

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственной
университет, 2019

УДК 538.915

Оригинальная статья

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМОРФОВ АЛМАЗА LA3 И LA5

В.А. Грешняков, Е.А. Беленков

ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

454001, Россия, Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

greshnyakov@csu.ru, belenkov@csu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.458

Аннотация: С использованием методов *ab initio* исследованы возможные способы получения алмазоподобных фаз LA3 и LA5, состоящих из полимеризованных циклобутановых колец. Установлено, что фаза LA3 может быть получена из графитов L₆ AA и L₄₋₈ AA при давлениях от 50 до 67 ГПа. Фаза LA5 может быть сформирована из графитов L₆ AB и L₄₋₈ AB при давлениях от 45 до 71 ГПа. Кроме того, фаза LA5 может быть получена при сильном одноосном сжатии фазы LA3 при давлении, превышающем 160 ГПа.

Ключевые слова: алмаз, алмазоподобные фазы, первопринципные расчеты, кристаллическая структура, фазовые переходы.

1. Введение

К настоящему времени выполнены многочисленные теоретические исследования структур и свойств новых полиморфных модификаций алмаза, называемых алмазоподобными фазами и наноструктурами [1-10]. Эти алмазоподобные соединения могут найти широкое практическое применение в абразивной промышленности, электронике и медицине [11-13]. Наибольший интерес исследователей привлекают алмазоподобные соединения, кристаллические структуры которых характеризуются одной позицией Уайкова [1-7], так как на их основе может быть получено огромное множество других алмазоподобных соединений.

Теоретические исследования показали, что одними из наиболее устойчивых алмазоподобных соединений являются фазы LA3 (полициклобутан или bct C₄) и LA5 (Y-углерод), состоящие из полимеризованных циклобутановых колец C₄ [14]. Однако до настоящего времени не проведены детальные исследования способов получения этих фаз. Поэтому в данной работе было проведено теоретическое исследование прямых и обратных структурных преобразований между различными графитовыми предшественниками и полициклобутановыми фазами LA3 и LA5.

2. Методический раздел

Расчеты структурных и энергетических характеристик углеродных соединений были выполнены в программном пакете Quantum ESPRESSO [15] при использовании метода теории функционала плотности (DFT). В методе DFT использованы обобщенное градиентное приближение (GGA)

[16] и приближении локальной плотности (LDA) [17]. Влияние ионных остовов учитывалось через сохраняющие норму псевдопотенциалы [18]. Вычисления проводились для следующих сеток из k -точек: $12 \times 12 \times 12$. Волновые функции раскладывались по усеченному базисному набору плоских волн. Энергия отсечки составляла 60 Ридберг. Геометрическая оптимизация элементарных ячеек графитов и алмазоподобных фаз выполнялась, пока величина сил, действующих на атом, и напряжений не станет меньше 10 мэВ/нм и 0,1 ГПа, соответственно. Моделирование прямых и обратных фазовых переходов выполнялось по методике, предложенной в работе [19].

3. Результаты и обсуждение

Теоретический анализ совместимости кристаллических решеток исходных и конечных фаз показал, что возможны следующие структурные преобразования между графитами и алмазоподобными фазами: «графит L_6 AA \leftrightarrow LA3», «графит L_6 AB \leftrightarrow LA5», «графит L_{4-8} AA \leftrightarrow LA3» и «графит L_{4-8} AB \leftrightarrow LA5». Кроме того, наблюдается соразмерность кристаллических решеток фаз LA3 и LA5, поэтому возможны взаимные структурные превращения этих фаз при сильных деформациях. Моделирование прямых фазовых переходов графитов, состоящих из слоев L_6 , в алмазоподобные фазы LA3 и LA5 выполнялось при сжатии структур графитов вдоль оси [001], перпендикулярной плоскостям графеновых слоев. Результаты расчетов разностной полной энергии ΔE от объема V деформируемых углеродных фаз приведены на рис. 1 и 2.

