

Modeling of the formation of diamond-like phases from structural varieties of tetragonal graphite

V. A. Greshnyakov, E. A. Belenkov[†]

[†]belenkov@csu.ru

Chelyabinsk State University, 129 Bratiev Kashirinykh st., 454001, Chelyabinsk, Russia

Theoretical investigations of the phase transformations of structural modifications of tetragonal L_{4-8} graphite in diamond-like phases were performed using the density functional theory method in local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA). The varieties of L_{4-8} graphite were examined with the following packing of graphene layers: AA ($P4/mmm$), AB ($I4_1/mmm$), ABCD ($I4_1/amd$). The LA6 ($Imma$), LA7 ($Cmcm$), and LA10 ($I4_1/amd$) diamond-like phases can be obtained from these graphites under compression. The LA6 diamond-like phase can be obtained from L_{4-8} AA graphite at pressure of 44 GPa. Another phase, LA7, can be formed from tetragonal L_{4-8} AB graphite in the pressure range from 43 to 46 GPa. The LA10 structure can be obtained only from L_{4-8} graphite with the ABCD layer packing of at pressures from 32 to 40 GPa. It was established that « L_{4-8} AA graphite \rightarrow LA6 phase», « L_{4-8} AB graphite \rightarrow LA7 phase», and « L_{4-8} ABCD graphite \rightarrow LA10 phase» structural transitions are exothermic phase transitions of the first kind, as a result of which an energy of 0.5, 0.5, and 0.3 eV/atom is released, respectively. The energy barriers that need to be overcome to observe reverse «LA6 \rightarrow L_{4-8} AA graphite», «LA7 \rightarrow L_{4-8} AB graphite» и «LA10 \rightarrow L_{4-8} ABCD graphite» phase transitions are 0.38, 0.34, and 0.18 eV/atom for the LDA-calculations or 0.31, 0.28, and 0.13 eV/atom for the GGA-calculations, respectively. Possible ways of synthesizing LA6, LA7, and LA10 phases are a strong compression of graphite along the [001]-axis at low temperatures.

Keywords: diamond-like phase, tetragonal graphene, phase transition.

Моделирование процесса формирования алмазоподобных фаз из структурных разновидностей тетрагонального графита

Грешняков В. А., Беленков Е. А.[†]

[†]belenkov@csu.ru

Челябинский государственный университет, ул. Братьев Кашириных 129, 454001, Челябинск, Россия

В данной работе выполнено теоретическое исследование фазовых превращений различных структурных модификаций тетрагонального графита L_{4-8} в алмазоподобные фазы при использовании метода теории функционала плотности в приближении локальной плотности (ПЛП) и обобщенном градиентном приближении (ОГП). Были рассмотрены основные разновидности графита L_{4-8} со следующей упаковкой графеновых слоев: AA (пространственная группа $P4/mmm$), AB ($I4_1/mmm$) и ABCD ($I4_1/amd$). Анализ показал, что из этих графитов при сжатии могут быть получены алмазоподобные фазы LA6 ($Imma$), LA7 ($Cmcm$) и LA10 ($I4_1/amd$). Установлено, что алмазоподобная фаза LA6 может быть получена из графита L_{4-8} AA при давлении 44 ГПа. Фаза LA7 может быть сформирована из тетрагонального графита L_{4-8} AB в диапазоне давлений от 43 до 46 ГПа. Структура алмазоподобной фазы LA10 может быть получена только из графита L_{4-8} с упаковкой слоев ABCD в области давлений от 32 до 40 ГПа. Расчеты показали, что структурные переходы «графит L_{4-8} AA \rightarrow фаза LA6», «графит L_{4-8} AB \rightarrow фаза LA7» и «графит L_{4-8} ABCD \rightarrow фаза LA10» являются экзотермическими фазовыми переходами первого рода, в результате которых выделяется энергия ~0.5, 0.5 и 0.3 эВ/атом, соответственно. Энергетические барьеры, которые необходимо преодолеть для наблюдения обратных фазовых переходов «LA6 \rightarrow графит L_{4-8} AA», «LA7 \rightarrow графит L_{4-8} AB» и «LA10 \rightarrow графит L_{4-8} ABCD», составляют 0.38, 0.34 и 0.18 эВ/атом (ПЛП-расчеты) или 0.31, 0.28 и 0.13 эВ/атом (ОГП-расчеты), соответственно. Возможный способ синтеза фаз LA6, LA7 и LA10 — сильное сжатие графита L_{4-8} вдоль кристаллографической оси [001] при низких температурах.

