

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ГРАФЕНА L_{4-8} В ПОЛИМОРФНУЮ РАЗНОВИДНОСТЬ АЛМАЗА LA7

Е.А. Беленков, В.А. Грешняков

Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация

E-mail: belenkov@csu.ru

Проведено исследование фазового перехода тетрагонального графена L_{4-8} в базоцентрированную орторомбическую полиморфную разновидность алмаза LA7 методом теории функционала плотности. Анализ возможных способов формирования фазы LA7 показал, что ее структура может быть получена в результате сильного одноосного сжатия тетрагонального графита с упаковкой АВ при давлении 42,5 ГПа. Расчеты также показали, что процесс этого структурного преобразования должен сопровождаться выделением энергии $\sim 0,52$ эВ/атом. Полиморфная разновидность алмаза LA7 может устойчиво существовать при нормальных условиях, так как величина потенциального барьера, разделяющего состояния, соответствующие графиту L_{4-8} и фазе LA7, составляет 0,34 эВ/атом. Для экспериментальной идентификации фазы LA7 были рассчитаны теоретические рентгенограммы фазового перехода «графит L_{4-8} –LA7».

Ключевые слова: алмаз; графен; полиморфизм; структурообразование; компьютерное моделирование.

Введение

Углеродные материалы с алмазоподобной структурой должны обладать высокими механическими характеристиками, так как они состоят из углеродных атомов в состояниях sp^3 -гибридизации, связанных прочными ковалентными связями, и имеют трехмерную жесткосвязанную структуру [1–2]. К настоящему времени теоретически предсказана возможность существования нескольких десятков полиморфных разновидностей алмаза [2–9], из которых экспериментально получены только несколько фаз [2]. Поэтому необходим поиск путей экспериментального получения новых, теоретически предсказанных полиморфов алмаза. Одним из возможных способов синтеза может быть воздействие высокими давлениями на углеродные материалы с графитоподобной структурой. Такими исходными материалами могут быть фуллереновые конденсаты, жгуты углеродных нанотрубок и кристаллы графита [1, 2, 8]. Из разнообразных полиморфных разновидностей алмаза, согласно теоретическим оценкам, одной из наиболее устойчивых фаз должна быть фаза LA7, в которой все атомы находятся в кристаллографически эквивалентных позициях [2, 6]. Для исследования фазовых превращений в углеродных материалах разработана методика, позволяющая теоретически исследовать эти процессы [10]. В данной работе выполнены расчеты фазового превращения тетрагонального графита L_{4-8} в полиморфную разновидность алмаза LA7.

Методика расчетов

Геометрически оптимизированные структуры и энергетические характеристики углеродных соединений были рассчитаны в программном пакете Quantum ESPRESSO [11] в рамках метода теории функционала плотности (ТФП). Расчеты были выполнены при использовании приближения локальной плотности (ПЛП) с функционалом обменно-корреляционной энергии Педью-Зангера [12]. Влияние ионных остовов учитывалось через сохраняющие норму псевдопотенциалы. В расчетах использовалась сетка $12 \times 12 \times 12$ из k -точек. Разложение волновых функций по усеченному базисному набору плоских волн. Размерность набора базисных функций была ограничена значением отсечки кинетической энергии, равным 800 эВ.

Для теоретического исследования фазовых переходов кристаллов гексагонального графена L_6 и тетрагонального графена L_{4-8} в полиморф алмаза LA7 с базоцентрированной орторомбической кристаллической решеткой ($Cmcm$) были использованы простые орторомбические элементарные ячейки, каждая из которых содержала по шестнадцать углеродных атомов (рис. 1, $a-v$). Моделирование фазовых переходов заключалось в расчетах геометрически оптимизированной структуры ряда переходных элементарных ячеек, у которых постепенно изменялся один из параметров (a , b или c). Для определения высоты потенциального барьера, разделяющего различные структурные состояния, и минимального давления фазового перехода были рассчитаны энергетические характеристики графитов и фазы LA7 при одноосном сжатии или растяжении их кристаллических решеток. Давление фазового перехода рассчитывалось по методике, описанной в работе [10]. Для сопоставительного анализа модельного фазового перехода графита в полиморф алмаза LA7 было исследовано преобразование кристалла гексагональной разновидности графена в 2H политип алмаза. Для расчетов использовалась орторомбическая элементарная ячейка 2H политипа алмаза, значения параметров которой были близки к соответствующим значениям параметров ячейки фазы LA7 (рис. 1, z).