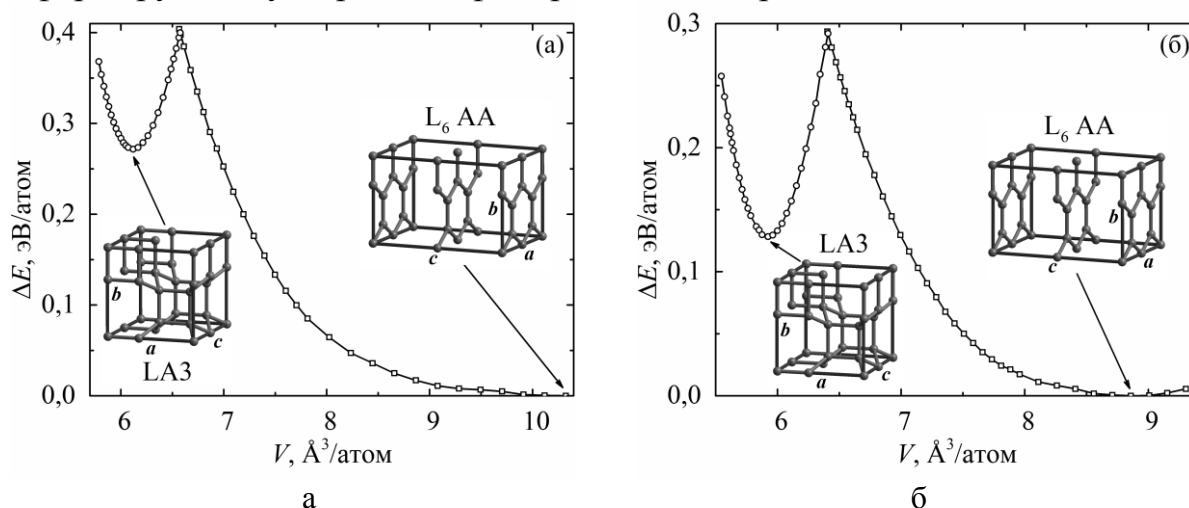


Рис. 1. Зависимости разностной полной энергии от объема для прямых и обратных структурных переходов «графит L_6 AA \leftrightarrow фаза LA3», рассчитанные методами DFT-GGA (а) и DFT-LDA (б).

Установлено, что структурное преобразование графита L_6 с

упаковкой AA в алмазоподобную фазу $LA3$ может происходить в диапазоне давлений от 58,8 до 66,8 ГПа. В процессе этого преобразования формируется фаза $LA3$, деформированная вдоль оси $[100]$. При сжатии графита $L_6 AB$ может быть получена фаза $LA5$ при давлениях от 64,0 до 71,4 ГПа. В этом случае структура сформированной фазы $LA5$ будет напряжена вдоль оси $[010]$. Расчеты обратных фазовых переходов были выполнены при одноосном растяжении кристаллических решеток алмазоподобных фаз $LA3$ и $LA5$ вдоль осей $[100]$ и $[010]$, соответственно. Установлено, что тетрагональная фаза $LA3$ преобразуется в графит $L_6 AA$ при напряжении 75–82 ГПа (см. рис. 1), тогда как орторомбическая фаза $LA5$ преобразуется в графит $L_6 AB$ при напряжении 61–72 ГПа (см. рис. 2).

