой фазы достаточно сильно отличается от экспериментальных рентгенограмм гексагонального графита, кубического и гексагонального алмазов, однако ее вид близок к суперпозиции рентгенограмм гексагонального алмаза и графита. Поэтому о присутствии моноклинной фазы в синтезированных углеродных материалах достаточно точно можно судить по наличию на рентгенограмме двух дифракционных максимумов малой интенсивности: $I_{-101} = 13,4 \%$ ($2\theta = 29,0^\circ$) и $I_{-202} + I_{2-21} = 21 \%$ ($2\theta = 60,1^\circ$).

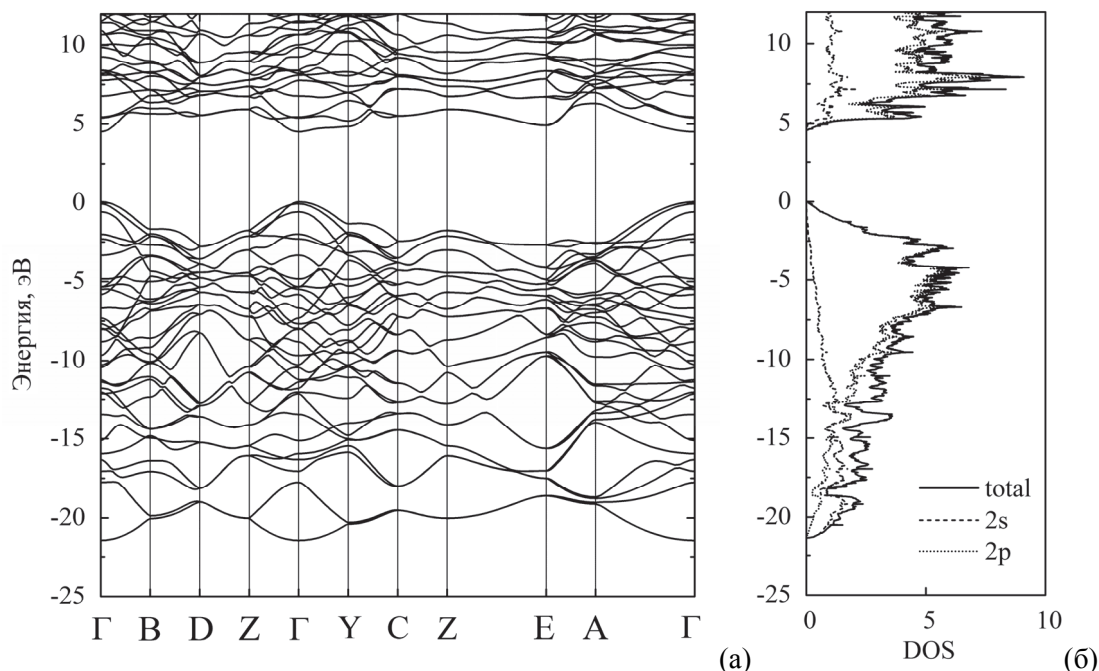


Рис. 2. а) зонная структура моноклинной алмазоподобной фазы, б) полная и парциальные плотности электронных состояний (нулевое значение энергии на графиках соответствует энергии Ферми).

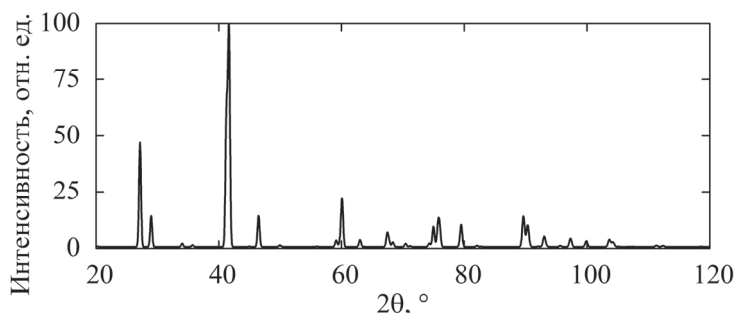


Рис. 3. Порошковая рентгенограмма моноклинной алмазоподобной фазы.

