

Structure and properties of diamond-like phase obtained from tetragonal graphene layers

V.A. Greshnyakov[†], E.A. Belenkov

[†]greshnyakov@csu.ru

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

Using the density functional theory method in the generalized gradient approximation in this article, crystal structure and properties of the carbon diamond-like LA10 phase, in which all the atomic positions are crystallographically equivalent, were calculated. The diamond-like LA10 phase structure can be theoretical derived by polymerization of tetragonal L_{4-8} graphene layers, consisting of fourmembered and eightmembered structural units. The LA10 crystalline phase lattice belongs to a tetragonal crystal system with $I4_1/amd$ space group symmetry. The body-centered tetragonal unit cell has the following parameters: $a = 3.581 \text{ \AA}$, $c = 8.611 \text{ \AA}$, and $Z = 16$ atoms. Band structure and electron density of states calculations showed that the diamond-like LA10 phase is a wide-gap semiconductor with a band gap of 5.0 eV to 6.1 eV. Furthermore, the LA10 phase should have high strength characteristics: the Knoop hardness is equal to 72.3 GPa, the bulk modulus is 351 GPa. It is also established that the LA10 phase should be stable under normal conditions, as the sublimation energy of this phase is only 6.9% less than the corresponding energy of cubic diamond. The most probable synthetic way to obtain the LA10 phase is a strong static compression of graphite, consisting of tetragonal polymorphic variety graphene, perpendicular to the graphene layers. This diamond-like phase can be experimentally identified by a theoretical powder X-ray diffraction pattern, calculated in this work. The calculated X-ray pattern is quite different from the X-ray patterns for cubic diamond and lonsdaleite, but is very close to the X-ray pattern of hexagonal graphite.

Keywords: diamond, diamond-like phase, crystal structure.

Структура и свойства алмазоподобной фазы, получаемой из тетрагональных графеновых слоев

Грешняков В.А.[†], Беленков Е.А.

[†]greshnyakov@csu.ru

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

В данной статье методом теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении выполнены расчеты кристаллической структуры и свойств углеродной алмазоподобной фазы LA10, в которой все атомные позиции являются кристаллографически эквивалентными. Структура алмазоподобной фазы LA10 модельно может быть получена в результате полимеризации тетрагональных графеновых слоев L_{4-8} , состоящих из четырехчленных и восьмичленных структурных звеньев. Кристаллическая решетка фазы LA10 относится к тетрагональной сингонии (пространственная группа симметрии — $I4_1/amd$). Объемно-центрированная тетрагональная элементарная ячейка этой фазы имеет следующие значения параметров: $a = 3.581 \text{ \AA}$, $c = 8.611 \text{ \AA}$ и $Z = 16$ атомов. В результате расчета зонной структуры и плотности электронных состояний установлено, что алмазоподобная фаза LA10 представляет собой широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны от 5.0 эВ до 6.1 эВ. Кроме того, фаза LA10 должна обладать высокими прочностными характеристиками: твердость по Нуну составляет 72.3 ГПа, модуль объемной упругости равен 351 ГПа. Расчеты показали, что фаза LA10 должна быть устойчивой при нормальных условиях, так как энергия сублимации этой фазы только на 6.9 % меньше соответствующей энергии кубического алмаза. Наиболее вероятный способ экспериментального получения фазы LA10 заключается в сильном статическом сжатии графита, состоящего из тетрагональной полиморфной разновидности графена, перпендикулярно графеновым слоям. Экспериментально идентифицировать данную алмазоподобную фазу можно по теоретической порошковой рентгенограмме, рассчитанной в данной работе. Расчетная рентгенограмма фазы LA10 достаточно сильно отличается от рентгенограмм кубического алмаза и лонсдейлита, но очень близка к рентгенограмме гексагонального графита.

Ключевые слова: алмаз, алмазоподобная фаза, кристаллическая структура.

