

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Грешняков Владимир Андреевич

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

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук, профессор
Бучельников Василий Дмитриевич

Челябинск – 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Глава 1. Теоретические подходы к исследованию структуры и свойств углеродных соединений	22
1.1. Методы расчета кристаллических соединений и наноструктур	22
1.2. Метод теории функционала плотности	24
1.3. Расчет структуры и электронных свойств	30
1.4. Механические характеристики	35
1.5. Расчет рентгеновских абсорбционных спектров	40
1.6. Расчет спектров комбинационного рассеяния	44
1.7. Методика расчета рентгенограмм	46
1.8. Вывод к главе 1	48
Глава 2. Классификация углеродных соединений и методика получения структур полиморфных разновидностей алмаза	49
2.1. Постановка задачи	49
2.2. Схемы классификации углеродных фаз и наноструктур с различными типами химических связей	56
2.3. Методика модельного получения структур углеродных соединений	69
2.4. Методика модельного получения структур полиморфных разновидностей алмаза	71
2.5. Выводы к главе 2	75
Глава 3. Алмазоподобные фазы	76
3.1. Постановка задачи	76
3.2. Детали расчетов	87
3.3. Кристаллическая структура алмазоподобных фаз	93

3.3.1. Алмазоподобные фазы, формируемые на основе графеновых слоев	94
3.3.2. Алмазоподобные фазы, получаемые из однослойных углеродных нанотрубок	97
3.3.3. Алмазоподобные фазы, формируемые на основе фуллереноподобных кластеров	99
3.3.4. Алмазоподобные фазы, получаемые из трехмерных графитов	103
3.4. Свойства алмазоподобных фаз	107
3.5. Термическая стабильность алмазоподобных фаз	114
3.6. Возможные пути синтеза	119
3.7. Способы экспериментальной идентификации	135
3.8. Выводы к главе 3	140
Глава 4. Политипные разновидности алмаза	142
4.1. Постановка задачи	142
4.2. Детали расчетов	146
4.3. Структурные разновидности политипов алмаза	153
4.4. Структурные параметры и свойства политипов алмаза	157
4.5. Способы экспериментальной идентификации лонсдейлита – гексагонального политипа алмаза	160
4.6. Возможные пути синтеза гексагонального алмаза	180
4.7. Выводы к главе 4	191
Глава 5. Алмазоподобные наноструктуры	193
5.1. Постановка задачи	194
5.2. Детали расчетов	196
5.3. Слоевые алмазоподобные наноструктуры	199
5.3.1. Структура и свойства	199
5.3.2. Термическая стабильность	214
5.3.3. Возможные пути синтеза	217

5.3.4. Способы экспериментальной идентификации	219
5.4. Трубочатые алмазоподобные наноструктуры	223
5.4.1. Структура и свойства	223
5.4.2. Термическая стабильность и возможные способы синтеза	230
5.4.3. Способы экспериментальной идентификации	232
5.5. Выводы к главе 5	235
Заключение	237
Список публикаций автора по теме диссертации	240
Цитированная литература	247

ВВЕДЕНИЕ

Углерод – это уникальный химический элемент, на основе которого может быть сформировано огромное множество неорганических соединений, обладающих значительно отличающимися структурами и свойствами [1-3]. 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 карбин, графит со слоистой структурой и алмаз с объемным тетраэдрическим строением, соответственно [1, 2]. Особенности структуры алмаза и алмазоподобных материалов обуславливают их превосходные механические и антикоррозионные характеристики, высокую теплопроводность, уникальные оптические и электронные свойства [4, 5]. По этой причине алмазоподобные материалы находят широкое практическое применение в установках для создания высоких давлений, в абразивной и ювелирной промышленности, оптике, электронике и биомедицине, которое ограничено из-за сложности и высокой стоимости технологий синтеза.

Основные факторы, влияющие на процесс формирования алмаза и других алмазоподобных фаз – давление, температура, исходное сырье и состав среды, в которой происходит синтез. Наиболее тщательно изученными и разработанными являются методики синтеза алмаза, которые можно классифицировать по механизмам структурообразования:

- i.* формирование из отдельных углеродных атомов, наноколлец и наночастиц:
 - 1. рост алмаза из углерода исходного графита, растворенного в металле-катализаторе (или бинарном сплаве), при высоких давлениях и температурах (HPHT синтез) [6];
 - 2. химическое осаждение углерода из пара (CVD синтез) на поверхность нагретой алмазной затравки или другой фазы в результате термического

- разложения углеводородов (метана, ацетилена и др.) [7], тетраиодида углерода [8] или оксида углерода [9] при низком давлении;
3. осаждение углерода на субстрат (обычно используется кремний) из кислородно-ацетиленового пламени [10], а также при разложении углеродсодержащего газа микроволновой плазмой [11], электрическим разрядом [12] или нагретой вольфрамовой (или графитовой) нитью [13] в присутствии водорода;
 4. бомбардировка субстрата пучками ионов углерода (получение плазмы производится с помощью последних трех методов, приведенных в предыдущем пункте) – ионно-лучевой метод [14];
 5. при детонации взрывчатого вещества, содержащего углерод с суммарным отрицательным кислородным балансом [15];
 6. разложение графита [16] или жидких ароматических углеводородов [17] в результате импульсного лазерного облучения высокой интенсивности;
 7. осаждение атомарного углерода на алмазной затравке в результате термического разложения СО в водной среде с использованием катализатора в виде водорастворимой соли, придающей среде щелочной характер [18];
 8. рост на поверхности разлагающегося карбида кремния при высокой температуре в хлор содержащей атмосфере [19];
 9. при детонации ацетилена и диоксида углерода [20];
 10. рост алмазной пленки на аноде в результате электролиза органических предшественников [21];
- ii.* формирование из углеродных кластеров: сильное ударное [22] или статическое [23] сжатие фуллеритов или онионов;
 - iii.* формирование из одномерных углеродных наноструктур: а) сильное статическое сжатие жгутов углеродных нанотрубок (УНТ) [24]; б) лазерная абляция многослойных УНТ [25];
 - iv.* формирование из двухмерных нанопредшественников:

1. статическое сжатие графита без применения металлов, играющих роль растворителей-катализаторов [26], при высоких давлениях и температурах (разновидность HPHT синтеза);
2. ударный синтез в результате: а) сжатия графита посредством ударных волн при подрыве взрывчатого вещества [27]; б) воздействия на графит падающих с высокой скоростью металлических пластин [28]; в) мощной ультразвуковой кавитации суспензии графита в органической жидкости при нормальных условиях [29]; г) динамического внедрения снаряда с графитом в мишень [30]; д) воздействия ультразвуковых колебаний на дисперсию графита в жидком ксеноне [31];
3. облучение углеродной мишени (графита) ионами аргона – разновидность ионно-лучевого метода [32].

При использовании вышеупомянутых методик синтеза алмаза была обнаружена возможность образования не только кубического алмаза, но и ряда метастабильных алмазоподобных фаз.

Первая алмазоподобная фаза с простой кубической (ПК) решеткой ($Pm\bar{3}m$, $a = 5.545 \text{ \AA}$) была впервые экспериментально получена из графита при высоком давлении ($P = 15\text{--}20 \text{ ГПа}$) и низких температурах ($T > -93 \text{ }^\circ\text{C}$) [33]. Кристаллы этой кубической фазы также были синтезированы при $P < 1 \text{ ГПа}$ и $T > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Возможная структура этой фазы состоит из полимеризованных кластеров в виде усеченных октаэдров C_{24} [34].

Наиболее изученной из синтезированных углеродных алмазоподобных фаз является гексагональный 2H политип алмаза (лонсдейлит). Гексагональный алмаз впервые был синтезирован в 1967 году из графита при давлении 13 ГПа и температуре, превышающей $997 \text{ }^\circ\text{C}$ [35]. Все атомы в кристаллической решетке этой фазы, характеризующейся параметрами $a = 2.52 \text{ \AA}$ и $c = 4.12 \text{ \AA}$, находятся в эквивалентных кристаллографических состояниях.

В 1979 году было сообщено о синтезе кубической углеродной фазы C_8 ($a = 4.279 \text{ \AA}$) в результате осаждения углерода из плазмы в вакууме на поверхность монокристалла KCl [36]. Структура этой фазы была определена

позднее в работе [37]. Эта фаза имеет самую высокую плотность среди всех синтезированных углеродных материалов (4.07 г/см^3).

В работе [38], опубликованной в 1981 году, были описаны несколько кубических углеродных фаз, обнаруженных в алмазоподобных пленках *i*-углерода, которые синтезированы ионно-лучевым осаждением из плазмы, полученной при разложении насыщенных углеводородов (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 или C_4H_{10}). Для трех фаз были установлены следующие параметры решеток: 3.4, 4.0 и $4.25 \text{ \AA}$.

Кроме 2H политипа алмаза синтезирован ряд гексагональных и ромбоэдрических политипов. Первый из этих политипов – 6H – был получен в 1989 году в эксперименте с микроволновой плазмой при низком давлении [39], а также этот политип обнаружен в пленках алмаза, полученных методом химического осаждения паров [40]. В 1996 году было сообщено о синтезе политипа 4H в процессе лазерной обработки декалина [41]. В этом же году был получен политип 15R при конденсации углерода из ацетилено-кислородного пламени на поликристаллические подложки из молибдена [42]. В 1998 году был синтезирован политип 8H путем циклического роста-травления также с помощью ацетилено-кислородного пламени [43]. Позднее этот политип был получен в результате интенсивного (20 кВт) синхротронного рентгеновского облучения графита при нормальном давлении [44]. В 1998 году в работе [45] было показано, что кубический алмаз можно преобразовать в политипы 21R и 6H при сильной нагрузке в эксперименте углубления по методу Виккерса. Последний из известных политипов, 9R, синтезирован в 2001 году в результате эпитаксиального роста на $\text{Si } \{100\}$ подложке, при ее облучении ионами на основе (CH_4 или C_2H_2)/Ar/ H_2 и температуре 600 или $700 \text{ }^\circ\text{C}$ [46].

В работе [47], опубликованной в 1993 году, описаны две гранецентрированные кубические (ГЦК) фазы с алмазоподобной структурой и параметрами 5.45 и $11.54 \text{ \AA}$, которые были синтезированы в результате нагревания сажи до температуры $800 \text{ }^\circ\text{C}$ при низком давлении (10^{-3} Па).

Микрокристаллы нескольких алмазоподобных фаз были синтезированы из однослойных УНТ при 9.5 ГПа и 600 °С в 2002 году [48]. Параметр решетки кубической фазы составил 8.8 (9.0) Å, тогда как для трех фаз гексагональной симметрии были определены следующие параметры: $a = 2.62$ Å, $c = 6.53$ Å; $a = 2.9$ Å, $c = 5.15$ Å; $a = 4.9$ Å, $c = 9.25$ Å.

Еще два кубических полиморфа алмаза были экспериментально исследованы в 2003 году. Одна углеродная фаза с простой кубической решеткой (параметр решетки 5.14 Å) была получена из смеси сажи и тетрацианоэтилена при ударно-волновом нагружении [49]. Другая кубическая фаза ($a = 14.697$ Å), прозрачная в оптическом диапазоне, обнаружена в минералах попигайского ударного кратера [50].

В следующем 2004 году, была экспериментально получена высокопрочная гексагональная алмазоподобная фаза ($a = 2.496$ Å, $c = 4.123$ Å) в результате сильного ($P \approx 75$ ГПа) статического сжатия жгута разупорядоченных УНТ с диаметрами от 18 до 51 Å [51]. С высокой вероятностью структура этой sp^3 фазы подобна структурам теоретически исследованных C_{60} - C_8 [52] или P -углерода [53].

Кубические микро- и нанокристаллы углеродной фазы с возможной алмазоподобной структурой экспериментально получены при лазерной абляции углеродной мишени в водном растворе этанола, ацетона и неорганических солей в 2008 году [54]. Параметр объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетки этой фазы составляет 5.46 Å.

Нанокристаллиты следующей фазы, названной M -алмазом, были синтезированы из ониона при давлении 10 ГПа и температуре 1850 °С в 2014 году [23]. По результатам электронно-микроскопических исследований установлено, что кристаллит может иметь моноклинную структуру, близкую к структуре обычного алмаза.

В 2017 году была синтезирована кубическая алмазоподобная фаза с постоянной решетки 7.80 Å в результате псевдотопотактического преобразования многостенных УНТ в метаноле при пикосекундном импульсном лазерном

облучении [55]. Структура этой фазы может соответствовать предсказанному ранее *T*-углероду [56].

Образцы последней из известных к настоящему времени алмазоподобных фаз (*bcc*-C₄₈) были получены в 2020 году в процессе сверхкритического флюидного синтеза при использовании сажи как предшественника при давлении 180 МПа и температуре 500-700 °С [57]. Кубическая кристаллическая решетка этого углеродного соединения близка к цеолитовому типу KFI [57].

Следовательно, к настоящему времени экспериментально получен широкий ряд алмазоподобных фаз, однако еще больше фаз с необычными свойствами предсказано с помощью методов моделирования. Поиск новых алмазоподобных соединений с помощью методов компьютерного моделирования начал активно развиваться с 1985 года, когда впервые были предсказаны суперкубан и тетраэдрический алмаз [58]. В настоящее время 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* C₄ (8-тетра(2,2)тубулан) [59, 60], *R*₈ [61], *hcr* C₃ [60], *I4/mcm* фазы из полимеризованных УНТ (4,0) [62], *bcc* C₆ [63], *M*-углерод [64], хиральная каркасная структура *C-CFS* [65], *T*-углерод [56], фазы высокой плотности *hP3*, *tI12* и *tP12* [66], *Cco*-C₈ [52], *W*-углерод [67], *S*-углерод [53], *Y*-углерод [68], *fcc*-C₃₂ и *fcc*-C₁₂ [69], *P*-углерод [53], *Z*-углерод [70], *O*-углерод [71], углерод-*M10* [72], *C-Pbam* [73], *Cmmm*-C₃₂ [74], *T*-C₂₀ [75], углеродный клатрат *H*-C₃₄ [76], плотная фаза *P222*₁-C₈ [77]. Как показали расчеты, алмазоподобные соединения могут иметь плотность, изменяющуюся в пределах от 1.50 до 3.67 г/см³ [56, 66], высокие значения твердости (56-94 ГПа) [75, 77], объемного модуля (169-450 ГПа) [56, 77], модуля Юнга (~200-1190 ГПа) [74, 77] и модуля сдвига (70-530 ГПа) [56, 77], а также могут проявлять себя не только как диэлектрики, но и как полупроводники [56, 60, 62, 63, 69, 70, 75]. Некоторые наноструктурированные фазы при растягивающих нагрузках могут быть ауксетиками [78, 79]. Большой интерес представляют не только свойства

алмазоподобных фаз, но и то, что они могут быть получены при сжатии наноструктур-предшественников (графеновых слоев, нанотрубок, фуллеренов) [52, 53, 62, 64, 67, 69, 71, 72]. Поэтому исследование алмазоподобных фаз касается также актуальной темы изучения наноструктур и их практического использования при синтезе наноструктурированных алмазоподобных материалов.

Кроме того, недавние теоретические исследования, проведенные в работах [80, 81], показали, что возможно существование ряда напряженных слоевых и трубчатых наноструктур, состоящих только из sp^3 гибридизированных атомов углерода, которые могут быть полупроводниками или проводниками [81]. 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 нанообъектов. Рассмотрим подробнее наиболее эффективные из них.

Наиболее простая вычислительная методика основана на переборе позиций атомов с учетом типа симметрии и вариации параметров элементарной ячейки. Несмотря на тривиальность этой методики, предсказание структур с низкой симметрией и десятками атомов в элементарной ячейке становится крайне затруднительным из-за увеличения степеней свободы системы. В настоящее время методика перебора была использована для предсказания десятка трехмерных углеродных трехкоординированных соединений, имеющих только кубическую симметрию [82, 83]. Главные недостатки этого метода – сильная зависимость от шага по координатам и бессистемность поиска.

Вторая методика поиска структур новых соединений является одним из направлений хемоинформатики [84] и также достаточно тривиальна. Она заключается в анализе кристаллографических баз данных, в реестр которых занесены структурные характеристики синтезированных или теоретически предсказанных соединений, с целью поиска таких структур, которые должны удовлетворять условиям построения структуры искомым соединений.

Эффективность этой методики значительно ограничена размерностью используемых баз данных.

Часто используется достаточно простой, но эффективный способ генерации алмазоподобных структур в процессе нахождения такой упаковки исходных структурных блоков (как правило, фуллеренов и трубок), чтобы в конечной структуре все атомы стали 4-координированными. С помощью этого механизма предсказано большое разнообразие углеродных клатратов, формирующихся при плотной упаковке фуллереноподобных блоков [76, 85], а также фаз из полимеризованных УНТ [62]. Основной недостаток методики – необходимость того, чтобы исходная сгенерированная структура была близка к конечной, геометрически оптимизированной структуре.

Четвертый метод поиска всевозможных кристаллических сеток описан в работе [86] и базируется на методах и результатах теории групп, топологии, комбинаторики и поисковых алгоритмов. При использовании этого метода были перечислены и классифицированы по символам Делане различные типы одноузловых, двухузловых (бинодальных) и трехузловых (тринодальных) четырехсвязных сеток в трехмерном евклидовом пространстве, которые могут соответствовать структурам алмазоподобных соединений. Основное ограничение использования данной методики – рассмотрение только трехмерно периодических сеток.

Последняя из рассмотренных методик основана на эволюционном алгоритме метадинамики, который разработан и реализован в программном пакете USPEX [87]. Эта методика может быть использована для модельного исследования структуры наночастиц и кристаллов, фазовых переходов, а также для оптимизации физических свойств. Методика обладает большим потенциалом в предсказании углеродных структур [64], но в некоторых случаях при ее использовании нельзя выполнить систематический поиск определенных химических соединений. Так, например, с помощью эволюционного алгоритма были предсказаны структуры только двух новых полиморфных разновидностей алмаза, характеризуемых одной позицией Уайкова [66, 69].

Несмотря на высокий предсказательный потенциал вышеописанных 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 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 полиморфов 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 нанообъекты, 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.

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

- разработать методику модельного формирования структуры полиморфных разновидностей алмаза;

- 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;
- провести анализ устойчивости, возможных способов синтеза и экспериментальной идентификации трехмерных алмазоподобных фаз;
- определить все возможные структурные конфигурации политипов алмаза и установить зависимости структурных и энергетических характеристик политипов от порядка упаковки атомных слоев;
- 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;
- провести теоретическое исследование способов получения гексагонального алмаза;
- 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.

Результаты и 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 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 эндоэдральных ($Li@C_{24}$) 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.

Научная новизна работы:

- 1.** Предложены схемы классификации углеродных соединений, учитывающие координацию атомов, пространственную протяженность, типы межатомных связей и число кристаллографически эквивалентных атомных позиций. 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.

Научная и практическая значимость работы. 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.

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием известного и апробированного

первопринципного (теория функционала плотности) метода 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. Основные результаты исследований по теме диссертации 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 научных конференций. Отдельный список опубликованных работ приведен в конце диссертации.

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.

Вводная часть диссертационной работы включает обзор современных экспериментальных и теоретических исследований 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, электронных плотностей состояний, 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 новая схема классификации углеродных фаз и наноструктур, основанная на атомной координации и пространственной протяженности соединений. Приведены результаты детального анализа углеродных неорганических соединений из возможных структурных групп, в которых атомы находятся в кристаллографически эквивалентных состояниях. На основе предложенной классификации, разработана методика модельного формирования структур алмазоподобных соединений, получаемых из кластерных, трубчатых, слоевых и трехмерных предшественников.

Третья глава диссертации содержит результаты модельных расчетов структурных характеристик и свойств алмаза и 35 трехмерных углеродных

алмазоподобных фаз. Приведены результаты анализа взаимосвязей между структурными параметрами и такими свойствами, как плотность, энергия связи, модуль объемной упругости, твердость и ширина запрещенной зоны. Также в главе исследована термическая стабильность, предложены возможные способы синтеза и экспериментальной идентификации алмазоподобных фаз.

В четвертой главе приведены результаты теоретического и экспериментального исследования политипных разновидностей алмаза. Выполнен детальный анализ возможных структурных конфигураций политипов в зависимости от периода упаковки атомных слоев. Проведен сравнительный анализ зависимости межслоевых расстояний, энергий когезии и ширины запрещенной зоны от гексагональности политипа. Для гексагонального (2H) политипа алмаза приведены результаты моделирования процесса структурообразования при воздействии сильными внешними напряжениями на графит или алмаз. Также проведены расчеты рентгенограмм, спектров комбинационного рассеяния и рентгеновских абсорбционных спектров, на основе которых делается заключение о возможности экспериментального обнаружения этого политипа в синтезированных углеродных материалах.

Пятая глава содержит описание результатов модельного исследования наноструктурных форм углерода, состоящих только из 4-координированных (sp^3 гибридизированных) атомов. Для двумерных и одномерных алмазоподобных наноструктур приведены расчетные структурные параметры и свойства, полученные в рамках метода теории функционала плотности. Также в главе приведены результаты молекулярно-динамического изучения термической стабильности алмазоподобных наноструктур, предложены наиболее вероятные пути их синтеза и выполнен анализ способов экспериментальной идентификации.

В заключении сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1. Методы расчета кристаллических соединений и наноструктур

Для расчета структур и физико-химических свойств молекул и кристаллов существуют различные математические методы, которые можно разделить на две основных категории в соответствии с тем, что положено в основу методов – молекулярная или квантовая механика (рис. 1.1). Методы молекулярной механики основываются на применении законов классической физики к молекулярным структурам без явного рассмотрения электронной структуры атомов и молекул. Квантово-механические методы описывают молекулярные структуры с учетом их электронного строения путем решения уравнения Шредингера в различных приближениях с помощью численных методов. Квантово-механические методы могут быть разделены еще на два класса: полуэмпирические (*semi-empirical*) и первопринципные (*ab initio*). Первопринципными принято называть методы, которые для расчета химических соединений используют только информацию о типах элементов (порядковых номерах в периодической системе). При использовании неэмпирических методов основные временные затраты вычислительной техники направлены на расчет интегралов межэлектронного взаимодействия ($\mu\nu|\lambda\sigma$). Для уменьшения больших затрат ресурсов ЭВМ были разработаны упрощенные схемы, в которых сложные для расчета интегралы заменяются некоторыми параметрами. В качестве этих параметров могут быть использованы экспериментально установленные величины (такие как ионизационные потенциалы атомов для различных валентных состояний), либо параметры, которые не имеют физического смысла, но подобранные таким образом, чтобы результаты расчетов хорошо соответствовали экспериментальным данным. К тому же для оценки интегралов взаимодействия используются различные приближенные выражения, включающие эти параметры. Методы расчета, основанные на данных приближениях, называются полуэмпирическими.

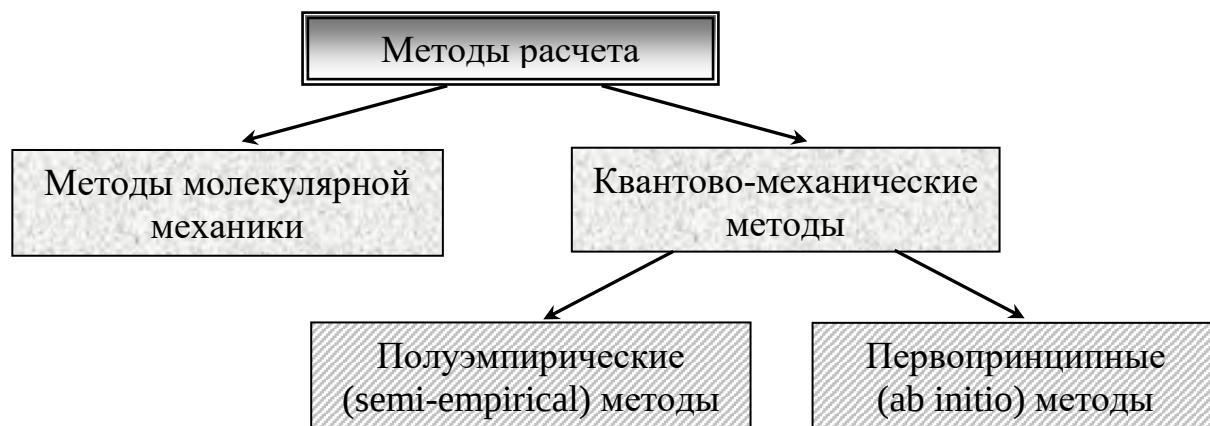


Рис. 1.1. Схема методов расчета

Расчет различными методами параметров кристаллических соединений или молекулярных структур требует различных временных затрат. Время расчетов может отличаться на несколько порядков, и для получения результатов за конечное время необходимо выбирать те методы, которые позволяют это сделать с учетом производительности ЭВМ. С точки зрения временного критерия требуемое для выполнения вычислений время пропорционально:

- N^4 или N^3 – для первопринципных методов;
- N^3 или N^2 – для полуэмпирических методов;
- N^2 – для молекулярно-механических методов,

где N – число атомов в модели.

Еще один критерий, который необходимо учитывать при выборе методов – точность численных значений рассчитываемых параметров. Наилучшими методами по критерию точности расчета параметров являются первопринципные методы, несколько меньшая точность (зависящая от выбора значений эмпирических параметров) достигается полуэмпирическими методами.

Одновременный учет временного критерия и критерия точности показывают, что наиболее эффективными и пригодными для расчетов углеродных наноструктур и кристаллов, содержащих до нескольких сотен атомов, при использовании граничных условий являются первопринципные методы. В настоящее время одним из наиболее эффективных методов прогнозирования

структуры и свойств новых углеродных алмазоподобных соединений [52, 53, 56, 60-77] является метод теории функционала плотности (Density Functional Theory) [88]. Рассмотрим более подробно выбранный метод квантово-механического моделирования.

1.2. Метод теории функционала плотности

Как отмечалось ранее, метод теории функционала плотности (ТФП) [88] является наиболее часто используемым первопринципным методом расчета при исследовании алмазоподобных соединений благодаря его высокой вычислительной эффективности и очень высокой точности. Краткое описание математического формализма метода ТФП приведено ниже.

Ключевой параметр в самосогласованном цикле метода ТФП – матрица электронной плотности. Для закрытых или периодических систем матрица плотности рассчитывается в результате диагонализации гамильтониана Кона-Шэма. Матрица плотности определяет электронную плотность, а электронная плотность, в свою очередь, определяет эффективный потенциал, т.е. потенциал Хартри и обменно-корреляционный потенциал. Из эффективного потенциала можно получить гамильтониан Кона-Шэма.

Гамильтониан Кона-Шэма

В методе ТФП электронная структура системы описывается в терминах одноэлектронного гамильтониана Кона-Шэма

$$H_{1el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{eff}[n(\mathbf{r})] \quad (1)$$

Первое слагаемое в этом уравнении описывает кинетическую энергию электрона. Второе слагаемое характеризует эффективную потенциальную энергию электрона, движущегося в усредненном поле других электронов, где остальные электроны описаны в виде полной электронной плотности n .

Решение уравнения Кона-Шэма в базисе

Одноэлектронные собственные состояния для гамильтониана Кона-Шэма можно найти в результате решения одноэлектронного уравнения Шредингера:

$$H_{1el}\psi_{\alpha}(\mathbf{r})=\varepsilon_{\alpha}\psi_{\alpha}(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Для решения этого дифференциального уравнения представим волновые функции в виде набора базисных функций

$$\psi_{\alpha}(\mathbf{r})=\sum_i c_{\alpha i}\varphi_i(\mathbf{r}),$$

и это изменяет дифференциальное в матричное уравнение для определения коэффициентов $c_{\alpha i}$:

$$\sum_j H_{ij}c_{\alpha j}=\varepsilon_{\alpha}\sum_j S_{ij}c_{\alpha j},$$

где матрица гамильтониана определяется как $H_{ij}=\langle\varphi_i|H_{1el}|\varphi_j\rangle$, и матрица перекрытия $S_{ij}=\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle$ задается трехмерными интегралами по базисным функциям.

Электронная плотность

Занятые собственные состояния определяют электронную плотность системы:

$$n(\mathbf{r})=\sum_{\alpha}|\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 f\left(\frac{\varepsilon_{\alpha}-\varepsilon_F}{kT}\right), \quad (3)$$

где $f(x)=1/(1+e^x)$ – функция Ферми, ε_F – энергия Ферми, T – электронная температура.

Электронная плотность удобно представляется в виде матрицы плотности:

$$n(\mathbf{r})=\sum_{ij} D_{ij}\varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}),$$

где матрица плотности определяется базисным набором расширенных коэффициентов

$$D_{ij}=\sum_{\alpha} c_{\alpha i}c_{\alpha j} f\left(\frac{\varepsilon_{\alpha}-\varepsilon_F}{kT}\right).$$

Эффективный потенциал

Эффективный потенциал представлен в виде суммы трех слагаемых:

$$V^{eff}[n]=V^H[n]+V^{xc}[n]+V^{ext}. \quad (4)$$

Первые два слагаемых в этом уравнении характеризуют взаимодействие электрона с другими электронами (выраженными через электронную плотность). Первый член, $V^H[n]$, – это потенциал Хартри, описывающий электростатическое взаимодействие с усредненным полем электронов, второй член уравнения, $V^{xc}[n]$, – обменно-корреляционный потенциал, обусловленный квантово-механической природой электронов.

Потенциал V^{ext} представляет любые другие взаимодействия в системе. Он может быть разделен на вклады от ионных потенциалов (представленных псевдопотенциалами) и электростатического взаимодействия с внешним электростатическим полем.

Внешний потенциал

Внешний потенциал задается псевдопотенциалами и внешним электростатическим полем. Тогда определить внешний потенциал можно по следующей формуле:

$$V^{ext} = \sum_{\mu} V_{\mu}^{pseudo} + V^{electrostatic}.$$

Псевдопотенциал может быть представлен в виде суммы двух компонент:

$$V^{pseudo} = V^{local} + \sum_{n,n'} |\chi_n\rangle B_{n,n'} \langle \chi_{n'}|,$$

где первое слагаемое – локальное взаимодействие, последнее – нелинейное взаимодействие.

$V^{electrostatic}$ – это электростатический потенциал от внешних систем, рассчитываемый с нулевой электронной плотностью.

Потенциал Хартри

Из электронной плотности можно рассчитать классический электростатический потенциал, называемый потенциалом Хартри.

Потенциал Хартри определяется как электростатический потенциал от электронной зарядовой плотности и должен быть рассчитан из уравнения Пуассона

$$\nabla^2 V^H[n(\mathbf{r})] = -4\pi n(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Уравнение Пуассона – дифференциальное уравнение второго порядка, и для его решения требуются граничные условия. В молекулярных системах граничное условие заключается в том, что потенциал асимптотически уходит в ноль при $\mathbf{r} \rightarrow \infty$. В объемных системах граничное условие – периодичность потенциала.

Обменно-корреляционный потенциал

В методе ТФП квантово-механическое поведение электронов учитывается через обменно-корреляционную энергию.

Обменно-корреляционный потенциал – производная функционала обменно-корреляционной энергии, и потенциал квантово-механического взаимодействия между электронами в усредненном поле определяется из следующего выражения:

$$V^{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E^{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (6)$$

Полная энергия

В методе ТФП полная энергия является функционалом электронной плотности n и задается следующим уравнением:

$$E[n] = T[n] + E^{xc}[n] + E^H[n] + E^{ext}[n],$$

где $T[n]$ – кинетическая энергия орбиталей Кона-Шэма, которую можно определить как

$$T[n] = \sum_{\alpha} \langle \psi_{\alpha} | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \psi_{\alpha} \rangle f\left(\frac{\epsilon_{\alpha} - \epsilon_F}{kT}\right).$$

Здесь $E^{xc}[n]$ – обменно-корреляционная энергия, $E^H[n]$ – энергия Хартри, и $E^{ext}[n]$ – энергия взаимодействия электрона с псевдопотенциалами ионов и другими внешними электростатическими потенциалами.

Волновые функции электронов

Электронная структура системы определяется выбором базиса локальных атомных орбиталей. При расчетах методом ТФП использовались атомные орбитали следующего вида:

$$\varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}),$$

где Y_{lm} – сферическая гармоника, R_{nl} – радиальная функция, которая обращается в ноль вне радиуса ограничения.

Базис орбиталей имеет множество параметров, которые определяют форму орбиталей.

Обменно-корреляционная энергия

Основные семейства обменно-корреляционных функционалов представлены в приближении локальной плотности (Local Density Approximation – LDA) [89] и обобщенным градиентным приближением (Generalized Gradient Approximation – GGA) [90]. В приближении локальной плотности обменно-корреляционный функционал является функцией локальной плотности

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon^{LDA}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r},$$

где $\varepsilon^{LDA}(n(\mathbf{r}))$ – плотность обменно-корреляционной энергии гомогенного электронного газа плотности $n(\mathbf{r})$. При расчетах можно вычислить точную обменную энергию для гомогенного электронного газа, так называемую обменную энергию Дирака-Блоха, которая используется для всех LDA функционалов. Энергия корреляции не может быть определена точно, поэтому существует множество различных приближений.

Использование LDA обеспечивает удовлетворительные результаты расчетов, когда электронная плотность изменяется достаточно медленно в зависимости от координаты. В других случаях применение данного приближения может приводить как к количественной погрешности результатов, так и давать качественно неверные результаты из-за тенденции недооценивать обменную энергию и переоценивать энергию корреляции [91]. В случае весьма неоднородного распределения электронной плотности в пространстве применяют обобщенное градиентное приближение с функционалом обменно-корреляционной энергии следующего вида:

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) d\mathbf{r}.$$

Следовательно, GGA функционал включает зависимость обменно-корреляционного потенциала не только от электронной плотности, но и от ее градиента. В данной работе был использован функционал обменно-

корреляционной энергии в формулировке Пердью-Берка-Эрнзерхофа (Perdew-Burke-Ernzerhof) [92].

Расчетная схема метода теории функционала плотности

Рассмотрим далее в хронологическом порядке все этапы расчета метода теории функционала плотности.

1 этап – ввод данных. Под вводимыми данными понимаются координаты атомов и их атомный номер (Z_n), полное число электронов. Псевдопотенциалы, используемые при расчетах, должны быть приведены в явном виде. Кроме того, для определения локализованных атомных орбиталей выбирается базисный набор. Для интегрирования в зоне Бриллюэна необходимо задать сетку из k -точек.

2 этап – задание начальной плотности. Первоначально электронная плотность может быть приведена в виде суперпозиции атомных зарядовых плотностей или получена из полуэмпирических расчетов.

3 этап – построение потенциала Хартри. Потенциал Хартри может быть рассчитан из уравнения Пуассона (5), которое связывает вторую производную электростатического потенциала (V) с зарядовой плотностью.

4 этап – построение обменно-корреляционного потенциала. Обменно-корреляционный потенциал определяется как производная функционала обменно-корреляционной энергии от электронной плотности (6). Так как V^{xc} берется в вещественном пространстве, то используется быстрое преобразование Фурье для определения коэффициентов Фурье этого потенциала (при использовании базисного набора плоских волн).

5 этап – построение эффективного потенциала. Рассчитывается эффективный потенциал V_{eff} путем суммирования потенциала Хартри V^H , обменно-корреляционного потенциала V^{xc} и внешнего потенциала V^{ext} (4).

6 этап – решение уравнения Кона-Шэма. Собственные значения одноэлектронного гамильтониана Кона-Шэма (1) определяются в результате решения уравнения Шредингера (2).

7 этап – расчет электронной плотности. Электронную плотность можно определить согласно выражению (3) при использовании собственных функций гамильтониана Кона-Шэма, определенных из уравнения (2).

8 этап – проверка сходимости относительно плотности. Если в результате расчетов относительное расхождение начальной и полученной электронных плотностей больше некоторой малой, заранее заданной величины, то процедура повторяется. Повторение процедуры расчетов начинается с третьего этапа, причем за входящую плотность берется плотность, полученная на седьмом этапе расчетов.

Таким образом, для теоретического изучения структуры и свойств новых углеродных алмазоподобных соединений в данной работе выбран метод ТФП в обобщенном градиентном приближении. Этот метод в различных приближениях реализован в программном пакете Quantum ESPRESSO версии 6.4 [93]. Поэтому необходимо выполнить апробацию комплекса программ Quantum ESPRESSO при расчете структурных, механических, электронных и спектральных характеристик алмаза и графена.

1.3. Расчет структуры и электронных свойств

Расчет структурных конфигураций, энергетических характеристик и электронной структуры углеродных соединений были выполнены с помощью программы pw.x, входящей в пакет Quantum ESPRESSO. В расчетах был использован функционал обменно-корреляционной энергии в форме Пердью-Берка-Эрнзерхофа [92]. Вычисления проводились только для валентных 2s- и 2p-электронов атома углерода, а влияние ионных остовов учитывалось с помощью метода сохраняющего норму псевдопотенциала Труллье-Мартинса [94]. Выбор сеток из k -точек осуществлялся по методу Монхорста-Пака [95]. Геометрическая оптимизация элементарных ячеек производилась, пока величины сил, действующих на атомы, и напряжений не становились меньше 1 мэВ/Å и 0.05-0.1 ГПа, соответственно. Для сокращения времени квантово-механических

вычислений применялось распараллеливание с помощью технологии передачи сообщений (MPI).

На первом этапе апробации программы `rw.x` необходимо оценить предельное число k -точек и энергию отсечки кинетической энергии (E_{cutoff}). В качестве тест-объекта был выбран кубический алмаз с ГЦК решеткой и двумя атомами в базисе. На рис. 1.2 приведены зависимости параметра решетки (a) и полной энергии (E_{total}) алмаза от числа k -точек в сетке $n \times n \times n$ при $E_{cutoff} = 60$ Ридберг. Установлено, что при числе k -точек более 1728 ($n > 12$) параметр решетки и полная энергия остаются практически постоянными, так как изменение в их значениях не превосходит 10^{-4} Å и 10^{-5} Ридберг/атом (0.2 мэВ/атом), соответственно.

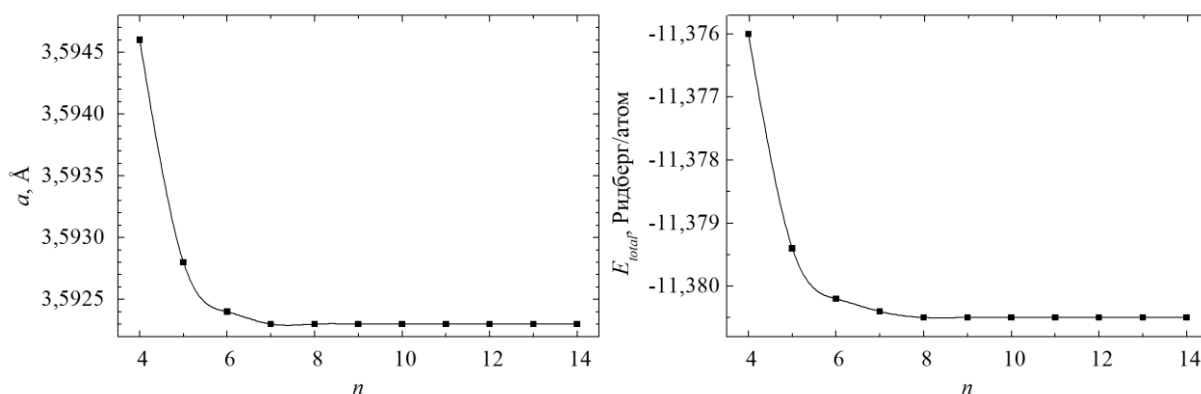


Рис. 1.2. Зависимости параметра решетки (a) и полной энергии (E_{total}) алмаза от числа k -точек в сетке $n \times n \times n$

Далее были исследованы зависимости a и E_{total} для алмаза при различной величине энергии отсечки по базису плоских волн. Зависимости $a = f(E_{cutoff})$ и $E_{total} = f(E_{cutoff})$ для сетки $12 \times 12 \times 12$ приведены на рис. 1.3. Наблюдается сильная нелинейная зависимость параметра решетки и полной энергии в диапазоне значений E_{cutoff} от 20 до 45 Ридберг. При $E_{cutoff} \geq 60$ Ридберг изменение величины a и E_{total} не превышает $3 \cdot 10^{-4}$ Å и $4 \cdot 10^{-4}$ Ридберг/атом (5 мэВ/атом), соответственно. Следовательно, для адекватного моделирования углеродных соединений можно использовать число k -точек, не превышающее 1728, и энергию отсечки ~ 60 Ридберг.

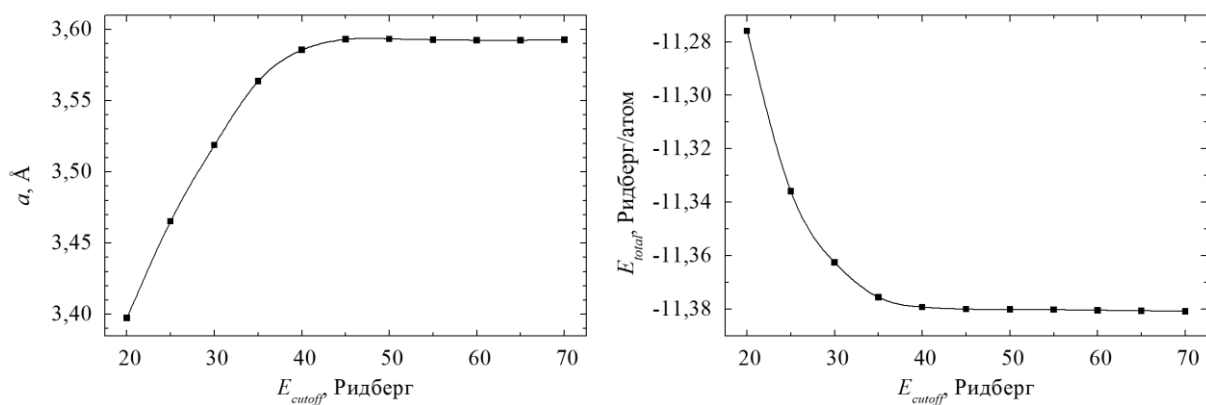


Рис. 1.3. Зависимости параметра решетки (a) и полной энергии (E_{total}) алмаза от энергии отсечки (E_{cutoff})

Проверка на адекватность методов расчета углеродных соединений осуществлялась при сопоставлении получаемых методом ТФП результатов с экспериментальными данными. Расчет структуры алмаза и графена осуществлялись при $E_{cutoff} = 60$ Ридберг и k -сетках $12 \times 12 \times 12$ и $40 \times 40 \times 1$, соответственно. Для имитации изолированного в пространстве графенового слоя параметр элементарной ячейки c составлял 15 Å. Расчетное значение длины ковалентной связи в кубическом алмазе ($L_{calc} = 1.5555$ Å) отличается от экспериментальной величины ($L_{exp} = 1.5445$ Å [2]) только на 0.7 %, в графене расчетная длина связи ($L_{calc} = 1.4306$ Å) больше экспериментальной величины ($L_{exp} = 1.42$ Å [2]) на 0.8 %.

Далее была рассчитана электронная структура алмаза и графена. Зонная структура кубического алмаза рассчитана на интервалах между точками высокой симметрии G, X, W, L, K и U в зоне Бриллюэна (рис. 1.4а). На рис. 1.4б показана расчетная плотность электронных состояний (ПЭС). Значение минимальной ширины непрямой запрещенной зоны в алмазе, рассчитанное по графикам зонной структуры и ПЭС, составило 5.44 эВ. Полученное значение находится в очень хорошем соответствии с экспериментальной величиной запрещенной зоны 5.48 эВ [96]. Кроме того, были рассчитаны зонная структура и спектр электронных состояний графенового слоя, графики которых приведены на рис. 1.5. Поскольку графен – двумерная наноструктура, то для построения зонной структуры необходимы только три точки высокой симметрии (G, K и M). Наблюдается

«касание» валентной зоны и зоны проводимости в точке К (рис. 1.5а). Отсутствие запрещенной зоны также подтверждается рассчитанной ПЭС (рис. 1.5б), поэтому графен является проводником, как и графит [2].

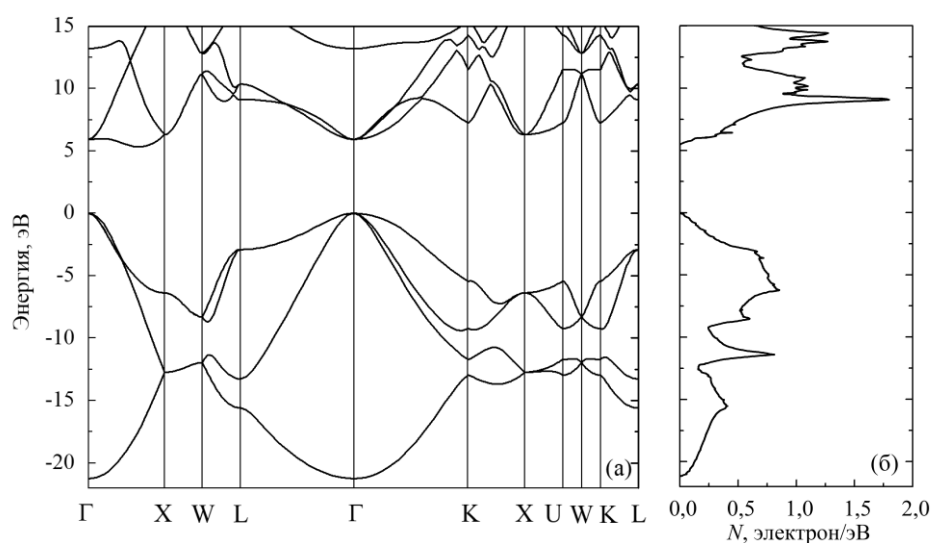


Рис. 1.4. Зонная структура (а) и плотность электронных состояний (б) алмаза (за ноль по шкале энергии принято значение максимальной энергии электронов валентной зоны)

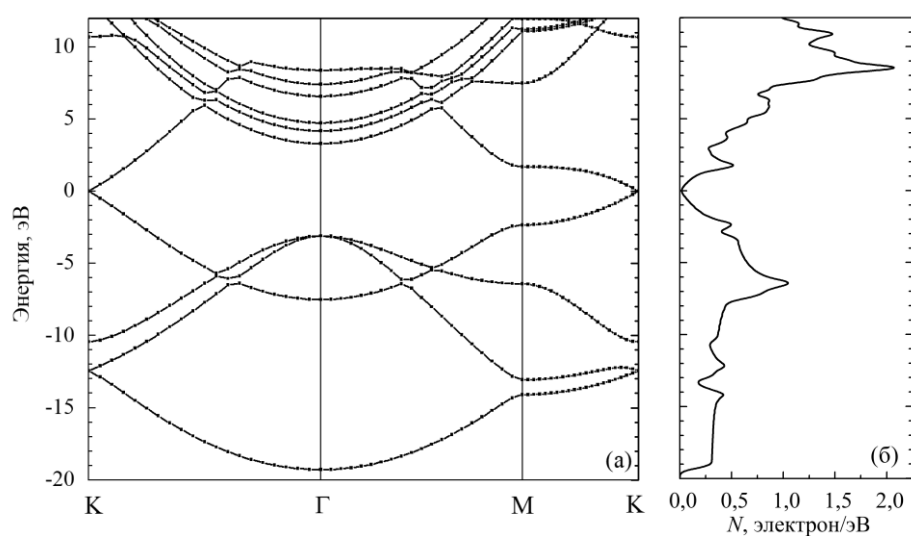


Рис. 1.5. Зонная структура (а) и плотность электронных состояний (б) графена

Таким образом, атомная структура, энергетические характеристики и электронные свойства новых полиморфных разновидностей алмаза могут быть корректно рассчитаны с помощью программы *rw.x*.

Для углеродных алмазоподобных соединений, геометрически оптимизированных с помощью метода ТФП, были рассчитаны такие структурные характеристики, как параметры элементарных ячеек, длины межатомных связей и

углы между ними, а также кольцевые и деформационные параметры. Поскольку все атомы в структурах алмазоподобных соединений находятся в 4-координированных состояниях, поэтому структурное состояние любого атома наиболее корректно описывается длинами четырех С-С связей L_i ($i = 1 \dots 4$, где i – номер связи) и значениями шести углов β_{ij} ($j > i$; $j = 2, 3, 4$) между каждой парой из четырех связей (рис. 1.6). Равенство длин связей L_i соответствует равенству трех углов β_{ij} ($i = \text{const}$; $i \neq j$), прилежащих к каждой из связей.

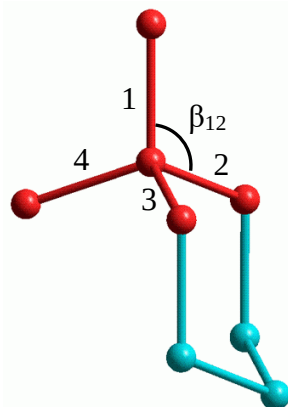


Рис. 1.6. Пример нумерации связей и определения угла β_{12} в кубическом алмазе

Кольцевой параметр N_R («R» – сокращение от «Ring») в символической форме описывает число ребер в кольцах, образуемых из минимального числа ковалентных связей и включающих один атом. В кристаллических структурах алмазоподобных фаз число таких различных колец, проходящих через один атом, всегда равно шести. На рис. 1.6 показан фрагмент структуры кубического алмаза, который содержит шестичленное углеродное кольцо, полученное при замыкании 2 и 3 связей. Из-за высокой симметрии кристаллической решетки алмаз имеет параметр $N_R = 6^6$.

Чтобы охарактеризовать относительную деформацию структур алмазоподобных соединений по сравнению со структурой 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 кристаллографически неэквивалентных атомных позиций производился расчет усредненных параметры деформации по следующим формулам:

$$\langle Str \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^N n_i Str_i = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^N n_i \sum_{j=1}^4 |L_j^i - L_{diam}|, \quad (7)$$

$$\langle Def \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^N n_i Def_i = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^N n_i \sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=\mu+1}^4 |\beta_{\mu\nu}^i - \beta_{diam}|, \quad (8)$$

где Z – число атомов в элементарной ячейке; i – номер кристаллографической позиции; N – число различных кристаллографических позиций; n_i – число эквивалентных атомных позиций с номером i .

1.4. Механические характеристики

Перед вычислением механических характеристик и проведением моделирования структурных преобразований в углеродных соединениях под действием различных напряжений была выполнена апробация ТФП метода расчета при сжатии, растяжении и сдвиговых нагрузках.

При гидростатическом сжатии кубического алмаза в диапазоне $V/V_0 \in [0.8, 1]$ полученные с помощью программы `rw.x` давления не более чем на 1.5 % отличаются от экспериментальных значений [97] (рис. 1.7). Далее был проведен расчет коэффициентов B_0 и B_0' из уравнения состояния Винета

$$P = 3B_0(1-X)X^{-2} \exp[3(B_0' - 1)(1-X)/2],$$

где $X = (V/V_0)^{1/3}$. Рассчитанные значения B_0 (446.3 ГПа) и B_0' (3.04) очень хорошо согласуются с соответствующими экспериментально определенными величинами ($B_0 = 446.1$ ГПа и $B_0' = 3.01$ [97]).

Далее был рассчитан модуль Юнга кубического алмаза по стандартной формуле:

$$Y = \frac{F/S}{(l-l_0)/l_0}, \quad (9)$$

где F – нормальная компонента силы, которая действует на поверхность с площадью S ; l_0 и l – начальная и конечная длина элементарной ячейки, соответственно. В результате растяжения элементарной ячейки алмаза в диапазоне l/l_0 от 1.002 до 1.003 среднее значение $Y_{[001]}$ составило 1032 ГПа, которое является близким к экспериментально определенной величине Y_{exp} (910-1250 ГПа [2]), а также к экспериментальной величине постоянной упругости алмаза $c_{11} = 1079$ ГПа [98].

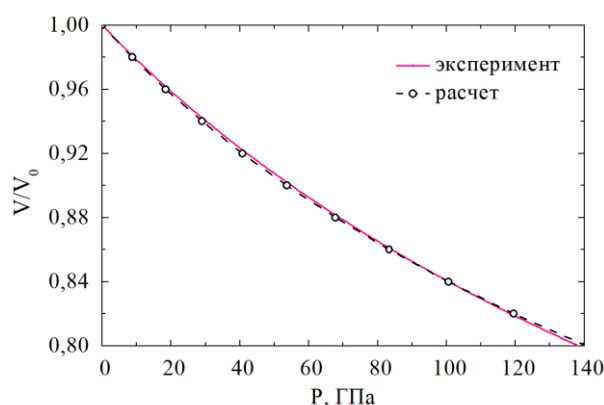


Рис. 1.7. График зависимости относительного объема от давления при гидростатическом сжатии кубического алмаза

Также проведена апробация метода ТФП при оценке предельных сдвиговых деформаций $[211](111)$ в алмазе. В результате расчетов установлено, что разрушение кубического алмаза происходит при величине сдвигового напряжения более 93.3 ГПа (рис. 1.8). Полученная величина очень хорошо соответствует пределу прочности алмаза (94.0 ГПа), рассчитанному в работе [99].

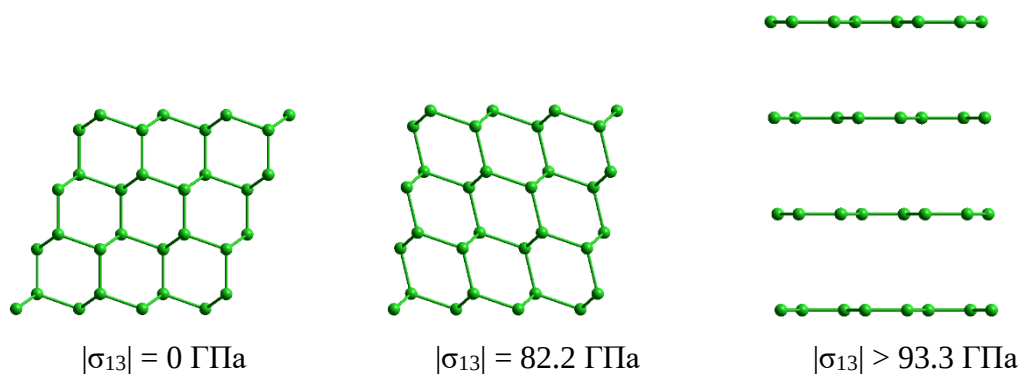


Рис. 1.8. Структура алмаза в процессе приложения сдвиговых $[211](111)$ -напряжений.

Твердость кристаллических алмазоподобных соединений по Виккерсу (H_V) определялась по следующей формуле из работы [100]:

$$H_V = \left[\prod_{\alpha=1}^n \left(350 (N_e^\alpha)^{2/3} \exp(-1.191 f_i^\alpha) / (d_\alpha)^{2.5} \right)^{n^\alpha} \right]^{1/\sum n^\alpha}, \quad (10)$$

где размерность H_V – ГПа, n – число различных ковалентных связей в элементарной ячейке кристалла, N_e^α – число валентных электронов в одном кубическом ангстреме, n^α – число связей α -типа, d_α – длина α -связи в ангстремах, f_i^α – ионный показатель (для углеродных материалов $f_i^\alpha = 0$). С учетом числа межатомных связей и валентных электронов, а также рассчитанных выше параметра элементарной ячейки и длины С-С связи кубический алмаз имеет твердость по Виккерсу ~ 90 ГПа. Это значение хорошо соответствует экспериментальной величине $H_V = 96$ ГПа [101].

Для теоретической оценки давления при сжатии кристаллических материалов используются различные уравнения состояния, которые также необходимы для определения важной механической характеристики – модуля объемной упругости. Изотермический объемный модуль может быть определен по стандартной формуле [96]

$$B = -V \left(\frac{dP}{dV} \right)_T, \quad (11)$$

где V – объем кристалла, P – давление.

В работе [102] детально рассмотрены различные уравнения состояний (Мурнагана, Винета, Бирча-Мурнагана, Шармы), и проведено сопоставление точности аппроксимации этими уравнениями экспериментальных наборов данных. Авторами этой работы – Кумаром и Шармой – был предложен новый подход, согласно которому при сжатии конденсированных сред давление является квадратичной функцией относительного изменения объема:

$$P = B_0 \left(1 - \frac{V}{V_0} \right) + B_1 \left(1 - \frac{V}{V_0} \right)^2, \quad (12)$$

где B_0 и B_1 – коэффициенты аппроксимации экспериментальной зависимости $P = f(V/V_0)$, имеющие размерность давления. В этом случае, подставляя (12) в (11), получается следующее уравнение для определения объемного модуля:

$$B_{KS} = \frac{V}{V_0} \left(B_0 + 2B_1 \left(1 - \frac{V}{V_0} \right) \right). \quad (13)$$

В таком случае основным недостатком является то, что для нахождения объемного модуля необходимо определять давление. В то время как при модельных расчетах одной из основных определяемых характеристик является полная энергия. Поэтому необходимо модифицировать уже имеющееся уравнение состояния. Для начала опишем первоначальные координаты определенного атома в кристаллической решетке фазы: $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$. После деформации координаты этого атома изменятся и будут обозначаться как x'_i ($i = 1, 2, 3$). Тогда компоненты вектора смещения, определяющего положение атома после смещения, вычисляются как

$$u_i = x'_i - x_i. \quad (14)$$

Тензор деформации показывает изменение элемента длины при деформации кристалла, и его компоненты рассчитываются по формуле [103]

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \sum_{m=1}^3 \frac{\partial u_m}{\partial x_i} \frac{\partial u_m}{\partial x_j} \right). \quad (15)$$

Примем допущение о постоянстве формы кристалла при всесторонне равномерной деформации так, что вектор смещения выделенного атома в соответствие с (14) можно рассчитать по формуле $u_i = (k - 1)x_i$, где k – относительное изменение размеров кристалла, тогда элементы тензора деформаций в соответствие с (15) определяются как $u_{ij} = (k^2 - 1)\delta_{ij} / 2$, где δ_{ij} – символ Кронекера. С другой стороны, диагональные элементы тензора деформации можно определить по следующей формуле:

$$u_{11} = u_{22} = u_{33} = \varepsilon = \left((V/V_0)^{2/3} - 1 \right) / 2, \quad (16)$$

где V_0 и V – объемы тела до и после деформации, соответственно.

Если кристалл находится в изотропном напряженном состоянии (т.е. $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma$), которое характеризуется малой равномерной всесторонней деформацией ($u_{11} = u_{22} = u_{33} = \varepsilon$), то среднее напряжение является линейной функцией средней деформации [103]:

$$\sigma = 3B\varepsilon. \quad (17)$$

В области высоких напряжений закон Гука не выполняется, поэтому в выражении (17) необходимо перейти от постоянного объемного модуля к модулю, который будет зависеть от относительного изменения объема кристалла. Примем допущение, введенное в работе [102] о том, что давление можно аппроксимировать полиномом второй степени от относительного изменения объема, тогда объемный модуль можно найти по формуле (13). Предположим далее, что процесс деформирования совершается настолько медленно, что в каждый момент времени в теле успевает установиться состояние термодинамического равновесия, т.е. процесс будет термодинамически обратимым. Для записи объемного модуля, выраженного через изменение внутренней энергии и объема при наличии теплообмена, воспользуемся основным уравнением термодинамики

$$TdS = dU + PdV, \quad (18)$$

где T – температура, S – энтропия, U – внутренняя энергия. В процессе равномерного всестороннего сжатия тензор напряжений приобретает следующий вид [103]:

$$\sigma_{ij} = -P\delta_{ij}, \quad (19)$$

т.е. все отличные от нуля его компоненты равны просто давлению, в то время как касательные (скалывающие) напряжения отсутствуют.

Подставим далее (17) в (18) с учетом (19):

$$TdS = dU - \frac{3V}{2V_0} \left(B_0 + 2B_1 \left(1 - \frac{V}{V_0} \right) \right) \left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} - 1 \right) dV. \quad (20)$$

Рассмотрим изотермическую деформацию, при которой температура тела не изменяется. Поскольку изменение внутренней энергии (ΔU) при расчетах методом

ТФП можно определить через изменение полной энергии (ΔE_{total}), то при интегрировании в пределах величин, соответствующих ненапряженному и напряженному состояниям, формула (20) с учетом (16) преобразуется в следующее выражение:

$$\Delta E_{total} - T\Delta S = V_0 \left(\frac{9(B_0 + 2B_1)}{16} \left(k^8 - \frac{4}{3}k^6 + \frac{1}{3} \right) - B_1 \left(\frac{9}{11}k^{11} - k^9 + \frac{2}{11} \right) \right). \quad (21)$$

Данное уравнение является уравнением состояния кристалла при всесторонне равномерном сжатии, когда форма объекта не изменяется. Объемный модуль в этом случае определяется по формуле (13). Апробация уравнения состояния (21) была выполнена при всесторонне равномерном сжатии кубического алмаза в диапазоне V/V_0 от 0.964 до 1. Величина объемного модуля при отсутствии давления составляет 444.2 ГПа ($T = 0$ К) отлично согласуется с экспериментально определенной величиной 443.6 ГПа ($T = 73$ К) [98].

1.5. Расчет рентгеновских абсорбционных спектров

Одним из эффективных методов экспериментальной идентификации углеродных фаз и наноструктур является рентгеновская абсорбционная спектроскопия (РАС) [104-106]. После того, как образец поглотил рентгеновские лучи, электроны в его ядре возбуждаются и могут переходить на пустые орбитали. Если энергия фотонов находится в диапазоне от 280 до 380 эВ, то остовные C1s-электроны переходят в зону проводимости, что позволяет непосредственно наблюдать плотность незанятых электронных состояний (ближняя тонкая структура спектров поглощения – NEXAFS) [104].

Ближняя тонкая структура спектров поглощения рентгеновского излучения была рассчитана с помощью программы XSpectra.x, представленной в пакете Quantum ESPRESSO [93]. Расчеты спектров углеродных соединений основаны на периодической ТФП, а также на базисах плоских волн и псевдопотенциалах. Электронная структура рассчитывалась с помощью программы pw.x. Был использован обменно-корреляционный функционал в форме Пердю-Берка-Эрнзерхофа [92], и принята отсечка энергии плоских волн от 52 до 60 ридберг.

Кроме стандартного сохраняющего норму псевдопотенциала Труллье-Мартинса, также был использован специальный псевдопотенциал атома углерода (C.star1s-pbe-mt_giraw.UPF), который содержит дырку в C 1s состоянии. Последний псевдопотенциал примерно соответствует замене нейтрального псевдопотенциала C на N-подобный псевдопотенциал и рассмотрению пяти валентных электронов вместо четырех. В результате суперъячейка остается незаряженной. Все расчеты выполняются в неполяризованном по спину режиме, даже для нечетного числа электронов.

В данной работе для моделей углеродных соединений были использованы суперъячейки, содержащие от 60 до 90 атомов. В случае двумерных и одномерных наноструктур для их изоляции в пространстве были приняты параметры элементарных ячеек от 12 до 15 Å. Для трехмерных соединений расчеты производились для k -сеток $m \times m \times m$ ($m = 4, 6$), для 2D структур – $n \times n \times 1$ ($n = 10, 12$), для 1D структур – $1 \times 1 \times l$ ($l = 150$). Чтобы получить спектры NEXAFS, была использована итерационная процедура, основанная на псевдопотенциале, из работ [107]. Соответственно, сечение поглощения рентгеновских лучей рассчитывается по золотому правилу

$$\sigma(\omega) = 4\pi\alpha\hbar\omega \sum_f |M_{i \rightarrow f}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (22)$$

где α – постоянная тонкой структуры, $\hbar\omega$ – энергия возбуждения, E_f и E_i – энергии конечного и начального состояний. Кроме того, в дипольном приближении элемент матрицы перехода, соединяющий начальное состояние ψ_i с конечным состоянием ψ_f , равен

$$M_{i \rightarrow f} = \langle \psi_f | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{r} | \psi_i \rangle,$$

где $\vec{\varepsilon}$ – вектор поляризации фотонного пучка. Здесь ψ_i представляет собой основное состояние, т.е. C 1s-орбиталь, которую можно восстановить по плотности основного состояния и неосновным возбужденным псевдопотенциалам. В свою очередь, ψ_f – конечное состояние, т.е. возбужденное пустое состояние, полученное в результате решения уравнений Кона-Шэма, в которых стандартный псевдопотенциал для определенного атома углерода был заменен специальным

псевдопотенциалом с $C\ 1s$ дыркой. Расчет всех возможных конечных электронных состояний производится в два этапа. На первом этапе плотность заряда с псевдопотенциалом «ядро-дырка» для определенного атома углерода непосредственно получается путем решения самосогласованного уравнения Кона-Шэма на сетке из k -точек. На втором этапе итерационная процедура, основанная на методе рекурсии Ланцоша [107], используется для итеративного определения пустых конечных состояний с использованием такой же сетки из k -точек.

Программа XSpectra.x, использующая описанный выше метод, позволяет рассчитывать сечение поглощения рентгеновских лучей (σ) как функцию энергии фотона [108]. Амплитуды перехода $M_{i \rightarrow f}$ вычисляются на основе функций ψ_i и ψ_f . Для представления дельта-функций в уравнении (22) в виде гауссовских функций использовался коэффициент уширения $\gamma = 0.4\text{--}0.5$ эВ. Для сопоставления расчетных и экспериментальных спектров углеродных соединений был выполнен сдвиг вычисленных спектров так, чтобы положение теоретического резонанса $C\ 1s \rightarrow \pi^*$ для графенового слоя совпадало с экспериментальным положением пика (285.4 эВ [105]), обусловленного повышенной плотностью свободных состояний π^* -электронов.

На рис. 1.9 приведены расчетные рентгеновские абсорбционные спектры графена (суперъячейка из 72 атомов) и кубического алмаза (64 атома). Для сопоставления экспериментальных и расчетных спектров была перенормирована шкала энергий: за ноль выбрана позиция максимума π -предпика графена.

В результате сравнения теоретического и экспериментального [105] NEXAFS спектров графена установлено, что резонансные пики при 0 эВ, представляющие собой $C\ 1s \rightarrow \pi^*$ возбуждение, хорошо согласуются по форме и относительной интенсивности (рис. 1.9). Природа этого резонанса подтверждается тем, что внеплоскостной вклад (001) в сечение поглощения является основным, а плоскостной вклад (100) практически равен нулю. На интервале энергий от 1 до 7 эВ также наблюдается хорошее соответствие между расчетами и экспериментом. Пик поглощения на 6.5 эВ соответствует $C\ 1s \rightarrow \sigma^*$ возбуждению с наименьшей энергией. Расположение и общая ширина теоретического σ^* -резонанса хорошо

согласуются с экспериментальным, однако структура двойного резонанса при расчетах практически не наблюдается. В диапазоне относительных энергий от 9 до 29 эВ как экспериментального, так и теоретического спектров наблюдаются возбуждения. Расчеты, выполненные в работе [109], показали, что они имеют как σ - (в плоскости), так и π - (вне плоскости) характер, причем вклад от σ -состояний доминирует примерно до 26.5 эВ, а вклад π -состояний увеличивается при больших энергиях.

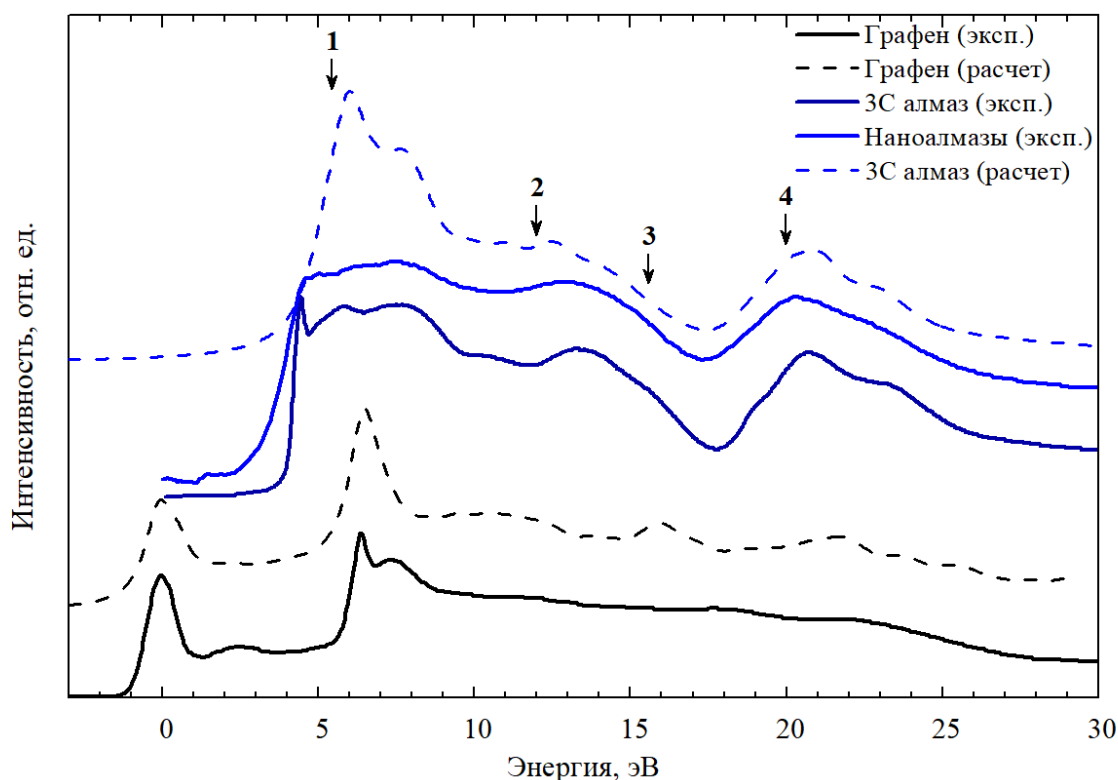


Рис. 1.9. Сопоставление экспериментальных и расчетных спектров поглощения фотонов (NEXAFS) при возбуждении $1s$ -уровня в графене и алмазе. Спектры совмещены по положению пика π^* -поглощения. Энергия, соответствующая этому пику, выбрана за начало отсчета. Цифры 1-4 соответствуют особенностям в плотности состояний зоны проводимости монокристалла алмаза (см. таблицу 1.1). Экспериментальные спектры: графен – работа [105], монокристаллический алмаз – [106], детонационные наноалмазы (синтезированные фирмой «Технолог») – [A61]

Сравнительный анализ теоретического и экспериментального [106] NEXAFS спектров алмаза показал, что в диапазоне энергий от 4 до 8 эВ резонансные особенности спектров согласуются только удовлетворительно, тогда как очень хорошее соответствие спектров наблюдается для относительных

энергий фотонов от 8.5 до 30 эВ (рис. 1.9). Вертикальные стрелки на рис. 1.9 показывают положение максимумов плотности состояний в зоне проводимости монокристалла алмаза по данным работ [110-112]. Энергии, соответствующие максимальным плотностям состояний в зоне проводимости, пронумерованы от 1 до 4. В таблице 1.1 в скобках приведены значения энергий в точках высокой симметрии, обозначенные общепринятыми буквами Γ , X и L. Цифры 1-4 в таблице 1.1 соответствуют номерам стрелок на рис. 1.9. Во всех случаях в качестве нулевого значения энергии выбрано трехкратно вырожденное состояние Γ_{25} . Это электронное состояние в центре зоны Бриллюэна соответствует вершине валентной полосы в кристалле алмаза. Стрелка, пронумерованная цифрой 1, соответствует электронным состояниям вблизи дна зоны проводимости.

Таблица 1.1. Значения энергии в эВ (в скобках) в точках высокой симметрии Γ , X и L зонного спектра алмаза по данным разных авторов (в качестве начала отсчета энергии выбрана вершина валентной полосы)

Номера стрелок на рис. 1.9	Работы		
	[110]	[111]	[112]
1	$\Gamma_{15}(6.6)$, $X_1(6)$	$\Gamma_{15}(5.6)$	$\Gamma_{15}(6.4)$, $X_1(4.5)$
2	$L_3(8.6)$, $L_1(8.7)$	-	-
3	-	$\Gamma_2(14-15)$	$\Gamma_2(14.9)$, $X_3(16.7)$
4	-	$L_2(20)$	-

Таким образом, теоретические спектры поглощения рентгеновского излучения графена и алмаза достаточно хорошо согласуются с экспериментальными спектрами, поэтому с помощью программы XSpecra.x можно корректно рассчитывать спектры NEXAFS новых углеродных алмазоподобных соединений.

1.6. Расчет спектров комбинационного рассеяния

Одним из наиболее эффективных методов экспериментальной идентификации углеродных фаз и наноструктур является спектроскопия

комбинационного рассеяния (СКР) (также называемая рамановской спектроскопией) [2, 113]. Этот спектроскопический метод основан на неупругом рассеянии фотонов и применяется для определения колебательных мод молекул и фононных мод в кристаллах.

Расчет спектров комбинационного рассеяния (КР) возможен с помощью программ pw.x, ph.x и dynmat.x, входящих в пакет Quantum ESPRESSO [93]. Математический формализм методики расчета приведен в работах [114, 115]. Вычисление спектров КР производится при использовании теории возмущений функционала плотности (ТВФП – Density Functional Perturbation Theory) [116], в которой определение статического линейного отклика на фононные искажения производится на основе электронных свойств основного состояния системы. В нерезонансных спектрах Стокса комбинационного рассеяния гармонических твердых тел интенсивности пиков I_ν можно рассчитать в рамках приближения Плачека как

$$I_\nu \propto |\mathbf{e}_i \cdot \tilde{\mathbf{A}}^\nu \cdot \mathbf{e}_s|^2 \frac{1}{\omega_\nu} (n_\nu + 1), \quad (23)$$

где ω_ν – частота оптического фонона с нулевым волновым вектором, $\mathbf{e}_i$ и $\mathbf{e}_s$ – соответственно поляризация падающего и рассеянного излучения, $n_\nu = [\exp(\hbar\omega_\nu/k_B T) - 1]^{-1}$, T – температура, и

$$A_{lm}^\nu = \sum_{k\gamma} \frac{\partial^3 \varepsilon^{el}}{\partial E_l \partial E_m \partial u_{k\gamma}} \frac{w_{k\gamma}^\nu}{\sqrt{M_\gamma}}.$$

Здесь ε^{el} – электронная энергия системы, E_l – l -я декартова компонента однородного электрического поля, $u_{k\gamma}$ – смещение γ -го атома в k -м направлении, M_γ – масса атома, $w_{k\gamma}^\nu$ – собственная ортонормированная мода колебаний ν .

