

Моделирование фазового перехода графита в алмазоподобную фазу $LA3$

© В.А. Грешняков, Е.А. Беленков

Челябинский государственный университет,
454001 Челябинск, Россия
e-mail: belenkov@csu.ru

(Поступило в Редакцию 22 мая 2015 г. В окончательной редакции 29 февраля 2016 г.)

Методами теории функционала плотности (DFT) выполнено моделирование фазового перехода графита в алмазоподобную фазу $LA3$. Расчеты были выполнены в двух приближениях: локальной плотности (LDA) и обобщенном градиентном (GGA). Установлено, что структурное превращение должно происходить при давлении 60 или 74 GPa по расчетам, выполненным методами DFT–LDA и DFT–GGA соответственно. Высота потенциального барьера, отделяющего структурное состояние, соответствующее фазе $LA3$, от состояния, соответствующего графиту, составляет более 0.13 eV/atom. Это свидетельствует о возможности устойчивого существования алмазоподобной фазы $LA3$ при нормальных условиях.

Введение

Большинство новых углеродных соединений, синтезированных в последние десятилетия, сначала были теоретически предсказаны и исследованы, а затем получены экспериментально. Например, фуллерены были теоретически описаны в работах [1,2], тогда как синтезировать их удалось только в 1985 г. [3]. Поэтому теоретический анализ структуры и свойств новых углеродных соединений является актуальным направлением исследования [4]. Подобные исследования, выполненные в последние годы, касающиеся алмазоподобных фаз, позволили теоретически описать более трех десятков новых структурных разновидностей алмаза [5–19]. Основной проблемой при теоретическом анализе таких соединений является выбор критериев, позволяющих оценить возможность их устойчивого существования. Теоретически рассчитываемые энергии Гиббса и когезии, свободная энергия, энтальпия и другие энергетические параметры, характеризующие дискретные структурные состояния, не являются критериями устойчивости. Для оценки устойчивости необходимо выполнять расчеты процесса структурного превращения, в ходе которого определяется энергия, которую нужно затратить для превращения одной структурной разновидности в другую [20–23]. Высота потенциально барьера, отделяющего одно состояние от другого, должна быть наиболее корректным критерием для оценки устойчивости фаз. В настоящей работе выполнены подобные расчеты для исследования фазового перехода графита в алмазоподобную фазу $LA3$.

К настоящему времени установлена возможность существования тридцати пяти алмазоподобных фаз из атомов, находящихся в кристаллографически эквивалентных позициях [17–19]. Модельно структура алмазоподобных фаз может быть получена в результате сшивки или совмещения предшественников. В соответствии с этим обозначение фазы $LA3$ означает, что ее предшественником являются слои гексагонального графена („L“ —

layer); фаза получена в результате сшивки слоев („A“ — сшивка); 3 — порядковый номер фазы в семействе алмазоподобных фаз, получаемых из слоев [17].

Значительный интерес к исследованию алмазоподобной фазы $LA3$ (обозначаемой еще как $bctC_4$) связан с тем, что подобно кубическому алмазу эта фаза состоит из атомов, находящихся в кристаллографически эквивалентных позициях [6,7,9,24,25]. Кроме того, фаза $LA3$, по мнению ряда исследователей [6,7,9,14,17,24,25], должна быть наиболее устойчивой, а также иметь высокие прочностные характеристики. Поэтому углеродные соединения с кристаллической структурой $LA3$ должны найти широкое практическое применение в качестве абразивных и конструкционных материалов. Внимание исследователей привлекает еще и то, что алмазоподобная фаза $LA3$ теоретически может быть синтезирована при сильном сжатии обыкновенного графита. До сих пор не ясно, при каких давлениях будет происходить преобразование структуры графита в структуру алмазоподобной фазы $LA3$. В настоящей работе выполнены расчеты, позволяющие оценить давление, при котором должен происходить этот фазовый переход.