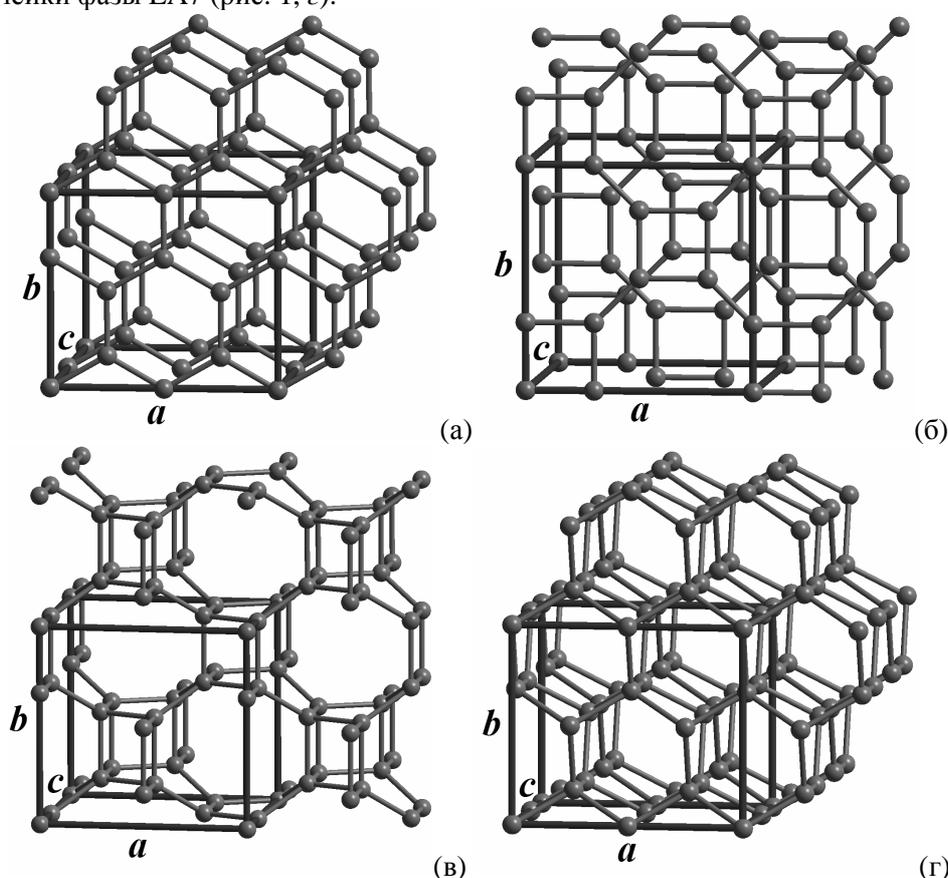


Рис. 1. Кристаллические структуры с выделенными элементарными ячейками для гексагональной разновидности графена L_6 (а), тетрагонального графена L_{4-8} (б), полиморфа алмаза LA7 (в) и 2H политипа алмаза (г)

Порошковые рентгенограммы углеродных фаз в процессе сжатия и декомпрессии были рассчитаны при использовании стандартной методики из работы [13] для характеристического излучения $Cu-K\alpha_1$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), средних размерах кристаллитов в 500 \AA и значениях координат атомов и параметров элементарных ячеек, вычисленных с помощью метода ТФП-ППП.

