УДК . 539.216:546.26-152

ПЕРКОЛЯЦИЯ И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В АМОРФНОМ УГЛЕРОДЕ. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

М.С. Бышкин, А.С. Бакай, А.А. Туркин
ННЦ Харьковский физико-технический институт, ул. Академическая 1
61108 Харьков, Украина
E-mail byshkin@kipt.kharkov.ua
Поступила в редакцию 10 сентября 2007 г.

Проведено молекулярно-динамическое исследование аморфного углерода, полученного закалкой расплава. Обнаружены особенности на зависимости свойств аморфного углерода от давления. Показано, что при том давлении, при котором обнаруживаются особенности физических свойств аморфного углерода, появляется перколяционный кластер, образованный атомами в sp^3 конфигурации, и скачкообразным образом меняется корреляция конфигураций соседних атомов. Найденные значения концентрации 4-х координированных атомов 30-40% и давления 13 ГПа, при которых наблюдаются особенности, хорошо согласуются с результатами других авторов.
КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: стеклование, перколяция, фазовый переход, атомная конфигурация, нанокристалл

Множество структурных форм аморфного углерода (aC) возможно благодаря разнообразию возможных конфигураций его электронных оболочек: атом углерода может находиться в sp^3 , sp^2 и sp^1 гибридизациях. С термодинамической точки зрения aC -неэргодичная и неравновесная система. При температурах T < 1000 K структурные релаксационные процессы в aC происходят чрезвычайно медленно. Поэтому многие формы aC достаточно устойчивы для исследований и использования в различных приложениях.

При высокой плотности aC является изолятором, имеет значительную твердость, высокую теплопроводность, большую ширину запрещенной зоны, т.е. его свойства сходны со свойствами алмаза, тогда как при низкой плотности свойства аморфного углерода сходны со свойствами графита. Таким образом аморфный углерод разделяют на алмазоподобный и графитоподобный. Алмазоподобные свойства аморфного углерода обычно проявляются в случае большой концентрации атомов в “алмазной” sp^3 конфигурации, т.е. 4-х координированных атомов. Эта форма аморфного углерода привлекает особое внимание, так как часто используется для практических целей, в качестве защитных покрытий или катодного материала. Обзор свойств аморфного углерода можно найти в работах [1,2].

Большое разнообразие структур aC можно получить, используя методы осаждения атомов или ионов. Тетрагональный аморфный углерод с большой концентрацией атомов (ta-C) получают при осаждении атомов с энергиями в интервале от 20 до 500 эВ. Атомное описание механизма осаждения атомов продолжает обсуждаться уже около 30 лет. Высокую концентрацию sp^3 атомов в ta-C объясняют следующими моделями: неглубокое внедрение Лифшитца [3] и связанное с ним метастабильное увеличение плотности Робертсона [1], выборочное выбивание Райнка и Кура [4] и фазовый переход МкКензи [2,5], индуцированный напряжением, которое создает внедренный атом.

Результаты проведенного недавно моделирования [6,7] методом молекулярной динамики (МД) поддерживают идею о существовании фазового перехода в aC. В работе [7] было впервые высказана идея о существовании связи между топологией кластеров 4-х координированных атомов в жидкости и стекле с фазовыми превращениями. Эта идея нашла подтверждение в работе [8], где было показано, что устойчивость кристаллитов алмаза, внедренных в переохлажденную жидкость углерода, зависит от существования протекающего кластера соседних 4-х координированных атомов. Однако фундаментальный вопрос о существования фазового перехода в aC остался неизученным в должной мере.

В этой работе проводится МД исследование aC. Основная цель работы – проверить существование фазового перехода в аморфном углероде. Сложность заключается в том, что aC – неравновесная неэргодичная система, и, значит, стандартные методы статистической физики непригодны для ее исследования. Структура aC зависит от кинетики формирования и продолжительности эксперимента, что существенно влияет на физические свойства aC.

МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для моделирования использовался метод МД. В моделируемой ячейке содержалось N = 13824 атома. На границах ячейки задавались периодические граничные условия. Уравнения Ньютона, описывающие классическое движение атомов, решались при помощи алгоритма Верлета [10] с шагом по времени, изменяющимся в пределах 0,4 – 0,7 фс. Во время вычислений в ячейке поддерживалось постоянное давление. На каждом шаге интегрирования вычислялся тензор напряжений и находилось давление

$$P = 2(E_k - \Xi)/3V\ , \tag{1}$$

где $\Xi = Tr(S)/2$ - вириал, S - тензор напряжения, а $E_k = 2k_BT/3$ - средняя кинетическая энергия атомов в структуре. Для контроля давления и температуры применялся алгоритм Берендсена [11].

Большая часть вычислений была произведена с использованием эмпирического потенциала взаимодействия атомов углерода, предложенного Терсоффом [12]. Моделирование с использованием этого потенциала не требует больших вычислительных ресурсов, что позволяет получать относительно хорошо отожженные структуры. После того, как с использованием межатомного взаимодействия Терсоффа были получены структуры углерода, эти структуры были уравновешенны с использованием метода жестких связей (tight-binding: TB) [13]. При моделировании межатомного взаимодействия этим методом, учитывается перекрытие орбиталей валентных электронов, и потому считается, что метод TB точнее описывает взаимодействие атомов углерода, чем эмпирический потенциал. Для вычисления сил и потенциальной энергии взаимодействия атомов находилась матрица плотности F при помощи *O(N)* метода [14] как результат решения задачи неограниченной оптимизации

$$\Omega = tr(3F^2 - 2F^3)(H - \eta I)) \to \min\ , \tag{2}$$

где H - гамильтониан, η - химический потенциал. Для минимизации применялся метод сопряженных градиентов. Детали использованного *O(N)* метода можно найти в работе [15], однако мы модифицировали алгоритм для сохранения *tr(F)=2N=const*. Этот модифицированный *O(N)* метод требовал всего лишь 2-3 итерации для получения решения задачи (2) с допустимой ошибкой 0,001 эВ/атом.

Модуль объемного сжатия $K = (c_{11} + 2c_{12})/3$ находился с использованием равномерного сжимающего напряжения. Для нахождения модуля сдвига $\mu = c_{44} = (c_{11} - c_{12})/2$ применялось призматическое напряжение, сохраняющее объем [16]. Модуль Юнга нахлдился по формуле

$$Y = 9K\mu/(\mu + 3K)\ . \tag{3}$$

Координационное число атома находилось путем подсчета количества соседних атомов, находящихся от него на расстоянии не более 0,18 нм, т.е. в первой координационной сфере.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Формирование квазиравновесных структур

Структуры аС были сформированы закалкой расплава при различных значениях давления. Эту форму аС называют квазиравновесной [9]. В узком интервале температур, находящимся лишь незначительно ниже температуры стеклования [8], квазиравновесный аС близок к своему условному равновесию, и потому в этом интервале температур фазовый переход должен сопровождаться скачкообразным изменением термодинамических свойств при изменении давления. В наших вычислениях использовалась скорость охлаждения 1 К/пс.

Свойства полученных структур аС и их зависимость от давления исследовалась при постоянном значении температуры. Для структур, охлажденных до температур 2500, 2800 и 3100 К, зависимость атомного объема V и средней атомной координированности Z от давления P показаны на рис. 1 сплошными линиями. Можно увидеть изменение наклона зависимостей *Z(P)*(рис. 1а) и *V(P)* (рис. 1б) при давлении 27,5 ГПа. Было произведено большое количество других компьютерных экспериментов, подобных описанному в работе, и все они также обнаруживали особенности на зависимостях свойств аморфного углерода от давления при давлении примерно равном 30 ГПа. Результаты одного из таких экспериментов показаны на рис. 1 пунктирной линией. В этом эксперименте структуры стекла при различных значениях давления были получены сжатием стекла при температуре 3500 К, полученного предварительно охлаждением расплава при давлении 20 ГПа. Видно, что зависимости *Z(P)* и *V(P)* качественно не меняются при изменении термической предыстории и обнаруживают особенности при 30 ГПа.