Ключевые слова: алмазоподобная фаза, тетрагональный графен, фазовый переход.

1. Введение

Структурные модификации различных соединений могут относиться к аллотропным разновидностям, полиморфам или политипам [1–3]. Аллотропами углерода являются карбин, графит и алмаз. Каждый из аллотропов имеет ряд полиморфных разновидностей [2]. Полиморфы алмаза — это алмазоподобные материалы, которые состоят из sp^3 -гибридизированных атомов [4–7]. Такая гибридизация обуславливает наличие трехмерной, ковалентно связанной структуры этих материалов и их высокие механические характеристики. Большинство новых алмазоподобных фаз до настоящего времени являются только теоретически предсказанными [4–7]. Поэтому необходимы исследования, связанные с поиском способов их синтеза. В первую очередь необходимо найти методы получения алмазоподобных фаз, которые согласно теоретическим прогнозам должны быть наиболее устойчивыми. Алмазоподобные фазы могут быть получены из наноструктур-предшественников, таких как фуллереноподобные кластеры, углеродные нанотрубки и графеновые слои [2,8,9]. Одними из самых перспективных материалов являются материалы со структурами фаз LA6, LA7 и LA10 [5]. В работах [4,5,10] предложены способы синтеза этих фаз в результате сильного одноосного сжатия новой разновидности графита — тетрагонального графита L_{4-8} . Оценить возможность реализации этого способа на практике можно на основе теоретических расчетов, которые были проведены в данной работе.

2. Методика расчетов

Расчеты кристаллических структур и энергетических характеристик углеродных фаз выполнены методом теории функционала плотности (DFT) для приближения локальной плотности (LDA) [11] и обобщенного градиентного приближения (GGA) [12]. Влияние ионных остовов учитывалось через сохраняющие норму псевдопотенциалы. Для расчетов были использованы сетки $12 \times 12 \times 12$ из k -точек в обратных элементарных ячейках. Волновые функции раскладывались по усеченному базисному набору плоских волн. Для ограничения размерности набора базисных функций значение E_{cutoff} было принято равным 60 Ридберг.

Модельные исследования структурных преобразований различных модификаций тетрагонального графита L_{4-8} в алмазоподобные фазы были выполнены по методике, подробно описанной в работах [13,14]. Для структурных преобразований между графитоподобными и алмазоподобными фазами производилось сжатие и/или растяжение их структур вдоль направлений, по которым наблюдается наилучшее соответствие мотивов кристаллических решеток этих фаз.

3. Результаты и обсуждение

Анализ возможных путей формирования двух орторомбических фаз LA6 и LA7 показал, что их структуры могут быть получены из тетрагональных графитов L_{4-8}

с чередованием графеновых слоев AA и AB, соответственно (рис. 1). В свою очередь, алмазоподобная фаза LA10 может быть сформирована только из графита L_{4-8} с упаковкой слоев ABCD (рис. 1). Формирование структуры рассматриваемых алмазоподобных фаз возможно при сжатии графитов вдоль осей [001].

Результаты DFT-LDA и DFT-GGA расчетов структурных параметров и полных энергий различных модификаций графита L_{4-8} и алмазоподобных фаз приведены в таблице 1.