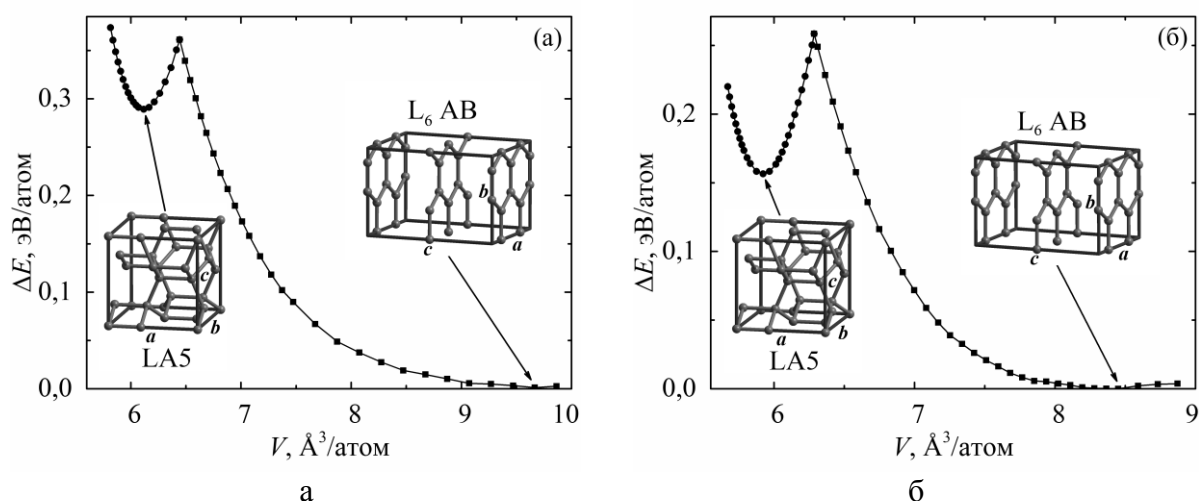


Рис. 2. Зависимости разностной полной энергии от объема для фазовых переходов «графит $L_6 AB \leftrightarrow$ фаза $LA5$ », рассчитанные методами DFT-GGA (а) и DFT-LDA (б).

Структуры искоемых алмазоподобных фаз могут быть получены не только из гексагонального графена L_6 , но и на основе нового гипотетического предшественника, называемого тетрагональным графеном L_{4-8} [19]. Для детального исследования структурных преобразований между графитами L_{4-8} и фазами $LA3$ и $LA5$ были выполнены дополнительные расчеты по деформации кристаллических решеток алмазоподобных фаз $LA6$ и $LA7$, поскольку эти фазы имеют структуры, близкие к таковым для фаз $LA3$ и $LA5$ [14]. Расчеты прямых фазовых переходов заключались в сжатии кристаллических решеток графитов L_{4-8} вдоль осей $[001]$. На рис. 3 и 4 приведены расчетные зависимости разностной полной энергии от объема, характеризующие фазовые переходы « $L_{4-8} AA \leftrightarrow LA3, LA6$ » и « $L_{4-8} AB \leftrightarrow LA5, LA7$ ».

Установлено, что при сжатии графита L_{4-8} с упаковкой AA

формируется фаза $LA3$, деформированная по оси $[100]$, при давлении от 50 до 52 ГПа. В процессе сжатия структурной модификации графита L_{4-8} AB может быть получена фаза $LA5$, напряженная вдоль оси $[001]$, когда давление достигает 45–50 ГПа. Однако фазы $LA6$ и $LA7$ могут быть сформированы из графитов L_{4-8} AA и AB при меньших давлениях ~ 43 и 44 ГПа, соответственно (см. рис. 3 и 4).

