

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФИТИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА
С ОРИЕНТАЦИЕЙ [111] С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2021 г. М. Ю. Арсентьев*

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199155 Россия***e-mail: tikhonov_p-a@mail.ru*

Поступила в редакцию 06.10.2020 г.

После доработки 29.01.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

В данной работе было произведено исследование графитизации поверхности алмаза с ориентацией [111] с использованием метода *ab initio* молекулярной динамики. По результатам исследования, прорастания фигур графитизации вглубь алмазной фазы не наблюдается: происходит одновременная трансформация, минуя промежуточные стадии и этапы. Длина связи C–C в тетраэдрах постепенно увеличивается, приводя к ее разрыву и расслаиванию алмазной фазы на листы графита. По данным исследования, листы графита ориентированы вдоль направления, соответствующего грани (111) алмаза, что согласуется со множеством экспериментальных данных. При данном значении объект исследования ближе относится к наноматериалам, для которых существенно уменьшаются значения энергии активации графитизации, что также согласуется с многочисленными исследованиями.

Ключевые слова: алмаз, графит, *ab initio* молекулярная динамика, графитизация, поверхность

DOI: 10.31857/S0132665121030021

ВВЕДЕНИЕ

Алмаз – вещество, обладающее высокой прочностью, но его недостаток состоит в том, что на воздухе он горит при температуре выше 600°C. В нормальных условиях он представляет собой метастабильную форму кристаллического углерода. Алмаз – уникальный пример метастабильной фазы. В бескислородной среде превращение алмаза в графит происходит при высоких температурах, поскольку энергетический барьер данного фазового превращения, рассчитанный на один атом, составляет 3.5 эВ [1].

Переход алмаза в графит при нагревании в вакууме наблюдается достаточно давно, однако первая работа на данную тему была опубликована в 1924 г. [2]. В данной работе описывалось образование неравномерного, механически и химически устойчивого слоя черного графита на поверхности алмаза. Поверхность природных кристаллов октаэдрической формы подвергали нагреванию в вакууме в интервале температур 1500–1800°C. По данным рентгенодифракционных исследований, при 1900°C наблюдалось полное превращение алмаза в графит.

Процесс самопроизвольной графитизации поверхности подробно описан в работе [3]. Эксперименты проводили на октаэдрических природных кристаллах. В процессе графитизации и отжига при температуре от 1650 до 1800°C на поверхности естествен-

ных граней (111) наблюдали формирование фигур в форме трехлопастных пропеллеров. С повышением температуры размер и количество данных фигур увеличивались до тех пор, пока они не покрывали всю поверхность. Авторы данной работы обнаружили, что взаимодействие с остаточными газами экспериментальной установки не приводит к появлению фигур графитизации, а также высокую химическую и механическую стойкость графита, расположенного вблизи данных фигур. Данные фигуры преимущественно украшали неровности рельефа, в частности атомные ступени. Авторами данной работы были также предложены модели трансформации поверхностных гексагональных атомных структур в зародыши графитовой фазы. В работе [4] методом электронной дифракции была исследована микроструктура графита, полученного на основе алмаза. По данным исследований, графит обладал поликристаллической структурой с размером микрокристаллов 10–15 нм, ориентированных преимущественно вдоль направления, соответствующего грани (111) алмаза.

В работе [5] изучали скорость графитизации различных граней кристаллов алмаза. Грань (110) графитизировалась быстрее, чем (111), тогда как для грани (100) графитизация практически не наблюдалась. Кинетические константы графитизации определены экспериментально. По данным [6], для крупных кристаллов алмаза природного происхождения значения энергии активации графитизации граней (111) и (110) составляют 253 ± 18 и 174 ± 12 ккал моль⁻¹ соответственно. Для ультрадисперсного алмаза с размером зерна около 5 нм значение энергии активации графитизации составляет 74 ± 4 ккал моль⁻¹ [7].

В других более поздних работах, посвященных графитизации нанообъектов, таких, как наноалмазы (1–20 нм) и частицы микронного размера [8, 9] упоминаются значительно меньшие температуры графитизации (от 640 до 1300°C).