Расчет структурного перехода графита в фазу $LA3$ важен также и в связи с тем, что данные разных исследователей носят противоречивый характер. Так, в работе [26] утверждается, что фаза $LA3$ может быть устойчивой при высоком давлении (~ 18 GPa), тогда как при нормальном давлении будет происходить ее графитизация. Результаты других теоретических расчетов [6,7,9] также указывают на минимальное давление перехода $\sim 18–20$ GPa, при котором экспериментально наблюдается не фаза $LA3$, а прозрачные метастабильные фазы, неустойчивые при нормальных условиях [27,28]. Однако устойчивое существование при нормальных условиях тетраэстера [29] и двойного тетраэстера [30], структуры углеродных каркасов которых аналогичны структурным звеньям фазы $LA3$, требует уточнения результатов модельных исследований.

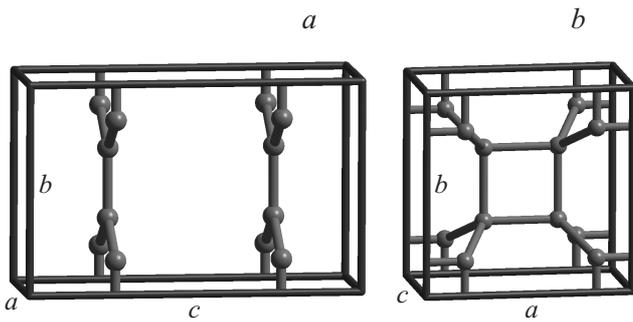


Рис. 1. Орторомбическая и тетрагональная элементарные ячейки графита (a) и алмазоподобной фазы LA3 (b) соответственно.

Методика расчетов

Расчеты структур и энергетических характеристик углеродных соединений были выполнены методом теории функционала плотности (DFT) в программном пакете Quantum ESPRESSO [31]. Обменно-корреляционная энергия была определена при использовании как приближения локальной плотности с функционалом в форме Perdew–Zunger (LDA–PZ) [32], так и обобщенного градиентного приближения в форме Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA–PBE) [33]. Вычисления проводились только для валентных электронов. Влияние ионных остовов учитывалось по методу сохраняющего норму псевдопотенциала. Для интегрирования в зонах Бриллюэна использовался следующий набор k -точек: $12 \times 12 \times 12$. Волновые функции раскладывались по усеченному базисному набору плоских волн. Значение отсечки кинетической энергии было принято равным 60 Rydberg. Оптимизация структур выполнялась при использовании метода сопряженных градиентов, пока величина сил Хеллмана–Фейнмана не станет меньше 0.001 eV/atom.

Апробация использованной методики расчета была выполнена при сопоставлении расчетных результатов для кубического алмаза и гексагонального графита с экспериментальными данными [34]. Разница между численными значениями расчетных и экспериментально измеренных параметров элементарных ячеек составляет $\sim 1\%$. Рассчитанные энергии сублимации графита и алмаза отличаются от экспериментальных значений (7.374 и 7.38 eV/atom) [34] на 0.5 и 1.3 eV/atom для методов DFT–GGA и DFT–LDA соответственно.

Для модельного исследования фазового перехода „графит — LA3“ были использованы элементарные ячейки структурной модификации графита $P6/mmm$ (рис. 1, a) и алмазоподобной фазы LA3 (рис. 1, b), содержащие по восемь углеродных атомов. Наиболее вероятный путь получения LA3 заключается в сжатии графита по кристаллографической оси c . Поэтому моделирование фазового перехода заключалось в расчетах геометрически оптимизированной структуры ряда переходных

элементарных ячеек, имеющих фиксированный параметр c . Для определения минимального давления, при котором может наблюдаться фазовый переход, также были рассчитаны энергетические характеристики алмазоподобной фазы LA3 при сжатии и растяжении ее структуры вдоль оси a .

Результаты расчетов

В результате расчетов, выполненных в настоящей работе, сначала были найдены значения равновесных параметров элементарных ячеек графита, $a = 0.2464$ nm, $b = 0.4265$ nm, $c = 0.6816$ nm для метода LDA ($a = 0.2488$ nm, $b = 0.4306$ nm, $c = 0.7716$ nm — для GGA) и алмазоподобной фазы LA3, $a = 0.4353$ nm, $c = 0.2501$ nm для метода LDA ($a = 0.4400$ nm, $c = 0.2527$ nm для GGA) при отсутствии напряжений. При дальнейших расчетах параметр c графита изменялся: диапазон изменения составил от 0.4771 до 0.7157 nm для LDA (от 0.4861 до 0.8102 nm — для GGA). Для фазы LA3 изменялся параметр a в диапазоне от 0.3940 до 0.4861 nm для LDA (от 0.3996 до 0.4878 nm для GGA).