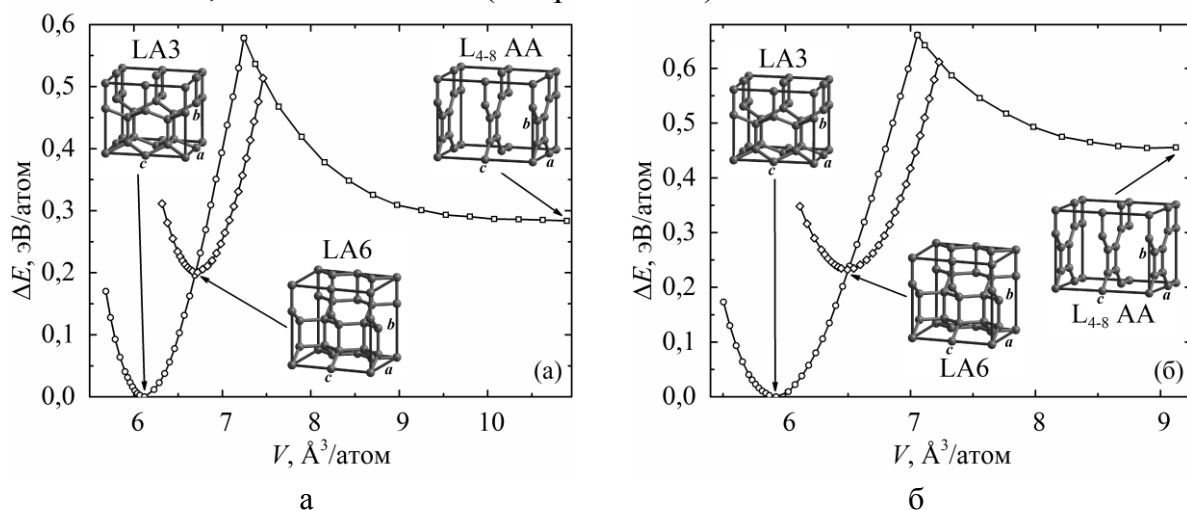


Рис. 3. Зависимости разностной полной энергии от объема для углеродных соединений при фазовых переходах «графит L_{4-8} $AA \leftrightarrow$ алмазоподобные фазы $LA3$ и $LA6$ », рассчитанные методами DFT-GGA (а) и DFT-LDA (б).

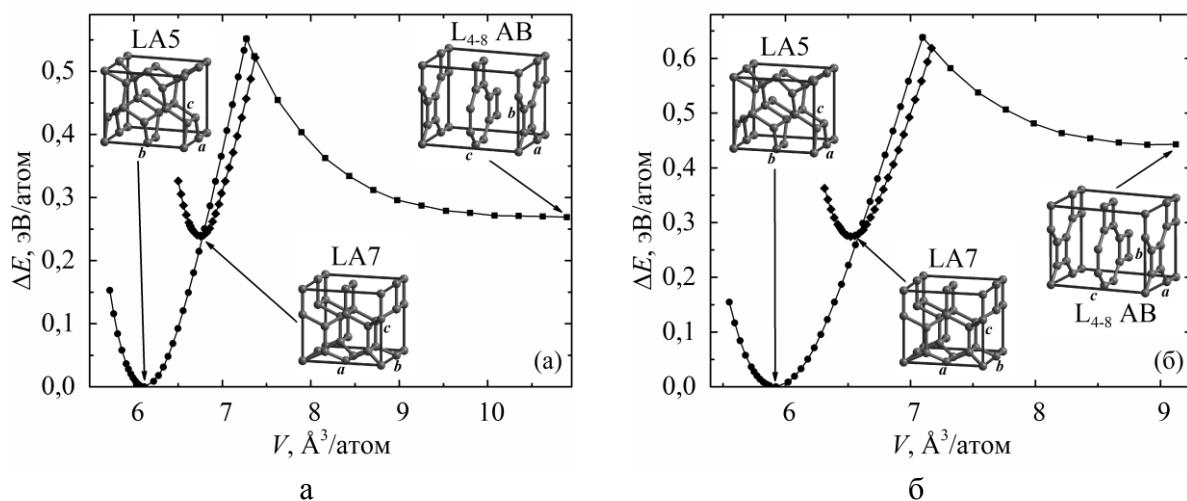


Рис. 4. Зависимости разностной полной энергии от объема для структурных переходов «графит L_{4-8} $AB \leftrightarrow$ алмазоподобные фазы $LA5$ и $LA7$ », рассчитанные методами DFT-GGA (а) и DFT-LDA (б).

Моделирование обратных структурных переходов были выполнены при одноосном растяжении кристаллических решеток алмазоподобных фаз $LA3$, $LA5$, $LA6$ и $LA7$ вдоль осей $[001]$, $[010]$, $[001]$ и $[100]$, соответственно. Расчеты показали, что фаза $LA3$ может трансформироваться в фазу $LA6$ при

~97 ГПа, а затем преобразуется в графит L_{4-8} AA без дополнительной нагрузки (см. рис. 3). В свою очередь, фаза LA5 может быть преобразована в алмазоподобную фазу LA7 при давлении ~94 ГПа, а затем в графит L_{4-8} с упаковкой AB (см. рис. 4).

На последнем этапе работы была исследована возможность взаимных превращений алмазоподобных фаз LA3 и LA5 при сильных одноосных деформациях. Установлено, что орторомбическая фаза LA5, деформированная по оси [100], может быть сформирована из фазы LA3 при сжатии ее структуры вдоль кристаллографического направления [100] (см. рис. 5). Фазовый переход начинается при уменьшении объема начальной фазы LA3 на 8,6%, когда давление превышает 160 ГПа.