Результаты и обсуждение

В результате анализа возможных способов формирования орторомбической фазы LA7 установлено, что ее структура может быть получена из графита L_6 (пространственная группа $P6/mmm$) при сжатии по оси $[001]$. Другой возможный способ получения фазы LA7 заключается в сжатии кристалла из графена L_{4-8} по оси $[001]$. Структура гексагонального политипа алмаза может быть сформирована при сильном сжатии $P6/mmm$ графита L_6 по оси $[001]$.

Далее методом ТФП-ППП были выполнены расчеты значений равновесных параметров элементарных ячеек гексагональной разновидности графита L_6 ($a = 4,927 \text{ \AA}$, $b = 4,265 \text{ \AA}$ и $c = 6,746 \text{ \AA}$), тетрагонального графита L_{4-8} ($a = 4,867 \text{ \AA}$ и $c = 6,163 \text{ \AA}$), фазы LA7 ($a = 4,944 \text{ \AA}$, $b = 4,807 \text{ \AA}$ и $c = 4,391 \text{ \AA}$) и 2Н политипа алмаза ($a = 4,998 \text{ \AA}$, $b = 4,329 \text{ \AA}$ и $c = 4,155 \text{ \AA}$) при нормальном давлении. При моделировании структурных переходов «графит L_6 –полиморфы алмаза» изменялись параметры a , b и c элементарных ячеек графита, фазы LA7 и гексагонального политипа алмаза в диапазонах от 4,463 до 7,081 \AA , от 4,278 до 5,167 \AA и от 3,822 до 4,791 \AA соответственно. При исследовании фазового перехода «графит L_{4-8} –фаза LA7» параметр c тетрагонального графита варьировался от 4,827 до 6,163 \AA , тогда как параметр a полиморфа алмаза LA7 изменялся от 4,548 до 5,783 \AA .

График зависимости разностной полной энергии (ΔE) от атомарного объема (V_{at}) для гексагональной разновидности графита $P6/mmm$, полиморфной разновидности алмаза LA7, 2Н политипа алмаза и промежуточных структурных состояний приведены на рис. 2, а. По этому графику можно оценить величину энергетического барьера, который необходимо преодолеть для структурного преобразования фазы из трехкоординированных атомов в фазу из четырехкоординированных атомов. Для фазового перехода графита $P6/mmm$ в 2Н политип алмаза величина этого барьера составляет 0,36 эВ/атом (рис. 2, а) при давлении 57,1 ГПа. В свою очередь, фазовый переход гексагональной разновидности графита L_6 в полиморф алмаза LA7 возможен только в случае преодоления энергетического барьера, значительно превышающего 0,61 эВ/атом (рис. 2, а). Для инициирования такого фазового перехода необходимо давление $P > 160$ ГПа. По этой причине в первую очередь из графита $P6/mmm$ будет формироваться гексагональный политип алмаза, а не фаза LA7.