Для вычисления спектра КР необходимо определить динамическую матрицу с помощью программы ph.x. Динамическая матрица характеризуется силой, действующей на конкретные атомы при смещении из положений равновесия других атомов. Расчет динамической матрицы осуществляется в рамках ТВФП и представляет собой отклик электронной плотности на смещения атомов относительно равновесных позиций. Фононы рассчитываются только в центре

зоны Бриллюэна (в точке G). На последнем этапе интенсивности пиков в спектре КР рассчитываются по формуле (23) с помощью программы `dynmat.x` при наличии динамической матрицы и тензора **A**.

Стоит отметить, что для определения основного состояния углеродных соединений необходимо выполнить геометрическую оптимизацию структуры в рамках метода ТФП [88]. Стандартный сохраняющий норму псевдопотенциал атома углерода фон Барта-Кары (Von Barth-Cara) использован для учета взаимодействия между валентными электронами и ионными остовами. Основные параметры расчетов приведены в параграфе 1.3.

Апробация методики расчета спектров КР была выполнена для алмаза при использовании k -сетки $12 \times 12 \times 12$ и $E_{cutoff} = 60$ Ридберг. В расчетном колебательном спектре алмаза имеется один пик на 1341 см^{-1} , соответствующий валентным С-С колебаниям. Позиция (волновое число) этого пика не более чем на 0.7 % отличается от экспериментально определенного сдвига комбинационного рассеяния (1332 см^{-1}) для кубического алмаза [2]. Следовательно, описанную в данном параграфе методику можно использовать для прогнозирования спектров комбинационного рассеяния новых алмазоподобных фаз и наноструктур.

1.7. Методика расчета рентгенограмм

Теоретические рентгенограммы углеродных алмазоподобных фаз были рассчитаны, исходя из кинематической теории дифракции [117]. Углы дифракции рентгеновского пучка (2θ) рассчитывались по значениям межплоскостных расстояний (d) для длины волны характеристического рентгеновского излучения λ из формулы Вульфа-Брэгга

$$\theta = \arcsin(n\lambda/(2d)),$$

где n – порядок дифракционного максимума. Межплоскостные расстояния для каждой из фаз были получены по стандартным формулам для соответствующих сингоний [117] при использовании параметров элементарных ячеек, найденных в результате геометрической оптимизации структуры с помощью квантово-механического метода.

Расчет интегральной интенсивности дифракционных максимумов выполнялся по формуле

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \cdot L(\theta) \cdot \gamma(\theta) \cdot e^{-M(T, \theta)} \cdot p_{hkl}, \quad (24)$$

где h, k, l – индексы Миллера дифракционного максимума, $f(\theta)$ – атомная функция рассеяния, p_{hkl} – коэффициенты повторяемости кристаллографических плоскостей (только для поликристалла – иначе $p = 1$), $e^{-M(T, \theta)}$ – температурный фактор, а структурный фактор F_{hkl} , множитель Лоренца для поликристалла $L(\theta)$, поляризационный множитель $\gamma(\theta)$ и величина $M(T, \theta)$ определяются из следующих выражений [96]:

$$|F_{hkl}|^2 = \left(\sum_{j=1}^n f(\theta) \cos[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^n f(\theta) \sin[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \right)^2,$$

$$L(\theta) = 1/\sin^2(\theta) \cos(\theta),$$

$$\gamma(\theta) = (1 + \cos^2(2\theta))/2,$$

$$M(T, \theta) = \left(\frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} \right)^2 \frac{k_B T}{k_{force}},$$

где k_B – постоянная Больцмана, k_{force} – силовая постоянная химической связи.

Расчет рентгенограмм был выполнен для температуры $T \leq 298$ К и силовой постоянной для углерода $k_{force} \sim 350$ Н/м [1]. Профили дифракционных максимумов описывались функциями псевдо-Войгта. Высота дифракционного максимума рассчитывалась с учетом интегральной интенсивности и его уширения, определяемого по стандартной формуле Селякова-Шеррера [117]

$$\beta = \lambda p / (L \cos \theta),$$

где β – полуширина максимума на полувысоте (измеряемая в единицах 2θ), L – средний размеров областей когерентного рассеяния в материале, p – форм-фактор (для определенности $p = 1$).

Апробация этой методики расчета рентгенограмм была произведена при сопоставлении экспериментально полученных и рассчитанных рентгенограмм кубического алмаза. Теоретическая порошковая рентгенограмма кубического алмаза, рассчитанная по структурным параметрам, найденным в результате

модельных расчетов методом ТФП (см. параграф 1.3), приведена в таблице 1.2. Расчетная рентгенограмма хорошо соответствует экспериментальной рентгенограмме алмаза [118], так как наибольшие расхождения в межплоскостных расстояниях составляют 0.014 Å, а отклонение интенсивностей не превышает 8.1 %.

Таблица 1.2. Сопоставление расчетных и экспериментальных [118] значений относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов кубического алмаза ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1.5405 \text{ Å}$; $L = 500 \text{ Å}$; $T = 298 \text{ K}$)

№ пика	hkl	$d_{\text{theor}}, \text{Å}$	$I_{\text{theor}}/I_{\text{max}}, \%$	$d_{\text{exp}}, \text{Å}$	$I_{\text{exp}}/I_{\text{max}}, \%$	$\Delta d, \text{Å}$	$\Delta I, \%$
1	111	2.0740	100	2.060	100	0.014	0
2	220	1.2701	35.1	1.261	27	0.009	8.1
3	311	1.0831	18.2	1.0754	16	0.0077	2.2
4	400	0.8981	6.1	0.8916	7	0.0065	0.9
5	331	0.8241	11.7	0.8182	15	0.0059	3.3

В результате сопоставительного анализа данных таблицы 1.2 было установлено хорошее соответствие между рассчитанными и экспериментальными дифракционными картинками кубического алмаза. Такое соответствие указывает на корректность расчета рентгенограмм по описанной выше методике.

1.8. Вывод к главе 1

Выполнен обзор методов расчета структуры и свойств углеродных соединений. Показано, что для прогнозирования структуры и свойств алмазоподобных соединений может быть использован метод теории функционала плотности в рамках обобщенного градиентного приближения, апробация которого на алмазе показала очень хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными структурными, электронными, механическими и спектральными характеристиками.

Глава 2. Классификация углеродных соединений и методика получения структур полиморфных разновидностей алмаза

Фазы и наноструктуры, состоящие только из углеродных атомов, несмотря на одинаковый химический состав, демонстрируют разнообразие свойств [1-3, 119]. Имеющиеся классификации углеродных материалов по свойствам – это базы данных, облегчающие решения практических задач материаловедения по поиску материалов с требуемыми свойствами среди известных [120]. Однако зачастую требуются такие материалы, набор свойств которых не соответствует набору свойств ни одного из известных углеродных материалов. Поэтому необходима разработка методологии получения новых материалов с требуемыми наборами свойств. Прежде чем приступать к синтезу новых материалов, необходимо определиться, можно ли их синтезировать, и какими свойствами они могут обладать. Для углеродных материалов разнообразие свойств определяется разнообразием структурных модификаций при неизменном химическом составе [2, 119], поэтому данная глава диссертации посвящена разработке классификации углеродных фаз и наноструктур с целью предсказания новых структурных разновидностей углерода и определения диапазона варьирования их свойств. Также в главе приведено описание методологии модельного получения всех возможных структур углеродных соединений, состоящих из sp^3 гибридизированных атомов, в основу которой была положена новая схема классификации.

2.1. Постановка задачи

Широкий диапазон свойств углеродных материалов определяется возможностью нахождения в различных гибридизированных состояниях атомов углерода в разных соединениях. Гибридизация углеродных атомов положена в основу схемы классификации углеродных аллотропов (рис. 2.1), которая была предложена в работе [121]. Согласно этой схеме, каждое из трех основных валентных состояний характеризует определенную и единственную аллотропную форму: sp^3 гибридизация соответствует алмазу (3D структура); sp^2 гибридизация –

слоевому графиту (2D структура); sp гибридное состояние – линейно-цепочечному карбину (1D структура). Согласно этой схеме, фуллерены должны иметь нулевую размерность (относятся к квази-нульмерным аллотропам – 0D), а нанотрубки – являются квази-одномерными (1D) аллотропами. Другие формы элементарного углерода считаются переходными, и их разделяют на две большие группы – смешанные и промежуточные формы. К первой группе относят гибридные формы углерода. Вторая группа объединяет углеродные фазы и наноструктуры с промежуточной степенью гибридизации атомов – sp^n , где n – дробное число: $1 < n < 3$, $n \neq 2$. Эту группу в свою очередь разделяют на две подгруппы. Первая, с $1 < n < 2$, включает углеродные моноциклы. Вторая объединяет различные углеродные замкнуто-каркасные структуры с $2 < n < 3$, такие как фуллерены и углеродные нанотрубки (УНТ) [121]. В зависимости от электронных конфигураций sp^n атомов углерода общая схема классификации углеродных аллотропов может быть представлена в виде конфигурационной диаграммы [121].

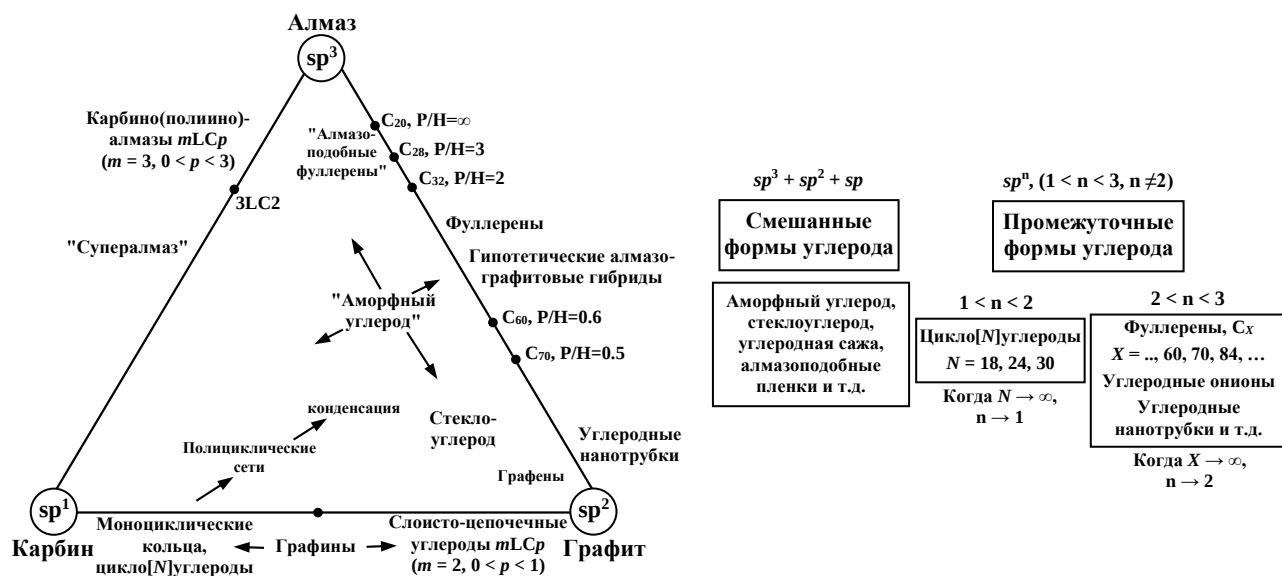


Рис. 2.1. Схемы классификации углеродных соединений из работы [121]

Недостатком этой схемы классификации является то, что точки на конфигурационной диаграмме не имеют однозначного смысла, поскольку их

можно трактовать как задающие соотношение атомов углерода, находящихся в состоянии sp , sp^2 и sp^3 гибридизации, либо как информацию о средней степени гибридизации всех атомов, входящих в состав какого-либо углеродного материала. Однако многие углеродные материалы содержат атомы углерода в нескольких различных состояниях гибридизации, причем не только в sp , sp^2 и sp^3 , но и в промежуточных состояниях sp^n . Например, в фуллерене C_{70} имеется пять различных атомных позиций, соответствующих разным типам гибридизации, и для подобных структур схема [121] не работает.

В работах [122, 123] было предложено модифицировать схему [121], разделив ее на две взаимодополняющие классификационные схемы – во-первых, схему, описывающую структурные состояния углеродных аллотропов, во-вторых, схему, классифицирующую возможные состояния гибридизации отдельного углеродного атома в различных соединениях. Для построения первой диаграммы необходимо абстрагироваться от возможности существования различных (не дискретных) промежуточных состояний гибридизации углеродных атомов и считать, что структурных состояний только три. При этом предлагается структурное состояние отдельного атома определять по количеству ближайших атомов, с которыми этот атом образует ковалентные связи (2, 3 или 4). Тогда любая точка на такой тройной диаграмме для соответствующей структурной модификации даст однозначную информацию о соотношении атомов углерода, образующих ковалентные связи с двумя, тремя или четырьмя соседними атомами (рис. 2.2a).

Вторая диаграмма состояния была введена для классификации состояний, в которых может находиться отдельный атом углерода (рис. 2.3) [122, 123]. Различия в гибридизированных состояниях заключаются в разном взаимном пространственном расположении четырех орбиталей и их размере. Если допустить, что размеры орбиталей не являются независимыми переменными и, принимая в качестве ориентации одной из орбиталей ось z , то для описания ориентации трех остальных орбиталей (относительно основной) в сферической системе координат достаточно шести переменных: $\varphi_{(1)}$, $\theta_{(1)}$, $\varphi_{(2)}$, $\theta_{(2)}$, $\varphi_{(3)}$, $\theta_{(3)}$

(рис. 2.3). Поэтому воспользоваться для ее построения традиционной диаграммой [121] невозможно. Упростить классификацию в этом случае можно, если рассмотреть атом углерода в состоянии, промежуточном между тремя основными, и принять за основу форму электронных орбиталей. В этом случае возможны как прямые $sp \rightarrow sp^2$, $sp \rightarrow sp^3$, $sp^2 \rightarrow sp^3$ переходы, так и обратные, а диаграмма классификации атомных состояний в упрощенном варианте становится линейной [123].

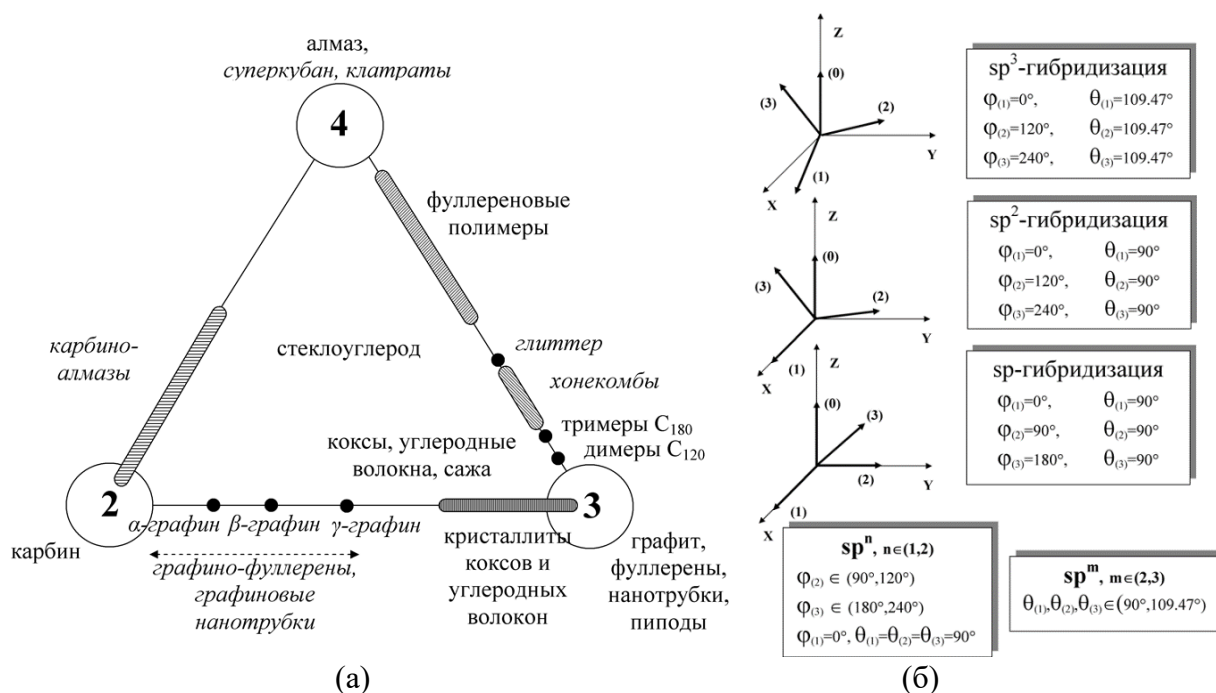


Рис. 2.2. (а) Схема структурной классификации углеродных материалов по количеству ближайших атомов (2, 3, 4), с которыми каждый атом образует ковалентные связи (курсив – гипотетические структуры). (б) Схема классификации гибридных состояний углеродных атомов в различных соединениях

Дальнейшее развитие классификации различных форм углерода было осуществлено в работе [124]. В основу новой схемы классификации, приведенной на рис. 2.3, были положены типы гибридизации углеродных атомов и характеристический размер наноструктур, исходя из возможности преобразовании различных классов углеродных каркасов с увеличением размерности.



Рис. 2.3. Схема классификации углеродных соединений из работы [124]

Классификационная схема (рис. 2.3) показывает иерархию углеродных соединений от небольших органических молекул до трехмерных неорганических углеродных материалов. Новизна этой классификации заключается в учете структурных особенностей углерод содержащих соединений и установлении взаимосвязей между углеродными остовами низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений, а также объемных материалов, образованных атомами в одинаковых состояниях гибридизации. В предложенной авторами классификации [124] есть недостатки. Во-первых, не были учтены гибридные углеродные материалы. Во-вторых, с точки зрения предшественников отсутствуют взаимосвязи между тремя группами соединений (sp , sp^2 и sp^3). Например, алмаз (sp^3) экспериментально может быть получен из графита (sp^2) и наоборот, т.е. алмаз наследует структурный мотив предшественника – графита.

На основе перечисленных выше классификаций [121-124] авторами работы [125] была предложена классификационная схема неорганических углеродных соединений на основе степени гибридизации атомов углерода и характеристическом размере с учетом однородности степени гибридизации атомов углерода в направлении изменения характеристической размерности [125].

Предложенная схема имеет вид круговой диаграммы (рис. 2.4), на которой каждому сектору соответствует определенный тип гибридизации атомов или комбинации гибридных состояний.

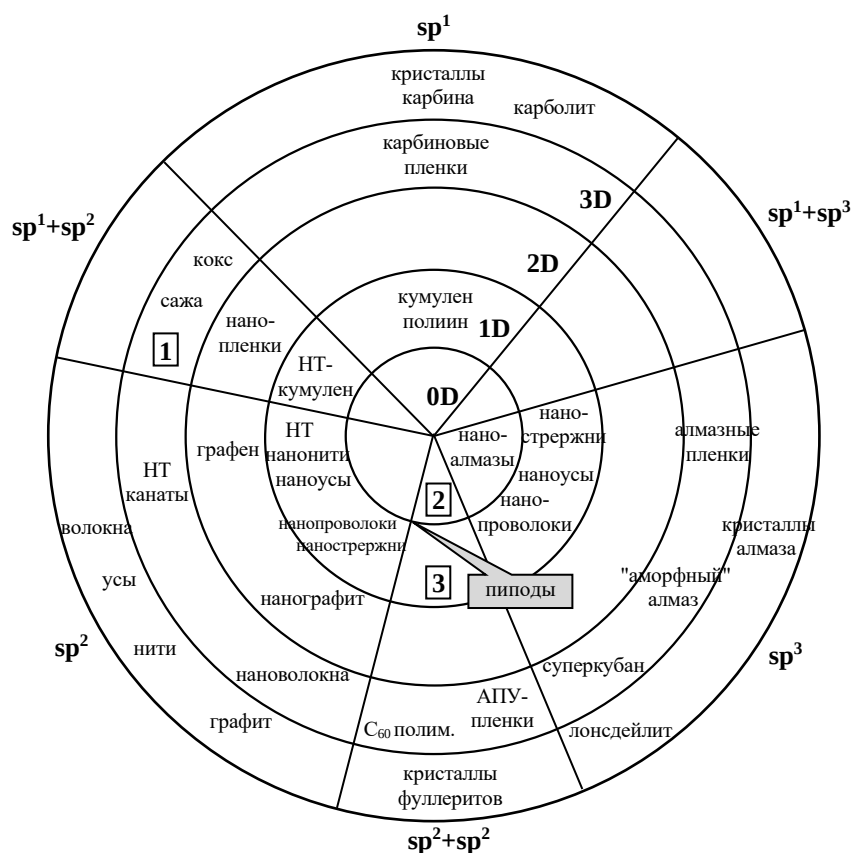


Рис. 2.4. Схема классификации углеродных соединений из работы [125] (1 – пироуглерод, стеклоуглерод, турбостратный углерод; 2 – фуллерены, онионы, баки-алмаз; 3 – C_{60} -нанопроволоки, стержни, усы)

На рис. 2.4 в радиальном направлении размещаются области наноструктур и материалов с однородной степенью гибридизации атомов углерода (sp , sp^2 или sp^3) с увеличением размерности и различной пространственной протяженностью (от 0D до 3D), которая определяется характеристической длиной менее 100 нм. Главное достоинство классификации из работы [125] заключается в том, что из схемы просматриваются возможности создания новых переходных углеродных наноструктур и гибридных структур из ячеек смежных семейств. Данная классификация имеет свои недостатки. В частности, предложенная классификация не является полной, так как в ней не учтен большой класс

гибридных углеродных sp^3+sp^2+sp -соединений. Другой важный недостаток этой классификации – отсутствие однозначности углового положения конкретного углеродного соединения на круговой диаграмме. Например, средняя гибридизация для слоя графдина (sp^2+sp гибрид) [126] может быть равна средней гибридизации слоя графена (sp^2) с расположенными на нем карбиновыми цепочками (sp).

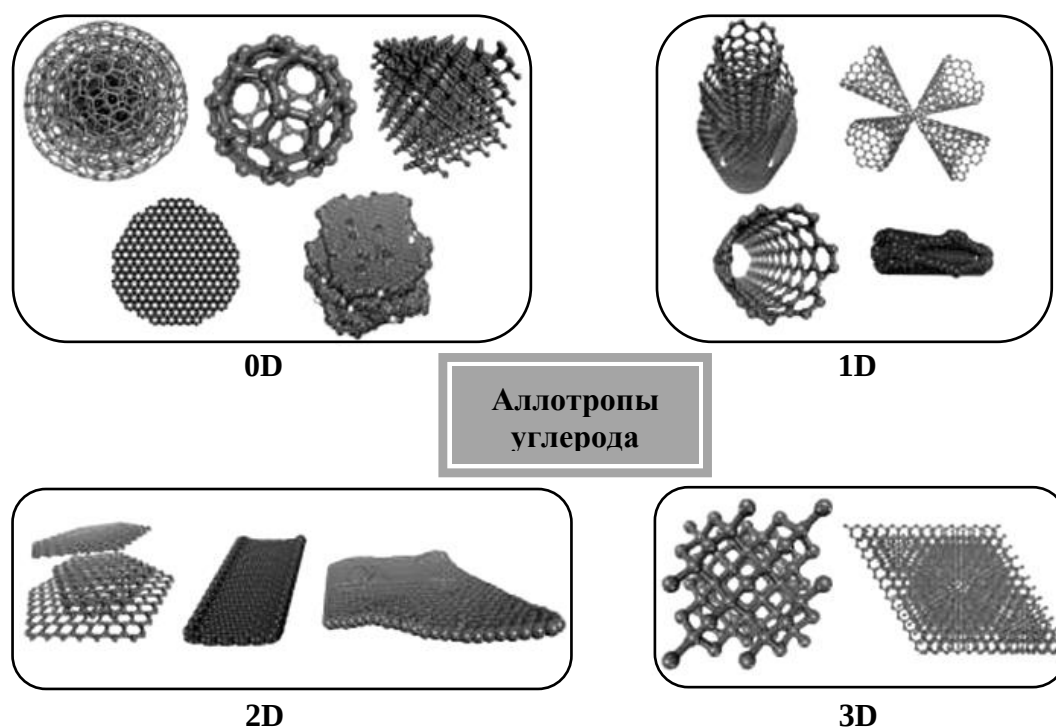


Рис. 2.5. Схема классификации углеродных соединений из работы [127]

В статье [127] была систематизирована информация о множестве синтезированных и теоретически исследованных углеродных фаз и наноструктур с учетом состояний гибридизации атомов и пространственной размерности этих соединений. Согласно этой классификации все углеродные соединения можно разделить на 4 большие группы (рис. 2.5) по пространственной протяженности углеродных форм. Подобный подход к классификации уже был использован ранее [122, 124-126], поэтому представленная в работе [127] классификация не уникальна. Кроме того, авторы схемы [127] делают ошибки в понятийном аппарате, называя все углеродные соединения аллотропами, или относя наноконусы к 1D наноструктурам, а графеновые ленты – к 2D (рис. 2.5) и т.д.

Таким образом, предложенные в работах [123-125] схемы позволяют хорошо классифицировать и предсказывать новые гибридные углеродные фазы, состоящие из углеродных атомов в различных состояниях гибридизации. Например, на основе классификационной схемы [123], представленной на рис. 2.2, был предсказан ряд новых фаз и наноструктур [128, 129]. Недостатком всех описанных схем классификации [121-125], является то, что эти схемы неполные и не позволяют описать все возможные структурные разновидности углерода. Поэтому необходимо разработать новую классификацию углеродных фаз и наноструктур, в основу которой необходимо положить координацию атомов, пространственную размерность и типы химических связей между структурными единицами. Эта схема классификации должна стать базисом методологии модельного формирования структур углеродных алмазоподобных соединений.

2.2. Схемы классификации углеродных фаз и наноструктур с различными типами химических связей

Все углеродные фазы можно разделить два класса. К первому классу относятся фазы, имеющие упорядоченную кристаллическую структуру. Ко второму классу можно отнести фазы с аморфной структурой, типичным представителем которых является аморфный алмазоподобный углерод из sp^3 гибридизированных атомов [130], а также углеродные фазы с частично упорядоченной структурой – например, турбостратный углерод из sp^2 гибридизированных атомов [131, 132]. Структуры фаз второго класса можно рассматривать как дочерние структуры, получаемые в результате нарушения упорядоченной кристаллической структуры фаз первого класса за счет дефектов [130, 133, 134]. Поэтому для описания всех возможных углеродных фаз необходимо разработать общую классификационную схему для углеродных фаз первого класса.

Общая схема классификации углеродных фаз и наноструктур с упорядоченной структурой должна учитывать тип химических связей,

образующихся в той или иной структуре. Поэтому все углеродные соединения можно разделить на два типа фаз и наноструктур:

1. с одним типом химической связи: ковалентным (кубический алмаз [6, 135], алмазоподобные фазы [33, 35, 36, 58, 59], карбиновые цепочки или кольца [136, 137], фуллерены [138], однослойные нанотрубки [3, 139, 140], графен [141], 3D-графиты [142-149] и др.) или ван-дер-ваальсовым (углеродный одноатомный пар);
2. с комбинацией разных типов химических связей: ковалентно-ван-дер-ваальсовым (графит, карбин, углеродный пар из кластеров [150], фуллериты [151], многослойные нанотрубки [152], жгуты нанотрубок [153], пиподы [154], онионы [155] и др.).

Углеродные фазы и наноструктуры с ковалентным типом химических связей отличаются, во-первых, числом ковалентных связей, образуемых отдельным атомом, во-вторых, размерностью образуемой кристаллической структуры (кристаллографической размерностью, обозначаемой как nD_c) и размерностью атомной структуры (обозначаемой как mD_a). Под кристаллографической размерностью nD_c понимается количество ($n = 0, 1, 2, 3$) кристаллографических осей, вдоль которых структура обладает трансляционной симметрией. Под размерностью атомной структуры mD_a подразумевается количество декартовых осей координат, требуемых для описания относительного расположения атомов в фазе или наноструктуре.

С точки зрения числа образуемых ковалентных связей все 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, ко второму подтипу относятся гибридные структуры, в которых атомы ковалентно связаны с различным количеством соседних атомов (от 2 до 4). Классификационная схема гибридных углеродных фаз и наноструктур – это описанная выше схема из работы [123]. Классификационная схема для фаз и наноструктур первого подтипа ранее не была описана и впервые излагается далее.

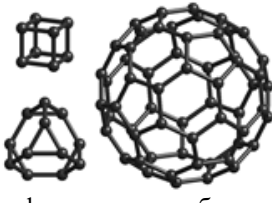
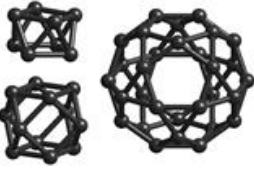
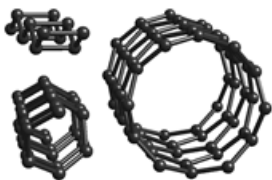
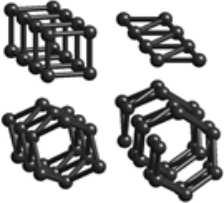
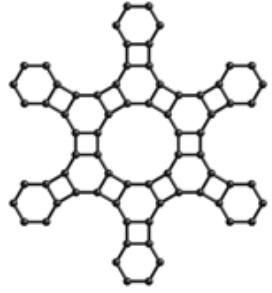
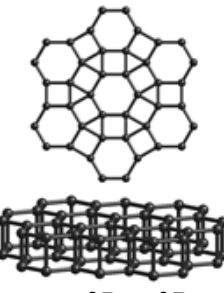
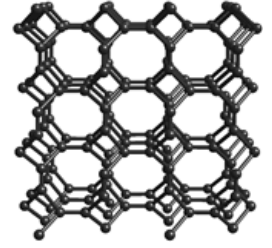
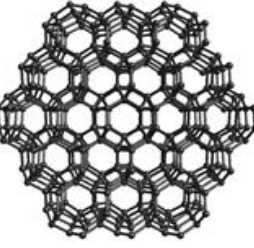
Фазы и наноструктуры первого подтипа можно разделить на структуры, в которых все атомы находятся в кристаллографически эквивалентных позициях, и структуры из атомов в кристаллографически не эквивалентных состояниях. Структур из атомов, находящихся в неэквивалентных позициях, может быть неограниченное количество – их можно получать как различные комбинации фрагментов структур, состоящих из атомов с одинаковой степенью гибридизации. Поэтому в первую очередь необходимо разработать классификационную схему углеродных наноструктур и фаз, состоящих из атомов, находящихся в кристаллографически эквивалентных позициях (число таких структур должно быть конечным, и все их можно описать).

Такая классификационная схема имеет вид таблицы (таблица 2.1). Уникальным группам углеродных фаз и наноструктур соответствуют отдельные ячейки таблицы. Строкам таблицы соответствуют фазы и наноструктуры, имеющие различную кристаллографическую размерность – $0D_c$ (квази-нульмерные), $1D_c$ (квази-одномерные), $2D_c$ (квази-двумерные) и $3D_c$ (трехмерные). Столбцы таблицы определяют число ближайших атомов (N_a), с которыми каждый атом образует ковалентные связи в соответствующей фазе или наноструктуре. Параметр N_a может изменяться в диапазоне от 0 (когда атомы не образуют ковалентных связей) до 4 (все четыре электрона внешней электронной оболочки углеродного атома задействованы в образовании ковалентных связей). Параметр N_a можно также рассматривать как квази-координационное число, т.е. число атомов в первой координационной сфере. Число является квази-координационным, так как в некоторых углеродных соединениях длины ковалентных связей разные, и расстояния до ближайших соседних атомов немного отличаются (рассматривая структуры в грубом приближении – при равенстве длин всех ковалентных связей – параметр N_a будет квази-координационным числом).

В таблице 2.1 имеется 20 ячеек, каждая из которых соответствует отдельной группе углеродных фаз или наноструктур. Однако не всем из ячеек таблицы соответствуют допустимые углеродные структуры. Так из углеродных атомов, не

образующих ковалентных связей, и атомов, образующих ковалентную связь всего с одним соседним атомом, нельзя получить ковалентно-связанные квази-одномерные, квази-двумерные и трехмерные структуры. Также нельзя получить $2D_c$ и $3D_c$ структуры из углеродных атомов, образующих ковалентные связи с двумя соседними атомами.

Таблица 2.1. Классификация углеродных фаз и наноструктур с ковалентным типом межатомных связей (позиции всех атомов в каждой структуре эквивалентные; N_a – число ближайших атомов, с которыми каждый атом образует ковалентные связи)

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

Таким образом, всего может существовать 12 групп углеродных фаз и наноструктур с ковалентным типом межатомных связей. В ячейках таблицы 2.1 содержатся основные структурные конфигурации и деформированные. Основные структуры могут устойчиво существовать при нормальных условиях, находясь изолированно в пространстве. Деформированные структуры представляют собой фазы и наноструктуры в деформированном состоянии, получаемые из основных структур в результате деформации таким образом, что все позиции атомов в них остаются эквивалентными. Необходимость рассмотрения деформированных структур связана с тем, что при их введении упрощается модельный механизм получения фаз и наноструктур в результате сшивки и совмещения атомов или разрезания связей. Кроме того, деформированные структуры могут устойчиво существовать в качестве структурных элементов в углеродных фазах со смешанным ковалентно-ван-дер-ваальсовым типом связей.

Первые пять групп являются квази-нульмерными. В группах $[0D_c,0]$ и $[0D_c,1]$ имеется всего по одной наноструктуре – отдельный углеродный атом (с размерностью атомной структуры $0D_a$) и пара связанных атомов ($1D_a$), соответственно (таблица 2.1).

Группа $[0D_c,2]$ содержит плоские нанокольца из углеродных атомов с размерностью атомной структуры $2D_a$ (рис. 2.6а). Кроме того, в этой группе необходимо рассматривать еще две структурные разновидности – изогнутые зигзагообразные (рис. 2.6б) и креслообразные (рис. 2.6в) кольца с размерностью $3D_a$, относящиеся к деформированным структурам.

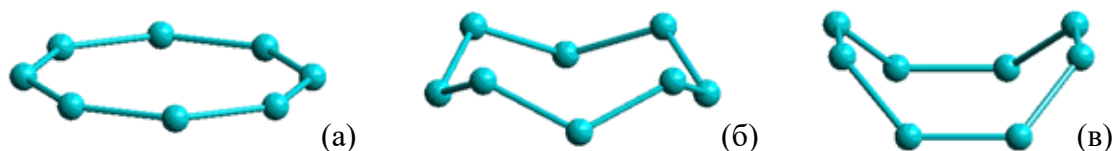


Рис. 2.6. Различные структуры нанокольца из восьми углеродных атомов: (а) плоская; (б) зигзагообразная; (в) креслообразная

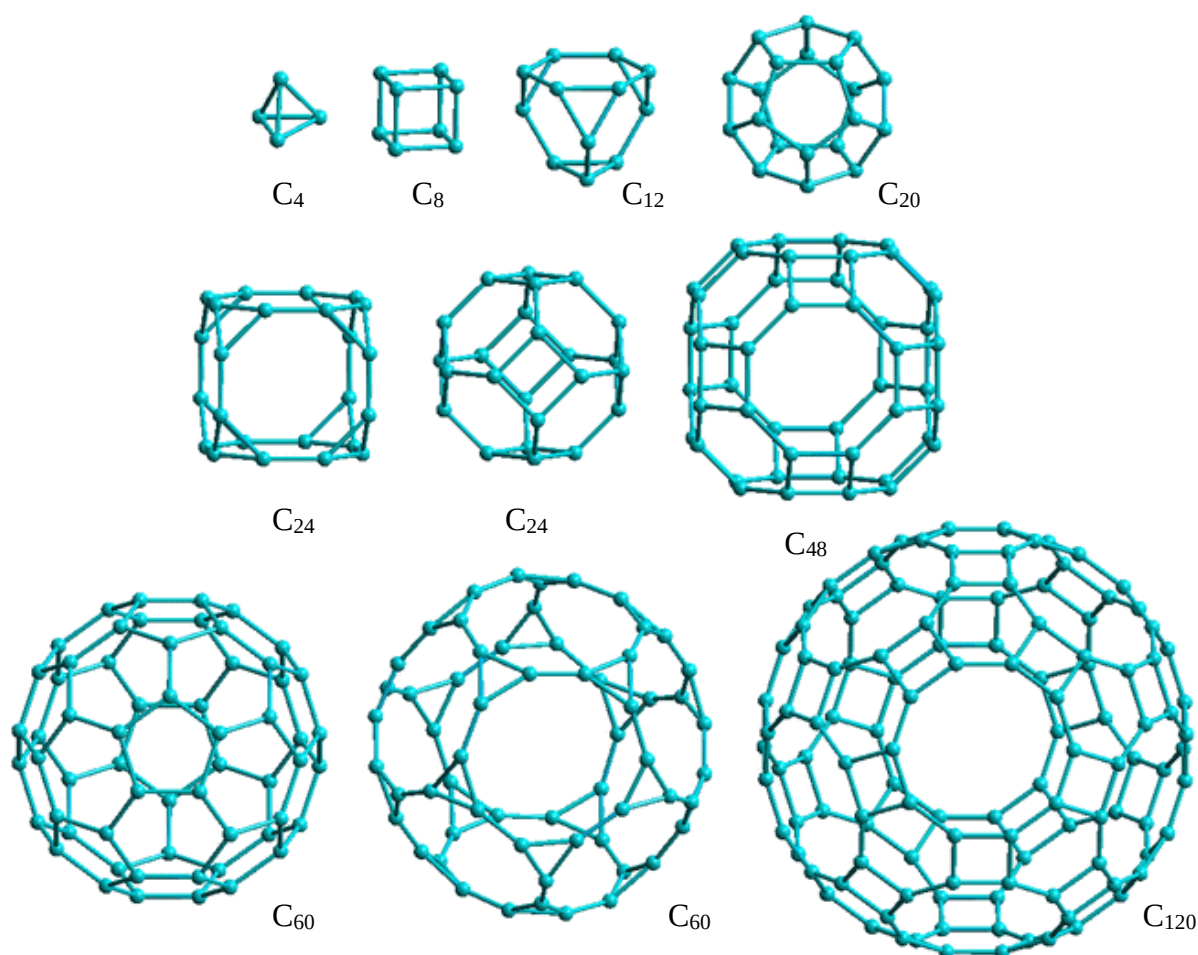


Рис. 2.7. Структуры фуллеренов и фуллереноподобных кластеров.

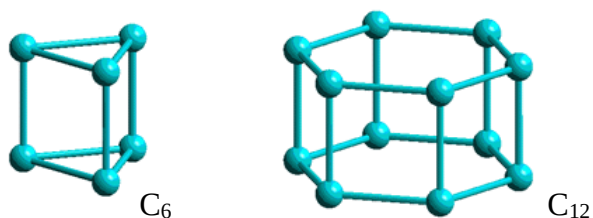


Рис. 2.8. Структуры призмобразных кластеров

Группа $[0D_c, 3]$ представлена фуллереноподобными кластерами, имеющими атомную размерность $3D_a$. Такие кластеры имеют структуру правильных и полуправильных многогранников (рис. 2.7) и призм (рис. 2.8). Число фуллереноподобных кластеров, имеющих вид правильных и полуправильных многогранников, ограничено — всего их может быть только 10, тогда как ограничений на количество призмобразных кластеров нет.

Последняя из квази-нульмерных групп $[0D_c,4]$ содержит каркасные кластеры – 5 полуправильных многогранников (октаэдр, кубооктаэдр, ромбокубооктаэдр, икосододекаэдр и ромбоикосододекаэдр) и неограниченное число антипризм (таблица 2.1). Такие кластеры, по-видимому, являются только модельным абстракцией.

Следующие три группы фаз и наноструктур являются квази-одномерными.

Группа $[1D_c,2]$ содержит линейную карбиновую цепочку ($1D_a$) (рис. 2.9а). Также к этой структурной группе относятся различные деформированные наноструктуры: плоские зигзагообразные и креслообразные цепочки ($2D_a$) (рис. 2.9б и 2.9в), изогнутые в пространстве цепочки ($3D_a$) (рис. 2.9г) и различные спирали ($3D_a$) (рис. 2.9д и 2.9е), число которых не ограничено.

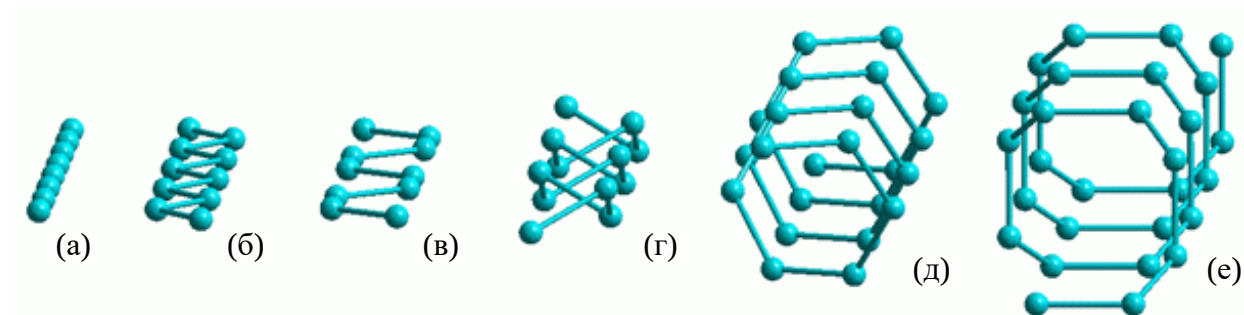


Рис. 2.9. Квази-одномерные наноструктуры группы $[1D_c,2]$: (а) линейная цепочка; (б) и (в) плоские зигзагообразные и креслообразные цепочки; (г) изогнутая в пространстве цепочка; (д) и (е) – спирали.

Группа $[1D_c,3]$ включает в себя зигзагообразные, креслообразные и хиральные однослойные нанотрубки ($3D_a$) (рис. 2.10а-в, соответственно), число которых не ограничено, а также неограниченное число креслообразных нанотрубок с поверхностями из 4- и 8-угольников (рис. 2.10г), зигзагообразную ленту (рис. 2.11а). Из основных структур этой группы можно получить ряд деформированных, которые необходимо рассматривать для модельного построения других углеродных фаз. Деформированными структурами в группе $[1D_c,3]$ являются плоская лента ($2D_a$) (рис. 2.11б), три изогнутых ленты ($3D_a$) (рис. 2.11в-д), неограниченное количество спиральных лент ($3D_a$) (рис. 2.12).

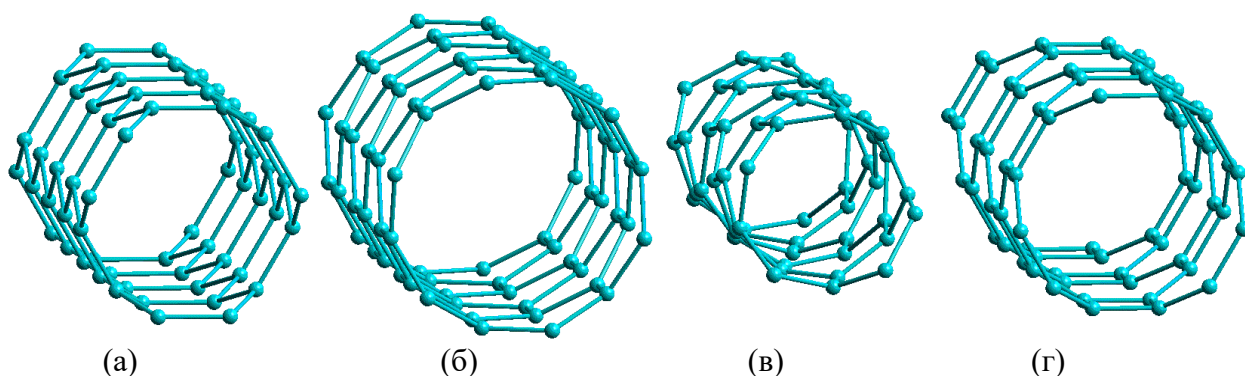


Рис. 2.10. Углеродные нанотрубки структурной группы $[1D_c, 3]$: (а) креслообразная (3,3); (б) зигзагообразная (6,0); (в) хиральная (4,1); (г) УНТ с поверхностью из 4-, 8-угольников

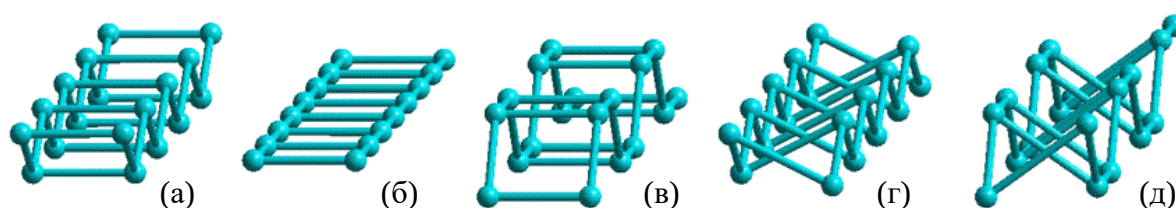


Рис. 2.11. Квази-одномерные нанообъекты структурной группы $[1D_c, 3]$: (а) зигзагообразная, (б) плоская, (в) и (г) изогнутые ленты, соответственно

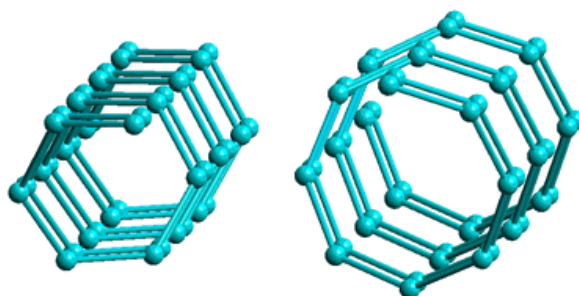


Рис. 2.12. Спиральные ленты структурной группы $[1D_c, 3]$

Последняя из квази-одномерных групп $[1D_c, 4]$ содержит ленты ($2D_a$ и $3D_a$) (рис. 2.13а и 2.13б) и спирали ($3D_a$) (рис. 2.13в) из треугольников и нанотрубки ($3D_a$), поверхности которых состоят из четырехугольников (рис. 2.13г и 2.13д). Число различных нанотрубок и спиралей в данной группе не ограничено. Также как и для случая квази-нульмерной группы $[0D_c, 4]$, большинство содержащихся в группе $[1D_c, 4]$ наноструктур, по-видимому, является только модельной абстракцией.

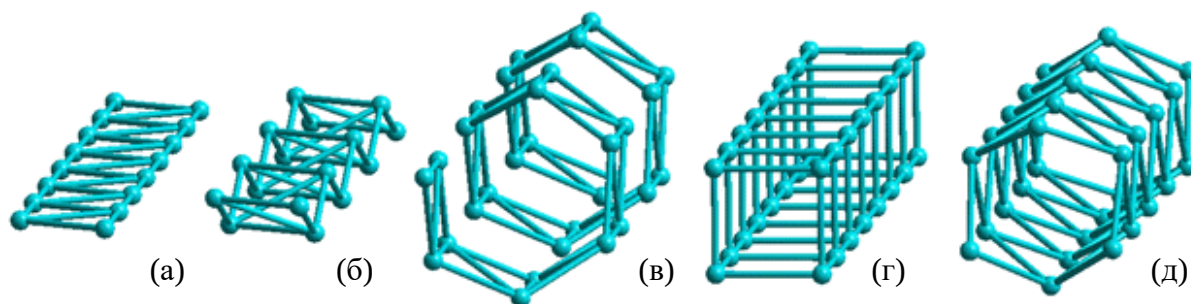


Рис. 2.13. Квази-одномерные нанообъекты структурной группы $[1D_c,4]$: (а) плоская лента; (б) изогнутая лента; (в) спираль; (г) и (д) нанотрубки

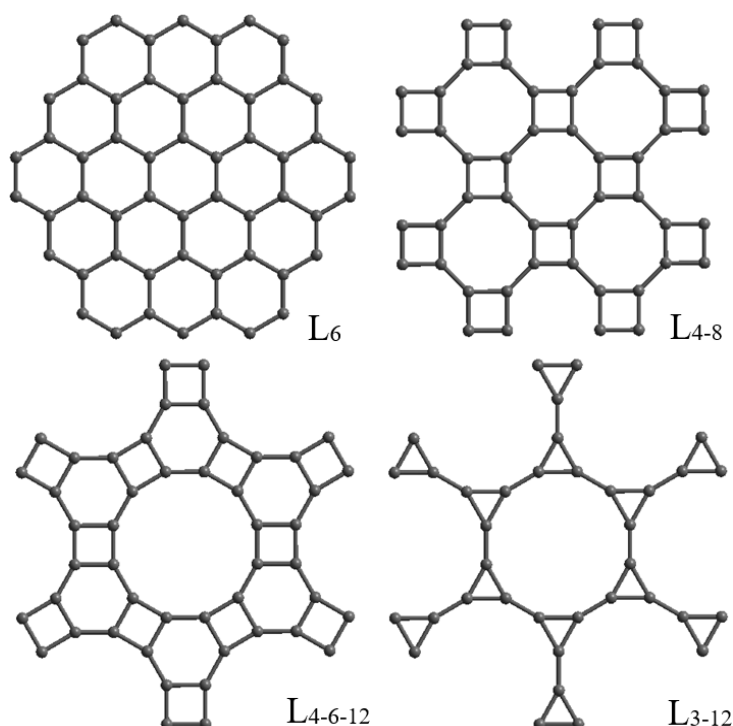


Рис. 2.14. Фрагменты структур графена и графеноподобных слоев группы $[2D_c,3]$

Квази-двумерных групп наблюдается всего две. Первая из таких групп $[2D_c,3]$ включает в себя четыре плоских графеноподобных слоя L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} , L_{4-6-12} ($2D_a$) (рис. 2.14). На основе этих слоев можно получить несколько деформированных гофрированных слоев различных структурных разновидностей: 5 слоев типа L_6 , 7 – типа L_{4-8} , один – типа L_{3-12} , 3 – типа L_{4-6-12} ($3D_a$) (рис. 2.15). Вторая из квази-двумерных групп $[2D_c,4]$ представлена тремя плоскими одноатомными (в толщину) слоями ($2D_a$) (рис. 2.16), несколькими гофрированными слоями, а также плоскими двухатомными слоями

($3D_a$) (рис. 2.17). Большинство структур группы $[2D_c,4]$, по-видимому, должно быть только модельными абстракциями.

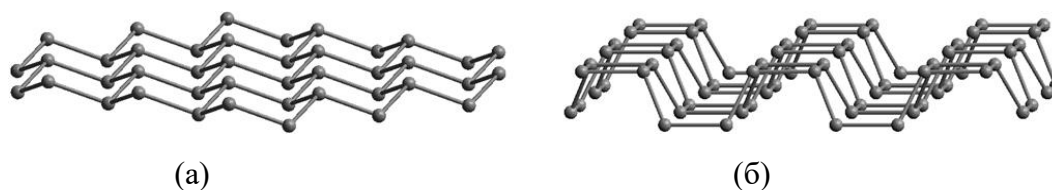


Рис. 2.15. Примеры гофрированных графеновых слоев L_6 (а) и L_{4-8} (б), соответствующих группе $[2D_c,3]$

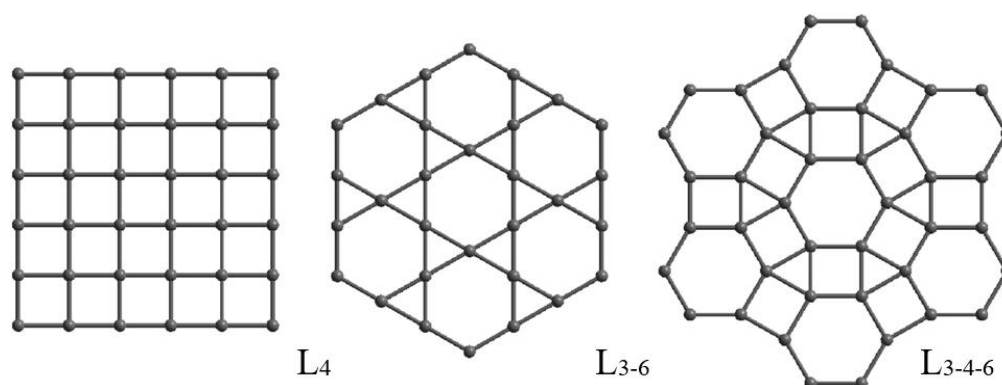


Рис. 2.16. Плоские одноатомные слои структурной группы $[2D_c,4]$

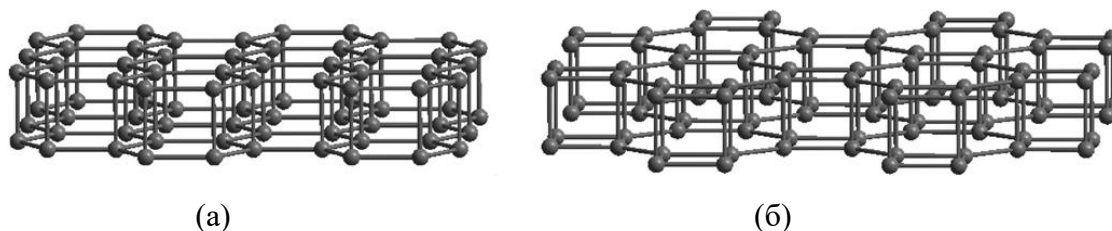


Рис. 2.17. Примеры плоских двухатомных слоев, получающихся в результате сшивки слоев L_6 (а) и L_{4-8} (б) и относящихся к группе $[2D_c,4]$

Существует две группы углеродных фаз с трехмерной структурой. Для обозначения фаз первой из этих групп $[3D_c,3]$ в литературе используется термин трехмерные графиты (3D-графиты) [149]. Одной из первых теоретически исследованных фаз этой группы является металлический углерод [142] с кристаллической структурой, подобной сетке *ths* из 3-координированных узлов [156, 157]. В обзоре [158] была описана группа трехмерных графитов, которые модельно получались в результате сшивки правовинтовых и/или левовинтовых спиралей. Структуры некоторых из этих фаз относятся к следующим типам

одноузловых 3D-сеток: *srs* [156, 157, 158], *utp* [156] и *etb* [159]. Остальные sp^2 фазы могут иметь кристаллические решетки, подобные трехмерным сеткам *nbo-a* [158] и *etc* [159]. Примеры изображения структур 3D-графитов приведены на рис. 2.18. Возможное число таких фаз должно быть ограниченным, однако, сколько всего их может существовать, и каковы их структуры, до сих пор не установлено.

Фазы второй трехмерной группы [$3D_c, 4$] в литературе обычно называют алмазоподобными. Фрагменты кристаллических решеток некоторых алмазоподобных фаз приведены на рис. 2.19. Число таких фаз также должно быть ограниченным. К настоящему времени установлена возможность существования 35 алмазоподобных фаз (не включая кубический алмаз), 17 из которых синтезированы или впервые описаны в работах [33-37, 55, 57, 59, 60, 62, 63, 65], а остальные фазы предсказаны автором диссертации и приведены в параграфе 3.3.

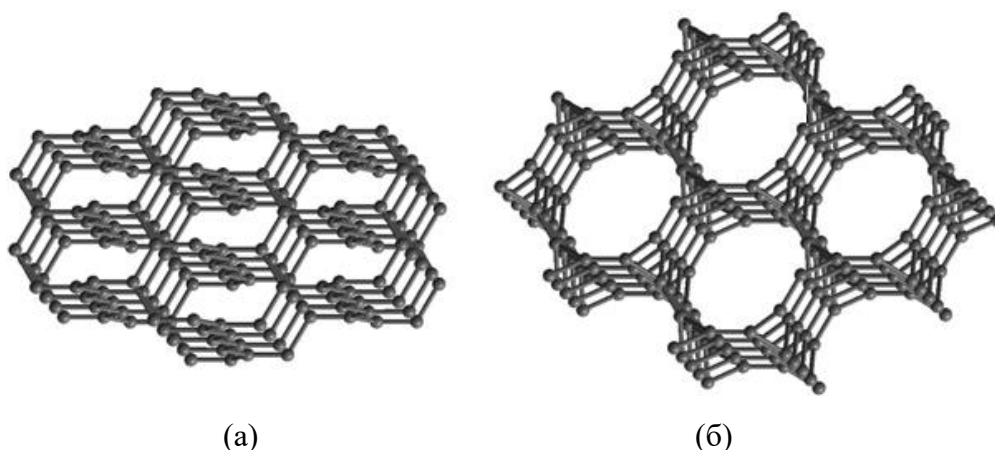


Рис. 2.18. Фрагменты кристаллических решеток углеродных фаз, относящихся к группе [$3D_c, 3$]:

(a) металлический углерод; (б) $C_1 (3_1)$ (обозначение из [160])

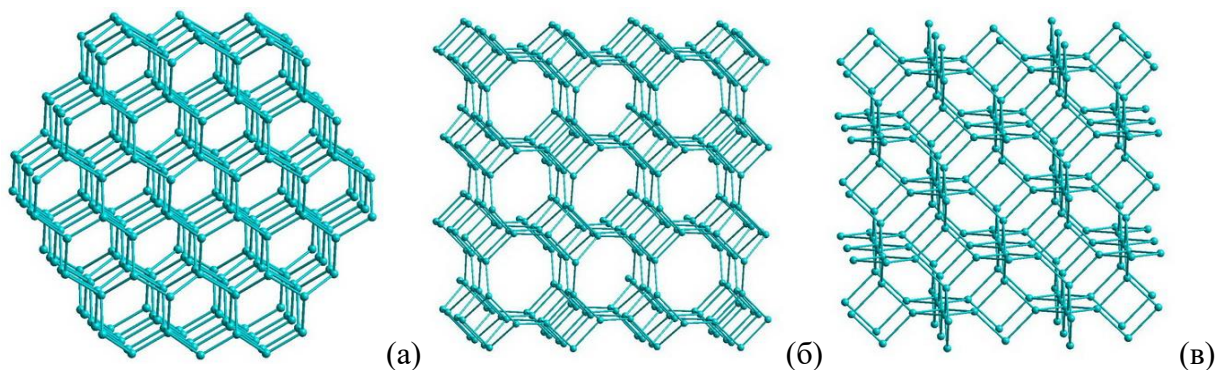


Рис. 2.19. Кристаллические решетки алмазоподобных фаз:

(a) LA5 (Y-углерод); (б) TA5; (в) CA6

Схема, изображенная в виде таблицы 2.1, может быть также использована для классификации углеродных фаз и наноструктур, в которых не все атомные позиции являются кристаллографически эквивалентными. На рис. 2.20 приведены фрагменты таких фаз и наноструктур, имеющие более одного вида кристаллографических позиций и различные кристаллографическую и атомную размерности структур.

Следует так же отметить то, что из описанных в классификационной схеме 12 групп углеродных фаз и наноструктур только 7 описывают основные структуры, которые могут устойчиво существовать в природе, три группы $[0D_c,4]$, $[1D_c,4]$ и $[2D_c,4]$ соответствуют чисто модельным структурам.

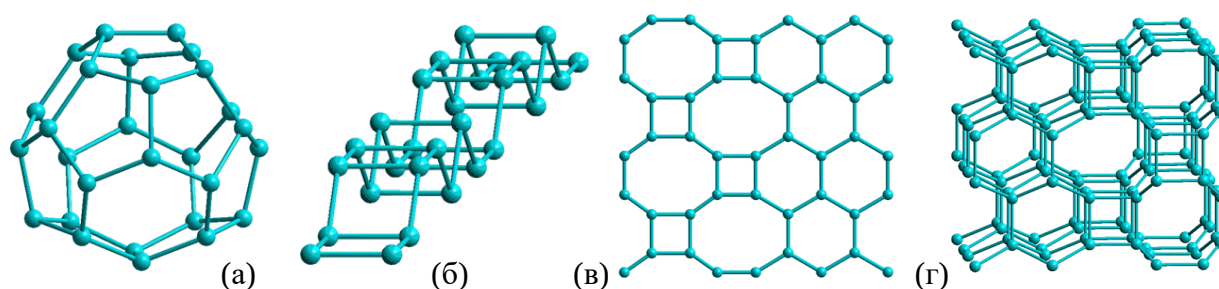


Рис. 2.20. Примеры структур с несколькими кристаллографически неэквивалентными позициями атомов: (а) фуллерен C_{28} $[0D_c,3]$; (б) лента $[1D_c,3]$; (в) графеновый слой $[2D_c,3]$; (г) алмазоподобная фаза $[3D_c,4]$ – гибрид LA3-CA3

Классификационная схема для структур с ковалентным типом связей может быть использована в качестве основы для классификации углеродных фаз с комбинацией ковалентных и ван-дер-ваальсовых типов химических связей (таблица 2.2). Структура таких фаз может быть получена в результате релаксации исходного соединения, которое состоит из структурных элементов, все атомы в которых образуют ковалентные связи, а связи между структурными единицами осуществляются силами ван дер Ваальса. Исходными структурными единицами с ковалентным типом связей являются фазы и нанообъекты структурных групп, соответствующих ячейкам таблицы 2.1. Каждой группе ковалентных фаз и

наноструктур будет соответствовать группа фаз со смешанным типом связей – ковалентно-ван-дер-ваальсовым.

Таблица 2.2. Классификация углеродных фаз и наноструктур со смешанным, ковалентно-ван-дер-ваальсовым типом связей (N_a – число ближайших атомов, с которыми каждый атом образует ковалентные связи, * – возможны две структурные разновидности: обычная и автоинтеркалированная)

nD_c	N_a				
	0	1	2	3	4
$0D_c$	цепочка, плоскость и пар из отдельных атомов	цепочка, плоскость и конденсат из пар связанных атомов	цепочка*, плоскость* и конденсат* из нанокольца	цепочка и плоскость из фуллереноподобных кластеров, фуллерит	цепочка, плоскость и конденсат из каркасных кластеров
$1D_c$	-	-	плоскость и жгут из цепочек плоскость* и жгут* из спиралей	плоскости и жгуты из нанотрубок, лент* и спиралей*	плоскости и жгуты из нанотрубок, лент* и спиралей*
$2D_c$	-	-	-	многослойный графен, графитоподобные фазы, автоинтеркалированные графеновые слои	графитоподобные и автоинтеркалированные фазы из графеновых слоев
$3D_c$	-	-	-	автоинтеркалированные трехмерные графиты	автоинтеркалированные алмазоподобные фазы

Фазы, образующие структурные группы $[nD_c, N_a]_{CV}$ в каждой ячейке таблицы 2.2, получаются из исходных структур $[nD_c, N_a]$ (основных и/или деформированных) в ячейках таблицы 2.1. Например, из отдельных углеродных атомов (структурная группа $[0D_c, 0]$) можно получить цепочки атомов, плоскости атомов или объем, заполненный атомами, взаимодействующих между собой посредством сил ван дер Ваальса ($[0D_c, 0]_{CV}$) (таблица 2.2). Из фуллереноподобных кластеров $[0D_c, 3]$ получаются фуллериты $[0D_c, 3]_{CV}$, из графеновых слоев $[2D_c, 3]$ состоят кристаллы графита $[2D_c, 3]_{CV}$, из однослойных нанотрубок (ОСНТ) $[1D_c, 3]$ состоят жгуты нанотрубок $[1D_c, 3]_{CV}$ и т.д. Кроме

обычных фаз со смешанным типом связей также могут быть получены автоинтеркалированные углеродные фазы. Автоинтеркалированные фазы – это фазы, в которых кристаллические структуры ковалентных предшественников взаимно проникают друг в друга так, что ковалентно-связанная структура исходных предшественников не нарушается [123]. Примером таких фаз являются фазы с кольчужной структурой $[0D_c, 2]_{CV}$ из карбиновых наноколец $[0D_c, 2]$, описанные в работе [161], автоинтеркалированные графиты $[2D_c, 3]_{CV}$ и алмазы $[3D_c, 4]_{CV}$.

Описанная классификационная схема углеродных фаз со смешанным, ковалентно-ван-дер-ваальсовым типом химических связей касается только тех фаз, которые состоят из одинаковых структурных элементов с ковалентным типом связей. Очевидно, что может существовать гораздо большее разнообразие таких фаз, когда структурными элементами выступают разные предшественники с ковалентным типом связей. Примером таких фаз могут быть многостенные нанотрубки, пиподы и онионы [152, 154, 155].

Предложенные схемы классификации могут быть частью более общей схемы классификации, которая сможет модельно описать получение структур всех возможных углеродных соединений, и станет конкретизацией разрабатываемых теорий кристаллических сеток [86, 156-159, 162-168].

2.3. Методика модельного получения структур углеродных соединений

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 (рис. 2.21). Если искомая структура получается сшивкой или совмещением, то показатель n в параметре nD_c структуры-предшественника должен быть меньше или равен соответствующего показателя конечной структуры. При получении искомой структуры операцией разрезания значение

показателя n предшественника должен быть больше либо равен соответствующей величине u 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.

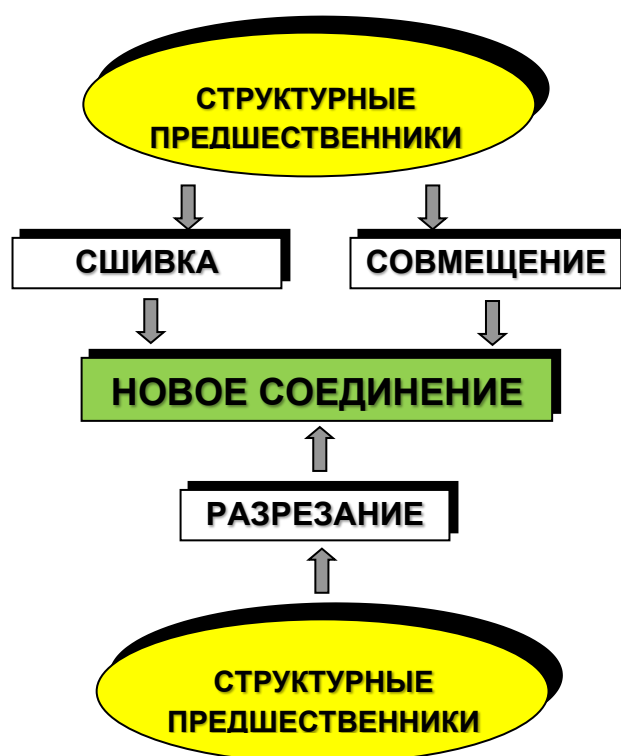


Рис. 2.21. Схема модельного формирования структуры углеродных соединений

Рассмотрим примеры, как описанная в параграфе 2.2 классификационная схема может быть использована для предсказания новых углеродных фаз и наноструктур. Любая из углеродных структур может быть найдена в результате геометрической оптимизации атомных сеток, получаемых в результате сшивки или совмещения наноструктур и фаз, относящихся к группам, соответствующим ячейкам классификационной таблицы 2.1, находящимся левее и не ниже ячейки таблицы, для той структуры, которую необходимо получить. Так, например, графеноподобные слои, относящиеся к группе $[2D_c, 3]$ могут быть получены из

основных и/или деформированных наноструктур, относящихся к группам $[0D_c, 2]$ и $[1D_c, 2]$ (т.е. из наноколец, цепочек или спиралей), в процессе сшивки или совмещения с последующей геометрической оптимизацией. Графеноподобные слои также могут быть получены в результате геометрической оптимизации деформированных слоев, найденных после разрезания связей в алмазоподобных фазах $[3D_c, 4]$ или в слоях группы $[2D_c, 4]$. Общая модельная схема получения структур имеет исключение из описанных правил – невозможно получить каркасные кластеры $3D_a$ группы $[0D_c, 4]$ из фуллереноподобных кластеров группы $[0D_c, 3]$.

Подробнее рассмотрим методику генерации структур углеродных соединений на примере алмазоподобных фаз.

2.4. Методика модельного получения структур полиморфных разновидностей алмаза

Поскольку алмазоподобные фазы относятся к структурной группе $[3D_c, 4]$ классификационной схемы (таблица 2.1), то получить эти фазы можно на основе различных предшественников, имеющих $N_a = 3$ (рис. 2.22). 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 $[3D_c, 3]$.

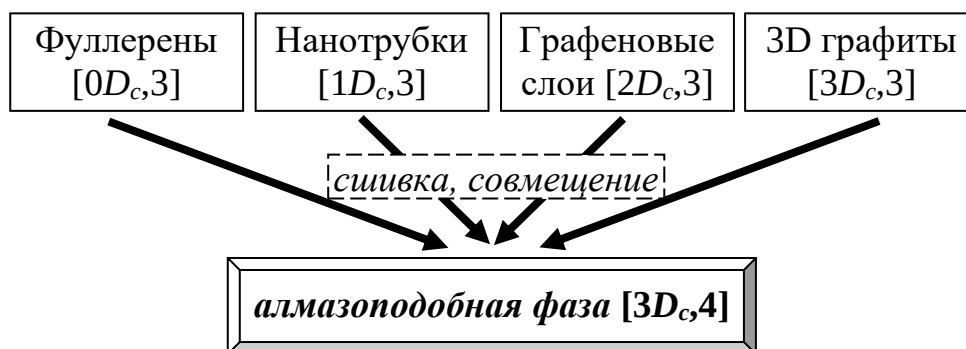


Рис. 2.22. Способы получения структур алмазоподобных фаз

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, однослойных нанотрубок и графеновых слоев представлены на рис. 2.23-2.25, соответственно.

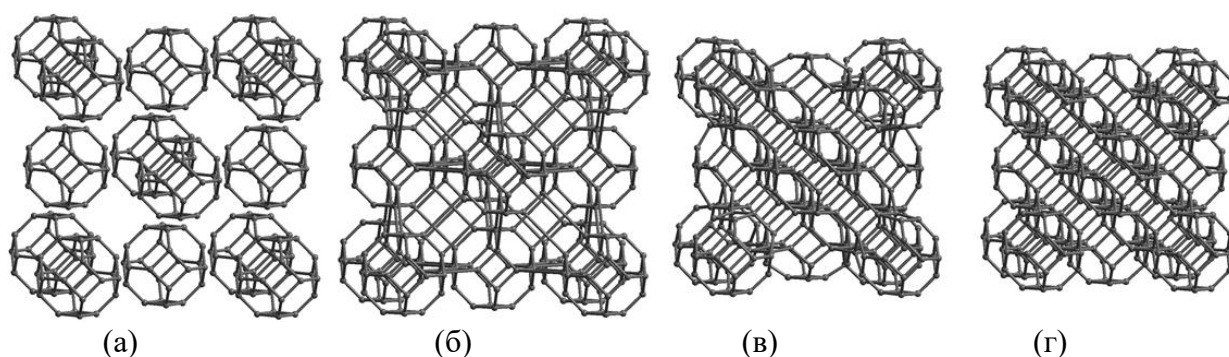


Рис. 2.23. Получение структуры фазы $[3D_c,4]$ из фуллереноподобных кластеров $[0D_c,3]$: (а) кластеры C_{24} в ГЦК упаковке; (б) сшивка кластеров; (в) геометрическая оптимизация сшитых кластеров; (г) конечная структура алмазоподобной фазы

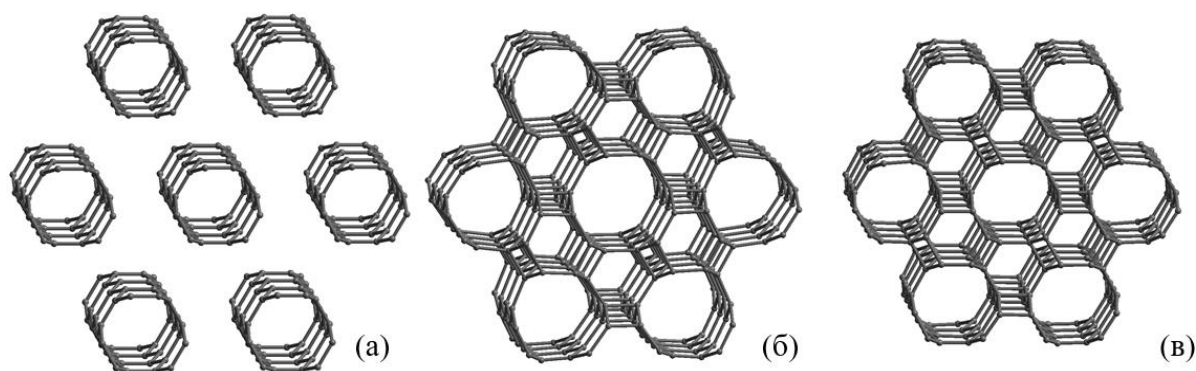


Рис. 2.24. Модельное получение структуры фазы $[3D_c,4]$ в результате сшивки углеродных нанотрубок $[1D_c,3]$: (а) жгут нанотрубок (3,3); (б) геометрическая оптимизация сшитых нанотрубок; (в) итоговая структура алмазоподобная фазы



Рис. 2.25. Этапы формирования структуры алмазоподобной фазы $[3D_c,4]$ из графеновых слоев $[2D_c,3]$: (а) исходные графеновые слои L_{4-8} ; (б) сшивка слоев; (в) геометрически оптимизированная структура алмазоподобной фазы

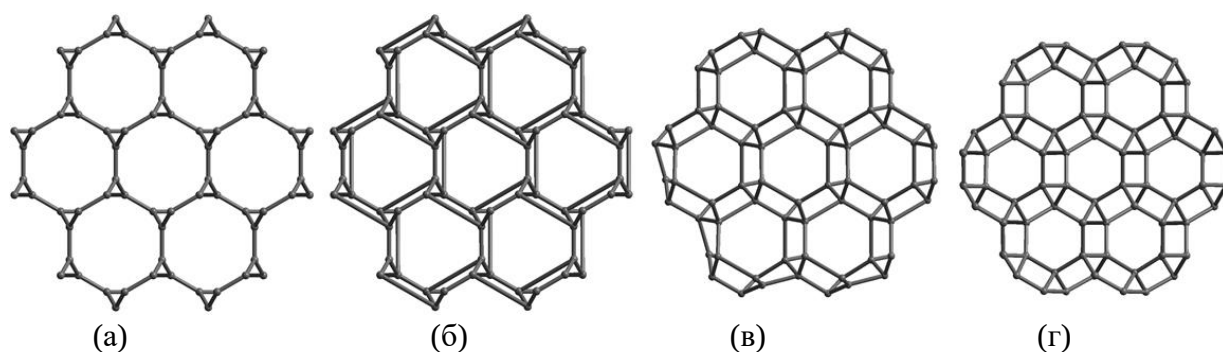


Рис. 2.26. Этапы формирования структуры фазы $[3D_c,4]$ из 3D ковалентно связанного графита $[3D_c,3]$: (а) исходный 3D-графит; (б) образование связей внутри 3D-графита; (в) промежуточная структура; (г) конечная геометрически оптимизированная фаза $[3D_c,4]$

Для предшественника в виде 3D-графита необходимо рассмотреть только способы внутреннего сшивания атомов, поскольку этот предшественник имеет такую же кристаллографическую размерность, как искомая алмазоподобная фаза. Пример процесса превращения структуры $[3D_c,3]$ в $[3D_c,4]$ представлен на рис. 2.26.

