

На правах рукописи

Грешняков Владимир Андреевич

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ
И НАНОСТРУКТУР**

Специальность

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Челябинск – 2024

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Челябинский государственный университет».

Научный консультант – **Бучельников Василий Дмитриевич**, доктор
физико-математических наук, профессор.

Официальные оппоненты:

Баимова Юлия Айдаровна, доктор физико-математических наук,
профессор РАН, заведующий лабораторией физики и механики углеродных
наноматериалов, ФГБУН «Институт проблем сверхпластичности металлов
Российской академии наук» (г. Уфа);

Катин Константин Петрович, доктор физико-математических наук,
доцент, профессор отделения нанотехнологий в электронике, спинтронике и
фотонике офиса образовательных программ, ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский ядерный университет «МИФИ» (г. Москва);

Пахаруков Юрий Вавилович, доктор физико-математических наук,
профессор, профессор кафедры физики, методов контроля и диагностики,
ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет» (г. Тюмень).

Ведущая организация – ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова», физический факультет (г. Москва).

Защита диссертации состоится 14 июня 2024 года в 12:00 часов на
заседании диссертационного совета 24.2.431.01 в Челябинском
государственном университете по адресу: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев
Кашириных, 129, ЧелГУ, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Челябинского
государственного университета и на сайте <https://www.csu.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, доктор физико-математических
наук, доцент

М.А. Загребин

Актуальность темы. Углерод – это уникальный химический элемент, на основе которого может быть сформировано огромное множество неорганических соединений, обладающих значительно отличающимися структурами и свойствами. Разнообразие структур углеродных соединений обусловлено возможностью нахождения атомов углерода в состояниях с различной гибридизацией орбиталей валентных электронов. В соединениях с ковалентным типом химических связей возможны sp , sp^2 и sp^3 гибридизованные состояния углеродных атомов. Наиболее устойчивыми соединениями на основе sp , sp^2 или sp^3 гибридизованных атомов являются цепочечный кабин, графит со слоевой структурой и алмаз с объемным тетраэдрическим строением, соответственно. Особенности структуры алмаза и алмазоподобных материалов обуславливают их превосходные механические и антикоррозионные характеристики, высокую теплопроводность, уникальные оптические и электронные свойства. По этой причине алмазоподобные материалы находят широкое практическое применение в установках для создания высоких давлений, в абразивной и ювелирной промышленности, оптике, электронике и биомедицине.

Для получения алмазоподобных материалов используются методики синтеза, различающиеся подбором исходного сырья, давления, температуры и состава среды, в которой происходит синтез. Наиболее эффективные методы синтеза алмаза – рост алмаза из исходного графита, растворенного в металле-катализаторе, при высоких давлениях и температурах (НРНТ), химическое осаждение углерода из пара (CVD), ударно-волновой синтез, эпитаксиальный рост в результате осаждения углерода из плазмы и т.д. При использовании этих методов получения алмаза была обнаружена возможность образования политипов и полиморфных разновидностей алмаза, называемых алмазоподобными фазами. К настоящему времени получен широкий ряд алмазоподобных фаз (ПКФ C_{24} , гексагональный алмаз, фаза высокой плотности C_8 , T -углерод и т.д.), однако еще больше фаз с необычными свойствами предсказано с помощью методов компьютерного моделирования. Теоретические исследования этих соединений интенсивно ведутся во всех промышленно развитых странах – Китае, Японии, США, Европейском союзе и России. Различными научными коллективами предсказано более сотни кристаллических алмазоподобных фаз, из которых наиболее известными являются $bct C_4$, R_8 , $hcp C_3$, $I4/mcm$ фазы из полимеризованных УНТ (4,0), $bcc C_6$, хиральная каркасная структура $C-CFS$, фазы высокой плотности $hP3$, $tI12$ и $tP12$, $Sco-C_8$, $fcc-C_{32}$ и $fcc-C_{12}$, $rh6-II$, $C-Pbam$, углерод- $M10$, $Cmmm-C_{32}$, $T-C_{20}$, углеродный клатрат $H-C_{34}$, плотная фаза $P222_1-C_8$, M -, T -, W -, S -, Y -, P -, Z - и O -углероды. Как показали расчеты, алмазоподобные соединения могут иметь плотность, изменяющуюся в пределах от 1.50 до 3.67 г/см³, высокие значения твердости (56-94 ГПа), объемного модуля (169-450 ГПа), модуля Юнга (~200-1190 ГПа) и модуля сдвига (70-530 ГПа), а также могут проявлять себя не только как диэлектрики, но и как полупроводники. Некоторые наноструктурированные фазы при растягивающих нагрузках могут быть ауксетиками. Большой интерес представляют не только свойства

алмазоподобных фаз, но и то, что они могут быть получены при сжатии наноструктур-предшественников (графеновых слоев, углеродных нанотрубок, фуллеренов). Поэтому исследование алмазоподобных фаз касается также актуальной темы изучения наноструктур и их практического использования при синтезе наноструктурированных алмазоподобных материалов.

Кроме того, недавние теоретические исследования показали, что возможно существование ряда напряженных слоевых и трубчатых наноструктур, состоящих только из sp^3 гибридизированных атомов углерода, которые могут быть полупроводниками или проводниками. Однако до настоящего времени не был проведен детальный анализ возможности существования алмазоподобных фаз и наноструктур. Для решения этой проблемы применяются различные вычислительные методики прогнозирования структуры трехмерных кристаллов и нанобъектов. Однако, несмотря на высокий предсказательный потенциал современных методик, все они имеют значительные недостатки в прогнозировании углеродных соединений с алмазоподобной структурой. Поэтому с фундаментальной точки зрения актуальна разработка частных эффективных методик генерации структур, которые могут позволить провести исчерпывающий систематический анализ возможных алмазоподобных трехмерных фаз и наноструктур.

Таким образом, к настоящему времени экспериментально получено большое число алмазоподобных соединений с превосходными механическими характеристиками. С момента синтеза Остом и Дрикамером первой алмазоподобной фазы в 1963 году постоянно обнаруживаются новые, и, вероятно, множество предсказанных алмазоподобных фаз с необычными механическими и электронными свойствами может быть синтезировано в ближайшем будущем. Несмотря на большое количество работ по теоретическому исследованию политипов алмаза и трехмерных алмазоподобных фаз до настоящего времени не выполнен детальный анализ всевозможных структур этих углеродных соединений, а также не установлены взаимосвязи между их структурными параметрами и свойствами. Кроме того, малоизученными являются алмазоподобные нанобъекты, для которых еще не проведен систематический анализ возможной структуры, термодинамической стабильности, способов синтеза и экспериментальной идентификации. Поэтому исследования свойств, устойчивости и способов получения новых углеродных алмазоподобных соединений являются актуальным направлением физики конденсированного состояния.

Целью работы является прогнозирование структуры и свойств углеродных алмазоподобных фаз и наноструктур в рамках метода теории функционала плотности. В соответствии с поставленной целью решались следующие частные задачи:

- 1) разработать методику модельного формирования структуры полиморфных разновидностей алмаза;
- 2) предсказать ряд новых трехмерных алмазоподобных фаз, в которых все атомы находятся в кристаллографически эквивалентных позициях, а также

выполнить анализ взаимосвязей структурных характеристик и свойств этих фаз;

3) провести анализ устойчивости, возможных способов синтеза и экспериментальной идентификации трехмерных алмазоподобных фаз;

4) определить все возможные структурные конфигурации политипов алмаза и установить зависимости структурных и энергетических характеристик политипов от порядка упаковки атомных слоев;

5) выполнить анализ экспериментальных данных рентгеновской и электронной дифракции, а также спектральных данных на предмет наличия или отсутствия гексагонального политипа алмаза в синтезированных алмазоподобных материалах естественного и искусственного происхождения;

6) провести теоретическое исследование способов получения гексагонального алмаза;

7) рассчитать структуру и свойства углеродных слоевых и одномерных соединений, состоящих только из sp^3 гибридизированных атомов, а также исследовать термическую стабильность, способы синтеза и экспериментальной идентификации этих наноструктур.

Научная новизна

1) Предложены схемы классификации углеродных соединений, учитывающие координацию атомов, пространственную протяженность и типы межатомных связей. Разработана новая методика модельного формирования структуры алмазоподобных соединений в результате связывания фуллереноподобных, одномерных, слоевых и трехмерных предшественников, состоящих из трехкоординированных атомов углерода. Методика позволяет предсказать все возможные структуры алмазоподобных фаз и наноструктур.

2) Впервые установлена возможность существования 18 алмазоподобных фаз, в структурах которых атомы находятся в эквивалентных кристаллографических позициях. Для изученных фаз рассчитаны структурные параметры, механические и энергетические характеристики, электронные структуры, рентгенограммы и выполнена оценка термической стабильности.

3) Впервые установлено наличие зависимости плотности, энергии когезии, объемного модуля и твердости от деформационных параметров алмазоподобных фаз, характеризующих отличие их структур от структуры кубического алмаза.

4) Предсказана возможность понижения давления, при котором формируются алмазоподобные фазы, за счет использования фуллереноподобных кластеров и графеновых слоев, содержащих 4-, 6- и/или 8-членные углеродные циклы.

5) Впервые определены возможные разновидности политипов алмаза, а также закономерности их формирования в зависимости от периода повторяемости атомных слоев в упаковке. Обнаружены зависимости межслоевого расстояния и энергии когезии политипов алмаза от гексагональности.

6) Алмазоподобные материалы, обозначаемые термином «лонсдейлит», представляют собой алмаз с большой долей дефектов упаковки. Впервые

предсказано, что гексагональный алмаз может быть получен при воздействии на кубический алмаз сильными сжимающими и/или сдвиговыми напряжениями.

7) Исследована термическая стабильность алмазоподобных моно- и бислоев, а также различных видов одностенных алмазоподобных нанотрубок.

8) Впервые теоретически изучены возможные способы синтеза и экспериментальной идентификации полипризматических алмазоподобных бислоев и нанотрубок.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные результаты могут быть использованы для разработки технологий синтеза и идентификации новых углеродных фаз, имеющих алмазоподобные структуры. Как показали расчеты, углеродные алмазоподобные фазы должны иметь высокие прочностные характеристики, поэтому они могут быть использованы в абразивной промышленности. Также алмазоподобные фазы из углерода могут найти широкое практическое применение в качестве полупроводниковых материалов для электроники, так как их расчетная ширина запрещенной зоны оказалась меньше соответствующей величины для кубического алмаза. Кроме того, одна из возможных областей применения алмазоподобных фаз заключается в использовании этих фаз в качестве предшественников новых графитоподобных или гибридных соединений, получаемых в процессе термической обработки.

Основные положения, выносимые на защиту:

1) Методика модельного формирования структуры алмазоподобных соединений из предшественников, имеющих различную кристаллографическую размерность и состоящих из трехкоординированных атомов углерода.

2) Кристаллические структуры 35 трехмерных алмазоподобных фаз с кристаллографически эквивалентными атомными позициями, полученные на основе фуллереноподобных кластеров, одностенных УНТ, графеновых слоев и 3D-графитов с помощью расчетов методом теории функционала плотности. Из этих алмазоподобных фаз 10 фаз могут быть однозначно идентифицированы с помощью рассчитанных порошковых рентгенограмм. Идентификация остальных фаз затруднена из-за наличия в рентгенограммах одного или двух максимумов наибольшей интенсивности.

3) Алмазоподобные фазы, имеющие одноузловые кристаллические сетки, должны быть полупроводниками или диэлектриками (с шириной запрещенной зоны от 0.8 до 5.0 эВ) с высокими значениями модуля объемной упругости ($B_0 = 141\text{--}458$ ГПа) и твердости по Виккерсу ($H_V = 49\text{--}90$ ГПа). В алмазоподобных фазах наблюдаются зависимости плотности, полной энергии, объемного модуля, твердости и ширины запрещенной зоны от деформационных параметров, характеризующих отличие межатомных расстояний и углов между связями от соответствующих величин в кубическом алмазе.

4) Алмазоподобные фазы можно получить не только в результате «холодного» сжатия обычного графита, но и графита, состоящего из тетрагональных графеновых 4-8 слоев. При этом давление полного

преобразования графитов в алмазоподобные фазы можно уменьшить на 21–39 %. При использовании в качестве предшественников обычных (C_{24}) или эндодральных ($Li@C_{24}$) фуллереноподобных кластеров давление фазового перехода может быть значительно понижено до 0.2–5 ГПа.

5) Структуры всех возможных политипных разновидностей алмаза с периодом повторяемости слоев в упаковке от 2 до 13, а также зависимости межслоевых расстояний и энергии когезии от гексагональности политипов алмаза, полученные в рамках расчетов методом теории функционала плотности.

6) Критерии однозначной экспериментальной идентификации гексагонального 2Н политипа алмаза (лонсдейлита) в алмазоподобных соединениях естественного или искусственного происхождения на основе методов спектроскопии, рентгеновской и электронной дифракции. Углеродные материалы, обозначаемые термином «лонсдейлит», должны быть дефектными алмазами со случайным порядком упаковки слоев.

7) Гексагональный алмаз может быть получен из графита в результате сжатия при давлениях 56–61 ГПа, близких к давлениям, необходимым для формирования кубического алмаза. Формирование 2Н алмаза также возможно при воздействии на кубический алмаз сдвиговыми $[211](111)$ -напряжениями > 102.9 ГПа, когда величины давлений по осям $[111]$, $[110]$ и $[211]$ достигают 21.6, 21.7 и 69.9 ГПа, соответственно.

8) Углеродные алмазоподобные наноструктуры могут существовать только в форме полипризматических слоев или одностенных нанотрубок, пределы стабильности которых ограничены 270 К и 150 К, соответственно. Синтез полипризматических слоев возможен в результате одноосного сжатия бислойного графена в диапазоне давлений от 9 до 51 ГПа. Экспериментальная идентификация наиболее устойчивого алмазоподобного слоя DL_6 и полипризматической УНТ $(5, 0)_{L4}$ может быть осуществлена при использовании рассчитанных спектров комбинационного рассеяния и рентгеновских абсорбционных спектров. Идентификация методом рентгеноструктурного анализа возможна только в случае синтеза этих наноструктур в микроскопических количествах.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием известного и апробированного первопринципного метода (теория функционала плотности – ТФП) для расчета структуры и свойств углеродных соединений. Предварительные расчеты с помощью метода теории функционала плотности были выполнены на известных материалах с целью сопоставления полученных результатов с известными ранее. Термическая устойчивость была изучена в рамках широко используемого метода молекулярной динамики. Спектральные характеристики и рентгенограммы углеродных фаз и наноструктур были рассчитаны стандартными, хорошо апробированными методами. Научные результаты подкреплены соответствиями с доступными экспериментальными данными.

Апробация работы. Результаты диссертационного исследования были представлены на следующих научных конференциях и симпозиумах: XV и XVI

Всероссийских научных конференциях студентов-физиков и молодых ученых (Кемерово-Томск, 2009 г.; Волгоград, 2010 г.), IX Международной научной конференции «Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии» (Кисловодск, 2009 г.), Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по физике (Владивосток, 2009 г.), Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Махачкала, 2009 и 2021 гг.), Международной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (Уфа, 2011 и 2014 гг.), Шестой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2014 г.), Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2016 г.), Международной конференции АММ-2016 «Ab-initio Based Modeling of Advanced Materials» (Екатеринбург, 2016 г.), Седьмой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2017 г.), 4-, 5- и 6-й Школах-конференциях с международным участием по Оптоэлектронике, Фотонике и Наноструктурам «Saint Petersburg OPEN» (Санкт-Петербург, 2017-2019 гг.), Третьей международной научной конференции «Сплавы с эффектом памяти формы» (Челябинск, 2018 г.), Международной конференции «Прикладная физика, информационные технологии и инжиниринг» (Красноярск, 2019 г.), Международном семинаре «Передовые технологии в материаловедении, машиностроении и автоматизации» (Красноярск, 2019 г.), XI Международной научно-практической конференции «Высокопроизводительные вычислительные системы и технологии в научных исследованиях, автоматизации управления и производства» (Барнаул, 2021 г.), III Международной научной конференции «MIP: Engineering-III-2021: Модернизация, инновации, прогресс: Передовые технологии в материаловедении, машиностроении и автоматизации» (Красноярск, 2021 г.) и Международной конференции «Физика и технология перспективных материалов – 2023» (Уфа, 2023 г.).

Диссертационная работа выполнена в рамках Государственного задания (проект № 075-01493-23-00, исполнитель), а также при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00030 мол_а, руководитель; проект № 20-43-740015_p_а_Челябинск, руководитель).

Личный вклад автора отражен в постановке всех задач, рассмотренных в диссертации, выборе методов исследования, проведении численных расчетов, анализе и обсуждении полученных результатов, формулировке основных выводов. Большинство опубликованных работ написано лично автором, остальная часть совместно с соавторами Е.А. Беленковым, Е.М. Байтинтером, М.М. Бржезинской и Э.Н. Агалямовой, причем вклад диссертанта был определяющим. Основная часть результатов диссертации получена совместно с Е.А. Беленковым. Результаты электронно-микроскопического исследования порошков наноалмазов получены Е.М. Байтинтером и М.М. Бржезинской. Программа для нахождения структурных разновидностей политипов алмаза

была разработана Е.А. Беленковым и Э.Н. Агалямовой.