1. Введение

Углеродные наноструктурированные материалы обладают уникальными свойствами и могут найти широкое практическое применение в нанoeлектронике, наносенсорике, абразивной промышленности, а также в качестве антикоррозионных покрытий [1]. Поэтому исследования углеродных наноструктур и материалов на их основе в настоящее время представляют большой научный интерес [2, 3]. Среди наноструктурированных углеродных материалов наиболее перспективными считаются материалы, которые можно получить из графеновых слоев. Структура этих материалов формируется в результате образования новых ковалентных связей между графеновыми слоями. В ходе этого процесса углеродные атомы графеновых слоев переходят из трехкоординированного в четырехкоординированное состояние. Кристаллические соединения, состоящие только из четырехкоординированных атомов называются алмазоподобными фазами [4-6]. Теоретически описать структуру всевозможных алмазоподобных фаз можно при помощи модельной методики формирования их кристаллических решеток из нанопредшественников [7, 8]. В данной работе выполнены детальные теоретические исследования структурообразования, электронных и механических свойств новой алмазоподобной фазы LA10, получаемой в процессе сшивки тетрагональных графеновых слоев, состоящих из четырех- и восьми-членных углеродных звеньев [9].

2. Методика расчетов

Геометрическая оптимизация структуры алмазоподобной фазы LA10 была выполнена при использовании метода теории функционала плотности (DFT) [10]. Расчет энергии сублимации, зонной структуры и плотности электронных состояний были произведены в обобщенном градиентном приближении (GGA) с функционалами обменно-корреляционной энергии Perdew-Burke-Ernzerhof [11]. Влияние ионных остовов учитывалось через сохраняющие норму псевдопотенциалы. Для вычислений была использована сетка $10 \times 10 \times 10$ из k -точек и энергия отсечки (E_{cutoff}) 800 эВ. Оптимизация структур выполнялась при использовании метода сопряженных градиентов, пока величина сил, действующих на атом, не станет меньше 1.5 мэВ/Å. Модуль объемной упругости алмазоподобной фазы был определен по методике из работы [12]. Атомарные объемы и полные энергии, необходимые для расчета объемного модуля, были вычислены методом GGA-DFT при относительном изменении объема фазы до 3%. Твердость фазы рассчитана по эмпирической методике, описанной в работе [13]. Порошковая рентгенограмма фазы LA10 рассчитана при использовании стандартной методики [14], а также при $\lambda_{\text{Cu-}\alpha} = 1.5405 \text{ \AA}$, среднем размере областей когерентного рассеяния в 500 Å и значениях параметров элементарной ячейки и координат атомов, которые были найдены методом DFT-GGA.

3. Результаты и обсуждение

Кристаллическую структуру фазы LA10 модельно можно получить в процессе сшивки тетрагональных графеновых слоев L_{4-8} , которые являются полиморфной разновидностью гексагонального графена (рис. 1a). Упаковка графеновых слоев в структуре первоначального графита должна быть ABCD. Образовавшуюся в результате геометрической оптимизации структуру алмазоподобной фазы можно наблюдать на рис. 1b и 1c.

Расчеты геометрически оптимизированной структуры показали, что в фазе LA10 все атомы находятся в кристаллографически эквивалентных позициях. Кристаллическая решетка фазы характеризуется длинами четырех межатомных ковалентных связей, образуемых каждым атомом: L_1, L_2, L_3, L_4 (рис. 1b и 1c). Длины связей соответственно равны $L_1 = 1.5181 \text{ \AA}$, $L_2 = 1.5666 \text{ \AA}$, $L_3 = 1.5798 \text{ \AA}$ и $L_4 = L_3$. Также структура этой фазы характеризуется шестью углами между углерод-углеродными связями: $\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{14}, \beta_{23}, \beta_{24}, \beta_{34}$. Численные значения уг-

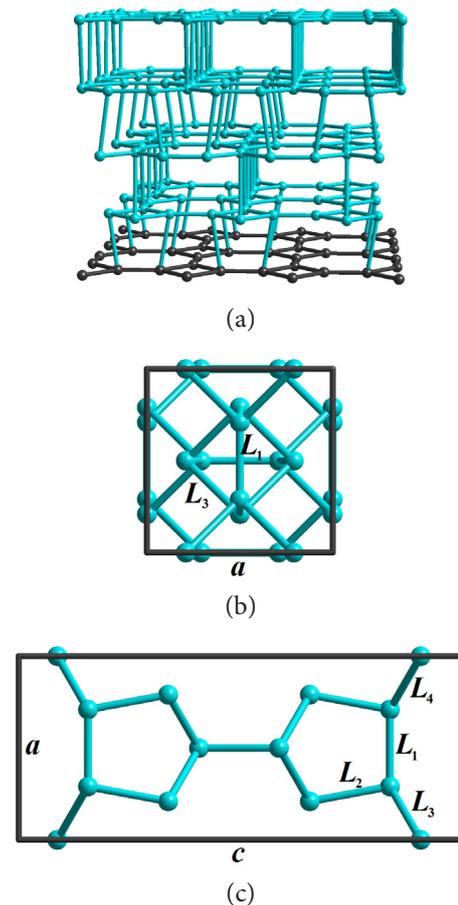


Рис. 1. (Color online) (a) Модельный механизм формирования структуры алмазоподобной фазы LA10 из графеновых слоев L_{4-8} (структурная единица — слой L_{4-8} — исходной углеродной фазы выделена черным цветом); (b) и (c) — проекции элементарной ячейки фазы LA10 на кристаллографические плоскости (001) и (100), соответственно.