Во всех полученных структурах стекла суммарная концентрация одно- и двух- координированных атомов была меньше 0,5 %, и потому средняя координированность $Z \approx 3 + c4$, где $c4$ - концентрация 4-х координированных атомов. На рис. 1в показана зависимость потенциальной энергии взаимодействия атомов E от давления. На зависимости *E(P)* также видна особенность при 27,5 ГПа.

Структуры стекла, уравновешенные методом жестких связей

Для того, чтобы результат компьютерного моделирования более правдоподобно описывал свойства реального углерода, структуры аС, полученные с использованием эмпирического потенциала взаимодействия атомов Терсоффа, были уравновешенны с использованием более точного потенциала, методом TB. Уравновешивание производилось при фиксированном объеме при температуре 2100 К. Моделирование методом TB требует значительно больше компьютерного времени, чем с использованием эмпирического потенциала. Время уравновешивания было сравнительно маленьким, 0,3 пс. Несмотря на уменьшение потенциальной энергии на протяжении всего уравновешивания, в конце уравновешивания не было заметного

изменения давления или координированности. Результаты исследования структур аморфного углерода, уравновешенных методом жестких связей, показаны на рис. 2 и рис. 3.

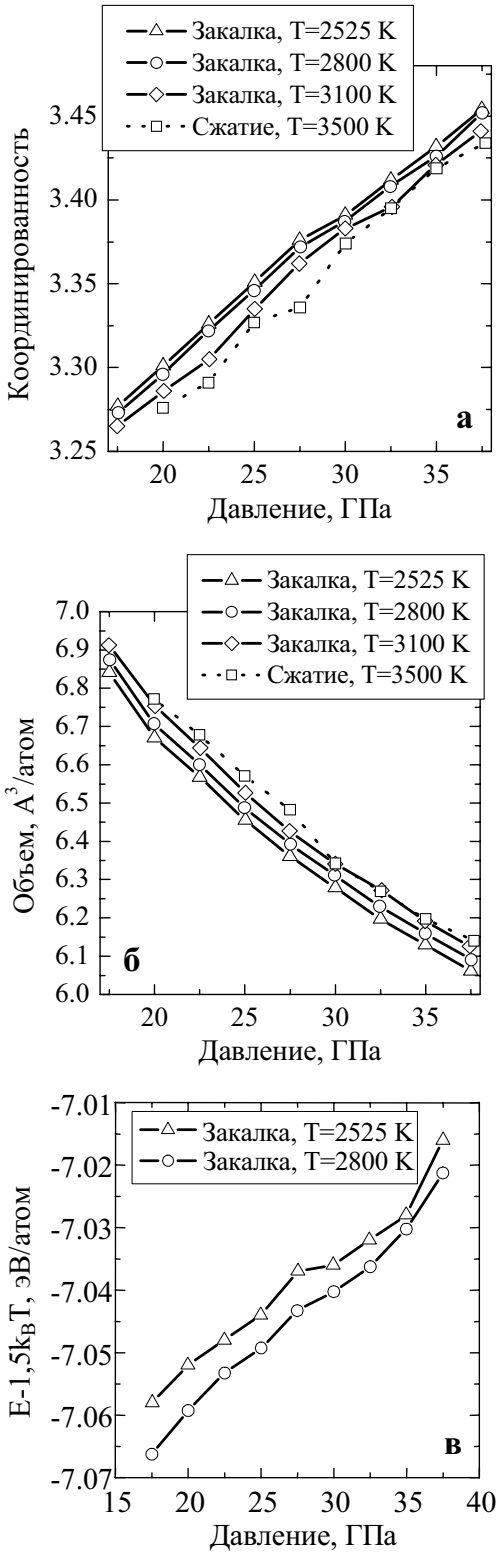

Рис.1. МД моделирование с использованием потенциала Терсоффа. Зависимость от давления: а) координированность, б) объем и в) потенциальная энергия взаимодействия атомов аС.