Вблизи фазового перехода первого рода существование неравновесной (метастабильной) фазы определяется ограничениями, связанными с величиной поверхностной свободной энергии [10]. В объеме алмаза дополнительным ограничением при образовании зародыша графитовой фазы является давление. Удельный объем графита в 1.55 раза больше, чем у алмаза, зародыш графитовой фазы в объеме алмаза должен испытывать сжатие около 10 ГПа. Данное давление соответствует области устойчивости алмаза на фазовой диаграмме [11]. Это объясняет отсутствие наблюдений графитизации в идеальном кристалле алмаза. Ситуация меняется, когда в алмазе появляются макроскопические включения, особенно включения графита. В таких условиях превращение алмаза в графит вблизи включений наблюдается уже при 900°C [3, 12]. Основываясь на аналогичных исследованиях, авторами работы [13] для снижения риска самопроизвольной графитизации алмаза при нагревании было рекомендовано защищать поверхность с использованием карбидообразующего металла. В случае, если данный метод недоступен, предполагается использовать: обработку алмаза в водородной плазме, термообработку в максимально глубоком вакууме, или у алмаза должны преобладать хорошо отполированные грани (100) или грани, сильно отличающиеся от (211).

До сих пор влияние температуры на процесс графитизации не было полностью изучено на атомном уровне. Данное исследование могло бы позволить выработать новый ряд рекомендаций для повышения функциональных свойств таких материалов. Процесс графитизации может быть исследован с использованием квантового атомистического моделирования методом *ab initio* молекулярной динамики (*ab initio* molecular dynamics, AIMD).

Цель данной работы — изучение формирования слоев графита на поверхности алмаза и структуры возникающих в данном процессе атомных образований.