На рис. 2 приведены зависимости разностной внутренней энергии (ΔE) от атомарного объема (V_{at}) для графита

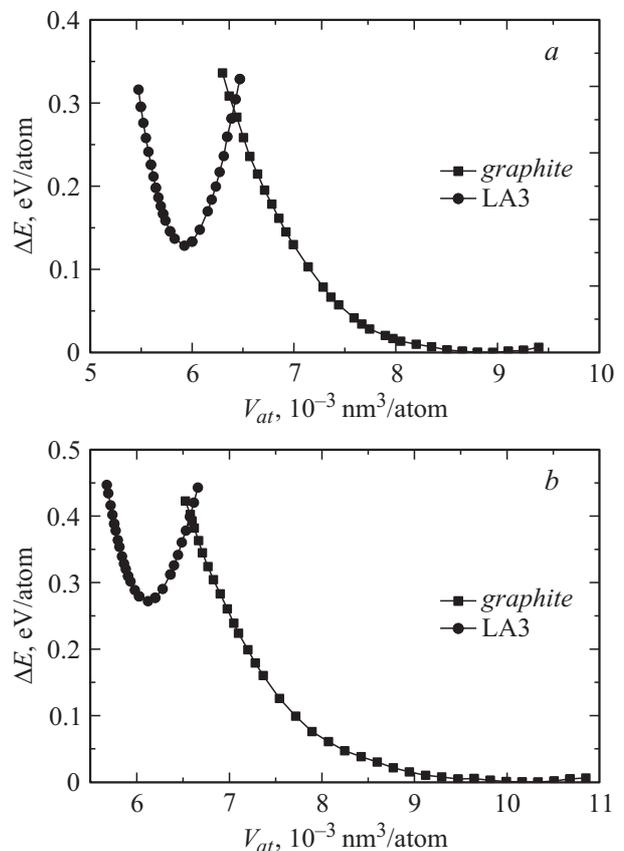


Рис. 2. Графики зависимости разностной внутренней энергии (ΔE) от атомарного объема (V_{at}) для графита и алмазоподобной фазы LA3 при использовании методов LDA (a) и GGA (b).

та, алмазоподобной фазы LA3 и промежуточных структурных состояний. Внутренняя энергия является частью полной энергии фазы и может быть рассчитана с точностью до постоянного слагаемого. Для описания структурных переходов интерес представляют не абсолютные значения внутренней энергии, а разностная внутренняя энергия, рассчитываемая как разница полных энергий структурных состояний и графита, находящегося в ненапряженном состоянии. По графикам на рис. 2 можно оценить высоту потенциального барьера, который необходимо преодолеть для структурного перехода графита в LA3. Его величина составляет 0.29 и 0.40 eV/atom для LDA- и GGA-расчетов соответственно.

Атомарный объем графита в точке фазового преобразования составляет $0.00643 \text{ nm}^3/\text{atom}$ при использовании LDA и $0.00658 \text{ nm}^3/\text{atom}$ для GGA (рис. 2). По этим значениям можно найти давление, при котором происходит фазовый переход. Расчет давления был выполнен при использовании основного термодинамического соотношения по формуле $P = -\Delta(\Delta E)/\Delta V_{\text{at}}$ (температура принималась близкой к абсолютному нулю). Зависимости изменения атомарного объема от давления приведены на рис. 3. Структурное преобразование графита в алмазоподобную фазу LA3 является фазовым пере-