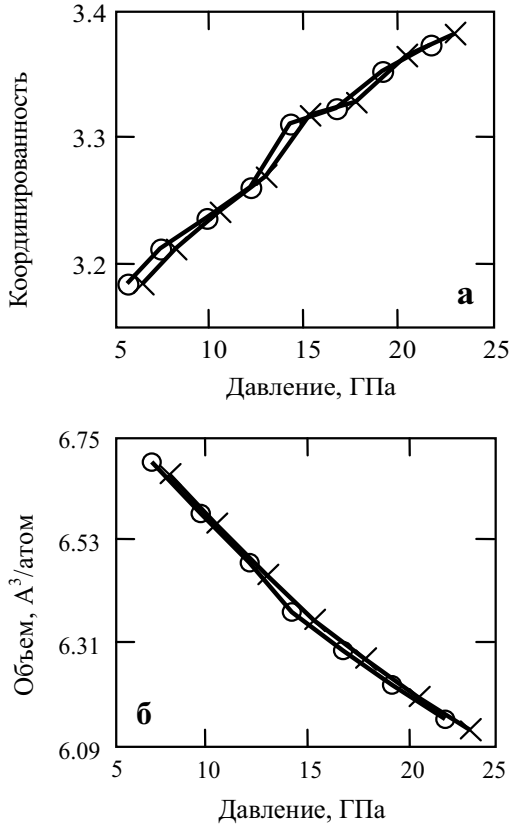

Рис. 2. МД уравновешивание методом ТВ. Зависимость а) средней атомной координированности и б) атомного объема аморфного углерода от давления. X – уравновешивалась структура, охлажденная до 2500 К, ○ - уравновешивалась структура, охлажденная до 2700 К.

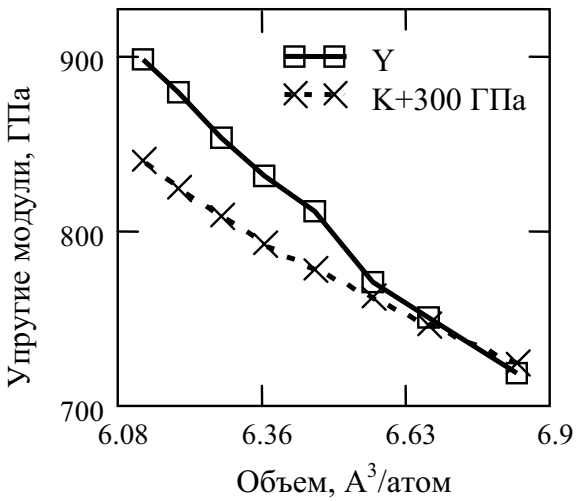

Рис. 3. Упругие модули структур аС после ТВ уравновешивания. □ модуль Юнга *Y*, X – модуль объемного сжатия *B*.

Два значения температуры использовались для того, чтобы оценить влияние статистической ошибки на форму полученных зависимостей. Понятно, что свойства структур после уравновешивания зависят от свойств структур до уравновешивания, т.е. зависят от истории формирования структур, как и должно быть в системах с нарушенной эргодичностью. На рис. 2 видно изменение угла наклона зависимостей при давлении 12-14 ГПа. Это означает, что при этих давлениях сжимаемость испытывает скачок.

После уравновешивания концентрация 2-х координированных атомов в структурах увеличилась до 3%. Были найдены упругие модули уравновешенных структур. На рис. 3 показаны зависимости упругих модулей от атомного объема. При давлении 10-12 ГПа меняется характер зависимости от атомного объема сдвигового упругого модуля и модуля Юнга *Y*, тогда как модуль объемного сжатия *B* остается гладкой функцией давления и объема. Таким образом, после уравновешивания структур методом ТВ особенности физических свойств не исчезли, а наоборот стали более заметными.

Структурные и перколяционные свойства

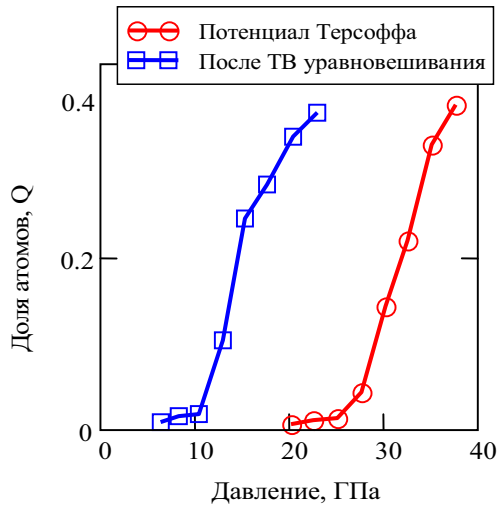

Рис.4. Перколяционные свойства структур аС до и после ТВ уравновешивания. Доля атомов в самом большом кластере 4-х координированных атомов показана в зависимости от давления