В процессе моделирования фазовых переходов изменялись значения параметров c элементарных ячеек тетрагонального графита L_{4-8} с упаковками AA, AB и ABCD в диапазонах от 4.853 (4.951) до 6.163 (7.245) Å, от 4.776 (4.890) до 6.163 (7.245) Å и от 9.896 (9.955) до 12.30 (14.11) Å соответственно (в скобках указаны величины для метода DFT-GGA). При этом, также изменялись параметры элементарных ячеек фаз LA6, LA7 и LA10: b — от 4.673 (4.733) до 5.943 (5.916) Å, a — от 4.548 (4.596) до 5.784 (5.745) Å, c — от 7.902 (8.008) до 9.474 (9.386) Å, соответственно. Поскольку полные энергии одних и тех же соединений,

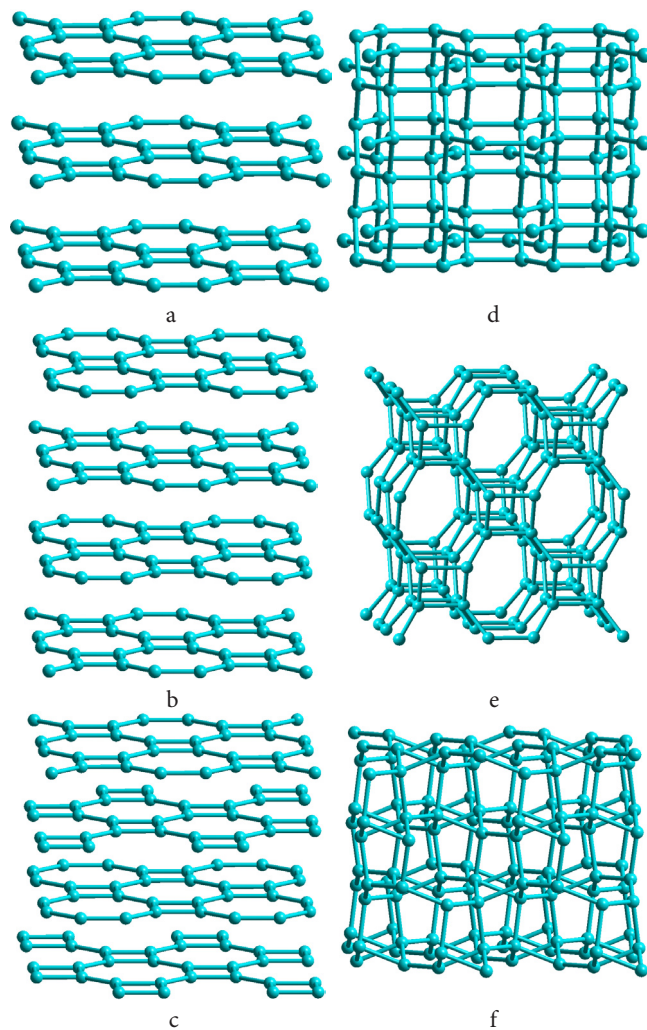


Рис. 1. Кристаллические структуры тетрагональных графитов L_{4-8} AA (a), AB (b) и ABCD (c), а также сформированные из них алмазоподобные фазы LA6 (d), LA7 (e) и LA10 (f).

Fig. 1. Crystalline structures of tetragonal L_{4-8} graphites AA (a), AB (b), and ABCD (c), and also LA6 (d), LA7 (e) and LA10 (f) phases.

рассчитанные в разных приближениях, отличаются на величину $\sim 0.4\text{--}0.5$ эВ/атом (таблица 1), то для удобства сопоставления фазовых переходов в дальнейшем рассчитывались только разностные полные энергии (ΔE_{total}) относительно наименьшего значения полной энергии.

В результате выполненных DFT-расчетов были построены графики зависимости разностной полной энергии от атомарного объема (V_{at}) для прямых и обратных фазовых переходов «графит L_{4-8} AA \leftrightarrow фаза LA6» (рис. 2а), «графит L_{4-8} AB \leftrightarrow фаза LA7» (рис. 3а) и «графит L_{4-8} ABCD \leftrightarrow фаза LA10» (рис. 4а). С помощью данных графиков можно определить энергетические барьеры, которые необходимо преодолеть для структурных переходов между соединениями из sp^2 - и sp^3 -гибридизированных атомов. Значения этих барьеров для прямых ($\Delta E_{G \rightarrow D}$) и обратных ($\Delta E_{D \rightarrow G}$) структурных преобразований графита L_{4-8} AA в алмазоподобную фазу LA6, рассчитанные методами DFT-LDA и DFT-GGA, составляют 0.16 (0.23) и 0.38 (0.31) эВ/атом, соответственно (рис. 2а) (в скобках указаны значения для DFT-GGA метода). Фа-