Графики изменения физических величин в процессе трансформации графита в новую алмазоподобную фазу приведены на рис. 4. Используя график зависимости полной энергии (E) от атомарного объема (V) графита и моноклинной алмазоподобной фазы (рис. 4, а), можно определить высоту энергетического барьера (Δ), который необходимо преодолеть для структурного преобразования графита в алмазоподобную фазу ($\Delta = 0,38$ эВ/атом). Атомарный объем графита в точке фазового перехода составляет $6,40 \text{ \AA}^3/\text{атом}$ при параметре элементарной ячейки графита $c = 4,861 \text{ \AA}$. По значениям V и E можно найти давление, при котором происходит фазовый переход. Давление было рассчитано по следующей формуле: $P = -dE/dV$. Структурное преобразование графита в алмазоподобную фазу представляет собой фазовый переход первого рода, при котором происходит скачкообразное увеличение плотности на 11,8 % при 60 ГПа.

Кроме того, для определения количества энергии, которое выделится или поглотится в результате фазового перехода графита в алмазоподобную фазу, была рассчитана разность их энтальпий ($\Delta H = H_{\text{monoclinic}} - H_{\text{graphite}}$). Расчет энтальпии производился из соотношения $H = E + PV_{\text{at}}$. Так как энтальпия определяется с точностью до константы, то значения энтальпии фазы рассчитывались относительно энтальпии графита, вычисленной при нулевом давлении. На рис. 4, б изображены графики энтальпии углеродных фаз в зависимости от давления в пределах от 0 до 70 ГПа. Расчеты показали, что структурный переход будет сопровождаться выделением энергии, величина которой при давлении фазового превращения составляет 0,34 эВ/атом.

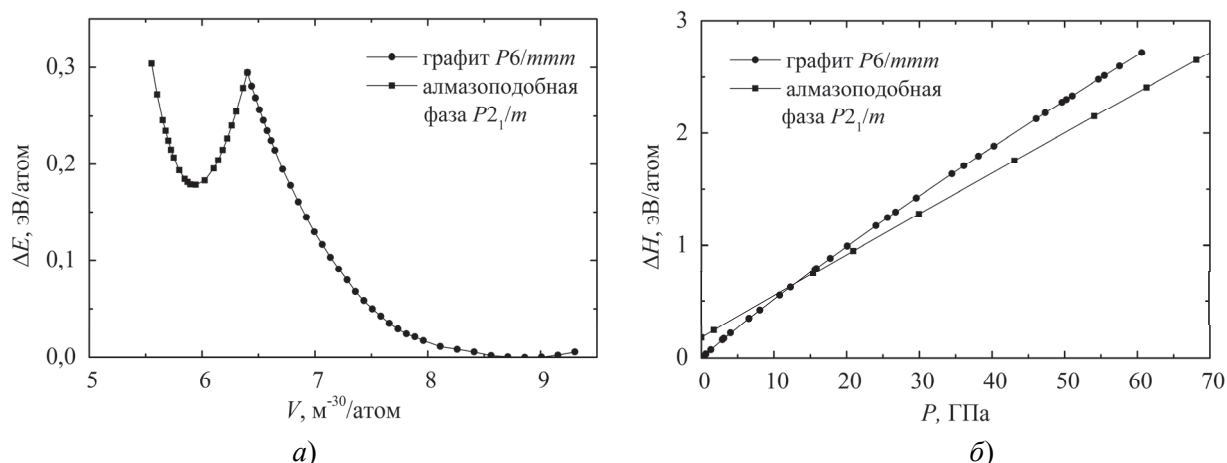


Рис. 4. Графики зависимостей термодинамических потенциалов от переменных для графита и моноклинной алмазоподобной фазы: а) разностной полной энергии от атомарного объема, б) энтальпии от давления.