В работе [7] был предсказан переход графитоподобного углерода в алмазоподобный и связанные с этим переходом особенности в поведении физических свойств аС при таком значении средней атомной координированности, при которой соседние 4-х координированные атомы образуют большой кластер, пронизывающий всю структуру, т.е. когда концентрация 4-х координированных атомов достигает порога протекания. Мы находим кластеры 4-х координированных атомов в структурах аморфного углерода и показываем, что действительно существует корреляция между найденными особенностями свойств аморфного углерода и перколяционными свойствами его структур.

Для больших случайных сетей отношение количества узлов в наибольшем кластере к полному количеству узлов стремится к нулю на пороге протекания [17]. Доля атомов структуры *Q*, принадлежащих наибольшему кластеру, показана на рис. 4 в зависимости от давления. Перколяционный кластер существует при большом давлении и не существует при маленьком давлении. Видно, что все найденные в этой работе особенности свойств аморфного углерода, как до уравновешивания (рис. 1), так и после уравновешивания (рис. 2, 3), находятся при тех значениях давления, объема и координированности, при которых образуется перколяционный кластер.

Чтобы связать топологические свойства с термодинамическими, рассмотрим корреляции конфигураций двух соседних атомов. Обозначим через w_{ik} вероятность того, что сосед *i*-координированного атома является *k*-координированным. На рис. 5 показана зависимость коррелятора $w_{44} - w_{34}$ от давления. Видно, что при давлении 27,5 ГПа, при котором образуется перколяционный кластер (рис. 4) и наблюдаются особенности физических свойств (рис. 1), коррелятор изменяется скачком, что является признаком фазового перехода первого рода.

Парных корреляторов w_{ik} не достаточно для описания ближнего порядка. Мы находили вероятность того, что у случайного 4-х координированного атома все соседи 4-х координированные, и во всем интервале используемых значений давления и температуры эта вероятность была заметно меньше, чем $w_{44}{}^4$. Это также означает, что в структурах не произошло существенной алмазной кристаллизации.

На рис. 6 мы показываем распределения $n(s)$ кластеров 4-х координированных атомов по размеру при нескольких значениях давления вблизи порога протекания. Для случайной смеси узлов на пороге протекания $n(s) \propto s^{-\tau}$, в трехмерной системе $\tau \approx 2{,}18$ [27]. Из рис. 6 видно, что экспоненциальный закон нарушается при маленьких *s*, что хорошо видно при *s*<5. Из этого мы делаем вывод, что 4-х координированным атомам энергетически не выгодно объединяться в маленькие кластеры. Нарушение экспоненциального закона происходит благодаря наличию ближнего порядка в структуре атомов углерода, а именно благодаря корреляциям между конфигурациями близкорасположенных атомов. При используемой температуре

конфигурации атомов в структуре аморфного углерода постоянно меняются, из-за чего кластеры 4-х координированных атомов постоянно меняют свой размер, разбиваясь на маленькие кластеры, и вновь объединяясь в большие. Поэтому если есть нарушение экспоненциального закона при $s \approx 5$, то в меньшей степени оно есть и при $s \approx 100$, однако слабая статистика в этом случае не позволяет этого увидеть. При возникновении большого перколяционного кластера количество узлов, находящихся в энергетически невыгодных маленьких кластерах, резко уменьшается. Таким образом, мы связываем скачкообразное изменение корреляторов с возникновением перколяционного кластера.