зовые переходы между LA7 и графитом L_{4-8} с упаковкой слоев АВ возможны в результате увеличения полных энергий исходных фаз на $\Delta E_{G \rightarrow D} = 0.18$ (0.25) эВ/атом и $\Delta E_{D \rightarrow G} = 0.34$ (0.28) эВ/атом (рис. 3а). И, наконец, фазовые переходы между фазой LA10 и графитом L_{4-8} ABCD могут происходить при преодолении следующих энергетических барьеров: $\Delta E_{G \rightarrow D} = 0.11$ (0.19) эВ/атом, $\Delta E_{D \rightarrow G} = 0.18$ (0.13) эВ/атом (рис. 4а).

Для прямого фазового перехода графита L_{4-8} AA в фазу LA6 давление должно достигать 44.2 (43.9) ГПа, когда объем системы уменьшается до 7.23 (7.46) $\text{\AA}^3/\text{атом}$ (рис. 2а). Структурный переход графита L_{4-8} AB в фазу LA7 возможен при достижении атомарного объема 7.17 (7.37) $\text{\AA}^3/\text{атом}$ (рис. 3а) и давления 42.5 (46.3) ГПа. Давление фазового перехода графита L_{4-8} ABCD в фазу LA10 составляет 32.3 (39.8) ГПа, причем атомный объем графита в точке структурного преобразования равен 7.34 (7.49) $\text{\AA}^3/\text{атом}$ (рис. 4а).

Все структурные переходы разновидностей тетрагонального графита L_{4-8} графита в алмазоподобные фазы,

Табл. 1. Параметры элементарных ячеек и полные энергии углеродных соединений (в скобках указаны значения, полученные с помощью метода DFT-GGA).

Table 1. Unit cell parameters and total energies of carbon compounds (the values obtained by the DFT-GGA method are indicated in parentheses).

Фаза Phase	Пр. группа Space group	a , \AA	b , \AA	c , \AA	Z , ат. Z , at.	E_{total} эВ/атом E_{total} eV/atom
L_{4-8} AA	$P4/mmm$	4.867 (4.905)	4.867 (4.905)	6.010 (7.247)	16	-157.18 (-156.78)
L_{4-8} AB	$I4/mmm$	4.867 (4.905)	4.867 (4.905)	6.008 (7.245)	16	-157.18 (-156.78)
L_{4-8} ABCD	$I4_1/amd$	3.442 (3.469)	3.442 (3.469)	12.18 (13.97)	16	-157.19 (-156.78)
LA6	$Imma$	4.900 (4.948)	5.079 (5.144)	4.176 (4.225)	16	-157.40 (-156.86)
LA7	$Cmcm$	4.944 (4.995)	4.807 (4.869)	4.391 (4.442)	16	-157.35 (-156.81)
LA10	$I4_1/amd$	3.545 (3.581)	3.545 (3.581)	8.497 (8.611)	16	-157.26 (-156.73)