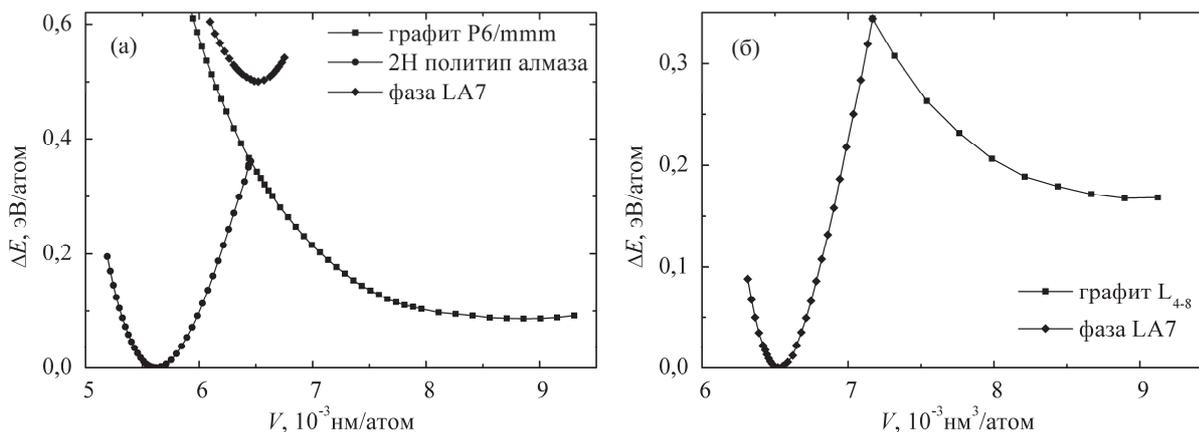


Рис. 2. Графики зависимости разностной полной энергии (ΔE) от атомарного объема (V_{at}) для фазовых переходов «гексагональная разновидность графита L_6 –полиморфы алмаза» (а) и «тетрагональный графит L_{4-8} –фаза LA7» (б)

Результаты расчета структурных и энергетических характеристик для фазового превращения тетрагонального графита L_{4-8} в полиморф алмаза LA7 представлены на рис. 2, б и 3, а. Для получения фазы LA7 в процессе сжатия графита необходимо преодолеть потенциальный барьер 0,18 эВ/атом, тогда как обратное преобразование этой фазы в графит будет происходить после преодоления потенциального барьера 0,34 эВ/атом. Атомный объем графита L_{4-8} в области фазового перехода составляет 7,17 $\text{\AA}^3/\text{атом}$ (рис. 2, б). По этому значению V_{at} можно найти давление, при котором происходит фазовый переход. На рис. 3, а изображены зависимости изменения плотности углеродных соединений от давления. В диапазоне давлений от 0 до 42 ГПа происходит рост плотности графита пропорционально \sqrt{P} . Структурный переход тетрагонального графита L_{4-8} в орторомбическую фазу LA7 происходит при давлении 42,5 ГПа и представляет собой фазовый переход первого рода, при котором происходит скачкообразное увеличение плотности системы на 9,9%. При давлениях, превышающих 43 ГПа, плотность сформировавшейся фазы LA7 линейно изменяется в зависимости от величины P .

Для определения теплового эффекта фазового перехода тетрагонального графита L_{4-8} в полиморфную разновидность алмаза LA7 была вычислена разность их энтальпий в области фазового перехода ($\Delta H = H_{LA7} - H_{\text{graphite-}L_{4-8}}$). Зависимости энтальпии этих углеродных соединений от давления приведены на рис. 3, б. В ходе расчетов установлено, что фазовый переход тетраго-

нального графита L_{4-8} в полиморф алмаза LA7 будет сопровождаться выделением энергии, величина которой составляет 0,52 эВ/атом.

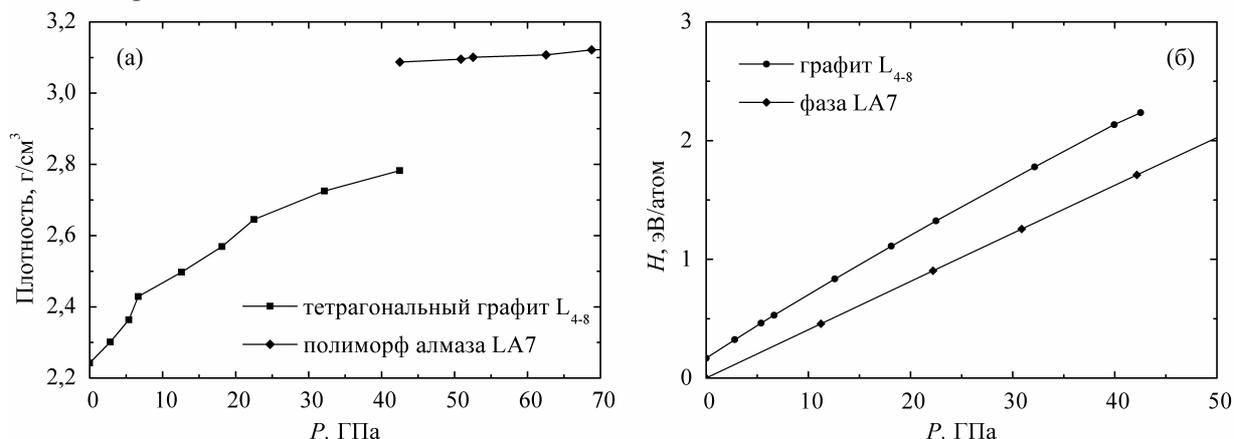


Рис. 3. Зависимости плотности от давления (а) и энтальпии от давления (б) для тетрагонального графита L_{4-8} и фазы LA7