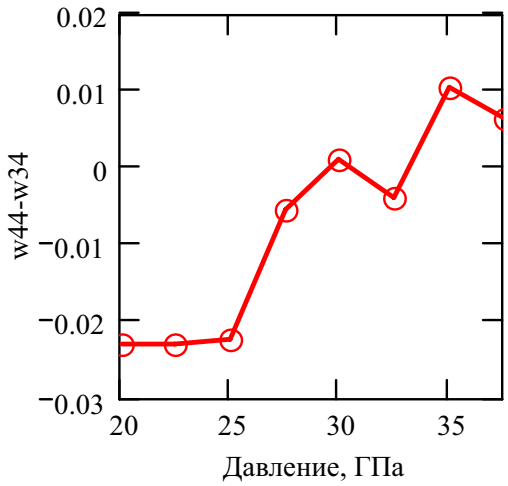

Рис.5. Парные корреляции в первой координационной сфере в зависимости от давления в структурах аС до ТВ уравновешивания.

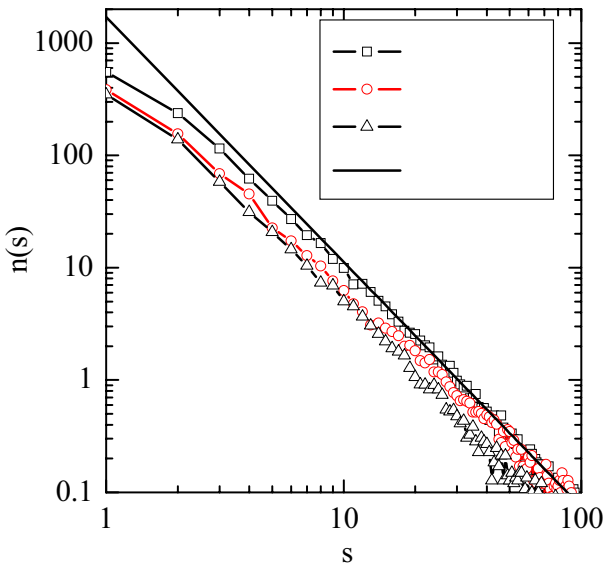

Рис.6. Распределение кластеров 4-х координированных атомов по размеру. Сплошной линией показана функция $1700 \cdot s^{-2,18}$

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

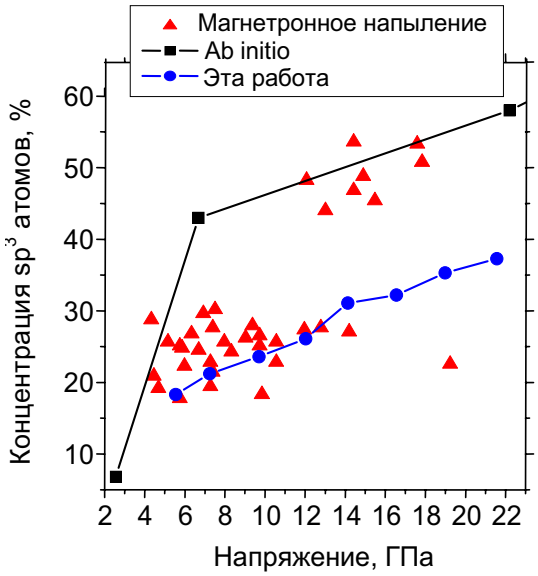

Рис.7. Зависимость концентрации 4-х координированных атомов в структуре аС от внутреннего напряжения.
▲ - напыление магнетронным распылением [18,19] ,
■ – an-inito моделирование[6],
● – структуры уравновешенные методом ТВ

На рис. 7 дано сравнение полученной в этой работе зависимости концентрации 4-х координированных атомов от внутреннего напряжения в структуре аС с экспериментальными результатами по магнетронному напылению пленок аС [18,19], а также с результатами ab initio моделирования [6]. Один из методов создания аС – это плавление фуллерита [20]; пороговое давление для формирования алмазоподобного углерода в этом эксперименте составляет 8 ГПа и хорошо согласуется с полученным нами пороговым давлением 10-14 ГПа. Заметим, что найденное значения давление близко к давлению в тройной точке равновесия графит-алмаз-жидкость (P = 13 ГПа, T = 3700 K) [21].