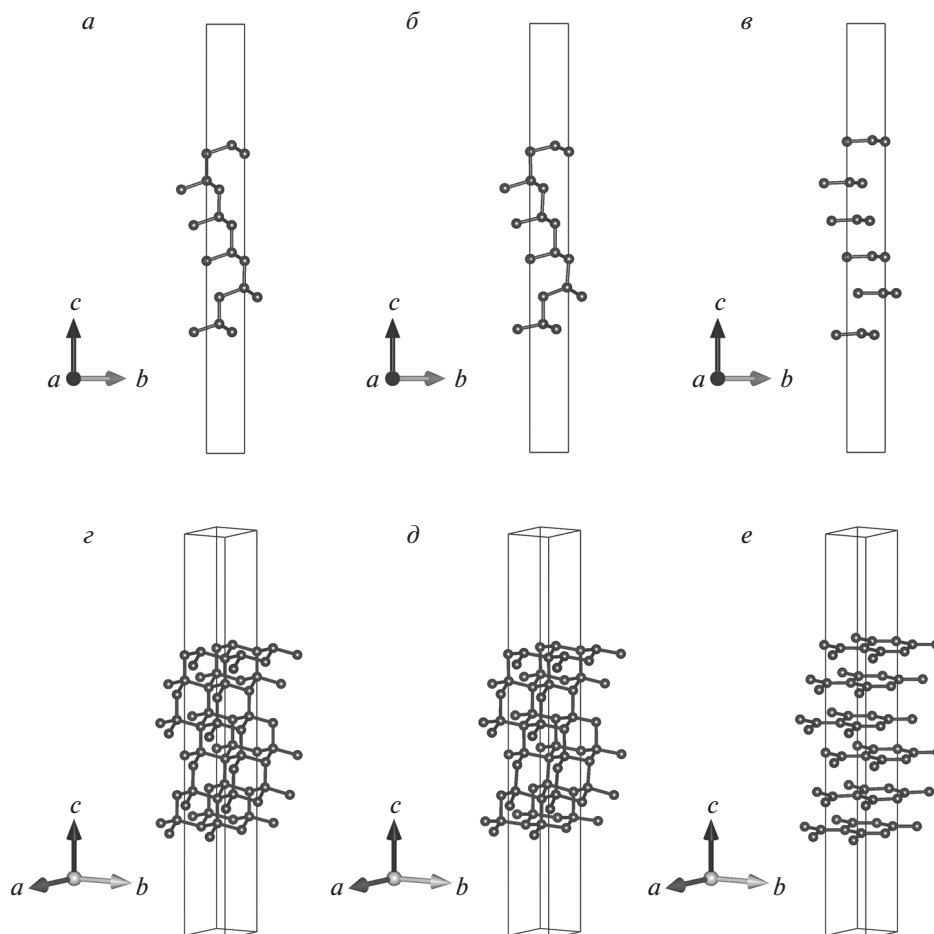


Рис. 1. Внешний вид ячейки, использовавшейся для исследования графитизации алмаза методом *ab initio* молекулярной динамики (*ab initio* molecular dynamics, AIMD) в моменты времени $t = 0$ (а), $t = 1$ (б), $t = 2$ (е) и соответствующие виды в прямоугольной диметрической проекции (г, д, е).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Компьютерное моделирование свойств объекта исследования проводили с применением методов теории функционала электронной плотности. Использовали приближение обобщенного градиента (GGA, generalized gradient approximation) и параметризация PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [14], реализованные в программном пакете SIESTA [15, 16]. В данном приближении используют как электронную плотность, так и градиент электронной плотности для расчета полной энергии основного состояния системы [14]. Энергия обрезания составляла 4762 эВ. Энергия обрезания – критерий, который ограничивает число плоских волновых функций. Данные функции используют в качестве базисных функций для представления волновой функции в расчете. Теоретически, для получения точного ответа требуется бесконечное число базисных функций. Однако это неосуществимо в вычислительном отношении, и в расчетах вводится ограничение, которое задается энергией обрезания.

В работе использовался NVT-ансамбль. Температуру поддерживали с использованием термостата Nose-Hoover-a [17]. Время моделирования – 0.5 пс, шаг – 1.0 фс. Полную энергию системы рассчитывали с точностью 2×10^{-6} эВ атом⁻¹. Для уменьшения общих требований ко времени расчета и ресурсам вычислений температура была повышена до 2273 К. Было обнаружено, что при данной температуре наблюдаются активные перемещения атомов углерода из исходной позиции и фазовые превращения. Аналогичный подход использовали авторы работы [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты исследования графитизации поверхности алмаза с ориентацией [111] с использованием метода *ab initio* молекулярной динамики представлены на рис. 1. В данном случае модель поверхности представляет из себя плиту толщиной 11.100 Å, расстояние между репликами – 7.196 Å. Представление поверхности в виде симметричной плиты – типичный метод, позволяющий исключить ряд ошибок и повысить сходимость расчетов [19–21]. Данные параметры модели в целом удовлетворяют общему набору рекомендаций, приведенных в работе [19]: толщина слоя вакуума для устранения нежелательного взаимодействия между соседними репликами и толщина плиты. Из результатов моделирования можно отметить относительную легкость, с которой происходит отделение листов графита и практически одновременное, минуя стадии и промежуточные этапы, расслаивание всей структуры алмаза. Можно сказать, что, согласно упоминавшейся выше терминологии, не происходит прорастание фигур графитизации вглубь материала, а происходит трансформация целиком. Наблюдается постепенная трансформация алмазной фазы: длина связи C–C в тетраэдрах, расположенная параллельно оси *c* увеличивается, приводя к формированию графитовой фазы. По данным исследования, листы графита ориентированы вдоль направления, соответствующего грани (111) алмаза, что согласуется со множеством экспериментальных данных [4, 8, 22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было произведено исследование графитизации поверхности алмаза с ориентацией [111] с использованием метода *ab initio* молекулярной динамики. Согласно результатам исследования, прорастания фигур графитизации вглубь алмазной фазы не наблюдается, происходит одновременная трансформация, минуя стадии и промежуточные этапы: длина связи C–C в тетраэдрах постепенно увеличивается, приводя в конечном итоге к ее разрушению и расслаиванию вдоль направления, соответствующего грани (111) алмаза, что согласуется со множеством экспериментальных данных [4, 8, 22].