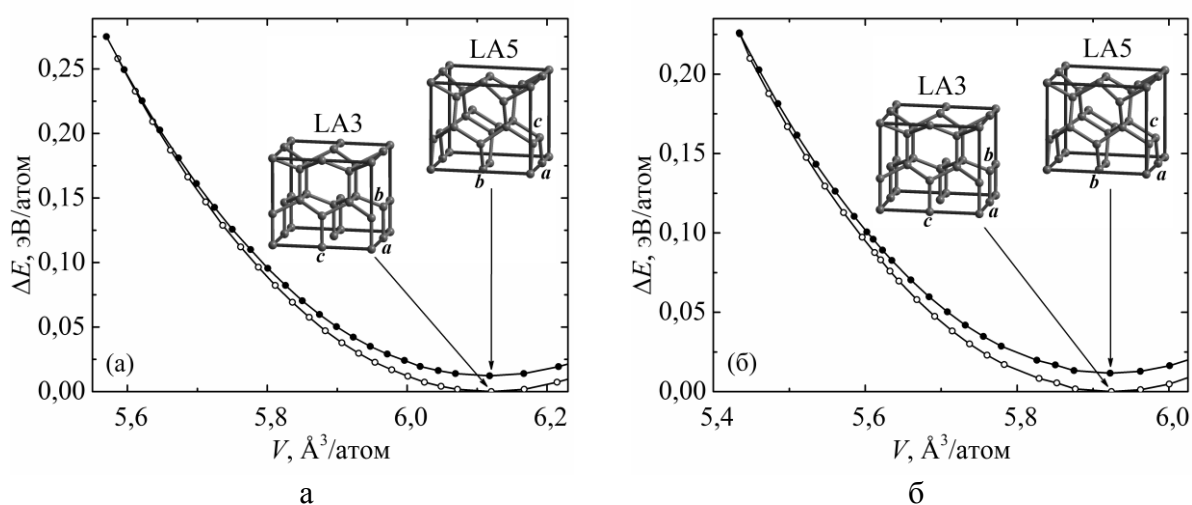


Рис. 5. Зависимости ΔE от V для структурного перехода «LA3 → LA5», рассчитанные методами DFT-GGA (а) и DFT-LDA (б).

4. Заключение

В данной работе проведено первопринципное моделирование путей получения алмазоподобных фаз LA3 и LA5, состоящих из полимеризованных циклобутановых молекул. Расчеты показали, что эти фазы могут быть сформированы в результате сильного одноосного сжатия графитов L_6 в диапазоне давлений от 67 до 71 ГПа. Также алмазоподобные фазы LA3 и LA5 могут быть получены из графитов L_{4-8} при давлениях от 44 до 48 ГПа. При сверхвысоких давлениях ($P > 160$ ГПа) возможна трансформация тетрагональной фазы LA3 в ромбическую фазу LA5.

Библиографический список:

1. Беленков, Е.А. Новые структурные модификации алмаза: LA9, LA10, CA12 / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2014. – Т. 146. – Вып. 1. – С. 116-122.