Заключение

Таким образом, в данной работе рассчитаны геометрически оптимизированная структура и некоторые свойства новой углеродной алмазоподобной фазы. Кроме того, проведены расчеты фазового перехода гексагонального графита в моноклинную алмазоподобную фазу. Установлено, что изученная алмазоподобная фаза должна быть достаточно устойчивой, так как величина потенциально барьера, отделяющего структурные состояния, соответствующие графиту и этой фазе, составляет 0,12 эВ/атом, что примерно в три раза энергии тепловых колебаний при нормальных условиях. Экспериментальное получение этой фазы возможно в результате сжатия гексагонального графита при давлении ~ 60 ГПа.

Ряд свойств новой алмазоподобной фазы по значениям близок к свойствам кубического алмаза. Так, плотность, энергия сублимации и твердость по Виккерсу моноклинной фазы не более чем на 5,4 % уступают значениям соответствующих характеристик алмаза. Значения ширины запрещенной зоны и модуля объемной упругости новой фазы меньше значений этих характеристик для кубического алмаза на 15–21 %. Энергетические и механические свойства фазы, исследованной в данной работе, превосходят свойства большинства алмазоподобных фаз, состоящих из атомов в эквивалентных кристаллографических позициях [10, 11, 13, 14], что указывает на высокую вероятность ее синтеза. Экспериментально идентифицировать моноклинную алмазоподобную фазу методом рентгеноструктурного анализа можно будет только по вторичным дифракционным максимумам низкой интенсивности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00030 мол_а.

Литература

1. Грешняков, В.А. Кристаллическая структура и свойства углеродных алмазоподобных фаз / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков, В.М. Березин. – Челябинск: ЮУрГУ, 2012. – 150 с.
2. Belenkov, E.A. Classification schemes of carbon phases and nanostructures / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // *New Carbon Materials*. – 2013. – Vol. 28, no. 4. – P. 273–283. DOI: 10.1016/S1872-5805(13)60081-5
3. Беленков, Е.А. Классификация структурных разновидностей углерода / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // *ФТТ*. – 2013. – Т. 55, № 8. – С. 1640–1650. DOI: 10.1134/S1063783413080039
4. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 136, no. 3B. – P. 864–871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864
5. Perdew, J.P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J.P. Perdew, A. Zunger // *Phys. Rev. B*. – 1981. – Vol. 23, no. 10. – P. 5048–5079. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.5048

6. Грешняков, В.А. Методика расчета модуля объемной упругости / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57, № 6. – С. 24–29. DOI: 10.1007/s11182-014-0297-4
7. Hardness of covalent crystals / F. Gao, J. He, E. Wu *et al.* // Phys. Rev. Lett. – 2003. – Vol. 91, no. 1. – P. 015502. DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.015502
8. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
9. Yin, M.T. Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to Si and Ge / M.T. Yin, M.L. Cohen // Phys. Rev. B. – 1982. – Vol. 26, no. 10. – P. 5668–5687. DOI: 10.1103/PhysRevB.26.5668
10. Belenkov, E.A. Novel carbon diamond-like phases LA5, LA7 and LA8 / E.A. Belenkov, M.M. Brzhezinskaya, V.A. Greshnyakov // Diam. Relat. Mater. – 2014. – Vol. 50. – P. 9–14. DOI: 10.1016/j.diamond.2014.08.012
11. Беленков, Е.А. Алмазоподобные фазы, получаемые из графеновых слоев / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // ФТТ. – 2015. – Т. 57, № 1. – С. 192–199. DOI: 10.1134/S1063783415010047
12. Pierson, H.O. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and application / H.O. Pierson. – Park Ridge: Noyes, 1993. – 402 p.
13. Беленков, Е.А. Алмазоподобные фазы, получаемые из нанотрубок и трехмерных графитов / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // ФТТ. – 2015. – Т. 57, № 6. – С. 1229–1239. DOI: 10.1134/S1063783415060049
14. Беленков, Е.А. Алмазоподобные фазы, получаемые из фуллереноподобных кластеров / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // ФТТ. – 2015. – Т. 57, № 11. – С. 2262–2271. DOI: 10.1134/S1063783415110062

Поступила в редакцию 15 апреля 2016 г.