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. Примеры образования структур алмазоподобных фаз из фуллереноподобных (0D) и трубчатых (1D) предшественников приведены на рис. 2.27 и 2.28, соответственно. Из

недеформированных графеноподобных слоев (2D), как показал анализ, алмазоподобные структуры не могут быть получены в результате совмещения.

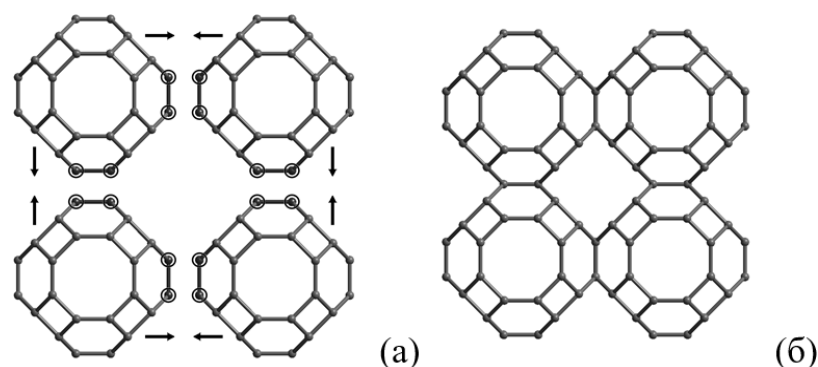


Рис. 2.27. Формирование кристаллической структуры фазы $[3D_c,4]$ в результате совмещения кластеров $[0D_c,3]$: (а) совмещение кластеров C_{48} квадратными гранями; (б) фрагмент структуры алмазоподобной фазы после геометрической оптимизации совмещенных кластеров

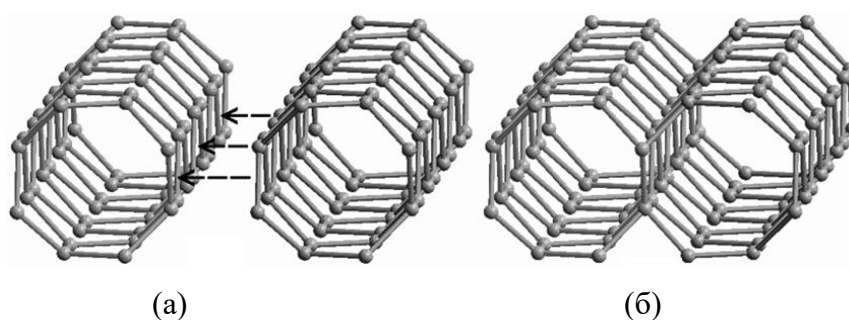


Рис. 2.28. Механизм получения структуры фазы $[3D_c,4]$, основанный на совмещении УНТ $[1D_c,3]$: (а) сближение зигзагообразных нанотрубок (4,0); (б) совмещение стенок УНТ

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 (рис. 2.29а) и способ их объединения (рис. 2.29б). Далее производится перебор возможных вариантов сшивки или совмещения атомов с последующей геометрической оптимизацией (рис. 2.29в).

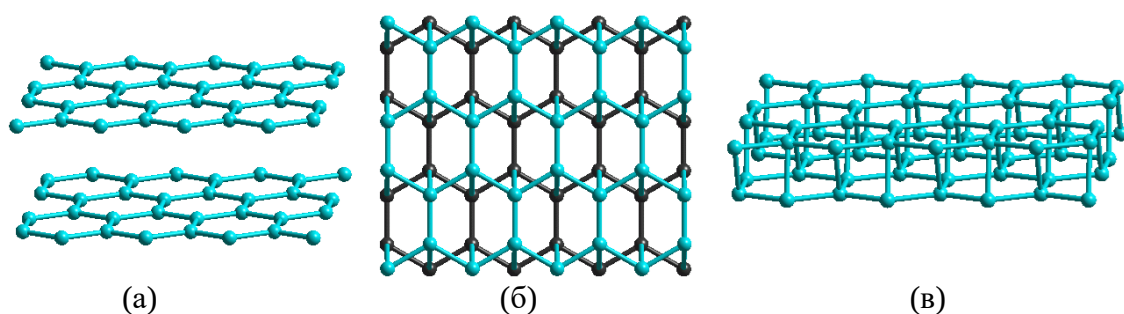


Рис. 2.29. Этапы формирования наноструктуры $[2D_c,4]$ из бислоевого графена $[2D_c,3]$: (а) исходный графен; (б) сшивка графеновых слоев (черным цветом выделен нижний слой); (в) геометрически оптимизированный алмазоподобный бислой

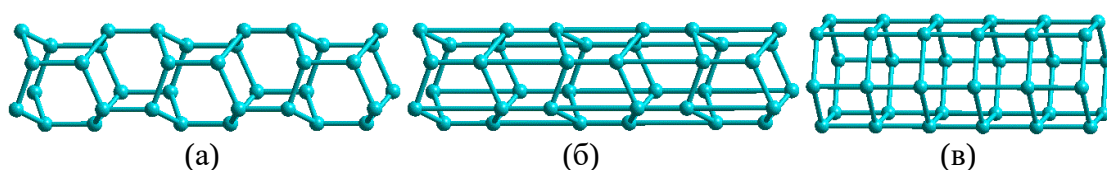


Рис. 2.30. Формирование структуры $[1D_c,4]$ нанотрубки из УНТ $[1D_c,3]$: (а) исходная УНТ (3,0); (б) сшивка атомов УНТ; (в) оптимизированная алмазоподобная нанотрубка

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. Так, все одностенные трубчатые структуры, состоящие из 4-членных циклов, могут быть получены в результате внутренней сшивки обычных одностенных УНТ (рис. 2.30).

2.5. Выводы к главе 2

1. Составлены новые схемы классификации углеродных фаз и наноструктур, в основу которых положены типы образуемых в материалах химических связей и число ближайших атомов, с которым каждый атом образует ковалентные связи. Классификационные схемы позволяют не только описать уже известные фазы, но и являются методической основой для предсказания новых фаз и наноструктур.

2. Разработана методика модельного формирования структуры алмазоподобных соединений в результате процессов сшивки или совмещения предшественников различной пространственной размерности, состоящих из 3-координированных атомов углерода.

ГЛАВА 3. АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ФАЗЫ

Алмаз – структурная разновидность углерода, в которой атомы находятся в четырехкоординированных состояниях (состояния sp^3 гибридизации). Существует ряд экспериментально полученных полиморфных разновидностей алмаза, свойства которых могут изменяться в широких диапазонах [33-57]. Поиск новых структурных разновидностей алмаза, называемых алмазоподобными фазами, представляет большой интерес, так как подобные соединения могут найти широкое применение в качестве конструкционных и абразивных материалов, антикоррозионных покрытий и материалов для оптики и электроники [2, 4, 5, 130, 169, 170]. Решить эту задачу можно на основе разработанной теоретической методики, описывающей формирование всех возможных трехмерных кристаллических структур, состоящих из 4-координированных атомов. Поэтому данная глава посвящена поиску возможной структуры алмазоподобных фаз и расчетам их свойств, а также исследованию устойчивости, способов идентификации и экспериментального получения, базирующихся на использовании метода теории функционала плотности.

3.1. Постановка задачи

Алмазоподобные фазы – это углеродные фазы, в которых каждый атом, как в структуре кубического алмаза, образует четыре ковалентные σ связи с соседними атомами. Фазы с алмазоподобными структурами образуются как в системах, состоящих из атомов одного химического элемента (C, Si, Ge), так и в бинарных (SiC, ZnS и т.п.) и тройных системах (цеолиты и т.п.). Углеродные алмазоподобные фазы можно разделить на две группы: в фазах первой группы все атомы имеют одинаковую степень гибридизации, близкую к sp^3 , и находятся в кристаллографически эквивалентных позициях. У другой группы фаз состояния гибридизации атомов также близкие к sp^3 , но кристаллографически не эквивалентные. Фазы первой группы являются основными, и их количество должно быть ограничено. Число фаз второй группы велико, и они вряд ли могут быть классифицированы.

Первым и основным соединением из 4-координированных атомов углерода является кубический алмаз – одна из основных аллотропных модификаций углерода, встречающаяся в природе. Первые сообщения о синтезе монокристаллических алмазов появились в 1955 году [6, 171]. В кристаллах алмаза все атомы углерода образуют по четыре ковалентные связи (с валентным углом 109.471°) с соседними атомами и находятся в состоянии sp^3 гибридизации. Все атомные позиции в алмазной структуре являются кристаллографически эквивалентными. Кристаллическая решетка кубического алмаза относится к пространственной группе симметрии $Fd\bar{3}m$. Кубическая гранецентрированная элементарная ячейка алмаза с параметром $3.567 \text{ \AA}$ [2] содержит 8 атомов. Описывать такую структуру также можно ромбоэдрической примитивной ячейкой, в базисе которой находятся два атома с координатами $(0, 0, 0)$ и $(1/4, 1/4, 1/4)$. Расчетная плотность алмаза – 3.516 г/см^3 . Кубический алмаз является диэлектриком с шириной запрещенной зоны 5.48 эВ при комнатной температуре [2]. Алмаз имеет самый высокий среди всех известных кристаллических соединений модуль объемной упругости (442 ГПа [172]), а также обладает самой высокой твердостью ($80\text{-}120 \text{ ГПа}$ [173]). Значение энергии когезии алмаза составляет 170 ккал/моль [1, 2, 174], которое указывает на высокое значение энергии C-C связей ($\sim 85 \text{ ккал/моль}$). Алмаз обладает высокой теплопроводностью, превышающей теплопроводность серебра и меди, которая находится в диапазоне значений от 900 до $2300 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ при 300 К [175]. При комнатной температуре и нормальном давлении алмаз метастабилен, однако превращение алмаза в графит наблюдается только при температурах выше 1700 К в вакууме или в инертной атмосфере [2].

Кроме кубического алмаза (политип 3C) экспериментально и теоретически исследован ряд гексагональных политипов алмаза, из которых наиболее известным является 2H политип, также называемый лонсдейлитом [35, 176-182]. Впервые 2H алмаз был синтезирован Банди и Каспером из графита при постоянном давлении 13 ГПа и температуре выше 1000°C [35]. Кроме того, 2H политип алмаза был обнаружен в остатках метеоритов [177] и межпланетной

пыли [178]. Гексагональная элементарная ячейка лонсдейлита имеет параметры $a = 2.52 \text{ \AA}$, $c = 4.12 \text{ \AA}$ и содержит 4 атома [35]. Пространственная группа симметрии – $P6_3/mmc$. Плотность данной фазы составляет 3.51 г/см^3 , что фактически соответствует плотности алмаза. Экспериментально установленный объемный модуль составил $(425 \pm 25) \text{ ГПа}$ [180]. Моделирование структуры 2Н алмаза при нормальных и сдвиговых напряжениях показало, что его прочность при вдавливании может на 58 % превосходить подобную величину 3С алмаза [183]. В работе [182] была теоретически определена ширина запрещенной зоны 2Н алмаза – 3.5 эВ. Среди всех политипов алмаза только политип 2Н (наряду с кубическим алмазом) содержит атомы, находящиеся в эквивалентных кристаллографических состояниях.

Третья алмазоподобная фаза была впервые синтезирована Аустом и Дрикамером из обычного графита при низких температурах ($T = 77$ и 296 К) и давлении $P > 15 \text{ МПа}$ [33]. Элементарная ячейка фазы относится к кубической сингонии ($Pm\bar{3}m$) с постоянной решетки $a = 5.545 \text{ \AA}$ и числом атомов $Z = 24$ [33], расчетная плотность фазы $\rho = 2.80 \text{ г/см}^3$. Впервые интерпретация структуры этой фазы, как фазы, состоящей из структурных элементов C_{24} , была предложена в работе [34]. Теоретически рассчитанная ширина запрещенной зоны для этой фазы составила 1.6 эВ, объемный модуль – 196 ГПа [184].

Углеродная C_8 (BC8) фаза высокой плотности – четвертая из экспериментально исследованных алмазоподобных фаз. Эта фаза была синтезирована Матюшенко и др. в результате осаждения углерода из плазмы [36], а также ее структура и свойства были исследованы теоретически [37, 60, 174, 185-190]. Кубическая элементарная ячейка ($Ia\bar{3}$) BC8 фазы имеет параметр $a = 4.279 \text{ \AA}$ и содержит 16 атомов [36]. Соответствующая плотность – 4.07 г/см^3 , которая более чем на 15 % превосходит плотность кубического алмаза. Структуру синтезированной BC8 фазы удалось расшифровать Джонстону с соавторами [37]. Теоретически рассчитанные ширина запрещенной зоны и объемный модуль BC8 соответственно составили 2.4–2.5 эВ [60, 174, 189] и 350 ГПа [189].

Следующая кубическая алмазоподобная фаза с постоянной решетки $7.80 \text{ \AA}$ была синтезирована Зангом с соавторами в результате псевдотопотактического преобразования многостенных УНТ в метаноле при пикосекундном импульсном лазерном облучении [55]. Структура этой фазы может соответствовать предсказанному ранее Шеном и Яном ГЦК T -углероду, который состоит из множества ковалентно связанных тетраэдрических звеньев и имеет плотность $\sim 1.52 \text{ г/см}^3$, ширину запрещенной зоны $\sim 2.2 \text{ эВ}$, объемный модуль $\sim 172 \text{ ГПа}$ и твердость по Виккерсу $\sim 62 \text{ ГПа}$ [56].

Последняя алмазоподобная фаза ($bcc\text{-C}_{48}$) из первой группы была получена группой исследователей под руководством Покропивного в процессе сверхкритического флюидного синтеза при использовании сажи как предшественника при давлении 180 МПа и температуре $500\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$ [57]. Кубическая кристаллическая решетка с параметром $a = 8.96 \pm 0.05 \text{ \AA}$ этого углеродного соединения близка к цеолитовому типу KFI [57]. В результате ТФП расчетов установлен объемный модуль (285 ГПа) и ширина запрещенной зоны (2.61 эВ) фазы $bcc\text{-C}_{48}$ [57].

Ряд алмазоподобных фаз первой группы был предсказан в результате молекулярно-механического или квантово-механического моделирования.

Первые из таких фаз – суперкубан и тетраэдрический алмаз (T -углерод), предложенные Бердетом и Ли в работе [58]. Структуру суперкубана можно представить в виде сшитых углеродных каркасов молекул кубана, которые были синтезированы Итоном и Колем [191], так, что кубические каркасы молекул оказываются соединенными между собой углерод-углеродными связями по направлениям диагоналей кубических молекул. На элементарную, объемно-центрированную кубическую ячейку с параметром $a = 4.889 \text{ \AA}$ приходится 16 атомов [190]. Суперкубан имеет плотность 2.730 г/см^3 и ширину запрещенной зоны 2.36 эВ [190].

Шесть алмазоподобных фаз были предложены и теоретически исследованы Боманом и Гальвао в работе [59]: 8-тетра(2,2)тубулан, 16-тетра(2,2)тубулан, 12-гекса(3,3)тубулан, 24-гекса(2,0)тубулан, 36-гекса(3,3)тубулан и

8-тетра(3,3)тубулан. Модельно первые пять из этих фаз получаются в результате продольной сшивки жгутов одностенных углеродных нанотрубок (УНТ) одинаковой хиральности – (2,2), (3,3) и (6,0). Рассмотрим подробнее каждую из этих фаз.

Модельно структуру кристаллической решетки 8-тетра(2,2)тубулана (ректангулан, bct C_4 [60]) можно получить путем продольной сшивки креслообразных углеродных нанотрубок (2,2) [59, 62]. Элементарная ячейка этой фазы тетрагональная с параметрами $a = 4.283 \text{ \AA}$ и $c = 2.540 \text{ \AA}$ [59], содержит 8 атомов, пространственная группа симметрии – $I4/mmm$. Плотность ректангулана оказалась равной 3.425 г/см^3 , которая на 4.6 % меньше плотности алмаза. Особый интерес представляют прочностные характеристики ректангулана – теоретически определенный объемный модуль упругости составил 403 ГПа [59], что всего лишь на 6.8 % меньше значения для алмаза. В более поздних работах [192, 193] было установлено, что 8-тетра(2,2)тубулан должен быть полупроводником с шириной запрещенной зоны $\sim 3.78\text{--}5.14 \text{ эВ}$. Также в работах [192, 193] было установлено, что ректангулан может быть синтезирован из графита при низкой температуре и давлении $> 18.6 \text{ ГПа}$. Авторами работ [194-198] были экспериментально получены прозрачные алмазоподобные фазы (квази-лонсдейлиты) из графита при высоком давлении (18 ГПа) и комнатной температуре, которые обратно преобразуются в графит при давлении $\sim 2 \text{ ГПа}$. В результате модельных исследований, проведенных в работе [199], показано, что вероятная структура этих фаз состоит из чередующихся слоев лонсдейлита и ректангулана.

Алмазоподобный 16-тетра(2,2)тубулан [59] имеет в своей структуре блоки, представляющие собой углеродные нанотрубки (2,2). Эта фаза отличается от 8-тетра(2,2)тубулана тем, что нанотрубки (2,2) сшиты между собой лестничным образом. Тетрагональная элементарная ячейка этой фазы имеет параметры $a = 6.409 \text{ \AA}$ и $c = 2.549 \text{ \AA}$ и содержит 16 атомов углерода, плотность фазы – 3.048 г/см^3 , пространственная группа симметрии – $I4/mmm$ [59]. Рассчитанный объемный модуль данной фазы составил 352 ГПа [59]. В работе [62] было

установлено, что фаза из полимеризованных нанотрубок (2,2) является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.70 эВ.

12-гекса(3,3)тубулан можно модельно получить в результате продольной сшивки УНТ (3,3) [59]. Элементарная ячейка этой фазы относится к гексагональной сингонии ($P6_3/mmc$) с параметрами $a = 5.966 \text{ \AA}$ и $c = 2.602 \text{ \AA}$, причем в ней содержится 12 атомов [59]. Расчетная плотность фазы и объемный модуль соответственно равны 2.984 г/см^3 и 332 ГПа [59].

В отличие от предыдущих трех фаз структура 24-гекса(2,0)тубулана может быть модельно получена на основе продольной сшивки различных жгутов одинаковых зигзагообразных УНТ: (2,0), (3,0) или (6,0) [59]. Гексагональная кристаллическая решетка ($P6/mcc$) этой фазы характеризуется параметрами $a = 6.722 \text{ \AA}$, $c = 4.213 \text{ \AA}$ и $Z = 24$ атома. Расчетная плотность – 2.904 г/см^3 . Вычисленный объемный модуль 24-гекса(2,0)тубулана – 326 ГПа [59].

Пятая из предсказанных в работе [59] фаз – 36-гекса(3,3)тубулан ($R\bar{3}m$) – сформирована в ходе полимеризации жгутов креслообразных нанотрубок (3,3) [59]. Рассчитанные параметры тригональной элементарной ячейки $a = 10.222 \text{ \AA}$ и $c = 2.527 \text{ \AA}$, число атомов в ней $Z = 36$. Эта фаза обладает плотностью 3.140 г/см^3 и объемным модулем 342 ГПа [59].

Также Боманом и Гальвао [59] была теоретически исследована алмазоподобная фаза (8-тетра(3,3)тубулан), получающаяся в результате сшивки углеродных каркасов ладдерановых молекул. В работе [200] было показано, что структура этой фазы может быть образована в результате сшивки графеновых слоев. В ромбической элементарной ячейке этой $Imma$ фазы с параметрами $a = 4.9327 \text{ \AA}$, $b = 2.5434 \text{ \AA}$ и $c = 4.1958 \text{ \AA}$ содержится 8 атомов [201]. Расчеты методом ТФП показали, что плотность, ширина запрещенной зоны и объемный модуль ромбической фазы составляют 3.031 г/см^3 , 2.8 эВ и 324.7 ГПа , соответственно [201].

Еще одна из теоретически исследованных алмазоподобных углеродных фаз – полициклопропановая фаза ($hcr \text{ C}_3$). Эта фаза была впервые предложена Шульцем и Люном в работе [60]. Гексагональная плотноупакованная решетка этой фазы

может быть модельно сформирована в результате сшивки углеродных каркасов циклопропановых колец. Гексагональная элементарная ячейка *hcr* C₃ (*P6₃/mmc*) с параметрами $a = 4.40 \text{ \AA}$ и $c = 2.51 \text{ \AA}$ содержит 6 углеродных атомов. Соответствующая плотность равна 2.84 г/см^3 . Данная фаза представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны 2.3 эВ [60].

Алмазоподобная фаза из полимеризованных нанотрубок (4,0) была впервые предложена Домингосом [62]. Структура фазы представляет собой ковалентно связанные одностенные УНТ (4,0). Тетрагональная элементарная ячейка этой *I4/mcm* фазы содержит 32 атома. Расчеты показали, что кристалл из полимеризованных нанотрубок (4,0) имеет плотность 3.23 г/см^3 , а также должен быть полупроводником с шириной запрещенной зоны 3.18 эВ [62].

Одиннадцатая алмазоподобная фаза (*bcc* C₆) была изучена в рамках ТФП расчетов группой Лауэ и Козна в работе [63]. Эта фаза имеет $Im\bar{3}m$ решетку из плотно упакованных блоков C₂₄ с позицией Уайкова $12d$ (0.500, 0.250, 0.000). Расчетные значения параметра решетки составляют $4.39\text{--}4.34 \text{ \AA}$, $\rho = 2.826 \text{ г/см}^3$, $B_0 = 352 \text{ ГПа}$, твердости по Виккерсу – 84.5 ГПа , ширины запрещенной зоны (E_g) – от 2.13 до 2.5 эВ [63, 190].

Следующая фаза из sp^3 гибридизированных атомов углерода была предложена Пикардом и соавторами [65] и обозначена как углеродная хиральная каркасная структура C-CFS (пространственная группа – *P6₁22*). Гексагональная элементарная ячейка имеет параметры $a = 3.569 \text{ \AA}$ и $c = 3.374 \text{ \AA}$ и содержит 6 атомов [65]. Плотность C-CFS – 3.215 г/см^3 , ширина запрещенной зоны – $4.12\div 5.5 \text{ эВ}$, объемный модуль – $390\div 428 \text{ ГПа}$ [65, 202].

В работе [66] группой А.Р. Оганова была предсказана углеродная фаза высокой плотности *hP3*. Гексагональная ячейка (*P6₂22*) *hP3* имеет параметры $a = 2.605 \text{ \AA}$ и $c = 2.801 \text{ \AA}$. Атомная позиция Уайкова – C $3c$ (0.5000, 0.0000, 0.0000). Расчетные значения свойств: $\rho = 3.635 \text{ г/см}^3$, $B_0 = 432.7 \text{ ГПа}$, твердость – 87.6 ГПа , $E_g = 2.0\text{--}3.0 \text{ эВ}$ [66]. Немного позднее коллективом под руководством Оганова была предсказана еще одна фаза – ромбический Y-углерод, который может быть сформирован на основе графита [68]. Кристаллическая *Stsa*

решетка этой фазы имеет параметры $a = 4.364 \text{ \AA}$, $b = 5.057 \text{ \AA}$, $c = 4.374 \text{ \AA}$. Структура состоит из 4- и 8-членных циклов и характеризуется одной позицией Уайкова: C (0.681, 0.635, 0.410). Согласно расчетам энтальпии, она может быть получена из графита при сжатии $\sim 26.5 \text{ ГПа}$ [68].

Пятнадцатая полиморфная разновидность алмаза – $f_{cc}\text{-C}_{12}$ – была изучена Ху и соавторами в работе [69]. Эта фаза имеет ГЦК решетку ($Fm\bar{3}m$) из ковалентно связанных кластеров C_{12} . Параметр элементарной ячейки равен $9.36 \text{ \AA}$. Атомная позиция Уайкова – $96k$ (-0.693, -0.420, 0.307) [69]. Также в этой работе были рассчитаны следующие свойства $f_{cc}\text{-C}_{12}$: плотность (2.34 г/см^3), объемный модуль (259.39 ГПа), модуль сдвига (164.24 ГПа) и ширина запрещенной зоны ($\sim 2.7 \text{ эВ}$).

Последняя из теоретически исследованных sp^3 фаз первой группы, названная $rh6\text{-II}$, была предложена Ваном и соавторами в работе [203]. Ромбоэдрическая структура этой фазы ($R\bar{3}m$) характеризуется параметрами тригональной элементарной ячейки $a = 7.012 \text{ \AA}$ и $c = 2.509 \text{ \AA}$. Фаза $rh6\text{-II}$ имеет объем $V_0 = 5.94 \text{ \AA}^3/\text{атом}$, $B_0 = 408 \text{ ГПа}$ и $E_g = 1.04 \text{ эВ}$.

К синтезированным алмазоподобным фазам второй группы относятся политипные и полиморфные разновидности алмаза. Политипы отличаются упаковкой атомных слоев. Политип 4Н синтезирован Шармой с соавторами в процессе импульсной лазерно-индуцированной реактивной закалки жидкого декалина на поверхности поликристаллической вольфрамовой подложки [41]. В эксперименте, поставленном Фринклагом и др., был получен политип 6Н при использовании микроволновой плазмы и газовой смеси $\text{Ar}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2$ при низком давлении [39]. Также этот политип наблюдал Бхаргава в пленках алмаза, полученных методом химического осаждения паров на монокристаллическом Si [40]. Политип 8Н был синтезирован группой Капила путем циклического роста/травления с помощью ацетилено-кислородного пламени [43], а также Ваном и соавторами в результате интенсивного (20 кВт) синхротронного рентгеновского облучения графита при нормальном давлении [44]. Лифшиц с коллективом впервые экспериментально обнаружили политип 9R при исследовании эпитаксиального роста углерода на кремниевой подложке [46]. Позднее был

экспериментально получен политип 15R при осаждении углерода из ацетилено-кислородного пламени на поликристаллическую подложку из молибдена [42]. В экспериментах Гогоци показано, что кубический алмаз можно трансформировать в политипы 21R и 6H при высоких нагрузках алмазным индентором [45]. Кроме того, в работе [204] в структуре алмазных образцов, полученных из углеродных онионов при 15 ГПа и 2000 °С, наблюдались фрагменты таких политипов, как 2H, 4H, 9R и 15R.

Кроме этих политипов алмаза к синтезированным алмазоподобным фазам второй группы относится еще несколько фаз. В работе [205] Мао с соавторами при сильном сжатии (~ 17 ГПа) 2H графита получили графито-алмазную материал, который при уменьшении давления преобразуется обратно в графит. При дальнейших теоретических исследованиях было установлено, что алмазная составляющая, наиболее вероятно, имеет структуру одной из четырех предсказанных алмазоподобных фаз: моноклинных *M*- (пространственная группа – $C2/m$) [64, 192, 193] или *S*-углеродов ($P2/m$) [53], орторомбических *W*- ($Pnma$) [67, 206], *Z*- ($Cmmm$) [52, 53, 70] или *O*-углеродов (еще обозначается как *R*-углерод, $Pbam$) [53, 71].

Высокопрочная гексагональная алмазоподобная фаза была синтезирована Ваном с коллегами в результате сильного ($P \approx 75$ ГПа) статического сжатия ассоциата из УНТ с диаметрами от 18 до 51 Å [51]. С высокой вероятностью структура этой sp^3 фазы подобна структурам модельно исследованных ромбических *P*- (пространственная группа – $Pmmm$) [53] или *Z*-углеродов (или C_{60} - C_8) [52], в которых содержатся ковалентно связанные звенья из УНТ (2,2).

Завершают ряд синтезированных фаз второй группы тетрагональный *p*-алмаз [207, 208], который был получен в результате ударного сжатия графита, и моноклинный *M*-алмаз, нанокристаллиты которого были получены из онионов при давлении 10 ГПа и температуре 1850 °С [23]. Структуры этих фаз рассматривают как деформированные структуры кубического алмаза.

Кроме экспериментально полученных фаз также был теоретически исследован ряд алмазоподобных углеродных фаз второй группы.

В первую очередь, к модельно исследованным sp^3 фазам второй группы относятся гексагональные и ромбоэдрические поли типы алмаза (за исключением 2Н и 3С), т.к. среди всех алмазоподобных фаз их структурные характеристики и свойства в наименьшей мере отличаются от соответствующих характеристик кубического алмаза [182, 209]. Остальные алмазоподобные структуры термодинамически менее стабильны и обладают кристаллическими решетками и свойствами, значительно отличающимися от алмазных. К таким фазам относятся углеродные клатраты двух стандартных разновидностей: I тип клатрата – C_{46} , состоящий из полиэдров C_{20} и C_{24} (пространственная группа – $Pm\bar{3}n$) [210-214], II тип клатрата – C_{136} ($Fd\bar{3}m$), состоящий из многогранников C_{20} и C_{28} [210-214]. Существуют и другие типы клатратов, наиболее известным из которых считается C_{40} ($P6/mmm$), в структуре которого содержатся полиэдры C_{20} , C_{24} и C_{26} [212, 214, 215]. Стоит отметить, что многие из предсказанных фаз могут обладать клатратоподобными кристаллическими решетками, как, например, гексагональный клатрат C_{16} ($P6/mmm$), получающийся при коалесценции фуллеренов C_{36} и нефуллереновых молекул C_{14} [216], и кубическая фаза ($Pm\bar{3}$), состоящая из полимеризованных каркасных молекул C_8 и C_{20} [217].

Структуры алмазоподобных фаз могут быть сформированы не только из кластерных блоков, но и из нанотрубок [52, 62], графеновых слоев [53, 64, 67, 70-72, 74, 218] или 3D-графитов [219]. Например, в результате продольной сшивки одностенных УНТ (3,0) получается $Pmta$ фаза второй группы [62]. В ходе ковалентного связывания графеновых слоев в графите, вызванного сильным сжатием, предсказано формирование структур M -углерода [64], Sco - C_8 [52], W -углерода [67], $mC12$, $mC32$ и $oC16$ -I [218], S -углерода [53], P -углерода [53], Z -углерода [70], O -углерода [71], углерода- $M10$ [72] и $Cmmm$ - C_{32} [74]. На основе металлического углерода [220] предсказана триклинная sp^3 фаза tcl -16 [219].

Как правило, углеродные алмазоподобные фазы имеют плотность меньше алмазной. Однако некоторые из алмазоподобных фаз могут иметь плотность, превосходящую алмазную, подобно синтезированной ОЦК фазе C_8 [36]. К таким

фазам относятся тетрагональная фаза высокой плотности ST12 (пространственная группа – $P4_32_12$) [187, 189], ромбоэдрическая $R8 (R\bar{3})$ [61], а также сверхплотные тетрагональные $tI12 (I42d)$ и $tP12 (P4_32_12)$ структуры [221].

Число алмазоподобных фаз второй группы огромно, поэтому далее они не будут рассматриваться в данной работе, посвященной анализу структуры и свойств алмазоподобных фаз, в которых все атомы находятся в эквивалентных кристаллографических позициях.

Кроме углеродных алмазоподобных фаз возможно существование ряда сверхплотных углеродных соединений при очень высоких давлениях ($P > 1.2$ ТПа) [174, 185-188, 222]. В этих фазах в результате сильного сжатия углерода (кубического алмаза) происходит постепенный переход от ковалентного типа связей к металлическому, сопровождающийся увеличением координационного числа, что коренным образом отличает их от алмазоподобных фаз. Поэтому фазы сильного сжатия, так же как и алмазоподобные фазы второй группы, не будут далее рассматриваться в диссертационной работе.

Таким образом, из данного обзора следует, что атомы углерода могут находиться в различных гибридизированных состояниях, вследствие чего из них образуются полиморфные разновидности с различными структурами. Углеродные фазы из атомов в состояниях sp^n гибридизации ($n \approx 3$) имеют структуры, близкие к структуре алмаза, и называются алмазоподобными фазами. Различие в структурах алмазоподобных фаз должно обуславливать различие их свойств. В настоящее время ведется интенсивный поиск новых углеродных фаз с алмазоподобными структурами, которые могут найти широкое практическое применение в качестве абразивных материалов, защитных покрытий, материалов для электроники и оптики. Однако закономерности формирования таких фаз остаются недостаточно изученными, отсутствует классификационная схема алмазоподобных фаз, и остается неясным, сколько таких фаз может быть и какова их структура. Поэтому необходимо выполнить детальное исследование возможной структуры алмазоподобных фаз, свойств, термической стабильности и способов экспериментального получения в рамках первопринципного моделирования.

3.2. Детали расчетов

Алмазоподобные фазы, состоящие из 4-координированных атомов (в состоянии sp^3 гибридизации), могут быть получены сшивкой или совмещением предшественников, состоящих из 3-координированных атомов (sp^2 гибридизация). В качестве предшественников могут выступать фуллереноподобные кластеры, однослойные УНТ, графеновые слои и 3D-графиты. Любая алмазоподобная фаза обозначалась как « PF_n », где P – обозначение предшественника, F – способ получения, n – порядковый номер. Если соединения получаются из слоевых предшественников, то они обозначались как L-фазы (сокращение от «layer»). Фазы, формируемые из трубчатых, кластерных предшественников и 3D-графитов обозначались как T-, C- и S-фазы, соответственно. Способы получения фаз из предшественников обозначали символами «А» (сшивки) и «В» (совмещение). Стоит отметить, что производился поиск только тех алмазоподобных фаз, в которых все атомы находятся в кристаллографически эквивалентных состояниях. Такие фазы могут быть получены из структурных предшественников, позиции атомов в которых также эквивалентны.

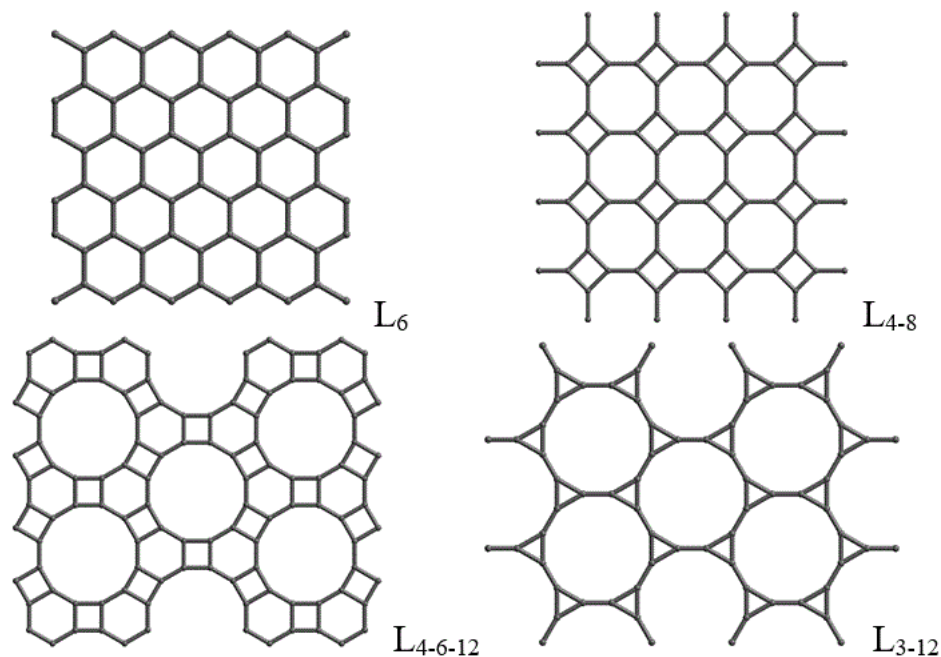


Рис. 3.1. Графеновые слои

Для построения L-алмазоподобных структур были использованы четыре слоевых предшественника группы $[2D_c, 3]$ в виде графеновых слоев L_6 , L_{4-8} , L_{4-6-12} и L_{3-12} (рис. 3.1). Сшивка слоев производилась следующим образом: сначала были найдены такие упаковки слоев, для которых все атомные позиции были эквивалентными; затем одна половина атомов каждого слоя образовывала связи с атомами нижележащего слоя, а другая – с атомами вышележащего слоя. Были рассмотрены следующие упаковки слоев: L_6 – упаковки АВ ($Cmmm$), АА ($P6/mmm$) и АВС ($R\bar{3}m$); L_{4-8} – АВ ($I4/mmm$), АА ($P4/mmm$) и ABCD ($I4_1/amd$); L_{4-6-12} – АВС ($R\bar{3}m$) и АА ($P6/mmm$); L_{3-12} – АА ($P6/mmm$). После всех операций выполнялась геометрическая оптимизация сшитых графеновых слоев.

Структуры алмазоподобных Т-фаз были сформированы на основе однослойных углеродных нанотрубок, сумма индексов (n, m) которых не превышала 6. Данное ограничение следует из предельного числа ребер нанотрубок, которые при сшивке или совмещении могут образовать правильные 3-координированные графы структурной группы $[2D_c, 3]$ в проекции на плоскость, перпендикулярную осям УНТ. Первоначальные структуры Т-фаз были получены из жгутов нанотрубок с плотной упаковкой (6-координированные УНТ), а также из жгутов с 3- и 4-координированными УНТ. Трехкоординированные атомы в соседних нанотрубках сшивали между собой одной дополнительной связью. Другой способ получения – совмещение стенок соседних УНТ, с заменой каждой пары совместившихся атомов на один углеродный атом.

Алмазоподобные С-фазы были получены из кластерных нанопредшественников структурной группы $[0D_c, 3]$. Так как изучались алмазоподобные фазы с кристаллографически эквивалентными атомными позициями, то для их получения были рассмотрены кластерные предшественники, позиции атомов в которых также были эквивалентные. Такие кластеры представляют собой фуллереноподобные молекулы с углеродным каркасом в форме правильных или полуправильных многогранников и призм. Число правильных и полуправильных кластеров ограничено тремя и семью, соответственно, тогда как число призмобразных кластеров бесконечное.

Дальнейшее уменьшение числа кластеров следует из того, что любая трехмерно упорядоченная структура алмазоподобной фазы может содержать оси симметрии только 2, 3, 4 и 6 порядков. На основе этого ограничения в качестве предшественников не могут быть использованы следующие кластеры: C_{20} , C_{60} (два изомера) и C_{120} , все призматические кластеры за исключением C_6 , C_{12} и C_{16} . В последнем призматическом кластере, C_{16} , ось симметрии 8 порядка вырождается в ось 4 порядка в случае изменения длин половины связей на основаниях призмы. Фуллереноподобные кластеры, использованные для построения С-фаз, приведены на рис. 3.2.

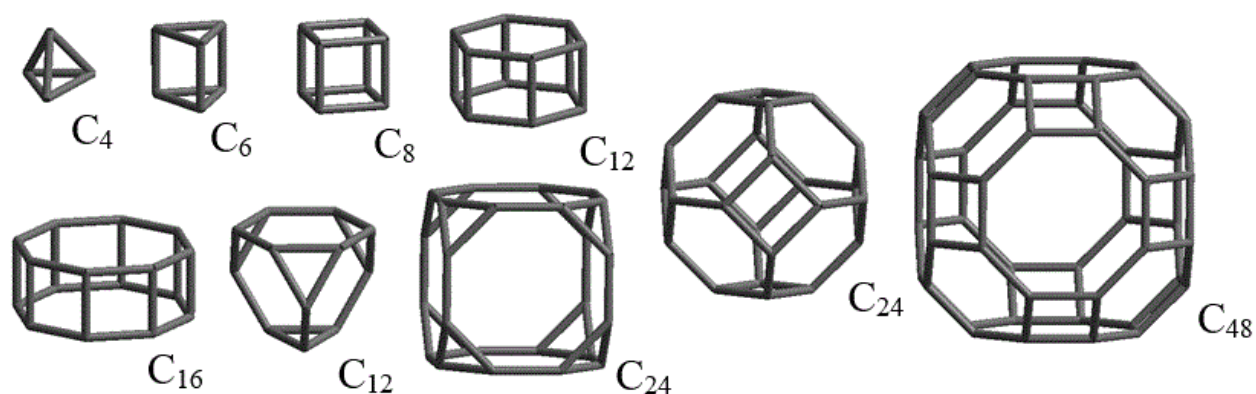


Рис. 3.2. Структуры фуллереноподобных кластеров

Первый механизм модельного получения структур С-фаз – сшивка кластеров, при которой происходит образование связей между парой или группой атомов ближайших кластеров. Второй способ получения алмазоподобных С-фаз заключается в совмещении соседних кластеров эквивалентными гранями с последующим удалением половины совпавших атомов. Совмещать соседние кластеры можно по вершинам, ребрам или граням. При совмещении ребер или вершин кластеров координационное число атомов становится равным 5 или 6, соответственно. В алмазоподобных фазах атомное координационное число должно быть равно четырем – такое число получается только при совмещении граней кластеров. Для образования трехмерных кристаллических структур алмазоподобных фаз каждый кластер должен быть сшит или совмещен как

минимум с тремя ближайшими кластерами, чтобы образовать структурный мотив, подобный одноузловым 3D-сеткам структурной группы $[3D_c, 3]$. Максимальное координационное число для кластеров, соответствующее плотной упаковке, не может превосходить 12. Однако не из всех пространственных упаковок кластеров можно сформировать С-фазы с эквивалентными позициями атомов. Количество и форма граней фуллереноподобных кластеров, состоящих из четного числа атомов, задают ограничения на построение из них алмазоподобных фаз. Результаты проведенного анализа всех возможных координаций кластеров, из которых могут быть получены алмазоподобные фазы, приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Структурные характеристики и координация фуллереноподобных кластеров, необходимая для получения структур алмазоподобных фаз

Кластер	Кольцевой параметр	Точечная группа	Координационное число	
			сшивка	совмещение
C_4	3^3	$\bar{4}3m$	4	-
C_6	3^14^2	$\bar{6}m2$	3, 6	-
C_8	4^3	$m\bar{3}m$	4, 8	-
C_{12}	4^26^1	$6/mmm$	3, 6, 12	3
C_{12}	3^16^2	$\bar{4}3m$	4, 6, 12	4
C_{16}	4^28^1	$8/mmm$	4	4
C_{24}	4^16^2	$m\bar{3}m$	4, 6, 8, 12	4, 6
C_{24}	3^18^2	$m\bar{3}m$	3, 6, 8, 12	3, 8
C_{48}	$4^16^18^1$	$m\bar{3}m$	6, 8, 12	6, 8, 12

Трехмерные графиты, необходимые для получения алмазоподобных фаз, также должны состоять из 3-координированных атомов, находящихся в кристаллографически эквивалентных позициях. К настоящему времени в ряде работ [160, 203, 220, 223-233] детально исследованы тринадцать таких sp^2 фаз (таблица 3.2). В качестве предшественников алмазоподобных фаз были выбраны следующие четыре 3D-графита: K_4 , $C_1 3_1$, $H-6$ и 12^3-I (краткое обозначение фазы 6(3)1-06) (рис. 3.3). Чтобы получить структуру из 4-координированных атомов необходимо выполнить внутреннюю сшивку 3-координированных атомов между собой в исходном трехмерном графите.

Таблица 3.2. Расчетные структурные характеристики 3D-графитов

Название	Пространственная группа	Кольцевой параметр	Источник
<i>bct</i> -4	$I4_1/amd$	10^3	[203, 220, 223-226]
$C_1 3_1$	$P6_222 (P6_422)$	8^3	[160, 227, 228]
$C_1 4_1 (K_4)$	$I4_132$	10^3	[225-230]
$C_2 4 (bct$ -8)	$I4_1/amd$	$8^2 10^1$	[160, 227, 231]
$C_2 3 (R6)$	$R\bar{3}m$	8^3	[160, 227, 228, 231]
<i>H</i> -6	$P6_222 (P6_422)$	10^3	[224-226, 228, 232]
$6.8^2 P$	$Im\bar{3}m$	$6^1 8^2$	[224, 230, 233]
$6.8^2 D$	$Pn\bar{3}m$	$6^1 8^2$	[223, 226, 230, 233]
$6.8^2 G$	$Ia\bar{3}d$	$6^1 8^2$	[230, 233]
6(3)1-06 (12^3 -I)	$P6_222 (P6_422)$	12^3	[232]
sp^2 -алмаз	$Fd\bar{3}m$	$6^1 9^2$	[226, 230]
206-48 <i>e</i>	$Ia\bar{3}$	$6^1 10^2$	[230]
6(3)1-10 (<i>rh</i> 6)	$R\bar{3}m$	$6^1 10^2$	[203, 228]

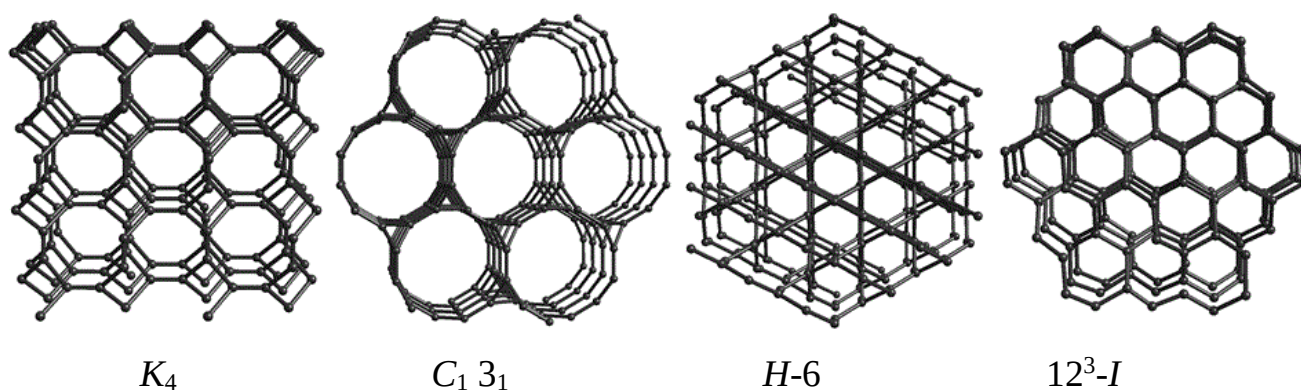


Рис. 3.3. Трехмерные графиты – предшественники алмазоподобных S-фаз

На следующем этапе исходные структуры подвергали геометрической оптимизации методом молекулярной механики (ММ2) [234]. В процессе геометрической оптимизации находились такие пространственные расположения атомов для каждой из фаз, которые соответствовали минимуму полной энергии. В полученных структурах алмазоподобных фаз выделялись элементарные ячейки,

которые использовались для окончательной геометрической оптимизации в рамках ТФП метода.

Расчеты структур и энергетических характеристик углеродных соединений методом ТФП были выполнены в программном пакете Quantum ESPRESSO [93]. Для расчета энергии обменного взаимодействия и электронной корреляции было использовано обобщенное градиентное приближение (ОГП) в формулировке Пердю-Бурке-Эрнзерхофа [92]. Влияние ионных остовов учитывалось через сохраняющие норму псевдопотенциалы Труллье-Мартинса [94]. В расчетах использовались сетки $12 \times 12 \times 12$ из k -точек, определенные по методу Монхорста-Пака [95]. Разложение волновых функций производилось по усеченному базисному набору плоских волн. Размерность набора базисных функций была ограничена значением отсечки кинетической энергии (E_{cutoff}), равным 60 Ридберг. Геометрическая оптимизация элементарных ячеек углеродных соединений выполнялась, пока величина сил, действующих на атом, и напряжений не станут меньше 1 мэВ/Å и 0.05 ГПа, соответственно.

Средние энергии ковалентных связей (E_{C-C}) алмазоподобных фаз были найдены при помощи метода ТФП-ОГП как $E_{C-C} = (E_{bonded} - E_{isolated})/2$, где $E_{isolated}$ – энергия изолированного атома углерода, E_{bonded} – энергия атома, находящегося в связанном состоянии в кристалле. Также была вычислена разностная полная энергия (ΔE_{diam}), представляющая собой разность полных энергий определенной фазы и кубического алмаза в пересчете на один атом. Твердость фаз по Виккерсу (H_V) определена по формуле (10). Объемные модули фаз (B_0) были найдены из уравнения состояния (21) в диапазоне V/V_0 от 0.941 до 1. Для построения порошковых рентгенограмм по стандартной формуле (24) были использованы структурные параметры алмазоподобных фаз, найденные методом ТФП. Рентгенограммы были рассчитаны для характеристического Cu-K $_{\alpha 1}$ рентгеновского излучения.

Термическая устойчивость алмазоподобных соединений была оценена с помощью метода молекулярной динамики, также реализованного в программном пакете Quantum ESPRESSO. В молекулярно-динамических расчетах шаг по

времени составлял 1 фс, а минимальное время имитации отжига – не менее 7 пс. Молекулярно-динамическое моделирование проводилось при давлении менее 0.1 ГПа и использовании термостата Берендсена для контроля ионной температуры с помощью «мягкого» скоростного пересчета. Кроме того, для оценки устойчивости любого соединения необходимо выполнять расчеты процесса структурного превращения, в ходе которого определяется энергия, которую нужно затратить для превращения одной структурной разновидности в другую [185, 235-237]. Высота потенциально барьера, отделяющего одно состояние от другого, должна быть наиболее корректным критерием для оценки устойчивости фаз. В данной работе выполнена подобная оценка устойчивости углеродных фаз при расчете свободной энергии в зависимости от объема системы для фазовых переходов графитов и фуллеритов в алмазоподобные фазы. Для модельного исследования структурных переходов « sp^2 предшественник $\rightarrow$ sp^3 фаза» были рассмотрены элементарные ячейки, содержавшие одинаковое число углеродных атомов и имеющие близкие структурные мотивы. Расчет прямых и обратных фазовых переходов заключался в постепенном одноосном сжатии или растяжении элементарных ячеек и нахождении их равновесной структуры. Давление (P) в системе определялось из основного термодинамического тождества при температуре, близкой к абсолютному нулю. Энтальпия соединений определялась по стандартной формуле $H = E_{total} + P \cdot V$, где E_{total} и V – полная энергия и объем системы, соответственно. Тепловой выход фазового перехода (ΔH) рассчитывался как разница энтальпий конечной алмазоподобной фазы (H_{Diam}) и графитоподобного предшественника (H_{Graph}).

3.3. Кристаллическая структура алмазоподобных фаз

Рассмотрим далее результаты применения методики модельного получения структур трехмерных алмазоподобных фаз, в которых все атомные позиции являются кристаллографически эквивалентными, основанные на расчетах методом теории функционала плотности.

3.3.1. Алмазоподобные фазы, формируемые на основе графеновых слоев

Теоретический анализ и модельные расчеты показали возможность существования девяти алмазоподобных L-фаз (не включая кубический алмаз, обозначаемый как LA1). Кристаллические структуры этих фаз приведены на рис. 3.4. Алмазоподобные фазы LA1–LA7 и LA9 могут быть получены в результате сшивки графеновых слоев L_6 , тогда как фазы LA8 и LA10 – сшивкой слоев L_{4-8} . Кроме наиболее устойчивого предшественника – графена L_6 – фазы LA3, LA5–LA7 имеют еще один предшественник – слой L_{4-8} .

В структурах всех алмазоподобных фаз были определены длины четырех углерод-углеродных связей (обозначаемых L_i , где $i = 1-4$) и величины шести углов между связями (β_{ij} , где $i = 1-3$; $i < j \leq 4$) (таблица 3.3). Значения длин межатомных связей изменяются в пределах от 1.469 (LA4) до 1.838 Å (LA9). Только в кубическом алмазе (LA1) длины всех связей одинаковые, в 4 фазах (LA2–LA4, LA8) наблюдается по 2 различные длины связей, в 3 фазах (LA6, LA9, LA10) – 3 различные связи, и в 2 фазах (LA5 и LA7) длины четырех связей различные.

Таблица 3.3. Длины межатомных связей (L_i , Å) и углы между связями (β_{ij} , °) в структурах алмазоподобных фаз

Фаза	L_1	L_2	L_3	L_4	β_{12}	β_{13}	β_{14}	β_{23}	β_{24}	β_{34}
LA1	1.558				109.47					
LA2	1.577	1.551			109.77			109.17		
LA3	1.532		1.587		111.03	113.60			90.00	
LA4	1.469	1.640			101.28			116.27		
LA5	1.537	1.533	1.585	1.579	108.31	113.27	113.91	113.32	117.26	90.00
LA6	1.502	1.557		1.600	117.56		125.02	111.19	90.00	
LA7	1.503	1.574	1.566	1.602	115.49	118.15	123.59	114.40	90.00	
LA8	1.528		1.601		131.80	90.00	125.27		90.00	
LA9	1.838	1.471	1.542		98.60	112.42		106.12		118.67
LA10	1.518	1.567	1.580		99.98	131.13		105.49		81.43

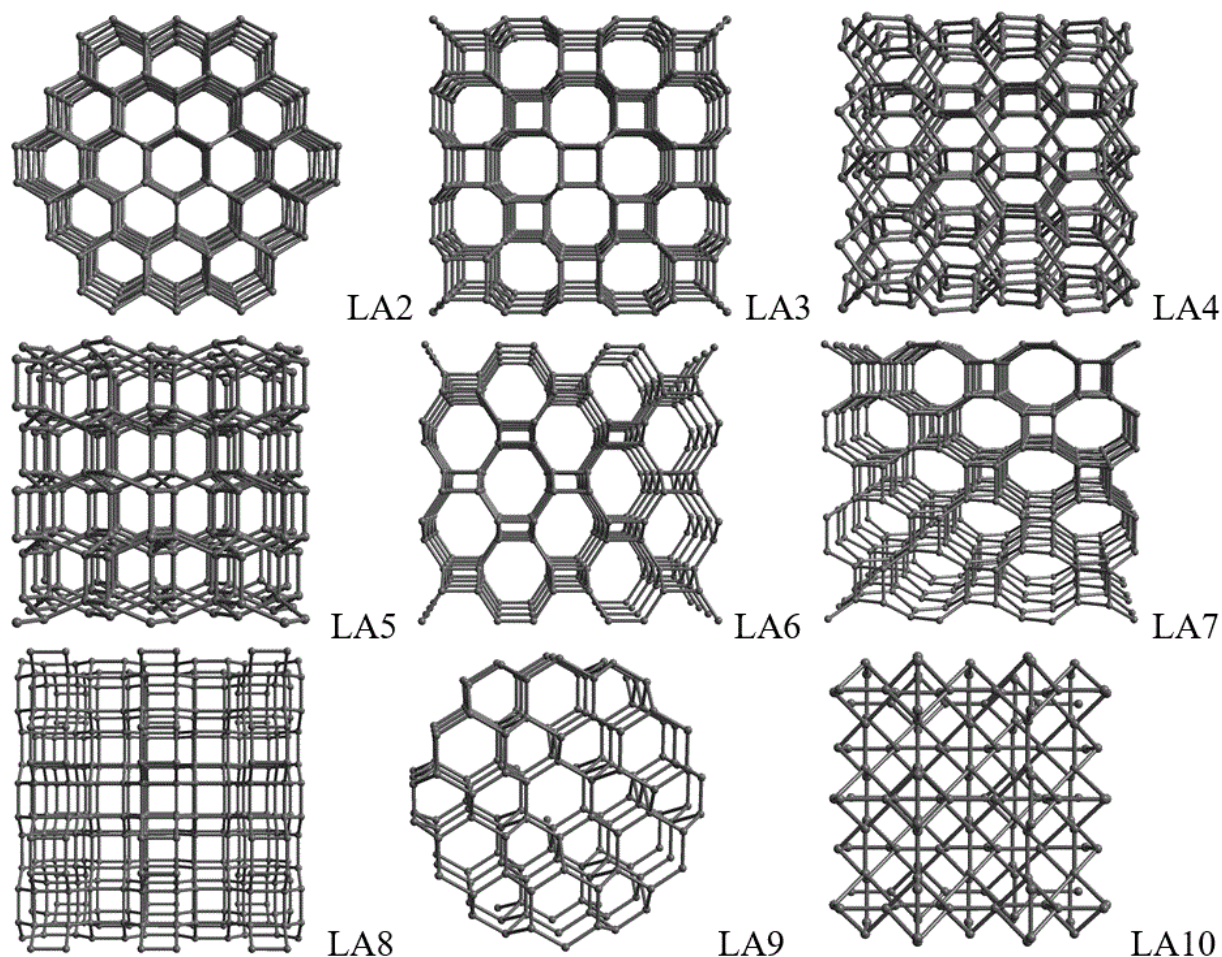


Рис. 3.4. Кристаллические структуры углеродных алмазоподобных L-фаз

Величины углов между связями в структурах L-фаз находятся в диапазоне от 81.43° (LA10) до 131.80° (LA8). Равенство всех шести углов β_{ij} характерно только для фазы LA1. Два различных угла имеется в структурах фаз LA2 и LA4, три и четыре неэквивалентных угла соответственно наблюдается в LA3 и LA8, LA3 и LA8; четыре угла – в фазах LA6, LA9 и LA10; по пять и шесть углов – в LA7 и LA5, соответственно (таблица 3.3).

Также для алмазоподобных фаз были определены такие структурные характеристики, как пространственные группы, параметры элементарных ячеек и число атомов (Z) в них, кольцевые (N_R) и деформационные (Def , Str) параметры. Элементарные ячейки L-фаз относятся к следующим сингониям (таблица 3.4): гексагональная и тригональная – по одной фазе (LA2 и LA9, соответственно), кубическая – 2 фазы (LA1, LA4), тетрагональная и орторомбическая – по 3 фазы (LA3, LA8, LA10 и LA5–LA7, соответственно). Расчетные значения параметров

элементарных ячеек достаточно хорошо согласуются с экспериментально измеренными параметрами для алмаза ($a = 3.567 \text{ \AA}$ [96]), лонсдейлита ($a = 2.52 \text{ \AA}$, $c = 4.12 \text{ \AA}$ [35]) и фазы C_8 высокой плотности ($a = 4.279 \text{ \AA}$ [36]).

Таблица 3.4. Структурные характеристики углеродных алмазоподобных фаз

Фаза	Пр. группа	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$Z, \text{ ат.}$	N_R	$Str, \text{ \AA}$	$Def, ^\circ$
LA1	$Fd\bar{3}m$	3.597	3.597	3.597	8	6^6	0.00	0.0
LA2	$P6_3/mmc$	2.528	2.528	4.203	4	6^6	0.04	1.8
LA3	$I4/mmm$	4.401	4.401	2.525	8	4^16^5	0.11	37.6
LA4	$Ia\bar{3}$	4.504	4.504	4.504	16	6^6	0.34	45.0
LA5	$Cmca$	4.384	5.080	4.391	16	4^16^5	0.09	40.5
LA6	$Imma$	4.923	2.570	4.221	8	$4^26^38^1$	0.10	72.4
LA7	$Cmcm$	4.995	4.866	4.442	16	$4^26^38^1$	0.12	72.7
LA8	$I4_1/amd$	4.966	4.966	4.991	16	4^38^3	0.15	112.3
LA9	$R\bar{3}m$	7.142	7.142	2.520	18	6^6	0.40	32.7
LA10	$I4_1/amd$	3.579	3.579	8.610	16	$4^{15}5^38^2$	0.09	88.8

Для описания структурных звеньев алмазоподобных фаз были определены кольцевые параметры (N_R , упрощенный параметр Уэллса [162]), которые в символической форме характеризует шесть колец из минимального числа ковалентных связей, проходящих через один атом. Кольца из 6 звеньев встречаются в 8 фазах, 4- и 8-членные кольца – соответственно в 6 и 4 фазах, и 5-членные кольца встречаются только в LA10 (таблица 3.4).

Последними двумя структурными характеристиками алмазоподобных фаз, определенными в данной работе, являются деформационные параметры Def и Str . Деформационный параметр Str рассчитывается по формуле (7) как сумма модулей разности длин межатомных связей L_i в фазе и длины C-C связи в кубическом алмазе. Значения Str для алмазоподобных фаз изменяются от 0.04 (LA2) до 0.40 $\text{\AA}$ (LA9). Параметр Def представляет собой сумму модулей отклонений углов β_{ij} в конкретной фазе от алмазного угла 109.47° и определяется по формуле (8). Для любой алмазоподобной фазы Def принимает большее нуля значение (таблица 3.4), причем у L-фаз $Def \in [0^\circ, 112.3^\circ]$.

3.3.2. Алмазоподобные фазы, получаемые из однослойных углеродных нанотрубок

В результате анализа способов сшивки и совмещения нанотрубок и последующих первопринципных расчетов установлена возможность существования десяти алмазоподобных Т-фаз. Кристаллические структуры этих соединений приведены на рис. 3.5. Алмазоподобные фазы ТА1-ТА8 получаются в результате сшивки креслообразных или зигзагообразных одностенных УНТ, только фаза ТВ может быть получена в процессе совмещения нанотрубок.

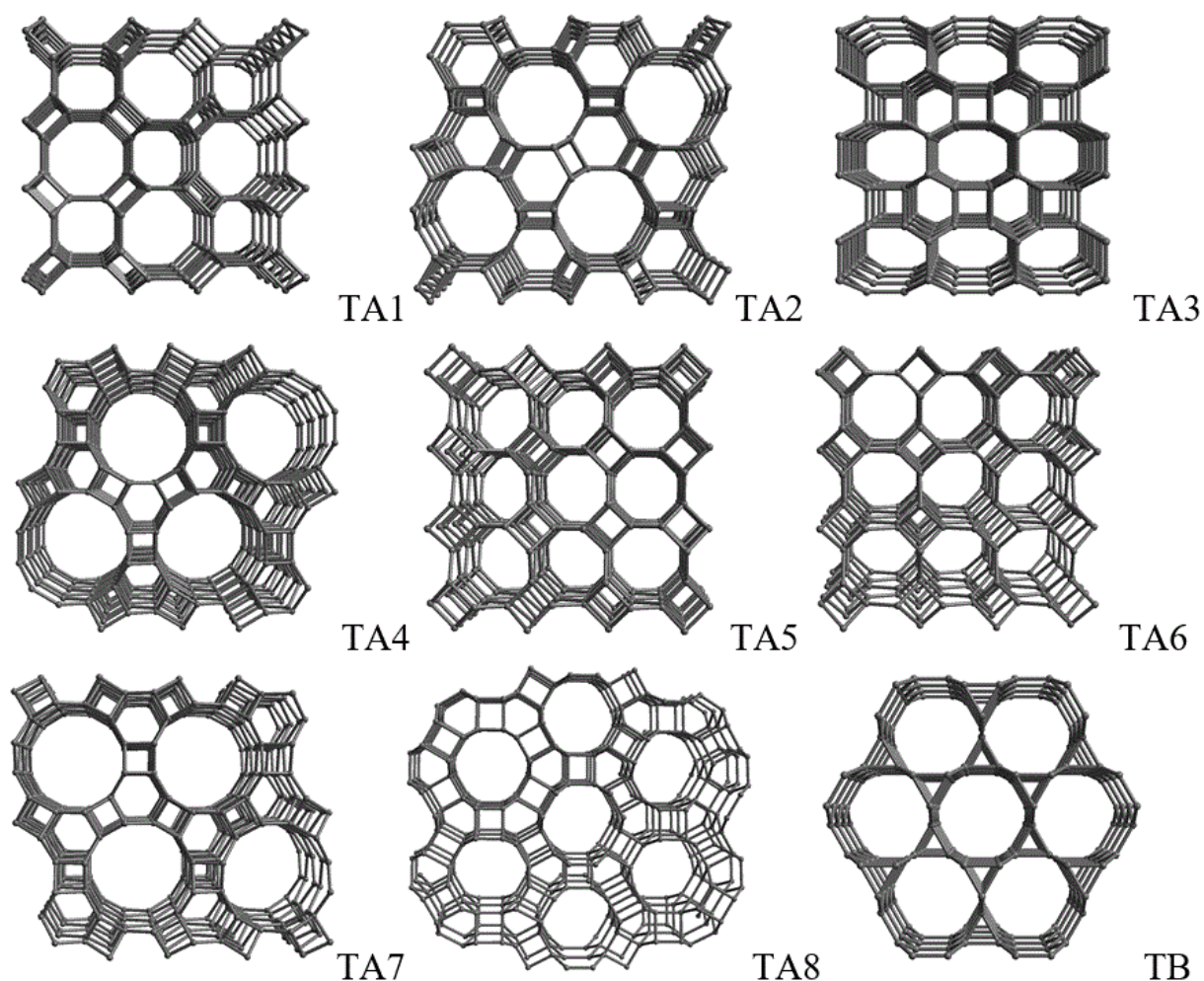


Рис. 3.5. Геометрически оптимизированные структуры алмазоподобных Т-фаз

В таблице 3.5 приведены расчетные значения длин межатомных связей и углов между связями для алмазоподобных Т-фаз. Значения длин ковалентных связей изменяются в пределах от 1.483 до 1.688 Å (для ТА8). Две различные длины С-С связей у каждого атома наблюдается только в структуре фазы ТВ, в

четырёх фазах (ТА1–ТА3, ТА6) имеется три различные связи, и в четырёх фазах (ТА4, ТА5, ТА7 и ТА8) длины всех связей различные. Значения углов между связями в Т-фазах принадлежат интервалу от 60.00 (ТВ) до 142.21° (ТА4). Структура фазы ТВ характеризуется наличием трех различных углов β_{ij} , четыре неэквивалентных угла наблюдается в фазах ТА1–ТА3 и ТА6; пять углов – в фазах ТА4 и ТА5; шесть углов – в фазах ТА7 и ТА8 (таблица 3.5).

Таблица 3.5. Длины ковалентных связей (L_i , Å) и углы между этими связями (β_{ij} , °) в кристаллических структурах углеродных алмазоподобных фаз

Фаза	L_1	L_2	L_3	L_4	β_{12}	β_{13}	β_{14}	β_{23}	β_{24}	β_{34}
ТА1	1.525	1.560		1.603	114.12		135.00	109.40	90.00	
ТА2	1.506	1.554		1.628	119.03		120.00	111.85	90.00	
ТА3	1.585	1.535	1.566		90.00	112.17		130.91		81.81
ТА4	1.512	1.572	1.597	1.591	114.14	105.21	142.21	112.78	90.00	
ТА5	1.520	1.578	1.578	1.600	114.40	115.23	130.09	113.45	90.00	
ТА6	1.506	1.565	1.587		111.12	119.77		110.00		83.28
ТА7	1.511	1.562	1.568	1.620	111.22	129.08	108.46	110.41	109.72	83.24
ТА8	1.483	1.584	1.559	1.688	109.85	120.92	96.89	118.76	116.57	90.00
ТВ	1.509		1.542		114.93		117.76			60.00

В результате определения ячеек Браве и точечных групп симметрии кристаллических решеток алмазоподобных Т-фаз было установлено, что элементарные ячейки этих фаз относятся только к гексагональной (ТА2, ТА4, ТА7 и ТВ), тетрагональной (ТА1, ТА3, ТА5 и ТА6) и тригональной (ТА8) сингониям (таблица 3.6).

Анализ кольцевых параметров (N_R) алмазоподобных фаз показал, что кольца из 6 звеньев встречаются в девяти Т-фазах, 4-членные кольца содержатся в восьми Т-фазах, кольца из 8 звеньев имеются в структурах четырех Т-фаз, тогда как 3-членные кольца встречаются только в фазе ТВ (таблица 3.6). Параметры Def и Str характеризуют напряжение структуры алмазоподобной фазы относительно структуры кубического алмаза (LA1), как наиболее устойчивого полиморфной разновидности углерода из 4-координированных атомов. Для алмазоподобных Т-фаз параметр Def изменяется от 49.5 (ТА6) до 95.4° (ТА3), тогда как Str – от 0.07

(ТА3) до 0.23 Å (ТА8) (таблица 3.6), т.е. наиболее напряженными являются структуры ТА3 и ТА8.

Таблица 3.6. Структурные характеристики алмазоподобных фаз

Фаза	Пр. группа	a , Å	c , Å	Z , ат.	N_R	Def , °	Str , Å
ТА1	$I4/mmm$	6.591	2.574	16	$4^26^38^1$	73.8	0.08
ТА2	$P6_3/mmc$	6.147	2.543	12	4^26^4	71.0	0.13
ТА3	$P4_2/mmc$	3.586	4.353	8	$4^26^28^2$	95.4	0.07
ТА4	$P6_3/mmc$	6.987	4.381	24	$4^26^38^1$	83.9	0.13
ТА5	$I4/mcm$	7.079	4.412	32	$4^26^38^1$	74.2	0.12
ТА6	$I4/mcm$	4.969	4.215	16	4^16^5	49.5	0.12
ТА7	$P6/mcc$	6.888	4.218	24	4^16^5	49.8	0.12
ТА8	$R\bar{3}m$	10.582	2.511	36	4^16^5	60.3	0.23
ТВ	$P6_3/mmc$	4.489	2.545	6	3^16^5	88.1	0.13

3.3.3. Алмазоподобные фазы, формируемые на основе фуллереноподобных кластеров

На основе фуллереноподобных кластеров возможно построение пятнадцати алмазоподобных структур с эквивалентными позициями атомов. Четырнадцать из этих структур получаются в процессе сшивки кластеров, и одна структура – совмещением кластеров. В результате геометрической оптимизации этих структур, выполненной методом ТФП, установлена возможность устойчивого существования тринадцати алмазоподобных С-фаз, структуры которых изображены на рис. 3.6. Двенадцать СА-фаз получают сшивкой фуллереноподобных кластеров. В результате совмещения кластеров была сформирована только одна фаза – СВ. Неустойчивыми по результатам первопринципных расчетов являются высокосимметричная структура из сшитых кластеров C_{24} в ОЦК упаковке (рис. 3.7) и хиральная $P6_222$ фаза из полимеризованных тетраэдрических кластеров C_4 , расположенных в узлах кристаллической решетки фазы $hP3$ [66]. В процессе оптимизации происходит разрушение структуры этих фаз даже при температуре 0 К.

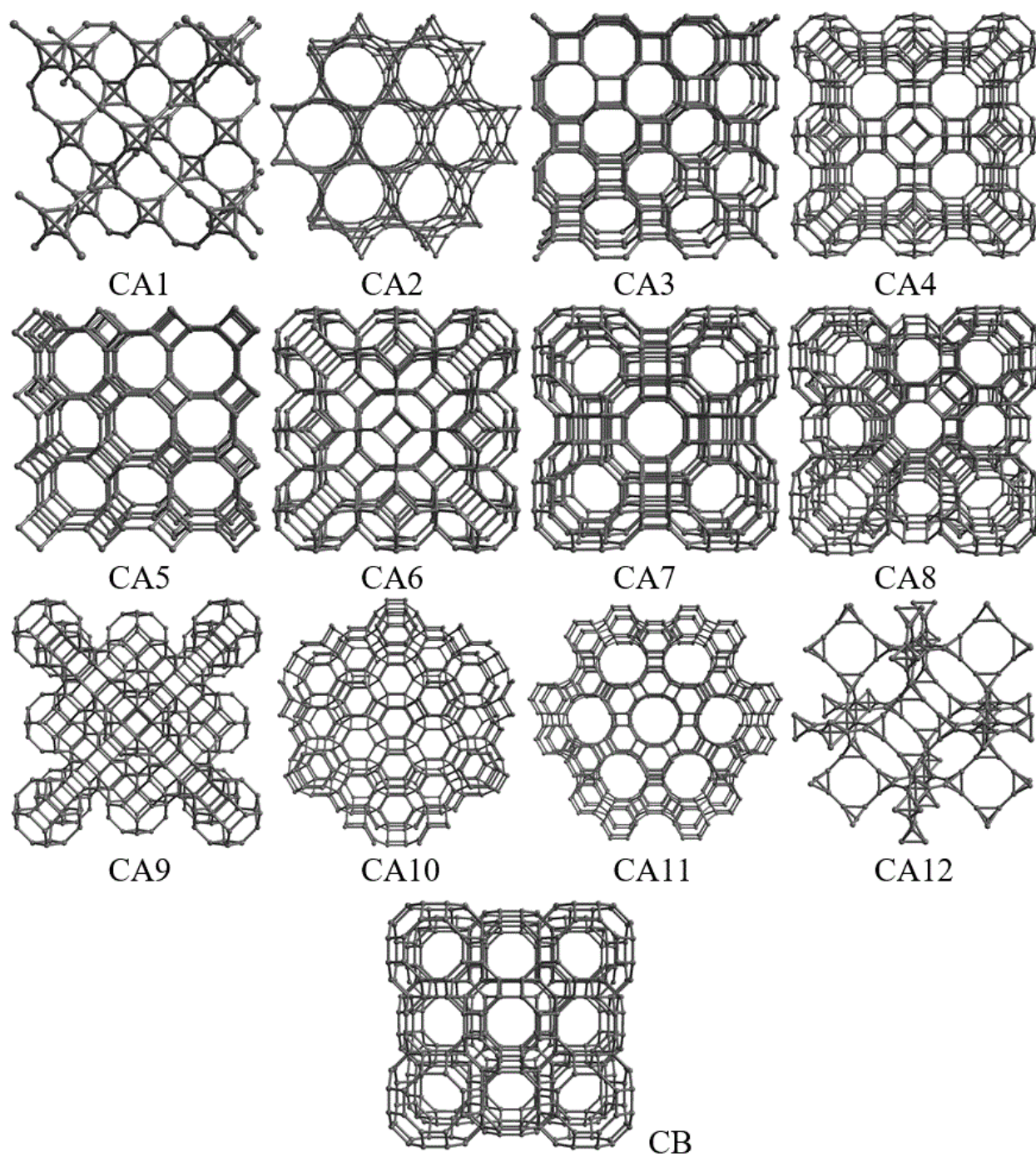


Рис. 3.6. Фрагменты геометрически оптимизированных структур алмазоподобных С-фаз

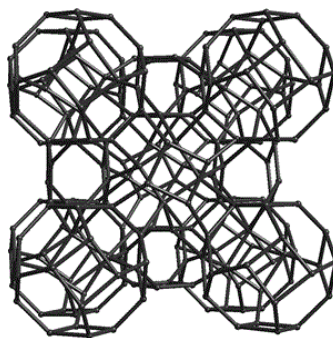


Рис. 3.7. Трехмерная одноузловая алмазоподобная сетка, относящаяся к пространственной группе $I432$

Таблица 3.7. Длины ковалентных связей и углы между связями в структурах алмазоподобных фаз, получаемых из фуллереноподобных кластеров

Фаза	L_1	L_2	L_3	L_4	β_{12}	β_{13}	β_{14}	β_{23}	β_{24}	β_{34}
CA1	1.423	1.521			144.74			60.00		
CA2	1.459	1.552		1.576	130.90		130.89	60.00	90.00	
CA3	1.477	1.595			125.26			90.00		
CA4	1.479	1.583	1.606		135.00	120.00		90.00		
CA5	1.540	1.528	1.590	1.606	126.82	90.00	135.00	122.05	90.00	
CA6	1.553				90.00	120.00				90.00
CA7	1.547		1.589		120.00	135.00	90.00		135.00	90.00
CA8	1.537	1.615	1.537	1.581	120.00	135.00	91.41	90.00	88.59	124.44
CA9	1.583	1.541	1.614	1.542	143.96	88.69	91.31	90.00	120.00	
CA10	1.521	1.526	1.647	1.575	134.83	90.00	124.22	120.00	92.21	87.79
CA11	1.528	1.533	1.619	1.590	134.59	90.00	125.85	120.00	90.00	
CA12	1.439	1.537	1.513		135.00	148.33		59.46		61.07
CB	1.520	1.538	1.519		90.00	135.00		120.00		60.00

В структурах всех алмазоподобных фаз рассчитаны длины межатомных связей и углы между связями, величины которых приведены в таблице 3.7. Длины связей изменяются в интервале значений от 1.423 (для фазы CA1) до 1.647 Å (CA10). В структуре фазы CA6 все длины межатомных связей равные, тогда как в фазах CA1, CA3 и CA7 имеется по две различные длины связей, три различные связи наблюдаются в фазах CA2, CA4, CA12 и CB, и четыре различные длины ковалентных связей характерны для фаз CA5, CA8–CA11. Величины углов между связями в алмазоподобных C-фазах находятся в диапазоне от 59.46 (CA12) до 148.33° (CA12). Два неэквивалентных угла наблюдается в структурах фаз CA1, CA3 и CA6, три различных угла – в фазах CA4 и CA7, четыре угла – в фазах CA2, CA5, CA11, CA12 и CB, пять углов – в фазе CA9, и шесть разных углов β_{ij} имеется в структурах фаз CA8 и CA10. В таблице 3.8 представлены кольцевые параметры (N_R), пространственные группы симметрии, параметры элементарных ячеек (a , c) и число атомов в них (Z) для тринадцати C-фаз. В результате анализа кольцевых параметров алмазоподобных фаз установлено, что их структуры обязательно наследуют три кольца из ковалентных связей, характерных для кластеро-предшественников (см. таблицу 3.1). Кольца из 3 звеньев содержатся в четырех

фазах, 4-членные кольца – в одиннадцати фазах, 6-членные кольца – в восьми фазах, 8-звенные – в девяти фазах, и кольца из 12 звеньев наблюдаются в структурах двух С-фаз. При определении пространственных групп симметрии кристаллических решеток алмазоподобных фаз было установлено, что элементарные ячейки С-фаз принадлежат следующим сингониям: кубической (CA1, CA3, CA4, CA6–CA9, CA12 и CB), гексагональной (CA2 и CA11), тетрагональной (CA5) и тригональной (CA10) (таблица 3.8).