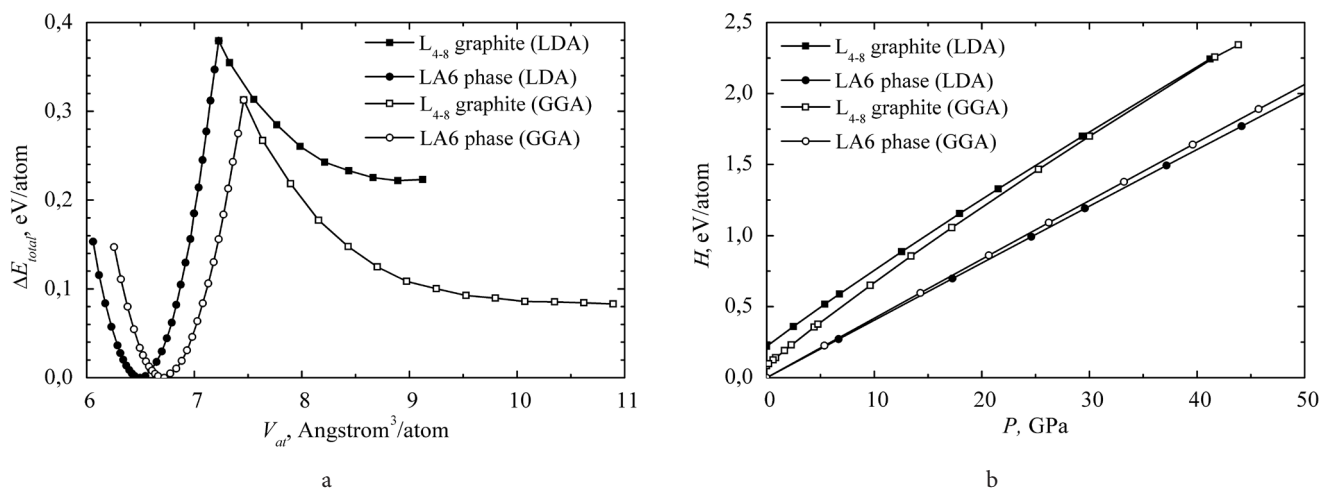


Рис. 2. Графики зависимостей разностной полной энергии от атомарного объема (а) и энтальпии от давления (б) для кристалла графена L_{4-8} AA и фазы LA6.

Fig. 2. Dependences of the difference total energy on the atomic volume (a) and the enthalpy on the pressure (b) for L_{4-8} AA graphite crystal and LA6 phase.

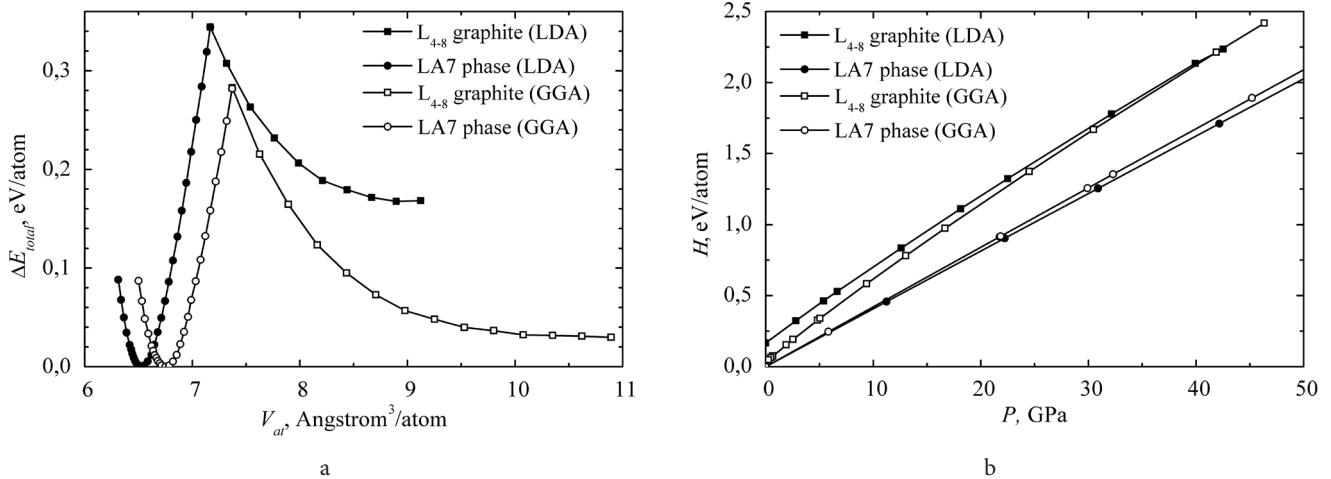


Рис. 3. Зависимости $\Delta E_{total} = f(V_{at})$ (a) и $H = f(P)$ (b) для кристалла графена L_{4-8} АВ и фазы LA7.

Fig. 3. Dependences of $\Delta E_{total} = f(V_{at})$ (a) and $H = f(P)$ (b) for L_{4-8} AB graphite crystal and LA7 phase.