2. **Беленков, Е.А.** Алмазоподобные фазы, получаемые из нанотрубок и трехмерных графитов / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – Вып. 6. – С. 1229-1239.
3. **Беленков, Е.А.** Структура и некоторые физико-химические свойства углеродной и кремниевой фаз с алмазоподобной решеткой *L43* / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Журнал структурной химии. – 2016. – Т. 57. – Вып. 5. – С. 932-939.
4. **Лисовенко, Д.С.** Равновесные структуры из углеродных алмазоподобных кластеров и их упругие свойства / Д.С. Лисовенко, Ю.А. Баимова, Л.Х. Рысаева, В.А. Городцов, С.В. Дмитриев // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – Вып. 4. – С. 801-809.
5. **Беленков, Е.А.** Структурные разновидности политипов / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – Вып. 10. – С. 1905-1913.
6. **Vaimova, J.A.** Deformation behavior of diamond-like phases: Molecular dynamics simulation / J.A. Vaimova, L.Kh. Rysaeva, A.I. Rudskoy // Diamond and Related Materials. – 2018. – V. 81. – P. 154-160.
7. **Rysaeva, L.K.** Deformation behaviour of re-entrant carbon honeycomb structures / L.K. Rysaeva, A.I. Klyavlina, K.F. Galiachmetov, J.A. Vaimova, D.S. Lisovenko, V.A. Gorodtsov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 447. – I. 1. – P. 012035-1-012035-5.
8. **Katin, K.P.** Thermal stability of carbon [*n*,5] prismanes ($n = 2-4$): a molecular dynamics study / K.P. Katin, M.M. Maslov // Molecular Simulation. – 2018. – V. 44. – I. 9. – P. 703-707.
9. **Грешняков, В.А.** Расчет физико-химических характеристик новой ромбической структурной разновидности алмаза / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54. – Вып. 2. – С. 124-129.
10. **Rysaeva, L.K.** Elastic properties of fullerites and diamond-like phases / L.K. Rysaeva, J.A. Vaimova, D.S. Lisovenko, V.A. Gorodtsov, S.V. Dmitriev // Physica Status Solidi B. – 2019. – V. 256. – I. 1. – P. 1800049-1-1800049-12.
11. **Pierson, H.O.** Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: Properties, processing and applications / H.O. Pierson. – Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications, 1994. – 419 p.
12. **Kumar, S.** Nanodiamonds: Emerging face of future nanotechnology / S. Kumar, M. Nehra, D. Kedia, N. Dilbaghi, K. Tankeshwar, K.-H. Kim // Carbon. – 2019. – V. 143. – P. 678-699.
13. **Tulic, S.** Covalent diamond-graphite bonding: Mechanism of catalytic transformation / S. Tulic, T. Waitz, M. Caplovicova, et al. // ACS Nano. – 2019. – V. 13. – I. 4. – P. 4621-4630.
14. **Беленков, Е.А.** Алмазоподобные фазы, получаемые из графеновых слоев / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – Вып. 1. – С. 192-199.
15. **Giannozzi, P.** QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – V. 21. – №. 39. – P. 395502-1-395502-19.
16. **Perdew, J.P.** Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke., M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – I. 18. – P. 3865-3868.
17. **Perdew, J.P.** Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J.P. Perdew, A. Zunger // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 10. – P. 5048-5079.
18. **Troullier, N.** Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations / N. Troullier,

J.L. Martins // Physical Review B. – 1991. – V. 43. – I. 3. – P. 1993-2006.

19. **Беленков, Е.А.** Моделирование фазовых переходов графитов в алмазоподобные фазы / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60. – Вып. 7. – С. 1290-1297.

References:

1. **Belenkov, E.A.** New structural modifications of diamond: *LA9*, *LA10* and *CA12* / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2014. – V. 119. – I. 1. – P. 101-106.

2. **Belenkov, E.A.** Diamond-like phases obtained from nanotubes and three-dimensional graphites / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // Physics of the Solid State. – 2015. – V. 57. – I. 6. – P. 1253-1263.

3. **Belenkov, E.A.** Structure and some physicochemical properties of carbon and silicon phases with a *LA3* diamond-like lattice / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // Journal of Structural Chemistry. – 2016. – V. 57. – I. 5. – P. 884-891.

4. **Lisovenko, D.S.** Equilibrium structures of carbon diamond-like clusters and their elastic properties / D.S. Lisovenko, Yu.A. Baimova, L.Kh. Rysaeva, V.A. Gorodtsov, S.V. Dmitriev // Physics of the Solid State. – 2017. – V. 59. – I. 4. – P. 820-828.

5. **Belenkov, E.A.** Structural varieties of polytypes / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // Physics of the Solid State. – 2017. – V. 59. – I. 10. – P. 1926-1933.

6. **Baimova, J.A.** Deformation behavior of diamond-like phases: Molecular dynamics simulation / J.A. Baimova, L.Kh. Rysaeva, A.I. Rudskoy // Diamond and Related Materials. – 2018. – V. 81. – P. 154-160.