На заключительном этапе работы были выполнены теоретические расчеты рентгенограмм поликристаллических материалов в процессе структурного превращения тетрагонального графита в полиморфную разновидность алмаза LA7 при одноосном сжатии. На рис. 4 приведены результаты этих расчетов. При сжатии графита по оси c до давления 42 ГПа его наиболее интенсивный максимум 002 сильно смещается в область больших углов (с $24,6$ до $37,2^\circ$), тогда как второй интенсивный максимум 101 смещается только на $2,2^\circ$, но при этом его относительная интенсивность увеличивается в несколько раз. При фазовом переходе ($P = 42,5$ ГПа) происходит значительное изменение дифракционной картины, сопровождающееся исчезновением исходных максимумов низкой интенсивности и появлением множества новых максимумов. В процессе декомпрессии полученной фазы LA7 интенсивности и угловые позиции большей части максимумов на дифракционной картине почти не изменяются. Расчетная порошковая рентгенограмма орторомбического полиморфа алмаза достаточно сильно отличается от рентгенограмм графита и поли типов алмаза 2H и 3C.

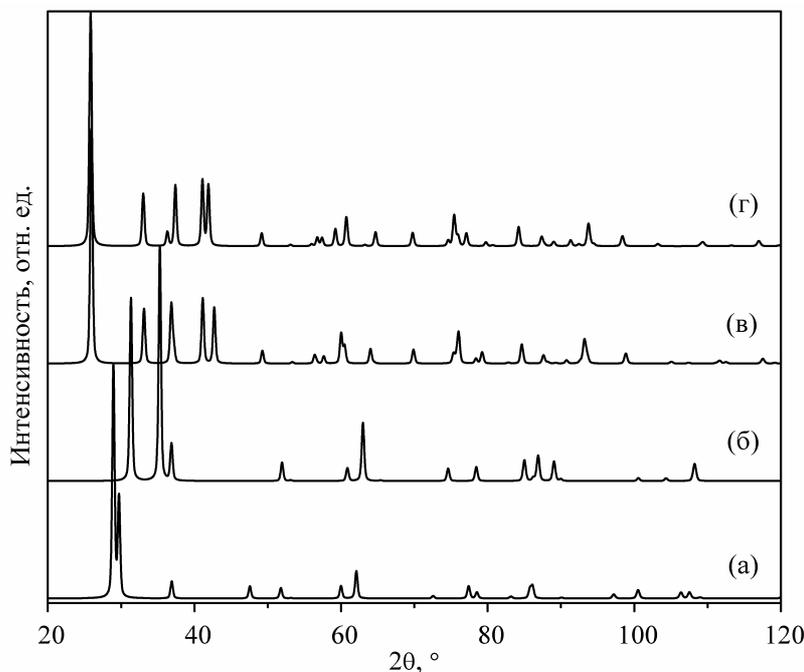


Рис. 4. Расчетные порошковые рентгенограммы углеродного материала, испытывающего структурное превращение из графита L_{4-8} в полиморф алмаза LA7: (а) графит L_{4-8} при нормальном давлении; (б) графит L_{4-8} при 28 ГПа; (в) фаза LA7 при 42,5 ГПа; (г) фаза LA7 при нормальном давлении