Таблица 3.8. Структурные параметры алмазоподобных С-фаз

Фаза	Кластер	N_R	Пр. группа	a , Å	c , Å	Z, ат.	Def , °	Str , Å
CA1	C ₄	3 ³ 12 ³	$Fd\bar{3}m$	7.588	7.588	32	254.2	0.25
CA2	C ₆	3 ¹ 4 ² 8 ³	$P6_3/mmc$	5.015	5.062	12	152.7	0.13
CA3	C ₈	4 ³ 8 ³	$Im\bar{3}m$	4.895	4.895	16	105.8	0.19
CA4	C ₂₄	4 ³ 6 ² 8 ¹	$Pm\bar{3}m$	5.946	5.946	24	105.0	0.20
CA5	C ₁₆	4 ³ 8 ³	$I4/mmm$	7.185	4.802	32	113.9	0.13
CA6	C ₂₄	4 ² 6 ⁴	$Im\bar{3}m$	4.393	4.393	12	81.1	0.02
CA7	C ₄₈	4 ³ 6 ¹ 8 ²	$Im\bar{3}m$	7.552	7.552	48	120.0	0.09
CA8	C ₄₈	4 ³ 6 ¹ 8 ²	$Im\bar{3}m$	9.319	9.319	96	109.4	0.12
CA9	C ₂₄	4 ³ 6 ² 12 ¹	$Fd\bar{3}m$	12.444	12.444	192	114.0	0.11
CA10	C ₁₂	4 ³ 6 ¹ 8 ²	$R\bar{3}m$	6.843	7.371	36	109.0	0.18
CA11	C ₁₂	4 ³ 6 ¹ 8 ²	$P6_3/mmc$	6.831	4.966	24	110.4	0.15
CA12	C ₄	3 ³ 8 ¹ 12 ²	$Im\bar{3}m$	9.249	9.249	48	251.7	0.23
CB	C ₄₈	3 ¹ 4 ¹ 6 ² 8 ²	$Fm\bar{3}m$	9.513	9.513	96	141.1	0.13

Характеристиками искажения кристаллических структур алмазоподобных фаз по отношению к структуре кубического алмаза являются параметры Def и Str . Параметр деформации Def , определяющий отклонение углов β_{ij} от алмазного угла 109.47°, для С-фаз изменяется от 81.1 (CA6) до 254.2° (CA1) (таблица 3.8). Для С-фаз параметр напряжения Str , характеризующий отличие длин межатомных связей L_i в конкретной структуре от длины связи в алмазе 1.558 Å, принимает значения от 0.02 (CA6) до 0.25 Å (CA1) (таблица 3.8). Следовательно, наименее напряженной кристаллической решеткой обладает кубическая фаза CA6, а наиболее напряженной – CA1 и CA12.

При использовании методики получения структур из фуллереноподобных кластеров в результате их сшивки или совмещения кроме алмазоподобных фаз, относящихся к структурной группе $[3D_c, 4]$, можно получить фазы со смешанным, ковалентно-ван-дер-ваальсовым типом связей, относящихся к группе $[3D_c, 4]_{CW}$. На рис. 3.8 приведены примеры изображений структуры таких фаз. Кристаллические решетки представленных соединений из структурной группы $[3D_c, 4]_{CW}$ получаются в результате автоинтеркаляции структур двух пористых алмазоподобных ГЦК фаз – CA1 и CA9 (рис. 3.6).

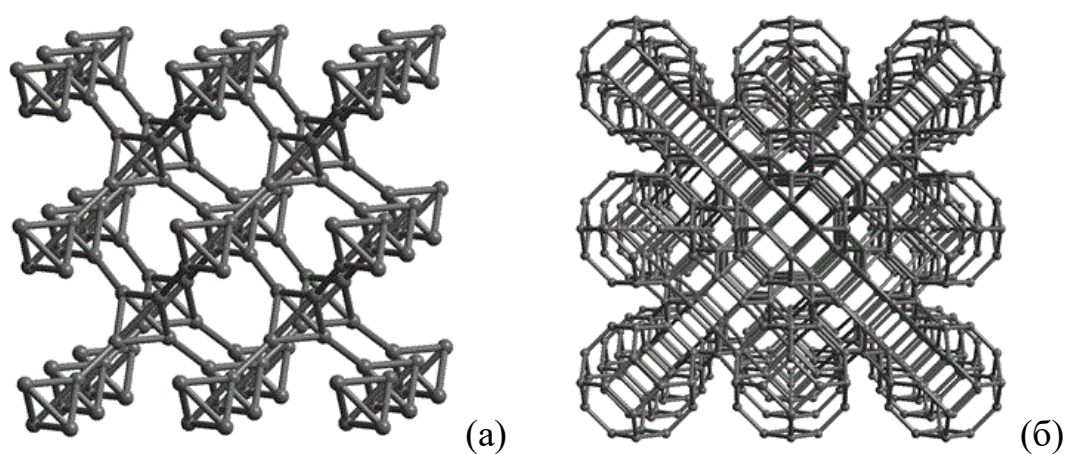


Рис. 3.8. Кристаллические решетки автоинтеркалированных фаз CA1 (а) и CA9 (б)

3.3.4. Алмазоподобные фазы, получаемые из трехмерных графитов

К последней из групп углеродных алмазоподобных фаз относятся структуры, формируемые на основе 3D-графитов $[3D_c, 3]$. Теоретический анализ способов внутренней сшивки четырех рассмотренных предшественников (см. рис. 3.3) показал возможность формирования четырех S-фаз. Кристаллические структуры этих фаз приведены на рис. 3.9. Первые два порядковых номера при обозначении S-фаз соответствуют исследованным ранее структурам [65, 66]. Стоит отметить, что каждая из четырех спиральных фаз имеет две энантиоморфные разновидности (правовинтовую и левовинтовую).

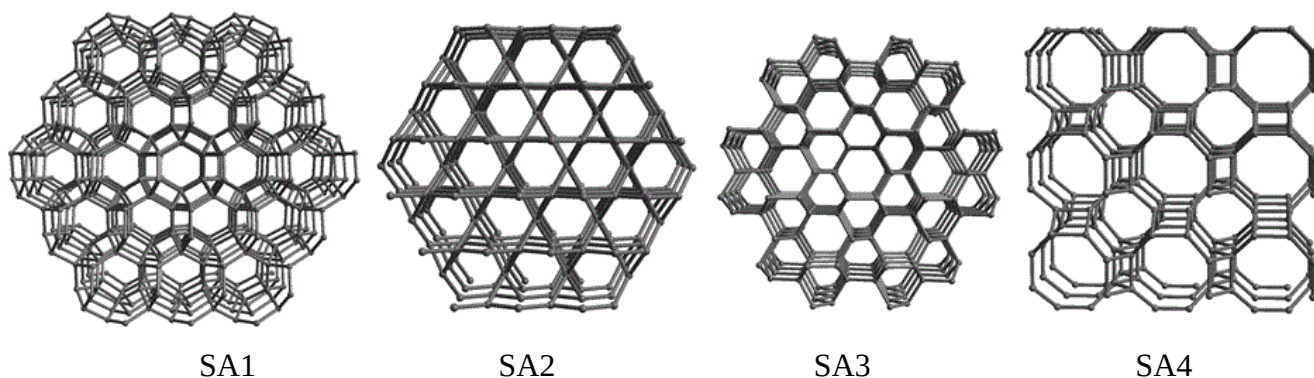


Рис. 3.9. Геометрически оптимизированные структуры алмазоподобных S-фаз

Расчетные значения длин межатомных связей и углов между связями для алмазоподобных S-фаз приведены в таблице 3.9. Значения длин ковалентных связей изменяются в пределах от 1.484 до 1.721 Å (для SA4). Все длины межатомных связей у каждого атома равны только в структуре фазы SA2, в двух фазах (SA1 и SA3) наблюдается по две различные длины связей, и в фазе SA4 длины четырех связей различные. Значения углов между связями в этих фазах принадлежат интервалу от 85.78 до 134.43° (для SA4). Структуры фаз SA1 и SA2 характеризуются наличием трех различных углов β_{ij} , четыре неэквивалентных угла наблюдается в фазе SA3, шесть углов – в фазе SA4 (таблица 3.9).

Таблица 3.9. Длины ковалентных связей (L_i , Å) и углы между этими связями (β_{ij} , °) в кристаллических структурах углеродных алмазоподобных фаз

Фаза	L_1	L_2	L_3	L_4	β_{12}	β_{13}	β_{14}	β_{23}	β_{24}	β_{34}
SA1	1.550		1.568		124.52	105.29				106.37
SA2	1.615				90.69	132.12	108.50		132.12	90.69
SA3	1.566		1.610		104.58	95.32	119.90		95.32	122.20
SA4	1.576	1.593	1.484	1.721	134.43	102.35	100.96	94.22	85.78	104.44

Наряду с длинами связей и углами между ними были определены такие структурные характеристики, как пространственные группы, параметры элементарных ячеек, кольцевые и деформационные параметры. В результате анализа кристаллических решеток алмазоподобных S-фаз было установлено, что их элементарные ячейки относятся только к гексагональной (SA1–SA3) и

тетрагональной (SA4) сингониям (таблица 3.10). Анализ кольцевых параметров (N_R) алмазоподобных фаз показал, что кольца из 6 звеньев встречаются в трех S-фазах, 4-членные кольца содержатся в фазе SA4, кольца из 8 звеньев находятся в структурах двух фаз, 5- и 10-членные кольца соответственно встречаются только в SA1 и SA4 (таблица 3.10). Параметры Def и Str , характеризующие напряжение структуры алмазоподобной фазы по отношению к структуре наиболее устойчивого полиморфа углерода из 4-координированных атомов – кубического алмаза (LA1), приведены в таблице 3.10. Диапазон изменения Def – от 34.87 (SA1) до 84.80° (SA2), тогда как Str изменяется от 0.04 (SA1) до 0.29 Å (SA4). Следовательно, наименее устойчивыми должны быть фазы SA2 и SA4.

Таблица 3.10. Структурные характеристики алмазоподобных фаз (пространственные группы; a и c – параметры элементарных ячеек, Z – число атомов в элементарной ячейке, Def и Str – параметры деформации)

Фаза	Пр. группа	a , Å	c , Å	Z , ат.	N_R	Def , °	Str , Å
SA1	$P6_122$ ($P6_522$)	3.584	3.397	6	5^58^1	34.87	0.04
SA2	$P6_222$ ($P6_422$)	2.621	2.830	3	6^48^2	84.80	0.23
SA3	$P6_122$ ($P6_522$)	4.070	2.478	6	6^58^1	66.80	0.12
SA4	$P4_122$ ($P4_122$)	4.685	2.545	8	$4^26^310^1$	84.56	0.29

Таким образом, в результате первпринципных расчетов установлена возможность существования 35 алмазоподобных фаз (не включая алмаз), из которых 18 фаз (LA5, LA7, LA8, LA10, TA3-TA5, SA3, SA4, CA2, CA5, CA7-CA12 и CB) были изучены впервые. В таблице 3.11 приведены обозначения фаз по типу структурных предшественников и обозначения этих же фаз, исследованных в других работах, а также соответствующие фазам типы цеолитовых структур. Кристаллические решетки большей части алмазоподобных фаз имеют цеолитовые аналоги (таблица 3.11). Для четырнадцати алмазоподобных фаз цеолитовые аналоги пока не обнаружены. Вероятно, для каждой алмазоподобной фазы должен быть цеолитовый аналог и наоборот.

Таблица 3.11. Альтернативные названия кубического алмаза и алмазоподобных фаз, аналогичные им цеолитовые структуры, а также работы других авторов, в которых впервые экспериментально получены (*) или теоретически исследованы (**) эти фазы

Фаза	Альтернативное обозначение	Цеолит	Работы
LA1	алмаз, кубический алмаз, политип 3C	—	[6, 171]*
LA2	гексагональный алмаз [35], лонсдейлит [176], 2H политип алмаза	—	[35, 176]*
LA3	8-тетра(2,2)тубулан [59], bct C ₄ [60], 3D (2,2)-II [238]	BCT [239]	[59]**
LA4	фаза высокой плотности C ₈ [36], bc8 [186]	—	[36]*, [186]**
LA5	Y-углерод [68]	ZIF-4 [240]	[68]**
LA6	8-тетра(3,3)тубулан [59], фаза Imma [201]	ABW [239]	[59]**
LA8	—	GIS [239]	—
LA9	rh6-II [203]	—	[203]**
LA10	—	MON [239]	—
TA1	16-тетра(2,2)тубулан [59], 3D (2,2)-I [238]	ATN [239]	[59]**
TA2	12-гекса(3,3)тубулан [59], 3D (3,3)-III [238]	CAN [239]	[59]**
TA3	—	DFT [239]	—
TA6	полимер (4,0) I4/mcm [62], (4,0)-I [238]	—	[62]**
TA7	24-гекса(2,0)тубулан [59], 3D (6,0)-III [238]	AFI [239]	[59]**
TA8	36-гекса(3,3)тубулан [59], 3D (3,3)-II [238]	ATO [239]	[59]**
TB	hcr C ₃ [60]	NPO [239]	[60]**
SA1	C-CFS [65]	—	[65]**
SA2	hP3 [66]	—	[66]**
CA1	тетраэдрический алмаз [58], T-углерод [56]	—	[55]*, [56, 58]**
CA3	суперкубан [58]	ACO [239]	[37, 58]**
CA4	ПКФ C ₂₄ [34]	LTA [239]	[33]*, [184]**
CA5	—	MER [239]	—
CA6	bcc C ₆ [63]	SOD [239]	[63]**
CA7	—	RHO [239]	—
CA8	углеродный KFI цеолит [57]	KFI [239]	[57]*
CA9	—	FAU [239]	—
CA10	—	CHA [239]	—
CA11	—	GME [239]	—
CA12	—	RWY [239]	—
CB	fcc-C ₁₂ [69]	—	[69]**

Анализ цеолитовых структур из четырехкоординированных атомов в эквивалентных позициях показывает, что только у одного из известных к настоящему времени цеолитов нет соответствующей алмазоподобной фазы. Этим цеолитом является цеолит *ANA* с кольцевым параметром $4^26^28^2$ [239]. Структура соответствующей ему алмазоподобной фазы оказалась неустойчивой по результатам ТФП-ОГП расчетов. Стоит отметить, что из всех изученных фаз с алмазоподобными структурами пока экспериментально обнаружены пять фаз: LA2, LA4, CA1, CA4 и CA8 (таблица 3.11).

3.4. Свойства алмазоподобных фаз

Наиболее важными характеристиками алмазоподобных соединений являются плотности, разностные полные энергии, средние энергии ковалентных связей, механические и электронные свойства.

Плотности (ρ) углеродных алмазоподобных фаз рассчитаны и приведены на рис. 3.10. Среди L-фаз минимальную плотность имеет фаза LA8 (2.593 г/см^3), максимальную – фаза высокой плотности LA4 (3.492 г/см^3). Плотности T-фаз находятся в диапазоне от 2.585 (TA4) до 3.067 г/см^3 (TA6), а плотности S-фаз – от 3.167 (SA1) до 3.554 г/см^3 (SA2). Наименее плотной C-фазой является CA12 (1.210 г/см^3), наиболее плотной – CA6 (2.824 г/см^3). Плотность кубического алмаза превышают только две фазы – LA4 и SA2 (до 3.7 %), одна фаза (LA2) имеет одинаковую с алмазом плотность, тогда как плотности остальных фаз меньше плотности алмаза до 64.7 % (CA12). Анализ показал, что плотность линейно уменьшается при увеличении параметра *Def*: $\rho = (3.56 - 0.01 \cdot \text{Def}) \text{ г/см}^3$ (рис. 3.10).

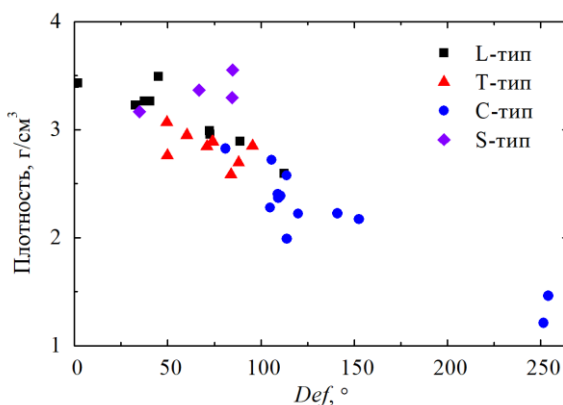


Рис. 3.10. График зависимости плотности от параметра деформации (*Def*) алмазоподобной фазы

Анализ взаимосвязей свойств и структурных характеристик углеродных алмазоподобных фаз показал, что имеются отчетливые зависимости свойств от структурных параметров. Так, плотность фазы уменьшается при увеличении деформационного параметра Def , характеризующего отклонения углов между связями в конкретной фазе от алмазного угла 109.47° (рис. 3.10). Имеется также корреляция между плотностью фазы и значением кольцевого параметра N_R : наибольшую плотность имеют фазы с кольцевыми параметрами, в наименьшей мере отличающимися от алмазного параметра 6^6 (см. таблицы 3.4, 3.6, 3.8 и 3.10).

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 неорганического соединения, так как ее также можно интерпретировать как разностную энергию сублимации. Полные энергии (E_{total}) всех алмазоподобных фаз превосходят соответствующую величину алмаза (LA1), поэтому для каждой из этих фаз $\Delta E_{diam} > 0$. Хотя алмазоподобные фазы являются метастабильными, однако 33 из них могут быть стабильными при нормальных условиях, так как обладают значениями ΔE_{diam} , которые меньше величины 1.23 эВ/атом, характерной для фуллерена C_{20} , стабильного при нормальных условиях [241]. Значения ΔE_{diam} находятся в интервале от 0.03 (LA2) до 1.51 (CA12) эВ/атом. Отчетливая зависимость ΔE_{diam} от одного из деформационных параметров (Def или Str) явно не прослеживается. Однако имеется взаимосвязь ΔE_{diam} одновременно с двумя параметрами Def и Str , которая выражается в чашеобразном виде энергетической поверхности в пространстве трех переменных (рис. 3.11a). 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. 3.11б). Такие взаимосвязи ΔE_{diam} и деформационных характеристик

объясняются тем, что Def и Str – взаимодополняющие параметры, каждый из которых сильно влияет на полную энергию.

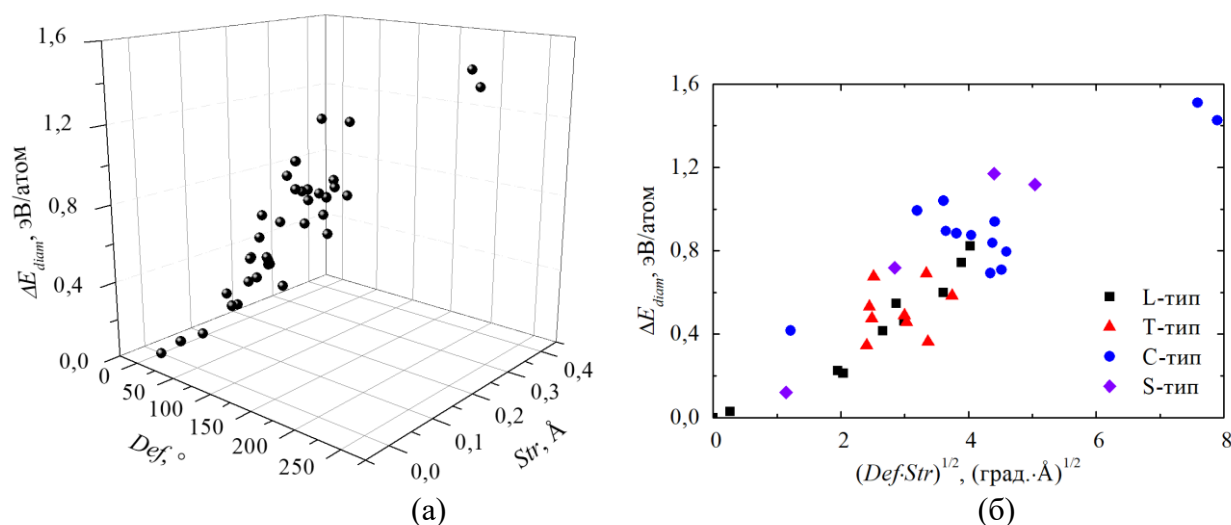


Рис. 3.11. Графики зависимостей разностной полной энергии алмазоподобной фазы от деформационных параметров Def и Str (а) и их комбинации (б)

Механические свойства углеродных фаз с алмазоподобными структурами характеризовали рассчитанными значениями объемного модуля (B_0) и твердости по Виккерсу (H_V). Значение объемного модуля алмаза (445.1 ГПа), рассчитанного в данной работе, хорошо соответствует экспериментально измеренному значению (446 ГПа [97]). Значения B_0 изменяются от 141.2 (CA12) до 458.1 ГПа (LA9). Прослеживается отчетливая линейная взаимосвязь между объемным модулем и плотностью: $B_0 = (133 \cdot \rho - 27.3)$ ГПа (рис. 3.12а). Наибольшие отклонения от линейной зависимости соответствуют фазам с высоким параметром Str и достаточно высокой плотностью относительно алмаза (LA1). Поскольку имеется зависимость между плотностью и Def (см. рис. 3.10), поэтому можно построить аналогичную, близкую к линейной зависимость $B_0 = f(Def)$.

Расчетное значение твердости по Виккерсу (H_V), характеризующее способность кристалла сопротивляться пластической деформации при локальном силовом воздействии, для кубического алмаза (90 ГПа) хорошо соответствует экспериментально установленному значению (96 ГПа) [101]. Для алмазоподобных фаз H_V принимает значения от 49.4 (CA12) до 90.0 ГПа (LA2). Фазы с наибольшей плотностью имеют максимальную твердость. Наблюдается зависимость между

твердостью и деформационным параметром Def : $H_V = (90 - 0.15 \cdot Def)$ ГПа (рис. 3.12б).

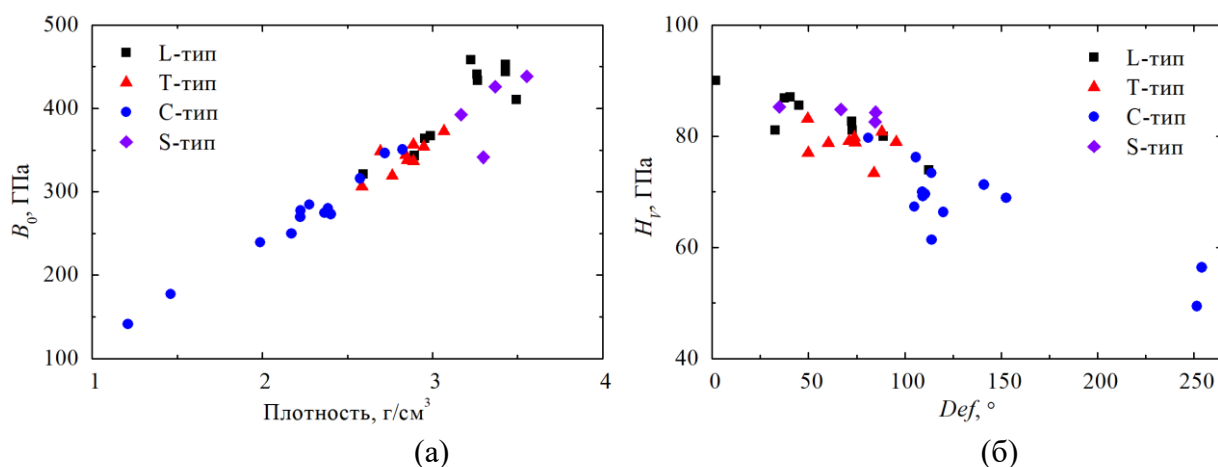


Рис. 3.12. Графики зависимостей для алмазоподобных фаз: (а) объемного модуля (B_0) от плотности; (б) твердости по Виккерсу (H_V) от деформационного параметра Def

На рис. 3.13 показаны расчетные плотности электронных состояний углеродных соединений из sp^3 гибридизированных атомов. Ширина запрещенной зоны (E_g) для алмазоподобных фаз определялась как разность энергий электронов дна зоны проводимости и вершины валентной зоны из плотностей электронных состояний. Картина плотности электронных состояний в зоне Бриллюэна кубического алмаза (LA1) представлена на рис. 3.13. Значение ширины запрещенной зоны в алмазе, рассчитанное методом ТФП-ОГП, составило 5.44 эВ и находится в хорошем соответствии с экспериментальным значением 5.48 эВ [96].

Величина запрещенной зоны для углеродных алмазоподобных L-фаз принадлежит интервалу значений от 0.8 (LA9) до 5.0 эВ (LA2), для T-фаз – от 1.3 (TA1) до 4.6 эВ (TA4), для C-фаз – от 1.9 (CA2) до 4.4 эВ (CA10), для S-фаз – от 2.6 (SA4) до 4.9 эВ (SA1). Полупроводниковыми свойствами должны обладать двенадцать фаз (ширина запрещенной зоны которых $E_g < 3$ эВ), тогда как другие двадцать три фазы представляют собой диэлектрики ($E_g > 3$ эВ). Установлено, что имеется корреляция между величиной ширины запрещенной зоны E_g и разностной полной энергией ΔE_{diam} : величина E_g уменьшается при увеличении

ΔE_{diam} (рис. 3.14). Относительно большой разброс точек на графике указывает на то, что E_g зависит не только от полной энергии системы, но и от симметрии кристалла, длин межатомных связей и углов между этими связями. Таким образом, электронные свойства углеродных алмазоподобных фаз можно изменять за счет внутренних напряжений структуры. Дополнительно к этому ширину запрещенной зоны можно изменять в результате допирования азотом или бором, а также атомами щелочных металлов в поры кристаллической решетки максимального диаметра.

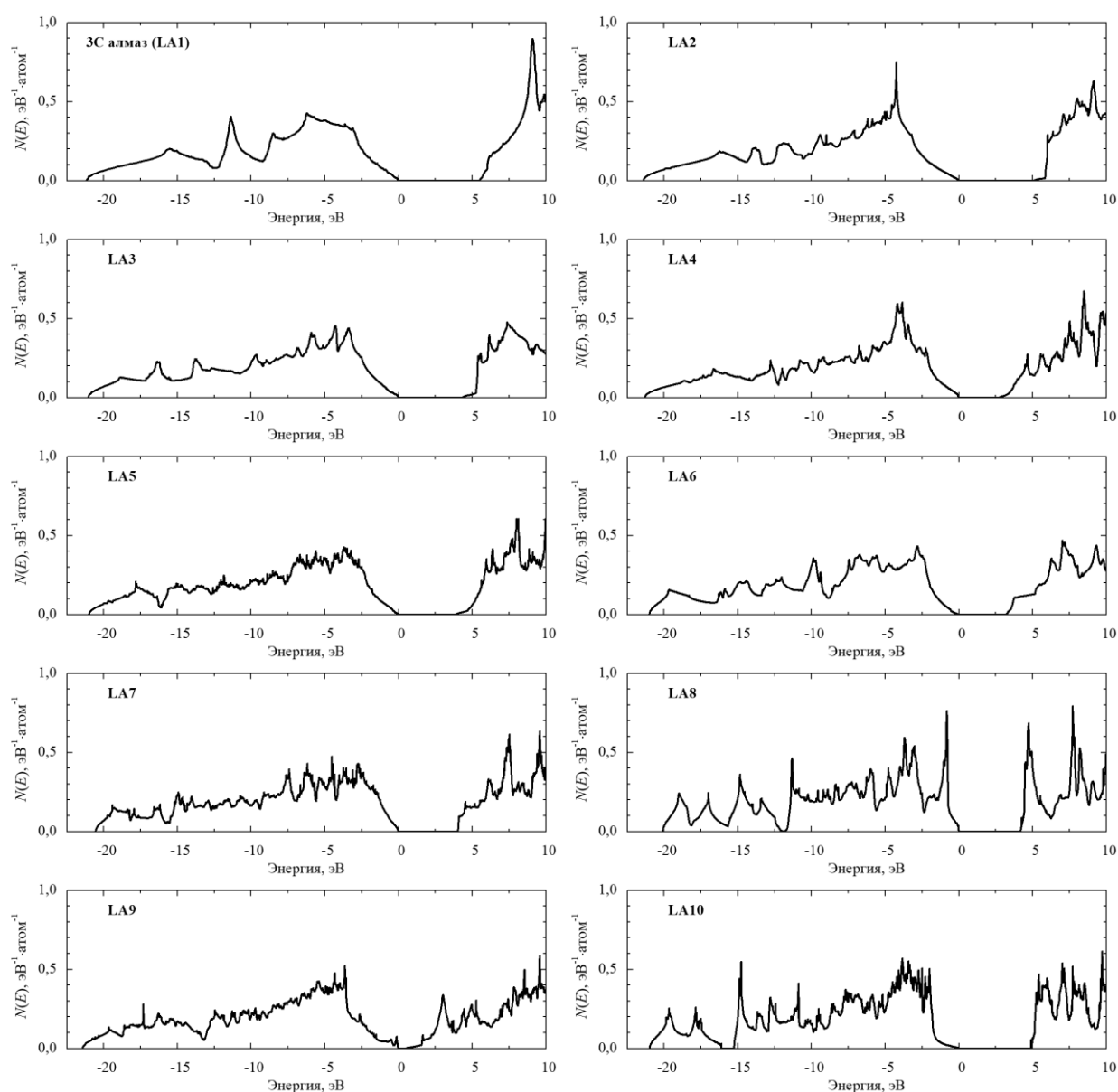


Рис. 3.13. Плотности электронных состояний углеродных алмазоподобных (ноль энергии соответствует вершине валентной зоны)

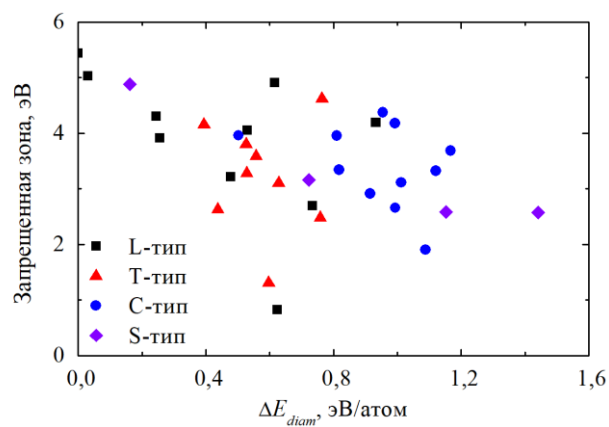


Рис. 3.14. График зависимости ширины запрещенной зоны алмазоподобной фазы от разностной полной энергии (ΔE_{diam})

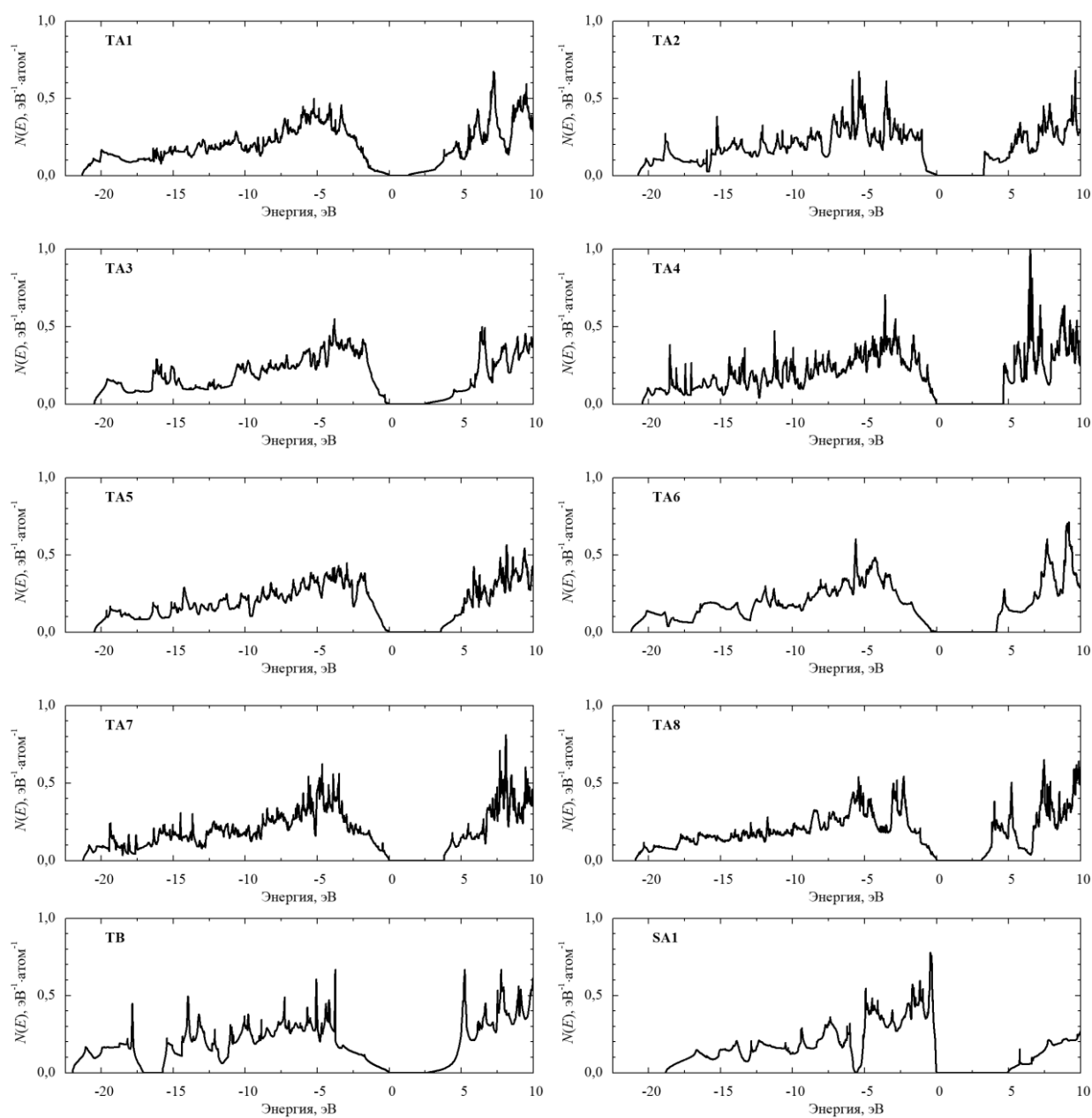


Рис. 3.13. Продолжение

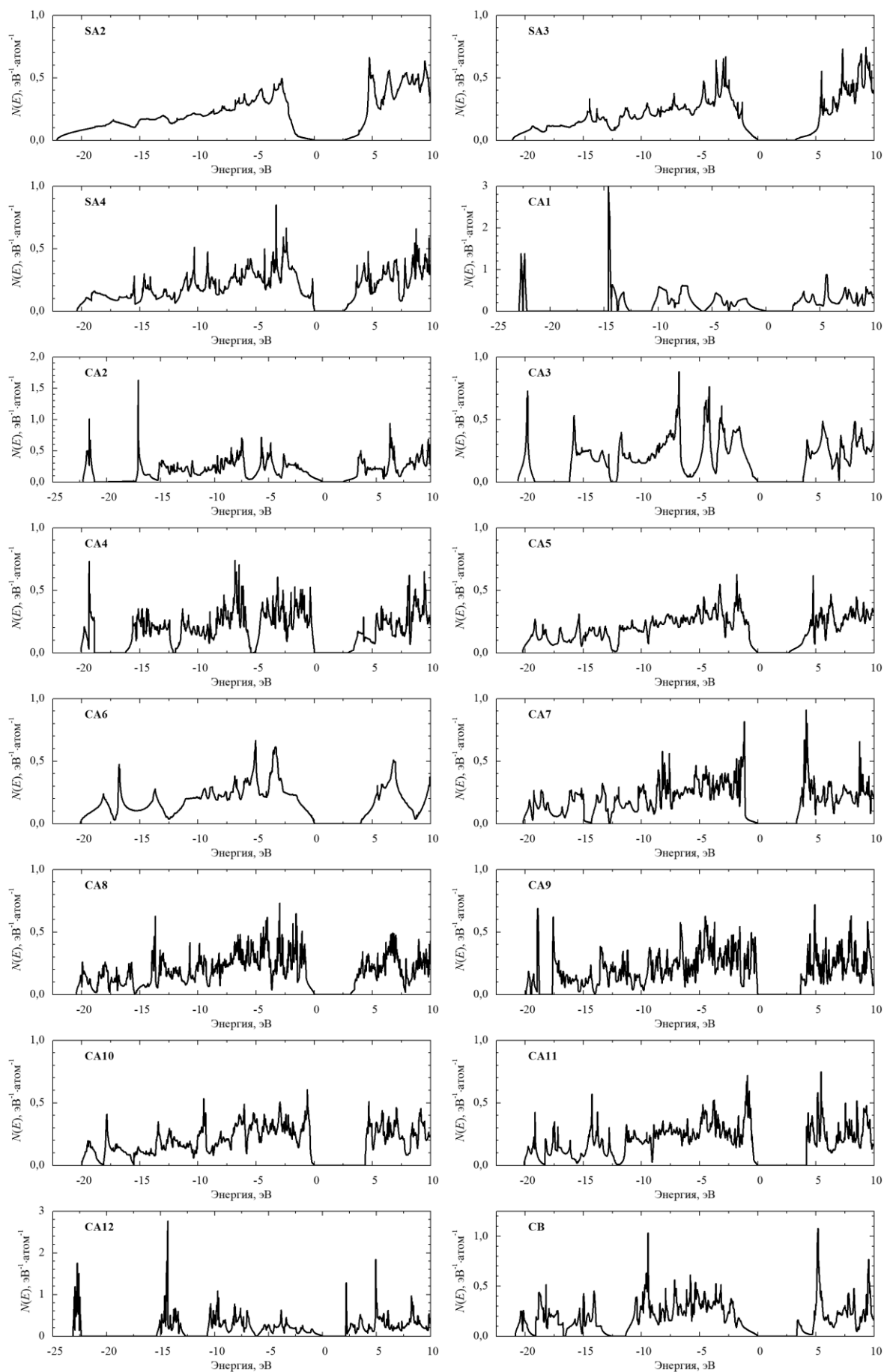


Рис. 3.13. Продолжение

Также были рассчитаны средние энергии углерод-углеродных связей алмазоподобных фаз. Расчетное значение E_{C-C} кубического алмаза (90.4 ккал/моль) хорошо соответствует экспериментально установленной величине 85.0 ккал/моль [1]. Алмазоподобные фазы обладают меньшими значениями энергий C-C связей, находящимися в диапазоне от 73.0 (для CA12) до 90.1 (LA2) ккал/моль. На возможную стабильность практически всех фаз (кроме CA12) при нормальных условиях указывает то, что две из синтезированных алмазоподобных фаз – LA4 и CA1 (таблица 3.10) – имеют среднюю энергию связи на 9.5–18.1 % меньше, чем у кубического алмаза. Однако более точные выводы о термической устойчивости новых алмазоподобных фаз должны основываться на детальном анализе стабильности синтезированных структурных звеньев и результатах молекулярно-динамического моделирования.

3.5. Термическая устойчивость алмазоподобных фаз

Термическая устойчивость любой углеродной фазы должна определяться устойчивостью ее наиболее напряженного структурного звена. Структурными звеньями алмазоподобных фаз являются углеродные каркасы циклоалканов, небольших углеводородных молекул и структурные блоки уже синтезированных углеродных фаз и наноструктур. Качественной характеристикой устойчивости структурных звеньев является кольцевой параметр N_R (см. таблицы 3.4, 3.6, 3.8 и 3.10). При нормальном давлении кубический алмаз, состоящий только из шестичленных циклов ($N_R = 6^6$), является наиболее устойчивым полиморфом из 4-координированных атомов, так как его преобразование в графит наблюдается только при температуре выше 1200 °C [2]. Поскольку в структурах большинства алмазоподобных фаз содержатся углеродные циклы из четырех звеньев, то верхняя граница термической стабильности этих фаз будет определяться устойчивостью циклобутана и тетраастерана и составляет примерно 460-500 °C при нормальном давлении [242, 247]. Также наиболее распространенными в алмазоподобных фазах являются 3-членные циклы, которые должны определять

предельную температуру существования таких фаз $\sim 360\text{--}370^\circ\text{C}$ [243]. Детальный анализ структур, исследованных в данной работе, показал, что:

1. фаза ТВ состоит из углеродных остовов циклопропана C_3H_6 [243];
2. фазы LA3, LA5, TA3, TA6 и TA7 содержат углеродные фрагменты в форме циклобутана [242];
3. CA1 и CA12 состоят из тетраэдрических блоков, имеющих в молекуле тетра-трет-бутилтетраэдрана [244];
4. CA2 состоит из полимеризованного призмана [245];
5. CA3 и CA4 содержат связанные остовы молекул кубана [191];
6. LA6, TA1 и TA2 образованы связанными ладдеранами [246];
7. LA3 состоит из углеродных остовов тетраэстера [247];
8. SA1 состоит из частей молекул додекаэдрана [248];
9. CA4, CA6 и CA9 содержат структурные звенья в форме усеченного октаэдра, которые также встречаются в кубическом 3D полимеризованном фуллерите C_{60} [249].

Все из рассмотренных насыщенных углеводородных молекул и структурных единиц синтезированных углеродных фаз устойчивы при нормальных условиях, что предполагает устойчивое существование алмазоподобных фаз на их основе.

Несмотря на то, что рассчитанные структуры многих алмазоподобных фаз состоят из ковалентно связанных углеродных остовов уже синтезированных молекул, но это не является строгим доказательством их устойчивости при нормальных условиях. Кроме того, расчеты полных энергий новых sp^3 фаз показали, что значения E_{total} этих фаз превосходят соответствующую энергию кубического алмаза на $0.12\text{--}1.51$ эВ/атом (рис. 3.11). Следовательно, необходима оценка термической устойчивости алмазоподобных фаз. Имитация отжига структуры была выполнена в рамках молекулярно-динамических расчетов. Поскольку был использован первопринципный метод ТФП-ОГП, то число атомов в суперъячейках не превышало 96. Стабильность структуры двадцати пяти алмазоподобных фаз исследовалась при температуре 300 К в течение 7 пс. Среди этих фаз также были LA4, CA1, CA4 и CA8, полученные экспериментально

[33, 34, 36, 55, 57], поскольку их ΔE_{diam} принимает достаточно высокие значения (от 0.74 до 0.89 эВ/атом).

Расчеты показали, что кристаллические структуры фаз LA3–LA7, LA10, TA1–TA4, TA6, TA7, TB, CA1–CA4, CA6, CA7, CA10, SA1, SA3 и SA4 оказались устойчивыми при 300 К. Фазы LA9 и SA2 являются неустойчивыми, так как в процессе отжига происходит разрушение их структур, сопровождающееся разрывом наименее прочных межатомных связей и формированием гибридных метастабильных фаз. Графики изменения полной энергии (E_{total}) от времени термической обработки (t) представлены на рис. 3.15. На рис. 3.15 также приведены структуры углеродных соединений на последнем шаге расчетов. Кроме того, для фаз с минимальными разностными энергиями (LA3, LA5, TA6 и CA6) был проведен отжиг при повышенной температуре 500–650 К, который показал устойчивость этих структур (рис. 3.15). Алмазоподобные фазы LA4, LA7, LA10, TA1–TA4, TA7, CA10 и SA1 оказались устойчивыми по результатам молекулярно-динамического моделирования при 400 К (рис. 3.15). Однако при этой температуре происходит разрушение фазы CA7, которое сопровождается разрывом наименее прочных межатомных связей и формированием гибридной структуры, состоящей из sp^2 и sp^3 гибридизированных атомов (рис. 3.15).

Результаты молекулярно-динамического моделирования хорошо согласуются с данными по устойчивости алмазоподобных соединений, полученными другими научными коллективами. Так, например, рассчитанные первопринципными методами фоновые спектры фаз LA3 (*bct* C₄), TB (*hcr* C₃), CA1 (*T*-углерод) и SA1 (*C-CFS*) также указывают на устойчивость этих соединений [56, 60, 202]. С другой стороны, молекулярно-динамическое моделирование, выполненное в работах [79, 250–252] при использовании эмпирического потенциала AIREBO, показало устойчивость ряда алмазоподобных фаз (LA3, LA6, TA1, TA3, TA5, TA6, TA8, TB, CA3, CA7, CA8, CA9 и CB) при 300 К, однако структура фазы CA7 должна быть сильно искажена. Расчеты методом молекулярной динамики, выполненные в работе [62] с помощью метода теории функционала плотности, также показали стабильность алмазоподобных фаз LA3, TA5 и TA6 при 273 К.

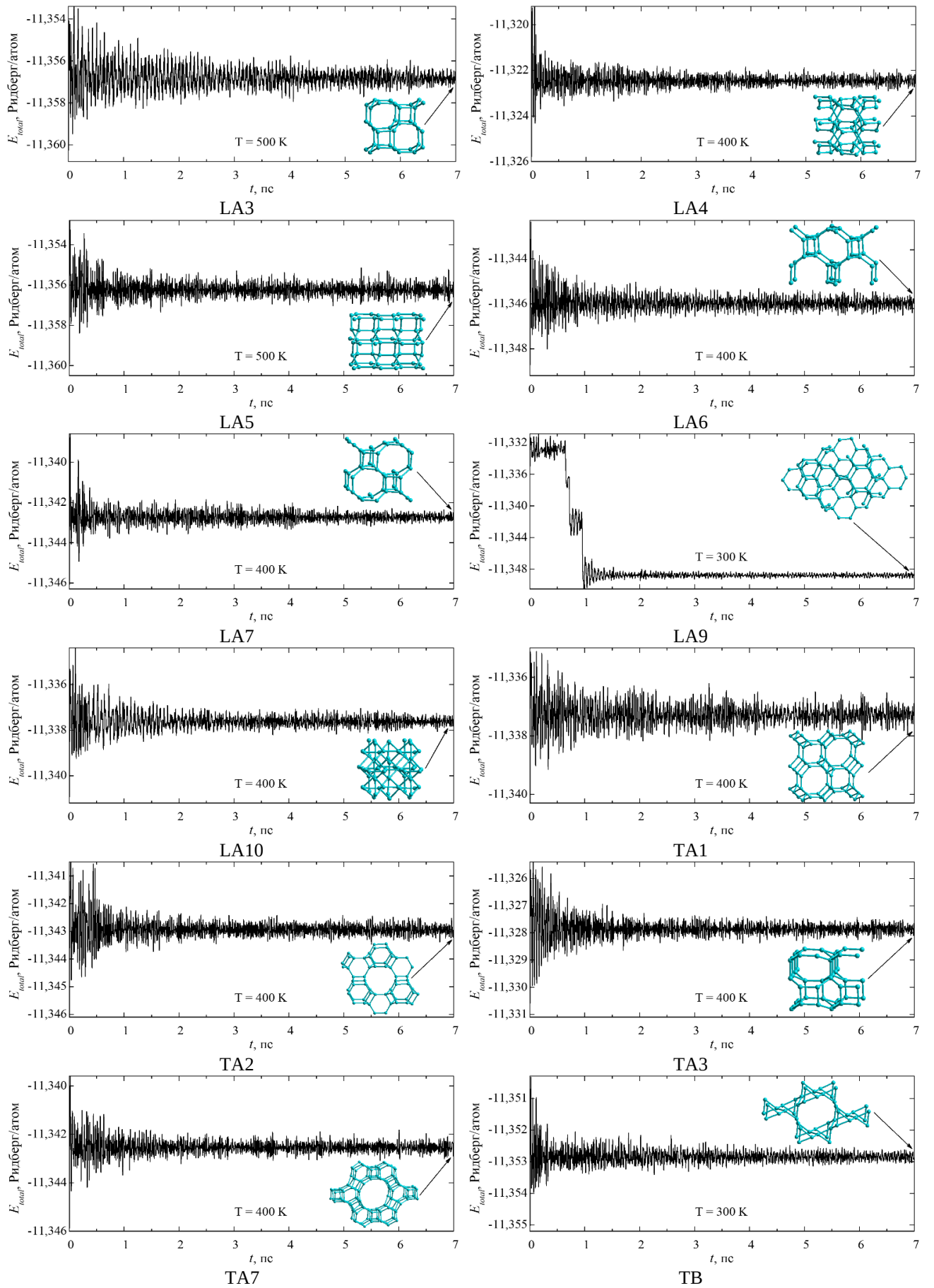


Рис. 3.15. Зависимости полной энергии (E_{total}) от времени имитации отжига (t) структуры алмазоподобных фаз

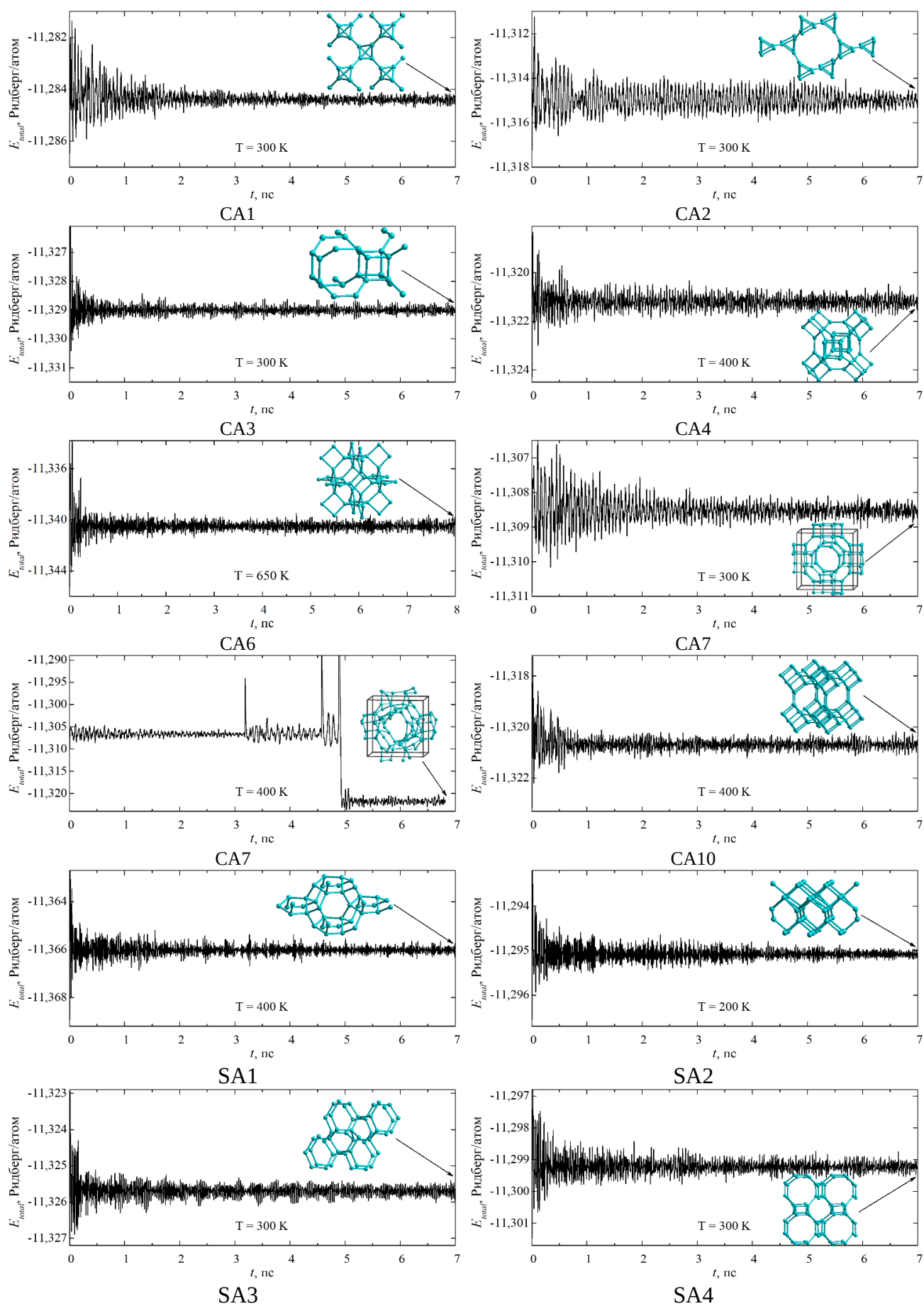


Рис. 3.15. Продолжение

3.6. Возможные пути синтеза

В области низких давлений наиболее устойчивым полиморфом углерода является графит, тогда как кубический алмаз метастабилен [2, 253]. Следовательно, при атмосферном давлении все изученные алмазоподобные фазы будут метастабильными, что значительно снижает вероятность их синтеза при полимеризации фрагментов графена или методом химического осаждения из пара. Вероятно, синтезировать углеродные фазы с алмазоподобной структурой в таких условиях можно, подбирая состав среды, катализаторы и подложку. Однако даже в таком случае преимущественно должны формироваться фазы, состоящие из наиболее устойчивых 6-членных углеродных колец, т.е. кубический алмаз [2, 7-14, 39, 40, 42, 43], политипы алмаза [2, 39, 40, 42, 43] и C_8 [36].

Один из способов решения проблемы синтеза других алмазоподобных фаз может заключаться в сильном статическом сжатии предшественников из 3-координированных атомов (графита, нанотрубок и т.д.) в диапазоне температур до 500 °C, так как графит (и другие sp^2 соединения) при высоких давлениях метастабилен [253]. Процесс статического сжатия предпочтителен по отношению к ударному сжатию, так как при ударном синтезе происходит адиабатическое сжатие исходного материала, которое приводит к увеличению температуры системы [2], в результате чего температура может превысить предельную температуру устойчивости большинства алмазоподобных фаз. Вероятность фазового перехода предшественника в алмазоподобную фазу будет высокой в случае равенства полных энергий исходной и конечной фаз [236]. Теоретические расчеты, выполненные в работах [64, 66, 68, 254], показали, что фаза LA3 (*bct* C_4) и другие алмазоподобные фазы с несколькими атомными позициями Уайкова возможно могут быть получены при холодном сжатии разновидностей графита в интервале давлений от 5 до 27.3 ГПа. Однако при данных величинах давления экспериментально наблюдаются не алмаз или алмазоподобные фазы, а сжатый графит или прозрачные метастабильные фазы, которые после снятия нагрузки обратно трансформируются в графит [253, 255]. При сверхвысоких давлениях ($P > 0.5$ ГПа) стабильнее алмаза могут быть только две алмазоподобные фазы – LA2

[182] и LA4 [186]. Для получения других алмазоподобных фаз с относительно низкими энергиями сублимации и плотностями должны потребоваться более напряженные sp^2 предшественники со структурой углеродного каркаса, подобной структуре звеньев соответствующих фаз. Такие предшественники, найденные в результате теоретического анализа и ТФП-ОГП расчетов, приведены в таблице 3.12. По-видимому, структуры алмазоподобных фаз могут быть получены в результате полимеризации sp^2 наноструктур (стопок графеновых слоев, жгутов нанотрубок и фуллереновых конденсатов) при относительно низких давлениях и температурах. В таблице 3.12 представлены только те алмазоподобные фазы, полные энергии которых больше соответствующих энергий конденсатов предшественников на величину, не превышающую 0.4 эВ/атом. Выполнение этого условия должно обеспечивать устойчивость фаз при нормальных условиях.

Анализ предшественников алмазоподобных фаз показал, что кристаллические структуры семи L-фаз могут быть сформированы из трех разновидностей графеновых слоев: L_6 , L_{4-8} или L_{4-6-12} . Вероятность получения трех L-фаз (LA4, LA8 и LA9) из предшественников, рассмотренных в таблице 3.12, минимальна, так как разность полных энергий этих фаз и соответствующих исходных структур превышает 0.4 эВ/атом. Структуры группы T-фаз, вероятно, могут быть получены при ковалентном связывании полиморфных разновидностей графеновых слоев или нанотрубок с минимальными индексами хиральности. Большая часть C-фаз может быть образована в процессе полимеризации кластеров, а некоторые – при ковалентной сшивке графеновых слоев L_{4-8} или L_{4-6-12} . Фазы CA1, CA12 и CB, вероятно, не получаются в результате полимеризации кластерных предшественников при сжатии, поскольку фуллереноподобные кластеры C_4 [3^3] и C_{12} [3^16^2] оказались неустойчивыми по результатам ТФП расчетов. Структура фазы CA9 может быть сформирована на основе фуллерита C_{24} с неплотной ГЦК решеткой алмазного типа. Четыре S-фазы могут быть получены только из 3D-графитов, комбинации sp^2 предшественников или структурных звеньев низкой кристаллографической размерности, состоящих из 3- и 4-координированных атомов.

Таблица 3.12. Параметры (a , b , c , Z) кристаллических решеток и разностные полные энергии (ΔE_{diam}) структурных предшественников из 3-координированных атомов для соответствующих алмазоподобных фаз (типы решеток: ПГ – простая гексагональная; ПТ и ОЦТ – простая и объемно-центрированная тетрагональная; БЦО – базоцентрированная орторомбическая; РЭ – ромбоэдрическая; М – моноклинная)

Структурное звено	Тип решетки	a , Å	b , Å	c , Å	Z , ат.	ΔE_{diam} , эВ/ат.	Алмазоподобная фаза
Графен L_6	ПГ	2.488	2.488	7.241	4	-0.06	–
Графен L_6	Р	2.488	2.488	11.16	6	-0.06	LA1
Графен L_6	БЦО	4.308	2.488	7.361	8	-0.06	LA1, LA2
Графен L_6	ПГ	2.488	2.488	3.854	2	-0.05	LA2, LA3, LA5
Графен L_{4-8}	ОЦТ	3.469	3.469	7.245	8	0.50	LA3, LA5, LA7, TA3
Графен L_{4-8}	ОЦТ	3.469	3.469	13.97	16	0.50	LA10
Графен L_{4-8}	ПТ	3.469	3.469	3.687	4	0.50	LA3, LA6, LA7, TA1, TA3, TA5, TA6, CA3, CA5
Графен L_{4-6-12}	БЦО	11.80	6.812	6.453	48	0.64	–
Графен L_{4-6-12}	РЭ	6.811	6.811	9.674	36	0.64	CA6, CA10
Графен L_{4-6-12}	ПГ	6.812	6.812	3.728	12	0.64	TA2, TA4, TA7, TA8, CA11
Графен L_{3-12}	ПГ	5.256	5.256	6.586	12	1.06	–
Графен L_{3-12}	ПГ	5.256	5.256	3.307	6	1.07	TB, CA2
УНТ (3,0)	ПГ	6.425	6.425	4.242	12	1.20	LA2
УНТ (4,0)	М	7.469	7.469	4.252	16	0.75	–
УНТ (4,0)	ПТ	7.296	7.296	4.252	16	0.75	TA5, TA6
УНТ (6,0)	ПГ	9.483	9.483	4.294	24	0.35	TA7
УНТ (2,2)	М	6.609	6.609	5.228	16	1.10	–
УНТ (2,2)	ПТ	6.395	6.395	5.217	16	1.10	LA3, TA1
УНТ (3,3)	ПГ	9.026	9.026	2.475	12	0.48	TA2, TA8
$C_8 [4^3]$	ГЦК	8.250	8.250	8.250	32	2.65	–
$C_8 [4^3]$	ОЦК	7.003	7.003	7.003	16	2.66	CA3, CA4
$C_{24} [4^{16}2]$	ГЦК	11.70	11.70	11.70	96	1.15	CA6
$C_{24} [4^{16}2]$	ОЦК	8.087	8.087	8.087	48	1.13	–
$C_{24} [4^{16}2]$	ПК	7.205	7.205	7.205	24	1.14	CA4
$C_{48} [4^{16}18^1]$	ГЦК	13.00	13.00	13.00	192	0.84	CA4
$C_{48} [4^{16}18^1]$	ОЦК	10.51	10.51	10.51	96	0.86	CA8
$C_{48} [4^{16}18^1]$	ПК	8.754	8.754	8.754	48	0.86	CA7

Поскольку графеновые слои являются наиболее устойчивыми предшественниками алмазоподобных фаз, то на следующем этапе работы было проведено моделирование процесса структурообразования sp^3 соединений при сжатии графитов. В качестве исходных соединений, из которых могут быть сформированы алмазоподобные фазы, были использованы графиты L_6 с основными упаковками слоев ABC (пространственная группа $R\bar{3}m$), AB ($Cmmm$) и AA ($P6/mmm$) (рис. 3.16а-в) и тетрагональные графиты L_{4-8} с упаковками слоев ABCD ($I4_1/amd$), AB ($I4/mmm$) и AA ($P4/mmm$) (рис. 3.16г-е). Конечные соединения представлены следующим набором алмазоподобных фаз: кубический алмаз (3C), гексагональный алмаз (LA2), LA3 ($bct C_4$), LA5 (Y-углерод), LA6, LA7, LA10, $P2_1/m$, $Pmma$ и $C2/m$ (рис. 3.17). В таблице 3.13 приведены параметры элементарных ячеек всех изученных фаз. Значения длин ковалентных связей в кубическом алмазе и графите, рассчитанные этими методами, отличаются от экспериментальных значений [2] на величину, не превосходящую 3.5 %. Разница экспериментального [2] и расчетных значений расстояния между графеновыми слоями в $3R$ графите составляет 11 %.

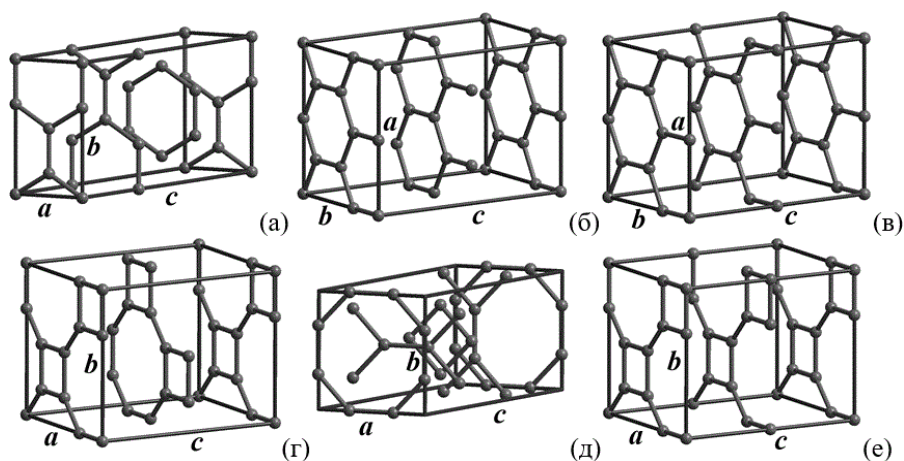


Рис. 3.16. Элементарные ячейки графита L_6 ABC (а), AB (б) и AA (в), а также тетрагонального графита L_{4-8} AB (г), ABCD (д) и AA (е)

Теоретический анализ способов получения алмазоподобных соединений показал, что из графита L_6 ABC возможно получение только кубического алмаза, а из гипотетического графита L_{4-8} ABCD – фазы LA10. Из графита L_6 AA могут быть сформированы все алмазоподобные фазы, кроме LA1 и LA10, тогда как из

графита L_6 АВ – только 2Н алмаз и фаза LA5. На основе графита L_{4-8} АВ могут быть получены фазы LA5 и LA7, а из графита L_{4-8} АА – фазы LA3 и LA6.

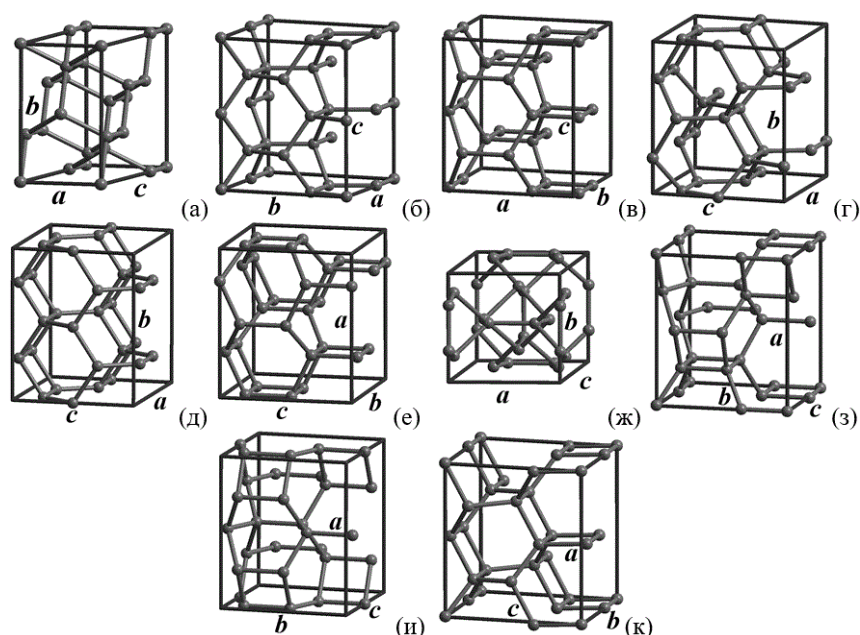


Рис. 3.17. Элементарные ячейки алмазоподобных фаз: кубический алмаз (а), LA2 (б), LA3 (в), LA5 (г), LA6 (д), LA7 (е), LA10 (ж), $P2_1/m$ (з), $Pmma$ (и) и $C2/m$ (к)

Таблица 3.13. Параметры элементарных ячеек, равновесные объемы и разностные полные энергии углеродных sp^2 и sp^3 фаз (сингонии: Т – тетрагональная; Р – ромбическая; М – моноклинная)

Фаза	Сингония	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta, ^\circ$	$N, \text{ат.}$	$V_0, \text{\AA}^3/\text{атом}$	$\Delta E_{diam}, \text{эВ/атом}$
L_6 ABC	Р	2.488	4.309	11.159	90.00	12	9.969	-0.06
L_6 АВ	Р	4.308	4.977	7.361	90.00	16	9.864	-0.06
L_6 АА	Р	4.975	4.308	7.708	90.00	16	10.325	-0.06
L_{4-8} АВ	Т	4.905	4.905	7.245	90.00	16	10.895	0.49
L_{4-8} ABCD	Т	3.469	3.469	13.972	90.00	16	10.507	0.49
L_{4-8} АА	Т	4.905	4.905	7.245	90.00	16	10.895	0.50
3С алмаз	Р	2.545	4.404	6.229	90.00	12	5.820	0.00
LA2	Р	4.203	4.377	5.060	90.00	16	5.817	0.03
LA3	Р	4.401	4.401	5.055	90.00	16	6.120	0.21
LA5	Р	4.386	5.080	4.393	90.00	16	6.118	0.23
LA6	Р	4.948	5.144	4.225	90.00	16	6.721	0.41
LA7	Р	4.995	4.869	4.442	90.00	16	6.752	0.47
LA10	Т	3.581	3.581	8.611	90.00	16	6.900	0.55
$P2_1/m$	М	5.077	4.381	4.424	89.47	16	6.150	0.26
$Pmma$	Р	5.130	4.373	4.388	90.00	16	6.152	0.27
$C2/m$	М	5.067	4.533	4.433	89.24	16	6.363	0.36

Для моделирования процесса прямых и обратных фазовых переходов «графиты $\leftrightarrow$ алмазоподобные фазы» производилось сжатие всех графитов перпендикулярно плоскостям графеновых слоев, а деформация структур алмазоподобных фаз выполнялась вдоль кристаллографических направлений с наилучшим совпадением структурных мотивов начальной и конечной фаз.

График зависимости разностной полной энергии (ΔE_{total}) от объема (V) для ромбоэдрического графита ABC и кубического алмаза, характеризующий фазовый переход, приведен на рис. 3.18. Для структурного преобразования $R\bar{3}m$ графита в алмаз необходимо преодолеть энергетический барьер $\Delta E_{G-D} = 0.316$ эВ/атом. Данное структурное преобразование должно происходить в точке пересечения функций зависимости ΔE_{total} от объема для различных фаз, т.е. при величине $V \sim 6.49 \text{ \AA}^3/\text{атом}$, которая соответствует давлению 68 ГПа (таблица 3.14).

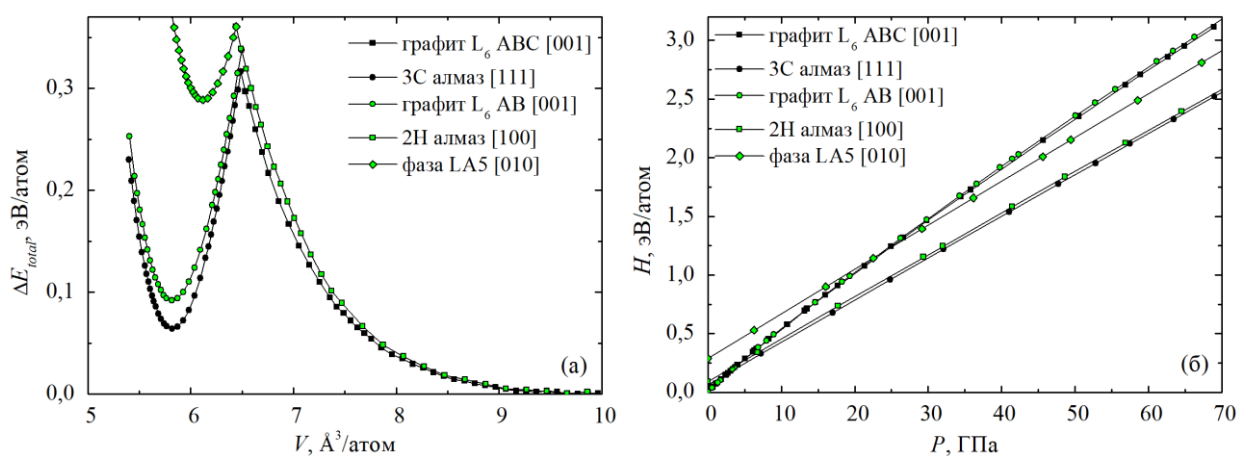


Рис. 3.18. Зависимости разностной полной энергии от объема (а) и энтальпии от давления (б) для структурных превращений «графит L_6 ABC – кубический алмаз» и «графит L_6 AB – алмазоподобные фазы»

В результате структурного перехода ромбоэдрического графита в алмаз происходит скачкообразное уменьшение величины плотности на 14 %. Рассчитанная величина давления прямого фазового перехода хорошо объясняет то, что макрокристаллы алмаза не формируются из графита при низких температурах ($T < 300 \text{ K}$) и давлениях ниже 60 ГПа [253]. Энергетический барьер

для обратного фазового перехода (ΔE_{D-G}) кубического алмаза в 3R графит составляет 0.252 эВ/атом. Используя полученное значение ΔE_{D-G} и величину кинетической энергии атома ($E_{kin} \sim 3k_B T/2$), можно выполнить грубую оценку минимальной температуры фазового перехода (T_{trans}). Расчетное значение $T_{trans} \approx 1950$ К удовлетворительно согласуется с экспериментально измеренной температурой фазового превращения алмаза в графит ($T_{trans} \sim 1500$ К при нормальном давлении [2]). Расчеты энтальпии углеродных фаз показали, что структурный переход $R\bar{3}m$ графита в кубический алмаз будет сопровождаться выделением энергии, величина которой составляет от 0.61 эВ/атом. Стоит отметить, что значения энтальпий, приведенные на рис. 3.18б близки к соответствующим расчетным значениям из работы [68].