Bulletin of the South Ural State University
Series "Mathematics. Mechanics. Physics"
2016, vol. 8, no. 3, pp. 72–78

DOI: 10.14529/mmph160307

NEW MONOCLINIC POLYMORPHIC VARIETY OF DIAMOND FORMED OF GRAPHENE LAYERS

V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov

Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation

E-mail: belenkov@csu.ru

Using the density functional theory method, geometrically optimized structure and some properties of a new carbon diamond-like phase are calculated in the local density approximation. The phase crystalline lattice is monoclinic ($P2_1/m$). This phase can be obtained by compressing the graphite in the direction of [001]. As a result of calculations, values of the following characteristics of the phase have been determined: the sublimation energy is 8,67 eV/atom; the volume modulus is equal to 458 GPa; the Vickers hardness is 90,9 GPa; the band gap is 4,5 eV. The calculation of graphite transformation into the monoclinic phase under compression has shown that the pressure of phase transition is 60 GPa. The new diamond-like phase can be identified by a calculated X-ray powder diffraction pattern.

Keywords: diamond; diamond-like phase; crystal structure; electronic structure; computer simulation.

References

1. Greshnyakov V.A., Belenkov E.A., Berezin V.M. *Kristallicheskaya struktura i svoystva ugle-rodnikhalmazopodobnikh faz* [Crystal structure and properties of diamond-like carbon phases]. Chelyabinsk: South Ural State University Publ., 2012, 150 p. (in Russ.)

2. Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. Classification schemes of carbon phases and nanostructures. *New Carbon Materials*, 2013, Vol. 28, no. 4, pp. 273–283. DOI: 10.1016/S1872-5805(13)60081-5
3. Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. Classification of structural modifications of carbon. *Phys. Solid State*, 2013, Vol. 55, no. 8, pp. 1754–1764. DOI: 10.1134/S1063783413080039
4. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 1964, Vol. 136, no. 3B, pp. 864–871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864
5. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 1981, Vol. 23, no. 10, pp. 5048–5079. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.5048
6. Greshnyakov V.A., Belenkov E.A. Technique for calculating the bulk modulus. *Russ. Phys. J.*, 2014, Vol. 57, no. 6, pp. 731–737. DOI: 10.1007/s11182-014-0297-4
7. Gao F., He J., Wu E., Liu S., Yu D., Li D., Zhang S., Tian Y. Hardness of covalent crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, Vol. 91, no. 1, pp. 015502. DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.015502
8. Umanskii Ya.S., Skakov Yu.A., Ivanov A.N., Rastorguev L.N. *Kristallografiya, rentgenografiya i elektronnaya mikroskopiya* [Crystallography, X-ray analysis and electron microscopy]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1982, 632 p. (in Russ.)
9. Yin M.T., Cohen M.L. Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to Si and Ge. *Phys. Rev. B*, 1982, Vol. 26, no. 10, pp. 5668–5687. DOI: 10.1103/PhysRevB.26.5668
10. Belenkov E.A., Brzhezinskaya M.M., Greshnyakov V.A. Novel carbon diamond-like phases LA5, LA7 and LA8. *Diam. Relat. Mater.*, 2014, Vol. 50, pp. 9–14. DOI: 10.1016/j.diamond.2014.08.012
11. Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. Diamond-like phases prepared from graphene layers. *Phys. Solid State*, 2015, Vol. 57, no 1, pp. 205–212. DOI: 10.1134/S1063783415010047
12. Pierson H.O. *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and application*. Park Ridge: Noyes, 1993, 402 p.
13. Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. Diamond-like phases obtained from nanotubes and three-dimensional graphites. *Phys. Solid State*, 2015, Vol. 57, no. 6, pp. 1253–1263. DOI: 10.1134/S1063783415060049
14. Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. Diamond-like phases formed from fullerene-like clusters. *Phys. Solid State*, 2015, Vol. 57, no. 11, pp. 2331–2341. DOI: 10.1134/S1063783415110062

Received April 15, 2016