Заключение

Таким образом, в работе методом ТФП-ППП выполнены теоретические расчеты фазового перехода тетрагонального графена L_{4-8} в полиморфную разновидность алмаза LA7. В результате установлено, что фаза LA7 может быть получена из гексагонального графита L_6 при давлении, превышающем 160 ГПа. Однако из тетрагонального графита L_{4-8} фазу LA7 возможно синтезировать при значительно более низком давлении ~ 42 ГПа. Очевидно, это связано с тем, что структура графеновых слоев L_{4-8} находится в более напряженном состоянии по сравнению со структурой гексагонального графена. Поэтому фазовый переход графита L_{4-8} в полиморф алмаза LA7 происходит при более низких давлениях по сравнению с давлениями фазового превращения из гексагонального графена. Следовательно, наиболее вероятный способ синтеза фазы LA7 заключается в сильном одноосном сжатии тетрагональной разновидности графита L_{4-8} с упаковкой слоев АВ при давлении ~ 42 ГПа. При таком фазовом переходе должно происходить изменение энтальпии $\Delta H = -0,52$ эВ/атом и скачок плотности на 10 %. Давление, при котором может быть синтезирована фаза LA7, самое низкое по сравнению с давлениями, при которых возможно получение других алмазоподобных фаз [10, 14].

Авторы благодарят Фонд перспективных научных исследований ЧелГУ за финансовую поддержку исследования. Грешняков В.А. благодарит РФФИ за финансовую поддержку проведенного исследования (проект № 16-33-00030 мол_а).

Литература

1. Беленков, Е.А. Классификация структурных разновидностей углерода / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // ФТТ. – 2013. – Т. 55, № 8. – С. 1640–1650.
2. Беленков, Е.А. Структура, свойства и возможные механизмы формирования алмазоподобных фаз / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // ФТТ. – 2016. – Т. 58, № 10. – С. 2069–2078.
3. New candidate for the simple cubic carbon sample shock-synthesized by compression of the mixture of carbon black and tetracyanoethylene / С. He, С.Х. Zhang, Н. Xiao *et al.* // Carbon. – 2017. – Vol. 112. – P. 91–96.
4. Belenkov, E.A. Crystalline structure and properties of diamond-like materials / E.A. Belenkov, M.M. Brzhezinskaya, V.A. Greshnyakov // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2017. – Vol. 8, no. 1. – P. 127–136.
5. Грешняков, В.А. Структура и свойства алмазоподобной фазы, получаемой из тетрагональных графеновых слоев / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Письма о материалах. – 2016. – Т. 6, № 3. – С. 159–162.
6. Belenkov, E.A. Novel carbon diamond-like phases LA5, LA7 and LA8 / E.A. Belenkov, M.M. Brzhezinskaya, V.A. Greshnyakov // Diamond and Related Materials. – 2014. – Vol. 50. – P. 9–14.
7. Computational prediction of body-centered cubic carbon in an all-sp³ six-member ring configuration / Z.-Z. Li, C.-S. Lian, J. Xu *et al.* // Phys. Rev. B. – 2015. – Vol. 91. – P. 214106.
8. Беленков, Е.А. Новые структурные модификации алмаза: LA9, LA10, CA12 / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // ЖЭТФ. – 2014. – Т. 146, № 1. – С. 116–122.
9. Systematic prediction of crystal structures: an application to sp³-hybridized carbon polymorphs / R.T. Strong, C.J. Pickard, V. Milman *et al.* // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70. – P. 045101.
10. Грешняков, В.А. Моделирование фазового перехода графита в алмазоподобную фазу LA3 / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // ЖТФ. – 2016. – Т. 86, № 10. – С. 20–24.
11. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini *et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – Vol. 21, no. 39. – P. 395502.
12. 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.
13. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
14. Грешняков, В.А. Исследование формирования лонсдейлита из графита / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // ЖЭТФ. – 2017. – Т. 151, № 2. – С. 310–321.

Поступила в редакцию 23 мая 2017 г.