Публикации. Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 62 печатных изданиях, из них одна монография, 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертационных работ, 41 статья в международных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и/или Scopus, и 14 статей в сборниках трудов международных научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает в себя вводную часть, пять глав, заключение, список публикаций автора и список цитированной литературы. Объем работы – 277 страниц. Диссертация включает в себя 115 рисунков и 29 таблиц. Список литературы состоит из 371 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Вводная часть диссертационной работы включает обзор современных экспериментальных и теоретических исследований углеродных алмазоподобных соединений, актуальность работы, формулировку цели и задач исследования, выносимые на защиту положения, описание научной новизны полученных результатов и практической значимости работы, а также данные касательно структуры, содержания диссертации и апробации работы.

Первая глава посвящена описанию структурных моделей и основных методов расчета различных наноструктур. В главе приведено описание использованных в работе методик расчета структурных параметров, энергии когезии, зонных структур, плотностей электронных состояний (ПЭС), модуля Юнга, объемного модуля и твердости. Кроме того, в первой главе содержится изложение и апробация метода теории функционала плотности, а также методик расчета спектров комбинационного рассеяния, рентгеновских абсорбционных спектров и порошковых рентгенограмм.

Во второй главе предложена методика модельного формирования структуры алмазоподобных соединений, в основу которой положена новая схема классификации углеродных фаз и наноструктур.

С точки зрения числа образуемых ковалентных связей углеродные фазы и наноструктуры можно разделить на два подтипа: к первому подтипу относятся структуры, в которых все атомы образуют одинаковое число ковалентных связей с соседними атомами ($N_a = 2, 3$ или 4), ко второму подтипу относятся гибридные структуры, в которых атомы ковалентно связаны с различным количеством соседних атомов ($N_a = 2-4$). Такие соединения могут иметь различную пространственную протяженность – от $0D$ до $3D$, которая также может характеризоваться наличием трансляционной симметрии nD_c . Углеродные соединения с ковалентным типом межатомных связей также могут отличаться числом кристаллографически неэквивалентных атомных позиций. Следовательно, схема классификации должна базироваться на атомной координации (N_a), пространственной протяженности (nD_c) и числе неэквивалентных атомных позиций в структуре углеродного соединения. В первую очередь, необходимо разработать классификационную схему

углеродных фаз и наноструктур, состоящих из атомов, находящихся в кристаллографически эквивалентных позициях, так как число этих структур должно быть конечным, и все их можно описать. Такая классификационная схема имеет вид таблицы 1.

Таблица 1. Классификация углеродных фаз и наноструктур с ковалентным типом межатомных связей (N_a – квази-координационное число; позиции всех атомов в структурах кристаллографически эквивалентные)

nD_c	N_a				
	0	1	2	3	4
$0D_c$	отдельный атом	пара связанных атомов	нанокольца	фуллереноподобные кластеры	каркасные кластеры
$1D_c$	-	-	цепочки, спирали	ленты, спирали и нанотрубки	ленты, спирали и трубки
$2D_c$	-	-	-	графеновые слои	моно- и бислои
$3D_c$	-	-	-	3D-графиты	алмазоподобные фазы

Первые пять групп являются квази-нульмерными (таблица 1). В группах $[0D_c,0]$ и $[0D_c,1]$ имеется всего по одной наноструктуре – отдельный углеродный атом и пара связанных атомов, соответственно. Группа $[0D_c,2]$ содержит плоские и деформированные нанокольца. Фуллереноподобные кластеры, имеющие форму правильных и полуправильных многогранников и призм, образуют группу $[0D_c,3]$. Последняя из квази-нульмерных групп, $[0D_c,4]$, содержит каркасные кластеры в форме полуправильных многогранников и антипризм. Такие кластеры являются только модельной абстракцией.

Следующие три группы фаз и наноструктур являются квази-одномерными. Группа $[1D_c,2]$ содержит линейную карбиновую цепочку, а также различные

деформированные цепочки и спирали. Группа $[1D_c,3]$ включает в себя все виды одностенных нанотрубок (ОСНТ), неограниченное число креслообразных ОСНТ с поверхностями из 4- и 8-угольников, а также ленточные и спиральные структуры из 4-членных циклов. Последняя из квази-одномерных групп $[1D_c,4]$ содержит ленты и спирали из 3-членных циклов и ОСНТ, поверхности которых состоят из 4-членных циклов. Большинство наноструктур, содержащихся в группе $[1D_c,4]$, по-видимому, является модельной абстракцией.

Квази-двумерных групп только две. Первая группа – $[2D_c,3]$ – включает в себя четыре плоских графеновых слоя (L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12}). Вторая из квази-двумерных групп – $[2D_c,4]$ – представлена тремя моноатомными слоями и несколькими двухатомными слоями (см. таблицу 1).

Существует две группы углеродных фаз с трехмерной структурой. Для обозначения фаз первой из этих групп – $[3D_c,3]$ – в литературе используется термин 3D-графиты. Фазы второй трехмерной группы $[3D_c,4]$ обычно называют алмазоподобными. Число таких фаз также должно быть ограниченным.

Приведенная схема классификации углеродных фаз с ковалентным типом связей является основой модельного способа получения любых структур с кристаллографически эквивалентными позициями атомов. Для получения любой углеродной структуры необходимо использовать наноструктуры- или фазы-предшественники, в которых параметр N_a не равен аналогичному параметру искомой структуры (см. таблицу 1). Если искомая структура получается сшивкой или совмещением, то показатель n в параметре nD_c структуры-предшественника не должен превосходить соответствующий показатель конечной структуры. При получении искомой структуры операцией разрезания значение показателя n предшественника должно быть больше либо равно соответствующей величине у получаемой наноструктуры. Из выбранных структур предшественников в результате выполнения операций совмещения, сшивки или разрезания получается исходная конфигурация атомных сеток. Искомые фазы и наноструктуры получаются в процессе геометрической оптимизации исходных конфигураций, при котором находят такое относительное расположение атомов, которое соответствует минимуму свободной энергии.

Поскольку алмазоподобные фазы относятся к структурной группе $[3D_c,4]$, то получить эти фазы можно на основе различных предшественников, имеющих $N_a = 3$ (рис. 1). Такими предшественниками могут быть углеродные наноструктуры, состоящие из 3-координированных атомов, относящиеся к структурным группам $[0D_c,3]$ (фуллерены и кластеры), $[1D_c,3]$ (нанотрубки) и $[2D_c,3]$ (графеновые слои), а также 3D-графиты, образующие структурную группу $[3D_c,3]$.

Существует два механизма генерации алмазоподобных фаз. Первый механизм – сшивка наноструктур-предшественников в атомные сетки с их дальнейшей геометрической оптимизацией. В результате данной операции происходит образование ковалентных связей между атомами структур предшественников. Варианты сшивок ближайших, ковалентно не связанных атомов определяются методом перебора с учетом типа упаковки наноструктур.

Наглядные примеры процесса получения структур алмазоподобных фаз путем сшивки фуллереноподобных кластеров, ОСНТ и графеновых слоев представлены на рис. 2а-в. Для предшественника в виде 3D-графита необходимо рассмотреть только способы внутреннего сшивания атомов, поскольку этот предшественник имеет такую же кристаллографическую размерность, как у искомой алмазоподобной фазы (рис. 2г).

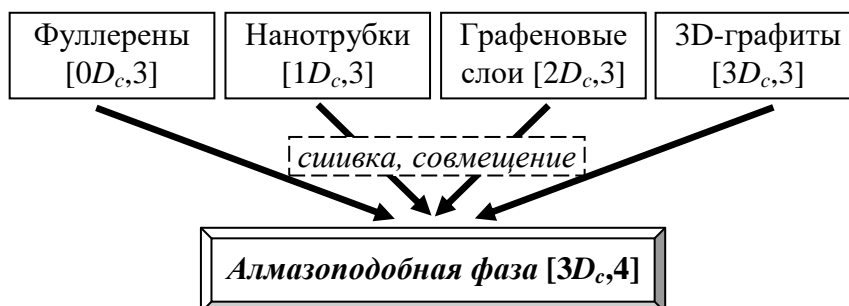


Рис. 1. Способы получения структур алмазоподобных фаз

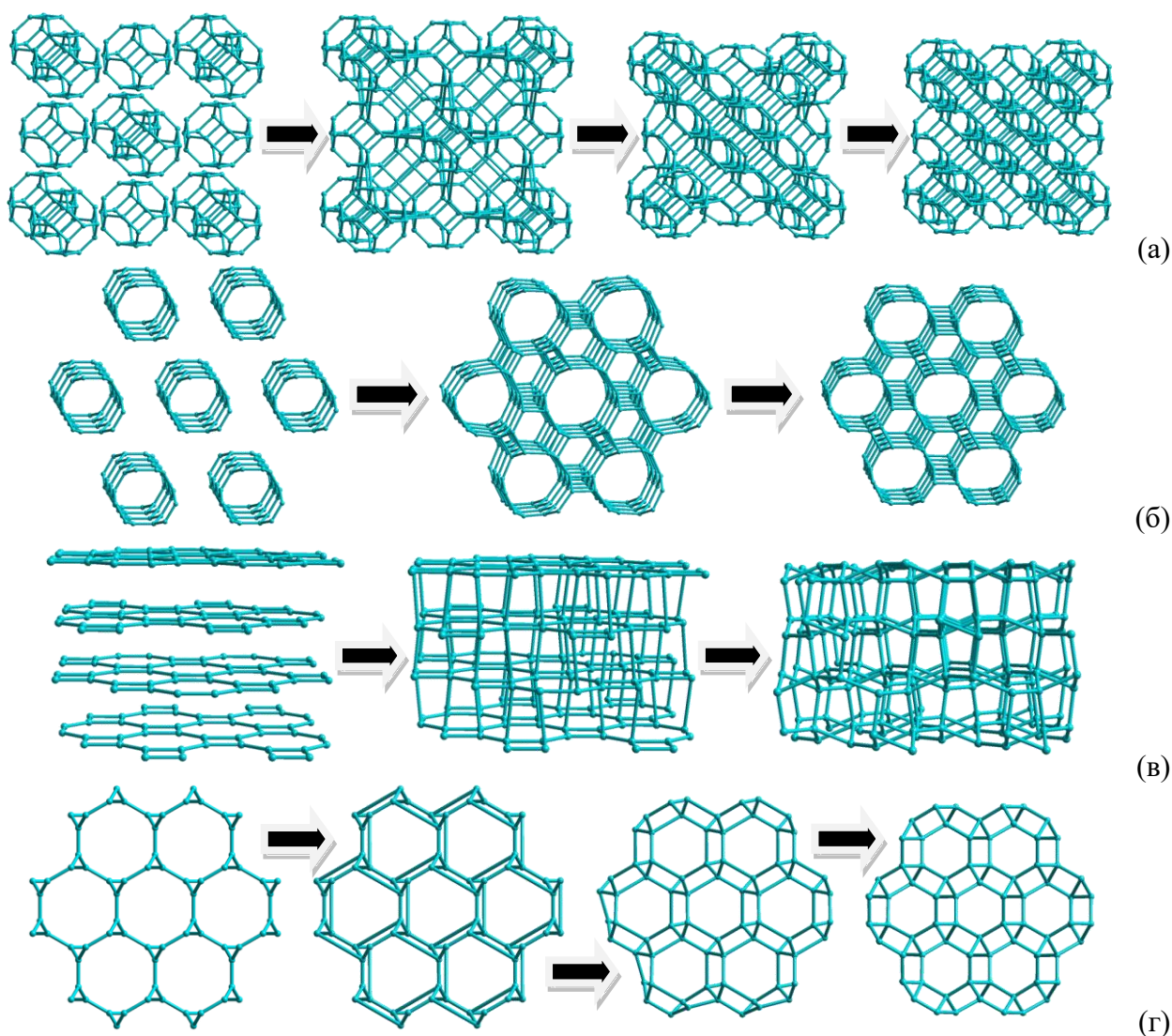


Рис. 2. Получение структуры алмазоподобных фаз $[3D_c,4]$ в результате сшивки следующих предшественников: (а) фуллереноподобных кластеров $[0D_c,3]$; (б) УНТ $[1D_c,3]$; (в) графеновых слоев $[2D_c,3]$; (г) 3D ковалентно связанного графита $[3D_c,3]$

Второй механизм модельного получения алмазоподобных соединений включает три этапа. На первом этапе происходит совмещение одинаковых граней (или атомов) наночастиц-предшественников. Второй этап заключается в удалении атомов у одной из совпавших граней и сшивкой оборванных межатомных связей. На последнем этапе полученную в результате совмещения структуру необходимо подвергнуть геометрической оптимизации.

Стоит отметить, что для предсказания новых алмазоподобных наноструктур механизмы модельного получения не изменяются, меняются только предшественники и способы их пространственного расположения. Так, например, слои группы $[2D_c,4]$ могут быть получены в процессе ковалентной сшивки или совмещения предшественников групп $[0D_c,3]$, $[1D_c,3]$ и $[2D_c,3]$, т.е. из каркасных кластеров, одномерных наноструктур и слоев, состоящих из 3-координированных (sp^2 гибридизированных) атомов. После выбора предшественника необходимо определить исходную упаковку наноструктур и способ их объединения. Далее производится перебор возможных вариантов сшивки или совмещения атомов с последующей геометрической оптимизацией.

Структуры одномерных алмазоподобных нанообъектов $[1D_c,4]$ могут быть сгенерированы подобными способами из предшественников, принадлежащих структурным группам $[0D_c,3]$ и $[1D_c,3]$. Однако имеется еще один способ формирования $[1D_c,4]$ алмазоподобных наноструктур – внутренняя сшивка 1D предшественника. Поэтому, все одностенные трубчатые структуры, состоящие из 4-членных циклов, могут быть получены в результате внутренней сшивки обычных одностенных УНТ.

Третья глава диссертации содержит описание результатов расчетов структуры и свойств углеродных алмазоподобных фаз, выполненных при использовании метода ГФП в обобщенном градиентном приближении (ОГП).

В результате расчетов установлена возможность существования 35 трехмерных алмазоподобных фаз, из которых по девять фаз формируются на основе графеновых слоев (L-фазы) или ОСНТ (Т-фазы), тринадцать С-фаз – из фуллереноподобных кластеров, четыре S-фазы – на основе 3D-графитов. Автором диссертационной работы впервые предсказаны 18 фаз, структуры которых приведены на рис. 3.

Алмазоподобные фазы отличаются друг от друга симметрией кристаллической решетки, длинами межатомных связей и углами между ними. Чтобы охарактеризовать относительную деформацию структур алмазоподобных соединений по сравнению со структурой кубического алмаза, были введены параметры Str и Def . Деформационный параметр Str рассчитывается как сумма модулей разности длин межатомных связей L_i в конкретном соединении и длины связи (L_{diam}) в кубическом алмазе. Параметр Def представляет собой сумму модулей отклонений углов β_{ij} в фазе от алмазного угла ($\beta_{diam} = 109.47^\circ$). При наличии в структурах нескольких кристаллографически неэквивалентных атомных позиций (N) расчет параметров деформации можно выполнить по следующим формулам:

$$Str = \frac{1}{Z} \sum_{\kappa=1}^N n_{\kappa} \sum_{\mu=1}^4 |L_{\mu}^{\kappa} - L_{diam}|, \quad (1)$$

$$Def = \frac{1}{Z} \sum_{\kappa=1}^N n_{\kappa} \sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=\mu+1}^4 |\beta_{\mu\nu}^{\kappa} - \beta_{diam}|, \quad (2)$$

где Z – число атомов в элементарной ячейке; κ – номер кристаллографической позиции; n_{κ} – число эквивалентных атомных позиций с номером κ .