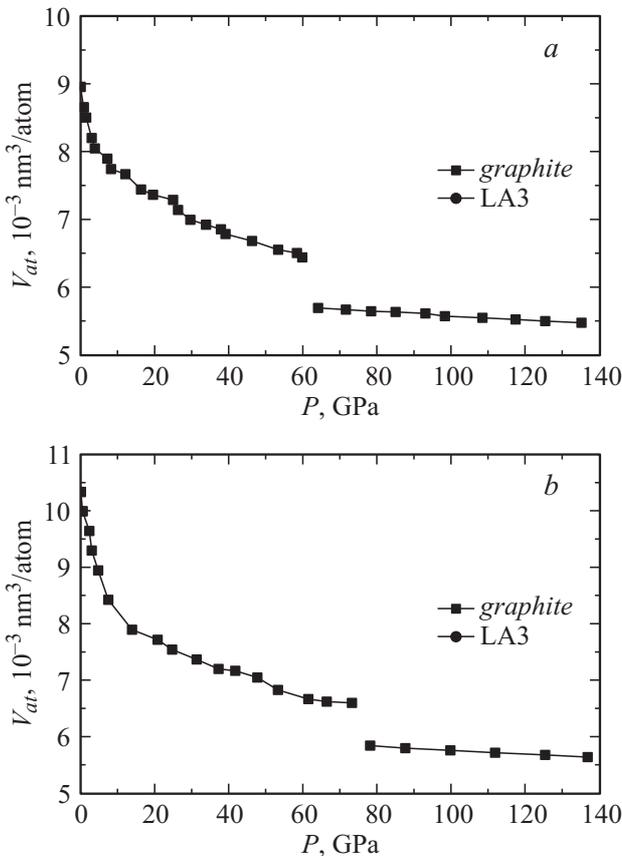


Рис. 3. Графики зависимости атомарного объема от давления, иллюстрирующие фазовый переход графита в алмазоподобную фазу LA3 при сжатии, рассчитанные в следующих приближениях: (a) LDA и (b) GGA.

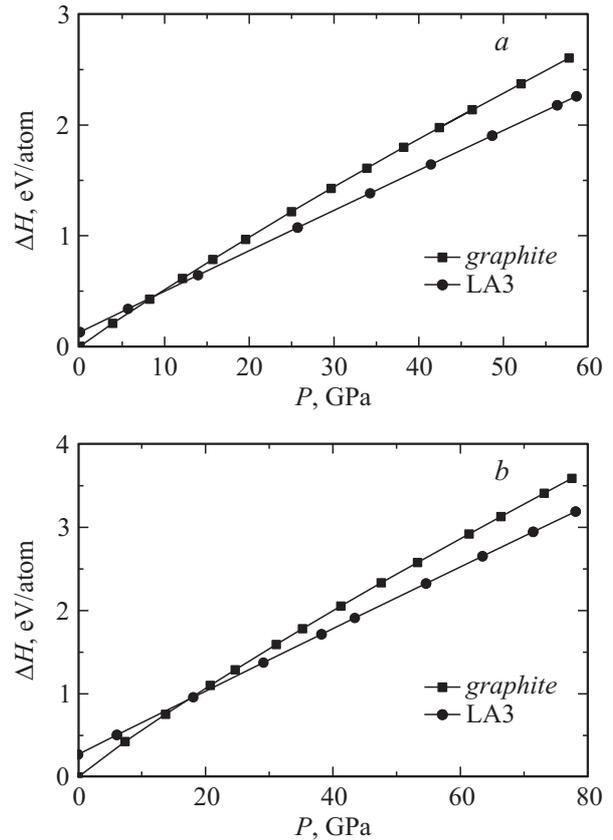


Рис. 4. Энтальпии графита и фазы LA3 в зависимости от давления, вычисленные при использовании методов DFT-LDA (a) и DFT-GGA (b).

ходом первого рода, при котором происходит скачкообразное уменьшение величины атомарного объема на $0.75 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3/\text{atom}$ при 60 GPa и $0.76 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3/\text{atom}$ при 74 GPa для LDA- и GGA-расчетов соответственно.

Для определения количества энергии фазового перехода графита в структуру LA3 была рассчитана разность их энтальпий ($\Delta H = H_{\text{LA3}} - H_{\text{graphite}}$). Расчет энтальпии производился из соотношения $H = E + PV_{\text{at}}$. Поскольку энтальпия определяется с точностью до константы, то значения энтальпии фазы рассчитывались относительно энтальпии графита, вычисленной при нулевом давлении. На рис. 4 изображены графики энтальпии углеродных фаз в зависимости от давления в пределах от 0 до 60 GPa для LDA и от 0 до 80 GPa для GGA. Расчеты показали, что структурный переход будет сопровождаться выделением энергии (экзотермическая реакция), величина которой при давлении фазового превращения составляет 0.38 и 0.41 eV/atom для LDA- и GGA-расчетов соответственно.