Таблица 3.14. Характеристики прямых и обратных фазовых превращений графитов (G) в алмазоподобные фазы (D) ($[hkl]$ – направление деформации алмазоподобных фаз, а также атомарные объемы V_{trans} , энергетические барьеры ΔE , давления P и изменение энтальпии ΔH для фазовых переходов)

Графит	Фаза	Пр. группа	$[hkl]$	V_{trans} , $\text{\AA}^3/\text{атом}$	ΔE_{G-D} , эВ/атом	ΔE_{D-G} , эВ/атом	P_{G-D} , ГПа	ΔH_{G-D} , эВ/атом
L ₆ ABC	3C алмаз	$Fd\bar{3}m$	[111]	6.487	0.316	0.252	68.0	-0.61
L ₆ AB	LA2	$P6_3/mmc$	[100]	6.495	0.337	0.246	68.0	-0.58
L ₆ AA			[001]	6.599	0.391	0.303	65.8	-0.81
L ₆ AA			[110]	6.567	0.404	0.317	67.2	-0.61
L ₆ AA	LA3	$I4/mmm$	[100]	6.576	0.400	0.128	66.8	-0.34
L ₄₋₈ AA			[001]	7.244	0.295	0.578	51.9	-0.97
L ₆ AB	LA5	$Cmca$	[010]	6.443	0.360	0.072	71.4	-0.25
L ₆ AA			[100]	6.567	0.404	0.120	67.2	-0.40
L ₄₋₈ AB			[001]	7.273	0.283	0.552	49.9	-0.94
L ₆ AA	LA6	$Imma$	[100]	< 6.2	> 0.6	-	> 100	-
L ₄₋₈ AA			[010]	7.461	0.230	0.313	43.9	-0.54
L ₆ AA	LA7	$Cmcm$	[010]	< 6.2	> 0.6	-	> 100	-
L ₄₋₈ AB			[100]	7.372	0.253	0.283	46.4	-0.48
L ₄₋₈ ABCD	LA10	$I4_1/amd$	[100]	7.488	0.188	0.133	39.8	-0.32
L ₆ AA	P2 ₁ /m	$P2_1/m$	[010]	6.558	0.408	0.084	67.6	-0.35
L ₆ AA	Pmma	$Pmma$	[010]	6.555	0.409	0.081	67.7	-0.36
L ₆ AA	C2/m	$C2/m$	[010]	6.504	0.431	0.011	70.0	-0.17

Результаты расчета структурных и энергетических характеристик в процессе превращения ромбического графита L_6 с упаковкой АВ в алмазоподобные фазы также приведены на рис. 3.18. Преобразование графита в фазы LA2 и LA5 будет происходить при давлениях выше 68 ГПа (таблица 3.14) в результате преодоления энергетических барьеров, превышающих рассчитанное ранее ΔE_{G-D} для формирования кубического алмаза на 7 %. В процессе прямых фазовых переходов плотность материала будет увеличиваться на 8.7–14.1 % при изменении энтальпии от -0.58 до -0.25 эВ/атом (рис. 3.18б). В большинстве работ, посвященных исследованиям фазовых переходов графитов в алмазоподобные фазы [53, 64, 67, 70-72, 74, 218, 256, 257], в качестве достаточного условия перехода выбрано равенство энтальпий исходной и конечной фаз. Однако изменение энтальпии, как термодинамического потенциала, при постоянном давлении представляет собой тепловой выход реакции, поэтому равенство его нулю ($\Delta H_{G-D} = 0$) не является достаточным критерием протекания фазового перехода. Стоит отметить, что в общем случае величина ΔH_{G-D} не равна нулю и указывает на экзотермический или эндотермический характер фазового перехода, что и показали выполненные в данной работе расчеты.

Рассчитанные зависимости разностной полной энергии от объема, которые характеризуют структурные преобразования между разновидностью графита L_6 AA и алмазоподобными фазами, изображены на рис. 3.19а. Минимальное давление прямого фазового перехода ~ 66 ГПа соответствует фазе LA2, максимальное ~ 70 ГПа – моноклинной фазе $C2/m$. Для инициирования структурного перехода графита L_6 AA в фазы LA6 и LA7 необходимо давление, превышающее 100 ГПа. Анализ данных показал, что минимальные значения ΔE_{G-D} соответствуют фазам с минимальными значениями ΔE_{diam} , и, наоборот, минимальные значения ΔE_{D-G} имеют фазы с максимальными значениями ΔE_{diam} (см. таблицы 3.13 и 3.14). Все прямые фазовые переходы будут носить экзотермический характер, т.к. ΔH_{G-D} изменяется в пределах от -0.61 до -0.17 эВ/атом (рис. 3.19б).

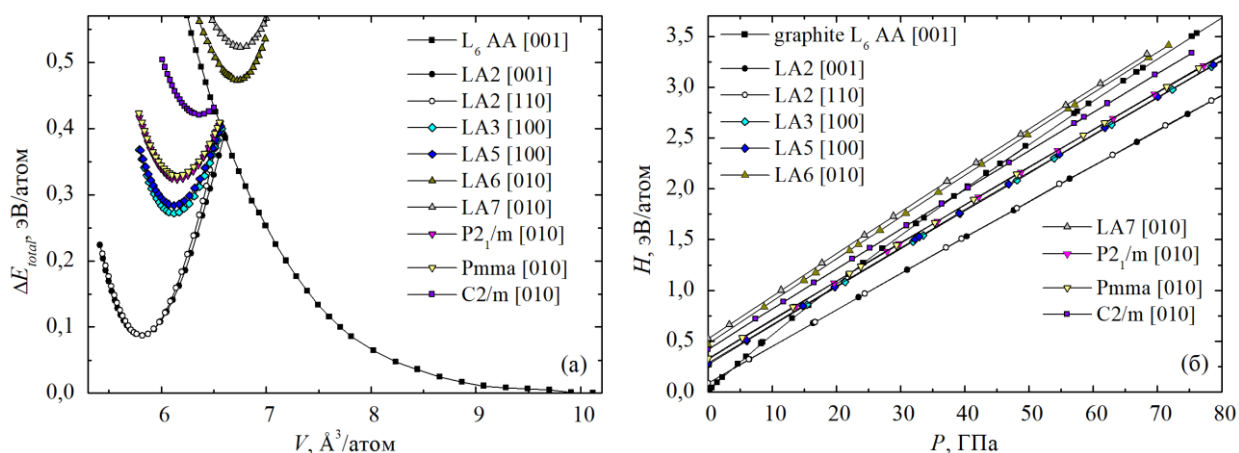


Рис. 3.19. Графики зависимостей разностной полной энергии от объема (а) и энтальпии от давления (б) для фазовых переходов «графит L₆ AA – алмазоподобные фазы»

Графики, характеризующие структурные преобразования тетрагональных графитов L₄₋₈ и алмазоподобных фаз LA3, LA5–LA7 и LA10, представлены на рис. 3.20. Прямые структурные переходы графита L₄₋₈ в фазы LA7, LA6 и LA10 могут происходить при давлениях, которые на 32, 35 и 41 % меньше соответствующего давления, необходимого для формирования кубического алмаза (таблица 3.14). Значительно меньшие величины этих давлений объясняются относительно низкими энергетическими барьерами, разделяющими графиты L₄₋₈ и фазы LA6, LA7 и LA10 (таблица 3.14). Формирование фаз LA3 и LA5 из графитов L₄₋₈ 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. Стоит отметить, что реальная величина энергетического барьера ΔE_{D-G} для фаз LA3 и LA5 будет, как минимум, в два раза меньше величины, указанной в таблице 3.14, т.к. при обратном фазовом переходе эти фазы могут преобразоваться в LA6 и LA7 с последующим преобразованием в тетрагональный графит. Эта цепочка преобразований возможна при пересечении зависимостей $E_{total} = f(V)$ для различных соединений, которые можно наблюдать на рис. 3.20а. Структурные переходы графитов L₄₋₈ в алмазоподобные фазы представляют собой экзотермические фазовые переходы первого рода, в результате которых будет происходить скачкообразное уменьшение объема системы на 11-18 % и выделение энергии в виде тепла $\sim 0.32\text{--}0.97$ эВ/атом (рис. 3.20б).

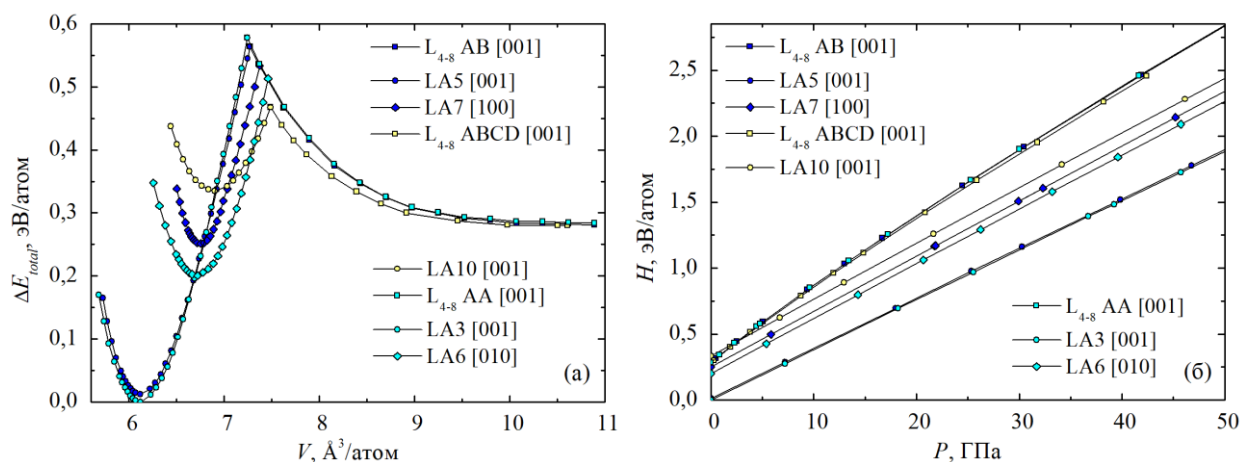


Рис. 3.20. Зависимости $\Delta E_{total} = f(V)$ (а) и $H = f(P)$ (б) для структурных превращений между графитами L_{4-8} и алмазоподобными фазами

В качестве предшественников для экспериментального получения алмазоподобных соединений также могут быть использованы фуллерены. Установлено, что получить конструкционные материалы с высокими прочностными свойствами можно при всестороннем сжатии фуллеритов. Первые работы в этом направлении были выполнены несколькими научными группами [258-264]. При давлении ~ 1 ГПа и температуре 470 К в фуллерите, изначально состоящем только из sp^2 гибридизированных атомов углерода, часть атомов начинает переходить в sp^3 состояние [263]. За счет этого между фуллеренами образуются ковалентные связи, и формируется гибридная структура из sp^2 и sp^3 атомов. При увеличении давления доля sp^3 гибридизированных атомов увеличивается, так что при давлениях больше 17 ГПа практически все атомы переходят в четырехкоординированное состояние, и образуются фазы с алмазоподобной структурой [261, 265-267]. Поэтому необходимо исследовать, как на величину давления полного структурного преобразования фуллерита будет влиять выбор молекулы-предшественника в виде кластера C_{24} или C_{48} .

В результате расчетов установлено, что геометрически оптимизированная структура фуллереноподобного кластера C_{24} имеет форму усеченного октаэдра (точечная группа – $m\bar{3}m$). Каждая атомная позиция характеризуется тремя длинами межатомных связей ($L_1 = 1.395 \text{ \AA}$, $L_2 = L_3 = 1.505 \text{ \AA}$) и тремя углами

между связями ($\beta_{12} = \beta_{13} = 120^\circ$, $\beta_{23} = 90^\circ$). Так как получение высокопрочных алмазоподобных соединений возможно только из идеальных фуллеритов, подобных фуллериту C_{60} в состоянии ориентационного стекла [268], то в качестве исходной фазы был выбран простой кубический (ПК) фуллерит при абсолютном нуле. На основе кластеров C_{24} был сформирован фуллерит, относящийся к пространственной группе $Pm\bar{3}m$ № 221 (рис. 3.21а), структура которого наиболее близка к структуре искомой алмазоподобной фазы СА4 (рис. 3.21б). В качестве предшественников также были рассмотрены эндоэдральные кластеры $Li@C_{24}$ (рис. 3.22а). Анализ показал, что в кубической элементарной ячейке атомы углерода занимают позицию Уайкова l (0.500, 0.212, 0.351), атом лития – b (0.500, 0.500, 0.500). Значение диаметра кластера $Li@C_{24}$ составляет 4.68 Å, которое на 1.2 % больше соответствующей величины для кластера без лития. Структурный параметр Уэллса для углеродного каркаса эндоэдрального кластера равен $4^{1/6}2$.

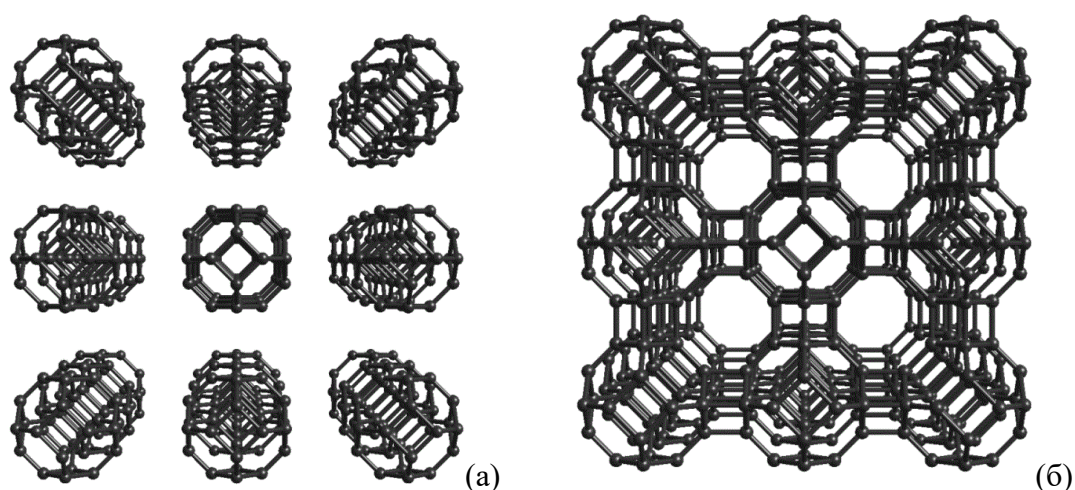


Рис. 3.21. Исходный простой кубический фуллерит C_{24} (а) и алмазоподобная фаза СА4 (б)

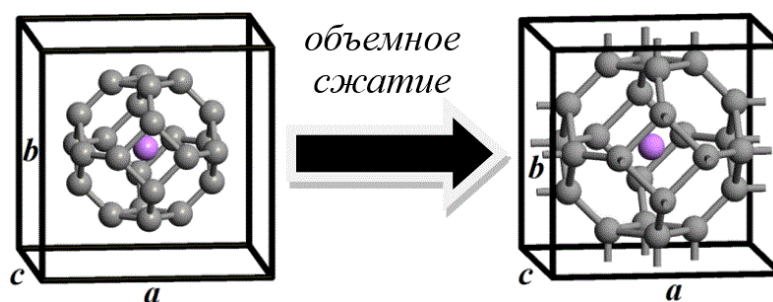


Рис. 3.22. Схема модельного получения алмазоподобного полимеризованного фуллерита СА4- LiC_{24} на основе простого кубического фуллерита $Li@C_{24}$ (серым цветом выделены атомы углерода, пурпурным цветом – атом лития)

Далее было выполнено моделирование прямых фазовых переходов ПК фуллеритов из кластеров C_{24} или $Li@C_{24}$ в 3D полимеризованные фуллериты CA4 или LiC_{24} . Зависимости разностной полной энергии (ΔE_{total}) от объема (V), которые характеризуют фазовые переходы sp^2 предшественников в искомые sp^3 соединения приведены на рис. 3.23. Так как при отсутствии давления минимальную энергию имеют фазы CA4 и LiC_{24} , поэтому расчет ΔE_{total} производился относительно этих величин. В процессе всестороннего сжатия фуллерита C_{24} происходит его полимеризация, сопровождающаяся формированием фазы CA4. Фазовый переход происходит, когда преодолевается энергетический барьер 0.65 эВ, приходящийся на одну элементарную ячейку, и давление достигает 4.8 ГПа (рис. 3.23). При этом объем исходного фуллерита уменьшается на 27 %. Для этого фазового перехода были рассчитаны рентгенограммы при сжатии фуллерита и декомпрессии сформированной фазы CA4 (рис. 3.24). Фазовый переход первого рода сопровождается значительным изменением дифракционной картины, на которой исчезает большинство исходных максимумов и появляется множество новых максимумов на углах дифракции $2\theta > 18^\circ$.

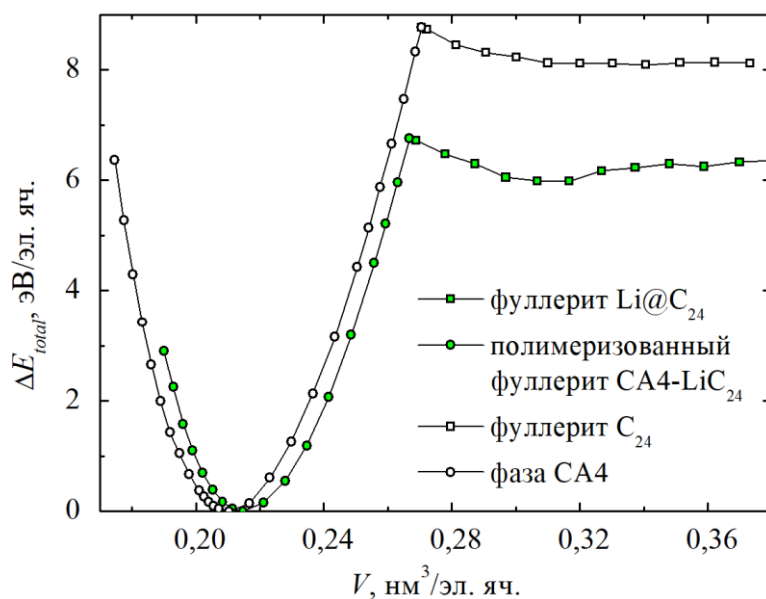


Рис. 3.23. График зависимости разностной полной энергии (ΔE_{total}) от объема элементарной ячейки (V) для фазовых переходов кубических фуллеритов в алмазоподобные фазы

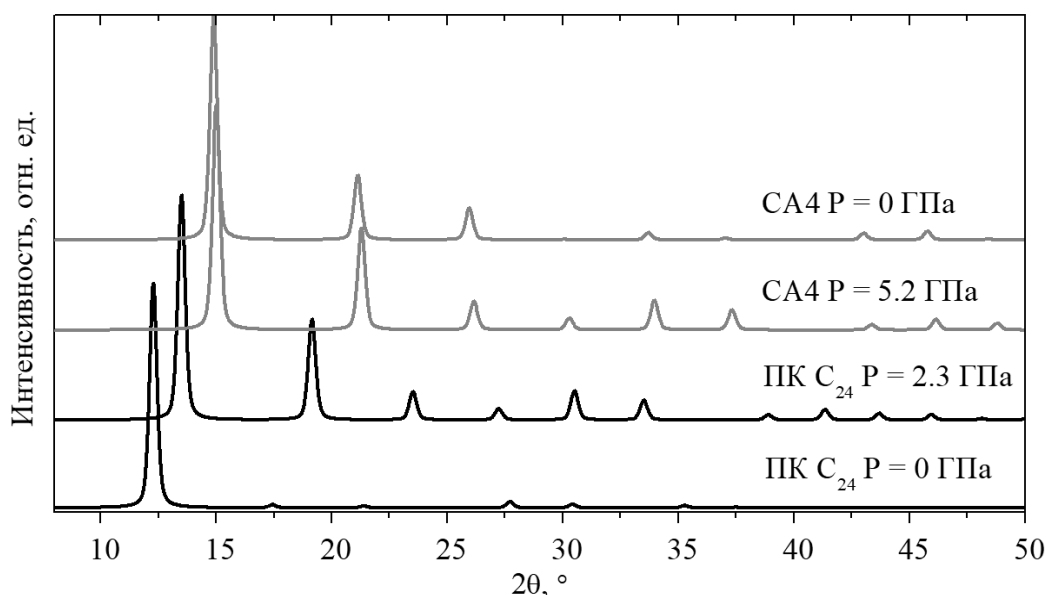


Рис. 3.24. Расчетные порошковые рентгенограммы для фазового перехода простого кубического фуллерита C_{24} в алмазоподобную фазу CA4

Также был рассчитан фазовый переход «ПК фуллерит $Li@C_{24} \rightarrow$ полимеризованный фуллерит LiC_{24} ». Результаты расчета ΔE_{total} в зависимости от V приведены на рис. 3.23. Установлено, что давление этого фазового перехода составляет 0.2 ГПа, а величина энергетического барьера – 0.77 эВ. Структура сформированного 3D полимеризованного фуллерита остается устойчивой при полной декомпрессии (рис. 3.22). Полученный полимеризованный фуллерит LiC_{24} имеет кубическую элементарную ячейку ($Pm\bar{3}m$ № 221), атомы в которой занимают следующие позиции Уайкова: углерод – l (0.500, 0.670, 0.861), литий – b (0.500, 0.500, 0.500). Углеродный каркас этой фазы подобен структуре алмазоподобной фазы CA4. Значение параметра элементарной ячейки составляет 5.988 Å, которое на 0.7 % больше соответствующей величины для фазы CA4. Максимальное удлинение C-C связей по отношению к связям в фазе CA4 происходит в структурных звеньях кубической формы и равно 2.2 %. Атом лития находится в центре поры, имеющей форму усеченного октаэдра (рис. 3.22б). Плотность фазы LiC_{24} составляет 2.283 г/см³. Таким образом, добавление лития внутрь фуллереноподобных кластеров может уменьшить давление формирования алмазоподобной фазы CA4 в 24 раза.

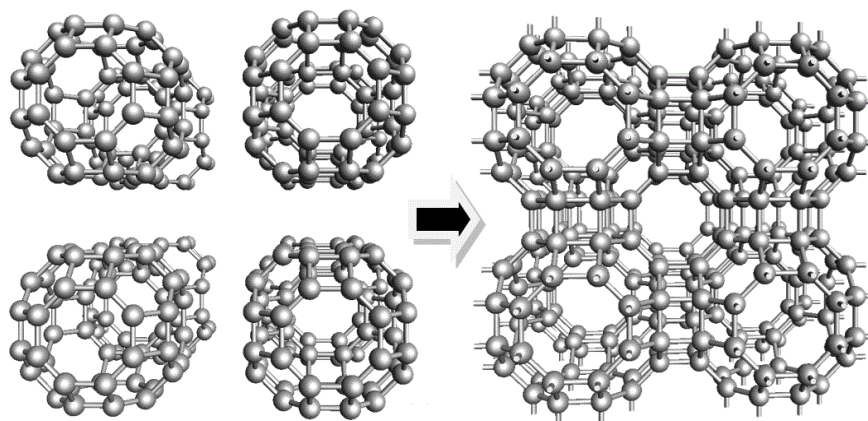


Рис. 3.25. Фрагменты структур исходного конденсата фуллереноподобных кластеров C_{48} (а) и конечной алмазоподобной фазы CA7 (б)

Следующим фуллереноподобным предшественником, необходимым для получения пористых алмазоподобных фаз, является кластер C_{48} , имеющий форму усеченного кубооктаэдра и относящийся к точечной группе симметрии $m\bar{3}m$ (рис. 3.25). Все атомы на поверхности кластера C_{48} находятся в эквивалентных кристаллографических состояниях. Длины межатомных связей у каждого атома равны 1.397, 1.478 и 1.488 Å, которые отличаются от соответствующей расчетной длины связи в графене на 2.7-3.6 %. Углы между этими связями составляют 90.0, 120.0 и 135.0°. Диаметр кластера C_{48} (6.71 Å) меньше диаметра фуллерена C_{60} примерно на 4 %.

В результате анализа структуры кластера C_{48} , имеющего кольцевой параметр $4^16^18^1$, установлено, что на его основе возможно формирование кубической алмазоподобной фазы CA7 с кольцевым параметром $4^36^18^2$ (рис. 3.25). Формирование структуры фазы CA7 должно происходить в процессе образования ковалентных связей между исходными кластерами. Для проверки этой гипотезы было проведен расчет структуры конденсата из кластеров C_{48} , имеющего простую кубическую решетку (пространственная группка симметрии – $Pm\bar{3}m$), при всесторонне равномерном сжатии. На рис. 3.26 приведены графики зависимостей разностной полной энергии фаз ($\Delta E_{total} = E_{phase} - E_{C48}$) от атомарного объема (V) при всесторонне равномерных деформациях.

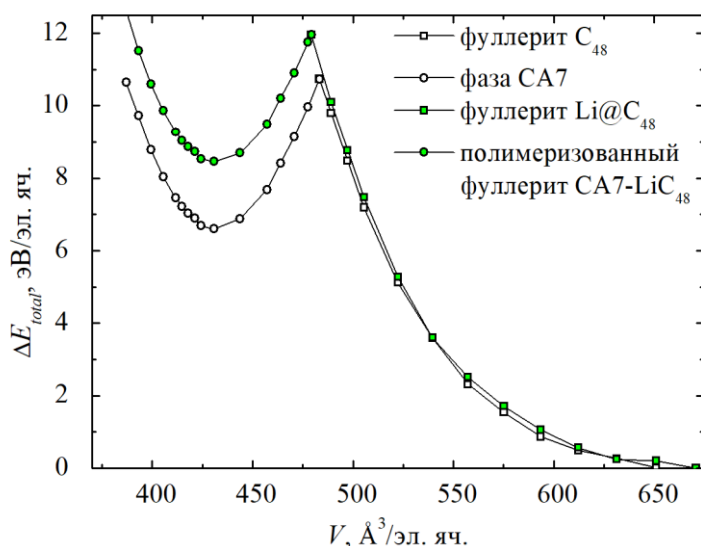


Рис. 3.26. Графики зависимости разностной полной энергии от атомарного объема, характеризующие структурные преобразования «фуллерит $C_{48} \rightarrow$ фаза CA7» и «фуллерит $\text{Li}@C_{48} \rightarrow$ фаза CA7-LiC₄₈»

Расчеты показали, что формирование структуры алмазоподобной фазы CA7 происходит при уменьшении параметра элементарной ячейки конденсата из C_{48} до 7.85 Å, когда давление достигает 28 ГПа. Дополнительно было проведено моделирование фазового перехода эндоэдральных кластеров $\text{Li}@C_{48}$ в алмазоподобную фазу CA7-LiC₄₈, допированную литием (рис. 3.26). Установлено, что преобразование конденсата $\text{Li}@C_{48}$ в фазу CA7-LiC₄₈ наблюдается при параметре кубической ячейки в 7.83 Å, когда давление достигает 32 ГПа. Для протекания этих фазовых переходов первого рода необходимо преодолеть энергетический барьер в 12.0 эВ. Величина давления формирования фаз CA7 и CA7-LiC₄₈ значительно меньше соответствующих величин для получения алмазоподобных соединений из графита (см. таблицу 3.14), но больше давления формирования алмазоподобных фаз CA4 и LiC₂₄ из кластеров C_{24} .

Для углеродных фаз, формирующихся в процессе сжатия исходного фуллерита C_{48} , были рассчитаны порошковые рентгенограммы. При отсутствии давления на рентгенограмме фуллерита имеется один максимум высокой интенсивности (100), максимум средней интенсивности (110) и четыре максимума, интенсивности которых больше 5 % (рис. 3.27а). В диапазоне давлений от 0 до 28 ГПа число и интенсивность дифракционных максимумов

практически не изменяются, однако происходит их относительное смещение на 8.5 % (рис. 3.27б). Фазовый переход первого рода, происходящий при давлении 28 ГПа, сопровождается значительным изменением дифракционной картины, на которой исчезает большинство исходных максимумов и появляется множество новых максимумов алмазоподобной фазы СА7 (рис. 3.27в).

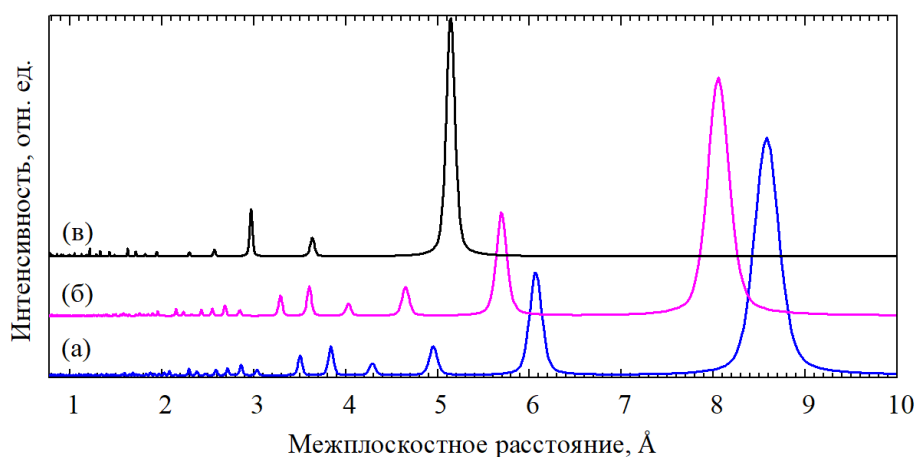


Рис. 3.27. Рентгенограммы углеродных соединений в процессе сжатия простого кубического фуллерита кластеров C_{48} при 0 (а), 14 (б) и 28 ГПа (в)

Проведенный анализ возможных путей синтеза алмазоподобных Т-фаз из различных предшественников показал, что наиболее вероятный способ их экспериментального получения заключается в сильном сжатии жгутов однослойных или двухслойных УНТ в направлениях, перпендикулярных осям нанотрубок. Для необратимого образования ковалентных σ связей между стенками нанотрубок при низкой или комнатной температуре давление должно превышать 24 ГПа [51, 269, 270], так как при более низких давлениях можно наблюдать только появление огранки у стенок нанотрубок [271]. Как показали теоретические расчеты [238, 272-274], увеличение кривизны поверхности УНТ приводит к уменьшению величины давления, необходимого для полимеризации стенок. Поэтому для синтеза новых алмазоподобных фаз предпочтительнее использовать нанотрубки с минимальными диаметрами (то есть с минимальными индексами хиральности). Еще один способ воздействия, при котором возможно образование ковалентных связей между стенками нанотрубок, – это электронная бомбардировка исходного жгута УНТ [275]. Облучать жгуты для того, чтобы

образовались ковалентные связи, также можно пучками ионов, но в этом случае наряду с образованием связей происходит деструкция исходных УНТ [276].

В заключении стоит отметить, что кроме получения структур алмазоподобных фаз из предшественников, состоящих только из углеродных атомов, их можно получить при полимеризации органических молекул с углеродными каркасами, подобными структурным звеньям искомым фаз. В качестве исходных соединений могут выступать димерный циклооктатетраен (рис. 3.28а) или дидегидробифенилен (рис. 3.28б), графеновые ленты с топологическими дефектами [277], а также множество других каркасных молекул.

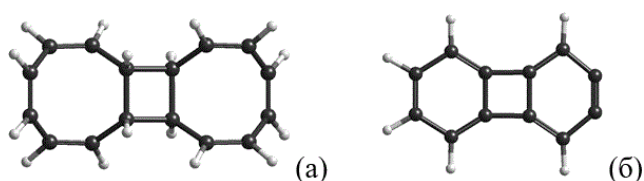


Рис. 3.28. Углеводороды: (а) димерный циклооктатетраен; (б) дидегидробифенилен

3.7. Способы экспериментальной идентификации

Для возможности экспериментальной идентификации новых полиморфов алмаза в синтезированных углеродных материалах были рассчитаны их порошковые рентгенограммы. Полученные рентгенограммы были сопоставлены с экспериментальными рентгенограммами кубического алмаза [118], гексагонального алмаза [35], 2Н графита [278], а также фуллеритов C_{60} [279] и C_{70} [280], для каждой из которых в таблице 3.15 приведено по три основных дифракционных пика.

Таблица 3.15. Рентгеновские дифракционные максимумы наибольшей интенсивности для синтезированных углеродных соединений (d и I – межплоскостное расстояние и относительная интенсивность дифракционного пика, соответственно; * – приблизительные значения)

Соединение	$d_1, \text{\AA}$	$I_1, \%$	$d_2, \text{\AA}$	$I_2, \%$	$d_3, \text{\AA}$	$I_3, \%$
кубический алмаз [118]	2.060	100	1.261	27	1.0754	16
гексагональный алмаз [35]	2.19	100*	2.06	100*	1.26	75*
2Н графит [278]	3.376	100	2.039	6	1.6811	4
фуллерит C_{60} [279]	8.160	100	5.007	92	4.272	70
фуллерит C_{70} [280]	5.294	100	4.510	79	8.630	63

На рис. 3.29 приведены расчетные порошковые рентгенограммы гексагонального графита, 3С алмаза и тридцати пяти алмазоподобных фаз.

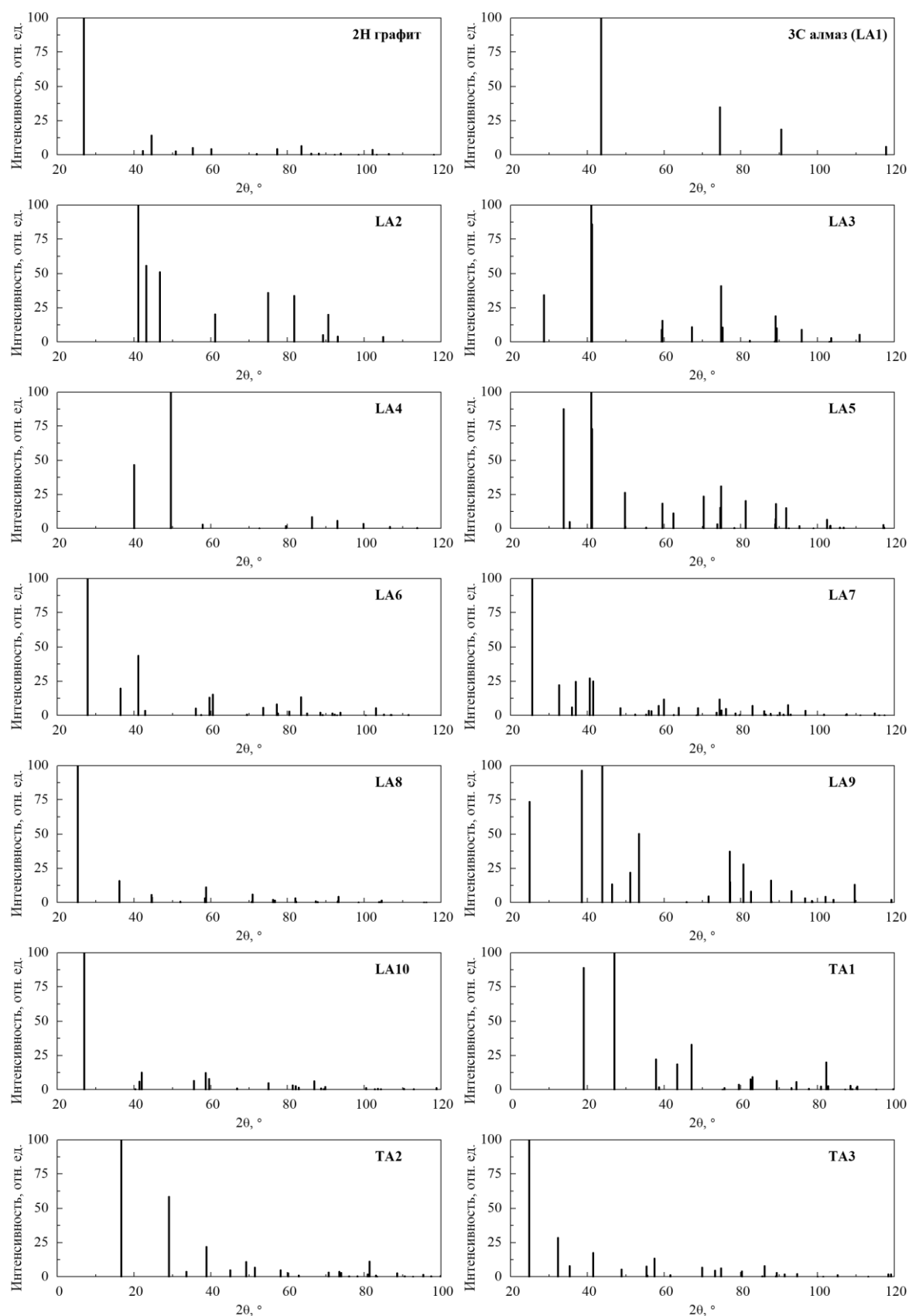


Рис. 3.29. Расчетные порошковые рентгенограммы углеродных соединений ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)

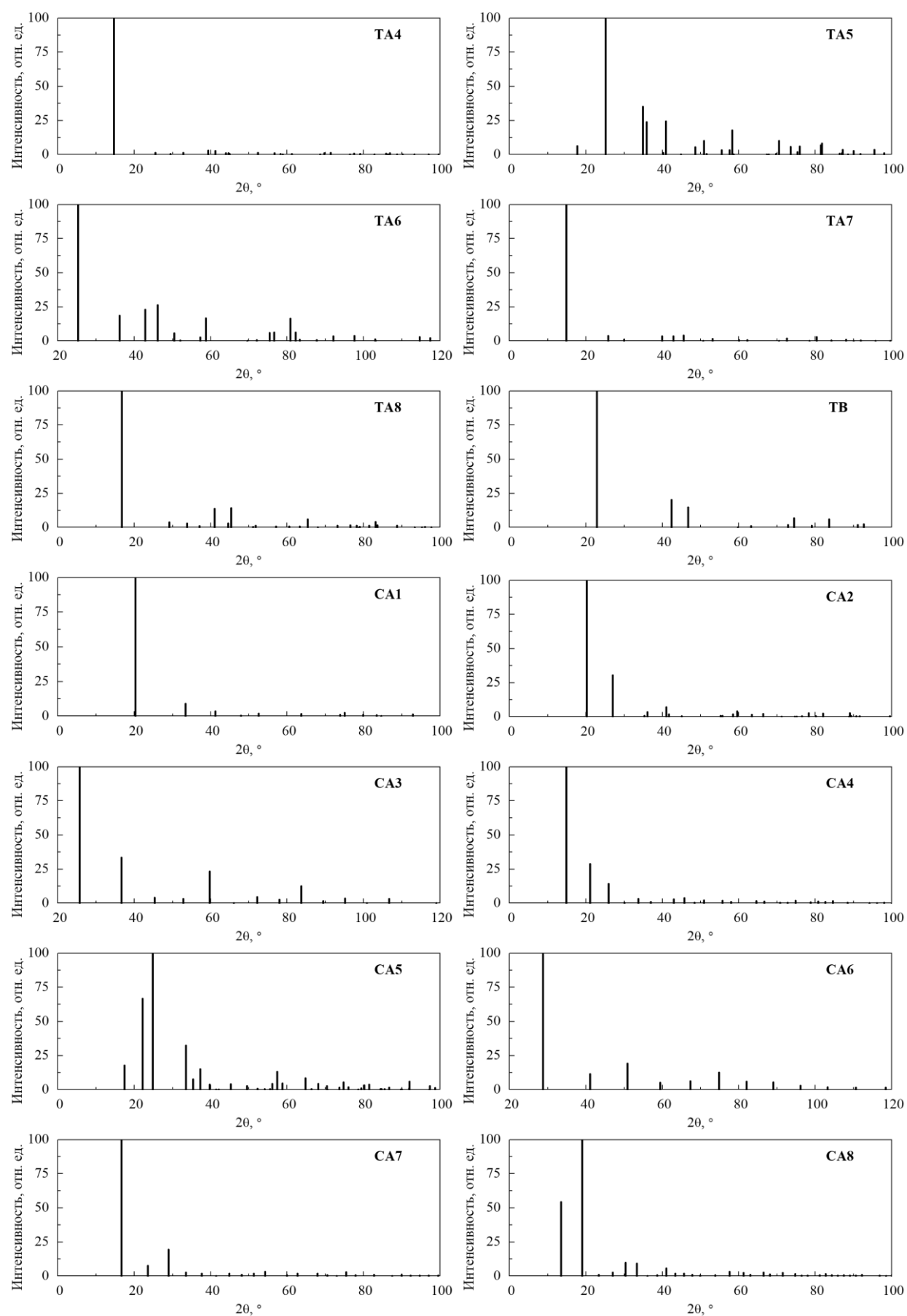


Рис. 3.29. Продолжение

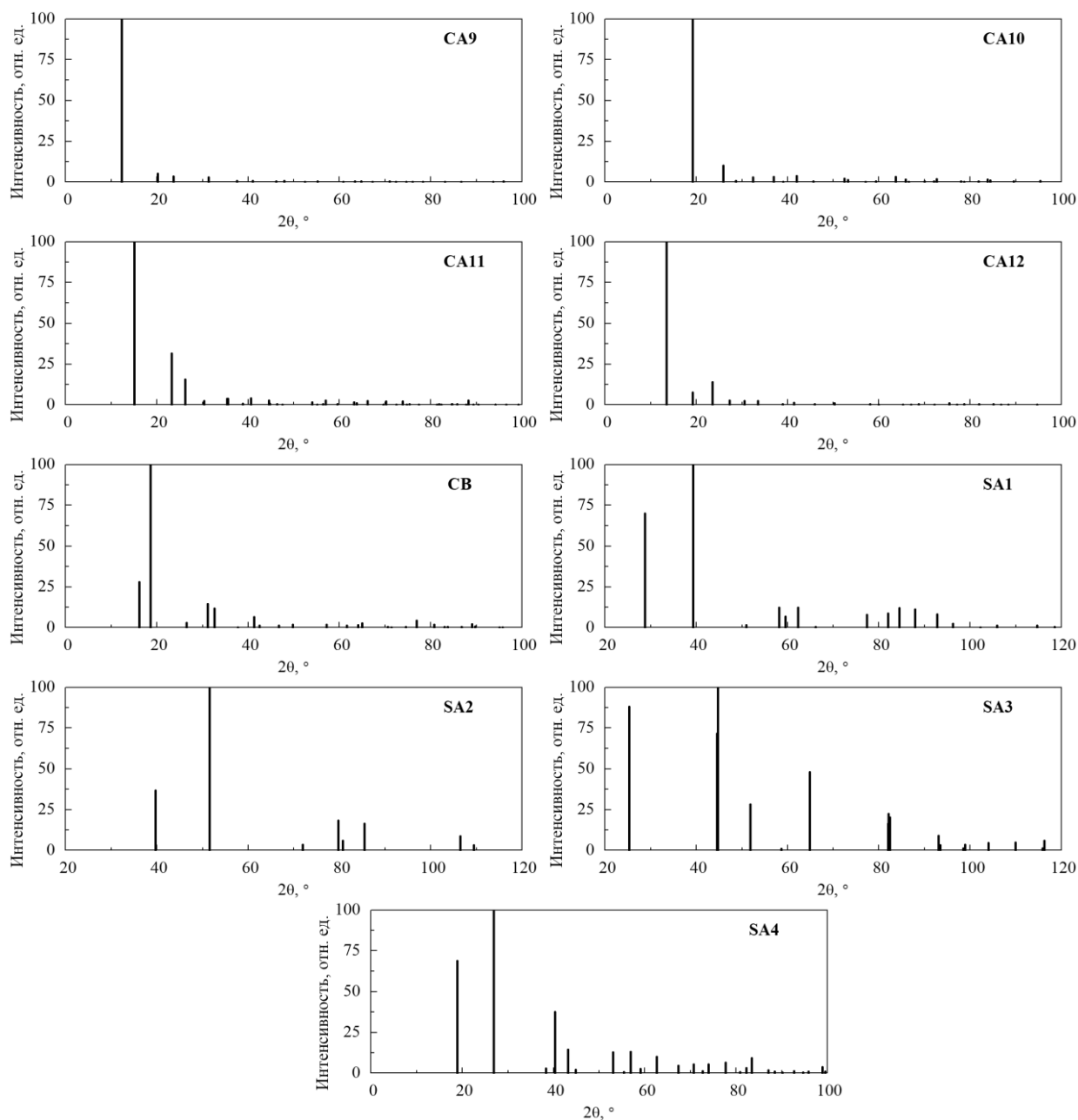


Рис. 3.29. Продолжение

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. 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.

Детальный анализ рентгенограмм L-фаз показал, что угловое положение трех максимальных по интенсивности дифракционных максимумов LA3 близко к положению двух максимумов гексагонального алмаза (LA2) с углами дифракции (2θ) 41.1° и 74.9° . Позиции двух основных пиков для фазы LA5 почти совпадают с позицией главного максимума для LA2 (41.1°). Угловое положение основного максимума LA9 близко к положению максимума (111) для 3C алмаза ($2\theta = 43.9^\circ$). Для фаз LA6, LA7 и LA10 значения углов дифракции, соответствующие наибольшему пику, близки к значению $2\theta = 26.4^\circ$ для (002) пика 2H графита. Только рентгенограмма фазы LA4 достаточно сильно отличается от рентгенограмм экспериментально полученных углеродных соединений.

В результате сопоставления расчетных рентгенограмм алмазоподобных T- и S-фаз с экспериментальными установлено, что главные максимумы фаз TA2 и TA8 перекрываются со 100-процентным пиком фуллерита C₇₀ ($2\theta = 16.7^\circ$) Первый и второй дифракционные максимумы фазы SA3 располагаются близко к главному максимуму кубического алмаза ($2\theta_{111} = 43.9^\circ$), второму 100%-максимуму гексагонального алмаза ($2\theta_{002} = 43.9^\circ$), и 6%-максимуму 2H графита ($2\theta_{101} = 44.4^\circ$). Для SA4 100%-пик близок к самому интенсивному пику гексагонального графита ($2\theta_{002} = 26.4^\circ$). Для остальных фаз по сравнению с синтезированным алмазом, графитом и фуллеритами либо угловое расхождение ($\Delta 2\theta$) в положениях пиков превышает 1° , либо происходит перекрытие пиков с экспериментальными максимумами, интенсивность которых меньше 25%.

Также был выполнен сравнительный анализ рассчитанных порошковых рентгенограмм алмазоподобных C-фаз (рис. 3.29) с экспериментальными рентгенограммами 3C алмаза, 2H алмаза, гексагонального графита, фуллеритов C₆₀ и C₇₀ (таблица 3.15). Установлено, что рентгенограммы всех C-фаз сильно отличаются от рентгенограмм алмаза, лонсдейлита и кубического полиморфа алмаза, так как расхождение в угловом положении ($\Delta 2\theta$) трех основных пиков этих фаз относительно экспериментальных значений превышает 0.93° . Рентгенограммы модельно исследованных C-фаз сопоставимы с рентгенограммами углеродных соединений, состоящих из 3-координированных

атомов. Так, положение 100%-максимумов фаз СА3 и СА5 близко к положению главного (002) максимума графита ($\Delta 2\theta \sim 0.65^\circ$). Наиболее интенсивные максимумы фаз СА1 и СА2 располагаются близко к 70%-максимуму (311) фуллерита C_{60} ($\Delta 2\theta \sim 0.6^\circ$), тогда как для фазы СВ – к 92%-максимуму (220) ($\Delta 2\theta = 0.93^\circ$). Для алмазоподобной фазы СА7 положение 100%-максимума почти совпадает с положением главного (110)-пика фуллерита C_{70} ($\Delta 2\theta = 0.15^\circ$). Кроме того, с 79%-максимумом (112) фуллерита C_{70} могут перекрываться 100%-максимумы фаз СА8 и СА10, так как $\Delta 2\theta$ не превышает 0.65° .

3.8. Выводы к главе 3

1) Рассчитана структура и свойства тридцати пяти алмазоподобных фаз, которые состоят из 4-координированных атомов углерода, находящихся в кристаллографически эквивалентных позициях. Кристаллические решетки этих фаз находятся в напряженных состояниях по сравнению с кубическим алмазом. Степень напряжения структуры фаз характеризуется деформационными параметрами межатомных связей *Str* и углов *Def*. Структуры восемнадцати алмазоподобных фаз были исследованы впервые.

2) В результате расчетов установлено, что алмазоподобные фазы должны быть широкозонными полупроводниками ($E_g = 0.8\text{--}5.0$ эВ), характеризующимися высокими значениями твердости ($H_V = 49\text{--}90$ ГПа) и объемного модуля ($B_0 = 141\text{--}458$ ГПа).

3) Анализ структурных характеристик и свойств алмазоподобных фаз показал, что плотность, полная энергия, объемный модуль, твердость и ширина запрещенной зоны зависят от деформационных параметров *Def* и *Str*.

4) В результате молекулярно-динамического моделирования установлено, что двадцать три алмазоподобные фазы должны быть устойчивыми при комнатной температуре, тогда как фазы LA9 и SA2 должны разрушаться.

5) Наиболее вероятный способ получения алмазоподобных фаз – сильное сжатие sp^2 предшественников. Установлено, что полное преобразование гексагональных графеновых слоев в кубический алмаз и алмазоподобные фазы

должно происходить при одноосных сжатиях графита при давлениях 66–72 ГПа, тогда как некоторые алмазоподобные фазы могут быть получены из тетрагональных графеновых слоев при значительно меньших давлениях ~ 40–52 ГПа. Наименьшая величина давления фазового перехода (0.2–4.8 ГПа) может быть достигнута при использовании обычных или эндоэдральных фуллереноподобных кластеров C_{24} в качестве предшественников.

6) Экспериментальная идентификация новых алмазоподобных фаз возможна при использовании расчетных порошковых рентгенограмм. Установлено, что обнаружение 10 алмазоподобных фаз в синтезированных углеродных материалах не должно вызвать затруднений, однако другие 25 фаз имеют рентгенограммы, характеризующиеся одним-двумя максимумами наибольшей интенсивности.

ГЛАВА 4. ПОЛИТИПНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ АЛМАЗА

Явление политипизма выражается в существовании систем одного химического элемента или более, отличающихся порядком чередования в кристаллической структуре близких по строению плотноупакованных атомных слоев. Наиболее известными представителями таких соединений на основе углерода являются политипы алмаза, состоящие из 4-координированных атомов. С практической точки большой научный интерес к исследованию политипов алмаза объясняется их превосходными механическими характеристиками, в частности – максимальной твердостью и низкой сжимаемостью среди всех известных материалов [2, 173, 281]. К настоящему времени, кроме кубического алмаза, синтезированы политипы 2H, 4H, 6H, 8H, 9R, 15R и 21R [39-46, 284], однако не установлена возможная структура всех различных политипных разновидностей. Кроме того, существование сверхтвердого гексагонального 2H политипа алмаза, называемого также лонсдейлитом [176], ставится под сомнение [282-284]. Поэтому в данной главе проведен теоретический анализ закономерностей формирования структуры политипов алмаза. Также выполнено первопринципное исследование условий, при которых может существовать 2H политип алмаза, путей возможного синтеза этого политипа, а также проведен анализ дифракционных и спектроскопических данных на предмет его наличия или отсутствия в углеродных материалах естественного или искусственного происхождения.

4.1. Постановка задачи

Структурные разновидности соединений, имеющих одинаковый химический состав, обладают различными свойствами. Диапазон изменения свойств зависит от того, какие это структурные разновидности – аллотропные, полиморфные или полипные.

Наиболее сильно свойства отличаются для аллотропных модификаций. Примером аллотропных разновидностей для углеродных соединений являются карбин, графит и алмаз. Значительное отличие свойств этих соединений

обусловлено различными гибридизациями электронных орбиталей углеродных атомов. В карбине гибридизация sp^1 , в графите – sp^2 , в алмазе – sp^3 . Конфигурация электронных орбиталей внешней оболочки углеродного атома при различной гибридизации отличается значительно, поэтому сильно отличаются свойства аллотропных разновидностей.

Следующий класс структурных разновидностей соединений характеризуется меньшим диапазоном изменения свойств – это полиморфные разновидности. В структуре полиморфов основная гибридизация электронных орбиталей одинакова, однако она искажается за счет изменения положения соседних атомов в первой координационной сфере, в результате чего углы между ковалентными связями отличаются от значений, характерных для основных аллотропных модификаций. Поэтому для углеродной системы полиморфы могут быть на основе карбина (карбиноидные материалы), графита (графитоподобные материалы) или алмаза (алмазоподобные материалы). Гибридизованные состояния электронных орбиталей у углеродных атомов в этих соединениях могут рассматриваться как искаженные основные состояния sp^1 , sp^2 и sp^3 для карбиноидных, графитоподобных и алмазоподобных материалов, соответственно. Менее значимые отличия электронной конфигурации атомов в полиморфах по сравнению с аллотропами обуславливает меньший диапазон варьирования свойств.

Соединения, относящиеся к третьему классу структурных разновидностей, называются политипами. Политипы отличаются порядком упаковки молекулярных или атомных слоев. Электронные конфигурации атомов у этих соединений практически не отличаются друг от друга. Это связано с тем, что относительный порядок атомов в первой координационной сфере практически одинаков. Значимые отличия структуры наблюдаются только в дальних координационных сферах. Поэтому свойства политипов должны отличаться незначительно, хотя имеются сообщения о значительных отличиях механических свойств кубического алмаза (политип 3С) и лонсдейлита (политип 2Н) [183]. Число возможных политипных разновидностей соединений считается большим,

например, число политипов SiC превышает две сотни [285]. Явление политипизма характерно для различных классов веществ: металлов, керамик, минералов, интерметаллидов, органических веществ [286-295]. Причем он обнаружен при изучении не только монокристаллов, но и пленок, частиц порошков, поликристаллических компактных материалов [286, 296]. Различные политипы получаются в результате определенного порядка упаковки слоев. Основным отличием политипов друг от друга считается число слоев, через которое периодически повторяется структура.

Наиболее известным политипом алмаза, характеризующимся минимальным периодом чередования слоев, является гексагональный алмаз (2H) [2, 35]. Большой интерес исследователей привлекает то, что гексагональный алмаз может обладать более высокими прочностными характеристиками [183, 298] по сравнению с кубическим алмазом, монокристаллы которого имеют предельную твердость среди всех известных соединений (80–120 ГПа) [173]. Однако известно, что к настоящему времени гексагональный алмаз обнаружен только в нанокристаллической форме [297], тогда как для практического использования необходимы тонкие пленки или макрокристаллы с идеальной структурой 2H политипа алмаза. Сложность получения чистого 2H политипа алмаза связана с условиями синтеза, который, как правило, проводится либо при высоких температурах и/или высоких давлениях (HTHP-синтез), либо в процессе осаждения углерода из плазмы или при разложении низкомолекулярных органических соединений (метод химического осаждения – CVD) [2]. В результате HTHP- и CVD-синтеза получают макрокристаллы алмазоподобного углерода со структурой кубического (3C) алмаза или алмаза с дефектами упаковки (с ненулевой гексагональностью) [204, 284, 299]. Только в работе [35] при использовании HTHP-метода был синтезирован алмаз с максимальной долей гексагонального алмаза, но этот результат после 1967 года не был воспроизведен. Также имеются сообщения о том, что получить политипы, близкие по структуре к 2H алмазу, можно в результате ударно-волнового нагружения исходного алмазоподобного материала с низкой степенью гексагональности [284, 300].

Кроме того, имеются сообщения о наблюдении импактных наноалмазов гексагонального типа в геологических породах, сформировавшихся в местах падения крупных метеоритов [176, 177]. В углеродной компоненте этих минералов, называемых лонсдейлитом, фиксируется присутствие гексагонального алмаза [176]. Однако современные исследования показали, что 2Н полип алмаза в породе из ударного кратера Бэрринджера не обнаружен [282]. Наноалмазы, обнаруженные в этом кратере, отнесены к политипу 3С с наличием большой доли дефектов упаковки [282]. В лучшем случае, лонсдейлит является смесью 2Н и 3С политипов алмаза [284]. Ранее в работе Ханнемана с соавторами [177] было установлено, что если политип 2Н присутствует в минералах из ударных кратеров Бэрринджера и Гоальпара, то его содержание не должно превышать 10–30 %. В связи с этим становится неясным, что следует понимать под термином лонсдейлит. Если лонсдейлит – углеродная компонента минералов, содержащаяся в ударных кратерах, оставшихся от падения метеоритов, то тогда это должен быть преимущественно алмаз кубической модификации, а не гексагональной, как предлагалось авторами работы [176]. Если же лонсдейлит тождественен политипу 2Н, то в углеродных материалах, обнаруживаемых в местах падения метеоритов, он отсутствует или содержится в незначительных количествах. Возникают вопросы о возможности устойчивого существования гексагонального политипа 2Н, и условий, в которых его можно получить. Также необходим детальный анализ рентгеноструктурных, электронно-микроскопических и спектроскопических данных, на основе которых делается заключение о политипном составе алмазоподобных материалов, т.е. о наличии или отсутствии в них гексагонального алмаза.

Таким образом, механизмы образования политипных фаз недостаточно изучены, и в большинстве случаев не удастся предсказать заранее, какой политип получится при различных экспериментальных методах синтеза и, следовательно, объяснить причины образования различных политипов при одинаковых термодинамических условиях. Также не установлена возможная структура всех различных политипных разновидностей. Поэтому в данной работе проведен

теоретический анализ закономерностей формирования структуры политипов и их изомерных форм. Также было выполнено теоретическое исследование условий, при которых может существовать 2Н политип алмаза, путей возможного синтеза этого политипа, а также проведен анализ дифракционных и спектроскопических данных, в результате которого были сформулированы критерии однозначной идентификации гексагонального 2Н алмаза.

4.2. Детали расчетов

Явление политипизма характерно для соединений, в структуре которых можно выделить слоевые структурные элементы. Типичные соединения, в которых наблюдаются политипы, можно разделить на две группы: первая – вещества с алмазоподобной кристаллической решеткой (C, Si, SiC, ZnS, AlN, BN, B₄C, ...), в которой все связи преимущественно или частично ковалентные; вторая – вещества с гексагональной слоевой решеткой типа графита (C, BN, ...), где связи – ковалентные (в слоях) и ван-дер-ваальсовы (между слоями). Подобие между этими группами соединений заключается в том, что их структуры 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 углеродных атомов, связанных ковалентной связью, в бинарных соединениях SiC, ZnS, AlN происходит замена сферами пар соседних атомов разных элементов, а в графитоподобных структурах заменяемая группа включает шестичленный цикл.

После замены структурных единиц на сферы в кристаллической решетке можно выделить слои. Группа симметрии отдельного гексагонального плотноупакованного слоя – *р6mm*. 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. Особенность замен такова, что для первой группы соединений с алмазным типом

решетки замена атомных пар на сферы происходит так, что межатомная связь направлена вдоль оси Z (рис. 4.1а). Для второй группы соединений с графитоподобной решеткой сфера содержит шесть атомов, ковалентные связи между которыми ориентированы в плоскости XY (рис. 4.1б).

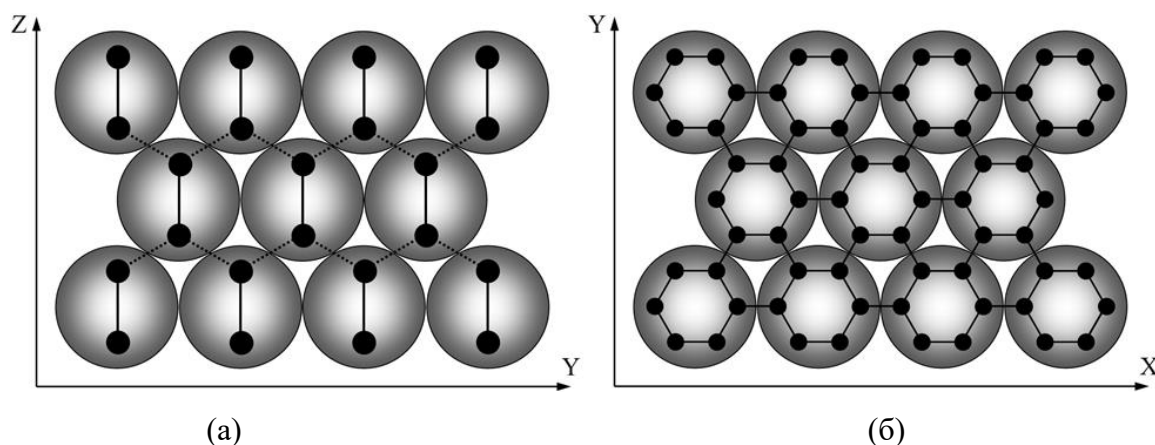


Рис. 4.1. Молекулярные слои с плотной шаровой упаковкой: (а) политипы с алмазоподобной структурой; (б) политипы с графитоподобной структурой

Поэтому необходимо установить закономерности формирования структуры в модельном представлении, после чего последующий обратный переход от сфер-молекул к атомам, позволит определить причины образования политипных модификаций конкретных соединений.

Рассмотрим трехмерную структуру политипных модификаций в модельном представлении. 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 ($\blacktriangledown$) (рис. 4.2), что соответствует обозначениям слоев «В» и «С». Таким образом, соседние слои при плотной упаковке не могут быть одинакового типа, период повторяемости слоев может быть равен 2, 3, 4 и т.д. Политипы отличаются друг от друга, во-первых, порядком чередования и периодом повторяемости слоев в направлении, перпендикулярном плоскости слоев. Во-вторых, отличия обусловлены типом примитивной элементарной ячейки. Например, период повторяемости слоев политипа АВ равен двум, а его примитивная элементарная ячейка относится к гексагональной

сингонии (Н), поэтому обозначение политипа «2Н». Аналогично, если период повторяемости слоев политипа ABC равен трем, то примитивная элементарная ячейка относится к кубической сингонии (С), а обозначение этого политипа – «3С».

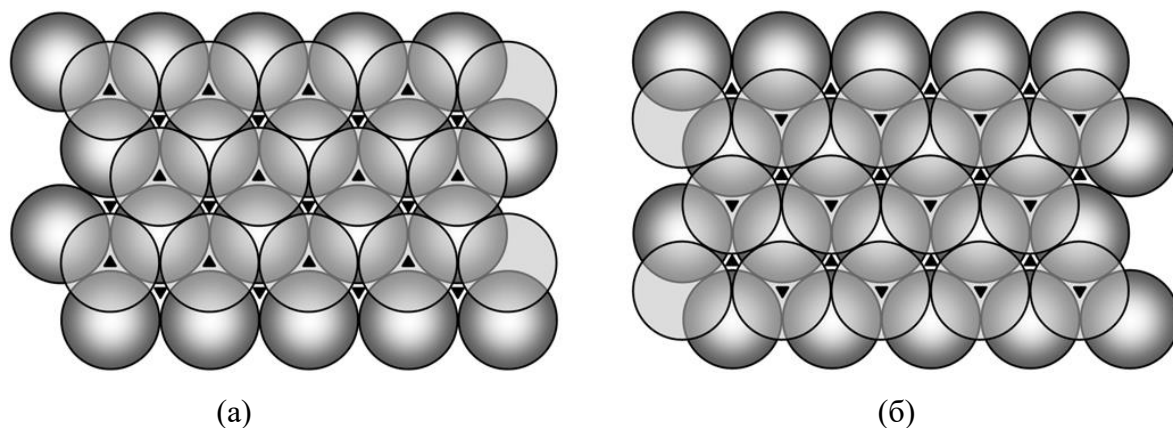


Рис. 4.2. Возможные варианты наложения слоев: (а) позиция слоя В относительно слоя А; (б) позиция слоя С относительно слоя А

В-третьих, политипы могут иметь различную гексагональность (*Hex*), численное значение которой определяют как долю гексагональных слоев, выраженную в процентах.

$$Hex = \frac{k}{N} \cdot 100\%,$$

где k – число гексагональных слоев, и N – полное число слоев в элементарной ячейке политипа (период повторяемости). Гексагональным считается слой, у которого соседние слои имеют одинаковые обозначения (например, в последовательности слоев АВА слой В является гексагональным, так как оба соседних слоя имеют обозначение А, в то время как в последовательности слоев АВС слой В не является гексагональным, поскольку соседние слои имеют разные обозначения А и С, соответственно). Рассмотрим, какие политипы могут образовываться при различных периодах повторяемости слоев.

Анализ структуры возможных политипных модификаций был выполнен в процессе перебора всех возможных комбинаций чередования слоев для политипных фаз с N от 2 до 13. Так как в реальных кристаллах не все эти комбинации могут быть реализованы, то часть из них отбрасывалась. К

отбрасываемым были отнесены комбинации, в которых соседние слои относятся к одному типу, например, AA, BB, CC и т.д., а также эквивалентные комбинации, т.е. комбинации, соответствующие одной и той же кристаллической структуре при различном выборе обозначения слоев. После отбрасывания таких комбинаций остаются только разрешенные. Далее из разрешенных комбинаций отбрасывали одинаковые комбинации, получаемые при следующих заменах обозначений слоев:

- 1) $A \rightarrow B, B \rightarrow C, C \rightarrow A$;
- 2) $A \rightarrow A, B \rightarrow C, C \rightarrow B$;
- 3) $A \rightarrow C, B \rightarrow A, C \rightarrow B$;
- 4) $A \rightarrow B, B \rightarrow A, C \rightarrow C$;
- 5) $A \rightarrow C, B \rightarrow B, C \rightarrow A$.

Кроме того, отбрасывались комбинации, которые можно представить в виде повторяющейся комбинации с меньшим периодом N (например, структура ABCABC с $N = 6$ аналогична структуре ABC с $N = 3$), а также такие комбинации, которые переходят одна в другую при трансляционных сдвигах (например, структура ABC аналогична структурам BCA и CAB).

Далее выполнялся расчет структурных и энергетических характеристик политипов при использовании метода теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении в формулировке Пердью-Берка-Эрнзерхофа. Вычисления проводились только для валентных 2s- и 2p-электронов. Влияние ионных остовов учитывалось по методу сохраняющего норму псевдопотенциала Труллье-Мартинса. Для интегрирования в зонах Бриллюэна были использованы следующие наборы из k -точек: $12 \times 12 \times 12$. Волновые функции раскладывались по усеченному базисному набору плоских волн с учетом отсечки кинетической энергии 850 эВ. Релаксация рассмотренных углеродных структур производилась, пока величина сил и напряжений не станет меньше 1 мэВ/Å и 0.05 ГПа, соответственно.

Энергия когезии (E_{coh}) политипов была найдена как разность энергии изолированного атома углерода и энергии атома, находящегося в связанном

состоянии в кристалле. Также была вычислена разностная полная энергия, представляющая собой разность полных энергий конкретного поли типа и наиболее устойчивого соединения при отсутствии внешних напряжений.

Поиск критериев для однозначной идентификации поли типов алмаза был выполнен в результате расчета теоретических рентгенограмм поликристаллических углеродных соединений, спектров комбинационного рассеяния и рентгеновских абсорбционных спектров. Рентгеновские абсорбционные спектры углеродных соединений были рассчитаны по методике из работ [107, 108, 301] (см. параграф 1.5) для суперъячеек, содержащих от 64 до 72 атомов, и сеток $6 \times 6 \times 6$ из k -точек. Спектры комбинационного рассеяния для алмазоподобных соединений рассчитаны по методике, описанной в работах [114, 115] (см. параграф 1.6). Для сокращения времени квантово-механических вычислений применялось распараллеливание с помощью технологии передачи сообщений (MPI). Для расчета рентгенограмм была использована стандартная методика (см. параграф 1.7). Профили дифракционных максимумов описывались функциями псевдо-Войгта и рассчитывались для излучения Cu-K $_{\alpha}$ и Mo-K $_{\alpha}$. Средние размеры областей когерентного рассеяния рассчитывались по формуле Селякова-Шеррера.

Идентификация углеродных фаз, которые могут содержаться в алмазоподобных материалах из ударного кратера Бэрринджера, была осуществлена в результате сопоставления экспериментальной порошковой рентгенограммы, приведенной в работе [282], с теоретически рассчитанными фрагментами рентгенограмм различных поли типов алмаза. Теоретические расчеты были выполнены для шестидесяти пяти поли типов алмаза, в структурах которых периодичность чередования слоев изменялась от 2 до 21. Значения структурных параметров для расчетов подобраны так, чтобы получить наилучшее соответствие экспериментально наблюдаемым картинам рентгеновской дифракции. Поэтому значения длин связей для поли типов изменялись в пределах от 1.551 до 1.556 Å, а угол между связями – от 109.47 до 109.90°. Средний размер областей когерентного рассеяния для теоретических расчетов подбирался из

аналогичных соображений, так чтобы ширина главного дифракционного максимума на полувысоте составляла 1.88° [282]. Из 65 расчетных рентгенограмм поли типов алмаза в данной работе приведены только шесть, которые лучше всего соответствуют экспериментальной рентгенограмме.

Для теоретического изучения процесса формирования структуры гексагонального алмаза при высоких давлениях был выполнен анализ возможных предшественников. Первый тип предшественника – графит, состоящих из 3-координированных атомов углерода. Теоретический анализ показал, что в качестве предшественников могут быть использованы графиты с упаковкой графеновых слоев АВ ($Cmmm$) и АА ($P6/mmm$). Согласно расчетам из работы [302], ромбический графит АВ является метастабильным графитом, поэтому он может быть использован в качестве исходной фазы. Гексагональный графит АА нестабилен и преобразуется в обычные модификации графита 2Н ($P6_3/mmc$) или 3R ($R3m$). Однако упаковка графеновых слоев типа АА может быть получена в результате приложения сдвиговых напряжений вдоль плоскости графенового слоя. Вторым типом предшественника гексагонального алмаза является кубический алмаз.

Моделирование фазовых переходов производилось при использовании элементарных ячеек начальных и конечных фаз с близкими структурными мотивами, содержащими одинаковое число атомов. На рис. 4.3 приведены схемы фазовых переходов и выбранных расширенных элементарных ячеек. В структуре гексагонального алмаза были выбраны две различные ромбические элементарные ячейки (рис. 4.3а и 4.3б), в кубическом алмазе – моноклинная, тетрагональная и ромбическая элементарные ячейки (рис. 4.3а, 4.3б и 4.3г, соответственно). Ромбическая ячейка графита АВ (рис. 4.3а) отличается от ромбической ячейки графита АА (рис. 4.3б) порядком упаковки графеновых слоев. В процессе фазового перехода происходит постепенное изменение параметров элементарной ячейки и координат атомов, в результате чего структура начальной фазы может быть преобразована в структуру конечной фазы. Такие структурные преобразования возможны только при определенной взаимной ориентации

кристаллических решеток этих фаз. Рассматривались как одноосные, так и всесторонне равномерные напряжения кристаллических решеток. Все обозначения направлений деформации относятся к кристаллографическим направлениям в элементарных ячейках углеродных фаз наивысшей симметрии. При моделировании было принято допущение, что фазовые превращения происходят в результате деформации кристаллических решеток. Расчеты фазовых превращений заключались в вычислении полной энергии (E_{total}) структур в начальном и конечном состояниях, а также энергии деформированных структур при различных величинах деформации в определенных направлениях. Для описания структурных преобразований были рассчитаны значения разностной полной энергии (ΔE_{total}), которая определялась относительно E_{total} наиболее устойчивого углеродного соединения. Деформация структур производилась в результате постепенного изменения длин векторов элементарных трансляций. Давление, соответствующее определенной деформации, рассчитывалось через производную полной энергии по объему.

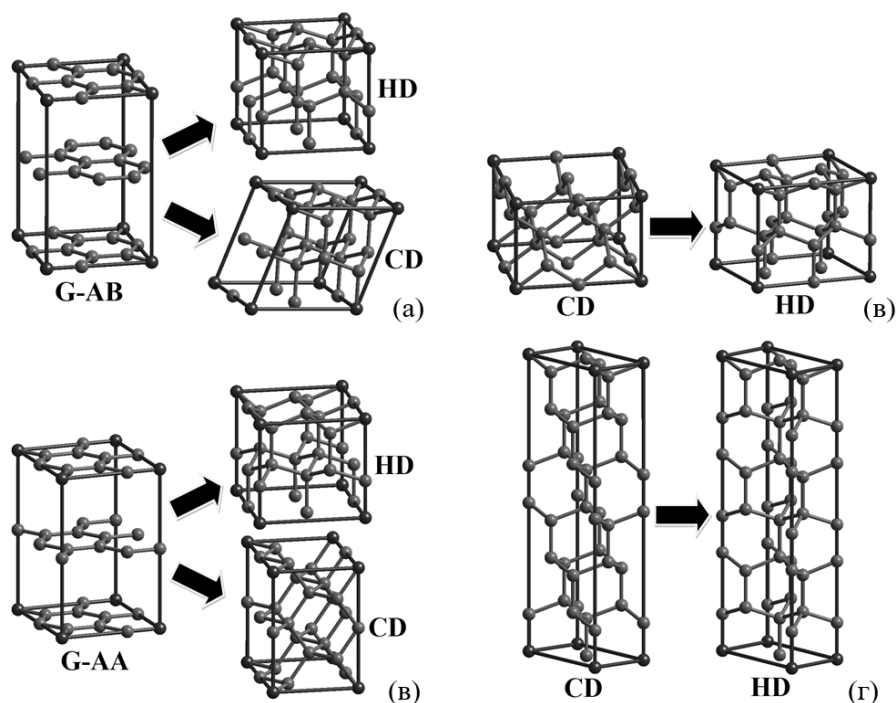


Рис. 4.3. Начальные и конечные элементарные ячейки углеродных соединений, использованные для моделирования следующих фазовых переходов: (а) и (б) графиты АВ (G-AB) и АА (G-AA) $\rightarrow$ гексагональный алмаз (HD) и кубический алмаз (CD), соответственно; (в) и (г) кубический алмаз $\rightarrow$ гексагональный алмаз

Экспериментальные исследования структуры наноалмазов были выполнены на стандартных порошкообразных образцах марки «Алит» и «Технолог», полученных детонационным синтезом в жидкости [303, 304]. Основные характеристики образцов следующие: пикнометрическая плотность 3.0–3.3 г/см³, удельная поверхность 400–500 м²/г, средний размер агрегатов 120–140 нм, температура начала окисления на воздухе 350 °С. Для исследования использована трансмиссионная (просвечивающая) электронная микроскопия (ТЭМ) высокого разрешения (прибор JEOL JEM 2000 FX II). Максимальное пространственное разрешение при съемке ТЭМ изображений составляло 0.2 нм.