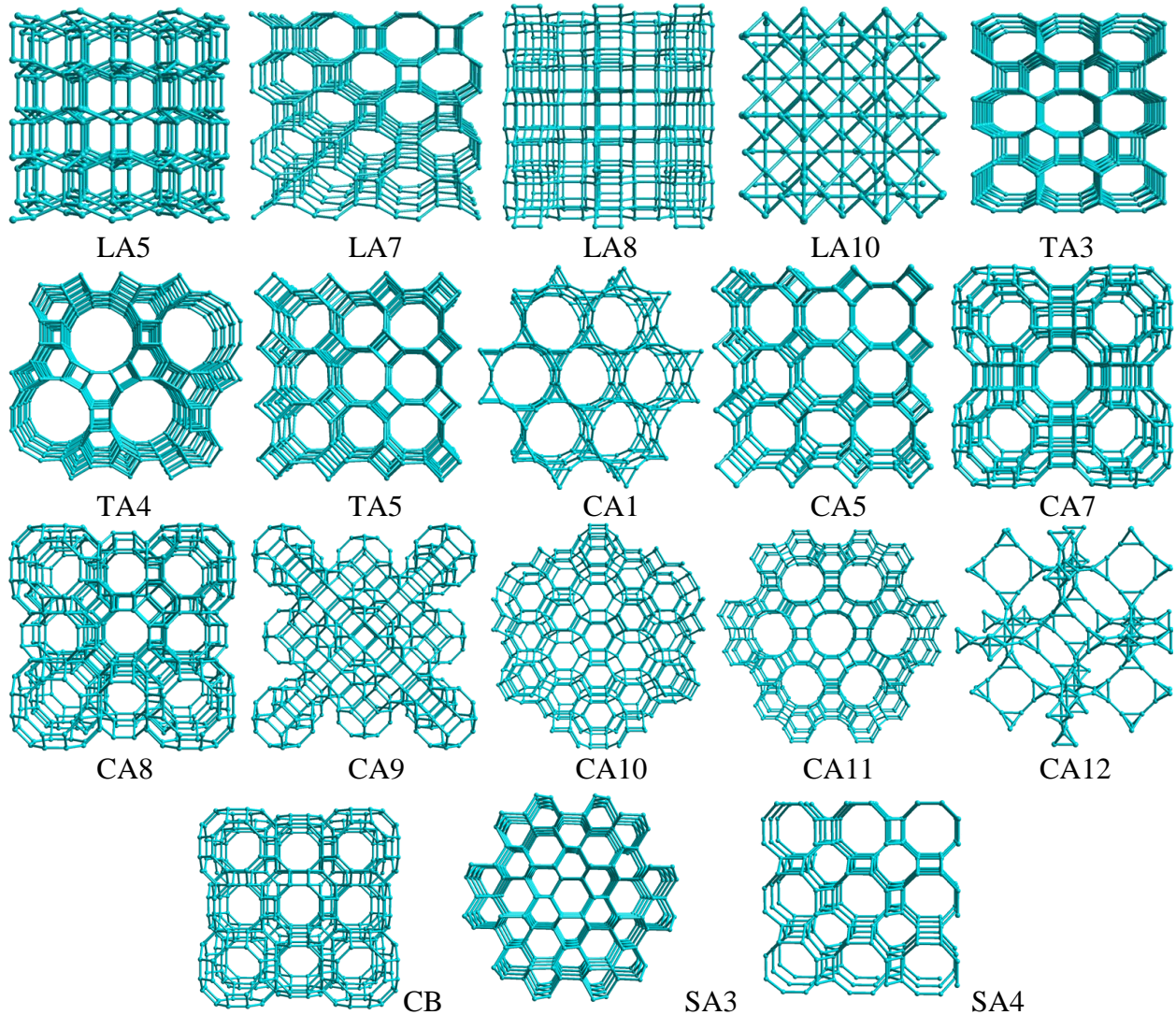


Рис. 3. Кристаллические структуры новых углеродных алмазоподобных фаз

Одной из самых важных энергетических характеристик алмазоподобных соединений является разностная полная энергия (ΔE_{diam}), рассчитываемая относительно полной энергии наиболее устойчивого полиморфа из sp^3 гибридизированных атомов – кубического алмаза. По величине ΔE_{diam} можно оценить относительную стабильность соединения, так как ее также можно интерпретировать как разностную энергию когезии (ΔE_{coh}). Значения ΔE_{diam} находятся в интервале от 0.03 (LA2) до 1.51 (CA12) эВ/атом. Наблюдается взаимосвязь ΔE_{diam} с параметрами Def и Str , которая выражается в чашеобразном виде энергетической поверхности (рис. 4). Кроме того, установлена линейная зависимость ΔE_{diam} от комбинации деформационных

параметров: $\Delta E_{diam} = 0.197 \cdot (Def \cdot Str)^{1/2}$ эВ/атом, которая указывает на то, что стабильность алмазоподобной фазы уменьшается при увеличении внутренних напряжений в ее структурных звеньях.

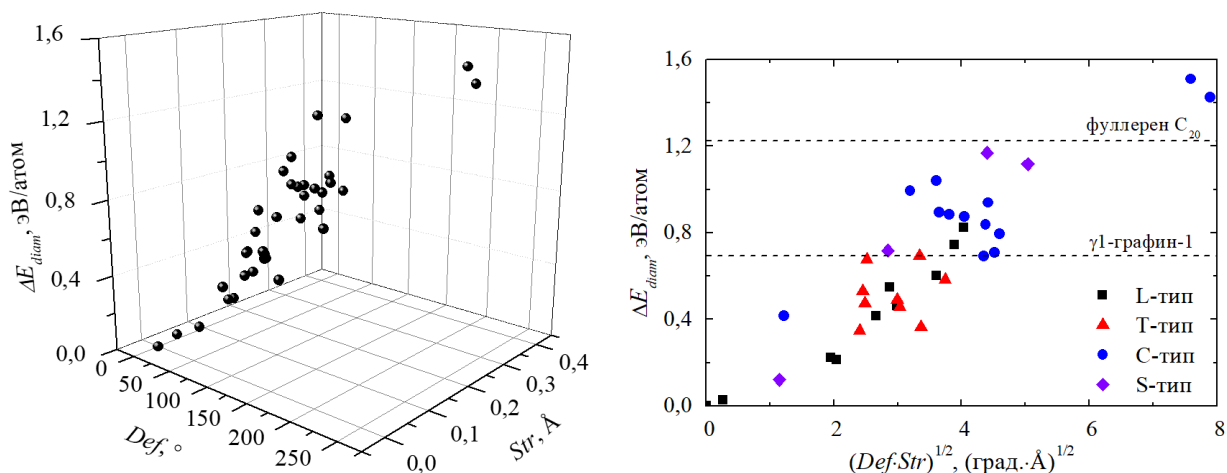


Рис. 4. Графики зависимостей разностной полной энергии алмазоподобной фазы от деформационных параметров Def и Str и их комбинации

Наименьшую плотность имеет фаза CA12 (1.210 г/см^3), наибольшую – SA2 (3.554 г/см^3). Анализ показал, что плотность линейно уменьшается при увеличении параметра Def : $\rho = (3.56 - 0.01 \cdot Def) \text{ г/см}^3$ (рис. 5а). Величина запрещенной зоны (E_g) в алмазоподобных фазах находится в пределах от 0.8 (LA9) до 5.0 эВ (LA2). Полупроводниковыми свойствами должны обладать 12 фаз ($E_g < 3 \text{ эВ}$), тогда как остальные фазы должны быть диэлектриками. Наблюдается корреляция между шириной запрещенной зоны и разностной полной энергией: E_g уменьшается при увеличении ΔE_{diam} (рис. 5б). Таким образом, плотность и электронные свойства алмазоподобных фаз можно изменять за счет внутренних напряжений структуры.

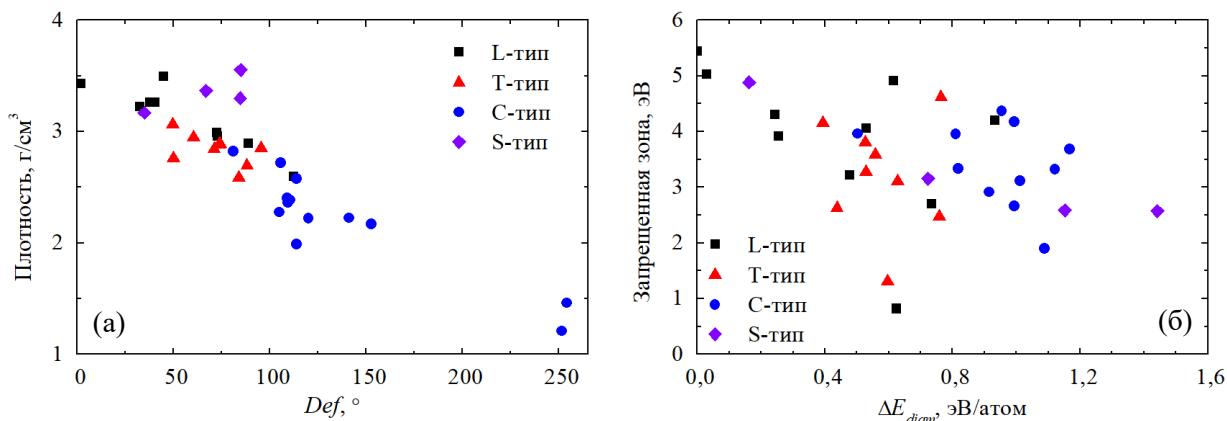


Рис. 5. Графики зависимостей для алмазоподобных фаз: (а) плотности от параметра деформации; (б) ширины запрещенной зоны от разностной полной энергии

Наиболее важными механическими характеристиками соединений с алмазоподобной структурой являются модуль объемной упругости (B_0) и твердость по Виккерсу (H_V). Значения объемного модуля изменяются от 141.2 (CA12) до 458.1 ГПа (LA9). Прослеживается отчетливая взаимосвязь между объемным модулем и плотностью: $B_0 = (133 \cdot \rho - 27.3) \text{ ГПа}$ (рис. 6а). Поскольку

имеется зависимость между ρ и Def , то можно построить близкую к линейной зависимость $B_0 = f(Def)$. Для алмазоподобных фаз H_V принимает значения от 49.4 (CA12) до 90.0 ГПа (LA2). Наблюдается линейная зависимость между твердостью и параметром деформации Def : $H_V = (90 - 0.15 \cdot Def)$ ГПа (рис. 6б).

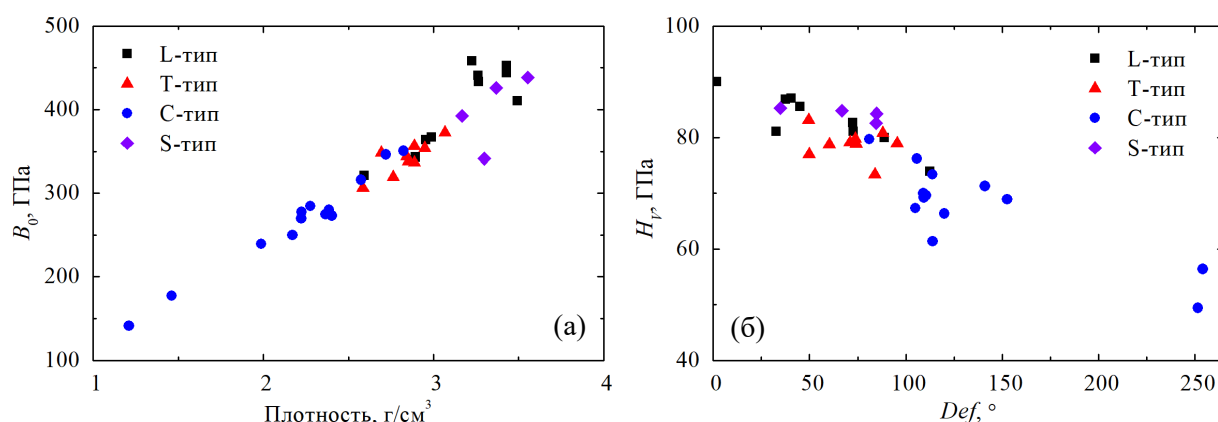


Рис. 6. Графики зависимостей для алмазоподобных фаз: (а) объемного модуля (B_0) от плотности; (б) твердости по Виккерсу (H_V) от параметра деформации Def

Поскольку структуры алмазоподобных фаз являются напряженными по сравнению с алмазом, то необходима оценка их термической устойчивости. Имитация отжига структуры была выполнена при комнатной температуре в течение 7 пс в рамках молекулярно-динамических расчетов (ТФП-ОГП) для суперъячеек с числом атомов не более 96. Кристаллические решетки фаз LA3–LA7, LA10, TA1–TA4, TA6, TA7, TB, CA1–CA4, CA6, CA7, CA10, SA1, SA3 и SA4 оказались устойчивыми, тогда как структуры фаз LA9 (*rh6-II*) и SA2 (*hP3*) разрушаются. Дальнейшие расчеты показали, что при 400 К должны быть устойчивыми фазы LA4, LA7, LA10, TA1–TA4, TA7, CA10 и SA1, однако при этой температуре происходит разрушение фазы CA7. Для фаз с минимальными разностными энергиями (LA3, LA5, TA6 и CA6) был проведен отжиг при повышенной температуре 500–650 К, который показал устойчивость их структур. Примеры графиков изменения полной энергии от времени термической обработки, характеризующие устойчивость или неустойчивость алмазоподобного соединения, представлены на рис. 7.

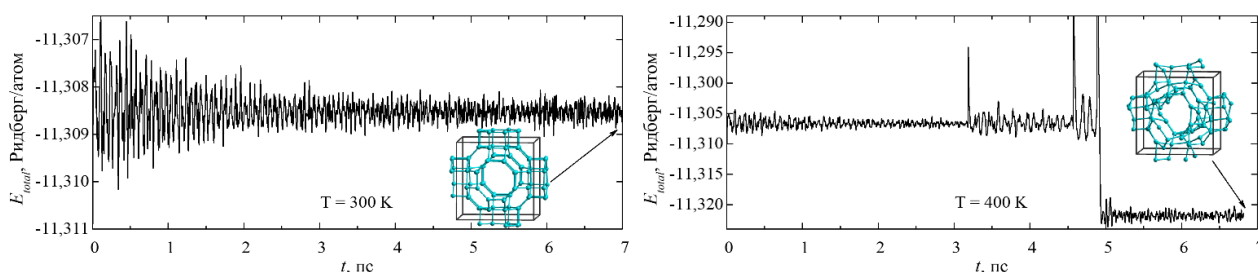


Рис. 7. Зависимости полной энергии (E_{total}) от времени (t) в процессе имитации отжига структуры алмазоподобной фазы CA7 при различных температурах

Так как графеновые слои являются наиболее устойчивыми предшественниками алмазоподобных фаз, то было проведено моделирование процесса структурообразования sp^3 соединений при «холодном» сжатии

графитов перпендикулярно плоскостям графеновых слоев. В качестве предшественников были использованы графиты L_6 с основными упаковками слоев ABC ($R\bar{3}m$), AB ($Cmmm$) и AA ($P6/mmm$) и тетрагональные графиты L_{4-8} с упаковками слоев ABCD ($I4_1/amd$), AB ($I4/mmm$) и AA ($P4/mmm$).

График зависимости разностной полной энергии (ΔE_{total}) от объема (V) для ромбоэдрического графита ABC и кубического алмаза, характеризующий фазовый переход, приведен на рис. 8а. Для полного структурного преобразования $R\bar{3}m$ графита в 3С алмаз необходимо преодолеть энергетический барьер (ΔE_{G-D}) в 0.316 эВ/атом, когда давление достигает 68 ГПа. Расчеты энтальпии ($\Delta H = \Delta E_{total} + P \cdot V$) показали, что этот структурный переход будет сопровождаться выделением энергии ~ 0.61 эВ/атом. Результаты расчета структурных и энергетических характеристик в процессе превращения ромбического графита L_6 с упаковкой АВ в алмазоподобные фазы также приведены на рис. 8а. Преобразование графита будет происходить преимущественно в 3С алмаз и фазу LA2 (2Н алмаз) в результате преодоления $\Delta E_{G-D} \sim 0.337$ эВ/атом (при давлении 68 ГПа). Фазовый переход первого рода должен носить экзотермический характер ($\Delta H_{G-D} \sim -0.58$ эВ/атом).

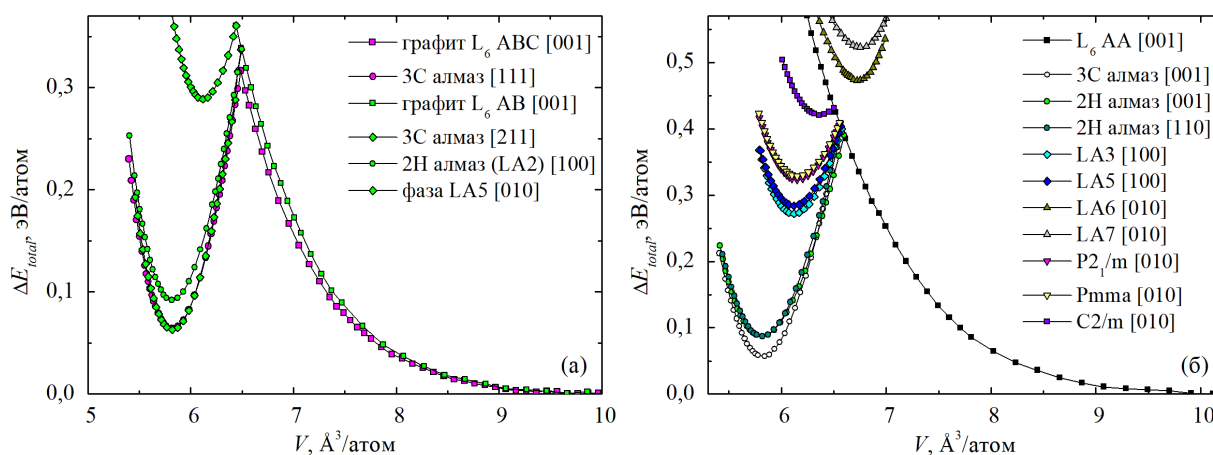


Рис. 8. Зависимости разностной полной энергии (ΔE_{total}) от объема (V) для структурных превращений «графиты ABC и AB \leftrightarrow алмаз и алмазоподобные фазы» (а) и «графит AA \leftrightarrow алмазоподобные фазы» (б)

Рассчитанные зависимости $\Delta E_{total} = f(V)$ для структурных преобразований между разновидностью графита L_6 AA и алмазоподобными соединениями изображены на рис. 8б. В данном случае наиболее вероятным является формирование фазы LA2, так как давление для полного структурного преобразования (P_{G-D}) составляет 65.8 ГПа. Для формирования структур фаз LA3 и LA5 необходимы давления выше 66.8 ГПа. Анализ данных показал, что минимальные значения P_{G-D} и ΔE_{D-G} соответствуют фазам с минимальными значениями ΔE_{diam} , и, наоборот. Следовательно, из обычных графитов при сильных сжатиях наиболее вероятно формирование только кубического и гексагонального алмазов (LA1 и LA2, соответственно).