7. **Rysaeva, L.K.** Deformation behaviour of re-entrant carbon honeycomb structures / L.K. Rysaeva, A.I. Klyavlina, K.F. Galiachmetov, J.A. Baimova, D.S. Lisovenko, V.A. Gorodtsov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 447. – I. 1. – P. 012035-1-012035-5.

8. **Katin, K.P.** Thermal stability of carbon [*n,5*] prismanes ($n = 2-4$): a molecular dynamics study / K.P. Katin, M.M. Maslov // Molecular Simulation. – 2018. – V. 44. – I. 9. – P. 703-707.

9. **Greshnyakov, V.A.** Calculation of the physicochemical characteristics of a new orthorhombic form of diamond / V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov // Inorganic Materials. – 2018. – V. 54. – I. 2. – P. 111-116.

10. **Rysaeva, L.K.** Elastic properties of fullerites and diamond-like phases / L.K. Rysaeva, J.A. Baimova, D.S. Lisovenko, V.A. Gorodtsov, S.V. Dmitriev // Physica Status Solidi B. – 2019. – V. 256. – I. 1. – P. 1800049-1-1800049-12.

11. **Pierson, H.O.** Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: Properties, processing and applications / H.O. Pierson. – Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications, 1994. – 419 p.

12. **Kumar, S.** Nanodiamonds: Emerging face of future nanotechnology / S. Kumar, M. Nehra, D. Kedia, N. Dilbaghi, K. Tankeshwar, K.-H. Kim // Carbon. – 2019. – V. 143. – P. 678-699.

13. **Tulic, S.** Covalent diamond-graphite bonding: Mechanism of catalytic transformation / S. Tulic, T. Waitz, M. Caplovicova, et al. // ACS Nano. – 2019. – V. 13. – I. 4. – P. 4621-4630.

14. **Belenkov, E.A.** Diamond-like phases prepared from graphene layers / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // Physics of the Solid State. – 2015. – V. 57. – I. 1. – P. 205-212.

15. **Giannozzi, P.** QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – V. 21. – №. 39. – P. 395502-1-395502-19.
16. **Perdew, J.P.** Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke., M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77. – I. 18. – P. 3865-3868.
17. **Perdew, J.P.** Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J.P. Perdew, A. Zunger // *Physical Review B*. – 1981. – V. 23. – I. 10. – P. 5048-5079.
18. **Troullier, N.** Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations / N. Troullier, J.L. Martins // *Physical Review B*. – 1991. – V. 43. – I. 3. – P. 1993-2006.
19. **Belenkov, E.A.** Modeling of phase transitions of graphites to diamond-like phases / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // *Physics of the Solid State*. – 2018. – V. 60. – I. 7. – P. 1294-1302.

Original paper

PHASE TRANSFORMATIONS OF LA3 AND LA5 DIAMOND POLYMORPHS

V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov

Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.458

Abstract: *Ab initio* investigations of possible methods for obtaining diamond-like LA3 and LA5 phases, consisting of polymerized cyclobutane rings, were performed. It was established that LA3 phase can be obtained from L_6 AA and L_{4-8} AA graphites at pressures from 50 to 67 GPa, whereas LA5 phase can be formed from L_6 AB and L_{4-8} AB graphites at pressures from 45 to 71 GPa. In addition, LA5 phase can be obtained by strong uniaxial compressing of LA3 phase at pressures above 160 GPa.

Keywords: diamond, diamond-like phases, ab initio calculations, crystal structure, phase transitions.

Грешняков Владимир Андреевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики конденсированного состояния, физический факультет ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

Беленков Евгений Анатольевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры физики конденсированного состояния, физический факультет ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

Vladimir A. Greshnyakov – Ph. D., Assistant Professor of Condensed Matter Physics Department, Chelyabinsk State University

Evgeny A. Belenkov – Dr. Sc., Full Professor of Condensed Matter Physics Department, Chelyabinsk State University

Поступила в редакцию/received: 10.09.2019; после рецензирования/ revised: 11.10.2019; принята/accepted 02.11.2019.