4.3. Структурные разновидности политипов алмаза

Структурные характеристики политипов, найденные в процессе перебора различных упаковок молекулярных слоев, представлены в таблице 4.1. Установлено, что число всех возможных комбинаций (M) быстро возрастает с увеличением периода повторяемости, согласно следующей формуле: $M = 3^N$. После отбрасывания всех запрещенных комбинаций, количество возможных политипов становится существенно меньше. Найдены следующие зависимости числа возможных разрешенных комбинаций (L_N) и разрешенных комбинаций за вычетом эквивалентных (P_N) от периода повторяемости слоев:

$$L_N = \begin{cases} 6, & \text{при } N = 2; \\ 2 \cdot L_{N-1} + 6, & \text{при } N > 2 \text{ (} N - \text{четное)}; \\ 2 \cdot L_{N-1} - 6, & \text{при } N > 2 \text{ (} N - \text{нечетное)}. \end{cases}$$

$$P_N = \begin{cases} 1, & \text{при } N = 2; \\ 2 \cdot P_{N-1} + 1, & \text{при } N > 2 \text{ (} N - \text{четное)}; \\ 2 \cdot P_{N-1} - 1, & \text{при } N > 2 \text{ (} N - \text{нечетное)}. \end{cases}$$

Оставшееся число структурных комбинаций P_N все еще содержит долю тождественных структур, получающихся при трансляционных сдвигах. Число возможных трансляционных сдвигов зависит от периода повторяемости, однако число комбинаций за вычетом повторяющихся в результате трансляций не выражается аналитически. На последнем этапе это число комбинаций необходимо

еще уменьшить на количество комбинаций, которые можно представить как несколько повторов комбинаций с меньшим периодом повторяемости. В результате для каждого периода повторяемости получается число уникальных комбинаций (F). Расчетные значения величины F , характерные для N от 2 до 13, приведены в таблице 4.1. Таким образом, если период повторяемости слоев в политипе меньше шести, то существует по одному политипу для каждого определенного N . Начиная с шести слоев, одному и тому же числу N может соответствовать несколько уникальных политипов. Возможные чередования слоев также представлены в таблице 4.1. Эти политипы отличаются не только порядком чередования слоев, но и такой характеристикой, как гексагональность. В результате анализа структуры политипов (таблица 4.1) была найдена следующая закономерность:

$$Hex = \frac{2 \cdot k}{N} \cdot 100\%,$$

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

По этой формуле можно рассчитать гексагональность политипов с любыми периодами повторяемости N , а не только в пределах рассмотренных политипов с $N < 14$. Для политипов с $N > 5$ гексагональность принимает различные значения, и появляется несколько различных изомерных разновидностей для каждого политипа с постоянной величиной N .

Возникает вопрос, могут ли изомерные разновидности политипов быть обнаружены экспериментально и насколько сильно отличаются по свойствам. Для решения этой задачи были выполнены расчеты оптимизированной структуры, энергетических параметров, электронных свойств и рентгенограмм.

Анализ геометрически оптимизированных структур политипных модификаций показал, что их кристаллические решетки могут относиться к следующим пространственным группам: $Fd\bar{3}m$, $P6_3/mmc$, $P\bar{6}m2$, $R\bar{3}m$ и $P3m1$. Элементарные ячейки практически всех политипов принадлежат к гексагональной

и тригональной сингониям. Кубическая сингония соответствует только политипу 3С, т.е. кубическому алмазу.

Таблица 4.1. Структурные характеристики политипов (N – период повторяемости слоев; M_N – полное число всех возможных комбинаций; L_N – количество разрешенных комбинаций; P_N – разрешенные комбинаций за вычетом эквивалентных; F_N – уникальные политипы, Hex – гексагональность; W – вероятность формирования политипа)

N	M_N	L_N	P_N	F_N	$Hex, \%$	Тип упаковки	W
2	9	6	1	1	100	AB	1
3	27	6	1	1	0	ABC	1
4	81	18	3	1	50	ABAC	0.667
					(100)	(AB AB)	0.333
5	243	30	5	1	40	ABABC	1
6	729	66	11	2	66.7	ABABAC	0.546
					33.3	ABACBC	0.273
					(100)	(AB AB)	0.091
					(0)	(ABC ABC)	0.091
7	2187	126	21	3	57.1	ABABABC	0.333
					57.1	ABABCAC	0.333
					28.6	ABACABC	0.333
8	6561	258	43	6	75	ABABABAC	0.186
					75	ABABACAC	0.930
					50	ABABACBC	0.186
					25	ABABCABC	0.186
					50	ABABCBAAC	0.186
					25	ABACBABC	0.930
					(100)	(AB AB AB AB)	0.233
					(50)	(ABAC ABAC)	0.465
9	19683	510	85	10	66.7	ABABABABC	0.106
					66.7	ABABABCAC	0.106
					66.7	ABABABCBC	0.106
					44.4	ABABACABC	0.106
					44.4	ABABACBAAC	0.106
					44.4	ABABCABAC	0.106
					44.4	ABABCACBC	0.106
					44.4	ABABCBAAC	0.106
					66.7	ABABCBCAC	0.035
					22.2	ABACBACBC	0.106
					(0)	(ABC ABC ABC)	0.012

Таблица 4.1. *Продолжение*

N	M_N	L_N	P_N	F_N	Hex, %	Тип упаковки	W
10	59049	1026	171	18	80	АВАВАВАВАС	5.85
					80	АВАВАВАСАС	5.85
					60	АВАВАВАССВ	5.85
					40	АВАВАВАСВАС	5.85
					60	АВАВАВАСВАС	5.85
					60	АВАВАВАСВАС	5.85
					60	АВАВАВАСВАС	5.85
					40	АВАВАВАСВАС	5.85
					60	АВАВАВАСВАС	5.85
					60	АВАВАВАСВАС	2.92
					40	АВАВАВАСВАС	5.85
					40	АВАВАВАСВАС	5.85
					40	АВАВАВАСВАС	5.85
					60	АВАВАВАСВАС	2.92
					40	АВАВАВАСВАС	5.85
					40	АВАВАВАСВАС	5.85
					20	АВАВАВАСВАС	5.85
					20	АВАВАВАСВАС	2.92
					(100)	(АВ АВ АВ АВ АВ)	0.58
					(40)	(АВАВАС АВАВАС)	2.92
11	177147	2046	341	31	18.2	2 политипа	3.23 для всех политипов
					36.4	9 политипов	
					54.5	15 политипов	
					72.7	5 политипов	
12	531441	4098	683	60	16.7	1 политип	1.76
					16.7	1 политип	0.88
					33.3	14 политипов	1.76
					33.3	1 политип	0.44
					50.0	24 политипа	1.76
					50.0	3 политипа	0.88
					50.0	1 политип	0.59
					66.7	12 политипов	1.76
					83.3	2 политипа	1.76
					83.3	1 политип	0.88
					(100)	(АВ АВ ...)	0.15
					(0)	(АВАС АВАС ...)	0.15
					(50)	(АВАС ...)	0.29
					(66.7)	(АВАВАС ...)	0.88
13	1594323	8190	1365	105	15.4	2 политипа	0.95 для всех политипов
					30.8	19 политипов	
					46.2	42 политипа	
					61.5	35 политипов	
					76.9	7 политипов	

4.4. Структурные параметры и свойства политипов алмаза

Найденные в результате ТФП 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. 4.4а). Эта зависимость имеет линейный характер: $d = a + b \cdot Hex$, где $a = (2.076 \pm 0.003) \text{ \AA}$ и $b = (249 \pm 5) \times 10^{-6} \text{ \AA}$. Ход теоретически полученной зависимости хорошо соответствует экспериментальной зависимости для политипов SiC, которую можно построить по данным из работы [286]. Прослеживается взаимосвязь между разностной полной энергией (ΔE_{3C}) и гексагональностью политипов, 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 (рис. 4.4б). Подобная же зависимость наблюдается между Hex и E_{coh} (таблица 4.2), 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.

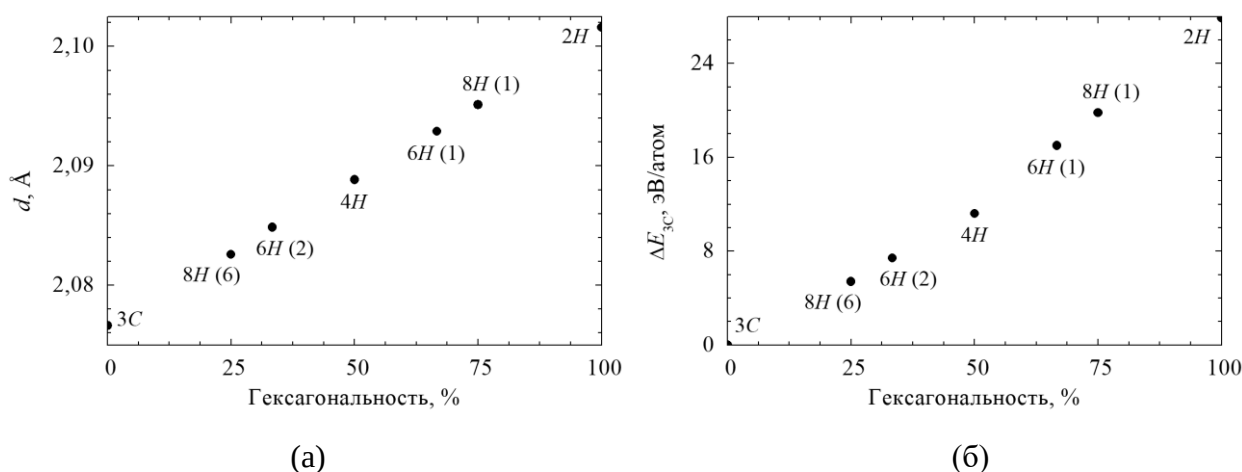


Рис. 4.4. Зависимости межслоевых расстояний (а) и разностной полной энергии (б) от гексагональности политипов алмаза

Также были рассчитаны такие свойства политипных разновидностей алмаза, как плотность (ρ), ширины прямой (Δ_G) и минимальной непрямой (Δ_{DOS}) запрещенной зоны, величины которых приведены в таблице 4.2. Последующий анализ данных таблицы 4.2 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 плотностей электронных состояний для политипов с достаточно большой разницей в их гексагональностях (рис. 4.5). Однако при этом ширина минимальной не прямой запрещенной зоны политипов отличается не более чем на 11 %.

Таблица 4.2. Структурные параметры и свойства политипов алмаза

Политип	Hex , %	Пр. группа	a , Å	c , Å	ρ , г/см ³	E_{coh} , эВ/ат.	Δ_{DOS} , эВ	Δ_G , эВ
3С	0	$Fd\bar{3}m$	3.597	3.597	3.429	7.887	5.56	5.92
2Н	100	$P6_3/mmc$	2.528	4.203	3.429	7.859	5.20	5.89
4Н	50	$P6_3/mmc$	2.535	8.355	3.431	7.876	5.92	5.90
6Н №1	66.7	$P\bar{6}m2$	2.538	12.509	3.430	7.879	5.74	5.92
6Н №2	33.3	$P6_3/mmc$	2.533	12.557	3.431	7.870	5.88	5.91
8Н №6	25	$P6_3/mmc$	2.539	16.661	3.430	7.881	5.68	5.92
8Н №1	75	$P6_3/mmc$	2.532	16.761	3.430	7.867	5.70	5.90

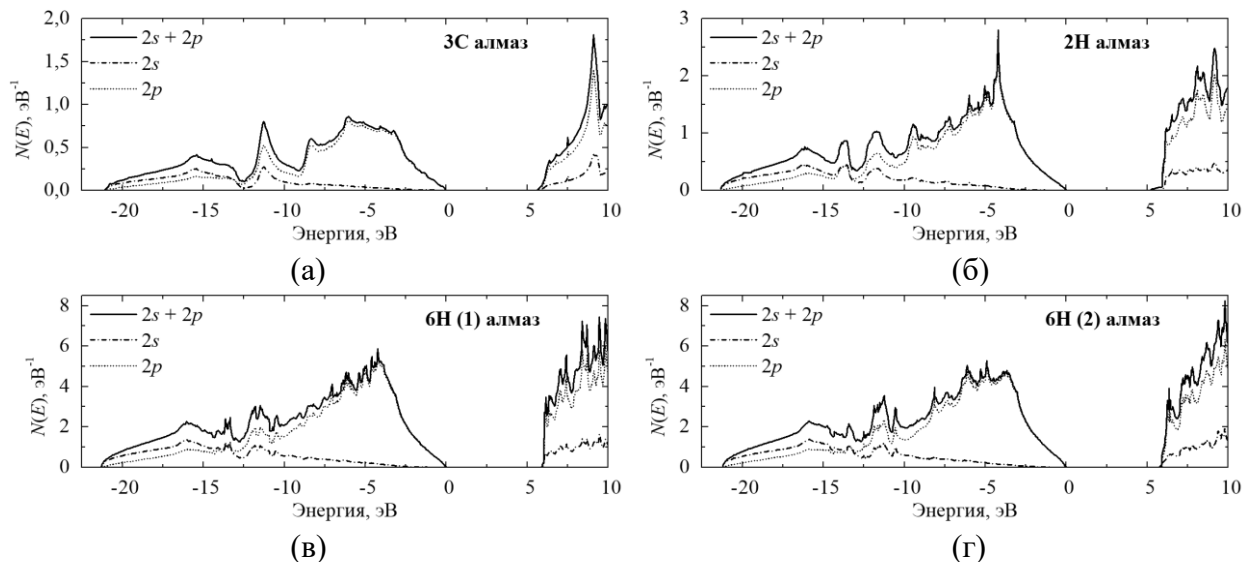


Рис. 4.5. Плотности электронных состояний политипов: (а) 3С, $Hex = 0\%$; (б) 6Н (2), $Hex = 33.3\%$; (в) 6Н (1), $Hex = 66.7\%$; (г) 2Н, $Hex = 100\%$

Свойства различных политипов отличаются незначительно, однако, как показали теоретические расчеты их рентгенограмм, идентифицировать некоторые поли типы 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°. При увеличении периода повторяемости слоев (N) и гексагональности значительно возрастает число дифракционных максимумов на рентгенограмме, которые в результате сливаются в несколько «размытых» максимумов (рис. 4.6). В результате сравнительного анализа рентгенограмм установлено, что для большинства политипных разновидностей с близкими значениями гексагональности нет значительных отличий в рентгенограммах (например, для политипов 17T и 23T на рис. 4.6), поэтому различать их сложно. Кроме того, иногда рентгенограммы изомерных политипных разновидностей отличаются сильнее, чем рентгенограммы политипов с разными периодами повторяемости слоев (для двух разновидностей 6H на рис. 4.6). Однозначно идентифицировать политип, вероятно, можно, если удастся синтезировать образцы, состоящие только из одного политипа. Если же образец представляет собой смесь политипов, то идентификация политипного состава становится затруднительной.

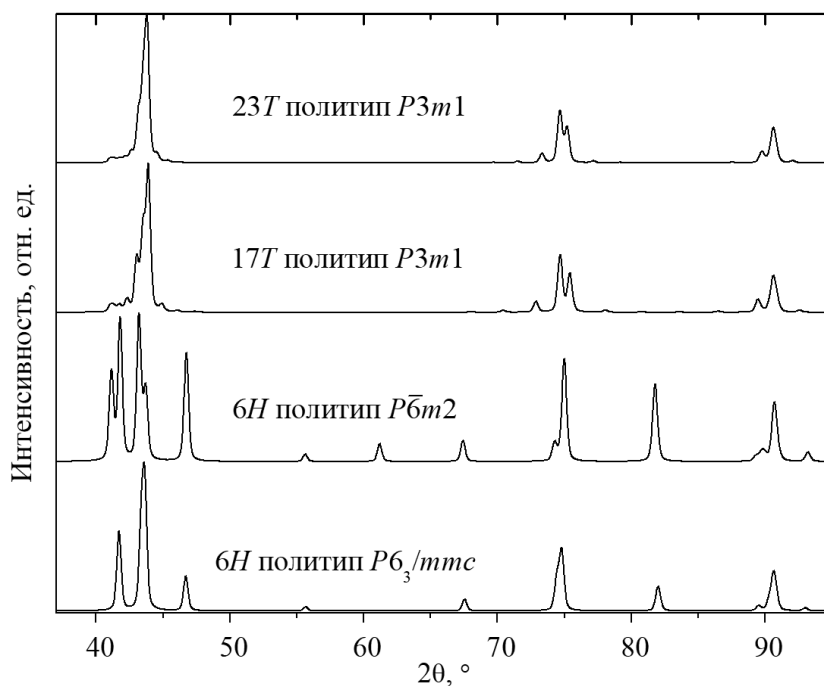


Рис. 4.6. Порошковые рентгенограммы различных политипов алмаза

4.5. Способы экспериментальной идентификации лонсдейлита – гексагонального политипа алмаза

Политип алмаза 2Н был искусственно получен при длительном воздействии на графит высокими давлениями и температурами [35]. Вероятно, условия для формирования алмазов могут возникать при падении метеоритов на поверхность планет, содержащую углеродные материалы с графитоподобной структурой, однако время, в течение которого эти условия сохраняются, должно быть очень малым, сопоставимым с временами формирования детонационных наноалмазов [303]. В связи с этим не ясно, какие полиморфные разновидности алмаза должны формироваться при таких ударных воздействиях на графит. 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 % [177]. Тем не менее, в следующей работе [176] 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 (2Н политипом алмаза), стала общепринятой [2, 305]. Однако в результате исследований, проведенных в последние годы, политип 2Н не был обнаружен в минералах с мест падения метеоритов [282, 283]. Кроме того, имеются сообщения о том, что лонсдейлит является обычным продуктом детонационного синтеза наноалмазов [306, 307]. Противоречивые выводы о наличии или отсутствии гексагонального алмаза в минералах или синтезированных материалах основываются на результатах рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. Поэтому необходим детальный анализ дифракционных картин для того, чтобы сделать однозначные и обоснованные заключения о наличии или отсутствии 2Н политипа алмаза в углеродных материалах.

Поиск гексагональных алмазов осуществляют, как правило, в нанокристаллических алмазоподобных материалах, поэтому для его

идентификации широко используется просвечивающая электронная микроскопия, позволяющая исследовать структуру в локальных микрообъемах материала [46, 282, 308-310]. На электронограммах от монокристаллов алмаза или их смесей, как правило, наблюдают дифракционные максимумы, которые интерпретируют как максимумы (100), (002) и (101), соответствующие 2Н алмазу. Однако такая идентификация электронограмм может быть неоднозначной.

Рассмотрим гексагональные политипы алмаза, состоящие из N слоев. Одним из основных условий наблюдения дифракционного максимума является равенство вектора ($\vec{g}$) обратной решетки разности волновых векторов рассеянных и падающих электронов. Векторы элементарных трансляций $\vec{a}$ и $\vec{b}$ решеток различных политипов алмаза эквивалентны и соответственно равны $(a; 0; 0)^T$ и $(-a/2; \sqrt{3}a/2; 0)^T$, а вектор $\vec{c}$ равен $(0; 0; N \cdot d_{diam})^T$, где d_{diam} – межслоевое расстояние, соответствующее d_{111} алмаза. Следовательно, любой вектор обратной решетки можно определить по следующей формуле:

$$\vec{g}_{hkl} = 2\pi \left[\frac{h}{a} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{k}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ -2 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{l}{Nd_{diam}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \sqrt{3}+1 \end{pmatrix} \right],$$

где h , k и l – индексы Миллера. Исходя из этой формулы, разные политипы могут иметь множество одинаковых векторов обратных решеток, что создает неоднозначность индирования дифрактограмм. В таком случае, положения дифракционных максимумов (100), (002) и (101) 2Н алмаза совпадают с положениями максимумов (100), (004) и (102) 4Н алмаза или других политипов.

Кроме того, при использовании метода дифракции электронов по выбранным областям наноалмазов на дифрактограммах иногда наблюдается максимум (102), соответствующий гексагональному алмазу [282], который не фиксируется на порошковых рентгенограммах, которые получают от макрообъемов. Объяснить появление этого дифракционного максимума можно тем, что электронный луч сканирует небольшую область наноалмаза, в которой имеются дефекты упаковки (гексагональные слои), в связи с чем в локальной области структура политипа

близка к структуре 2Н алмаза. При исследовании дифракционными методами больших объемов материала происходит усреднение результатов дифракции от локальных областей с высокой и низкой степенью гексагональности слоев. В итоге, дифракционный максимум (102) сливается с линией фона, и картина рентгеновской дифракции становится подобной рентгенограмме от кубического алмаза. Таким образом, наблюдение рефлекса (102) методом селективного сканирования нанометровых областей не может быть строгим доказательством существования гексагонального алмаза. Действительно, наблюдения порядка упаковки слоев в кристаллах алмаза методом ПЭМ высокого разрешения [46, 282, 308] показывают, что гексагональность, равная 100 % и характерная для 2Н алмаза, в наноалмазах практически не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии чистого 2Н политипа алмаза.

Анализ рентгеноструктурных и электронно-микроскопических данных показал, что 2Н политип алмаза может быть идентифицирован в углеродных материалах можно 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) ($d_{103} \approx 1.17 \text{ \AA}$) [35]), которые на дифрактограммах других политипов отсутствуют или их интенсивность слишком мала [311];
- 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. 4.7а);
- III. гексагональность (H_{ex}) алмазной структуры для политипа 2Н должна составлять 100 % – ее можно определить по наличию характерной упаковки на трансмиссионных электронно-микроскопических изображениях высокого разрешения.

Как было отмечено ранее, гексагональность – это доля гексагональных слоев, выраженная в процентах. Слой является гексагональным, если два соседних слоя являются зеркально симметричными относительно него. Для политипа 2Н

гексагональность равна 100 %, для поли типа 3C – $Hex = 0$ %, для поли типа 4H – $Hex = 50$ % и т. д.

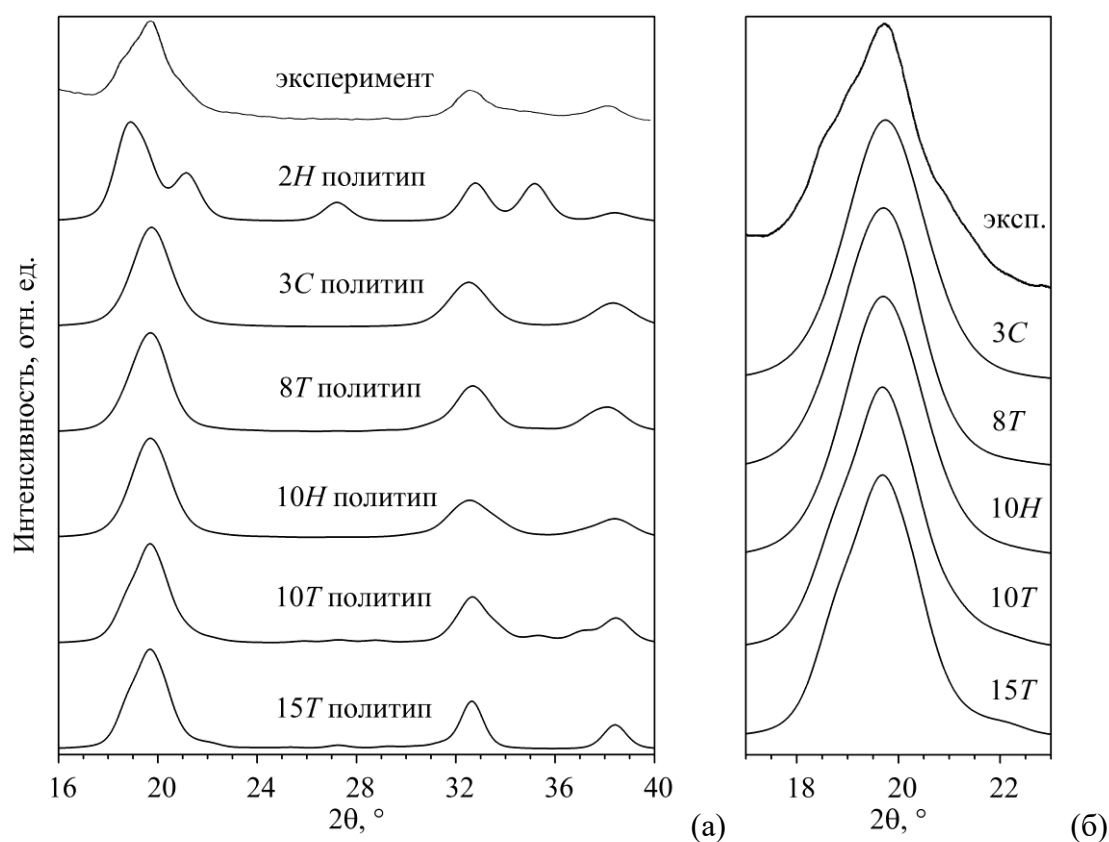


Рис. 4.7. Экспериментальная порошковая рентгенограмма углеродной фазы из кратера Бэрринджера [282] и расчетные рентгенограммы поли типов алмаза (а) и главные дифракционные максимумы этих фаз (б)

Проанализируем, выполнялись ли три вышеуказанных критерия для углеродных материалов из ударных кратеров, изученных в работах [50, 176, 177, 282, 297, 308, 312, 314], в которых было сделано заключение о наличии или отсутствии поли типа 2H. Бесспорным доказательством наличия поли типа 2H должно быть одновременное выполнение трех критериев. Если хотя бы один критерий не будет выполнен, то это свидетельствует об отсутствии поли типа 2H или его наличии в очень незначительных количествах. Результаты выполненного анализа приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Выполнение критериев присутствия 2Н политипа алмаза в углеродных материалах из метеоритных кратеров («+» – критерий выполнен, «–» – критерий не выполнен, «×» – информация отсутствует)

Год	Работа	Место сбора минералов	Критерии		
			I	II	III
1967	[176]	кратер Бэрринджера	+	+	×
1967	[177]	кратеры Бэрринджера и Гоальпара	–	+	×
2003	[50]	кратер Попигай (попигайский)	–	+	×
2012	[297]	озеро Кьюитзио, образовавшееся в кратере от падения метеорита	–	±	±
2013	[308]	кратер Гоальпара	–	+	×
2014	[282]	кратер Бэрринджера	±	+	–
2015	[312]	кратер Попигай (Сибирь)	–	+	–
2016	[313]	кратер Попигай (Сибирь)	–	×	–
2018	[314]	кратер Попигай (Сибирь)	±	+	×

Выполнение первого критерия. В работе [176] на дебаеграмме для алмазоподобного материала из кратера Бэрринджера зафиксированы максимумы (102) и (103), соответствующие политипу 2Н. Эти же максимумы наблюдались на дифрактограмме поликристаллического порошка из импактного кратера Попигай [314], но их интенсивность близка к ошибке определения «фона», вероятно, из-за быстрой скорости съемки. Однако в работах [50, 177, 282, 297, 308, 312] на рентгенограммах и электронограммах от поликристаллических углеродных материалов из кратеров Бэрринджера, Гоальпара, Попигай и озера Кьюитзио эти дифракционные максимумы не наблюдаются. Некоторые дифракционные максимумы, характерные для 2Н политипа алмаза, также наблюдаются на точечных электронограммах. Так, на электронной дифрактограмме от локальной области кристаллита наноалмаза из кратера Бэрринджера зафиксирован максимум с $d \approx 1.51 \text{ \AA}$, который отсутствует на порошковой рентгенограмме от поликристаллического материала из этого же кратера [282]. Появление этого дифракционного максимума на электронограмме может быть обусловлено тем, что электронный пучок сканировал очень небольшую область, в которой имелись дефекты упаковки, приводящие к появлению этого рефлекса [282]. Сканирование больших объемов материала рентгеновским излучением не дает подобного

дифракционного максимума из-за отсутствия политипа 2Н. Вообще, по электронограмме отдельного нанокристалла нельзя однозначно сделать заключение о присутствии политипа 2Н, так как при индифференцировании таких дифрактограмм наблюдаемым дифракционным рефлексам произвольно могут быть приписаны различные индексы Миллера. Так, например, в работе [297] основные рефлексы на электронограмме от алмазоподобного нанокристалла были определены как рефлексы (100), (101), (112) и (202) для политипа 2Н, однако эти рефлексы могут соответствовать рефлексам (100), (102), (114) и (204) для политипа 4Н и т. д. Из проведенного анализа следует, что на большинстве рентгеновских и электронных дифрактограмм от углеродных материалов из ударных кратеров максимумы для d_{102} и d_{103} , соответствующие 2Н политипу алмаза, отсутствуют [50, 177, 282, 297, 308, 312], в то время как в искусственных алмазах с 2Н структурой они обязательно присутствуют [35].

Выполнение второго критерия. При исследовании поликристаллических углеродных материалов из ударных кратеров методами рентгеноструктурного анализа было установлено, что главный дифракционный максимум на рентгенограммах сильно «размыт» и имеет асимметричную форму [50, 177, 282, 308, 312, 314]. Однако для извлеченных из этих материалов наноалмазов, очищенных от графита, нельзя разложить главный максимум только на три компоненты 2Н политипа алмаза (100), (002) и (101) [177]. Для удовлетворительного разложения асимметричного максимума принимается допущение о присутствии в образцах еще политипа 3С, дифракционный максимум (111) которого вносит основной вклад в суммарный дифракционный максимум [177].

При этом корректно объяснить особенности формы главного дифракционного максимума можно не только в предположении о смеси кристаллов политипов 2Н и 3С, но и при допущении о наличии в образцах всего лишь одного политипа с промежуточной гексагональностью [283]. Проиллюстрировать это можно сопоставлением экспериментальной порошковой рентгенограммы поликристаллического алмазоподобного материала из кратера

Бэрринджера [282] и расчетных рентгенограмм различных политипов алмаза. Структурные параметры политипов алмаза, использованные для расчета таких рентгенограмм, приведены в таблице 4.4. На рис. 4.7а представлены экспериментальная [282] и шесть теоретических порошковых рентгенограмм политипных разновидностей алмаза. Рентгенограммы политипов 3С, 8Т, 10Н, 10Т и 15Т наилучшим образом соответствуют экспериментальной рентгенограмме по числу основных дифракционных максимумов и их интенсивности (рис. 4.7а). Однако только для тригональных политипов 10Т и 15Т форма профиля главного дифракционного максимума близка к форме экспериментального максимума (рис. 4.7б). В результате выполненного анализа рентгеноструктурных данных установлено, что главный асимметричный дифракционный максимум для наноалмазов из кратера Бэрринджера может быть интерпретирован как совокупность дифракционных максимумов для одного или нескольких политипов алмаза с гексагональностью $\approx 40\%$. Следовательно, подбирая политипы и их процентное соотношение, можно добиться хорошего соответствия экспериментальных и теоретических рентгенограмм для ударных наноалмазов, но при этом однозначно доказать присутствие того или иного политипа невозможно.

Таблица 4.4. Структурные параметры политипов алмаза, использованные для построения модельных рентгенограмм

Политип	Пр. группа	a , Å	c , Å	Z , ат.	Hex , %	Упаковка слоев	D , Å
2Н	$P6_3/mmc$	2.518	4.189	4	100	AB	40.0
3С	$Fd\bar{3}m$	3.590	3.590	8	0	ABC	24.8
8Т	$P3m1$	2.537	16.65	16	25	ABABCABC	33.0
10Н	$P6_3/mmc$	2.531	20.74	20	20	ABACBACABC	30.6
10Т	$P3m1$	2.527	20.79	20	40	ABABABCABC	43.4
15Т	$P3m1$	2.528	31.19	30	40	ABABABC- ABABCABC	50.0

Выполнение третьего критерия. Для исследования упаковки слоев в алмазоподобных нанокристаллах используются трансмиссионные электронные микроскопы высокого разрешения [282, 297]. Подобные ТЭМ изображения от

алмазоподобных материалов из ударных кратеров были получены в работах [282, 297, 313]. Их анализ показывает, что 100-процентная гексагональность в ударных наноалмазах не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии поли типа 2Н. Например, для наноалмаза из кратера Бэрринджера гексагональность, определенная по ТЭМ-изображению из работы [282], составляет $\approx 36\%$ (12 слоев из 34 «дефектно» упакованы). Имеется множество поли типов с такой гексагональностью (11Т, 23Т, 28Т и т.д.), но это не поли типы 3С или 2Н.

Таким образом, по совокупности выполнения трех критериев можно сделать вывод о том, что 2Н поли тип алмаза должен отсутствовать или присутствовать в незначительных количествах в углеродных материалах из ударных кратеров. Наличием только поли типа 3С, как предполагается в работе [282], также нельзя объяснить экспериментальные данные. Вероятнее всего, углеродные материалы из метеоритных кратеров представляют собой алмазы со случайной упаковкой слоев.

Поли типы алмаза встречаются не только в различных минералах [176, 177, 282, 308, 312, 314-316] и могут быть синтезированы различными методами [2, 35, 179, 299, 309, 310, 317, 318]. Поэтому на следующем этапе работы необходимо выполнить анализ экспериментальных дифракционных данных для синтетических алмазоподобных материалов, которые были использованы для доказательства наблюдения гексагонального алмаза.

Первое сообщение о синтезе гексагонального алмаза было сделано в работе [35]. В этой работе была получена рентгенограмма, снятая методом по Дебая-Шеррера, от поли кристаллического алмазного материала, на которой наблюдался набор дифракционных колец, интерпретированных как доказательство синтеза 2Н алмаза. 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). Выполним расчеты рентгенограмм для этого случая.

Рассмотрим алмазные кристаллические решетки с гексагональными или тригональными элементарными ячейками, в которых содержится 60 алмазных слоев вдоль кристаллографической оси c . Далее были заданы различные вероятности (P_h) появления гексагонального слоя в элементарной ячейке. Были рассмотрены P_h от 0 до 100 % с шагом 5 %. Порошковые рентгенограммы, соответствующие выбранной вероятности, представляли собой суммы отдельных порошковых рентгенограмм, рассчитанных для кристаллов, в которых вероятность встречи h -слоя соответствовала заданной P_h . Порядок слоев в элементарных ячейках этих кристаллов генерировался случайно. Число различных элементарных ячеек, использованных для построения суммарной рентгенограммы, составляло 10^5 . Расчет уширения пиков на рентгенограммах был выполнен при допущении, что средний размер кристаллита составлял 150 Å. В случае $P_h = 100$ % получается типичная рентгенограмма поликристаллического гексагонального алмаза со средней гексагональностью (Hex), равной 100 % (рис. 4.8) [35, 311].

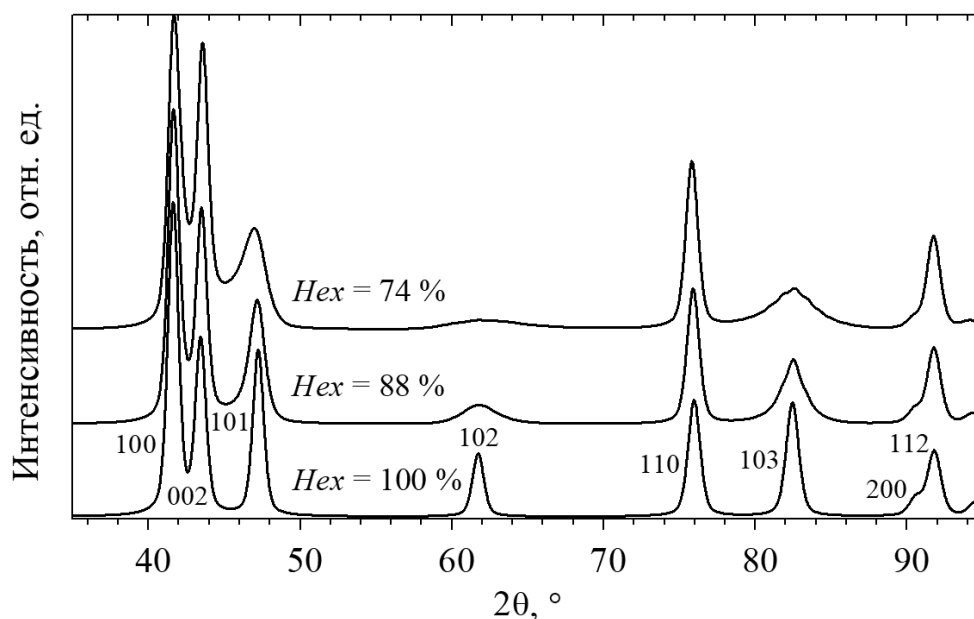


Рис. 4.8. Расчетные рентгенограммы поликристаллических алмазов со случайным порядком упаковки слоев и различной средней гексагональностью ($\lambda_{Cu-K\alpha} = 1.5405$ Å, средний размер кристаллитов – 150 Å)

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. 4.8). 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 для $P_h = 80\%$ ($P_c = 20\%$) значение N_{ex} составляет $\approx 78\%$, тогда как для 2Н алмаза гексагональность должна быть равна 100 %. Поэтому в работе [35] мог быть получен не чистый гексагональный 2Н алмаз, а алмазоподобный материал с высокой гексагональностью и большой долей дефектов упаковки.

Также имеются сообщения об обнаружении гексагонального алмаза в продуктах детонационного синтеза [306, 307, 317]. Как правило, на рентгенограммах таких алмазоподобных материалов наблюдаются дифракционные максимумы, которые можно интерпретировать как пики (100), (002) и (101), характерные для 2Н алмаза, а также как пик (111), характерный для 3С алмаза. При этом на рентгенограммах отсутствует максимум (102) (для 2Н), а местоположение сильно уширенного максимума (103) (для 2Н) достаточно трудно оценить. Такие дифрактограммы стандартно интерпретируются как рентгенограммы от смеси только двух политипов алмаза – 2Н и 3С. Однако в этом случае обязательно должны наблюдаться максимумы (102) и (103), так как итоговая рентгенограмма должна являться суперпозицией рентгенограмм кубического и гексагонального алмазов. Отсутствие этих максимумов можно объяснить неупорядоченной упаковкой слоев [282]. Обоснуем это предположение, рассчитав соответствующие теоретические рентгенограммы. Для этого рассмотрим смеси политипов алмаза со случайной упаковкой слоев ($P_h = P_c = 50\%$). Так как детонационные алмазы имеют размеры порядка нескольких десятков ангстрем [303], то расчеты рентгенограмм были выполнены для различных средних размеров кристаллов от 50 до 150 Å. На рис. 4.9. приведены примеры рентгенограмм для различных размеров кристаллов. На этих рентгенограммах максимумы (102) и (103) гексагонального алмаза

отсутствуют, аналогично тому, что наблюдается в эксперименте [282, 316, 317]. Также установлено, что при уменьшении размеров кристаллитов до 65 Å несколько главных максимумов сливаются в один асимметричный максимум, форма которого очень хорошо соответствует форме экспериментально наблюдающихся дифракционных максимумов (рис. 4.9) [282, 317]. Следовательно, алмазоподобные материалы, образующиеся при ударных воздействиях, состоят из наноалмазов со случайной упаковкой слоев.

Поскольку результаты моделирования рентгенограмм показали вероятное отсутствие 2H алмаза с идеальной структурой в углеродных материалах искусственного и естественного происхождения, то следует экспериментально изучить структуру наноалмазов с помощью ПЭМ высокого разрешения. В первую очередь необходимо исследовать строение нанокристаллов алмаза, полученных детонационным способом.

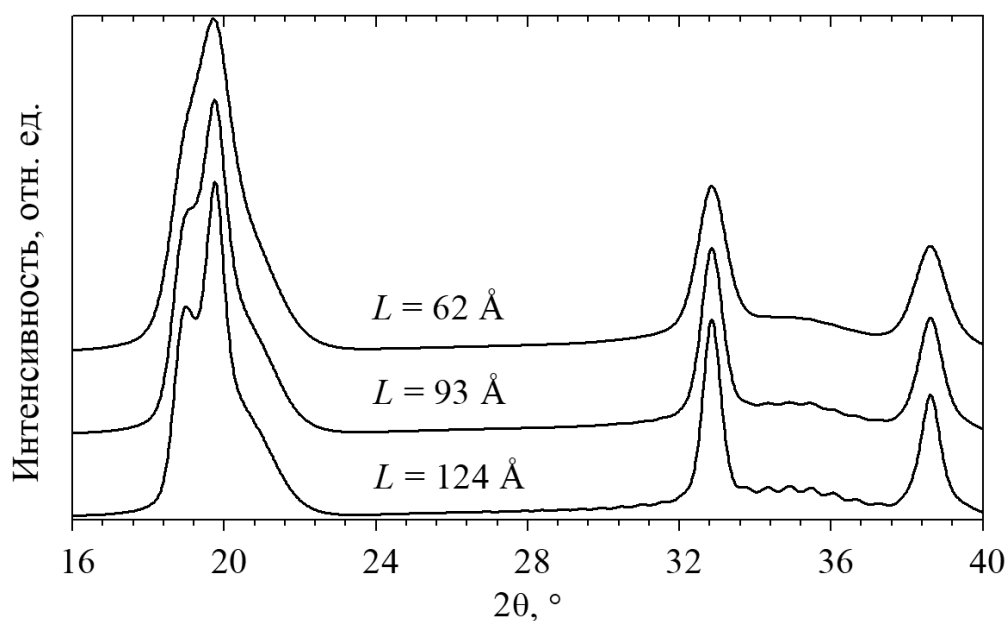


Рис. 4.9. Расчетные рентгенограммы поликристаллических алмазов со случайным порядком упаковки слоев, средней гексагональностью 50 % и различным размером кристаллитов L ($\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$)

На рис. 4.10 представлены ТЭМ фотографии порошка наноалмаза при двух различных увеличениях. При увеличении, позволяющем рассмотреть достаточно большое количество наночастиц (рис. 4.10а), видно, что нанокристаллы имеют

различные размеры. Они объединяются в агломераты. При съемке с высоким разрешением (рис. 4.10б) видна форма нанокристаллов: она близка к сферической или усеченного октаэдра. На фото рис. 4.10б соседствуют два нанокристалла с размерами ~ 40 и ~ 70 Å. Хорошо видны слои атомов углерода, а также тонкая оболочка на поверхности. На изображении наноалмаза с диаметром 40 Å наблюдаются области с изменением порядка атомных плоскостей. Одну из этих областей, выделенную на рис. 4.10б, можно интерпретировать как переходную от упаковки 3С алмаза к упаковке 2Н алмаза (рис. 4.10в и 4.10г). Таким образом, непосредственными наблюдениями установлена форма нанокристаллов, наличие распределения их по размерам, агломерирование. Также установлено, что наноалмазы могут содержать дефекты упаковки.

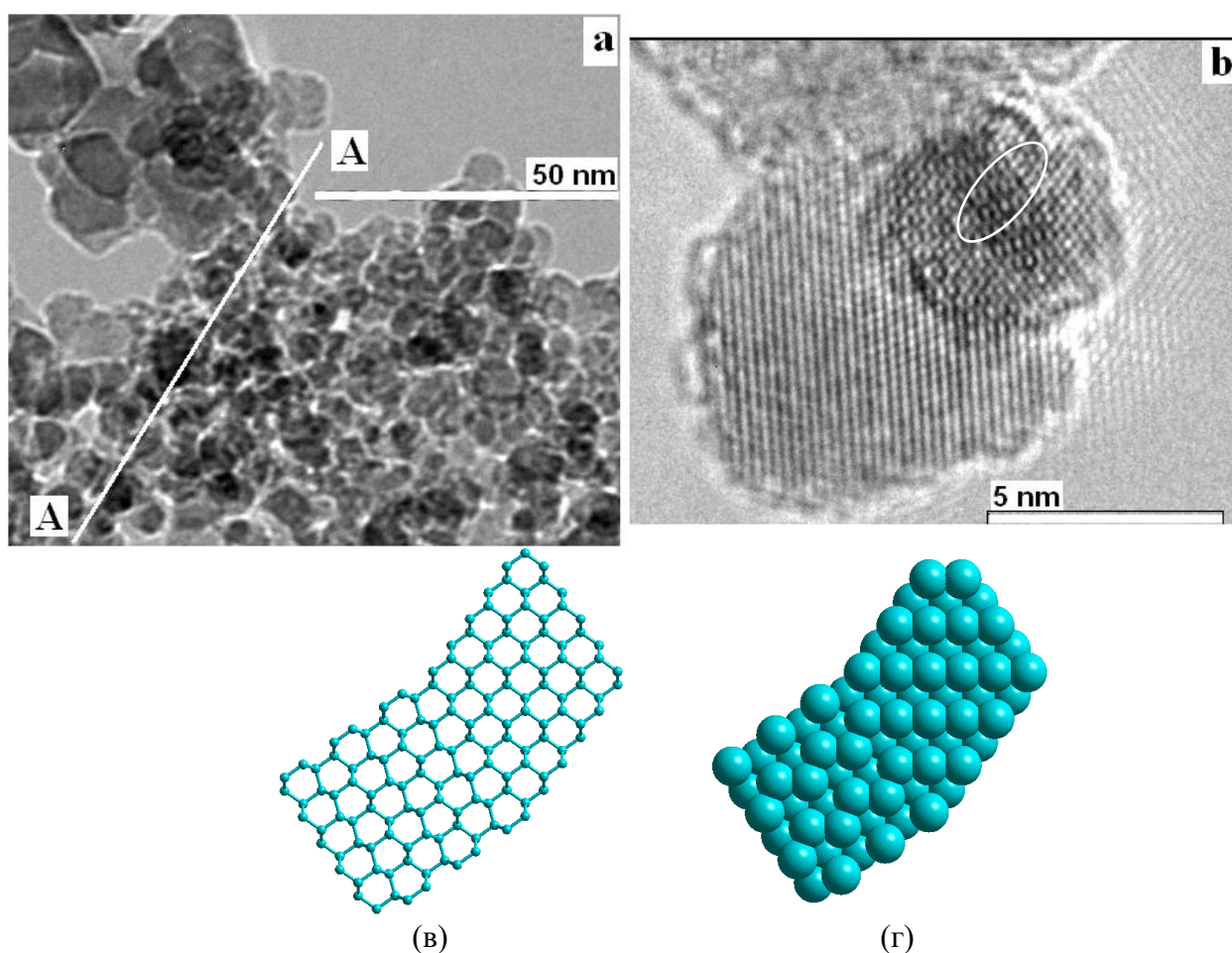


Рис. 4.10. ПЭМ-изображение порошка наноалмаза (а) и фрагмент изображения с высоким разрешением (б), а также интерпретация фрагмента наноалмаза с точки зрения атомной структуры (в) и упаковки молекулярных слоев (г)

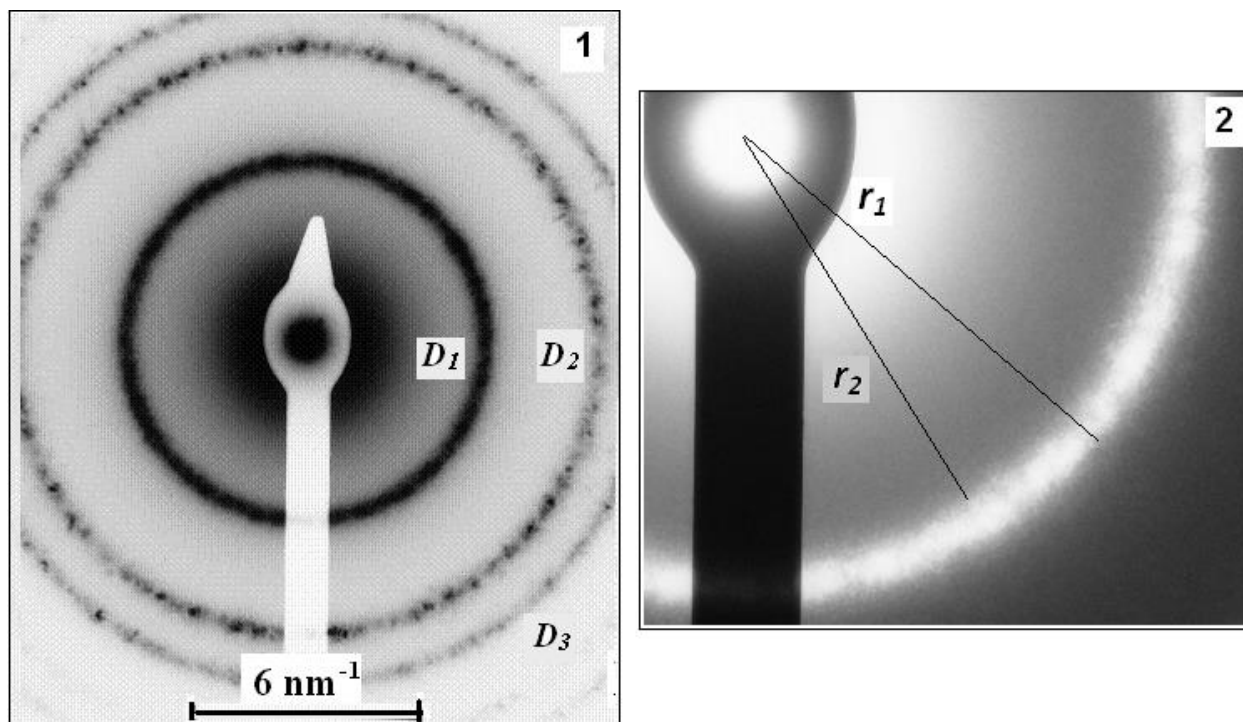


Рис. 4.11. (1) Микродифракционное изображение агломерата, состоящего из алмазных нанокристаллов. (2) Фрагмент дифракционного рефлекса (111). Обозначения: D_1 , D_2 , D_3 – максимумы электронной микродифракции; r_1 , r_2 – внешний и внутренний радиусы дифракционного кольца (111)

Следующий этап экспериментальных исследований заключался в анализе микродифракции нанокристаллов, полученных детонационным методом. Микродифракционное изображение типичного агломерата представлено на рис. 4.11а. Дифрактограмма содержит только пять максимумов: один максимум наибольшей интенсивности, по два максимума средней и низкой интенсивности, которые можно соотнести с когерентным рассеянием на плоскостях алмаза (111), (220), (311), (400) и (331), соответственно [118]. Наиболее интенсивный дифракционный рефлекс, обозначенный на рис. 4.11а как D_1 , может представлять когерентное рассеяние на диагональных плоскостях (111) алмаза. На рис. 4.11б показан в увеличенном масштабе фрагмент дифракционного кольца, который обусловлен рассеянием на плоскостях (111). Наблюдается сильное уширение этого дифракционного рефлекса $r_1 - r_2$, которое может быть обусловлено малыми размерами нанокластеров и вариациями межплоскостных расстояний. Оценка межплоскостных расстояний d_{111} с учетом величин r_1 и r_2 дает значения

$d_{111} \approx 2.0\text{--}2.2 \text{ \AA}$. Стоит отметить, что в макроскопическом монокристалле кубического алмаза соответствующее расстояние составляет $2.06 \text{ \AA}$ [110]. Этот экспериментальный факт хорошо соответствует результатам рентгеноструктурных и электронно-микроскопических исследований импактных и детонационных наноалмазов, полученных другими научными группами [177, 282, 305-307, 317].

Сравнительный анализ экспериментальных и данных, а также результатов расчетов дифрактограмм алмазов, выполненных в данной работе, показал, что однозначно идентифицировать 2Н алмаз дифракционными методами можно только в случае достоверной фиксации всех дифракционных максимумов, характерных для гексагонального алмаза. Точное соответствие необходимо как для углов дифракции, на которых наблюдаются максимумы, так и соотношения их интенсивностей. В экспериментальных работах, в которых были сделаны заключения о наблюдении 2Н алмаза, точное соответствие не наблюдалось. Во-первых, это было связано с тем, что большинство исследованных алмазоподобных материалов имело нанокристаллическую структуру, вследствие чего наиболее интенсивные дифракционные максимумы для d_{100} ($2.18 \text{ \AA}$), d_{002} ($2.05 \text{ \AA}$) и d_{101} ($1.93 \text{ \AA}$) 2Н алмаза сливаются в один широкий асимметричный максимум из-за сильного уширения, обусловленного малыми размерами кристаллов. В этом диапазоне межплоскостных расстояний также могут наблюдаться интенсивные рефлексы других политипов алмаза, графита и различных алмазоподобных фаз (см. рис. 3.31). Поэтому уширенный дифракционный максимум можно интерпретировать с различных точек зрения, и его разделение на компоненты, заданные *a priori*, нельзя рассматривать как строгое доказательство существования гексагонального алмаза. Достоверно определить присутствие 2Н алмаза можно было бы при наблюдении максимумов с d_{102} ($1.50 \text{ \AA}$) и d_{103} ($1.17 \text{ \AA}$). Однако интенсивность этих рефлексов невелика, сопоставима с интенсивность фонового излучения, и их наблюдение затруднено. В большинстве работ, сообщающих о наблюдениях 2Н алмаза, эти максимумы не были обнаружены [177, 179, 308, 310, 315-318]. При этом на большинстве ПЭМ изображений

алмазов наблюдается нарушение порядка упаковки слоев, что свидетельствует о несовершенстве кристаллической структуры и отсутствии чистых политипов алмаза в исследованных образцах.

Наряду с дифракционными методами имеются другие эффективные методы обнаружения углеродных фаз и наноструктур, такие как спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), рентгеновская абсорбционная спектроскопия (РАС) и спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ). Поэтому имеется множество сообщений о получении гексагонального алмаза, основанных на использовании этих методов спектроскопии [48, 300, 319-322]. Следовательно, требуется выполнить детальный анализ экспериментальных спектроскопических данных, который необходим для обоснованных заключений о наличии или отсутствии гексагонального алмаза в синтезированных углеродных материалах.

На следующем этапе работы был выполнен расчет спектров КР политипов алмаза с различным числом молекулярных слоев (N) в элементарной ячейке, которые необходимы для оценки возможности экспериментальной идентификации гексагонального алмаза. Апробация методики была выполнена для кубического алмаза ($Hex = 0 \%$). В расчетном спектре 3С алмаза имеется один пик с волновым числом 1341 см^{-1} ($\nu = 40.2 \text{ ТГц}$), характерный для валентных колебаний углерод-углеродных связей. Это расчетное значение отличается от соответствующего экспериментального значения волнового числа ($\omega = 1332 \text{ см}^{-1}$ [2, 323]) только на 0.7% . На рис. 4.12 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. Расчетный спектр гексагонального алмаза очень хорошо соответствует теоретическим спектрам КР из работ [284, 314, 324]. Для политипа 4Н ($Hex = 50 \%$) наблюдается три наиболее интенсивных пика в интервале от 1284 до 1345 см^{-1} , а для политипа 5Т ($Hex = 40 \%$) имеется шесть основных пиков в интервале от 1243 до 1351 см^{-1} . Политип 6Н имеет две структурные разновидности с упаковкой слоев АВАСВС

($H_{ex} = 33.3\%$) и АВВАВАС ($H_{ex} = 66.7\%$). На рис. 4.12 приведены расчетные спектры для этих политипов. В расчетных спектрах трех тригональных политипов 7Т основные пики располагаются в диапазоне волновых чисел от 1237 до 1351 см^{-1} , причем область наибольшей интенсивности приходится на 1311-1351 см^{-1} . Поскольку при дальнейшем увеличении N число структурных разновидностей быстро растет (таблица 4.1), то вычисления были ограничены рассмотрением шести политипов с $N = 8$.

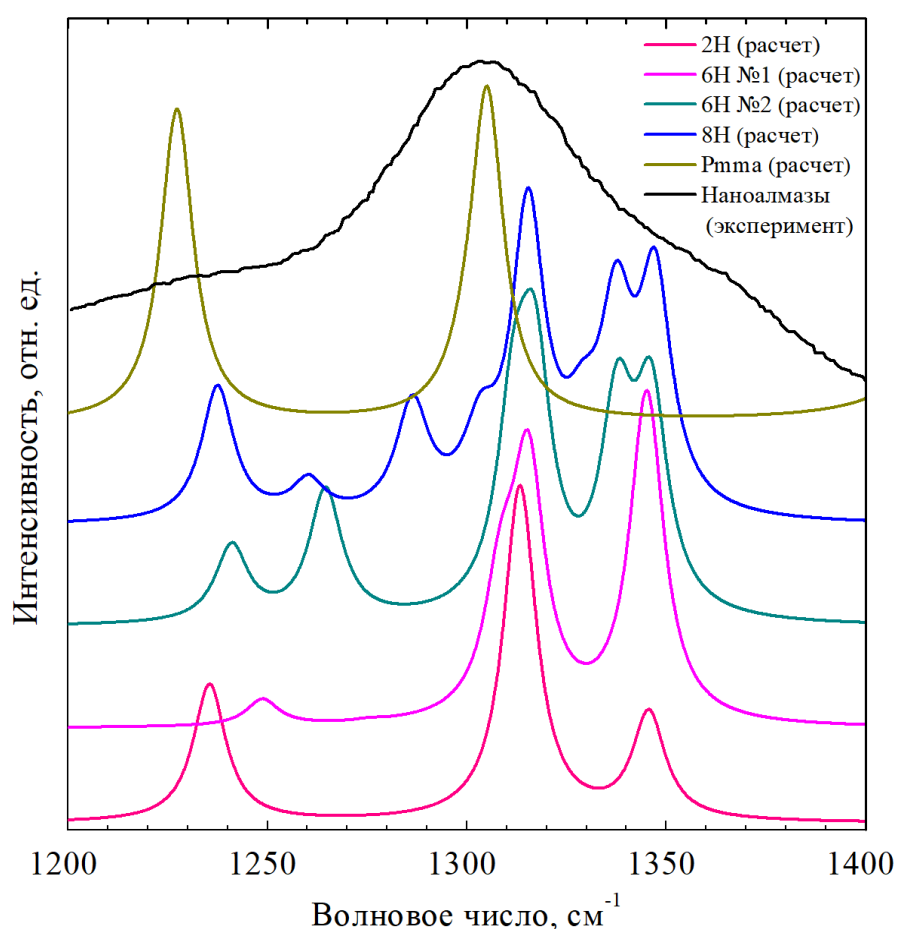


Рис. 4.12. Экспериментальный и расчетные спектры КР политипов алмаза и алмазоподобной фазы *Pmta* (экспериментальный спектр для попигайских наноалмазов построен на основе данных из работы [314])

Расчеты показали, что спектры КР двух политипов с гексагональностью 25 % близки к спектру 3С алмаза, так как их основные пики находятся в интервале от 1329 до 1350 см^{-1} . Спектры КР двух политипов 8Н и 8Т с $H_{ex} = 50\%$

характеризуются наличием не менее девяти пиков в интервале 1239 до 1353 см^{-1} . Наиболее близкими к спектру политипа 2Н являются спектры двух политипов 8Н с гексагональностью 75 %, основные пики которых расположены в диапазоне от 1238 до 1347 см^{-1} . Наиболее интенсивные пики политипа 8Н с упаковкой слоев АВАВАС полностью перекрываются со всеми пиками 2Н алмаза (рис. 4.12), поэтому в случае получения смеси этих двух политипов гексагональный 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} .

Выполнение четвертого критерия. В результате анализа экспериментальных спектров КР от алмазоподобного углерода [48, 300, 314, 319-321, 323] было установлено, что ни в одной работе не наблюдались три отдельных спектральных максимума, характерных только для 2Н алмаза. Более того, в большинстве изученных экспериментальных спектров отсутствует пик, соответствующий колебательной моде E_{2g} на 1230-1240 см^{-1} . Следовательно, полученные алмазоподобные материалы можно отнести к политипам со случайной упаковкой слоев со средней гексагональностью, значительно меньшей 50 %. Однако в работах [314, 323] по исследованию наноалмазов из попигайского месторождения (Сибирь) и Новой Каледонии были получены спектры КР с сильным уширением пиков, которые характеризуются максимальной интенсивностью на 1305-1307

см⁻¹, а также интенсивностями 33-35 и 16-50 % на интервалах 1200-1240 и 1340-1350 см⁻¹, соответственно (рис. 4.12). В работе [325] был получен подобный спектр от алмазного порошка, синтезированного НРНТ-методом, в котором можно выделить три основных пика с волновыми числами 1225, 1309 и 1340 см⁻¹. При сопоставлении экспериментальных спектров из работ [314, 323, 325] установлено, что имеется достаточно большой интервал (от 1220 до 1244 см⁻¹) положения пика, который может соответствовать колебательной моде E_{2g} гексагонального алмаза. Наблюдаемая вариация ($\Delta\omega = 24 \text{ см}^{-1}$) в положении данного пика может быть объяснена наличием в порошке различных политипов, а не присутствием только 3С и 2Н политипов. Форму профиля экспериментальных спектров можно хорошо объяснить установленной выше закономерностью, когда происходит «размытие» спектральной картины за счет наложения спектров различных политипов со средней гексагональностью не менее 50 %. С другой стороны, появление левого и правого плеча сильно уширенного максимума на интервалах 1200-1250 и 1340-1360 см⁻¹ также можно объяснить присутствием в политипах 2D-дефектов с 5- и 7-членными циклами [326], фрагментов М-углерода [64, 327] или ромбического полиморфа алмаза *Ptma* (рис. 4.12).

На заключительном этапе были проведены расчеты абсорбционных рентгеновских спектров, которые позволяют изучать плотность незанятых электронных состояний. На рис. 4.13 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 [105], тогда как расчетный спектр кубического алмаза очень хорошо соответствует экспериментальному [106] в диапазоне энергий от 294 до 315 эВ, а при значениях энергии 290-294 эВ – только удовлетворительно. Установлено, что основные максимумы плотности состояний в зоне проводимости 2Н алмаза соответствуют следующим энергиям фотонов: 290.4, 294.2, 296.8, 298.7, 304.0, 307.7 и 311.0 эВ (рис. 4.13).

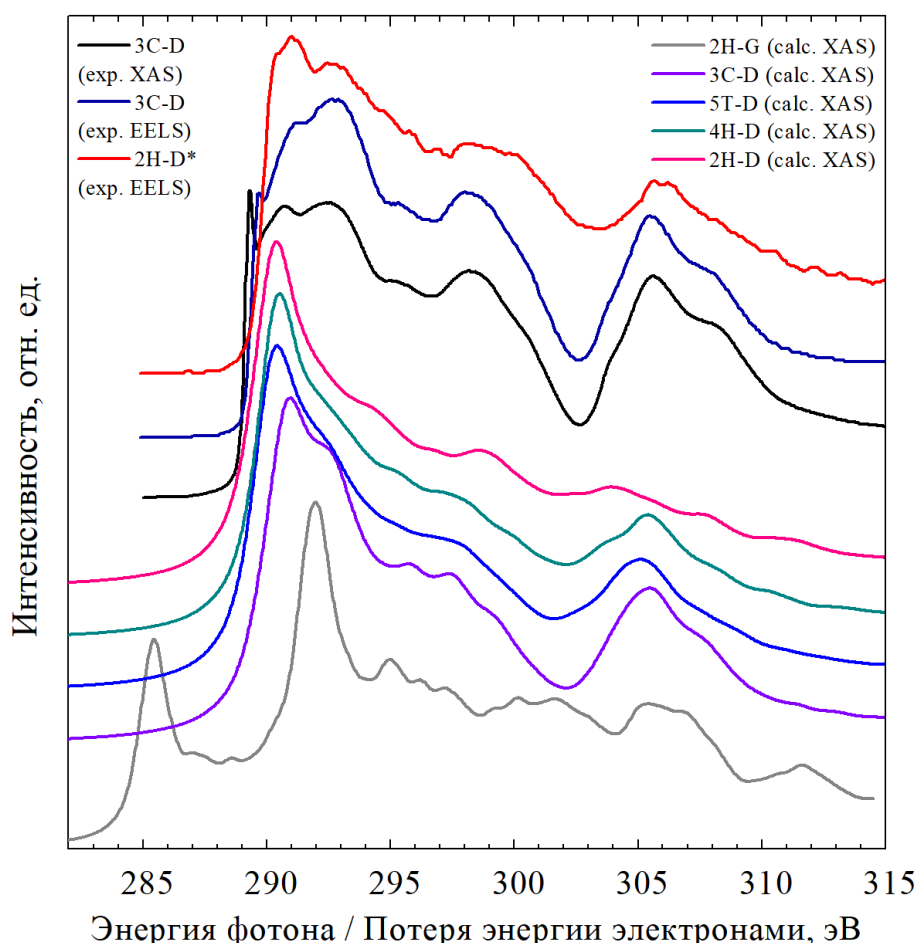


Рис. 4.13. Экспериментальные и расчетные рентгеновские абсорбционные спектры (XAS) и спектры характеристических потерь энергии электронами (EELS) для 2Н графита и политипов алмаза (экспериментальные данные XAS и EELS для наноалмазов использованы из работ [322] и [106], соответственно)

Расчетный абсорбционный спектр гексагонального 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 L_2 в зонной структуре алмаза [111]). 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. Следовательно, 5-й критерий идентификации гексагонального 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 кубического 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.

Выполнение пятого критерия. В работе [322] с помощью спектроскопии ХПЭЭ были обнаружены нанокристаллы 2Н алмаза, поэтому необходимо провести сопоставительный анализ экспериментального и расчетного спектров (рис. 4.13). Анализ показал, что в интервале энергий от 290 до 302 эВ экспериментальный спектр ХПЭЭ близок к абсорбционным рентгеновским спектрам 2Н, 4Н и 5Т алмазов, но на интервале от 302 до 310 эВ экспериментальный спектр хорошо соответствует только расчетным спектрам 4Н и 5Т алмазов (рис. 4.13). Следовательно, нанокристаллы алмазоподобного соединения, полученные в работе [322] в процессе сжатия графита, не являются гексагональным алмазом и близки по структуре к политипам алмаза 4Н или 5Т.

Таким образом, достоверные доказательства экспериментального наблюдения чистого гексагонального алмаза отсутствуют. Это может быть обусловлено тем, что в процессе формирования структуры алмазов идеальная последовательность упаковки слоев не может быть выдержана. Любые кристаллы алмаза содержат то или иное количество гексагональных и негексагональных слоев, которые могут рассматриваться как дефекты упаковки в зависимости от принятой точки зрения. Например, любой кристалл алмаза можно рассматривать как кристалл, имеющий структуру 2Н политипа, в котором встречается некоторое количество негексагональных слоев, являющихся дефектами упаковки. С другой точки зрения этот же кристалл можно рассматривать как кристалл кубического алмаза, гексагональные слои в структуре которого – дефекты упаковки. В действительности, любой кристалл алмаза, по-видимому, имеет случайную упаковку слоев с различным содержанием *h*- и *c*-слоев. Для синтеза идеальных политипов из графита необходимо, чтобы исходная структура графита или алмаза также была идеальной. Если графеновые слои в исходном графите случайным

образом сдвинуты из идеальных позиций, то в формирующихся кристаллах алмаза будут присутствовать дефекты упаковки. Обеспечить идеальную упаковку графеновых слоев в исходном графите практически невозможно, так как связи между слоями осуществляются слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, и слои могут легко сдвигаться друг относительно друга при незначительных напряжениях. Поэтому в алмазах, особенно синтезированных детонационными методами, должна преобладать случайная упаковка слоев, из-за чего кристаллы не могут быть отнесены ни к одному из политипов. Кроме того, результаты выполненных расчетов показали, что полная энергия 3С алмаза незначительно отличается от соответствующей величины для других политипов ($\Delta E_{total} < 30$ мэВ/атом), поэтому в одинаковых условиях могут формироваться различные политипные разновидности алмаза. Следовательно, необходимо провести теоретический анализ наиболее вероятных способов получения структуры гексагонального алмаза.

4.6. Возможные пути синтеза гексагонального алмаза

Политипы с идеальной структурой, по-видимому, могут быть получены в процессе эпитаксиального роста алмазных кристаллов на подложке с определенной морфологией. Как правило, подложкой должен быть монокристаллический образец необходимой фазы с идеальной структурой. В случае гексагонального алмаза этот вариант синтеза неприемлем, так как к настоящему времени, как показал анализ экспериментальных данных из предыдущего параграфа, получены только нанокристаллы со структурой 2Н политипа, а не монокристаллы микроскопических размеров. При выборе в качестве подложки неалмазных монокристаллов из-за несоответствия параметров решеток на ней будет расти политип алмаза с различным чередованием слоев [46]. Другой способ синтеза может заключаться в росте кристаллитов посредством винтовой дислокации, когда к зародышу, содержащему винтовую дислокацию, из газовой или жидкой фазы углерод присоединяется поатомно. Подобным образом были получены политипы карбида кремния [287]. Однако главный недостаток

такой методики синтеза – отсутствие способов генерации винтовых дислокаций с конкретным вектором Бюргера в заготовке.

Наиболее вероятным способ синтеза гексагонального алмаза является воздействие высокими давлениями на графит [35]. Поэтому было проведено моделирование фазовых превращений графитов в гексагональный и кубический алмазы. Анализ возможных предшественников 2Н алмаза показал, что исходными фазами должны быть метастабильные разновидности графита – $Cmmm$ (AB) и $R6/mmm$ (AA). Значения параметров расширенных элементарных ячеек, равновесных объемов (V_0) и разностных полных энергий 3С и 2Н алмазов, графитов АВ и АА, рассчитанные в результате геометрической оптимизации при нулевом давлении, приведены в таблице 4.5. Минимальная полная энергия наблюдается у графита АВ.

Таблица 4.5. Параметры элементарных ячеек (a , b , c , β , Z), равновесные объемы (V_0) и разностные полные энергии (ΔE_{graph}) углеродных фаз (сингонии: Т – тетрагональная; Р – ромбическая; М – моноклинная)

Фаза	кубический алмаз			гексагональный алмаз		графит АВ	графит АА
Сингония	Т	М	Р	Р	Р	Р	Р
a , Å	5.095	4.405	4.405	4.203	4.377	4.308	4.975
b , Å	5.095	5.091	2.545	4.377	2.530	4.977	4.308
c , Å	3.600	4.405	12.46	5.060	12.61	7.361	7.708
β , °	90.00	70.52	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
Z , ат.	16	16	24	16	24	16	16
V_0 , Å ³ /атом	5.874	5.820	5.820	5.817	5.818	9.864	10.325
ΔE_{graph} , эВ/атом	0.060	0.061	0.062	0.090	0.090	0.000	0.003

Структуры графитов, оптимизированные при нулевом давлении, подвергались постепенному сжатию вдоль кристаллографических осей [001], перпендикулярных плоскостям графеновых слоев. Сжатие структур производилось, пока все атомы из 3-координированных состояний не перейдут в 4-координированные состояния. В свою очередь, для исследования обратных структурных преобразований «графит АВ → поли типы алмаза» кристаллические

решетки кубического и гексагонального алмазов были деформированы вдоль осей [211] и [100], соответственно.

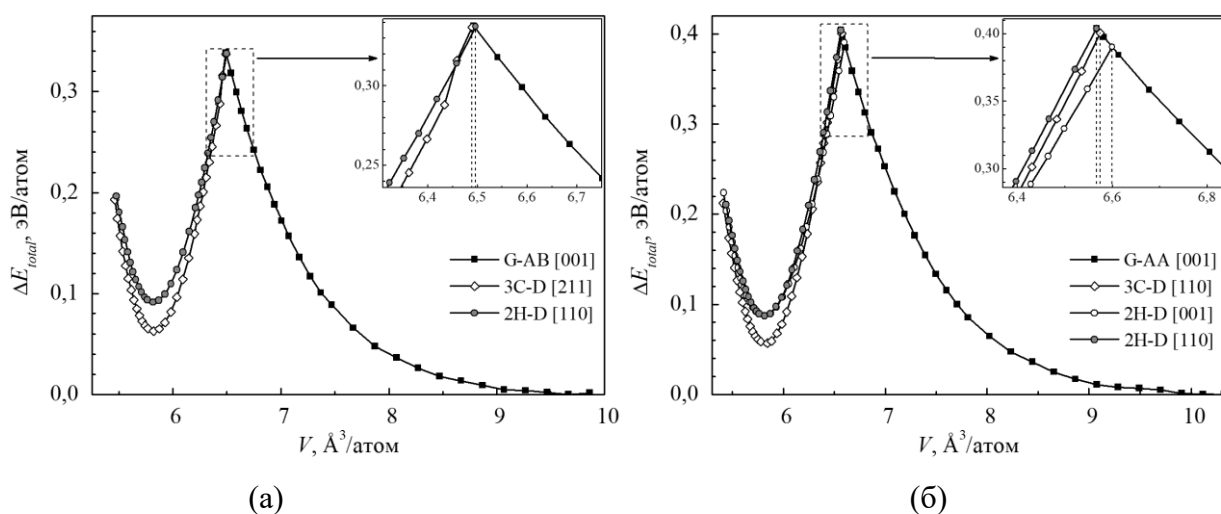


Рис. 4.14. Графики зависимостей разностной полной энергии (ΔE_{total}) от объема (V) для фазовых переходов: (а) «графит АВ → поли типы алмаза»; (б) «графит АА → поли типы алмаза»

График зависимости разностной полной энергии (ΔE_{total}) от объема (V), приходящегося на атом, для графита АВ, 3С и 2Н алмазов, иллюстрирующий возможность прямых и обратных структурных переходов между этими фазами, приведен на рис. 4.14а. Изменение объема и, как следствие, плотности происходило в результате деформации кристаллических решеток фаз, вызванных внешними напряжениями. Полное структурное преобразование графита АВ в гексагональный алмаз происходит в результате преодоления энергетического барьера 0.337 эВ/атом (рис. 4.14а) при объеме ячейки $\sim 6.5 \text{ \AA}^3/\text{атом}$, когда давление достигает величины $P_{trans} \sim 68.0 \text{ ГПа}$. Структурный переход графита АВ в кубический алмаз может происходить при этих же значениях термодинамических параметров. Полиморфное превращение графита АВ в гексагональный алмаз является фазовым переходом первого рода, при котором плотность увеличивается на 34 %. Расчетная теплота фазового перехода при формировании гексагонального алмаза из графита АВ составляет $\Delta H = -0.58 \text{ эВ/атом}$, что указывает на экзотермический характер структурного преобразования.