Для получения алмазоподобных фаз LA3, LA5–LA7 и LA10 необходимо использовать графиты L_{4-8} , состоящие из топологических дефектов 4-8. Прямые

структурные переходы графита L_{4-8} в фазы LA7, LA6 и LA10 могут происходить при давлениях, которые соответственно на 32, 35 и 41 % меньше давления, необходимого для формирования 3С алмаза. Относительно низкие величины этих давлений объясняются меньшими энергетическими барьерами, разделяющими тетрагональные графиты L_{4-8} и алмазоподобные фазы (рис. 9). Формирование фаз LA3 и LA5 из графитов L_{4-8} АВ и АА менее вероятно, так как давления, необходимые для их получения, на 3.5-8 ГПа выше соответствующих величин для фаз LA6 и LA7. Структурные переходы графитов L_{4-8} в алмазоподобные фазы представляют собой экзотермические фазовые переходы первого рода, в результате которых будет происходить выделение энергии $\sim 0.32-0.97$ эВ/атом.

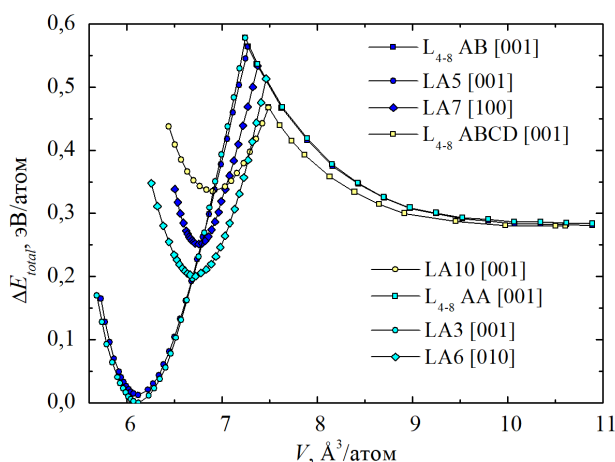


Рис. 9. Зависимость разностной полной энергии (ΔE_{total}) от объема (V) для структурных превращений между графитами L_{4-8} и алмазоподобными фазами

Другой предлагаемый способ получения фаз с алмазоподобными структурами заключается в сильном сжатии таких ассоциатов предшественников из sp^2 гибридизированных атомов, как фуллереноподобные молекулы C_{24} (усеченный октаэдр) и C_{48} (усеченный кубооктаэдр), которые обладают достаточно большой кривизной поверхности. Далее было выполнено моделирование прямых фазовых переходов ПК фуллеритов из молекул C_{24} или $Li@C_{24}$ в 3D полимеризованные фуллериты. Зависимости разностной полной энергии (ΔE_{total}) от объема (V) приведены на рис. 10. В процессе всестороннего сжатия фуллерита C_{24} происходит его полимеризация, сопровождающаяся формированием фазы СА4. Фазовый переход происходит, когда преодолевается энергетический барьер ~ 0.03 эВ/атом, и давление достигает 4.8 ГПа. При гидростатическом сжатии фуллерита из эндодральных молекул $Li@C_{24}$ происходит фазовый переход в алмазоподобную фазу СА4- LiC_{24} при давлении 0.2 ГПа (энергетический барьер – 0.77 эВ/эл. яч.). Структура сформированного 3D полимеризованного фуллерита остается устойчивой при полной декомпрессии (рис. 10). Таким образом, добавление лития внутрь фуллереноподобных молекул может уменьшить давление формирования алмазоподобной фазы СА4 в 24 раза. В свою очередь, при использовании молекул C_{48} и $Li@C_{48}$ в качестве предшественников не наблюдается значительное уменьшение давления, при котором формируются алмазоподобные фазы, так как его величина превышает 28 ГПа.

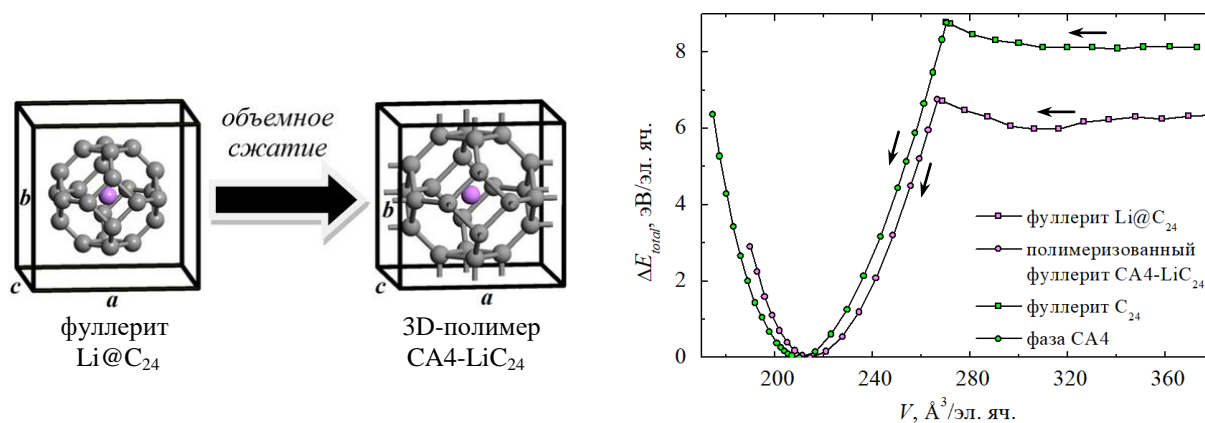


Рис. 10. График зависимости разностной полной энергии от объема элементарной ячейки для фазовых переходов кубических фуллеритов в алмазоподобные фазы

Для возможности экспериментальной идентификации алмазоподобных фаз были рассчитаны порошковые рентгенограммы. Анализ дифракционных данных показал, что все фазы можно разделить на две группы. К первой группе относятся фазы, имеющие на рентгенограммах не менее трех интенсивных дифракционных максимумов, такие как LA2, LA3, LA5, LA7, LA9, TA1, TA5, CA5, SA3 и SA4 (рис. 11). Дифракционные картины этих фаз значительно отличаются от соответствующих картин кубического алмаза, 2H графита, фуллеритов C_{60} и C_{70} , поэтому экспериментальная идентификация предсказанных фаз не должна вызвать затруднений. На рентгенограммах остальных алмазоподобных фаз имеется не более двух максимумов с интенсивностью более 25 %, что сильно затрудняет их обнаружение при использовании методов рентгеновской или электронной дифракции (рис. 11).

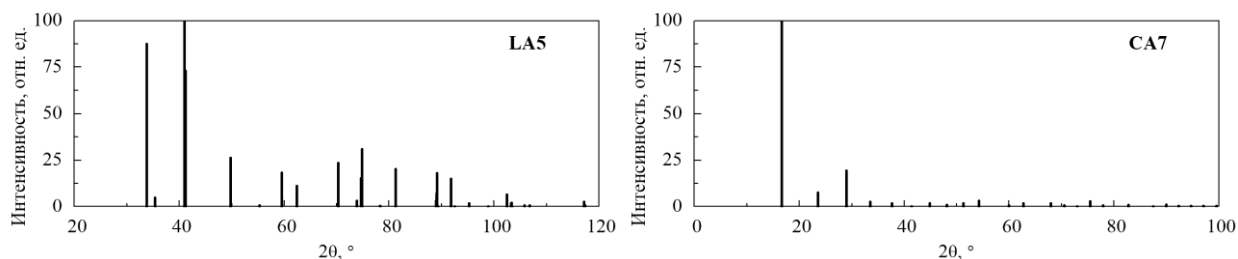


Рис. 11. Расчетные порошковые рентгенограммы новых алмазоподобных фаз ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$)

В четвертой главе приведены результаты теоретического исследования закономерностей формирования структуры и расчета свойств политипных разновидностей алмаза.

Любые политипы с алмазоподобной структурой можно модельно рассматривать как состоящие из плотноупакованных сфер равного диаметра. Переход от конкретной структуры соединения к модельному представлению происходит в результате выбора группы атомов, которая рассматривается как молекула и заменяется в структуре на сферу. Например, в алмазной структуре сферой заменяется группа из пары соседних ковалентно связанных атомов. После замены структурных единиц на сферы в кристаллической решетке можно выделить гексагональные слои ($rbttt$). Каждый слой можно рассматривать как слой молекул-сфер с плотной шаровой упаковкой, так что

слои лежат в плоскости XY и упаковываются в трехмерную структуру, наслаиваясь друг на друга по оси Z (рис. 12). Если первый слой сфер-молекул обозначить как слой «А», то следующие слои можно плотно наложить таким образом, что молекулы второго слоя будут располагаться в позициях (\blacktriangle) либо (\blacktriangledown), что соответствует обозначениям слоев «В» и «С». Политипы отличаются друг от друга, во-первых, порядком чередования и периодом повторяемости слоев (N) в направлении, перпендикулярном плоскости слоев. Во-вторых, отличия обусловлены типом примитивной ячейки, которая может быть гексагональной (H), кубической (C), ромбоэдрической (R) и тригональной (T).

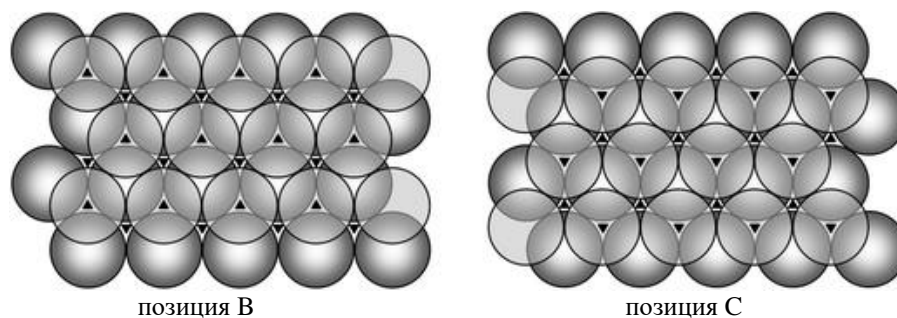


Рис. 12. Возможные варианты расположения слоев относительно слоя А

В-третьих, политипы могут иметь различную гексагональность (*Hex*), численное значение которой определяют как долю гексагональных слоев, выраженную в процентах. Гексагональным считается слой, у которого соседние слои имеют одинаковые обозначения. Анализ структуры возможных политипных модификаций был выполнен в процессе перебора всех возможных комбинаций чередования слоев с периодом N от 2 до 13. Установлено, что число всех возможных комбинаций (M) быстро возрастает с увеличением периода повторяемости: $M = 3^N$. Если $N < 6$, то существует по одному политипу для конкретного значения периода. Начиная с шести слоев, одному и тому же числу N может соответствовать несколько уникальных политипов. В результате анализа структур политипов была найдена следующая закономерность:

$$Hex = 2k / N \cdot 100\% , \quad (3)$$

$$\text{где } k = \begin{cases} 1, & \text{при } N = 2; \\ 0, & \text{при } N = 3; \\ 1, \dots, k_{\max}, & \text{при } N > 3; \end{cases} \quad \text{и } k_{\max} = \begin{cases} \frac{N}{2} - 1, & \text{где } N - \text{четное;} \\ \frac{N-1}{2} - 1, & \text{где } N - \text{нечетное.} \end{cases}$$

По этой формуле можно рассчитать гексагональность политипов с любыми периодами повторяемости N , а не только в пределах рассмотренных политипов с $N < 14$.

Найденные в результате ТФП-ОГП расчетов длины межатомных связей в различных политипах отличаются. Сравнительный анализ показал, что средние расстояния d между соседними молекулярными слоями (межплоскостные расстояния) зависят от гексагональности политипа (рис. 13а). Эта зависимость имеет линейный характер: $d = a + b \cdot Hex$, где $a = (2.076 \pm 0.003) \text{ \AA}$ и $b = (249 \pm 5) \times 10^{-6} \text{ \AA}$. Прослеживается взаимосвязь между разностной полной

энергией (ΔE_{3C}) и гексагональностью политипов (рис. 13б), которая близка к линейной, однако наиболее точно аппроксимируется полиномом второй степени: $\Delta E_{3C} = 2 \cdot 10^{-4} Hex + 9 \cdot 10^{-7} Hex^2$ эВ/атом. Подобная же зависимость наблюдается между Hex и E_{coh} , так как энергия когезии любого политипа при 0 К можно вычислить через энергию когезии политипа 3С по формуле $E_{coh} = (7.887 + \Delta E_{3C})$ эВ/атом. Также были рассчитаны такие свойства политипных разновидностей алмаза, как плотность и ширины запрещенных зон по плотностям электронных состояний и зонных структур. Анализ данных не показал четких взаимосвязей между структурными характеристиками и свойствами. Значения плотностей и ширин прямых запрещенных зон различных политипов отличаются незначительно в пределах ошибок расчета. Заметные отличия наблюдаются только в картинах ПЭС для политипов с достаточно большой разницей в Hex (рис. 14). Однако при этом ширина минимальной непрямой запрещенной зоны политипов отличается не более чем на 11 %.

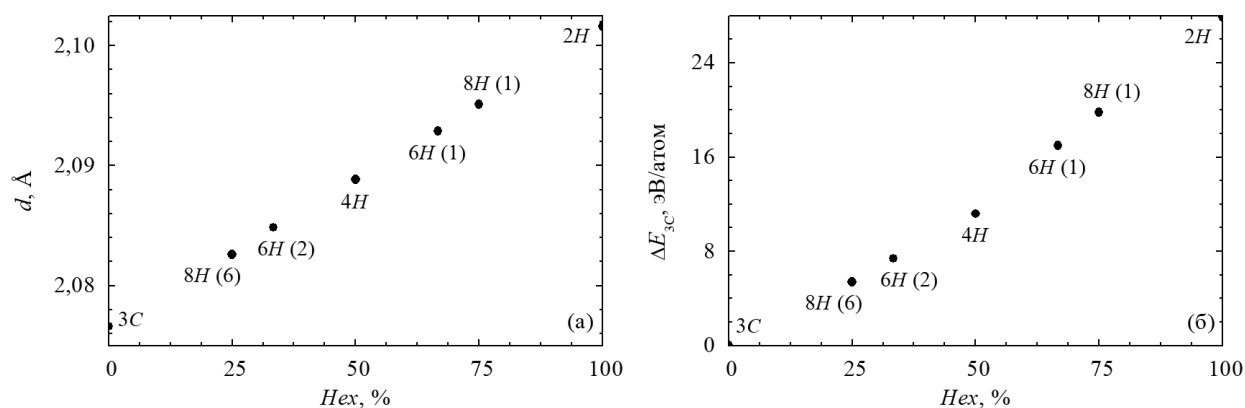


Рис. 13. Зависимости межслоевых расстояний (а) и разностной полной энергии (б) от гексагональности политипов алмаза

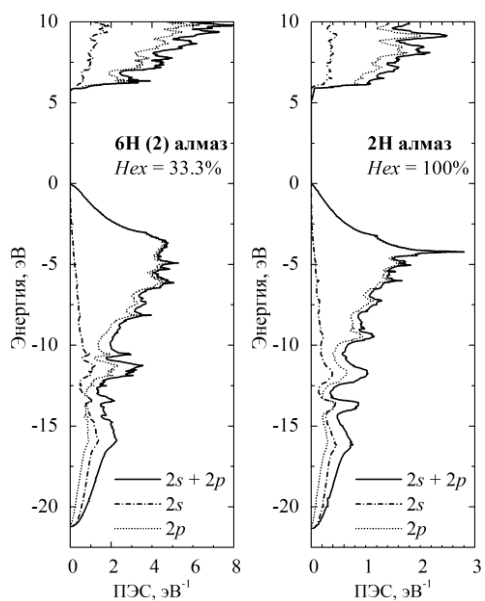


Рис. 14. Плотности электронных состояний политипов алмаза

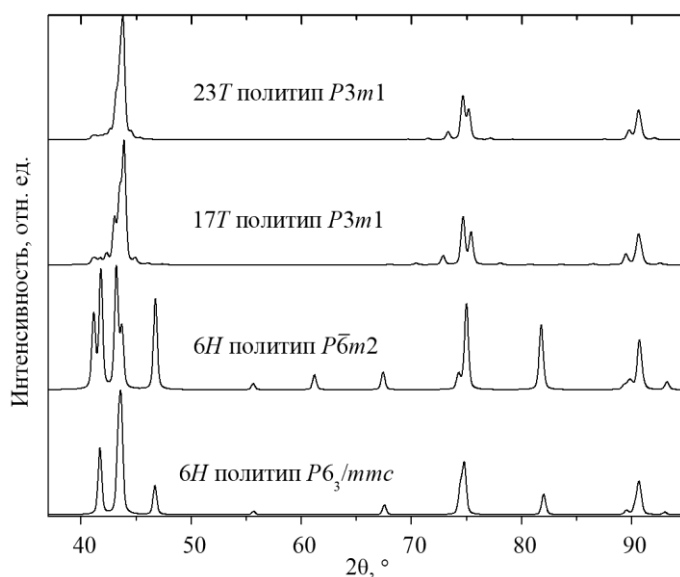


Рис. 15. Порошковые рентгенограммы различных политипов алмаза ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)

Свойства различных политипов отличаются незначительно, однако, как показали теоретические расчеты их рентгенограмм, идентифицировать некоторые политипы возможно. Расчеты были выполнены для политипов с периодом повторяемости слоев от 2 до 30 и гексагональностью, варьируемой от 0 до 100 %. Наиболее интенсивные дифракционные максимумы политипов находятся на интервалах углов (2θ) от 41 до 48°, от 74 до 75°, а также от 90 до 91° (рис. 15). При увеличении N и N_{ex} значительно возрастает число дифракционных максимумов на рентгенограмме, которые в результате сливаются в несколько «размытых» максимумов. В результате сравнительного анализа рентгенограмм установлено, что для большинства политипных разновидностей с близкими значениями гексагональности нет значительных отличий в рентгенограммах (например, для политипов 17Т и 23Т на рис. 15), поэтому различать их сложно. Кроме того, иногда рентгенограммы изомерных политипных разновидностей отличаются сильнее, чем рентгенограммы политипов с разными периодами повторяемости слоев (например, для двух разновидностей 6Н на рис. 15).