THEORETICAL INVESTIGATION OF PHASE TRANSITION OF TETRAGONAL L₄₋₈ GRAPHENE INTO LA7 DIAMOND POLYMORPH**E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov***Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation**E-mail: belenkov@csu.ru*

In this paper, the study of phase transition of tetragonal L₄₋₈ graphene into base-centered orthorhombic LA7 diamond polymorph is carried out using the density functional theory method. Analysis of the possible formation methods of LA7 phase showed that its structure can be obtained as a result of strong uniaxial compression of tetragonal graphite with packing of AB at a pressure of 42,5 GPa. The pressure at which LA7 phase can be synthesized is the lowest in comparison with the pressures at which other diamond polymorphs can be obtained. The calculations also showed that the process of this structural transformation should be accompanied by energy release of 0,52 eV/atom. The polymorphic modification of the diamond can stably exist under normal conditions, since the potential barrier separating states corresponding to graphite L₄₋₈ and LA7 phase is 0,34 eV/atom. The theoretical X-ray diffraction patterns of the "graphite L₄₋₈ – LA7" phase transition were calculated for the experimental identification of LA7 phase. The calculated powder X-ray diffraction pattern of the orthorhombic polymorph of diamond differs greatly from the X-ray diffraction patterns of graphite or cubic and hexagonal diamond polytypes.

Keywords: diamond; grapheme; polymorphism; structure formation; computer simulation.

References

1. Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. Classification of structural modifications of carbon. *Physics of the Solid State*, 2013, Vol. 55, no. 8, pp. 1754–1764. DOI: 10.1134/S1063783413080039
2. Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. Structure, properties, and possible mechanisms of formation of diamond-like phases. *Physics of the Solid State*, 2016, Vol. 58, no. 10, pp. 2145–2154. DOI: 10.1134/S1063783416100073
3. He C., Zhang C.X., Xiao H., Meng L., Zhong J.X. New candidate for the simple cubic carbon sample shock-synthesized by compression of the mixture of carbon black and tetracyanoethylene. *Carbon*, 2017, Vol. 112, pp. 91–96. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.11.008
4. Belenkov E.A., Brzhezinskaya M.M., Greshnyakov V.A. Crystalline structure and properties of diamond-like materials. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2017, Vol. 8, no. 1, pp. 127–136. DOI: 10.17586/2220-8054-2017-8-1-127-136
5. Greshnyakov V.A., Belenkov E.A. Structure and properties of diamond-like phase obtained from tetragonal graphene layers. *Letters on Materials*, 2016, Vol. 6, no. 3, pp. 159–162. DOI: 10.22226/2410-3535-2016-3-159-162
6. 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
7. Li Z.-Z., Lian C.-S., Xu J., Xu Li-F., Wang J.-T., Chen C. Computational prediction of body-centered cubic carbon in an all-sp³ six-member ring configuration. *Phys. Rev. B*, 2015, Vol. 91, pp. 214106. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.214106
8. Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. New structural modifications of diamond: LA9, LA10, and CA12. *J. Exp. Theor. Phys.*, 2014, Vol. 119, no. 1, pp. 101–106. DOI: 10.1134/S1063776114060090
9. Strong R.T., Pickard C.J., Milman V., Thimm G., Winkler B. Systematic prediction of crystal structures: an application to sp³-hybridized carbon polymorphs. *Phys. Rev. B*, 2004, Vol. 70, pp. 045101. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.045101

10. Greshnyakov V.A., Belenkov E.A. Simulation of the phase transition of graphite to the diamond-like LA3 phase. *Technical Physics*, 2016, Vol. 61, no. 10, pp. 1462–1466. DOI: 10.1134/S1063784216100133

11. Giannozzi, P. *et al.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, Vol. 21, no. 39, pp. 395502. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502

12. 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/Bathysphere.23.5048

13. Umanskiy Ya.S., Skakov Yu.A., Ivanov A.N., Rastorguev L.N. *Kristallografiya, rentgenografiya i elektronnaya mikroskopiya* (Crystallography, x-ray diffraction and electron microscopy), Moscow, Metallurgiya, 1982, 632 p. (in Russ.).

14. Greshnyakov V.A., Belenkov E.A. Investigation on the formation of lonsdaleite from graphite. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2017, Vol. 124, no. 2, pp. 265–274. DOI: 10.1134/S1063776117010125

Received May 23, 2017