Чаще всего концентрация 4-х координированных атомов в алмазоподобном углероде значительно выше, чем в графитоподобном. Это хорошо видно из рис. 7. Экспериментально в алмазоподобном аС был обнаружен пик Рамановского рассеяния примерно при 1150 см$^{-1}$, который некоторые авторы связывают с наличием алмазных кристаллических включений [18, 22-25].

В работе [8] была исследована устойчивость алмазных нанокристаллов, внедренных в переохлажденную жидкость углерода, и было обнаружено, что при температуре менее 5000 K их устойчивость определяется существованием в структуре жидкости перколяционного кластера 4-х координированных атомов. В структурах aC на зависимости координированности от давления мы не обнаружили заметного скачка, поскольку время отжига было слишком маленьким для образования в этих структурах нанокристаллов алмаза. По-видимому, при достаточно длительном отжиге в тех структурах aC, в которых существует перколяционный кластер, будут образовываться устойчивые кристаллиты алмаза, из-за чего на зависимостях от давления будут изменяться координированность, плотность, а следовательно и другие свойства aC (упругие, оптические и электрические).

ВЫВОДЫ

1. Обнаружены особенности на зависимостях термодинамических свойств aC от давления. Независимо от способа приготовления aC при давлении примерно 30 ГПа скачком изменяется наклон зависимостей координированности, энергии связи и удельного объема аморфного углерода от давления. Показано, что при этом давлении образуется перколяционный кластер 4-х координированных атомов и парные корреляторы изменяются скачком.

2. Совпадение обнаруженных особенностей с образованием перколяционного кластера наблюдается не только при МД моделировании с помощью эмпирического потенциала Терсоффа, но и при моделировании по методу жестких связей ТВ. После уравновешивания структур aC методом ТВ при давлении примерно 13 ГПа одновременно с изменением наклона зависимостей координированности, энергии связи и удельного объема от давление наблюдался скачок упругого сдвигового модуля и координированности.

3. Предложено объяснение связи перколяционного феномена с особенностями термодинамических свойств и скачкообразным изменением корреляторов: 4-х координированным атомам термодинамически выгодно образовывать большие кластеры.

4. Полученные результаты указывают на существование фазового перехода в aC. Найденные значения давление 13 ГПа и концентрации sp^3 атомов 30–40%, при которых низкокоординированный aC переходит в высококоординированный, хорошо согласуется с экспериментальными данными.

В дальнейшей работе планируется применить метод молекулярной динамики для изучения наноструктур углерода и наноструктурных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Mater. Sci. Eng. – 2002. - Vol. 37.- P.129-281.

2. McKenzie D.R. Tetrahedral bonding in amorphous carbon // Rep. Prog. Phys. - 1996. - Vol. 59. - P. 1611-1664.

3. Lifshitz Y., Kasi S.B., Rabalais J.W, Eksteine W. Subplantation model for films growth hyperthermal species // Phys. Rev. B.- 1990.- Vol. 41.- P. 10468-10475.

4. Reinke S., Kuhr S., Kulisch W. Mechanisms in ion induced c-BN growth // Diamond Relat. Matter. – 1994.- Vol. 3.- P. 341-345.

5. McKenzi D.R., Muller D., Pailthorpe B.A. Compressive-stress-induced formation of thin film tetrahedral amorphous carbon // Phys. Rev. Lett. – 1991.- Vol. 67.- P. 773-776.

6. McCulloch D.G., McKenzie D.R., Goringe C.M. Ab initio simulations of the structure of amorphous carbon // Phys. Rev. B. - 2000.- Vol. 61.- P. 2349- 2355.

7. Bakai A.S., Fateev M.P., Turkin Yu. A. Topology, Properties and Thermodynamics of amorphous carbon // Nanostructured Carbon for Advanced Applications (Eds G.Benedek, P. Milani and V. G. Ralchenko). - Kluwer Academic Publisher, Netherlands, 2001.- P. 185-198.

8. Byshkin M.S., Bakai A.S., Turkin A.A. Molecular dynamics simulation of phase transitions in liquid carbon // Problems of

Atomic Science and Technology.- 2007.- № 3(2).- P. 363-367.

9. Kelires P.C. Intrinsic stress and local rigidity in tetrahedral amorphous carbon // Phys. Rev. B. – 2000.- Vol. 62.- P. 15686-15694.