Следовательно, возникает вопрос о корректности анализа множества экспериментальных дифракционных и спектроскопических данных, на основе которых делается заключение о наличии конкретного политипа. Поэтому необходимо детальное теоретическое исследование возможности однозначной идентификации политипов на примере 2Н политипа алмаза (лонсдейлита), который наиболее часто обнаруживается в углеродных материалах искусственного и естественного происхождения.

Политип алмаза 2Н был впервые получен при длительном воздействии на графит высокими давлениями и температурами [F.P. Bundy et al. 1967]. Вероятно, условия для формирования алмазов могут возникать при падении метеоритов на поверхность планет, содержащую углеродные материалы с графитоподобной структурой. Первоначальное сообщение об углеродных фазах, обнаруженных в метеоритных кратерах Бэрринджера и Гоальпара, содержало информацию о наличии 2Н и 3С политипов алмаза, при этом количество политипа 2Н составляло от 10 до 30 % [R.E. Hanneman et al. 1967]. Тем не менее, в следующей работе [C. Frondel et al. 1967] углеродные материалы из кратера Бэрринджера были идентифицированы как 2Н политип алмаза, и было предложено называть их лонсдейлитом. После этого точка зрения о том, что углеродные материалы, обнаруживаемые в метеоритных кратерах и остатках метеоритов на поверхности Земли, должны быть лонсдейлитом, стала общепринятой. Однако в результате исследований, проведенных в последнее десятилетие, политип 2Н не был обнаружен в минералах с мест падения метеоритов [P. Nemeth et al. 2014]. Также имеются сообщения, что лонсдейлит является обычным продуктом детонационного синтеза наноалмазов. Противоречивые выводы о наличии или отсутствии гексагонального алмаза в минералах или синтезированных материалах часто основываются на результатах рентгеновской или электронной дифракции. Анализ рентгеноструктурных и электронно-микроскопических данных показал,

что 2Н политип алмаза может быть идентифицирован в углеродных материалах в случае выполнения следующих трех критериев:

- I. на рентгенограммах и электронограммах должны присутствовать характерные для политипа 2Н дифракционные максимумы (102) ($d_{102} \approx 1.50 \text{ \AA}$) и (103) ($d_{103} \approx 1.17 \text{ \AA}$), которые на дифрактограммах других политипов отсутствуют или их интенсивность слишком мала;
- II. наиболее интенсивный дифракционный максимум должен быть суперпозицией трех максимумов (100), (002) и (101), соответствующих межплоскостным расстояниям $d_{100} \approx 2.18 \text{ \AA}$, $d_{002} \approx 2.06 \text{ \AA}$ и $d_{101} \approx 1.93 \text{ \AA}$, поэтому его форма должна обладать характерной асимметрией (рис. 16а);
- III. гексагональность (Hex) алмазной структуры должна составлять 100 % – ее можно определить по наличию характерной упаковки на ПЭМ-изображениях высокого разрешения.

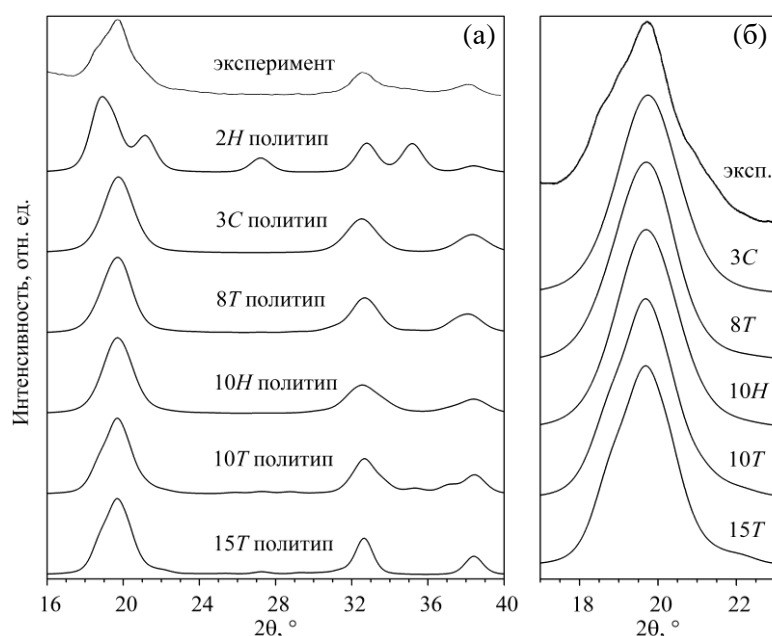


Рис. 16. Экспериментальная порошковая рентгенограмма углеродной фазы из кратера Бэрринджера [P. Nemeth et al. 2014] и расчетные рентгенограммы политипов алмаза (а) и главные дифракционные максимумы этих фаз (б)

Наряду с дифракционными методами имеются другие эффективные методы обнаружения углеродных фаз и наноструктур, такие как спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ) и рентгеновская абсорбционная спектроскопия (РАС). Поэтому имеется множество сообщений о получении 2Н алмаза, основанных на использовании этих методов спектроскопии. Следовательно, необходим детальный анализ спектроскопических данных для обоснованных заключений о наличии или отсутствии 2Н алмаза в углеродных материалах.

Расчет спектров КР был выполнен для политипов алмаза с различным периодом упаковки слоев. В расчетном спектре 3С алмаза ($Hex = 0\%$) имеется один пик с волновым числом 1341 см^{-1} , характерный для валентных колебаний углерод-углеродных связей. Это расчетное значение отличается от соответствующей экспериментальной величины ($\omega = 1332 \text{ см}^{-1}$) только на 0.7 %. На рис. 17 приведен рассчитанный спектр КР для 2Н алмаза, в котором имеется три пика на 1236 , 1313 и 1346 см^{-1} с интенсивностями 41.2, 100 и 31.6 %, которые соответствуют поперечной E_{2g} , продольной A_{g1} и поперечной E_{1g}

оптическим колебательным модам. Установлено, что к спектру 2Н алмаза наиболее близкими являются спектры политипов с $N_{ex} \geq 75\%$ (рис. 17). Так, например, наиболее интенсивные пики политипа 8Н с упаковкой слоев АВАВАС полностью перекрываются со всеми пиками политипа 2Н, поэтому в случае получения смеси этих двух политипов гексагональный 2Н алмаз будет сложно идентифицировать. При дальнейшем увеличении числа слоев в элементарной ячейке политипа должно увеличиваться и число пиков в спектральном диапазоне от 1235 до 1350 см^{-1} , которые будут сливаться даже при уширении пиков $\sim 10 \text{ см}^{-1}$. Расчеты показали, что при суперпозиции спектральных картин различных политипов наблюдается область 1310-1350 см^{-1} с максимальной интенсивностью, тогда как в области 1230-1290 см^{-1} происходит сильное «размытие» суммарной интенсивности. Поэтому, если в исследуемом образце имеется смесь политипов, то доказать присутствие 2Н политипа становится практически невозможно. Следовательно, можно сформулировать 4-й критерий идентификации гексагонального алмаза при использовании спектроскопии КР – в колебательном спектре в диапазоне волновых чисел 1200-1400 см^{-1} должны отдельно наблюдаться только три пика, соответствующих положениям ~ 1240 , 1310 и 1350 см^{-1} .

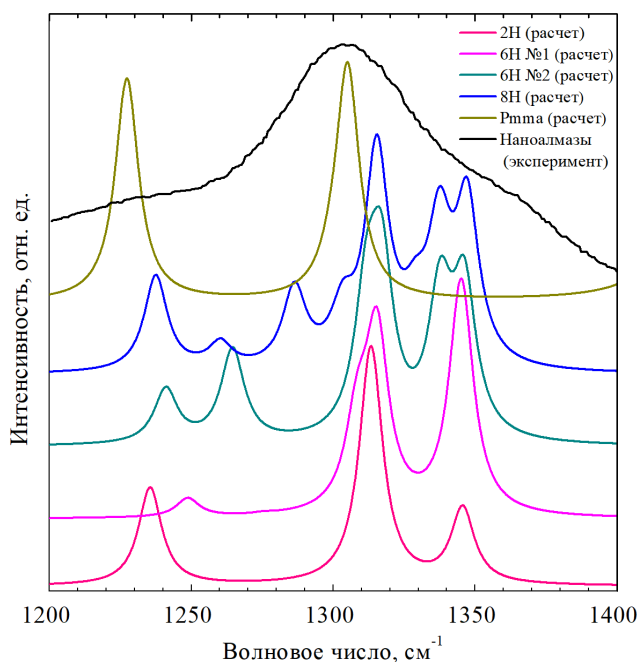


Рис. 17. Экспериментальный и расчетные спектры КР политипов алмаза и алмазоподобной фазы *Ptma* (экспериментальный спектр построен на основе данных из работы [С.В. Горяинов и др. 2018])

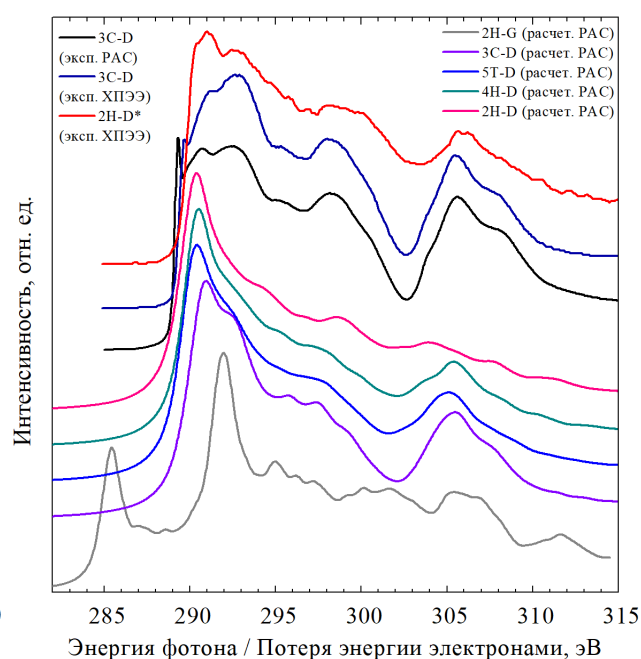


Рис. 18. Рентгеновские абсорбционные спектры (РАС) и спектры ХПЭЭ для графита (2Н-G) и политипов алмаза (экспериментальные данные – [Y. Sato et al. 2016] и [P.J. Pauzauskie et al. 2011])

Далее были проведены расчеты рентгеновских абсорбционных спектров, которые позволяют изучать плотность незанятых электронных состояний. На рис. 18 приведена рассчитанная ближняя тонкая структура спектров поглощения рентгеновского излучения для 2Н графита и политипов алмаза, полученная при усреднении спектров при различных направлениях падающего

излучения. Рассчитанный спектр поглощения фотонов при возбуждении основного C1s-уровня углерода в графите хорошо соответствует экспериментальному спектру многослойного графена [A. Lippitz et al. 2013], тогда как расчетный спектр кубического алмаза очень хорошо соответствует экспериментальному [P.J. Pauzauskie et al. 2011] в диапазоне энергий от 294 до 315 эВ, а при значениях энергии 290-294 эВ – только удовлетворительно. Расчетный абсорбционный спектр 2Н алмаза значительно отличается от соответствующего спектра 3С алмаза в широком диапазоне энергий от 292 до 309 эВ, особенно отсутствием ярко выраженного минимума в спектре при 302.0 эВ и максимума при 305.4 эВ (состояние L₂ в зонной структуре алмаза) (рис. 18). Также спектр 2Н алмаза отличается от спектров 4Н и 5Т алмазов в диапазоне от 302 до 309 эВ. Рассчитанный абсорбционный спектр 2Н алмаза можно использовать для его идентификации с помощью метода спектроскопии ХПЭЭ, поскольку оба метода используются для получения одной и той же информации об изучаемом объекте (см. рис. 18). Следовательно, 5-й критерий идентификации 2Н алмаза с помощью методов РАС и ХПЭЭ – в диапазоне энергий от 302 до 307 эВ должны отсутствовать минимум (~ 303 эВ) и максимум (~ 305 эВ) плотности электронных состояний, характерные для 3С алмаза и других политипов. При этом также должен отсутствовать пик в диапазоне энергий от 284.9 до 285.4 эВ, обусловленный повышенной плотностью свободных состояний π*-электронов в графене или графите.

Таблица 2. Выполнение критериев присутствия 2Н политипа алмаза в углеродных материалах из метеоритных кратеров («+» – критерий выполнен, «-» – критерий не выполнен, «×» – информация отсутствует)

Год	Авторы	Место сбора минералов	Критерии				
			I	II	III	IV	V
1967	C. Frondel et al.	кратер Бэрринджера	+	+	×	×	×
1967	R.E. Hanneman et al.	кратеры Бэрринджера и Гоальпара	-	+	×	×	×
2003	A.El Goresy et al.	кратер Попигай (попигайский)	-	+	×	-	×
2012	I. Israde-Alcantara et al.	озеро Кьюитзио, образовавшееся в кратере от падения метеорита	-	±	±	×	±
2013	Y. Nakamuta et al.	кратер Гоальпара	-	+	×	×	-
2014	P. Nemeth et al.	кратер Бэрринджера	±	+	-	×	×
2015	H. Ohfuji et al.	кратер Попигай (Сибирь)	-	+	-	-	×
2016	V.K. Kis et al.	кратер Попигай (Сибирь)	-	×	-	×	-
2018	С.В. Горяйнов и др.	кратер Попигай (Сибирь)	±	+	×	-	×

Проанализируем, выполнялись ли вышеуказанные критерии для углеродных материалов из ударных кратеров, в которых был обнаружен политип 2Н. Бесспорным доказательством наличия политипа 2Н должно быть одновременное выполнение всех критериев. Если хотя бы один критерий не будет выполнен, то это свидетельствует об отсутствии политипа 2Н или его наличии в очень незначительных количествах. Результаты выполненного анализа приведены в таблице 2. По совокупности выполнения критериев можно сделать вывод о том, что 2Н политип алмаза с идеальной структурой не был

обнаружен в углеродных материалах из ударных кратеров. Наличием другого политипа также нельзя объяснить экспериментальные данные.

Однако возможен другой вариант интерпретации этих данных. Допустим, что в алмазной структуре имеется случайный порядок упаковки слоев, т.е. гексагональные слои (h) случайно чередуются с негексагональными слоями (c). Рассмотрим алмазные кристаллические решетки с гексагональными или тригональными элементарными ячейками. Вероятность (P_h) появления h -слоя варьировалась от 0 до 100 %. Порошковые рентгенограммы, соответствующие выбранной вероятности, представляли собой суммы отдельных порошковых рентгенограмм, число которых составляло 10^5 . Расчет уширения пиков на рентгенограммах был выполнен при допущении, что средний размер кристаллита составлял 150 \AA . В случае $P_h = 100 \%$ получается типичная рентгенограмма поликристаллического 2Н алмаза с $Hex = 100 \%$ (рис. 19а). При уменьшении P_h до 75 % происходит значительное уширение дифракционных максимумов (101), (102) и (103) с одновременным уменьшением их интенсивности, так что они начинают сливаться с фоном (рис. 19а). Таким образом, все дифракционные максимумы, характерные для 2Н алмаза, с интенсивностью более 4 %, можно наблюдать для кристаллов алмаза со случайной упаковкой слоев, структура которых значительно отличается от структуры 2Н политипа. В этих кристаллах присутствует значительное количество дефектов упаковки, так что средняя величина $Hex \geq 78 \%$. Кроме того, при равновероятном появлении h - или c -слоя ($P_h = P_c = 50 \%$) на рентгенограммах смеси политипов алмаза со случайной упаковкой слоев полностью исчезают максимумы (102) и (103), характерные для 2Н алмаза (рис. 19б). Также установлено, что при уменьшении размеров кристаллитов до 65 \AA несколько главных максимумов сливаются в один асимметричный максимум, форма которого очень хорошо соответствует форме экспериментально наблюдающихся дифракционных максимумов для импактных наноалмазов (рис. 16). Поэтому алмазоподобные материалы, образующиеся при ударных воздействиях, могут состоять из наноалмазов со случайной упаковкой слоев.

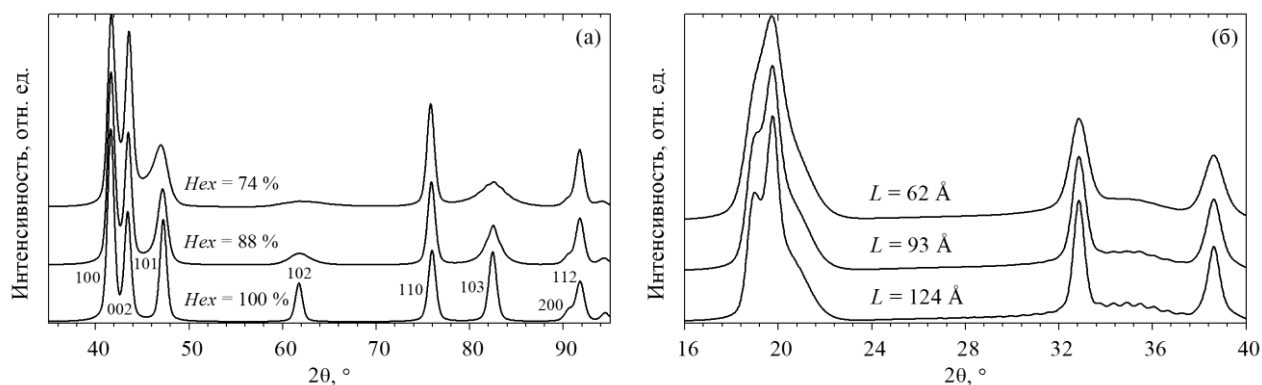


Рис. 19. Расчетные рентгенограммы поликристаллических алмазов со случайным порядком упаковки слоев: (а) с различной средней Hex ($\lambda_{Cu-K\alpha} = 1.5405 \text{ \AA}$, средний размер кристаллитов $L = 150 \text{ \AA}$); (б) с различным L и $Hex = 50 \%$ ($\lambda_{Mo-K\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$)

Из приведенного выше анализа следует, что для однозначной идентификации лишь одного политипа с минимальным периодом упаковки слоев необходимо строгое выполнение множества критериев при использовании различных взаимодополняющих методов исследования структуры. Более того, углеродные материалы, принимаемые за 2Н алмаз, могут представлять собой алмаз с большой долей дефектов упаковки.