Заключение

Таким образом, в результате теоретического исследования фазового перехода графита в алмазоподобную

фазу LA3 при сильном одноосном сжатии установлено, что графит может быть преобразован в фазу LA3, если давление будет превышать 60 GPa в приближении локальной плотности или 74 GPa в обобщенном градиентном приближении. Структурное превращение будет сопровождаться выделением тепла ~ 0.4 eV/atom. Ранее в работах других авторов утверждалось, что фазовый переход „графит — фаза LA3“ должен происходить при существенно меньших давлениях ~ 18 –20 GPa [6,7,9]. Результаты, полученные в настоящей работе, лучше соответствуют экспериментальным данным, согласно которым структурные превращения (при температурах, не превышающих комнатную) гексагонального графита в кубический алмаз, лонсдейлит или другие алмазоподобные фазы начинаются при давлениях > 50 GPa [27]. Например, гексагональная алмазоподобная фаза была синтезирована при холодном сжатии ассоциата углеродных нанотрубок с диаметрами от 0.18 до 0.51 nm только при давлении 75 GPa [35]. При давлениях ниже 50 GPa наблюдаются, как правило, не алмазоподобные фазы, а метастабильные прозрачные углеродные соединения, которые при уменьшении давления обратно преобразуются в графит [27,28].

Еще одним важным результатом работы является то, что удалось оценить возможность устойчивого существования фазы LA3 при нормальных условиях. Высота потенциального барьера, отделяющего структурное состояние, соответствующее фазе LA3, от состояния, соответствующего графиту, составляет более 0.13 eV/atom. Энергия тепловых колебаний ($\sim 3/2kT$) при 293 K составляет 0.038 eV/atom, что существенно меньше высоты потенциально барьера (0.18 и 0.13 eV/atom для LDA-и GGA-расчетов), отделяющего структурное состояние фазы LA3 от состояния, соответствующего графиту. Это свидетельствует о возможности устойчивого существования алмазоподобной фазы LA3 при нормальных условиях.

Экспериментально получить фазу LA3, по-видимому, можно в результате теоретически рассмотренного способа, т.е. при сильном одноосном сжатии графита вдоль кристаллографической оси *c*. Основная сложность заключается в том, что в качестве исходной структуры необходимо использовать разновидность графита *P6/mmm* с чередованием слоев AA, тогда как при нормальных условиях устойчиво существуют политипы графита *2H* и *3R* [34], а разновидность *P6/mmm* является наименее энергетически выгодной [36]. Добиться высокосимметричного расположения графеновых слоев (AA) можно при протекании туннельного тока между иглой сканирующего туннельного микроскопа и поверхностью кристалла графита с исходной структурой *2H* [37]. Необходимую упаковку графеновых слоев типа AA также можно наблюдать в интеркалированном графите на первой ступени внедрения [38]. Поэтому в качестве исходного материала для синтеза фазы LA3 можно использовать графит, интеркалированный атомами лития.