Исследование изменения структуры поверхностного слоя было выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00054). Разработка методики построения ячеек была выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН (номер госрегистрации темы АААА-А19-119022290092-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anthony T.R. Metastable synthesis of diamond // Vacuum. 1990. V. 41. № 4–6. P. 1356–1359.
2. Friedel G., Ribaud G. A transformation of diamond at a high temperature // Bull. la Société française Minéralogie. 1924. V. 47. № 3. P. 94–117.
3. Howes V.R. The Graphitization of Diamond // Proc. Phys. Soc. 1962. V. 80. № 3. P. 648–662.
4. Evans T., James P.F. A study of the transformation of diamond to graphite // Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci. 1964. V. 277. № 1369. P. 260–269.
5. Lewis J.K., Chen H., Nafis S., Nielsen M. High temperature graphitization of diamond // Proc. Electrochem. Soc., 1991. V. 91. № 8. P. 455–462.

6. *Davies G., Evans T.* Graphitization of diamond at zero pressure and at a high pressure // *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.* 1972. V. 328. № 1574. P. 413–427.
7. *Butenko Yu.V., Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Kolomiichuk V.N.* Kinetics of the graphitization of dispersed diamonds at 'low' temperatures // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. № 7. P. 4380.
8. *Kuznetsov V.L., Zilberberg I.L., Butenko Y.V., Chuvilin A.L., Segall B.* Theoretical study of the formation of closed curved graphite-like structures during annealing of diamond surface // *J. Appl. Phys.* 1999. v. 86. № 2. P. 863–870.
9. *Xu N.S., Chen J., Deng S.Z.* Effect of heat treatment on the properties of nano-diamond under oxygen and argon ambient // *Diam. Relat. Mater.* 2002. V. 11. № 2. P. 249–256.
10. *Sunagawa I.* Crystals: growth, morphology and perfection // Cambridge University Press, 2005. P. 295.
11. *Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.U., Goncharov A.F.* The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 // *Carbo.* 1996. V. 34. № 2. P. 141–153.
12. *Harris J.W., Vance E.R.* Induced graphitisation around crystalline inclusions in diamond // *Contrib. to Mineral. Petrol.* 1972. V. 35. № 3. P. 227–234.
13. *Khmelnskiy R.A., Gippius A.A.* Transformation of diamond to graphite under heat treatment at low pressure // *Phase Transitions.* 2014. V. 87. № 2. P. 175–192.
14. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868.
15. *Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., García A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal D.* The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. № 11. P. 8617–8624.
16. *Sánchez-Portal D., Junquera J., Paz Ó., Artacho E.* Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations // *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* 2001. V. 64. № 23. P. 1–9.
17. *Nosé S.* A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble // *Mol. Phys.* 1984. V. 52. № 2. P. 255–268.
18. *Yang J., Tse J.S.* Li ion diffusion mechanisms in LiFePO₄: an ab initio molecular dynamics study // *J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 115. № 45. P. 13045–13049.
19. *Tran R., Xu Z., Radhakrishnan B., Winston D., Sun W., Persson K.A., Ong S.P.* Surface energies of elemental crystals // *Sci. Data.* 2016. V. 3 № 1. P. 160080.
20. *Suter J.L., Kaban L., Khader M., Coveney P.V.* Ab initio molecular dynamics study of the interlayer and micropore structure of aqueous montmorillonite clays // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2015. V. 169. P. 17–29.
21. *Shen X., Small Y.A., Wang J., Allen P.B., Fernandez-Serra M.V., Hybertsen M.S., Muckerman J.T.* Photocatalytic Water Oxidation at the GaN (10 $\bar{1}$ 0)–Water Interface // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. № 32. P. 13695–13704.
22. *Chen L., Yang X., Huang Q., Fang C., Shi A., Liu R.* Influence of diamond graphitization on the microstructure and performance of micro-diamond modified C/C composites // *Diam. Relat. Mater.* 2019. V. 95. P. 99–108.