Наиболее вероятным способом синтеза 2Н алмаза с идеальной структурой является воздействие высокими давлениями на графит. Анализ возможных предшественников 2Н алмаза показал, что исходными фазами должны быть метастабильные разновидности графита – $Cmcm$ (AB) и $P6/mmm$ (AA). Зависимости ΔE_{total} от V , характеризующие фазовые переходы, приведены на рис. 8. Полное структурное преобразование графита AB в гексагональный алмаз происходит при давлении $P_{trans} \sim 68.0$ ГПа. Однако структурный переход графита AB в кубический алмаз возможен при этом же давлении. Формирование гексагонального алмаза из графита с упаковкой AA происходит при давлении 65.8 ГПа, которое меньше соответствующих значений для 3С алмаза и других алмазоподобных фаз.

Другой способ получения 2Н политипа алмаза – воздействие сильных внешних напряжений на исходный кубический алмаз. Этот способ подобен механизму формирования структуры при сильной нагрузке индентором или ударно-волновом нагружении алмаза. При моделировании были рассмотрены три способа деформации структур алмазов – объемное сжатие, одноосное сжатие и сдвиговая деформация. В процессе всесторонне равномерного сжатия кристаллических решеток 3С и 2Н алмазов до 500 ГПа не наблюдается формирование гексагонального алмаза. Для изучения возможности формирования 2Н алмаза при одноосном сжатии кубического алмаза были выбраны ориентации кристаллических решеток с близкими структурными мотивами. Установлено, что имеется возможность формирования 2Н алмаза, деформированного по оси [110], из 3С алмаза в результате преодоления энергетического барьера в 0.72 эВ/атом при сжатии по оси [110] (~ 280 ГПа) (рис. 20). Также имеется вероятность получения 2Н алмаза, деформированного по оси [100], при сжатии 3С алмаза по оси [211] до давления ~ 350 ГПа (рис.20).

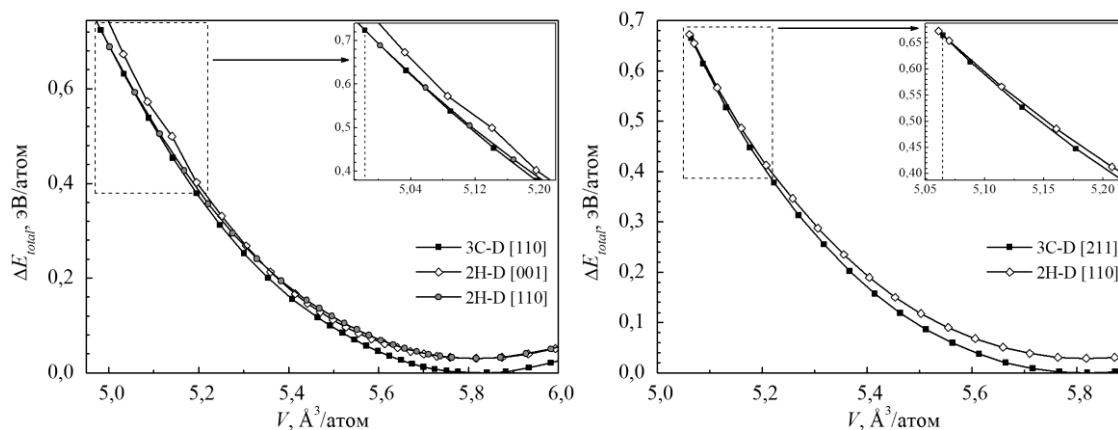


Рис. 20. Графики зависимости разностной полной энергии (ΔE_{total}) от объема (V) при сжатии кубического (3C-D) и гексагонального (2H-D) алмазов

Последний из наиболее вероятных способов модельного формирования структуры 2Н политипа алмаза на основе других политипов алмаза базируется на сдвиговом механизме. Процесс формирования структуры гексагонального алмаза может быть изучен при использовании в качестве предшественника 3С алмаза. Процесс сдвиговой деформации по направлению кристаллографической оси [211] заключался в изменении параметров элементарной ячейки таким образом, чтобы объем ячейки оставался постоянным за счет приложения главных напряжений σ_{11} , σ_{22} и σ_{33} . Сохранение объема системы необходимо для поддержания условий формирования алмазоподобных фаз, иначе при сдвиговой деформации будет происходить разрушение алмаза, сопровождающееся образованием менее плотных фаз (графита или sp^3 - sp^2 гибридов). Угол сдвига (φ) определялся как разность текущего угла элементарной ячейки и начального угла, который соответствует состоянию ячейки при отсутствии сдвиговой деформации. Для изучения структурных преобразований в 3С алмазе были рассмотрены случаи деформации элементарной ячейки при постоянном объеме, характерном для недеформированной ячейки, а также при дополнительных сжатиях структуры алмаза вдоль кристаллографических направлений [211] (ось X), [110] (Y) и [111] (Z), не превышающих 8 %. Анализ результатов моделирования фазовых переходов показал, что 2Н алмаз может быть получен только при сдвиговом напряжении 102.9 ГПа и сильном сжатии 3С алмаза по оси [211], а также стабилизирующих напряжениях по осям [110] и [111] (рис. 21а), причем величины этих напряжений являются функциями сдвигового напряжения σ_{13} (рис. 21б). В других случаях деформации структуры кубического алмаза наблюдается только его пластическая деформация или формирование метастабильных полиморфных разновидностей, которые разрушаются, если быстро не уменьшить величину сдвигового напряжения.

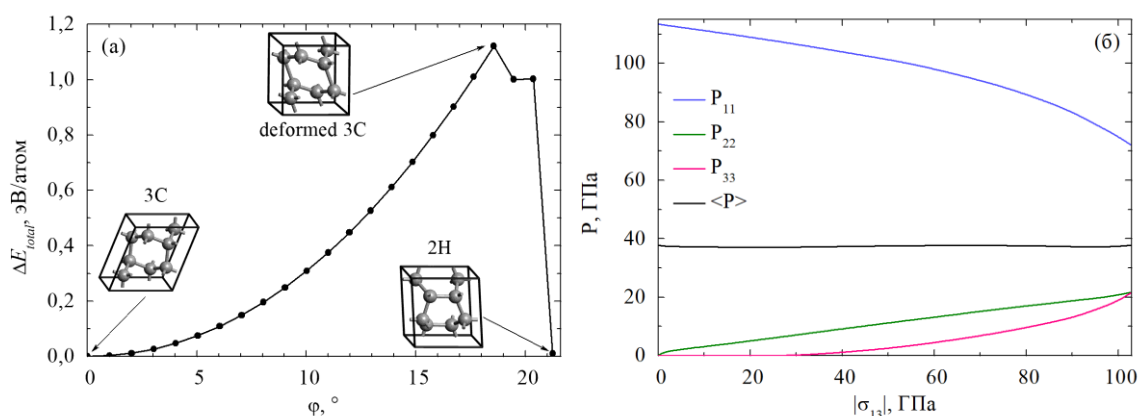


Рис. 21. Зависимость разностной полной энергии (ΔE_{total}) от угла сдвига (φ) для фазового перехода «3С алмаз \rightarrow 2Н алмаз» (а). Зависимость величин компонент давления от значения модуля сдвигового напряжения σ_{13} (б)

Таким образом, 2Н политип алмаза может быть получен при сильном сжатии графита или обычного алмаза. Сложность получения графита с упаковкой слоев АА и/или поддержания условий, необходимых для

деформации структур предшественников, объясняет, почему гексагональный алмаз с идеальной структурой еще не был получен до настоящего времени.

Пятая глава содержит описание результатов модельного исследования двумерных и одномерных наноструктурных форм углерода, состоящих только из 4-координированных атомов. Согласно структурной классификации (таблица 1), к двумерным наноструктурам группы $[2D_c, 4]$ относятся моно- и бислои. Число монослоев с эквивалентными позициями атомов ограничено тремя. Расчеты методом ТФП-ОГП показали, что монослои L_4 , L_{3-4-6} и L_{3-6} неустойчивы даже при абсолютном нуле.

Число бислоев зависит от предшественников (рис. 22), а также способов их относительного расположения и связывания (сшивки). В качестве первого предшественника был использован обычный графен (L_6). Структура бислоев из 4-координированных атомов может быть получена только в результате сшивки двух графеновых слоев, расположенных в параллельных плоскостях. При другой ориентации предшественников и их количества формируются только гибридные (sp^2+sp^3) наноструктуры. Для получения наноструктур с эквивалентными позициями атомов графеновые слои должны быть ориентированы как в упаковках графита АВ ($Cmmm$) или АА ($P6/mmm$) типов. В результате перебора способов сшивки с последующей геометрической оптимизацией, установлено что возможно существование только одной разновидности бислоя DL_6 , который относится к слоевой группе симметрии $P6/mmm$ (рис. 23). Поэтому для получения структуры других бислоев (рис. 23) использовалось расположение двух исходных графеновых слоев типа «АА», которое соответствует единственному варианту сшивки.

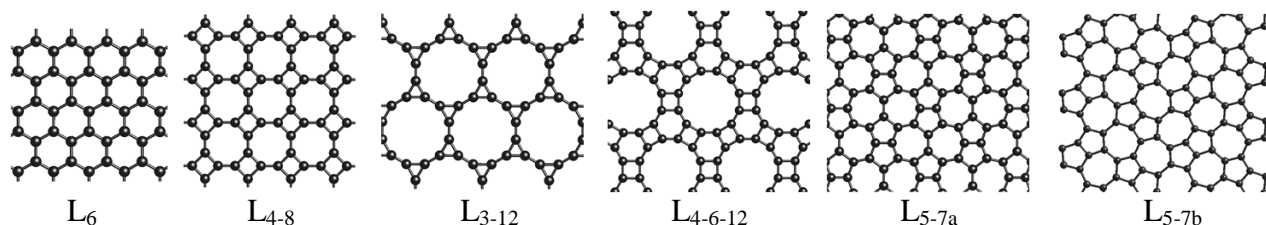


Рис. 22. Структуры графеновых слоев – предшественников алмазоподобных бислоев

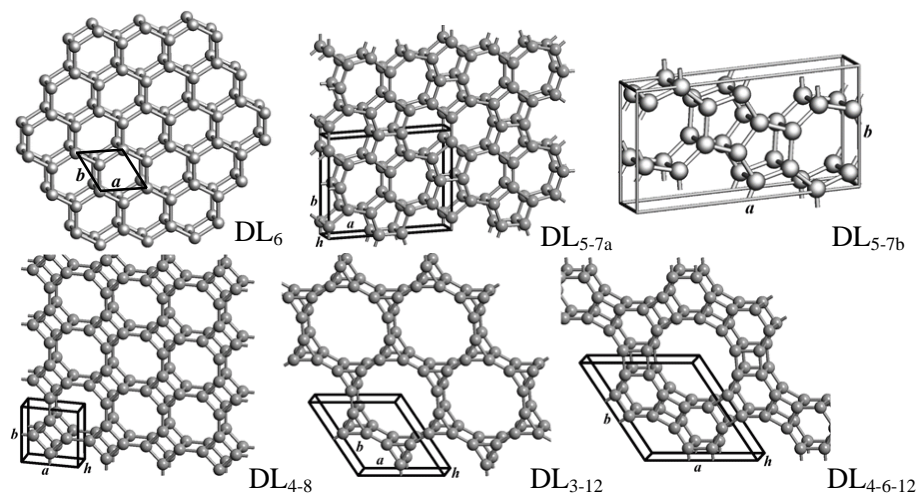


Рис. 23. Структуры полипризматических алмазоподобных бислоев

Слоевая плотность (ρ) бислоев изменяется в пределах от 0.816 до 1.230 мг/м² (рис. 24), которая на 10-65 % больше плотности обычного графена. Величина ρ линейно уменьшается при увеличении деформационного параметра Def : $\rho = 1.580 - 0.004 \cdot Def$ (мг/м²). Разностные полные энергии бислоев (ΔE_{diam}) относительно полной энергии 3С алмаза также приведены на рис. 24. Установлено, что значение ΔE_{diam} линейно возрастает при увеличении внутренних напряжений: $\Delta E_{diam} = 0.187 + 0.011 \cdot Def$ (эВ/атом).

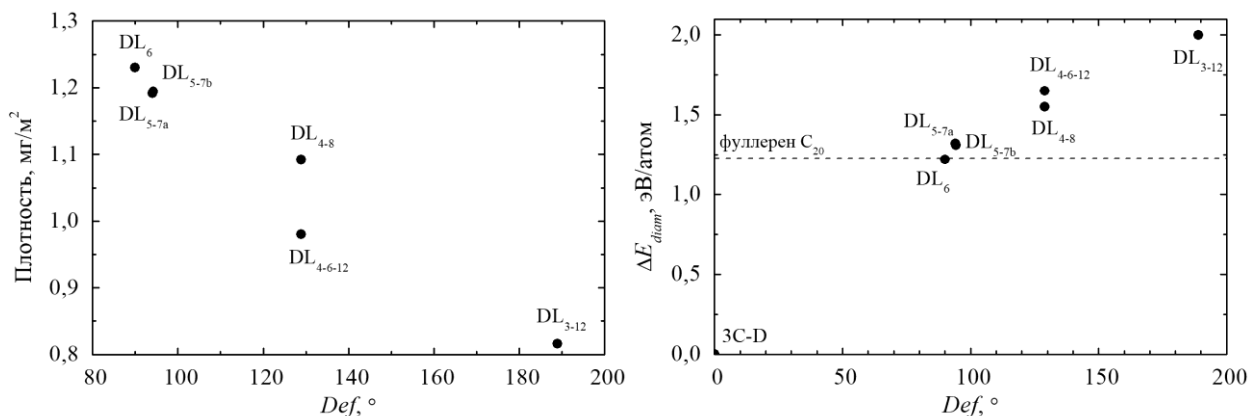


Рис. 24. Графики зависимостей поверхностной плотности и разностной полной энергии (ΔE_{diam}) от параметра деформации Def для полипризматических бислоев

Электронные свойства алмазоподобных бислоев были изучены при расчете плотностей электронных состояний (ПЭС) и зонных структур. На рис. 25 приведены ПЭС бислоев с минимальной и максимальной запрещенными зонами ($\Delta_{ПЭС}$), которые меньше соответствующей величины для алмаза на 58-83 %. Наблюдается корреляция между Def и $\Delta_{ПЭС}$ – ширина запрещенной зоны уменьшается при увеличении напряжения структуры. В результате расчета зонных структур установлено, что бислоем DL₄₋₆₋₁₂ является прямозонным полупроводником, а пять других бислоев – полупроводники с непрямой запрещенной зоной. Расчеты электронной структуры трехмерной $P6_3/mmc$ фазы, состоящей из бислоев DL₆, показали уменьшение ширины прямой запрещенной зоны по сравнению с изолированным бислоем на 38 %. При этом 3D DL₆ фаза характеризуется значением $\Delta_{ПЭС} \sim 1.15$ эВ.

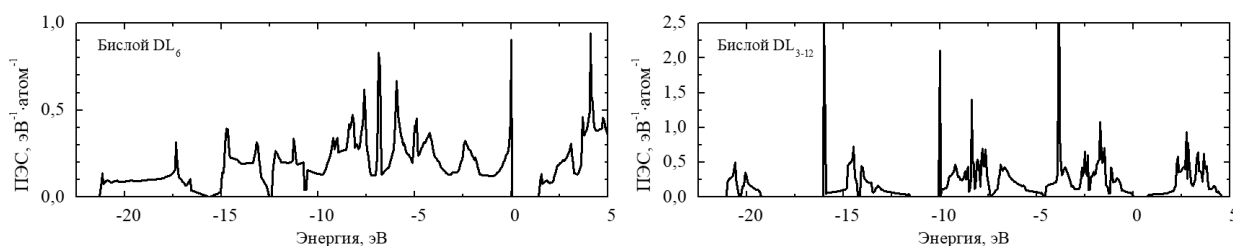


Рис. 25. Плотности электронных состояний полипризматических бислоев

Структуры исследуемых полипризматических бислоев являются сильно напряженными по отношению к структуре 3С алмаза, поэтому была выполнена оценка их термической устойчивости с помощью метода молекулярной динамики. После 7 пс имитации отжига при температуре 300 К структура всех бислоев является неустойчивой. Наиболее стабильный бислоем – DL₆, так как

его деструкция происходит при $T > 270$ К и сопровождается разделением исходного бислоя на два обычных графеновых слоя. Три бислоя (DL_{4-8} , DL_{5-7a} и DL_{5-7b}) устойчивы в области ~ 240 К, однако при повышении температуры происходит их преобразование в гибридные напряженные слои. Наименее устойчивыми являются бислои DL_{4-6-12} и DL_{3-12} , поскольку их структуры преобразуются в аморфные слои при температуре выше 210 К. Кроме того, косвенным доказательством устойчивости бислоев DL_6 , DL_{5-7a} и DL_{5-7b} при низких температурах является стабильность пентапризмана C_5H_{10} и [2.2.2]пропеллана C_8H_{12} при нормальных условиях, формы углеродных каркасов которых наиболее близки к структурным фрагментам этих бислоев.