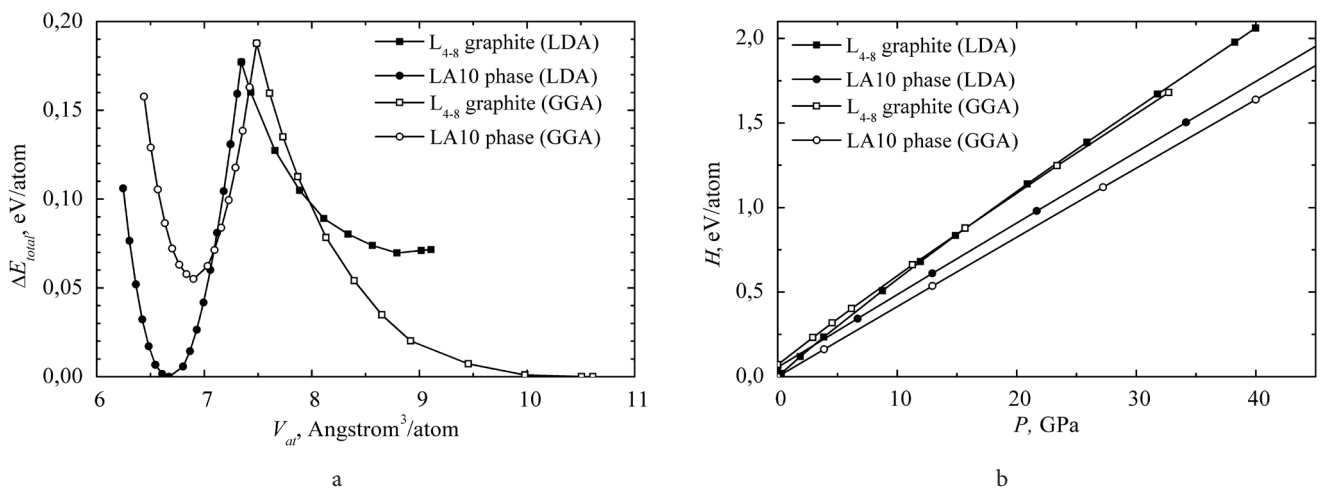


Рис. 4. Зависимости ΔE_{total} от V_{at} (a) и H от P (b) для графита L_{4-8} ABCD и фазы LA10.

Fig. 4. Dependences of ΔE_{total} from V_{at} (a) and H from P (b) for L_{4-8} graphite ABCD and LA10 phase.

рассмотренные в данной работе, являются фазовыми переходами первого рода, в процессе которых происходит значительное увеличение плотности на 9.9–12.6%. Для определения энергии, которая может быть выделена или поглощена при прямом фазовом переходе, были рассчитаны разности энтальпий алмазоподобных фаз и графитов при давлении перехода ($\Delta H = H_D - H_G$). Графики зависимостей энтальпии от давления для этих углеродных фаз приведены на рис. 2b, 3b и 4b. Установлено, что все прямые фазовые переходы должны иметь экзотермический характер. В результате расчетов были определены следующие значения разности энтальпий: $\Delta H_{L_{4-8} \rightarrow LA6} = -0.59$ (–0.54) эВ/атом, $\Delta H_{L_{4-8} \rightarrow LA7} = -0.52$ (–0.48) эВ/атом и $\Delta H_{L_{4-8} \rightarrow LA10} = -0.33$ (–0.31) эВ/атом).