Fig. 1. (Color online) (a) Formation of the diamond phase LA10 structure of L_{4-8} graphene layers (a structural unit, L_{4-8} , of the original carbon phase highlighted in black); (b) and (c) are unit cell projections of the LA10 phase onto the crystallographic (001) and (100) planes respectively.

лов между связями составляют $\beta_{12} = 99.98^\circ$, $\beta_{13} = 131.13^\circ$, $\beta_{23} = 105.49^\circ$, $\beta_{34} = 81.43^\circ$, $\beta_{13} = \beta_{14}$ и $\beta_{23} = \beta_{24}$. Независимыми структурными параметрами фазы LA10 являются длины связей L_1 , L_2 , L_3 и угол β_{34} . Другие углы между связями можно рассчитать по предложенным формулам:

$$\cos \beta_{12} = -\frac{L_3\sqrt{2-2\cos\beta_{34}}-L_1}{2L_2},$$

$$\cos \beta_{13} = -\frac{L_3\sqrt{(1-\cos\beta_{34})/2}}{L_2},$$

$$\cos \beta_{23} = -\frac{32L_2^2+16L_3^2(1-\cos\beta_{34})-4L_1^2-c^2}{32L_2L_3},$$

где c — параметр элементарной ячейки.

Решетка Браве алмазоподобной фазы LA10 объемно-центрированная тетрагональная (I), в которой содержится 8 углеродных атомов. Кристаллическая решетка фазы относится к пространственной группе симметрии $I4_1/amd$. Длины векторов трансляций элементарной ячейки могут быть вычислены через независимые параметры по следующим формулам:

$$a = L_1 + L_3\sqrt{2-2\cos\beta_{34}},$$

$$c = 4\left(L_3\sqrt{\cos\beta_{34}} + \sqrt{L_2^2 - ((a-2L_1)/2)^2}\right).$$

Вычисленные методом DFT-GGA значения параметров элементарной ячейки составляют $a = 3.581 \text{ \AA}$ и $c = 8.611 \text{ \AA}$. Состояния всех атомов в структуре фазы характеризуются кольцевым параметром (параметром Уэллса [15]) $4^15^38^2$, который наследует одно четырехчленное и два восьмичленные кольца от предшественника в виде графенового слоя L_{4-8} .

В результате теоретических расчетов, выполненных в данной работе, определены следующие свойства фазы LA10: атомарный объем составляет 6.901 \AA^3 (при отсутствии давления), что соответствует плотности (ρ) 2.890 г/см^3 ; коэффициент упаковки (f) — 0.289 ; энергия сублимации (E_{sub}) — 7.34 эВ/атом ; модуль объемной упругости (B_0) — 351 ГПа ; твердость по Нупу (H_K) — 72.3 ГПа . Значения большинства перечисленных свойств новой фазы меньше рассчитанных методом DFT-GGA значений соответствующих свойств кубического алмаза: $\rho = 3.428 \text{ г/см}^3$; $f = 0.340$; $E_{sub} = 7.89 \text{ эВ/атом}$; $B_0 = 443 \text{ ГПа}$; $H_K = 86.6 \text{ ГПа}$, величины которых хорошо согласуются с экспериментальными данными [16, 17].

Свойства электронной системы фазы LA10 были определены по результатам расчетов зонной структуры и плотности электронных состояний. На рис. 2 приведена зонная структура алмазоподобной фазы. Изменение энергий электронов исследовано на шести интервалах между пятью точками высокой симметрии в зоне Бриллюэна: ΓZ , ZR , RX , $X\Gamma$, ΓM и MX . Минимальная разница в значениях энергий электронов вершины валентной зоны и дна зоны проводимости наблюдается в центре зоны Бриллюэна (Γ) и составляет 6.1 эВ . Расчетная плотность электронных состояний (DOS) углеродной алмазоподобной фазы LA10 представлена на рис. 3. Значения ширины (возможно прямой) запрещенной зоны фазы составляет 5.0 эВ . Следовательно, значение ширины пря-

мой запрещенной зоны для LA10 может находиться в интервале от 5.0 до 6.1 эВ . Поскольку ширина запрещенной зоны кубического алмаза, вычисленная с помощью метода DFT-GGA, составила 5.6 эВ (что близко к экспериментальному значению 5.48 эВ [1]), то можно утверждать, что исследуемая в данной работе алмазоподобная фаза также является широкозонным полупроводником.