10. Verlet L. Computer "experiments" on classical fluids // Phys. Rev. – 1968.- Vol. 159.- P. 98-103.

11. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R. Molecular dynamics with coupling to an external bath // J. Chem. Phys. – 1984.- Vol. 81.- P. 3684-3690.

12. Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems // Phys. Rev. B. – 1989.- Vol. 39. - P.5565-5568.

13. Xu C.H, Wang C.Z., Chan C.T., Ho K.M. A transferable tight-binding potential for carbon // J. Phys.: Condens. Matter. - 1992. - Vol. 4.- P. 6047-6054.

14. Li X.P., Nunes R.W., Vanderbilt D. Density-matrix electronic-structure method with linear system-size scaling // Phys. Rev. B. -1993.- Vol. 47.- P.10891-10894.

15. Xu C.H., Scuseria G.E. An O(N) tight-binding study of carbon clusters up to C8640: the geometrical shape of the giant icosahedral fullerenes // Chem. Phys. Lett. – 1996.- Vol. 262.- P. 219-226.

16. Mehl M.L., Osburn J.E., Papaconstantopoulos D.A., Klein B.M. Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations // Phys. Rev. B. – 1990.- Vol. 41.- P.10311-10323.

17. Staufer D., Ahorony A. Introduction to percolation theory.- Taylor&Francis. Great Britain. - 1994.-180 P.

18. Schwan J., Ulrich S., Roth H., Ehrhardt H., Silva S.R.P., Robertson J., Samlenski R., Brenn R. Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and DC ion plating // J. Appl. Phys. – 1996.- Vol. 79.- P.1416-1422.

19. Schwan J., Ulrich S., Theel T., Roth H., Ehrhardt H., Becker P., Silva S.R.P. Stress-induced formation of high-density amorphous carbon thin film // J. Appl. Phys. – 1997.- Vol. 82.- P. 6024-6030.

20. Manghnani M.H., Tkachev S., Zinin P.V., Zhang X., Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Trojan I.A. Elastic properties of superhard amorphous carbon pressure-synthesized from C60 by surface Brillouin scattering // Phys. Rev. B. 2001. - Vol. 64.- P. 121403-1-121403-4.

21. Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.K., Goncharov A.F. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon // Carbon. – 1996. – Vol. 34.- P. 141-153.

22. Chen Z.Y., Zhao J.P., Yano T., Ooie T., Yoneda M., Sakakibara J. Observation of sp^3 bonding in tetrahedral amorphous carbon using visible Raman spectroscopy // J. Appl. Phys. – 2000.- Vol. 88.- P. 2305-2308.

23. Nemanich R.J., Glass T.J., Lucovsky G., Shroder R.E. Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films // J. Vac. Sci. Technol. A. -1988.- Vol. 6.- P. 1783-1787.

24. Silva S.R.P., Amaratunga G., Salje E., Knowles K. Evidence of hexagonal diamond in plasma-deposited films // J. Mater. Sci. -1994. - Vol. 29.- P. 4962-4966.

25. Wagner J., Wild C., Koidl P. Resonance effects in Raman scattering from polycrystalline diamond films // Appl. Phys. Lett. -1991.- Vol. 59.- P.779-781.

PERCOLATION AND PHASE TRANSITION IN AMORPHOUS CARBON. MOLECULAR-DYNAMICAL SIMULATION

M.S. Byshkin, A.S. Bakai, A.A. Turkin

National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, 61108 Kharkov, Ukraine

E-mail: byshkin@kipt.kharkov.ua

The molecular-dynamical investigation of amorphous carbon formed by quenching the melt is performed. The peculiarities are found on the pressure dependences of physical properties of amorphous carbon. It is shown, that these peculiarities are observed at the pressure value at which the percolation cluster of atoms in sp^3 configuration arises and correlation of configurations of neighboring atoms changes in jump-like manner. The values of concentration of 4-fold coordinated atoms 30-40 % and pressure 13 GPa, at which the peculiarities are observed, are in a good agreement with results of other authors.

KEY WORDS: glass transition, percolation, phase transition, atom configuration, nanocrystal.