При исследовании фазовых переходов графита с упаковкой АА в политипы алмаза были выбраны следующие направления деформации решеток: [001] – для графита АА, [110] – для кубического алмаза, [001] или [110] – для гексагонального алмаза.

Зависимости ΔE_{total} от V , характеризующие фазовые переходы между графитом АА, гексагональным и кубическим политипами алмаза, приведены на рис. 4.14б. Формирование гексагонального алмаза становится возможным при уменьшении атомарного объема графита АА до $\sim 6.60 \text{ \AA}^3/\text{атом}$, что соответствует величине давления 65.8 ГПа. При этом фазовом переходе плотность системы увеличивается на 36 % и разность энтальпий при фазообразовании составляет - 0.81 эВ/атом. Формирование гексагонального алмаза из графита АА должно происходить раньше, чем формирование других алмазоподобных соединений, так как величина P_{trans} для структурного преобразования графита АА в гексагональный алмаз ниже, чем соответствующее значение для фазового перехода в 3С алмаз (66.9 ГПа).

Кроме того, были определены величины энергетических барьеров (ΔE_{D-G}) при структурных преобразованиях алмазов (D) в графиты (G). Эти барьеры характеризуют устойчивость того или иного соединения из 4-координированных атомов при изменениях давления или температуры. Для обратного преобразования гексагонального алмаза в графит АВ необходимо преодолеть энергетический барьер в 0.246 эВ/атом при растяжении его структуры вдоль направления [100] (рис. 4.14а). Гексагональный алмаз также может быть преобразован в графит АА при растяжении его структуры вдоль кристаллографических направлений [001] и [110]. В этих случаях значения ΔE_{D-G} составляют 0.303 и 0.317 эВ/атом, соответственно (рис. 4.14а). Величина наименьшего энергетического барьера для перехода гексагонального алмаза в графит только на 2 % меньше соответствующей величины (0.252 эВ/атом) для фазового перехода «кубический алмаз [111] $\rightarrow$ 3R графит [001]». Поскольку фазовое превращение алмаза в графит при нормальном давлении наблюдается при температурах выше 1200 °С [2], то, учитывая теоретически рассчитанную высоту

барьера ΔE_{D-G} , можно оценить температуру структурного перехода политипа 2Н в графит, которая будет составлять $\sim 1170^\circ\text{C}$.

Таким образом, гексагональный алмаз может быть получен из АА графита при одноосном сжатии по направлению [001]. При таком сжатии должен формироваться только гексагональный алмаз. Одноосное сжатие АВ графита по оси [001] может привести к формированию как 2Н алмаза, так и 3С алмаза. Поэтому для получения чистого гексагонального алмаза нужно выбрать только первый способ синтеза.

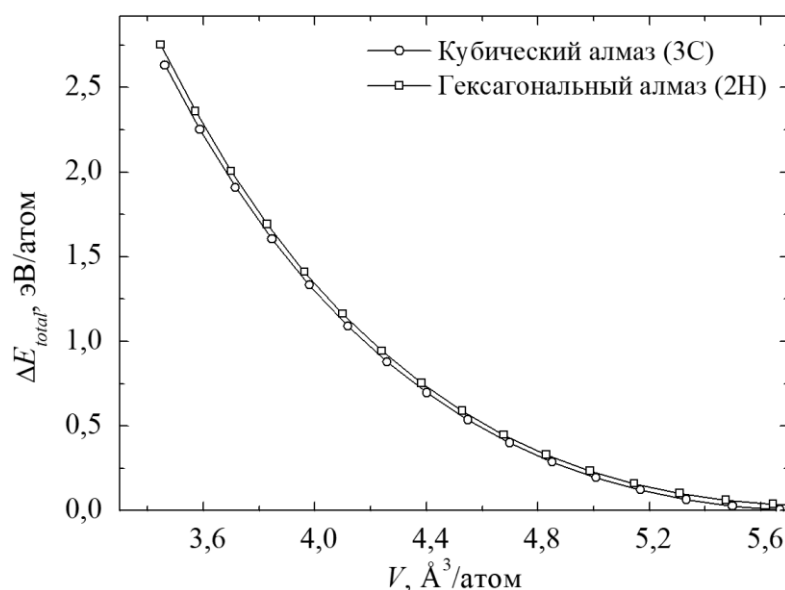


Рис. 4.15. Зависимости разностной полной энергии от объема при всесторонне равномерном сжатии кубического и гексагонального алмазов

Другой наиболее вероятный способ экспериментального получения 2Н политипа алмаза — воздействие сильных внешних напряжений на исходный кубический алмаз. Этот способ подобен механизму формирования структуры при сильной нагрузке индентором, ударно-волновом нагружении алмаза или воздействии на него мощного лазерного излучения [45, 284, 300, 328]. При моделировании были рассмотрены три способа деформации структур алмазов — объемное сжатие, одноосное сжатие и сдвиговая деформация. Объемный способ деформации заключается во всесторонне равномерном сжатии кристаллических решеток кубического и гексагонального алмазов (см. рис. 4.3в). На рис. 4.15 приведены зависимости ΔE_{total} от V для гексагонального и кубического алмазов,

необходимые для оценки давления и энергетического барьера фазового перехода. Анализ данных показал, что при уменьшении объема на 16 % (и, соответственно, при увеличении давления до ~ 500 ГПа) происходит квадратичное увеличение разности между $\Delta E_{total}(2H)$ и $\Delta E_{total}(3C)$ от 0.03 до 0.12 эВ/атом, что указывает на невозможность формирования структуры гексагонального алмаза в процессе сильного гидростатического сжатия кубического алмаза.

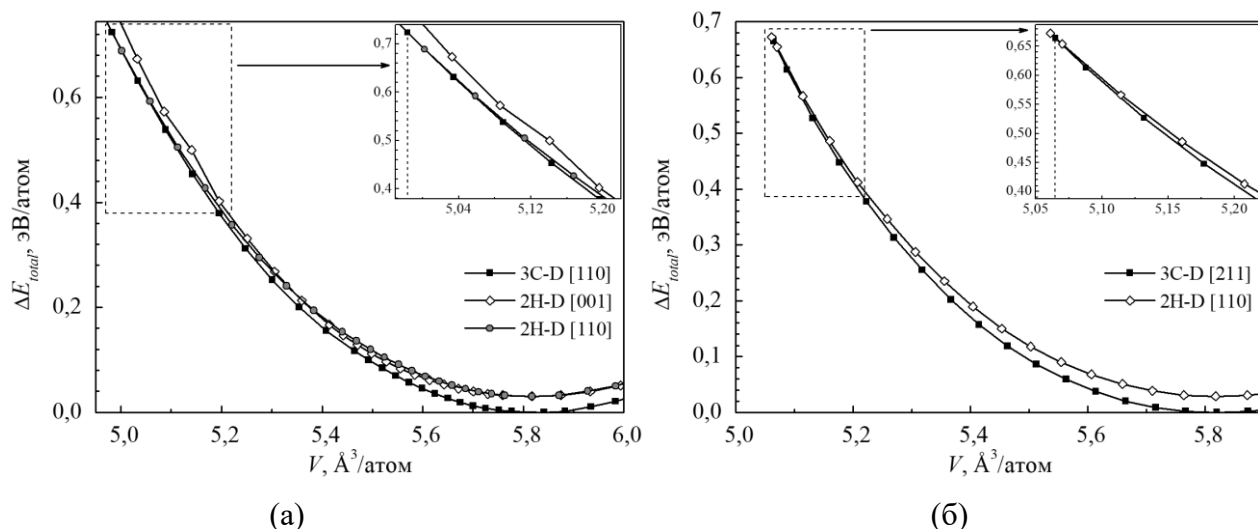


Рис. 4.16. Графики $\Delta E_{total} = f(V)$ для фазовых переходов кубического алмаза (CD) в гексагональный алмаз (HD): (а) 3C [110] → 2H [001] и [110]; (б) 3C [211] → 2H [110]

Для изучения возможности формирования гексагонального алмаза при одноосном сжатии кубического алмаза были выбраны следующие способы ориентации кристаллических решеток 3C и 2H алмазов: [110]-[001], [110]-[110] и [211]-[100]. В случае получения гексагонального алмаза при сжатии кубического алмаза по кристаллографической оси [110] были использованы элементарные ячейки, изображенные на рис. 4.3в. Результаты расчета V и ΔE_{total} для соответствующего процесса приведены на рис. 4.16а. Установлено, что 2H алмаз, деформированный в направлении [110], может быть сформирован из 3C алмаза в результате преодоления энергетического барьера в 0.72 эВ/атом при уменьшении объема до $4.983 \text{ Å}^3/\text{атом}$ (что соответствует давлению ~ 280 ГПа). Для исследования формирования гексагонального алмаза при сжатии кубического алмаза по оси [211] были использованы расширенные элементарные ячейки из 24

атомов (рис. 4.3г). В этом случае формирование 2Н алмаза, деформированного по оси [100], может происходить при сжатии 3С алмаза до давления ~ 350 ГПа (и, соответственно, при уменьшении объема до $5.06 \text{ \AA}^3/\text{атом}$), необходимого для преодоления потенциального барьера в 0.66 эВ/атом (рис. 4.16б).

Последние из рассмотренных способов модельного формирования структуры гексагонального алмаза на основе других политипов алмаза базируются на сдвиговом механизме. Первый способ заключается в сдвигах молекулярных алмазных слоев, приводящих к формированию политипа с более высокой степенью гексагональности по сравнению с исходным политипом. Второй способ – это воздействие сдвиговыми напряжениями на структуру алмаза, приводящими к смещению алмазоподобных слоев, имеющих форму гофрированного графена [204]. Общей чертой этих способов формирования гексагонального алмаза должна быть следующая цепочка фазовых трансформаций: исходный политип $\rightarrow$ промежуточная фаза $\rightarrow$ 2Н политип.

Для изучения процесса формирования гексагонального алмаза по первому способу достаточно рассмотреть в качестве исходной фазы политип алмаза с ненулевой гексагональностью ($H_{ex} > 0 \%$) и минимальной элементарной ячейкой. Этим условиям удовлетворяет 4Н политип алмаза с гексагональной элементарной ячейкой ($a = 2.533 \text{ \AA}$, $c = 8.354 \text{ \AA}$), в которой содержится четыре молекулярных слоя с последовательностью АВАС [182]. На рис. 4.17а приведен график зависимости разностной полной энергии (ΔE_{total}) от величины модуля вектора сдвига (S) двухатомного молекулярного слоя из позиции С в позицию В. Используя график $\Delta E_{total} = f(S)$, можно определить высоту энергетического барьера, который необходимо преодолеть для фазового перехода 4Н политипа в 2Н политип. Значение этого барьера для необратимого структурного преобразования составляет 2.490 эВ/атом . Предельная величина силы, действующей на каждый из перемещаемых атомов, равна $4.50 \text{ эВ/\AA}$, поэтому локальные внешние напряжения будут достигать ~ 273 ГПа.

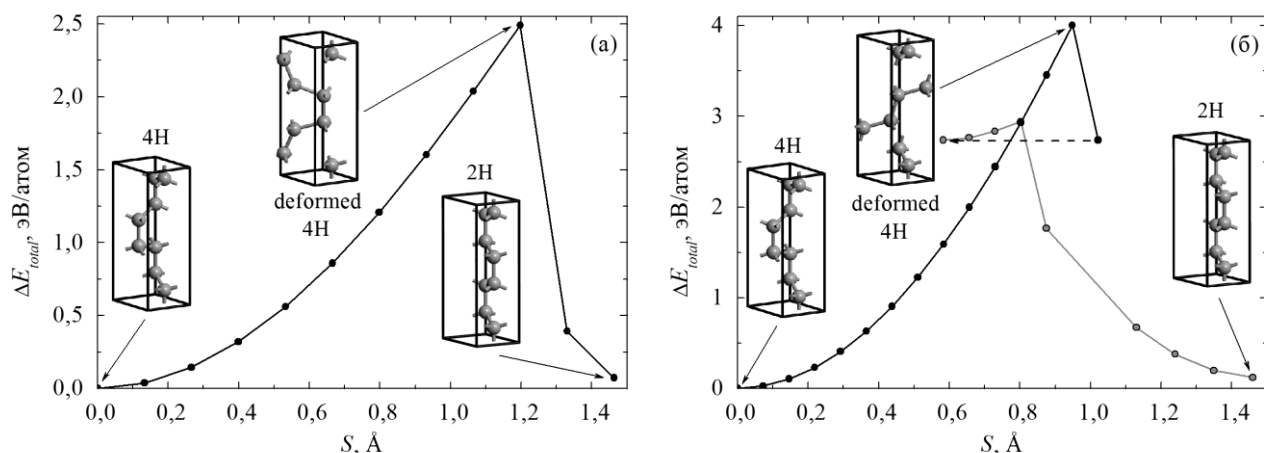


Рис. 4.17. Графики зависимости разностной полной энергии (ΔE_{total}) от величины сдвига (S) двухатомного молекулярного слоя (а) и при поатомном переносе этого слоя (б) для процесса преобразования 4Н алмаза в 2Н алмаз (значение энергии рассчитано как отношение ΔE_{total} для элементарной ячейки к числу перемещаемых атомов)

Также был рассмотрен механизм трансформации политипа 4Н в 2Н с учетом поатомного перемещения молекулярного слоя [329]. График зависимости $\Delta E_{total} = f(S)$, иллюстрирующий структурный переход политипа 4Н в политип 2Н, приведен на рис. 4.17б. На первой стадии этого фазового перехода наблюдается перемещение одного атома из молекулярного слоя на расстояние 1.024 Å. Для преодоления энергетического барьера 4.005 эВ необходимо локальное напряжение, значительно превышающее расчетную величину напряжения при сдвиге всего молекулярного слоя (> 460 ГПа). На заключительной стадии происходит перемещение второго атома на 0.878 Å с преодолением барьера в 0.202 эВ. Для окончания процесса структурного преобразования необходимо напряжение ~ 107 ГПа.

Процесс формирования структуры гексагонального алмаза по второму способу может быть теоретически изучен при использовании в качестве предшественника 3С алмаза, который является наиболее устойчивой фазой из 4-координированных атомов углерода [2, 253]. Согласно анализу структурного подобия решеток 2Н и 3С политипов алмаза исходная элементарная ячейка кубического алмаза должна содержать четное число плотных слоев, перпендикулярных оси [111]. Поэтому для расчетов была выбрана моноклинная

элементарная ячейка с параметрами $a = 4.401 \text{ \AA}$, $b = 2.541 \text{ \AA}$, $c = 4.401 \text{ \AA}$ и $\beta = 70.53^\circ$, содержащая два алмазных слоя (рис. 4.18а). 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 [99], сопровождающееся переходом алмаза в менее плотные фазы (графит или sp^3 - sp^2 гибриды). 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 гексагональный алмаз может быть получен только при сдвиговом напряжении 102.9 ГПа и сильном сжатии кубического алмаза по оси $[211]$ (X), а также стабилизирующих напряжениях по осям $[110]$ (Y) и $[111]$ (Z) (рис. 4.18а), причем величины этих напряжений являются функциями сдвигового напряжения σ_{13} (рис. 4.18б). Наличие только компоненты напряжения σ_{11} должно ускорять процесс «расслоения» алмаза при сдвиговом напряжении < 93.3 ГПа, но напряжения σ_{22} и σ_{33} , быстро увеличивающиеся в области $|\sigma_{13}| > 30$ ГПа, препятствуют разрушению алмаза, следствием чего является увеличение предельного сдвигового напряжения до 102.9 ГПа. Сдвиговые деформации в диапазоне ϕ от -25 до 0° при преимущественном сжатии структуры по оси $[211]$ ($|\sigma_{22}| > |\sigma_{11}| + |\sigma_{33}|$) приводят к следующей цепочке фазовых преобразований: «3С алмаз $\rightarrow$ пластически деформированный алмаз $\rightarrow$ 3С алмаз».

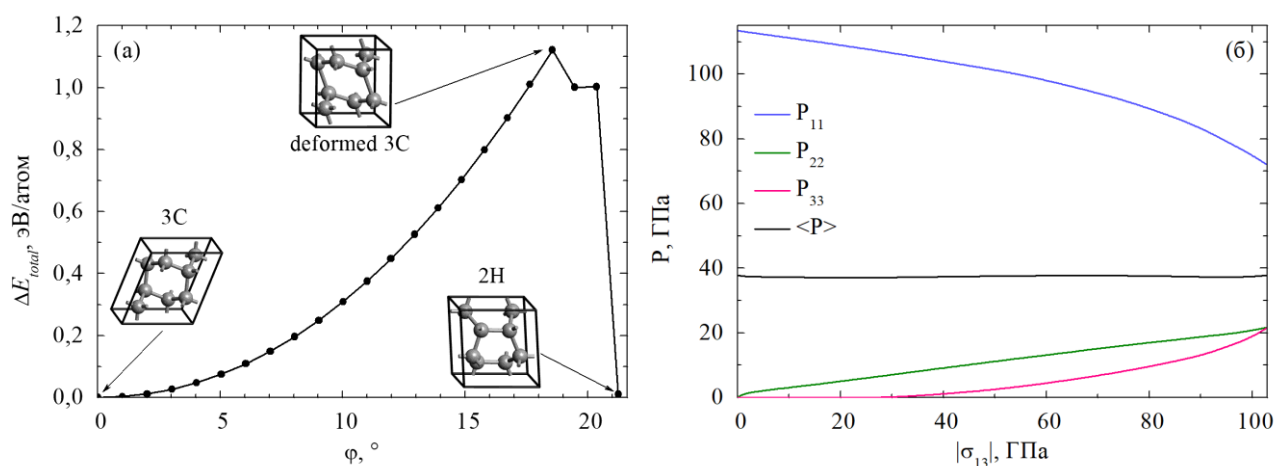


Рис. 4.18. (а) Зависимость разностной полной энергии (ΔE_{total}) от угла сдвига (ϕ) для фазового перехода «3С алмаз $\rightarrow$ 2Н алмаз» (разностные энергии рассчитаны относительно энергии недеформированного 3С алмаза). (б) Зависимость величин компонент давления от значения модуля сдвигового напряжения σ_{13} .

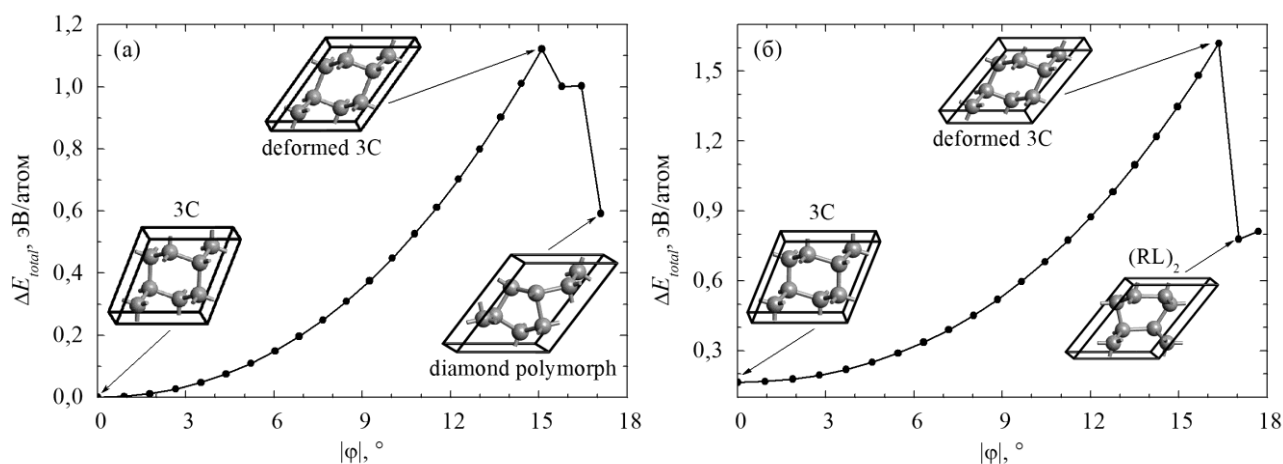


Рис. 4.19. Графики зависимости разностной полной энергии (ΔE_{total}) от угла сдвига (ϕ) при отсутствии начальных главных напряжений (а) и при наличии дополнительного сжатия по оси [111] (б) (энергии рассчитаны относительно энергии недеформированного 3С алмаза)

В других случаях деформации структуры кубического алмаза наблюдается только формирование 3С алмаза или его полиморфных разновидностей, а не 2Н алмаза. Так, в случае поддержания постоянного объема $V = V_0 = 5.801 \text{ \AA}^3/\text{атом}$ при уменьшении ϕ до -15.1° и достижении сдвигового напряжения 171.5 ГПа происходит пластическая деформация 3С алмаза с дальнейшим формированием ромбической алмазоподобной фазы, содержащей 4-, 5-, 6- и 10-членные кольцевые звенья (рис. 4.19а). При увеличении ϕ до 17.4° наблюдается

пластическая деформация 3С алмаза, а при дальнейшем увеличении φ формирование 2Н алмаза не наблюдается.

В случае преимущественного сжатия по оси [110], когда начальная величина $\sigma_{22} < 115.6$ ГПа, во всем диапазоне φ наблюдаются только фазовые переходы «3С алмаз $\rightarrow$ пластически деформированный алмаз $\rightarrow$ 3С алмаз». При сильном сжатии структуры 3С алмаза по оси [111] (начальное $\sigma_{33} = 119.7$ ГПа) пластическая деформация наблюдается только при достижении сдвигового напряжения ~ 217 ГПа ($\varphi > 20^\circ$), приводящего к формированию алмазоподобной фазы $(RL)_2$ (рис. 4.19б), состоящей из фрагментов 2Н алмаза и фазы *bct* C₄ [199]. В интервале положительных значений φ наблюдается переход 3С в промежуточную фазу, которая преобразуется обратно в 3С алмаз. На последнем этапе был изучен процесс структурных преобразований в алмазе при исходном всесторонне равномерном сжатии до 7 % (т.е. при уменьшении объема до 19.5 %). Установлено, что при достижении $\varphi = -18.1^\circ$ и соответствующего предельного сдвигового напряжения ~ 245 ГПа происходит фазовый переход «3С алмаз $\rightarrow$ алмазоподобная фаза $(RL)_2$ ». При увеличении угла сдвига наблюдается только обратимая или пластическая деформация 3С алмаза без образования других политипов или алмазоподобных фаз.

Таким образом, в результате модельных расчетов установлено, что гексагональный 2Н политип алмаза должен устойчиво существовать при нормальных условиях. Структура этого политипа может быть сформирована при сильном сжатии кристаллов графита в направлении [001], однако наиболее желательной является упаковка графеновых слоев типа АА. Также гексагональный алмаз может быть получен при сжатии кубического алмаза. Величины давлений, необходимые для формирования 2Н алмаза при сжатии 3С алмаза вдоль кристаллографических осей [110] и [211], должны находиться в диапазоне от 280 до 350 ГПа. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными по импульсному лазерному облучению пиролитического графита [328], когда графит сначала преобразуется в кубический алмаз при 60 ГПа, а затем при достижении давления ~ 215 ГПа из него может

формироваться гексагональный алмаз. Наблюдаемая разница в давлениях фазового превращения в данной работе и работе [328] обусловлена тем, что температура при расчетах была 0 К, а в эксперименте – порядка нескольких тысяч Кельвин. Другой наиболее вероятный способ формирования гексагонального алмаза заключается в воздействии на кубический алмаз сдвиговыми напряжениями [211](111), превышающими 102.9 ГПа, когда величины главных напряжений σ_{11} , σ_{22} и σ_{33} будут достигать -69.9, -21.7 и -21.6 ГПа, соответственно. Такие необычные способы формирования структуры указывают на сложность получения идеального гексагонального алмаза, а также объясняют, почему до настоящего времени не были синтезированы кристаллы политипа 2Н макроскопических размеров.

4.7. Выводы к главе 4

1) Установлена возможность существования структурных разновидностей политипов с одинаковым периодом чередования слоев. Также установлены закономерности формирования политипов в зависимости от периода повторяемости слоев в упаковке. В результате расчетов методом теории функционала плотности обнаружены зависимости межслоевых расстояний и энергии когезии от гексагональности политипов алмаза.

2) Проведен анализ возможности обнаружения гексагонального 2Н алмаза (лонсдейлита) в синтезированных алмазоподобных материалах или углеродных соединениях естественного происхождения на основе методов спектроскопии, рентгеновской и электронной дифракции. Установлено, что алмазоподобные материалы, принимаемые за идеальный гексагональный алмаз, либо содержат другие политипы, либо представляют собой алмаз с большой долей дефектов упаковки.

3) Расчеты показали, что гексагональный 2Н алмаз должен быть устойчивым до температуры ~ 1170 °С и может быть получен из графита в результате сжатия при давлениях 66–68 ГПа, близких к давлениям, необходимым для формирования политипа 3С. Другим возможным способом синтеза может быть сильное

одноосное сжатие ($P > 280$ ГПа) кубического алмаза вдоль осей $[110]$ и $[211]$. Также возможно формирование 2H алмаза при воздействии на плоскости (111) кубического алмаза сдвиговыми напряжениями более 102.9 ГПа вдоль направления $[211]$, когда величины давлений по осям $[111]$, $[110]$ и $[211]$ достигают 21.6, 21.7 и 69.9 ГПа, соответственно.

ГЛАВА 5. АЛМАЗОПОДОБНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

Углерод – это уникальный химический элемент, на основе которого может быть сформировано огромное множество неорганических соединений, обладающих значительно отличающимися структурами и свойствами [1-3, 119, 127]. Наибольший интерес исследователей привлекают углеродные наноструктуры, так как они обладают уникальными физическими, химическими и биологическими свойствами [2-4, 300, 304, 331]. В зависимости от степени гибридизации атомов углеродные наноструктуры можно разделить на четыре группы: карбиноподобные (sp -гибридизированные), графитоподобные (sp^2), алмазоподобные (sp^3) и гибридные. Эти наноструктуры могут иметь различную кристаллографическую размерность – от 0D до 2D. К настоящему времени экспериментально получены и тщательно изучены углеродные 0D, 1D и 2D графитоподобные [2, 3, 138, 141], 0D и 1D карбиноподобные [136, 137], а также трубчатые и слоистые графитовые наноструктуры [332, 333]. До настоящего времени не синтезированы алмазоподобные наноструктуры, в которых все атомы находятся в sp^3 гибридизированных (4-координированных) состояниях. Недавние теоретические исследования, выполненные в работах [80, 81], показали, что возможно существование ряда напряженных полипризматических нанотрубок и слоистых наноструктур, состоящих только из 4-координированных атомов углерода. Некоторые из одностенных алмазоподобных трубок могут быть полупроводниками или проводниками [81]. Однако не был проведен детальный анализ всех возможных структур и устойчивости одномерных и двумерных алмазоподобных нанообъектов. Поэтому в данной главе выполнено первопринципное исследование структуры, термической стабильности, свойств и способов экспериментальной идентификации нанотрубок и слоев, состоящих только из sp^3 гибридизированных атомов углерода.

5.1. Постановка задачи

Углеродные наноструктуры, согласно общей структурной классификации углеродных соединений, имеют кристаллографическую размерность 0D, 1D или 2D. Теоретически координация атомов в наноструктурах может быть равна 2, 3 или 4, что соответствует sp , sp^2 или sp^3 гибридизации электронных орбиталей атомов. Большинство известных углеродных наноструктур состоит из атомов углерода в 3-координированных (sp^2 гибридизированных) состояниях [334-336]. Также могут существовать наноструктуры, состоящие из атомов в sp гибридизированных состояниях, или гибридные наноструктуры, в которых атомы углерода находятся в различных состояниях – $sp+sp^2$, $sp+sp^3$, sp^2+sp^3 или $sp+sp^2+sp^3$. Некоторые из таких наноструктур были описаны и изучены теоретически или получены и исследованы экспериментально. Наноструктурами из sp гибридизированных атомов, имеющими нульмерную кристаллографическую размерность, являются карбиновые нанокольца [150, 161]. Изолированные атомные карбиновые цепочки можно считать одномерными наноструктурами [337, 338]. Гибридные соединения также могут иметь 0D структуру (фуллереноподобные кластеры и нанодиски [128]), 1D структуру (карбиноидные нанотрубки [129, 339], димеры нанотрубок [62] и пента-графеновые нанотрубки [340]) или 2D структуру (графиновые слои [126, 339], пента-графен [341], тетрагексауглерод [342], слои из полимеризованных фуллеренов и нанотрубок [343, 344]). К двумерным гибридным наноструктурам также относятся графеновые слои, состоящие из ковалентно связанных sp^3 гибридизированных атомов углерода и атомов водорода [345-347]. По-видимому, возможно существование углеродных алмазоподобных наноструктур, состоящих только из атомов в состояниях sp^3 гибридизации. Эти наноструктуры должны состоять из напряженных углеродных циклов, что может приводить к значительным изменениям плотности, механических и электронных свойств по сравнению с кубическим алмазом аналогично тому, что наблюдается для трехмерных алмазоподобных фаз [33-79, 174, 185-190, 192, 193, 199-203, 206, 210-221]. Действительно, двумерные и одномерные наноструктуры такого типа,

теоретически исследованные в работах [80, 81], состоят из связанных множеств призматических углеродных остовов. В работе [80] было выполнено квантово-механическое моделирование, которое показало возможность существования четырех типов призматических бислоев и призматических- C_n трубок ($n = 3-8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$). Призматические трубки представляют собой полимеризованные после дегидрирования молекулы призмана или полипризмана, впервые исследованные в работах [351, 352]. В работе другого авторского коллектива [81] было установлено, что одномерные углеродные полипризманы, состоящие из 4-координированных атомов, могут быть узкозонными полупроводниками или обладают металлической проводимостью. Кроме полипризматических трубок, также были предложены структуры одностенных супракристаллических углеродных нанотрубок $(C)_{63(6)}$ и $(C)_{634}$, теплопроводность которых впервые была теоретически исследована в работе [348]. Однако вопрос о термической стабильности одномерных и двумерных алмазоподобных наноструктур остается открытым. Кроме того, не выполнено детальное исследование возможности существования других трубчатых и слоевых наноструктур, состоящих не только из призматических звеньев.

Согласно схеме классификации углеродных соединений (см. таблицу 2.1), двумерные алмазоподобные наноструктуры могут быть не только двухатомными (в толщину), но и одноатомными. Число одноатомных слоев ограничено (см. рис. 2.16). Структура двухатомных алмазоподобных слоев теоретически может быть сформирована в результате сшивки пар графеновых слоев различных полиморфных разновидностей. В первую очередь, наибольший интерес представляют бислои, которые могут быть сформированы из обычного графена L_6 , основных полиморфов графена L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} , состоящих из топологических дефектов 3, 4, 8 и 12 [302, 349], а также из слоев L_{5-7} , которые состоят из топологических дефектов 5-7-7-5 Стоуна-Троуэра-Уэлса [350], и обладают высокой устойчивостью. В свою очередь, возможные трубчатые наноструктуры из 4-координированных атомов могут быть не только полипризматическими [80, 81], но и хирального типа с поверхностью из 3-, 4- или

6-членных углеродных циклов. Поэтому необходимо выполнить детальное теоретическое исследование атомного строения слоевых и трубчатых алмазоподобных наноструктур, а также их свойств, термической стабильности, способов экспериментального получения и обнаружения в синтезированных углеродных материалах.

5.2. Детали расчетов

Расчеты структуры алмазоподобных нанобъектов производились в два этапа. На первом этапе, исходя из симметрии предшественника, генерировалась структура, в которой межатомные расстояния должны быть близкими к длине связи в кубическом алмазе ($\sim 1.54 \text{ \AA}$ [2]). В качестве исходных структур одноатомных алмазоподобных слоев были использованы структуры трех слоев группы $[2D_c, 4]$ (см. рис. 2.16). Построение кристаллических решеток алмазоподобных бислоев производилось в процессе сшивки параллельно расположенных двумерных предшественников – графеновых слоев. В качестве предшественников были использованы обычный графен и три другие основные полиморфные разновидности графена L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} , а также графеновые слои L_{5-7a} и L_{5-7b} , состоящие только из 5- и 7-членных циклов (рис. 5.1). Предварительная геометрическая оптимизация сшитых графеновых слоев осуществлялась методом молекулярной механики MM2 [234] без учета граничных условий для фрагментов, содержащих до 1240 атомов, пока величина сил не станет меньше $0.5 \text{ мэВ/\AA}$. Исходная структура одностенных цилиндрических алмазоподобных трубок генерировалась в результате операции свертки лент, вырезанных из слоев группы $[2D_c, 4]$ (см. рис. 2.16).

Второй этап заключался в геометрической оптимизации исходных наноструктур с помощью метода теории функционала плотности. В расчетах было использовано обобщенное градиентное приближение с функционалом обменно-корреляционной энергии в формулировке Пердью-Берка-Эрнзерхофа [92]. Вычисления выполнялись только для электронов, находящихся на $2s$ и $2p$ электронных оболочках. Сохраняющий норму псевдопотенциал Труллье-

Мартинса [94] был использован для учета влияния ионных остовов. Для интегрирования в зоне Бриллюэна использовались следующие наборы k -точек: для 3D фаз – $12 \times 12 \times 12$, для 2D наноструктур – $n \times n \times 1$ (где $n = 20...22$), для 1D наноструктур – $1 \times 1 \times m$ ($m = 60...120$). Волновые функции раскладывались по усеченному базисному набору плоских волн. Величина отсечки кинетической энергии была принята равной 60 Ридберг. Для изолированных слоевых наноструктур расчеты выполнялись при постоянном параметре $c = 12 \text{ \AA}$, а для изолированных нанотрубок – при $a = b = 12 \text{ \AA}$. Геометрическая оптимизация элементарных ячеек производилась, пока величины напряжений и сил, действующих на атом, не станут меньше 0.05 ГПа и 1 мэВ/Å, соответственно.

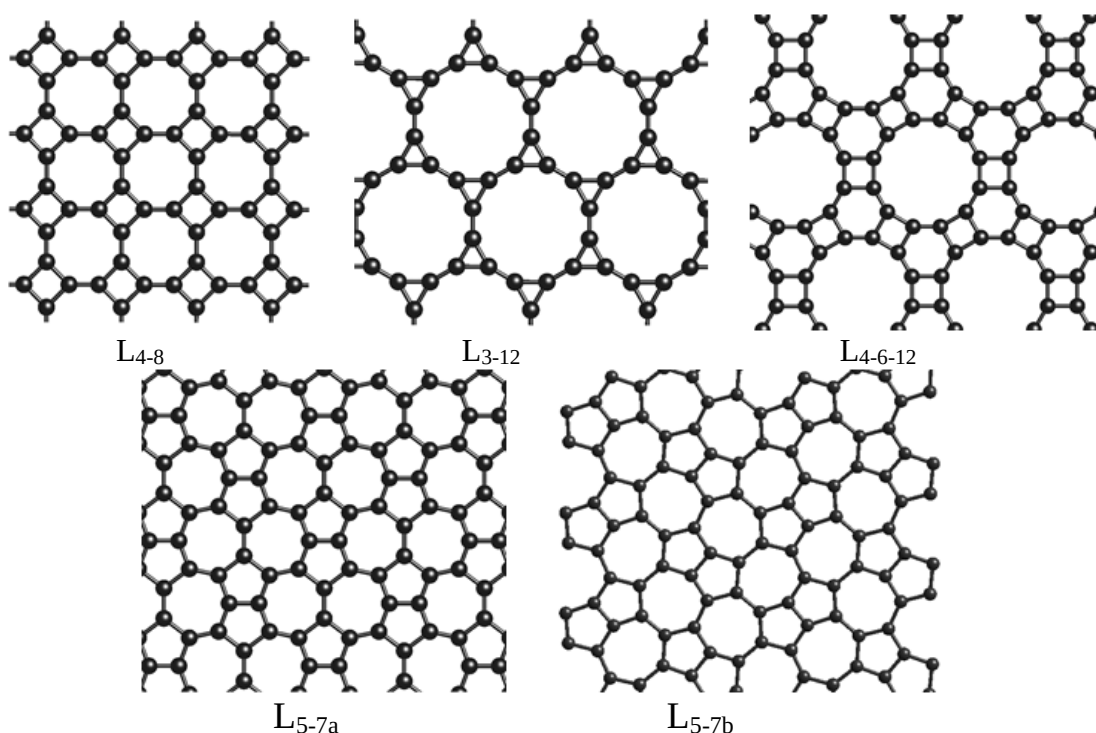


Рис. 5.1. Структуры графеновых слоев – предшественников алмазоподобных бислоев

Определение групп симметрии оптимизированных слоевых структур выполнялось с помощью международных таблиц субпериодических групп [353]. Пространственные группы и атомные позиции Уайкова кристаллических решеток трехмерных фаз были определены при использовании программы FINDSYM [354]. Термическая устойчивость углеродных наноструктур была исследована с помощью метода молекулярной динамики в рамках ТФП расчетов. Для расчетов

были использованы элементарные ячейки или суперъячейки ромбического или гексагонального типов, содержащих от 30 до 96 атомов, и k -сетки $n \times n \times 1$ ($n = 6 \dots 8$), $1 \times 1 \times m$ ($m = 6 \dots 10$) для 2D и 1D структур, соответственно. Величина шага по времени составляла 1 фс, а полное число шагов при имитации отжига наноструктур было не менее 7000. Исследование процессов фазовых переходов бислойных графенов в алмазоподобные слои при высоком давлении выполнялось в процессе постепенного сближения двух параллельно расположенных графеновых слоев с последующей геометрической оптимизацией структуры.

Для расчета модуля Юнга (Y) обычно используется формула (9) при относительном удлинении до 1.8 %. Однако в случае углеродного объекта цилиндрической формы выражение (9) можно преобразовать к виду

$$Y = \frac{4kl_0}{\pi(D + d_{002})^2},$$

где k – константа упругости, D – диаметр цилиндрического объекта, d_{002} – межплоскостное расстояние в 2H графите [2]. Эта формула используется при $D \leq 2d_{002}$. Объемные модули углеродных соединений были рассчитаны в области относительного изменения объема до 1.8 % при использовании интегральной формы уравнения состояния Кумара-Шармы (21).

Расчет рентгеновских абсорбционных спектров углеродных фаз и наноструктур производился для суперъячеек, содержащих от 60 до 72 атомов, при использовании методики из работ [107, 108] (см. параграф 1.5). Спектры комбинационного рассеяния алмазоподобных наноструктур были рассчитаны по методике из работ [114, 115] (см. параграф 1.6). Для возможности идентификации наноструктурированных фаз на основе наиболее устойчивых алмазоподобных слоев или трубок были рассчитаны порошковые рентгенограммы для $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ характеристического излучения. Интенсивности дифракционных максимумов рассчитывались по формуле (24). Профиль дифракционного максимума описывался функцией псевдо-Войгта.

5.3. Слоевые алмазоподобные наноструктуры

Алмазоподобные слои представляют собой двумерные наноструктуры, состоящие только из 4-координированных атомов углерода. При такой координации атомов модельно можно получить слои двух типов – одноатомные и двухатомные. Рассмотрим подробнее каждый из возможных типов алмазоподобных слоев.

5.3.1. Структура и свойства

На первом этапе были выполнены расчеты структурных характеристик моноатомных алмазоподобных слоев, принадлежащих к группе наноструктур $[2D_c, 4]$ (см. рис. 2.16). Согласно схеме классификации углеродных соединений могут существовать только три следующих напряженных моноатомных алмазоподобных слоя: L_4 (рис. 5.2а), L_{3-4-6} (рис. 5.2б) и L_{3-6} (рис. 5.2в). Расчеты оптимальной структуры фрагментов этих слоев методом молекулярной механики MM2 показали, что периодическая плоская структура слоев существовать не может, так как происходит сильное гофрирование слоев. Для проверки этого результата была проведена геометрическая оптимизация структур моноатомных $[2D_c, 4]$ слоев при абсолютном нуле с помощью первопринципного метода ТФП-ОГП. В результате этих расчетов установлено, что моноатомный слой L_4 трансформируется в обычный графен L_6 в процессе разрушения всех 4-угольных звеньев и формирования на их основе 6-угольных звеньев (рис. 5.2а). При геометрической оптимизации алмазоподобного слоя L_{3-4-6} сначала происходит разрушение 3-угольных звеньев и сильное гофрирование слоя, а затем оставшиеся 4- и 6-угольные звенья трансформируются в 5- и 10-угольные звенья (рис. 5.2б). Поэтому исходный неустойчивый слой L_{3-4-6} преобразуется в метастабильный гибридный слой, состоящий из sp^2 и sp гибридизированных атомов (рис. 5.2б). В результате геометрической оптимизации последний моноатомный слой (L_{3-6}) также переходит в гибридный слой из sp^2 и sp гибридизированных атомов в процессе деструкции сопряженных 3- и 6-угольных звеньев, на основе которых формируются 4- и 12-членные звенья (рис. 5.2в).

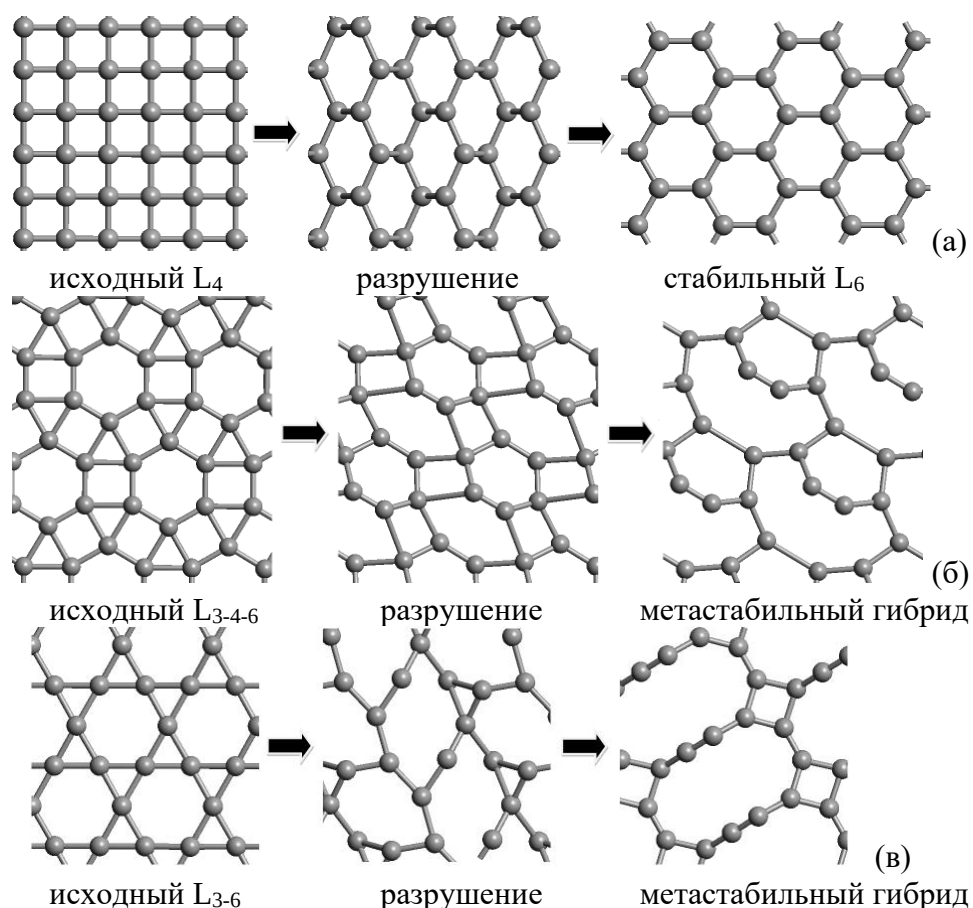


Рис. 5.2. Результат геометрической оптимизации структур моноатомных алмазоподобных слоев L_4 (а), L_{3-4-6} (б) и L_{3-6} (в)

На втором этапе было проведено исследование возможной структуры двухатомных алмазоподобных слоев. Для построения этих слоевых соединений, состоящих из 4-координированных атомов, была использована методика, описанная в параграфе 2.4. По этой модельной методике алмазоподобные слои из структурной группы $[2D_c, 4]$ могут быть получены в процессе сшивки или совмещения графеноподобных предшественников группы $[2D_c, 3]$. В качестве первого предшественника была использована наиболее устойчивая при нормальных условиях слоевая разновидность углерода – графен (L_6) [141].

Анализ возможных способов формирования алмазоподобных слоев показал, что структура двухатомных слоев из четырехкоординированных 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. Поэтому далее были определены возможные комбинации относительного расположения двух слоев. Относительная ориентация слоев графена определяется вектором сдвига (в плоскости слоя) и углом разворота.

Формирование муаровых сверхструктур в бислойном графене при разворотах не зависит от относительного сдвига графеновых слоев, поэтому в качестве исходной структуры был взят бислойный графен с АА-упаковкой соседних слоев. При такой упаковке каждый атом одного слоя находится над атомом другого слоя (слоевая группа симметрии $p6/mmm$ № 80). Из-за особенностей симметрии биграфенового слоя были рассмотрены углы поворота от 0 до 60°. Совмещение узлов (n, m) соседних графеновых слоев и формирование периодических сверхструктур возможно при повороте слоев на угол α_1 против часовой стрелки либо на угол α_2 по часовой стрелке (рис. 5.3). Индексы n и m изменялись так, что $n > 0$, $m > 0$ и $n > m$. Длина вектора элементарной трансляции расширенной элементарной ячейки биграфенового слоя после таких разворотов может быть рассчитана по следующей формуле:

$$S = a\sqrt{n^2 + nm + m^2}, \quad (25)$$

где a – параметр примитивной элементарной ячейки графена. Значения углов поворота α_1 и α_2 можно определить по следующим формулам:

$$\alpha_1 = \arccos\left(\frac{2n^2 + 2nm - m^2}{2(n^2 + nm + m^2)}\right), \quad (26)$$

$$\alpha_2 = \arccos\left(\frac{n^2 + 4nm + m^2}{2(n^2 + nm + m^2)}\right). \quad (27)$$

Число атомов N в элементарной ячейке биграфенового слоя может рассчитано по данной формуле:

$$N = 4(n^2 + nm + m^2). \quad (28)$$

Период муаровой структуры определяется как

$$N = S/(n - m). \quad (29)$$

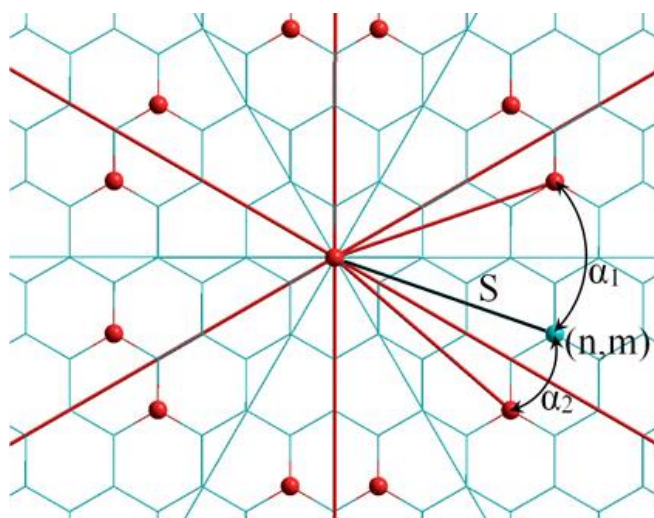


Рис. 5.3. Схема определения сверхструктурных углов поворота в слоях биграфена

По формулам (25)–(29) были рассчитаны структурные параметры для графеновых бислоев при сверхструктурных углах поворота. Сумма углов α_1 и α_2 всегда равна 60° . При этом период муаровой структуры одинаковый для поворотов по часовой стрелке и против часовой стрелки. Длина вектора элементарной трансляции биграфенового слоя увеличивается с увеличением значений индексов n и m . Число атомов в элементарной ячейке также быстро увеличивается. Минимальное число атомов в элементарной ячейке биграфенового слоя равно 28 при векторе элементарной трансляции $(2, 1)$. Соответствующие сверхструктурные углы поворотов α_1 и α_2 для этого случая составляют 38.21° и 21.79° . На рис. 5.4 приведен пример структуры развернутого графена при угле поворота по часовой стрелке. Явных зависимостей сверхструктурных углов поворота от вектора трансляции или числа атомов в элементарной ячейке не наблюдается. С увеличением значений индексов n и m количество различных сверхструктурных углов будет стремиться к бесконечности, и они будут распределены во всем интервале углов поворота от 0 до 60° . Таким образом, практически каждый угол поворота слоев можно рассматривать как сверхструктурный и для него можно найти вектор трансляции элементарной ячейки для периодической муаровой структуры.

Дальнейший анализ структуры графеновых бислоев с учетом относительных сдвигов показал, что существует только два типа бислоев ($\alpha_1 = 0^\circ$), в которых все

атомные позиции являются кристаллографически эквивалентными. Эти слои должны быть ориентированы как в упаковках графита $Cmmm$ типа АВ (см. рис. 3.16б) или графита $P6/mmm$ типа АА (см. рис. 3.16в).

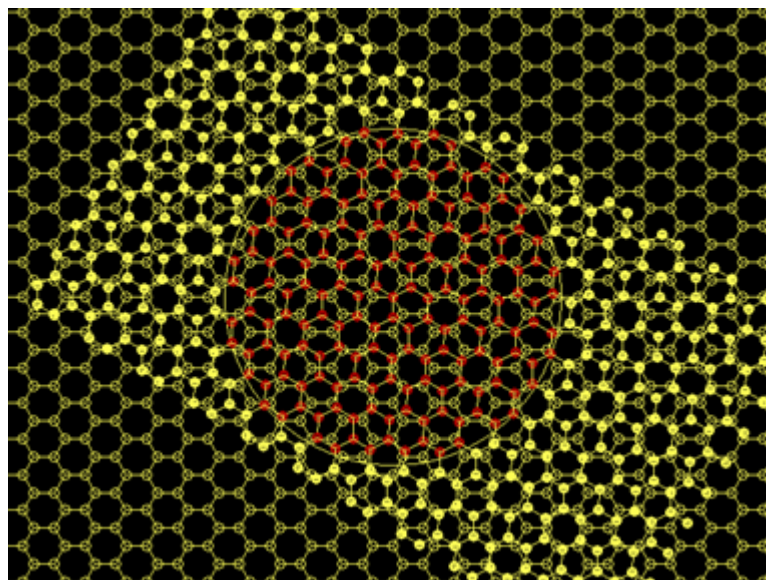


Рис. 5.4. Структура биграфена при повороте верхнего слоя относительно нижнего

В результате рассмотрения различных способов сшивки графеновых слоев была определена возможность формирования пяти разновидностей бинарных алмазоподобных слоев с эквивалентными позициями атомов, обозначенных как DL_6-n (сокращение « DL_6 » означает «diamond L_6 »), где $n = 1...5$. Изображения проекций структур этих слоев, оптимизированных методом ММ2, приведены на рис. 5.5. Структурные параметры исследованных двухатомных слоев приведены в таблице 5.1.

Данные предварительных расчетов методом ММ2 были использованы для оценки устойчивости в рамках метода ТФП-ОГП. Расчеты показали, что только алмазоподобный слой DL_6-1 оказался устойчивым в процессе геометрической оптимизации элементарных ячеек методом ТФП-ОГП, причем его структура претерпевает незначительную деформацию. В результате геометрической оптимизации остальных слоев происходит их деструкция на отдельные графеновые слои L_6 , которые ориентированы друг относительно друга как в гексагональном графите АВ ($P6_3/mmc$). Неустойчивость слоев с DL_6-2 до DL_6-5 объясняется сильным удлинением межслоевых углерод-углеродных связей,

длины которых в исходных структурах на 11-20 % превышают расчетную длину связи в кубическом алмазе. Также стоит отметить, что на основе развернутых графеновых слоев невозможно формирование структуры, состоящей только из sp^3 гибридизированных атомов, из-за наличия областей, подобных таковым в обычном гексагональном графите $P6_3/mmc$. (см. рис. 5.4) Алмазоподобная слоевая наноструктура может формироваться из развернутого бислоинового графена только при гидрировании го поверхности, что было установлено в работе [355].

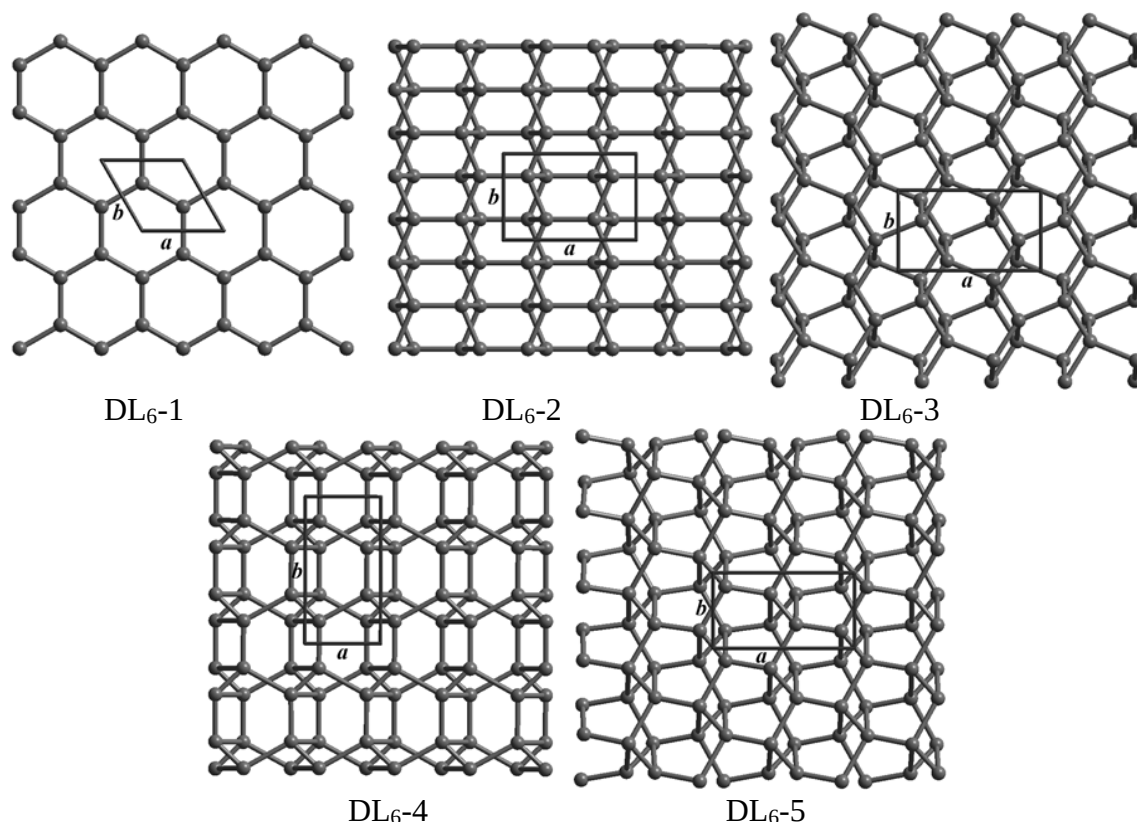


Рис. 5.5. Структурные фрагменты алмазоподобных бислоев (элементарные ячейки слоев выделены черными линиями). Все алмазоподобные слои имеют толщину в два атома

Таблица 5.1. Структурные параметры бинарных алмазоподобных слоев, рассчитанные методом ММ2 (a и b – параметры двумерной элементарной ячейки; h – толщина слоя; Z – число атомов в элементарной ячейке)

Слой	Группа симметрии	a , Å	b , Å	h , Å	Z , ат.
DL ₆ -1	$p6/mmm$ (№ 80)	2.673	2.673	1.608	4
DL ₆ -2	$cmme$ (№ 48)	4.307	2.805	1.596	8
DL ₆ -3	$pbaa$ (№ 43)	4.684	2.449	1.897	8
DL ₆ -4	$pmaa$ (№ 38)	2.396	5.093	1.818	8
DL ₆ -5	$c222$ (№ 22)	5.006	2.306	1.626	8

Двумерная гексагональная элементарная ячейка алмазоподобного бислоя DL_6 с параметрами $a = b = 2.737 \text{ \AA}$ содержит 4 атома (рис. 5.6а). Толщина слоя (h) составляет $1.597 \text{ \AA}$. Координаты атомов в долях параметров a , b и h приведены в таблице 5.2. Все атомы в структуре бислоя DL_6 располагаются в двух параллельных плоскостях и находятся в состояниях sp^3 гибридизации, на что указывает локализация электронной плотности вдоль межатомных связей (рис. 5.6б). Длина связи, перпендикулярной плоскости алмазоподобного бислоя, равна $L_1 = 1.597 \text{ \AA}$, а длины остальных трех углерод-углеродных связей у каждого атома эквивалентны и равны $L_2 = L_3 = L_4 = 1.580 \text{ \AA}$. Длины связей в алмазоподобном бислое DL_6 больше расчетной длины связи в кубическом алмазе на 1.4–2.5 %. Углы между связями принимают следующие значения: $\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{14} = 90.0^\circ$, $\beta_{23} = \beta_{24} = \beta_{34} = 120.0^\circ$. Так как углеродный каркас алмазоподобного бислоя состоит только из четырех- и шестичленных колец, то кольцевой параметр этой двумерной наноструктуры равен $4^3 6^3$. Параметры деформации алмазоподобной структуры Str и Def равны $1.1 \text{ \AA}$ и 90.0° , соответственно, что указывает на сильное искажение структуры по сравнению со структурой алмаза. Поверхностная плотность бислоя DL_6 равна 0.123 мкг/см^2 , которая на 60 % больше соответствующей величины для обычного графена [2].

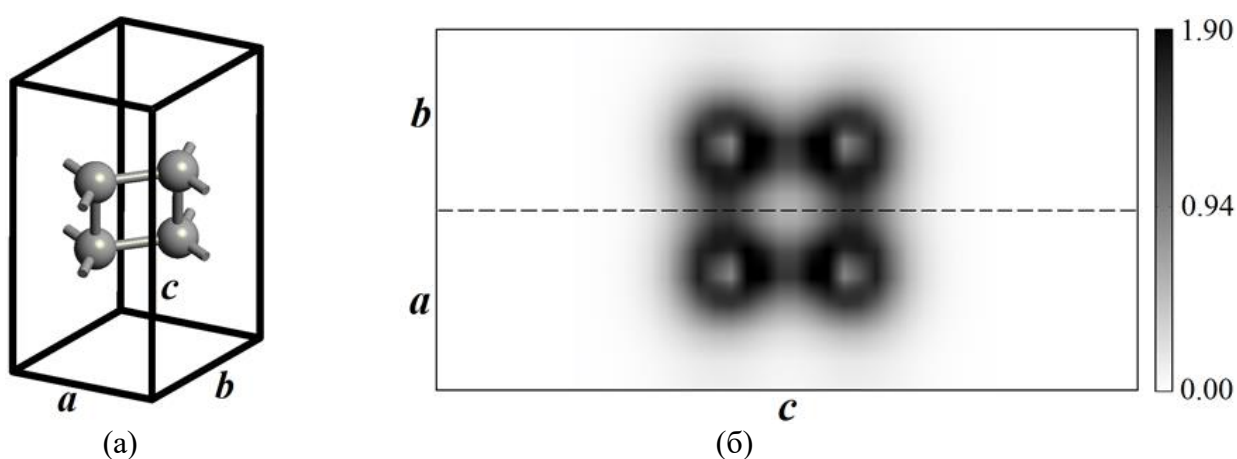


Рис. 5.6. Гексагональная элементарная ячейка бислоя DL_6 (а) и распределение электронной плотности в ней (сечение гексагональной ячейки в плоскости (110)) (б)

Таблица 5.2. Относительные атомные координаты в плоской гексагональной элементарной ячейке алмазоподобного бислоя DL_6

№ атома	x_a , отн. ед.	y_b , отн. ед.	z_h , отн. ед.
1	0.33333	0.66667	0.00000
2	0.66667	0.33333	0.00000
3	0.33333	0.66667	1.00000
4	0.66667	0.33333	1.00000

В результате расчетов структуры алмазоподобных бислоев, сформированных сшивкой пар графеновых слоев, установлено, что только при использовании упаковки исходных графеновых слоев типа «АА» возможно получение единственного устойчивого алмазоподобного бислоя. Поэтому для получения структуры DL-бислоев была использована сшивка графеновых слоев L_{4-8} , L_{3-12} , L_{4-6-12} , L_{5-7a} и L_{5-7b} с упаковкой АА. На рис. 5.7 приведены фрагменты структур алмазоподобных бислоев DL_{4-8} , DL_{3-12} , DL_{4-6-12} , DL_{5-7a} и DL_{5-7b} , оптимизированные методом ТФП-ОГП.

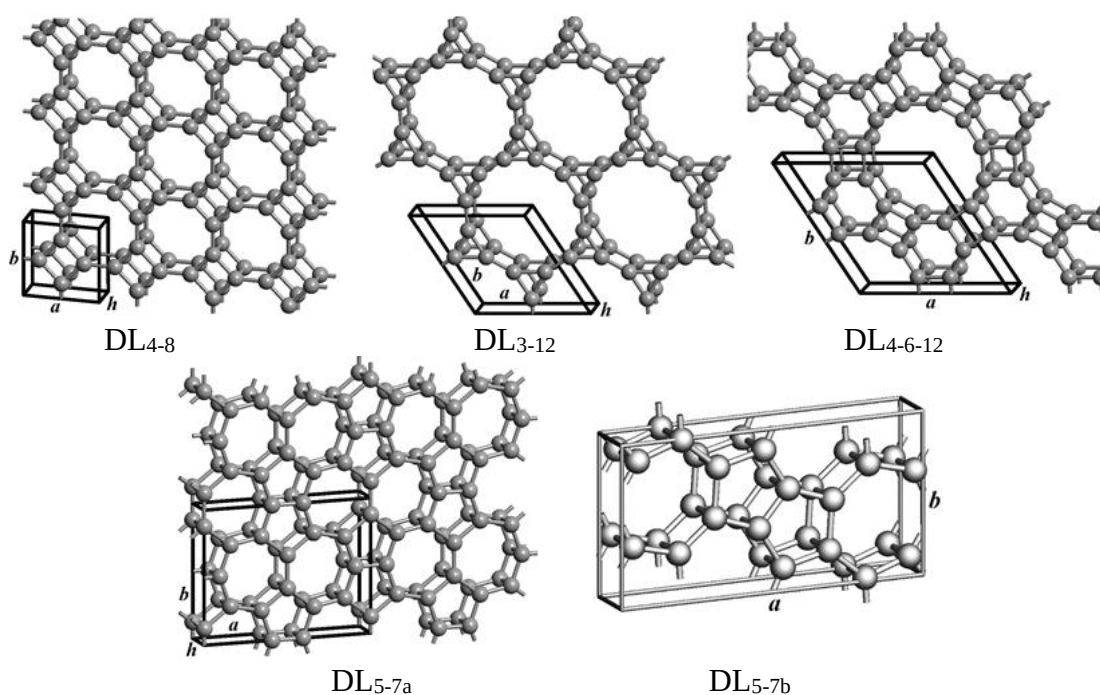


Рис. 5.7. Структуры алмазоподобных бислоев

Установлено, что алмазоподобные бислои DL_{3-12} и DL_{4-6-12} имеют гексагональные элементарные ячейки, тогда как бислои DL_{4-8} , DL_{5-7a} и DL_{5-7b} —

квадратную, центрированную прямоугольную и простую прямоугольную ячейки, соответственно (рис. 5.7). В таблице 5.3 приведены группы симметрии и параметры элементарных ячеек этих слоев. Стоит отметить, что все атомы в бислоях DL_6 , DL_{4-8} , DL_{3-12} и DL_{4-6-12} находятся в кристаллографически эквивалентных позициях. В бислое DL_{5-7a} имеются три неэквивалентные кристаллографические позиции атомов, а в DL_{5-7b} – четыре позиции. Структуры алмазоподобных бислоев характеризуются длинами межатомных связей и углами между ними (таблица 5.4). Минимальная длина связи ($1.529 \text{ \AA}$) наблюдается в бислое DL_{3-12} , а максимальная длина ($1.627 \text{ \AA}$) – в DL_{5-7a} . Толщина бислоев изменяется в диапазоне от 1.575 до $1.609 \text{ \AA}$ для бислоев DL_{3-12} и DL_{5-7b} , соответственно. Наименьший угол между связями (60°) наблюдается в бислое DL_{3-12} , наибольший угол (150°) характерен для бислоев DL_{3-12} и DL_{4-6-12} . Поры наибольшего размера наблюдаются в 12-угольных призматических звеньях бислоев DL_{3-12} и DL_{4-6-12} , диаметр которых составляет $\sim 4.5 \text{ \AA}$. Деформационный параметр Str , характеризующий отклонение длин связей в исследуемой алмазоподобной наноструктуре от длины связи в алмазе, варьируется в пределах от 0.10 до $0.14 \text{ \AA}$ (таблица 5.4). Другой деформационный параметр, Def , характеризует отклонение углов в исследуемом бислое от алмазного угла, и варьируется в диапазоне от 90.0 до 188.9° . Следовательно, наименее напряжена структура бислоя DL_6 , тогда как наиболее напряженными наноструктурами являются бислои DL_{3-12} и DL_{4-6-12} .

Таблица 5.3. Структурные характеристики алмазоподобных бислоев (a и b – параметры двумерной элементарной ячейки; h – толщина слоя; N – число атомов в элементарной ячейке)

Слой	Группа симметрии	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$h, \text{ \AA}$	$N, \text{ ат.}$
DL_6	$p6/mmm$ (№ 80)	2.737	2.737	1.597	4
DL_{4-8}	$p4/mmm$ (№ 61)	3.822	3.822	1.599	8
DL_{3-12}	$p6/mmm$ (№ 80)	5.820	5.820	1.575	12
DL_{4-6-12}	$p6/mmm$ (№ 80)	7.512	7.512	1.595	24
DL_{5-7a}	$cmmm$ (№ 47)	8.261	6.483	1.607	32
DL_{5-7b}	$pbam$ (№ 44)	10.15	5.270	1.609	32

Таблица 5.4. Длины межатомных связей (L), углы между ними (β), диаметры наибольших пор (D_p) и деформационные параметры (Str и Def) в кубическом алмазе и углеродных бислоях

Параметры	Алмаз	DL ₆	DL ₄₋₈	DL ₃₋₁₂	DL ₄₋₆₋₁₂	DL _{5-7a}	DL _{5-7b}
$L_{min}, \text{\AA}$	1.558	1.580	1.555	1.529	1.561	1.538	1.549
$L_{max}, \text{\AA}$	1.558	1.597	1.603	1.586	1.608	1.627	1.623
$\beta_{min}, ^\circ$	109.47	90.00	90.00	60.00	90.00	89.56	89.62
$\beta_{max}, ^\circ$	109.47	120.00	135.00	150.00	150.00	140.38	140.83
$D_p, \text{\AA}$	1.425	1.603	2.568	4.460	4.560	1.983	2.183
$Str, \text{\AA}$	0.00	0.11	0.13	0.10	0.14	0.13	0.12
$Def, ^\circ$	0.00	90.0	128.9	188.9	128.9	94.1	94.3

На следующем этапе работы были рассчитаны некоторые свойства алмазоподобных бислоев. Слоевая плотность (ρ) изучаемых бислоев изменяется в пределах от 0.816 (DL₃₋₁₂) до 1.230 (DL₆) мг/м² (рис. 5.8а), которая на 10-65 % больше плотности обычного графена [2].

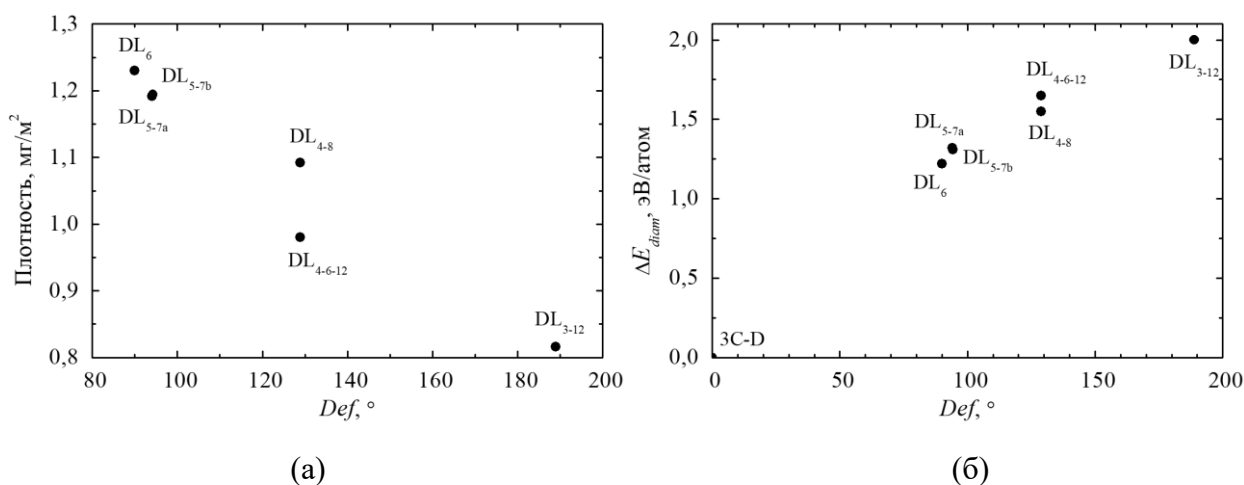


Рис. 5.8. Графики зависимостей поверхностной плотности от параметра деформации Def алмазоподобного бислоя (а) и разностной полной энергии ΔE_{diam} от Def (б)

Анализ показал, что ρ линейно уменьшается при увеличении деформационного параметра Def . Зависимость хорошо описывает следующая формула: $\rho = a_1 + b_1 \cdot Def$, где $a_1 = 1.580$ мг/м², $b_1 = -0.004$ мг/(м²·град.). Также были рассчитаны разностные полные энергии бислоев относительно полной энергии

кубического алмаза (ΔE_{diam}), которые приведены на рис. 5.8б. Наименьшее значение ΔE_{diam} характерно для бислоя DL₆ (1.22 эВ/атом), наибольшее – для DL₃₋₁₂ (2.00 эВ/атом). Установлено, что ΔE_{diam} линейно возрастает при увеличении Def по следующей формуле: $\Delta E_{diam} = a_2 + b_2 \cdot Def$, где $a_2 = 0.187$ эВ/атом, $b_2 = 0.011$ эВ/(атом·град.). Стоит отметить, что разностная энергия наименее напряженного бислоя DL₆ меньше соответствующих величин почти всех алмазоподобных фаз (см. рис. 3.12б), кроме фаз CA1 и CA2, состоящих из связанных тетраэдрических блоков.

Электронные свойства алмазоподобных бислоев были изучены при расчете спектров электронных состояний и зонных структур. На рис. 5.9 приведены плотности электронных состояний шести гипотетических бислоев, по которым были определены минимальные разницы между энергиями электронов дна зоны проводимости и вершины валентной зоны (Δ_{DOS}). Величины Δ_{DOS} алмазоподобных бислоев меньше соответствующей величины для алмаза на 58-83 % и находятся в диапазоне от 0.75 (DL₃₋₁₂) до 1.80 (DL₄₋₈) эВ. Наблюдается корреляция между Def и Δ_{DOS} – ширина запрещенной зоны уменьшается при увеличении напряжения структуры. Зонные структуры гексагональных бислоев DL₆, DL₃₋₁₂ и DL₄₋₆₋₁₂ были рассчитаны на интервалах между точками высокой симметрии Г, К и М в зоне Бриллюэна, для тетрагонального бислоя DL₄₋₈ – на интервалах между точками Г, Х и М, для базоцентрированного ромбического бислоя DL_{5-7a} – на интервалах между точками Г, Х, Y, Y₁ и S, для простого ромбического бислоя DL_{5-7b} – на интервалах между точками Г, Х, Y, S и S₁. Установлено, что минимальная ширина прямой запрещенной зоны (Δ_{BS}) бислоев, определенная по зонной структуре, изменяется в пределах от 1.36 (DL₃₋₁₂) до 2.38 (DL₄₋₈) эВ. Так как значения Δ_{DOS} и Δ_{BS} совпадают только для бислоя DL₄₋₆₋₁₂, поэтому этот бислой является прямозонным полупроводником, а пять других бислоев – полупроводники с непрямой запрещенной зоной.