Теоретическая рентгеновская дифрактограмма поликристаллического материала со структурой фазы LA10 (рис. 4) была рассчитана по структурным параметрам, которые были найдены в результате расчетов методом

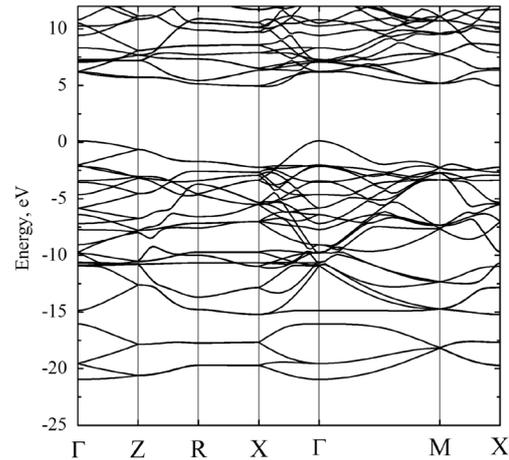


Рис. 2. Зонная структура углеродной алмазоподобной фазы LA10 (максимальная энергия электронов валентной зоны соответствует энергии Ферми).

Fig. 2. The band structure of the carbon diamond-like LA10 phase (the maximum energy of the valence band electrons corresponds to the Fermi energy).

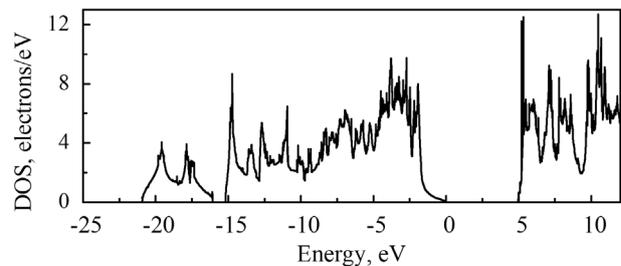


Рис. 3. Плотность электронных состояний алмазоподобной фазы LA10.

Fig. 3. The electron density of states of the diamond LA10 phase.

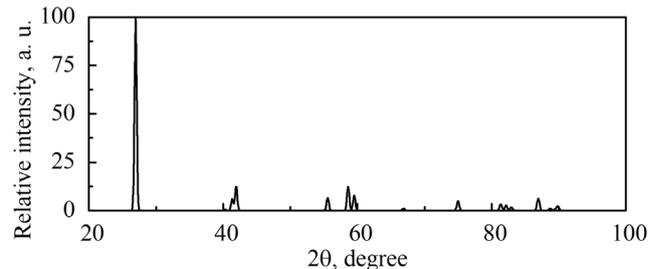


Рис. 4. Порошковая рентгенограмма углеродной алмазоподобной фазы LA10.

Fig. 4. Powder X-ray diffraction pattern of the carbon diamond-like LA10 phase.

DFT-GGA. По расположению главных дифракционных пиков рентгенограмма фазы LA10 значительно отличается от рентгенограмм кубического и гексагонального алмазов, но очень близка к экспериментальной рентгенограмме гексагонального (2H) графита, что затрудняет ее идентификацию при синтезе новых углеродных материалов. Идентификация фазы LA10 представляется возможной только по двум вторичным дифракционным максимумам низкой интенсивности: $I_{211} = 12.3\%$ ($2\theta_{211} = 58.6^\circ$) и $I_{202} = 6.6\%$ ($2\theta_{202} = 55.6^\circ$).

При анализе углеродных предшественников, структурных мотив которых близок к структурному мотиву алмазоподобной фазы LA10, установлено, что наиболее устойчивым предшественником является тетрагональный графеновый слой L_{4-8} . Энергия сублимации графита ABCD из слоев L_{4-8} , рассчитанная методом DFT-GGA, равна 7.39 эВ/атом, которая только на 0.05 эВ/атом превышает соответствующую энергию фазы LA10. Наиболее вероятный способ экспериментального получения алмазоподобной фазы LA10 — сильное сжатие кристаллов графита ABCD вдоль кристаллографической оси c , перпендикулярной графеновым слоям L_{4-8} . Этот структурный переход возможен, так как разница в полных энергиях исходной и конечной фаз минимальна, и плотность фазы LA10 в 1.5 раза больше плотности первоначального графита ABCD.