Для наиболее устойчивого бислоя (DL_6) и трехмерной фазы на его основе были определены упругие характеристики при механических нагрузках. Модули упругости бислоя по направлениям «зигзаг» и «кресло» соответственно равны 389.2 и 384.3 Н/м и превосходят соответствующие расчетные величины для графена примерно на 10 %. Однако значения модулей Юнга ($Y_{zig-zag} = 787$ ГПа, $Y_{armchair} = 777$ ГПа) оказались меньше соответствующих величин для графена на 25 %, что объясняется относительно большой толщиной бислоя. Модуль объемной упругости $P_{b3/mmc}$ фазы из бислоев DL_6 равен 236.9 ГПа и меньше расчетной величины для алмаза на 46 %. Максимальные модули Юнга новой 3D фазы (от 784 и 843 ГПа) характерны для направлений в плоскости (001). Эти величины только на 16-22 % меньше модуля Юнга 3C алмаза. В направлении [001], перпендикулярном плоскостям слоев, 3D DL_6 фаза обладает минимальным модулем Юнга ~ 40 ГПа.

Наиболее вероятный способ получения бислоев может заключаться в сильном сжатии бислоенных графенов вдоль оси, перпендикулярной плоскостям графеновых слоев. Предшественником бислоя DL_6 является обычный графен L_6 , тогда как для бислоев DL_{4-8} , DL_{3-12} , DL_{4-6-12} , DL_{5-7a} , DL_{5-7b} необходимо использовать графеновые слои L_{4-8} , L_{3-12} , L_{4-6-12} , L_{5-7a} и L_{5-7b} , состоящие из топологических дефектов (рис. 22). Структурное преобразование графенов в алмазоподобные бислои происходит при сближении исходных графеновых слоев на расстояние от 1.707 до 1.756 Å. Минимальное значение давления (P_{G-D}), при котором происходит структурное преобразование, наблюдается для фазового перехода « $L_{4-6-12} \rightarrow DL_{4-6-12}$ » и равно 8.6 ГПа. Данная величина P_{G-D} значительно меньше соответствующих значений давлений формирования алмазоподобных фаз из графита. Максимальное значение P_{G-D} (51.4 ГПа) характерно для фазового перехода « $L_6 \rightarrow DL_6$ » и является близким к соответствующим расчетным величинам для формирования 3C и 2H алмазов. Для формирования бислоев DL_{5-7b} , DL_{5-7a} , DL_{3-12} и DL_{4-8} величина P_{G-D} равна 10.0, 12.9, 16.7 и 29.6 ГПа, соответственно.

Начальный этап моделирования одномерных (трубчатных) наноструктур заключался в определении принципов структурного дизайна. Согласно общепринятой методологии структура любой нанотрубки может быть получена в результате сворачивания ленты, вырезанной из исходного монослоя. В качестве исходных монослоев были рассмотрены L_4 , L_{3-4-6} и L_{3-6} (рис. 26) из структурной группы [$1D_c, 4$], в которых все атомные позиции являются

кристаллографически эквивалентными. В этих слоях любой вектор трансляции (C_h) может быть представлен в виде $C_h = n \cdot a_1 + m \cdot a_2$, где a_1 и a_2 – примитивные векторы решетки, n и m – целые числа. Модуль C_h равен длине окружности нанотрубки и, соответственно, определяет ее диаметр (D) как C_h/π . По аналогии с УНТ возможно существование трех разновидностей L_4 -, L_{3-6} - и L_{3-4-6} -алмазоподобных трубок: $(n, 0)$, (n, n) и (n, m) , где $0 < m < n$. Длины векторов трансляций (T) нанотрубок на основе гексагональных слоев L_{3-4-6} и L_{3-6} рассчитываются по стандартной формуле для ОСНТ. Поскольку слой L_4 обладает тетрагональной симметрией $p4/mmm$ (рис. 26), то вектор трансляции нанотрубки $(n, m)_{L_4}$ может быть определен по следующей формуле:

$$\mathbf{T} = -m/x \cdot \mathbf{a}_1 + n/x \cdot \mathbf{a}_2, \quad (4)$$

где x – наибольший общий делитель n и m .

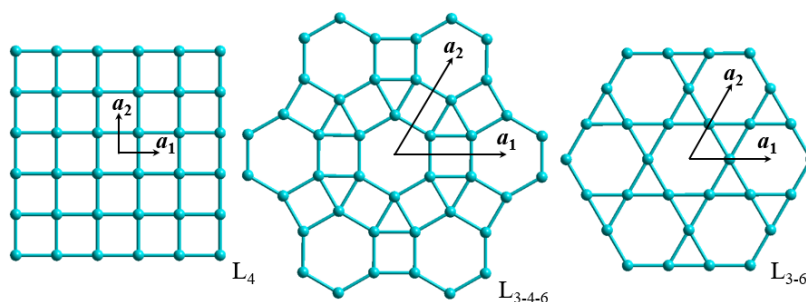


Рис. 26. Структуры 4-координированных монослоев структурной группы $[1D_c, 4]$

В результате геометрической оптимизации исходных трубчатых структур, получаемых на основе слоев L_{3-4-6} , L_{3-6} и L_4 , установлено, что нанотрубки $(n, m)_{L_{3-4-6}}$ и $(n, m)_{L_{3-6}}$ являются неустойчивыми и преобразуются в аморфные наноструктуры, а также в УНТ, состоящие из топологических дефектов, или гибридные sp^2+sp нанотрубки. Одностенные нанотрубки $(n, n)_{L_4}$ и $(n, m)_{L_4}$ также являются неустойчивыми, однако полипризматические нанотрубки $(n, 0)_{L_4}$ остаются устойчивыми. Точечная группа симметрии этих трубок зависит от индекса хиральности n и определяется как n/mmm . В структуре трубок $(n, 0)_{L_4}$ все атомы находятся в состоянии гибридизации, близкой к sp^3 , и образуют σ -связи с соседними атомами, на что указывает локализация электронной плотности вдоль линий межатомных связей (рис. 27).

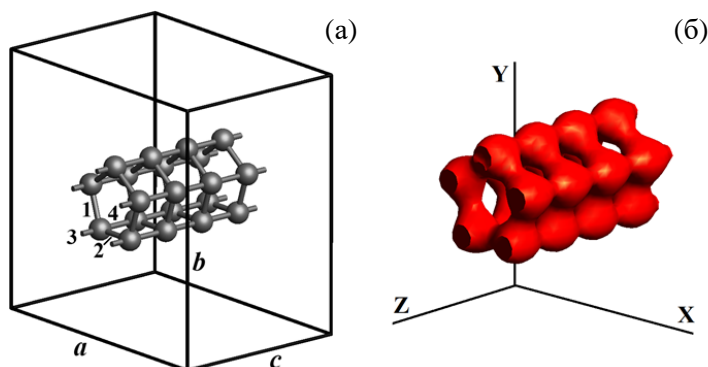


Рис. 27. Ромбическая элементарная ячейка полипризматической нанотрубки $(5, 0)_{L_4}$ (а) и соответствующая ей 3D карта областей высокой электронной плотности 0.97 \AA^{-3} (б)

На рис. 28 приведены разностные полные энергии (ΔE_{diam}) относительно полной энергии 3С алмаза для нанотрубок $(n, 0)_{L_4}$. Наиболее стабильной

должна быть нанотрубка $(5, 0)_{L_4}$, которая обладает минимальным значением ΔE_{diam} , тогда как наименее стабильной является нанотрубка $(3, 0)_{L_4}$. Установлено, что для нанотрубок с индексом хиральности $n > 4$ значение ΔE_{diam} линейно зависит от диаметра: $\Delta E_{diam} = 1.68 + 0.118 \cdot D$ (эВ/атом). Расчет плотностей электронных состояний для наименее напряженных нанотрубок $(5, 0)_{L_4}$ и $(6, 0)_{L_4}$ показал, что эти нанотрубки должны быть полупроводниками, так как их запрещенные зоны составляют 0.5-0.6 эВ (рис. 29). Также был рассчитан модуль Юнга нанотрубки $(5, 0)_{L_4}$, который составил 890 ГПа. Это значение на 13 % больше максимального значения для бислюя DL₆, но меньше соответствующей экспериментальной величины для 3С алмаза на 23 %. Константа упругости нанотрубки $(5, 0)_{L_4}$ равна 788 Н/м. На основе нанотрубок возможно формирование плотноупакованных жгутов. Кристаллическая решетка жгута из нанотрубок $(5, 0)_{L_4}$ относится к пространственной группе *Amm2* (№ 38). Установлено, что эта наноструктурированная фаза должна быть узкозонным полупроводником с $\Delta_{ПЭС} \sim 0.3$ эВ (рис. 29).

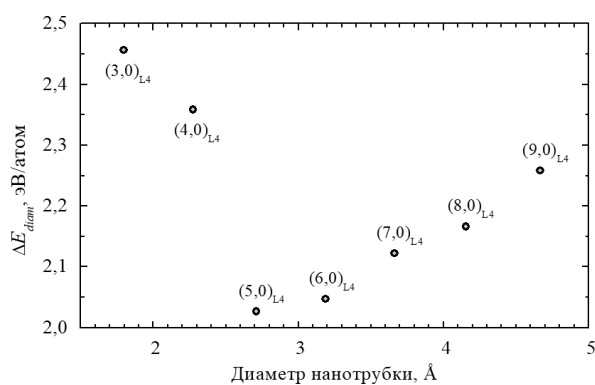


Рис. 28. Зависимость разностной полной энергии от диаметра нанотрубки $(n, 0)_{L_4}$

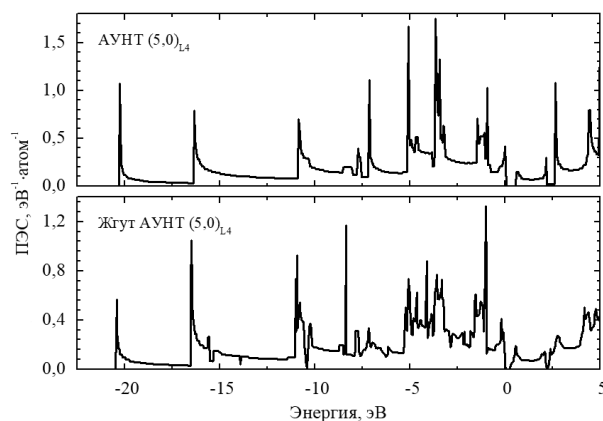


Рис. 29. Плотности электронных состояний полипризматических нанотрубок $(5, 0)_{L_4}$

На следующем этапе работы с помощью метода молекулярной динамики была выполнена оценка термической устойчивости изолированной нанотрубки $(5, 0)_{L_4}$ (рис. 30а). Структура нанотрубки является устойчивой до 150 К, причем наблюдается вращение трубки и небольшой изгиб (рис. 30б). При температуре выше 150 К наблюдается деградация структуры нанотрубки $(5, 0)_{L_4}$, выражающаяся в разрыве наиболее напряженных С-С связей L_3 и L_4 (см. рис. 27а). Следовательно, другие L_4 -алмазоподобные трубки с большими значениями ΔE_{diam} должны быть стабильными при температурах ниже 150 К. Поскольку изученные полипризматические трубки $(n, 0)_{L_4}$ могут устойчиво существовать при достаточно низких температурах, то для стабилизации их структуры можно использовать инкапсуляцию в УНТ или цеолитовые поры. Подобным образом были получены УНТ малых диаметров и карбиновые цепочки. Так, например, для стабилизации структуры наиболее устойчивой трубки $(5, 0)_{L_4}$ необходимы УНТ или цеолиты с диаметром полостей ~ 6.2 Å. Наиболее вероятный способ синтеза трубки $(5, 0)_{L_4}$ – это полимеризация молекул пентапризмана после дегидрирования.

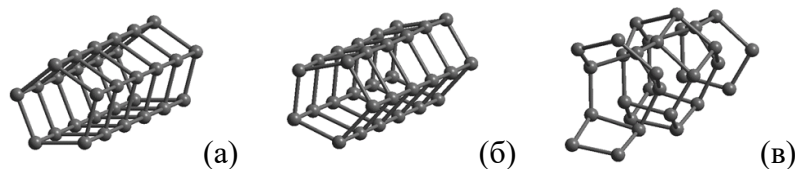


Рис. 30. Фрагмент структуры изолированной полипризматической трубки $(5, 0)_{L4}$ в результате релаксации при различных температурах: (а) 0 К; (б) 150 К; (в) 200 К

Для возможности экспериментальной идентификации наиболее устойчивых алмазоподобных наноструктур были проведены расчеты их спектральных характеристик. Спектр комбинационного рассеяния бислоя DL_6 характеризуется двумя пиками высокой интенсивности, расположенными на 1312 и 1050 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям атомов в плоскости слоя и перпендикулярно ей (рис. 31). При увеличении в бислое неэквивалентных межатомных связей или атомных позиций происходит усложнение спектра за счет увеличения числа пиков. Так, например, спектр КР бислоя DL_{5-7a} отличается девятью пиками в интервале от 800 до 1350 см^{-1} , из которых наибольшую интенсивность имеют максимумы, расположенные на 967 , 1085 , 1179 и 1199 см^{-1} (рис. 31). Эти пики не перекрываются с двумя пиками наиболее стабильного бислоя DL_6 . Расчетные спектры КР для полипризматических нанотрубок также приведены на рис. 31. Спектры нанотрубок $(5, 0)_{L4}$ и $(6, 0)_{L4}$ характеризуются одним максимумом высокой интенсивности, который располагается на 910 и 822 см^{-1} , соответственно. Уменьшение частоты колебаний в нанотрубке $(6, 0)_{L4}$ по сравнению с $(5, 0)_{L4}$ можно объяснить увеличением структурных напряжений, вызванных большим углом между связями 1 и 2 (рис. 27а). Расчетные спектры КР алмазоподобных наноструктур значительно отличаются от экспериментальных спектров алмаза, графита, фуллеренов и нанотрубок, поэтому их идентификация не должна вызвать затруднений.

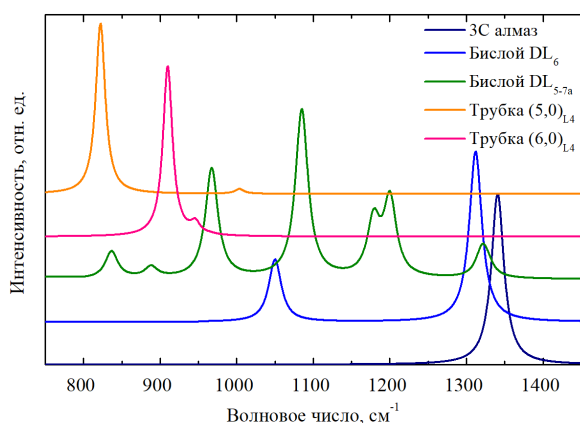


Рис. 31. Рассчитанные спектры комбинационного рассеяния кубического алмаза, алмазоподобных бислоев DL_6 и DL_{5-7a} , а также полипризматических нанотрубок $(5, 0)_{L4}$ и $(6, 0)_{L4}$

Кроме спектроскопии комбинационного рассеяния, для идентификации углеродных наноструктур часто используется рентгеновская абсорбционная спектроскопия. На рис. 32 изображена ближняя тонкая структура спектров поглощения рентгеновского излучения графена, 3С алмаза и полипризматических алмазоподобных наноструктур. Расчетный спектр поглощения фотонов при возбуждении основного $C1s$ -уровня углерода для

бислоя DL_6 значительно отличается от соответствующих спектров графена и алмаза. Энергии, соответствующие максимальным плотностям состояний в зоне проводимости бислоя DL_6 , равны 287.0, 290.0, 291.5, 294.2, 300.0 и 302.3 эВ. Еще больше особенностей наблюдается в абсорбционном спектре нанотрубки $(5, 0)_{L4}$, так как основные максимумы плотности состояний в зоне проводимости трубки $(5, 0)_{L4}$ соответствуют энергиям фотонов 285.3, 287.2, 289.11, 292.4, 294.4, 296.3, 297.4, 298.6, 299.4 и 300.2 эВ (рис. 32). Поэтому изученные гипотетические алмазоподобные наноструктуры можно идентифицировать с помощью методов РАС, а также спектроскопии ХПЭЭ.