4. Заключение

В данной работе методами DFT-LDA и DFT-GGA впервые выполнено теоретическое исследование путей синтеза алмазоподобных фаз LA6, LA7 и LA10. Установлено, что эти алмазоподобные фазы могут быть получены из различных структурных модификаций тетрагональ-

ного графита L_{4-8} . Наиболее вероятный способ экспериментального получения фазы LA6 заключается в сильном одноосном сжатии графита L_{4-8} с упаковкой слоев AA при давлении ~44 ГПа. В свою очередь, алмазоподобная фаза LA7 может быть сформирована из графита L_{4-8} с упаковкой слоев АВ в диапазоне давлений от 43 до 46 ГПа. Последняя из рассмотренных алмазоподобных фаз, LA10, может быть получена только из графита L_{4-8} ABCD при достижении давления ~32–40 ГПа. Значения давлений, при которых формируются изученные фазы, значительно меньше давлений, необходимых для получения других структурных разновидностей алмаза [13, 14]. Все структурные переходы «графиты L_{4-8} → алмазоподобные фазы» являются фазовыми переходами первого рода, в результате которых выделяется энергия от 0.3 до 0.6 эВ/атом.

Благодарность/Acknowledgement. Грешняков В. А. благодарит РФФИ за финансовую поддержку исследования (проект № 16-33-00030 мол_а). Беленков Е. А. благодарит Фонд перспективных научных исследований ЧелГУ за финансовую поддержку проведенного исследования.

Литература/References

1. A.R. Verma, P. Krishna. Polymorphism and polytypism in crystals. New York-London-Sydney: John Wiley & Sons, Inc., 1966, 341 p.
2. E. A. Belenkov, V. A. Greshnyakov. New Carbon Materials. **28** (4), 273–282 (2013). DOI: 10.1016/S1872-5805 (13) 60081–5
3. Yu. E. Kitaev, M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato. Phys. Rev. B. **75** (6), 064110 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.064110
4. E. A. Belenkov, V. A. Greshnyakov. Physics of the Solid State. **57** (1), 205–212 (2015). DOI: 10.1134/S1063783415010047 [E. A. Беленков, В. А. Грешняков. Физика твердого тела. **57** (1), 192–199 (2015)]
5. E. A. Belenkov, V. A. Greshnyakov. Phys. Solid State. **58**(10), 2145–2154 (2016). DOI: 10.1134/S1063784216100133 [E. A. Беленков, В. А. Грешняков. ФТТ. **58** (10), 2069–2078 (2016)]
6. D. S. Lisovenko, Yu. A. Baimova, L. Kh. Rysaeva, V. A. Gorodtsov, S. V. Dmitriev. Phys. Solid State. **59** (4), 820–828 (2017). DOI: 10.1134/S106378341704014X [Д. С. Лисовенко, Ю. А. Баимова, Л. Х. Рысаева, В. А. Городцов, С. В. Дмитриев. ФТТ. **59** (4), 801–809 (2017)]
7. K. S. Grishakov, K. P. Katin, M. M. Maslov. Adv. Chem. Phys. **2016**, 1862959 (2016). DOI: 10.1155/2016/1862959
8. A. E. Galashev, O. R. Rakhmanova. Phys. Usp. **57** (10) 970–989 (2014). DOI: 10.3367/UFNe.0184.201410c.1045 [A. E. Галашев, О. Р. Рахманова. УФН. **184** (10), 1045–1065 (2014)]
9. J. A. Baimova, Bo Liu, S. V. Dmitriev, K. Zhou. Physica Status Solidi RRL. **8** (4), 336–340 (2014). DOI: 10.1002/pssr.201409063
10. V. A. Greshnyakov, E. A. Belenkov. Letters on Materials. **6** (3), 159–162 (2016). DOI: 10.22226/2410-3535-2016-3-159-162 [В. А. Грешняков, Е. А. Беленков. Письма о материалах. **6** (3), 159–162 (2016)]
11. J. P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B. **23** (10), 5048–5079 (1981). DOI: 10.1103/PhysRevB.23.5048
12. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865–3868 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.10062328
13. V. A. Greshnyakov, E. A. Belenkov. Tech. Phys. **61** (10), 1462–1466 (2016). DOI: 10.1134/S1063784216100133 [В. А. Грешняков, Е. А. Беленков. ЖТФ. **86** (10), 20–24 (2016)]
14. V. A. Greshnyakov, E. A. Belenkov. J. Exp. Theor. Phys. **124** (2), 265–274 (2017). DOI: 10.1134/S1063776117010125 [В. А. Грешняков, Е. А. Беленков. ЖЭТФ. **151** (2), 310–321 (2017)]