4. Заключение

Таким образом, в результате теоретических исследований, проведенных методом теории функционала плотности, установлена возможность устойчивого существования углеродной алмазоподобной фазы LA10. Рассчитаны структурные характеристики, механические и электронные свойства, порошковая рентгеновская дифрактограмма этой фазы, а также выполнен анализ структурных предшественников и путей ее синтеза.

Твердость фазы LA10 сопоставима с твердостью карбида бора, поэтому эту фазу можно использовать в качестве абразивного материала. Сжимаемость материала на основе LA10 сопоставима со сжимаемостью карбида ниобия. По электронным свойствам данная фаза должна быть широкозонным полупроводником.

Экспериментально идентифицировать алмазоподобную фазу LA10 методом рентгеноструктурного анализа будет затруднительно. Однако для экспериментальной идентификации можно использовать метод энергетических потерь электронов при сопоставлении экспериментальных данных (величин энергетических потерь) с ширинами запрещенных зон в точках высокой симметрии в зоне Бриллюэна.

Также установлено, что наиболее вероятный способ экспериментального получения фазы LA10 заключается в сильном статическом сжатии графита, состоящего из тетрагональной разновидности графена.

Стоит отметить, что структуры, подобные структуре углеродной фазы LA10, могут иметь метастабильные соединения из кремния или карбида кремния.

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

Литература/References

1. H.O. Pierson. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and application. Park Ridge: Noyes, 1993, 402 p.
2. J.A. Baimova, Bo Liu, S.V. Dmitriev, K. Zhou. Physica Status Solidi RRL. **8** (4), 336-340 (2014). DOI: 10.1002/pssr.201409063
3. E.A. Korznikova, J.A. Baimova, S.V. Dmitriev, A.V. Korznikov and R.R. Mulyukov. Reviews on Advanced Materials Science. **39** (1/2), 92-98 (2014).
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. Physics of the Solid State. **57** (6), 1253-1263 (2015). DOI: 10.1134/S1063783415060049 [E.A. Беленков, В.А. Грешняков. Физика твердого тела. **57** (6), 1229-1239 (2015)]
6. E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. Physics of the Solid State. **57** (11), 2262-2271 (2015). DOI: 10.1134/S1063783415110062 [E.A. Беленков, В.А. Грешняков. Физика твердого тела. **57** (11), 2262-2271 (2015)]
7. E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. New Carbon Materials. **28** (4), 273-282 (2013). DOI: 10.1016/S1872-5805(13)60081-5
8. E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. Physics of the Solid State. **55** (8), 1754-1764 (2013). DOI: 10.1134/S1063783413080039 [E.A. Беленков, В.А. Грешняков. Физика твердого тела. **55** (8), 1640-1650 (2013)]
9. E.A. Belenkov, A.E. Kochengin. Physics of the Solid State. **57** (10), 2126-2133 (2015). DOI: 10.1134/S1063783415100030 [E.A. Беленков, А.Е. Коченгин. Физика твердого тела. **57** (10), 2071-2078 (2015)]
10. P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **136** (3B), 864-871 (1964). DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864
11. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865-3868 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.10062328
12. V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov. Russian Physics Journal. **57** (6), 731-737 (2014). DOI: 10.1007/s11182-014-0297-4 [В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. Известия вузов. Физика. **57** (6), 24-29 (2014)]
13. K. Li, X. Wang, F. Zhang, D. Xue. Phys. Rev. Lett. **100** (23), 235504 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.235504
14. Ya.S. Umanskii, Yu.A. Skakov, A.N. Ivanov, L.N. Rastorguev. Crystallography, X-Ray Diffraction and Electron Microscopy. Moscow: Metallurgiya, 1982, 632 p. (in Russian)
15. A.F. Wells. Three-dimensional nets and polyhedra. New York: Wiley, 1977, 268 p.
16. C. Kittel. Introduction to solid states physics. 7th ed. New York: Wiley, 1996, 673 p.
17. C.A. Brookes, E.J. Brookes. Diamond and Related Materials. **1**(1), 13-17 (1991). DOI: 10.1016/0925-9635(91)90006-V