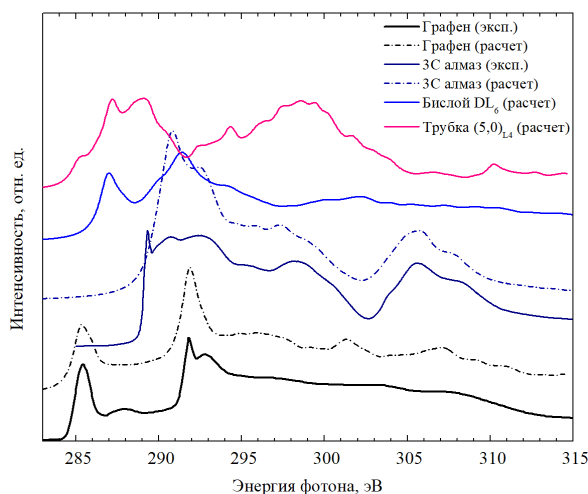


Рис. 32. Рентгеновские абсорбционные спектры графена, кубического алмаза, алмазоподобного бислоя DL_6 и полипризматической нанотрубки $(5, 0)_{L4}$ (экспериментальный спектр графена – [A. Lippitz et al. 2013], экспериментальный спектр алмаза – [P.J. Pauzauskie et al. 2011])

В случае получения алмазоподобных наноструктур в микроскопических количествах их обнаружение можно выполнить с помощью методов рентгеноструктурного анализа (РСА). Порошковая рентгенограмма наноструктурированной 3D фазы DL_6 $R\bar{6}_3/mmc$ приведена на рис. 33. Анализ рентгенограммы показал, что наиболее интенсивные максимумы формируются от плоскостей с индексами $(00l)$ и $(h00)$ (где $l = 2, 4, 6, \dots$; h – положительное целое). Дифракционный максимум (100) ($2\theta_{100} = 37.96^\circ$), являющийся наиболее важным показателем наличия алмазоподобных слоев, имеет низкую интенсивность $\sim 3.5\%$. Расчетные рентгенограммы поликристаллических материалов, состоящих из жгутов полипризматических нанотрубок $(5, 0)_{L4}$ также представлены на рис. 33. На рентгенограмме высокосимметричного $(Am\bar{m}2)$ жгута из нанотрубок наблюдается один дифракционный максимум наибольшей интенсивности при $2\theta = 16.34^\circ$, формируемый при когерентном рассеянии излучения на плоскостях (011) и (002) . В интервале углов 2θ от 20 до 50° наблюдается только три дифракционных максимума – (013) , (022) и (024) – с интенсивностью менее 5% (рис. 33г). Для состояния жгута с небольшой разориентировкой соседних нанотрубок рентгенограмма отличается от рентгенограммы $Am\bar{m}2$ фазы только появлением максимума (001) с интенсивностью 1.8% при 8.15° (рис. 33д). Расчетные рентгенограммы новых наноструктурированных фаз не совпадают с экспериментальными рентгенограммами графита и алмаза, поэтому их идентификация в синтезированных углеродных материалах с помощью методов РСА не должна вызвать затруднений.

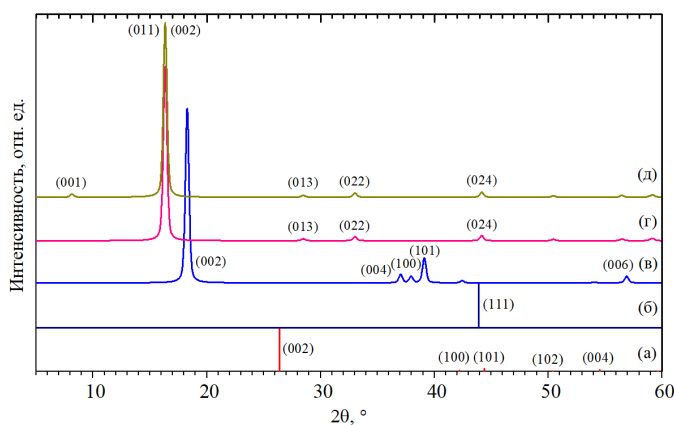


Рис. 33. Порошковые рентгенограммы углеродных фаз: (а) 2Н графита [I. Sanc, 1990]; (б) 3С алмаза [H.E. Swanson et al. 1955]; (в) $P6_3/mmc$ фазы из бислоев DL_6 ; (г) высоко-симметричного ($Amm2$) жгута из нанотрубок $(5, 0)_{L4}$; (д) жгута из разориентированных трубок $(5, 0)_{L4}$

Основные результаты и выводы:

1) Разработана методика прогнозирования структуры углеродных алмазоподобных соединений в результате процессов сшивки или совмещения предшественников различной пространственной размерности, состоящих из 3-координированных (sp^2 гибридизированных) атомов углерода.

2) В рамках метода теории функционала плотности выполнен расчет структуры и свойств тридцати пяти алмазоподобных фаз, атомы в которых находятся в кристаллографически эквивалентных позициях. Из этих фаз восемнадцать предсказаны впервые. Установлены взаимосвязи между структурными характеристиками (отклонениями длин С-С связей и углов между ними от соответствующих величин для алмаза) и такими свойствами, как плотность, энергия когезии, объемный модуль, твердость и ширина запрещенной зоны. Новые алмазоподобные фазы можно идентифицировать в синтезированных углеродных материалах с помощью рассчитанных порошковых рентгенограмм.

3) Предложены способы экспериментального получения алмазоподобных фаз в результате сильного «холодного» сжатия графитоподобных или фуллереноподобных предшественников. Обнаружено, что давление полного структурного преобразования графита в алмазоподобные фазы можно значительно уменьшить при использовании графеновых слоев, содержащих топологические дефекты 4-8. Еще большее уменьшение давления фазового перехода (как минимум, на порядок) может быть достигнуто, если использовать в качестве предшественников обычные или эндодральные фуллереноподобные кластеры C_{24} в форме усеченных октаэдров.

4) В результате систематического анализа установлены все возможные структурные разновидности политипов с периодом чередования слоев от 2 до 13. Политипы с периодом упаковки слоев не более 5 могут иметь только одну разновидность, тогда как число других политипов растет в геометрической прогрессии при увеличении периода кристаллической решетки. Обнаружены зависимости межслоевого расстояния и энергии когезии от гексагональности политипов алмаза.

5) Выполнен детальный анализ возможности идентификации сверхтвердого 2Н политипа алмаза (лонсдейлита) в углеродных соединениях естественного происхождения или синтезированных алмазоподобных материалах с помощью

методов рентгеновской и электронной дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Установлено, что алмазоподобные материалы, принимаемые за идеальный 2Н политип алмаза, могут содержать другие политипы или представляют собой алмаз с большой долей дефектов упаковки. Политип алмаза 2Н должен обладать такой же термической устойчивостью, как и кубический (3С) алмаз, а также может быть получен при одноосном сжатии графита при давлениях, близких к давлениям, необходимым для формирования политипа 3С. Другие наиболее вероятные способы синтеза 2Н алмаза заключаются в воздействии на кубический алмаз сильными [211](111)-сдвиговыми и/или [111]-, [110]-, [211]-нормальными внешними напряжениями.

б) В рамках теории функционала плотности исследована возможность существования двумерных алмазоподобных наноструктур. Установлено, что моноатомные алмазоподобные слои нестабильны даже при температуре, близкой к абсолютному нулю, однако несколько видов алмазоподобных бислоев могут существовать до температур $\sim 200\text{--}270$ К. Синтез бислоев возможен при сильном одноосном сжатии бислоевых графенов. Также проведено систематическое исследование возможной структуры трубчатых (одномерных) полиморфных разновидностей алмаза, формируемых на основе свертки моноатомных слоев, состоящих из 3-, 4- и 6-членных углеродных циклов. Среди трубчатых наноструктур различной хиральности могут существовать только полипризматические нанотрубки, верхний предел устойчивости которых составляет ~ 150 К.

7) Наиболее устойчивые алмазоподобные бислои и полипризматические трубки должны быть полупроводниками с высокими значениями модуля Юнга. Экспериментальную идентификацию материалов на основе этих соединений можно выполнить при использовании рассчитанных спектров комбинационного рассеяния, рентгеновских абсорбционных спектров и порошковых рентгенограмм.

Список публикаций автора по теме диссертации:

- [1] Грешняков, В.А. Гексагональный алмаз: теоретическое исследование способов получения и экспериментальной идентификации / В.А. Грешняков // Письма в ЖЭТФ. - 2023. - Т. 117, № 4. - С. 306-313.
- [2] Грешняков, В.А. Первопринципное исследование L_4 -, L_{3-6} - и L_{3-4-6} -алмазоподобных трубчатых наноструктур / В.А. Грешняков // Журнал структурной химии. - 2023. - Т. 64, № 2. - С. 106790.
- [3] Грешняков, В.А. Структура и свойства алмазоподобных углеродных нанотрубок / В.А. Грешняков // Челябинский физико-математический журнал. -2023. -Т.8, №2. - С.261-270
- [4] Belenkov, M.E. Modeling the structure and interlayer interactions of twisted bilayer graphene / M.E. Belenkov, M. Brzhezinskaya, V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. - 2022. - V. 30, No. 1. - P. 152-155.
- [5] Грешняков, В.А. Структура, электронные свойства и устойчивость углеродных бислоев из атомов в sp^3 -гибридизированных состояниях / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Журнал экспериментальной и теоретической физики. - 2021. - Т. 160, № 6. - С. 873-884.
- [6] Грешняков, В.А. Теоретическое исследование нового фуллереноподобного кластера C_{48} и кубической алмазоподобной фазы на его основе / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Челябинский физико-математический журнал. - 2021. - Т. 6, № 4. - С. 464-474.

- [7] Грешняков, В.А. Структура и свойства хирального полиморфа алмаза с кристаллической решеткой типа SA3 / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Письма о материалах. - 2021. - Т. 11, № 4. - С. 479-484.
- [8] Belenkov, E.A. Ab initio calculations of layered compounds consisting of sp^3 or $sp+sp^2$ hybridized carbon atoms / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov, V.V. Mavrinskii // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. - 2021. - V. 12, No. 6. - P. 672-679.
- [9] Грешняков, В.А. Формирование нового алмазоподобного бислоя на основе графена 5-7 / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2021. - Вып. 13. - С. 76-84.
- [10] Грешняков, В.А. Первопринципные расчеты углеродных бислоев с алмазоподобными структурами / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Журнал структурной химии. - 2020. - Т. 61, № 6. - С. 887-895.
- [11] Грешняков, В.А. Теоретическое исследование трехмерной фазы, состоящей из бинарных алмазоподобных слоев / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Челябинский физико-математический журнал. - 2020. - Т. 5, Вып. 2. - С. 150-160.
- [12] Грешняков, В.А. Теоретическое исследование устойчивости и способов получения слоев алмазоподобных наноструктур / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Письма о материалах. - 2020. - Т. 10, № 4. - С. 457-462.
- [13] Грешняков, В.А. Структура и устойчивость алмазоподобного тетрагонального слоя: первопринципные расчеты / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2020. - Вып. 12. - С. 405-414.
- [14] Greshnyakov, V.A. Theoretical investigation of phase transitions of graphite and cubic 3C diamond into hexagonal 2H diamond under high pressures / V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov, M.M. Brzhezinskaya // Physica Status Solidi B. - 2019. - V. 256, No. 7. - P. 1800575.
- [15] Беленков, Е.А. Формирование структуры гексагонального алмаза: ab initio расчеты / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. - 2019. - Т. 61, № 10. - С. 1926-1934.
- [16] Беленков, Е.А. Теоретическое исследование эндоэдральных кластеров $Li@C_{24}$ и их полимеризации при высоких давлениях / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Челябинский физико-математический журнал. - 2019. - Т. 4, Вып. 4. - С. 472-480.
- [17] Greshnyakov, V.A. Modeling of synthesis pathways for diamond-like polycyclobutane phases / V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov // Letters on Materials. - 2019. - V.9, No.4. - P.428-432.
- [18] Грешняков, В.А. Фазовые превращения полиморфов алмаза LA3 и LA5 / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2019. - Вып. 11. - С. 458-465.
- [19] Беленков, Е.А. Моделирование фазовых переходов графитов в алмазоподобные фазы / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. - 2018. - Т. 60, № 7. - С. 1290-1297.
- [20] Грешняков, В.А. Расчет физико-химических характеристик новой ромбической структурной разновидности алмаза / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Неорганические материалы. - 2018. - Т. 54, № 2. - С. 124-129.
- [21] Грешняков, В.А. Формирование алмазоподобных фаз из гексагональных и тетрагональных графеновых слоев / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Известия Российской академии наук. Серия физическая. - 2018. - Т. 82, № 9. - С. 1329-1334.
- [22] Грешняков, В.А. Исследование формирования лонсдейлита из графита / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Журнал экспериментальной и теоретической физики. - 2017. - Т. 151, № 2. - С. 310-321.
- [23] Belenkov, E.A. Crystalline structure and properties of diamond-like materials / E.A. Belenkov, M.M. Brzhezinskaya, V.A. Greshnyakov // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. - 2017. - V. 8, No 1. - P. 127-136.
- [24] Беленков, Е.А. Структурные разновидности политипов / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. - 2017. - Т. 59, № 10. - С. 1905-1913.

- [25] Грешняков, В.А. Моделирование процесса формирования алмазоподобных фаз из структурных разновидностей тетрагонального графита / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Письма о материалах. - 2017. - Т. 7, № 3. - С. 318-322.
- [26] Беленков, Е.А. Ab initio расчеты структуры и свойств алмазоподобных фаз, получаемых из нанотрубок и 3D-графитов / Е.А. Беленков, В.М. Березин, В.А. Грешняков // Челябинский физико-математический журнал. - 2017. - Т. 2, № 4. - С. 469-482.
- [27] Беленков, Е.А. Теоретическое исследование фазового превращения тетрагонального графена L_{4-8} в полиморфную разновидность алмаза LA7 / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». - 2017. - Т. 9, № 3. - С. 51-57.
- [28] Грешняков, В.А. Моделирование фазового перехода графита L_{4-8} в орторомбическую алмазоподобную фазу / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Химическая физика и мезоскопия. - 2017. - Т. 19, № 2. - С. 182-188.
- [29] Беленков, Е.А. Структура, свойства и возможные механизмы формирования алмазоподобных фаз / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. - 2016. - Т. 58, № 10. - С. 2069-2078.
- [30] Грешняков, В.А. Моделирование фазового перехода графита в алмазоподобную фазу LA3 / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Журнал технической физики. - 2016. - Т. 86, № 10. - С. 20-24.
- [31] Беленков, Е.А. Структура и некоторые физико-химические свойства углеродной и кремниевой фаз с алмазоподобной решеткой LA3 / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Журнал структурной химии. - 2016. - Т. 57, № 5. - С. 932-939.
- [32] Грешняков, В.А. Структура и свойства алмазоподобной фазы, получаемой из тетрагональных графеновых слоев / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Письма о материалах. - 2016. - Т. 6, № 3. - С. 159-162.
- [33] Грешняков, В.А. Новая моноклинная полиморфная разновидность алмаза, образуемая из графеновых слоев / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». - 2016. - Т. 8, № 3. - С. 72-78.
- [34] Грешняков, В.А. Моделирование структурного превращения графита в орторомбическую алмазоподобную фазу / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Химическая физика и мезоскопия. - 2016. - Т. 18, № 2. - С. 199-205.
- [35] Belenkov, E.A. Structures and properties of diamond-like phases derived from carbon nanotubes and three-dimensional graphites / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // Journal of Materials Science. - 2015. - V. 50, № 23. - P. 7627-7635.
- [36] Беленков, Е.А. Алмазоподобные фазы, получаемые из графеновых слоев / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. - 2015. - Т. 57, № 1. - С. 192-199.
- [37] Беленков, Е.А. Алмазоподобные фазы, получаемые из нанотрубок и трехмерных графитов / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. - 2015. - Т. 57, № 6. - С. 1229-1239.
- [38] Беленков, Е.А. Алмазоподобные фазы, получаемые из фуллереноподобных кластеров / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. - 2015. - Т. 57, № 11. - С. 2262-2271.
- [39] Беленков, Е.А. Новые структурные модификации алмаза: LA9, LA10, CA12 / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Журнал экспериментальной и теоретической физики. - 2014. - Т. 146, № 1. - С. 116-122.
- [40] Belenkov, E.A. Novel carbon diamond-like phases LA5, LA7 and LA8 / E.A. Belenkov, M.M. Brzhezinskaya, V.A. Greshnyakov // Diamond & Related Materials. - 2014. - V. 50. - P. 9-14.
- [41] Беленков, Е.А. Новые полиморфные разновидности алмаза / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Журнал структурной химии. - 2014. - Т. 55, № 3. - С. 439-447.
- [42] Грешняков, В.А. Методика расчета модуля объемной упругости / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Известия вузов. Физика. - 2014. - Т. 57, № 6. - С. 24-29.
- [43] Беленков, Е.А. Классификация структурных разновидностей углерода / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. - 2013. - Т. 55, № 8. - С. 1640-1650.

- [44] Belenkov, E.A. Classification schemes of carbon phases and nanostructures / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // *New Carbon Materials*. - 2013. - V. 28, № 4. - P. 273-283.
- [45] Байтингер, Е.М. Особенности строения детонационных наноалмазов по результатам электронно-микроскопических исследований / Е.М. Байтингер, Е.А. Беленков, М.М. Бржезинская, В.А. Грешняков // *Физика твердого тела*. - 2012. - Т. 54, № 8. - С. 1606-1613.
- [46] Грешняков, В.А. Структура и свойства алмазоподобной графановой фазы LA5 / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // *Вестник ЧелГУ. Физика*. - 2012. – Вып. 14, № 30 (284). - С.19-22.
- [47] Грешняков, В.А. Кристаллическая структура и свойства углеродных алмазоподобных фаз / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков, В.М. Березин. - Челябинск: Издательство ЮУрГУ, 2012. - 150 с. ISBN 978-5-696-04272-5
- [48] Грешняков, В.А. Структура алмазоподобных фаз / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. - 2011. - Т. 140, № 1. - С. 99-111.