Список литературы

- [1] Osawa E. // Kagaku (Kyoto). 1970. Vol. 25. P. 854–863.
- [2] Бочвар Д.А., Гальперн Е.Г. // ДАН СССР. 1973. Т. 209. С. 610–612.
- [3] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. // Nature. 1985. Vol. 318. P. 162–163.
- [4] Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. // New Carbon Materials. 2013. Vol. 28. P. 273–283; Беленков Е.А., Грешняков В.А. // ФТТ. 2013. Т. 55. С. 1640–1650.
- [5] Li Q., Ma Y., Oganov A.R., Wang H., Wang H., Xu Y., Cui T., Mao Ho-K., Zou G. // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102. P. 175506.
- [6] Umemoto K., Wentzcovitch R.M., Saito S., Miyake T. // Phys. Rev. Lett. 2010. Vol. 104. P. 125504.
- [7] Zhou X.-F., Qian G.-R., Dong X., Zhang L., Tian Y., Wang H.-T. // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82. P. 134126.
- [8] Грешняков В.А., Беленков Е.А. // ЖЭТФ. 2011. Т. 140. С. 99–111.
- [9] Zhao Z., Xu Bo, Zhou X.-F., Wang L.-M., Wen B., He J., Liu Z., Wang H.-T., Tian Y. // Phys. Rev. Lett. 2011. Vol. 107. P. 215502.
- [10] Niu H., Chen X.-Q., Wang S., Li D., Mao W.L., Li Y. // Phys. Rev. Lett. 2012. Vol. 108. P. 135501.
- [11] Botti S., Amsler M., Flores-Livas J.A., Ceria P., Goedecker S., Marques M.A.L. // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 88. P. 014102.
- [12] Беленков Е.А., Грешняков В.А. // ЖЭТФ. 2014. Т. 146. С. 116–122.
- [13] Беленков Е.А., Грешняков В.А. // ЖСХ. 2014. Т. 55. С. 439–447.
- [14] Belenkov E.A., Brzhezinskaya M.M., Greshnyakov V.A. // Diam. Relat. Mater. 2014. Vol. 50. P. 9–14.
- [15] Li Da, Tian F., Duan D., Zhao Z., Liu Y., Chu B., Sha X., Wang Lu, Liu B., Cui T. // RSC Adv. 2014. Vol. 4. P. 17364–17369.
- [16] He C., Meng L., Tang C., Zhong J. // arXiv:cond-mat/1412.2301v2.
- [17] Беленков Е.А., Грешняков В.А. // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 192–199.
- [18] Беленков Е.А., Грешняков В.А. // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 1229–1239.
- [19] Беленков Е.А., Грешняков В.А. // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 2262–2271.
- [20] Yin M.T., Cohen M.L. // Phys. Rev. B. 1982. Vol. 26. P. 5668–5687.
- [21] Yin M.T. // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 30. P. 1773–1776.
- [22] Scandolo S., Bernasconi M., Chiarotti G.L., Focher P., Tosatti E. // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 74. P. 4015–4018.
- [23] Беленков Е.А., Мавринский В.В. // Кристаллография. 2008. Т. 53. С. 83–87.
- [24] Baughman R.H., Galvao D.S. // Chem. Phys. Lett. 1993. Vol. 211. P. 110–118.
- [25] Schultz P.A., Leung K., Stechel E.B. // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59. P. 733–741.
- [26] Baughman R.H., Liu A.Y., Cui C., Schields P.J. // Synthetic Metals. 1997. Vol. 86. P. 2371–2374.
- [27] Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.K., Goncharov A.F. // Carbon. 1996. Vol. 34. P. 141–153.
- [28] Mao W.L., Mao Ho-K., Eng P.J., Trainor T.P., Newville M., Kao C.-C., Heinz D.L., Shu J., Meng Y., Hemley R.J. // Science. 2003. Vol. 302. P. 425–427.

- [29] *Hutmacher H.-M., Fritz H.-G., Musso H.* // *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 1975. Vol. 14. P. 180–181.
- [30] *Hoffmann V.T., Musso H.* // *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 1987. Vol. 26. P. 1006–1007.
- [31] *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Corso A.D., de Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. Vol. 21. P. 395502.
- [32] *Perdew J.P., Zunger A.* // *Phys. Rev. B.* 1981. Vol. 23. P. 5048–5079.
- [33] *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
- [34] *Pierson H.O.* Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing and applications. Park Ridge: Noyes, 1993. 402 p.
- [35] *Wang Z., Zhao Y., Tait K., Liao X., Schiflerl D., Zha C., Downs R.T., Qian J., Zhu Y., Shen T.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2004. Vol. 101. P. 13 699–13 702.
- [36] *Беленков Е.А.* // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. С. 1094–1101.
- [37] *Paredes J.I., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D.* // *Carbon.* 2001. Vol. 39. P. 476–479.
- [38] *Филалков А.С.* Углерод, межслоевые соединения и комплексы на его основе. М.: Аспект-Пресс, 1997. 718 с.