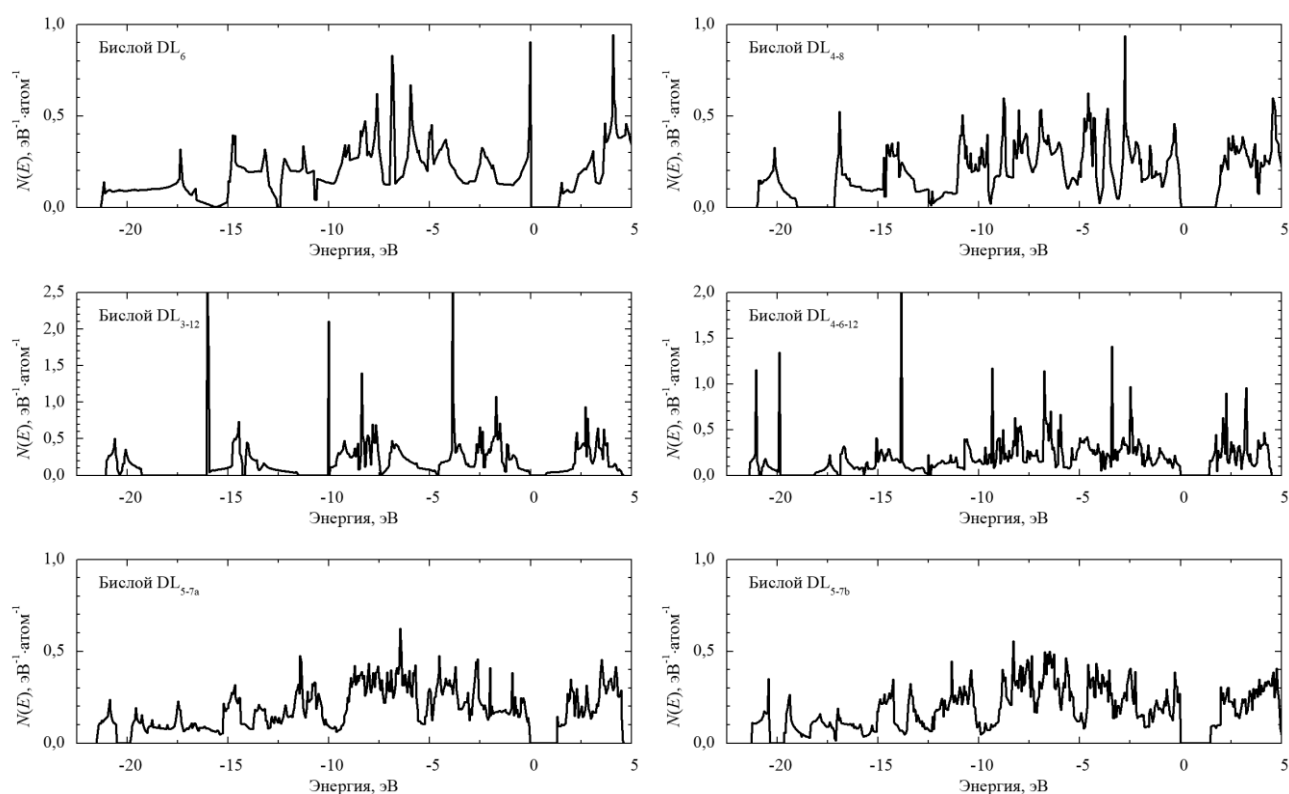


Рис. 5.9. Плотности электронных состояний алмазоподобных бислоев

На основе алмазоподобного бислоя DL_6 с наименее напряженной структурой была построена трехмерная фаза, имеющая слоевую структуру подобно графиту. В качестве начальной ячейки этой фазы была использована моноклинная ячейка, в которой слои DL_6 упакованы по типу AA. В результате геометрической оптимизации установлено, что элементарная ячейка 3D DL_6 фазы относится к гексагональной сингонии (пространственная группа – $P6_3/mmc$ № 194) и содержит восемь атомов. Параметры ячейки a и c соответственно равны 2.738 и 9.723 Å. Значение плотности новой фазы составляет 2.529 г/см³ и является промежуточным между соответствующими величинами для графита и алмаза [2]. Анализ показал, что, трехмерная DL_6 фаза, в отличие от изолированного слоя DL_6 , имеет два типа кристаллографически неэквивалентных атомных позиций Уайкова – e (0.0000, 0.0000, 0.168) и f (0.333, 0.667, 0.168). Длины межатомных связей, перпендикулярных плоскости слоя, изменяются от 1.597 до 1.599 Å, тогда как все остальные связи равны 1.580 Å. Каждая кристаллографическая позиция характеризуется шестью углами между связями, из которых три угла равны

120.0°, а другие углы равны 89.98 или 90.02°. Расчетные длины связей в алмазоподобных слоях больше длины связи в кубическом алмазе на величину ~ 2 %, тогда как углы между связями отличаются от алмазного угла на 10.5-19.5°. Расстояние между слоями DL₆ равно 3.265 Å и меньше соответствующего расстояния в гексагональном графите (3.354 Å [2]) на 3 %. Средние деформационные параметры трехмерной DL₆ фазы *Str* и *Def* соответственно равны 1.06 Å и 90.0° и близки к величинам для изолированного бислоя.

Для алмазоподобного бислоя DL₆ с наименее напряженной структурой и трехмерной фазы на его основе были определены упругие характеристики при механических нагрузках. На рис. 5.10а приведены результаты расчетов разностной полной энергии (ΔE_{total}) при различных относительных одноосных растяжениях (ϵ) слоевых наноструктур по двум направлениям, устанавливающим диапазон изменения модуля Юнга (Y) для наноструктур, симметрия которых подобна симметрии графена [356]. При относительно небольших деформациях ($\epsilon < 0.018$) модули Юнга определялись по формуле (9) после аппроксимации зависимостей $\Delta E_{total} = f(\epsilon)$ полиномом второй степени. Апробация методики расчета показала, что расчетные значения постоянных упругости графена по направлениям типа «зигзаг» (zig-zag) и «кресло» (armchair) соответственно равны 343.7 и 354.5 Н/м и очень хорошо согласуются с экспериментальными значениями (310-350 Н/м) [357]. Модули Юнга для графена принимают следующие значения: $Y_{zig-zag} = 1026$ ГПа, $Y_{armchair} = 1058$ ГПа, которые хорошо соответствуют значению 1.05 ТПа, рассчитанному методом ТФП в работе [358]. Для алмазоподобного бислоя DL₆ модули упругости (389.2 и 384.3 Н/м) 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.

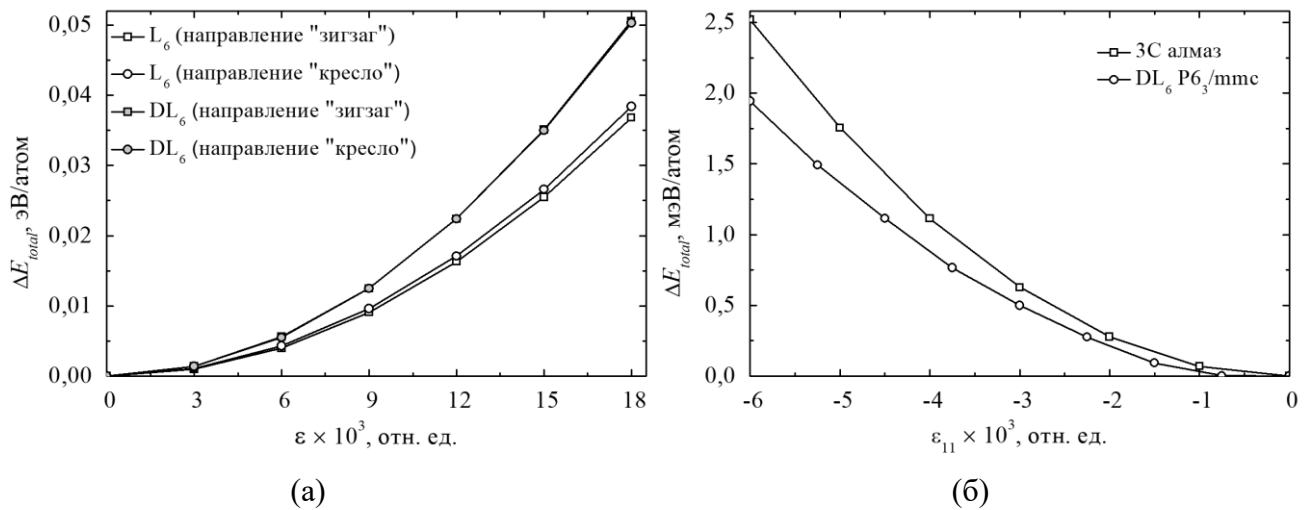


Рис. 5.10. (а) График зависимости разностной полной энергии (ΔE_{total}) от относительного удлинения (ϵ) структуры графена L_6 и алмазоподобного бислоя DL_6 . (б) График зависимости ΔE_{total} от величины компонента тензора деформации (ϵ_{11}) при объемном сжатии структур 3C алмаза и фазы DL_6 $P6_3/mmc$

Объемный модуль (B) наноструктурированной фазы на основе бислоев DL_6 был рассчитан при всесторонне равномерном сжатии. Зависимости ΔE_{total} от компонента тензора деформации ($\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{33}$) приведены на рис. 5.10б. Объемный модуль при бесконечно малых деформациях (B_0) был определен в процессе аппроксимации зависимости $\Delta E_{total} = f(\epsilon_{11})$ модифицированной функцией состояния Кумара-Шармы. Расчеты показали, что величина B_0 для наноструктурированной фазы из бислоев DL_6 равна 236.9 ГПа и меньше соответствующей расчетной величины для алмаза на 46 %, однако превышает объемный модуль высокопрочного карбида кремния [359]. Модули Юнга были вычислены для относительных удлинений структуры, не превышающих 1.5 %. Расчеты показали, что максимальные модули новой фазы равны 843 и 784 ГПа и характерны для кристаллографических направлений $[1000]$ (зигзаг) и $[01\bar{1}0]$ (кресло), соответственно. Эти величины только на 16-22 % меньше модуля Юнга кубического алмаза [2]. В направлении $[0001]$, перпендикулярном плоскостям слоев, 3D DL_6 фаза обладает минимальным модулем Юнга, который составляет ~ 40 ГПа и близок к упругой постоянной гексагонального графита [2].

Далее были исследованы электронные свойства трехмерной фазы, состоящей из бислоев DL_6 . Рассчитанная зонная структура новой гексагональной фазы приведена на рис. 5.11а. Анализ энергий электронов на всех интервалах между точками высокой симметрии Γ , A , H , K , L и M показал, что минимальная ширина прямой запрещенной зоны наблюдается на интервале ΓK , которая на 38 % меньше соответствующего значения прямой запрещенной зоны в изолированном алмазоподобном бислое DL_6 . Изучение спектра электронных состояний в зоне Бриллюэна гексагональной решетки 3D DL_6 фазы, изображенного на рис. 5.11б, показало, что наименьшее значение непервой запрещенной зоны равно ~ 1.15 эВ. Полученные значения прямой и непервой запрещенных зон примерно на 71 % меньше соответствующих расчетных величин для кубического алмаза. Следовательно, изученная слоистая алмазоподобная фаза должна быть полупроводником с непервой запрещенной зоной, а также должна иметь механические характеристики, близкие к гексагональному графиту.

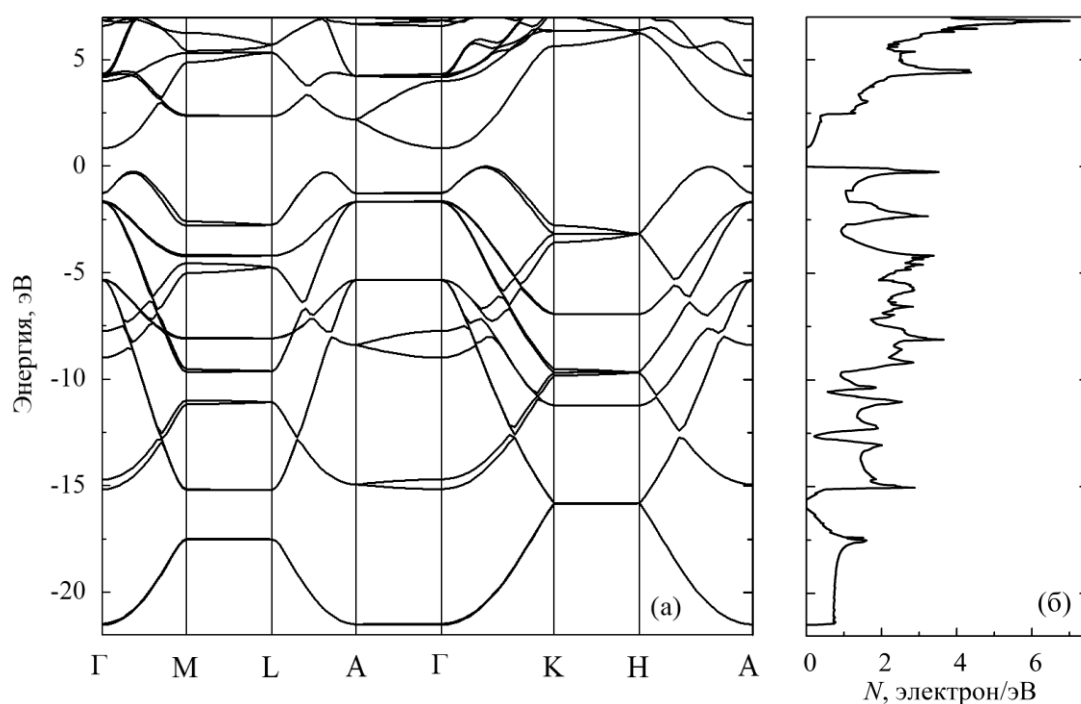


Рис. 5.11. Рассчитанные зонная структура (а) и плотность электронных состояний (б) трехмерной фазы на основе алмазоподобных слоев DL_6 (за ноль по шкале энергий выбрано энергетическое состояние, соответствующее вершине валентной зоны)

5.3.2. Термическая стабильность

Так как структуры всех полученных алмазоподобных бислоев являются сильно напряженными (деформированными) по отношению к структуре кубического алмаза, поэтому на следующем этапе работы была исследована их термическая устойчивость. Молекулярно-динамическое моделирование термической обработки бислоев было проведено в диапазоне температур от 200 до 300 К. В результате было установлено, что при температуре 300 К структура всех алмазоподобных бислоев неустойчивая. Однако при более низких температурах эти бислои могут быть устойчивыми. На рис. 5.12 приведены графики зависимости полной энергии от времени термической обработки. В процессе отжига алмазоподобных бислоев происходит постепенное гофрирование их структуры. Наиболее устойчивым является бислой DL₆, так как его деструкция происходит при температуре более 270 К и сопровождается разделением исходного бислоя на два обычных графеновых слоя. Три бислоя – DL₄₋₈, 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 DL₄₋₆₋₁₂ и DL₃₋₁₂, поскольку их структуры преобразуются в гибридные слои при температуре выше 210 К.

Далее была выполнена оценка термической устойчивости новой трехмерной DL₆ P6₃/mmc фазы в рамках молекулярно-механического моделирования. Моделирование отжига структуры было выполнено при температуре 260 К, которая близка к предельной температуре, при которой может быть устойчив изолированный слой. График зависимости полной энергии (E_{total}) от времени отжига (t) приведен на рис. 5.13а.

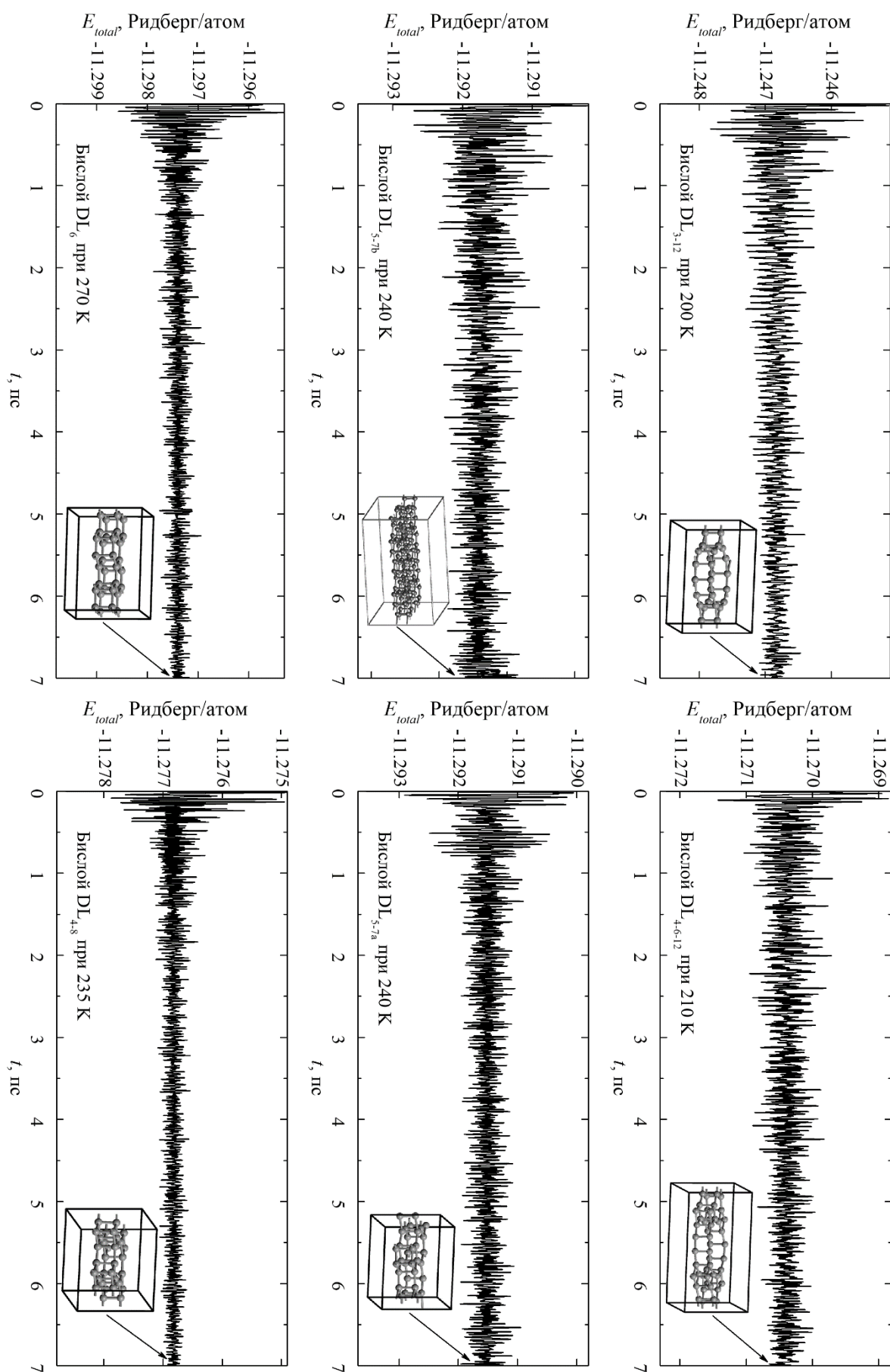


Рис. 5.12. Графики зависимости полной энергии (E_{total}) от времени термической обработки (t) алмазоподобных бислоев (в правом верхнем углу каждого графика приведено изображение суперъячейки бислоя после отжига)

В результате имитации отжига на протяжении 7 пс деформация или сильная деформация слоевой фазы не наблюдается (рис. 5.13б), что доказывает устойчивость новой DL_6 $P6_3/mmc$ фазы при температуре 260 К. Зависимость $E_{total} = f(t)$ на интервале от 0 до 1 пс немного отличается от обычных релаксационных зависимостей (см. рис. 5.12), так как на данной временном интервале происходит небольшое гофрирование слоев DL_6 и смещение этих слоев друг относительно друга (рис. 5.13б).

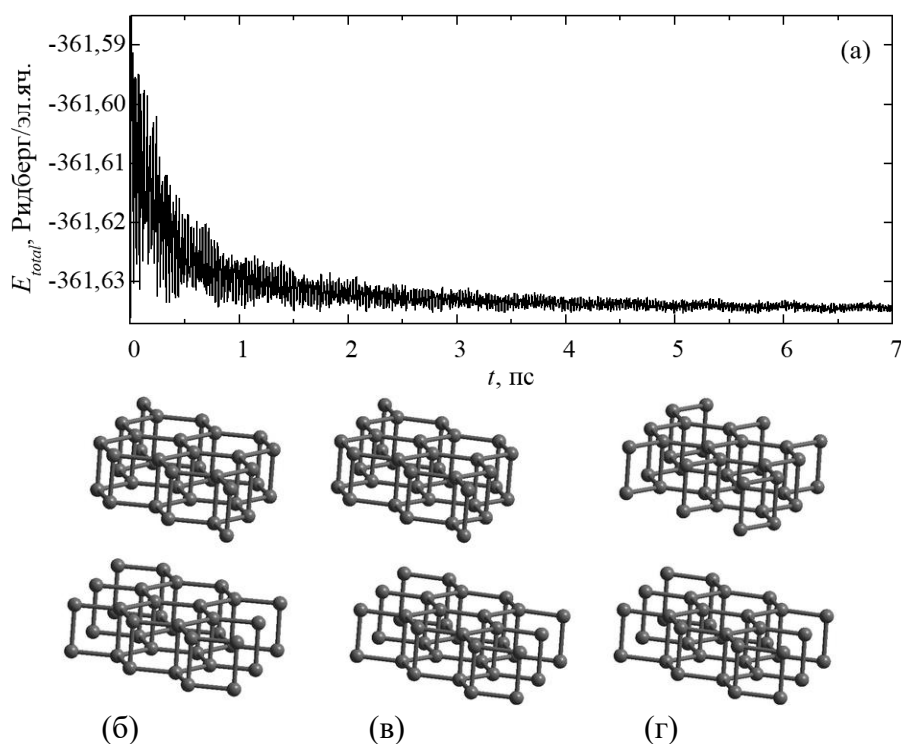


Рис. 5.13. График зависимости изменения полной энергии (E_{total}) от времени отжига (t) структуры фазы DL_6 $P6_3/mmc$ при 260 К (а). Фрагменты структуры исследуемой фазы в процессе моделируемого отжига при 100 (б), 3500 (в) и 7000 фс (г)

Полученные в результате молекулярно-динамического моделирования температуры деструкции бислоев очень хорошо коррелируют с расчетными разностными энергиями (рис. 5.8б). Наименьшее значение ΔE_{diam} (1.22 эВ/атом) характерно для наиболее устойчивого алмазоподобного бислоя DL_6 , а наибольшее значение ΔE_{diam} (2.00 эВ/атом) соответствует наименее устойчивому бислою DL_{3-12} .

Кроме того, косвенным доказательством устойчивости бислоев DL₆, DL_{5-7a} и DL_{5-7b} при низких температурах является стабильность пентапризмана C₅H₁₀ [360] и [2.2.2]пропеллана C₈H₁₂ [361] при нормальных условиях, формы углеродных каркасов которых наиболее близки к структурным фрагментам этих бислоев.

5.3.3. Возможные пути синтеза

На следующем этапе теоретического исследования были изучены возможные способы экспериментального получения алмазоподобных бислоев. Наиболее вероятный способ синтеза алмазоподобных бислоев – сильное статическое сжатие бислойного графена при низких температурах, поскольку по такому механизму могут быть экспериментально получены алмазоподобные соединения из графита [205, 362, 363]. Аргументом в пользу предложенного способа формирования бинарных алмазоподобных слоев является результат экспериментальных исследований по наноиндентированию тонких графеновых пленок при использовании просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения [364]. В этой работе было установлено, что двухслойные наноструктуры могут формироваться при высоких одноосных напряжениях и демонстрируют высокую прочность, сопоставимую с прочностью алмаза.

Анализ показал, что искомые бислои могут быть сформированы при сжатии бислойных графенов с упаковкой AA вдоль оси, перпендикулярной плоскостям графеновых слоев. Наилучшим предшественником бислоя DL₆ является обычный графен (L₆), тогда как для бислоев DL₄₋₈, DL₃₋₁₂, DL₄₋₆₋₁₂, DL_{5-7a} и DL_{5-7b} необходимо использовать состоящие из топологических дефектов графеновые слои L₄₋₈, L₃₋₁₂, L₄₋₆₋₁₂, L_{5-7a} и L_{5-7b} (см. рис. 5.1). Экспериментально структуру бислойного графена типа AA можно получить в результате их частичного интеркалирования атомами лития, так как именно такая структура получается при интеркаливании литием обычного графита [2]. На рис. 5.14 изображены зависимости разностной полной энергии от межслоевого расстояния, характеризующие фазовые переходы бислойных графенов в алмазоподобные бислои.

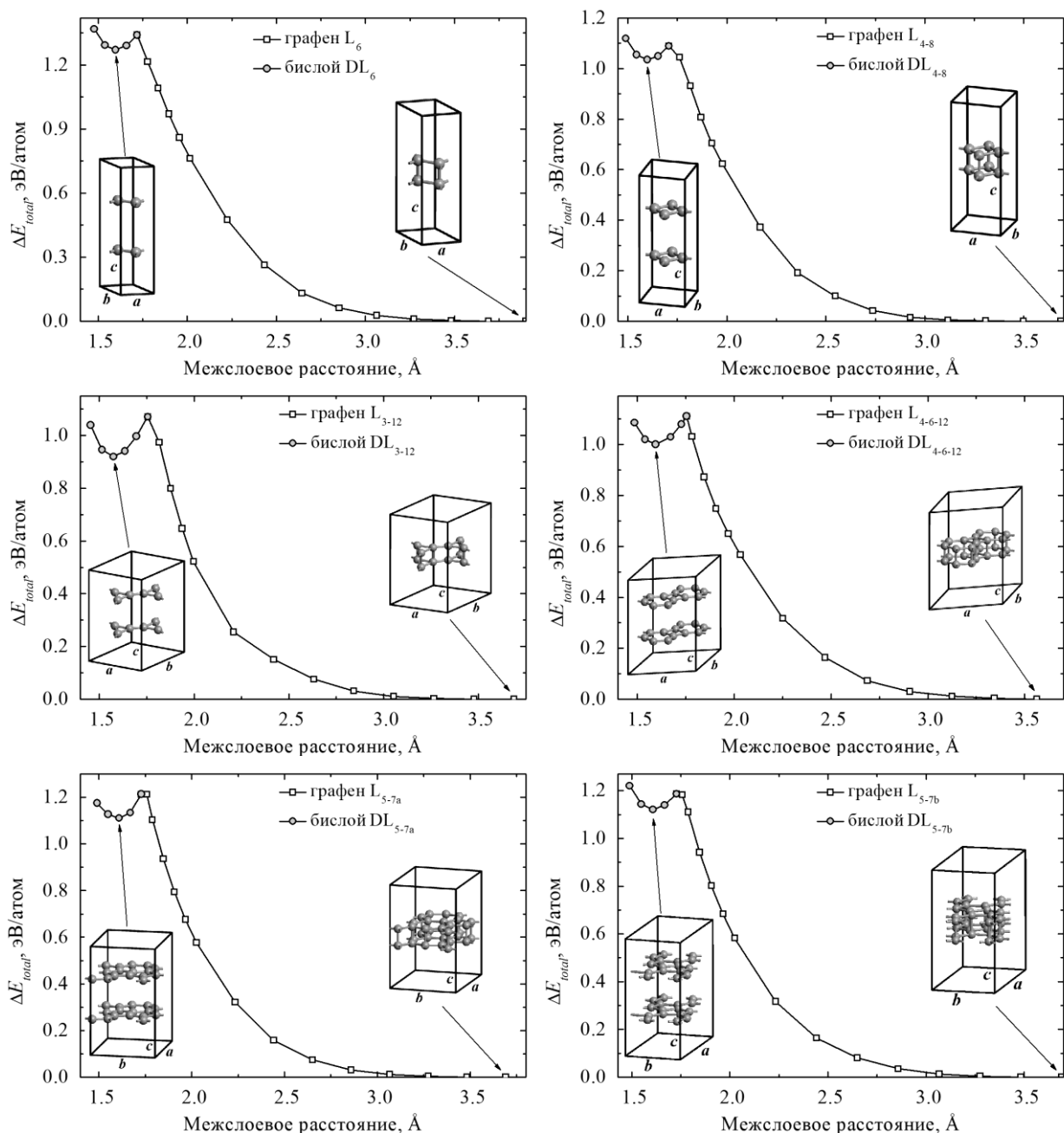


Рис. 5.14. Графики зависимостей разностной полной энергии (ΔE_{total}) от межслоевого расстояния для прямых фазовых переходов графеновых бислоев в алмазоподобные бислои

Установлено, что структурное преобразование графенов в алмазоподобные бислои происходит при сближении исходных графеновых слоев на расстояние от 1.707 до 1.756 Å. Величина энергетического барьера (ΔE_{G-D}), который необходимо преодолеть для структурного перехода фазы из 3-координированных атомов в фазу из 4-координированных атомов, изменяется в пределах от 1.08 (для DL_{3-12} и DL_{4-6-12}) до 1.34 эВ/атом (DL_6). Минимальное значение давления (P_{G-D}), при котором происходит структурное преобразование, наблюдается для прямого

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 (см. таблицу 3.14). 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 кубического и гексагонального алмазов (см. таблицу 3.14). Для формирования бислоев DL_{5-7b} , DL_{5-7a} , DL_{3-12} и DL_{4-8} величина P_{G-D} соответственно равна 10.0, 12.9, 16.7 и 29.6 ГПа.

Кроме того, для наиболее устойчивых алмазоподобных бислоев по графикам, приведенным на рис. 5.14, можно определить энергетические барьеры для обратных фазовых переходов (ΔE_{D-G}), значения которых необходимы для оценки температуры этих фазовых переходов. Так, например, значение ΔE_{D-G} для обратного фазового перехода бислоя DL_6 в бислои графен L_6 составляет 0.07 эВ/атом, что соответствует $T_{D-G} \approx 270$ К, по формуле $T_{D-G} \sim \Delta E_{D-G}/3k_B$ (при движении двух атомов вдоль межслоевой связи). Следовательно, результаты расчетов фазовых переходов хорошо согласуются с проведенными молекулярно-динамическими расчетами, согласно которым новые бислои являются неустойчивыми при температуре выше 270 К.

5.3.4. Способы экспериментальной идентификации

Для возможности экспериментальной идентификации наиболее устойчивого алмазоподобного бислоя были проведены расчеты его спектральных характеристик. На рис. 5.15 приведены спектры комбинационного рассеяния для кубического алмаза и бислоя DL_6 . В расчетном колебательном спектре алмаза имеется один пик на 1341 см^{-1} , соответствующий валентным С-С колебаниям. Позиция (волновое число) этого пика не более чем на 0.7 % отличается от экспериментально определенного сдвига комбинационного рассеяния (1332 см^{-1}) для кубического алмаза [2]. Расчеты показали, что колебательный спектр алмазоподобного 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. При увеличении в бислое неэквивалентных межатомных связей или атомных позиций происходит усложнение колебательного спектра за счет увеличения числа пиков. Так, например, колебательный спектр алмазоподобного бислоя DL_{5-7a} характеризуется 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. 5.15). Эти пики не перекрываются с двумя пиками наиболее стабильного бислоя DL₆. Расчетный колебательный спектр бислоя DL₆ значительно отличается от экспериментальных спектров алмаза, графита, фуллеренов и нанотрубок [2, 365, 366], поэтому его идентификация не должна вызвать затруднений.

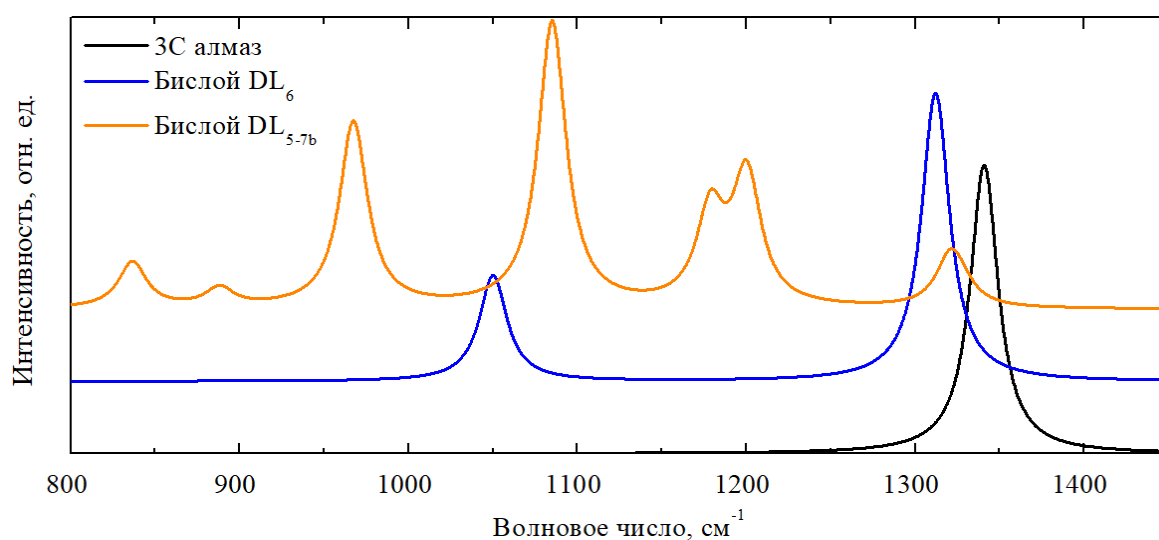


Рис. 5.15. Рассчитанные спектры комбинационного рассеяния кубического алмаза и бислоев DL₆ и DL_{5-7a}

Кроме спектроскопии комбинационного рассеяния, для идентификации углеродных наноструктур часто используется абсорбционная рентгеновская спектроскопия, позволяющая изучать плотность незанятых электронных состояний [205]. Ближняя тонкая структура спектров поглощения рентгеновского излучения (NEXAFS) была рассчитана для кубического алмаза, гексагонального графита и алмазоподобного бислоя DL₆ (рис. 5.16). Расчетный спектр поглощения фотонов при возбуждении основного C1s-уровня углерода для 3C алмаза удовлетворительно соответствует экспериментальному спектру (рис. 5.16) [106] и

очень хорошо согласуется с теоретическим спектром из работы [107]. Также разность между энергиями доминирующего максимума алмаза (291.0 эВ) и максимума графита, отвечающего свободным π -состояниям (285.6 эВ), хорошо соответствует ширине запрещенной зоны алмаза (см. рис. 3.14).

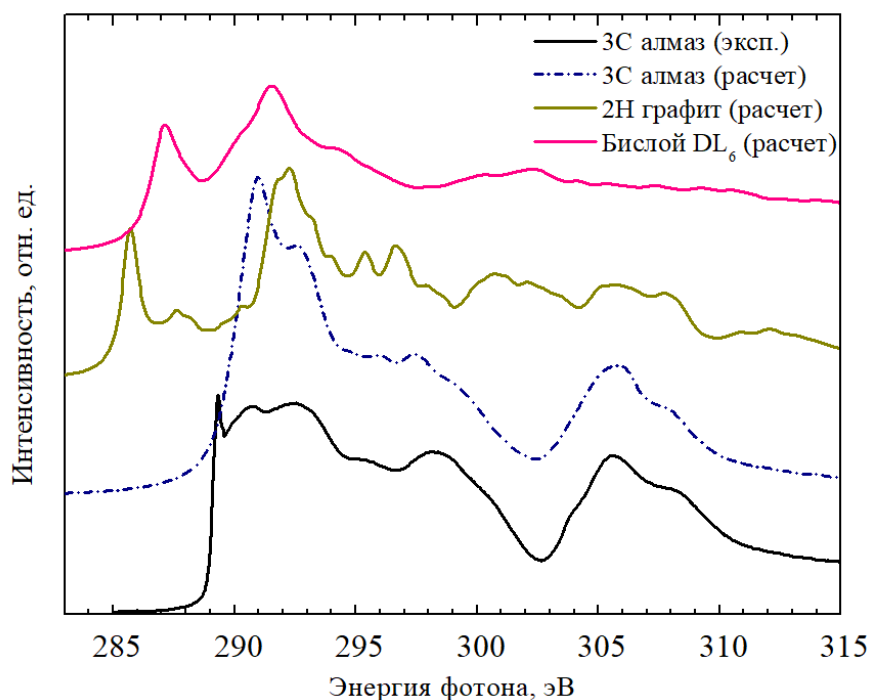


Рис. 5.16. Рентгеновские абсорбционные спектры 3С алмаза, 2Н графита и алмазоподобного бислоя DL₆ (экспериментальный спектр алмаза взят из работы [106])

Установлено, что рассчитанный NEXAFS-спектр слоевой разновидности алмаза DL₆ значительно отличается от соответствующих спектров 3С алмаза и 2Н графита. Энергии, соответствующие максимальным плотностям состояний в зоне проводимости бислоя DL₆, равны 287.0, 290.0, 291.5, 294.2, 300.0 и 302.3 эВ (рис. 5.16). В отличие от графита, наблюдается небольшой поляризационный эффект, который проявляется в различии спектров в области энергий фотонов от 302 до 315 эВ для направлений падающего излучения [100] и [001]. Стоит отметить, что расчетный NEXAFS-спектр бислоя DL₆ спектр также может быть использован для его идентификации с помощью спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ – EELS).

В случае получения алмазоподобных бислоев в микроскопических количествах их обнаружение можно выполнить с помощью методов рентгеноструктурного анализа. Были проведены расчеты порошковой рентгенограммы для нового трехмерного кристалла из алмазоподобных бислоев DL_6 , упакованных по типу АВ, элементарная ячейка которого приведена на рис. 5.17. При расчетах использованы структурные данные, полученные в результате ТФП-ОГП вычислений, а также выбран средний размер кристаллитов, равный 500 Å. Порошковая рентгенограмма фазы 3D DL_6 $P6_3/mmc$ представлена на рис. 5.17. Анализ рентгенограммы показал, что наиболее интенсивные максимумы формируются от плоскостей с индексами $(00l)$ и $(h00)$ (где $l = 2, 4, 6...$; h – положительное целое). Дифракционный максимум (100) ($2\theta_{100} = 37.96^\circ$), являющийся наиболее важным показателем наличия алмазоподобных слоев, имеет низкую интенсивность $\sim 3.5\%$. Расчетная рентгенограмма фазы DL_6 $P6_3/mmc$ не совпадает с экспериментальными рентгенограммами графита [278], кубического и гексагонального алмазов [35, 118], поэтому ее идентификация в синтезированных углеродных материалах не должна вызвать затруднений. Кроме того, идентифицировать наиболее стабильные бислои можно с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения при наблюдении сечения слоя, толщина которого должна составлять ~ 1.6 Å.

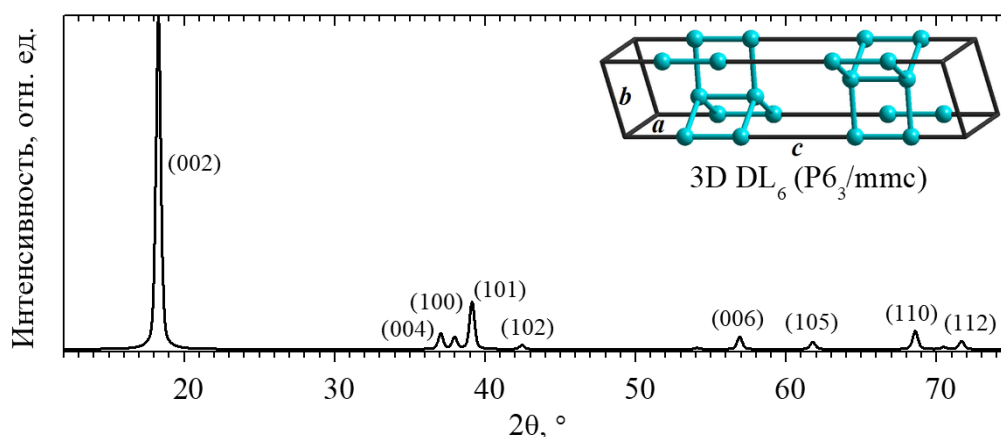


Рис. 5.17. Расчетная порошковая рентгенограмма кристалла на основе алмазоподобных бислоев DL_6 (на изображении также приведен фрагмент структуры этой фазы)

5.4. Трубочатые алмазоподобные наноструктуры

На основе четырехкоординированных атомов углерода возможно построение не только алмазоподобных слоев, но и одномерных наноструктур. Как показывают результаты теоретических исследований [80, 81], наиболее вероятным должно быть существование однослойных трубчатых наноструктур. Поэтому заключительный этап диссертационной работы был посвящен детальному изучению структуры и свойств алмазоподобных нанотрубок при использовании метода теории функционала плотности.

5.4.1. Структура и свойства

Начальный этап моделирования заключался в определении принципов структурного дизайна трубчатых наноструктур, состоящих из 4-координированных атомов углерода. Согласно общепринятой методологии [3] структура любой нанотрубки может быть получена в результате сворачивания ленты, вырезанной из исходного одноатомного слоя. В данной работе в качестве исходных слоев были рассмотрены три алмазоподобных слоя L_{3-4-6} , L_{3-6} и L_4 (рис. 5.18) 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. В алмазоподобном слое L_{3-4-6} длина вектора трансляции составляет $(1 + 3^{1/2})L_{C-C}$, в слое L_{3-6} – $2L_{C-C}$, в слое L_4 – L_{C-C} , где L_{C-C} – длина межатомной связи. Модуль C_h равен длине окружности алмазоподобной трубки и, соответственно, определяет ее диаметр (D) как C_h/π . Каждая алмазоподобная трубка может быть описана с помощью двух индексов n и m , причем $n > 2$ и $0 \leq m \leq n$. По аналогии с углеродными нанотрубками [3] возможно существование трех разновидностей L_4 -, L_{3-6} - и L_{3-4-6} -алмазоподобных трубок: $(n, 0)$, (n, n) и (n, m) , где $m \neq n$. Длины векторов трансляций (T) трубок на основе гексагональных слоев L_{3-4-6} и L_{3-6} могут быть рассчитаны по следующей формуле:

$$T = (m + n/2)/x \cdot a_1 + (n + m/2)/x \cdot a_2,$$

где x – наибольший общий делитель $(2n + m)$ и $(n + 2m)$.

Поскольку слой L_4 обладает тетрагональной симметрией $p4/mmm$ (рис. 5.18), то вектор трансляции трубки $(n, m)_{L_4}$ может быть определен по следующей формуле:

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

где x – наибольший общий делитель n и m . Например, для трубки $(7, 0)_{L_4}$ вектор трансляции равен $|\mathbf{a}_1|(0, 1)$, для трубки $(4, 4)_{L_4}$ – $\mathbf{T} = |\mathbf{a}_1|(1, 1)$, для $(3, 1)_{L_4}$ или $(6, 2)_{L_4}$ – $\mathbf{T} = |\mathbf{a}_1|(-1, 3)$.

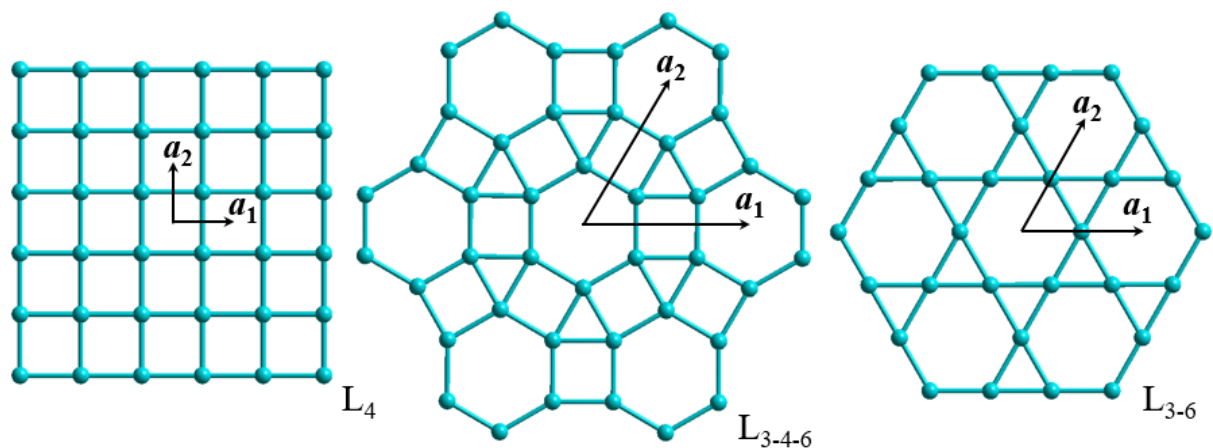


Рис. 5.18. Одноатомные алмазоподобные слои структурной группы $[1D_c, 4]$

Далее была проведена геометрическая оптимизация исходных трубчатых структур, получаемых на основе слоев L_{3-4-6} , L_{3-6} и L_4 . В результате расчетов установлено, что однослойные трубки $(n, m)_{L_{3-4-6}}$ 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 (рис. 5.18). Однослойные трубки $(n, n)_{L_4}$ и $(n, m)_{L_4}$ также являются неустойчивыми, однако трубки $(n, 0)_{L_4}$, состоящие из полимеризованных призматических звеньев, остаются устойчивыми (рис. 5.18).

Во всех структурах устойчивых нанотрубок атомы находятся в четырехкоординированных кристаллографически эквивалентных позициях. Точечная группа симметрии этих трубок зависит от индекса хиральности n и определяется как n/mmm . Каждый атом характеризуется двумя различными

длинами С-С связей, расположенных перпендикулярно к оси трубки и параллельно ей (рис. 5.19а).

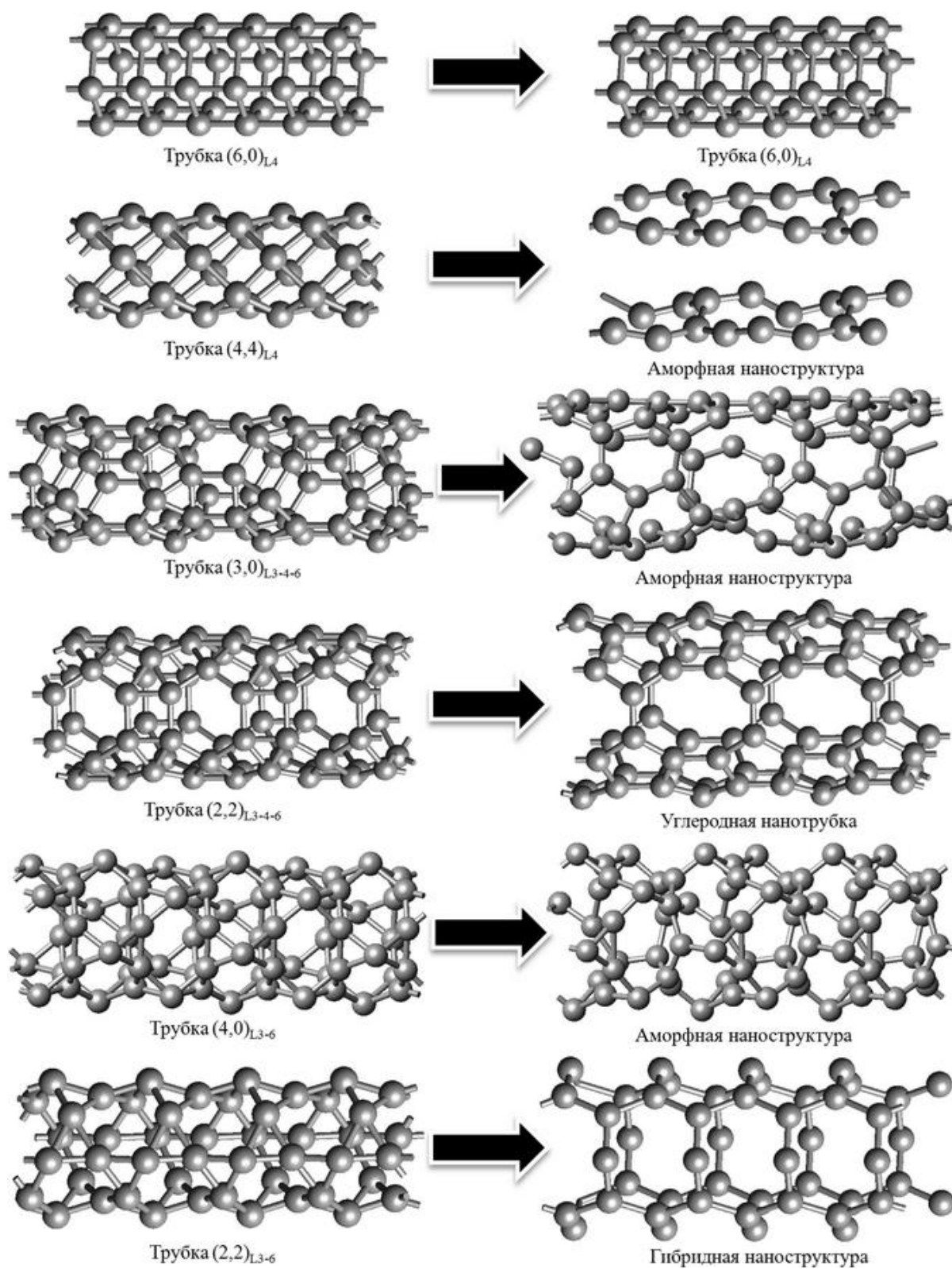


Рис. 5.19. Исходные и конечные структуры L_4 -, L_{3-4-6} - и L_{3-6} -алмазоподобных нанотрубок в процессе геометрической оптимизации

В структуре полипризматических трубок $(n, 0)_{L4}$ 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. 5.20б). Длины связей L_1 и L_2 изменяются от 1.558 до 1.596 Å, а L_3 и L_4 – от 1.597 до 1.634 Å, которые больше расчетной длины связи в 3С алмазе не более чем на 4.8 % (таблица 5.5). Значения параметров трансляции трубок находятся в интервале от 1.597 до 1.634 Å и хорошо согласуются с соответствующими величинами, рассчитанными в работах [80, 352], так как расхождение в их значениях составляет 0.4–2.1 %. Параметр деформации Str трубок $(n, 0)_{L4}$, который характеризует отклонение длин связей в алмазоподобной наноструктуре от длины связи в 3С алмазе, изменяется от 0.13 до 0.25 Å (таблица 5.5). Структурное состояние каждого атома в L_4 -алмазоподобной трубке также можно описать углами между С-С связями, которые можно рассчитать по следующим формулам: $\beta_{12} = \pi(1 - 2n^{-1})$, $\beta_{13} = \beta_{14} = \beta_{23} = \beta_{24} = \pi/2$, $\beta_{12} = \pi$ рад. Минимальное значение параметра деформации Def , характеризующего отклонение углов между связями от алмазного угла 109.47° , составляет 149.9° для $(5, 0)_{L4}$, а максимальное – 197.9° для $(3, 0)_{L4}$ (таблица 5.5).

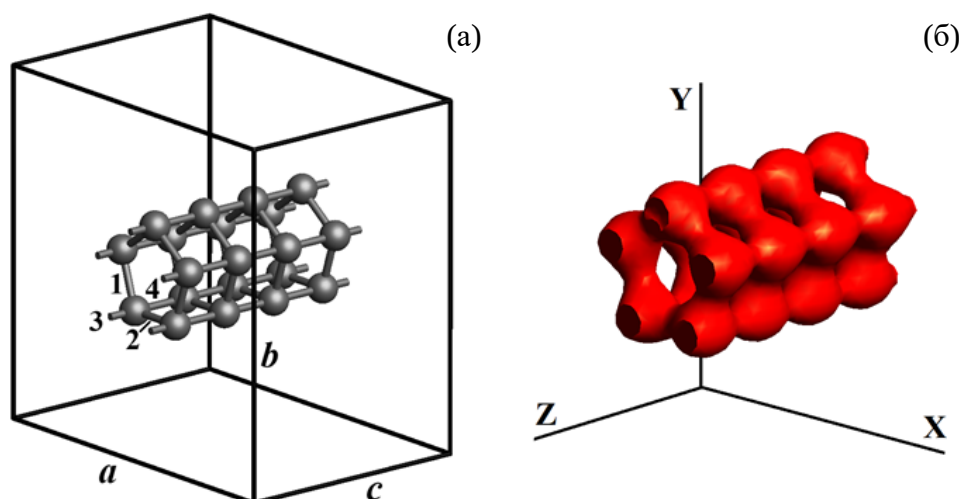


Рис. 5.20. Ромбическая элементарная ячейка полипризматической трубки $(5, 0)_{L4}$ (а) и соответствующая ей 3D карта областей высокой электронной плотности 0.97 Å^{-3} (б)

Диаметр наименьшей трубки $(3, 0)_{L4}$ равен 1.799 Å, диаметр наибольшей исследованной трубки $(9, 0)_{L4}$ равен 4.667 Å. Стоит отметить, что отклонение

расчетных диаметров трубок от соответствующих величин, вычисленных в работах [80, 352], не превосходит 2 %. Так как структура L_4 -алмазоподобной трубки состоит из призматических звеньев, то кольцевой параметр (N_R) можно записать как $3^1 4^4$ ($n = 3$), 4^5 ($n = 4$) или $4^4 n^1$ ($n > 4$). Этот параметр значительно отличается от соответствующих параметров 3С алмаза ($N_R = 6^6$), алмазоподобных фаз и бислоев, в которые входит описание шести колец.

Таблица 5.5. Рассчитанные значения структурных параметров кубического алмаза и L_4 -алмазоподобных трубчатых наноструктур (L_{min} и L_{max} – минимальная и максимальная длина связи, соответственно; D и T – диаметр и параметр трансляции трубки, соответственно; Z – число атомов в примитивной ячейке; Def и Str – деформационные параметры)

Структура	L_{min} , Å	L_{max} , Å	D , Å	T , Å	Z , ат.	Str , Å	Def , °
3С алмаз	1.558	1.558	-	3.597	8	0.00	0.0
$(3, 0)_{L_4}$	1.558	1.622	1.799	1.622	3	0.13	197.9
$(4, 0)_{L_4}$	1.609	1.634	2.275	1.634	4	0.25	167.9
$(5, 0)_{L_4}$	1.593	1.628	2.710	1.628	5	0.21	149.9
$(6, 0)_{L_4}$	1.594	1.626	3.188	1.626	6	0.21	158.9
$(7, 0)_{L_4}$	1.589	1.632	3.663	1.632	7	0.21	167.5
$(8, 0)_{L_4}$	1.590	1.634	4.154	1.634	8	0.22	173.9
$(9, 0)_{L_4}$	1.596	1.634	4.667	1.634	9	0.23	178.9

Для всех изученных полипризматических трубок $(n, 0)_{L_4}$ были рассчитаны разностные полные энергии (ΔE_{diam}) относительно полной энергии 3С алмаза. На рис. 5.21 приведена зависимость этой энергии от диаметра нанотрубки. Расчеты показали, что наиболее стабильной должна быть трубка $(5, 0)_{L_4}$, которая обладает минимальным значением параметра деформации Def . Этот результат хорошо согласуется с данными из работы [80]. Разница между значениями E_{total} для алмазоподобной трубки $(5, 0)_{L_4}$ и наиболее стабильного полипризматического слоя DL_6 (см. рис. 5.8б) составляет 0.80 эВ/атом. Наименее стабильной является трубка $(3, 0)_{L_4}$ с минимальным диаметром и максимальным значением Def . Установлено, что для трубок с индексом хиральности $n > 4$ значение ΔE_{diam}

линейно зависит от диаметра: $\Delta E_{diam} = a_0 + a_1 \cdot D$, где $a_0 = 1.68$ эВ/атом, $a_1 = 0.118$ эВ/(Å·атом).

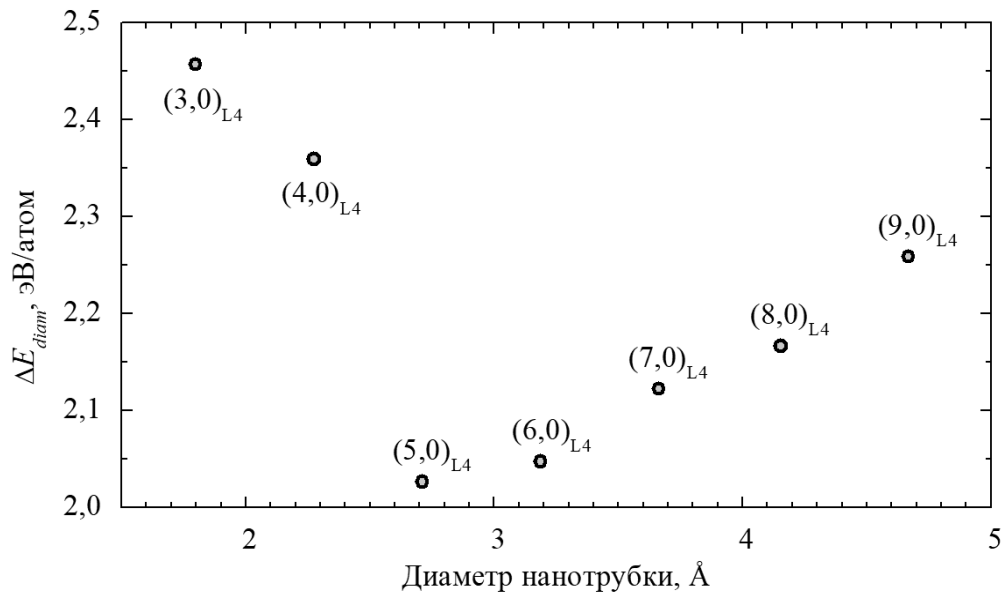


Рис. 5.21. Зависимость разностной полной энергии (ΔE_{diam}) от диаметра алмазоподобной нанотрубки $(n, 0)_{L4}$

Следующий этап работы заключался в исследовании электронных и механических свойств наиболее устойчивых алмазоподобных нанотрубок $(n, 0)_{L4}$. На рис. 5.22 приведены плотности электронных состояний, рассчитанные для нанотрубок $(5, 0)_{L4}$ и $(6, 0)_{L4}$. Эти нанотрубки должны быть полупроводниками, так как их запрещенные зоны составляют 0.5-0.6 эВ, которые приблизительно на 90 и 50 % меньше расчетного значения запрещенной зоны 3С алмаза и экспериментального значения для кубического кремния [367], соответственно. Модуль Юнга (Y) нанотрубки $(5, 0)_{L4}$ был рассчитан при относительных удлинениях структуры, не превышающих 1.5 % ($l_0 = 3.256$ Å). Константа упругости нанотрубки ($k = 788$ Н/м) была найдена в ходе аппроксимации зависимости $\Delta E_{total} = f(\Delta l)$ полиномом второй степени. В результате, значение Y составило 890 ГПа, которое на 13 % больше максимального значения модуля Юнга алмазоподобного бислая DL₆, но меньше соответствующей экспериментальной величины для 3С алмаза на 23 % [368].

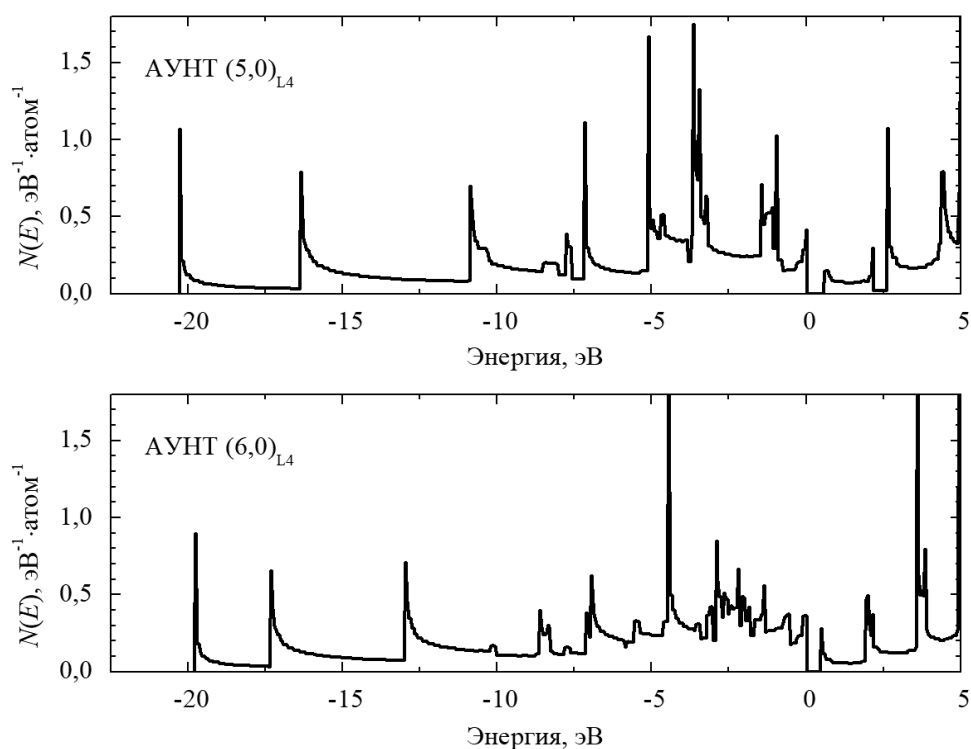


Рис. 5.22. Плотности электронных состояний алмазоподобных нанотрубок $(n,0)_{L4}$

Также были проведены расчеты структуры и свойств трехмерной фазы, состоящей из наиболее устойчивых полипризматических трубок $(5, 0)_{L4}$. Установлено, что кристаллическая решетка жгута из плотноупакованных трубок $(5, 0)_{L4}$ относится к пространственной группе симметрии $Am\bar{m}2$ (№ 38) и характеризуется параметрами $a = 1.629 \text{ \AA}$, $b = 6.264 \text{ \AA}$, $c = 10.85 \text{ \AA}$. Диаметры трубок в жгуте составляют $\sim 2.70 \text{ \AA}$ и отличаются от диаметра изолированной трубки не более чем на 0.6 %. Среднее расстояние между стенками соседних трубок $(5, 0)_{L4}$ равно $3.53 \text{ \AA}$ и превосходит межслоевое расстояние в графите ($3.354 \text{ \AA}$ [2]) на 5.2 %. Плотность жгута составляет 1.801 г/см^3 , которая на 48.7 % меньше плотности кубического алмаза (3.515 г/см^3 [2]). Полная энергия жгута из плотноупакованных трубок $(5, 0)_{L4}$ меньше соответствующей величины для изолированной трубки на 0.02 эВ/атом, что обусловлено вкладом энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия соседних трубок. На рис. 5.23 приведена рассчитанная плотность электронных состояний $Am\bar{m}2$ жгута из трубок $(5, 0)_{L4}$. Установлено, что трехмерная фаза на основе этих трубок должна быть узкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.25 эВ, которая на 0.25 эВ

меньше соответствующей величины для изолированной полипризматической трубки (C_5 -полипризмана), рассчитанной в работе [81].

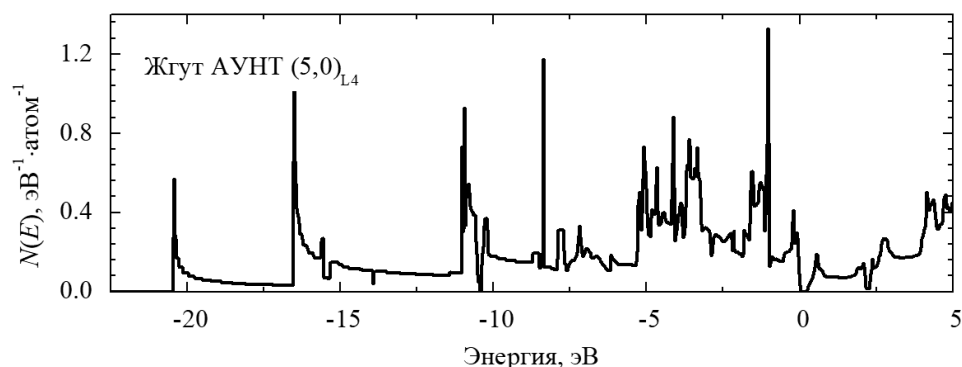


Рис. 5.23. Плотность электронных состояний жгута из полипризматических трубок $(5,0)_{L4}$

5.4.2. Термическая стабильность и возможные способы синтеза

Расчеты показали, что полная энергия наиболее устойчивой алмазоподобной нанотрубки $(5, 0)_{L4}$ больше соответствующей величины для кубического алмаза на 2.03 эВ/атом. Такая большая разница в энергиях является следствием сильных напряжений углерод-углеродных связей в структуре нанотрубки, которые могут привести к ее разрушению при нормальных условиях. Ранее были синтезированы тетра-трет-бутилтетраэдран, тетракис(триметилсилил)тетраэдран и фаза СА1 (Т-углерод) [55, 244, 369], имеющие тетраэдрические звенья с сильно деформированными углеродными каркасами по сравнению с алмазом. Эти соединения стабильны при нормальных условиях, хотя первопринципные оценки показывают, что расчетная разностная энергия 3D ГЦК полимера СА1 из дегидрированных молекул тетраэдрана относительно энергии кубического алмаза составляет ~ 1.4 эВ/атом (см. рис. 3.12). Следовательно, алмазоподобные нанотрубки $(5, 0)_{L4}$ могут быть устойчивыми только при низких температурах. Поэтому на данном этапе работы с помощью метода молекулярной динамики была выполнена оценка термической устойчивости изолированной полипризматической трубки $(5, 0)_{L4}$. Отжиг структуры этой нанотрубки производился в интервале температур от 100 до 200 К. Структура исходной и отожженной трубки приведены на рис. 5.24. Установлено, что после 7 пс

имитации отжига до температуры 150 К структура трубки $(5, 0)_{L4}$ является устойчивой, причем наблюдается вращение трубки и небольшой изгиб (рис. 5.24б), из-за чего полная энергия системы в процессе отжига понижается на малую величину ~ 0.007 эВ (рис. 5.25).

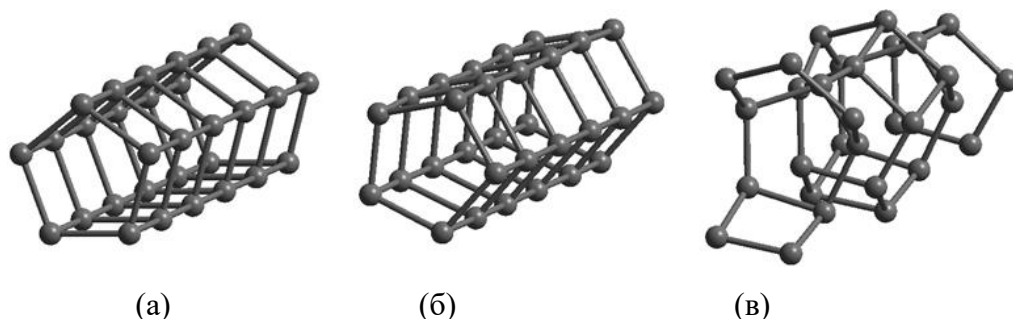


Рис. 5.24. Фрагменты структуры изолированной полипризматической трубки $(5,0)_{L4}$ в результате релаксации при различных температурах: (а) 0 К; (б) 150 К; (в) 200 К

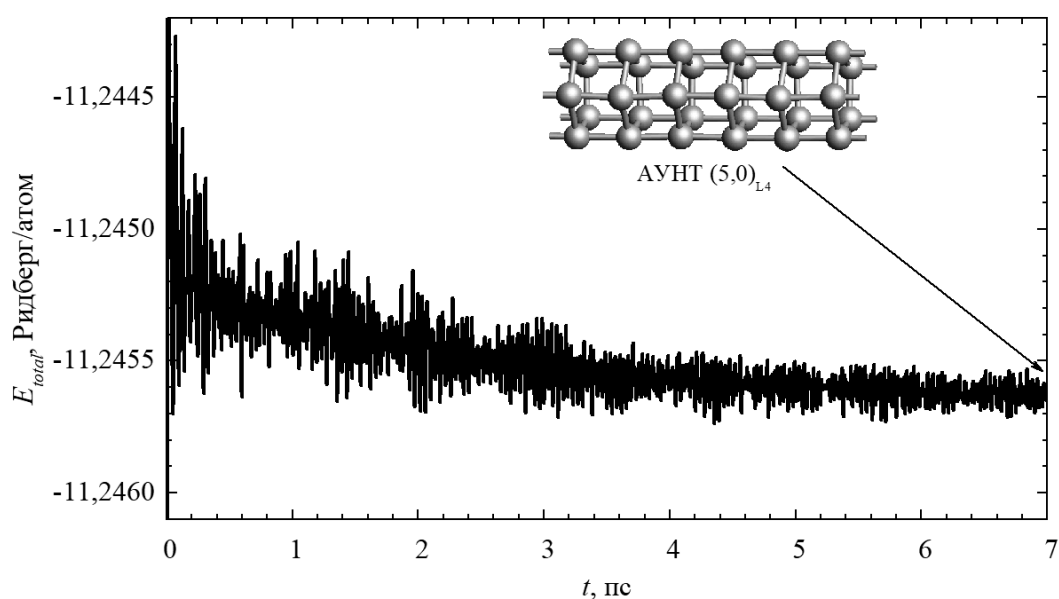


Рис. 5.25. Зависимость полной энергии от времени отжига трубки $(5,0)_{L4}$ при 150 К

При температуре выше 150 К наблюдается деградация структуры нанотрубки $(5, 0)_{L4}$, выражающаяся в разрыве наиболее напряженных С-С связей L_3 и L_4 (см. рис. 5.20а). Следовательно, другие L_4 -алмазоподобные трубки с большими значениями ΔE_{diam} должны быть стабильными при температурах ниже 150 К. Температура фазового перехода подтверждается тем, что наиболее устойчивый алмазоподобный бислой DL_6 , полная энергия которого меньше полной энергии $(5, 0)_{L4}$ на 0.80 эВ/атом, может быть стабилен до 270 К. Кроме того, на

стабильность трубки $(5, 0)_{L4}$ указывает то, что ее структурное звено в форме пятиугольной призмы (рис. 5.20а) является углеродным каркасом пентапризмана C_5H_{10} , который стабилен при нормальных условиях [360].

Поскольку изученные полипризматические трубки $(n, 0)_{L4}$ могут устойчиво существовать при достаточно низких температурах, то для стабилизации их структуры можно использовать инкапсуляцию в углеродные нанотрубки или цеолитовые поры. Подобным образом были получены УНТ малых диаметров [370, 371] и карбиновые цепочки [136, 337]. Так, например, для стабилизации структуры наиболее устойчивой трубки $(5, 0)_{L4}$ необходимы УНТ или цеолиты с диаметром полостей $\sim 6.2 \text{ \AA}$. Наиболее вероятный способ синтеза трубки $(5, 0)_{L4}$ – это полимеризация молекул пентапризмана или циклопентана после дегидрирования.

5.4.3. Способы экспериментальной идентификации

Для наиболее устойчивых L_4 -алмазоподобных нанотрубок была изучена возможность экспериментальной идентификации. Для обнаружения углеродных наноструктур эффективными являются методы рентгеновской абсорбционной спектроскопии (РАС) и спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР). Применение РАС позволяет изучать плотность незанятых электронных состояний [105-107, 109]. На рис. 5.26 приведена рассчитанная ближняя тонкая структура спектров поглощения рентгеновского излучения для графена, 3С алмаза и полипризматической трубки $(5, 0)_{L4}$. Рассчитанный спектр поглощения фотонов при возбуждении основного $C1s$ -уровня углерода в графеновом слое очень хорошо соответствует как экспериментальному спектру [105] (рис. 5.26), так и теоретическому спектру из работы [109]. Установлено, что расчетный абсорбционный спектр полипризматической трубки $(5, 0)_{L4}$ значительно отличается от соответствующих спектров графена и 3С алмаза. 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. 5.26). В отличие от графена и графита, для

исследованной трубки практически не наблюдается поляризационный эффект, характеризующийся сильным отличием спектров в области энергий фотонов от 285 до 300 эВ при различных направлениях падающего излучения [109]. Рассчитанный абсорбционный спектр полипризматической трубки $(5, 0)_{L4}$ также можно использовать для ее идентификации с помощью метода спектроскопии характеристических потерь энергии электронами.

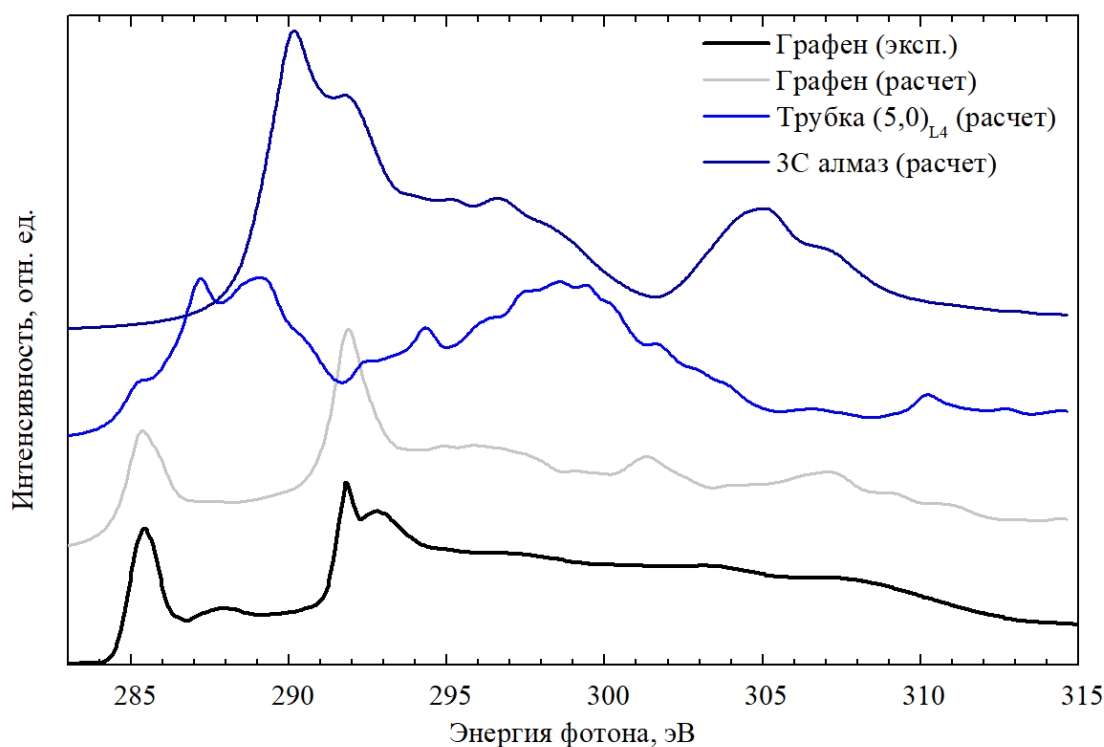


Рис. 5.26. Экспериментальный и расчетные рентгеновские абсорбционные спектры графена, 3С алмаза и полипризматической трубки $(5,0)_{L4}$ (экспериментальный спектр графена построен по данным из работы [105])

Далее были рассчитаны спектры комбинационного рассеяния для 3С алмаза, а также для полипризматических трубок $(5, 0)_{L4}$ и $(6, 0)_{L4}$ (рис. 5.27). В расчетном спектре 3С алмаза имеется один максимум с $\omega = 1340 \text{ см}^{-1}$, который соответствует колебаниям углерод-углеродных связей. Значение волнового числа этого максимума отличается от соответствующей экспериментально определенной величины для 3С алмаза (1332 см^{-1} [2]) менее 1 %. В результате анализа установлено, что колебательные спектры трубок $(5, 0)_{L4}$ и $(6, 0)_{L4}$ характеризуются одним максимумом высокой интенсивности, который располагается на 910 и

822 см^{-1} , соответственно (рис. 5.27). Эти максимумы соответствуют колебаниям углерод-углеродных связей L_1 и L_2 (рис. 5.20а). Уменьшение частоты колебаний в полипризматической трубке $(6, 0)_{L4}$ по сравнению с $(5, 0)_{L4}$ можно объяснить увеличением структурных напряжений (см. параметр Def в таблице 5.5), вызванных большим углом между связями β_{12} . Идентификация трубок $(5, 0)_{L4}$ и $(6, 0)_{L4}$ с помощью СКР не должна вызывать затруднений, так как спектральные характеристики этих трубок значительно отличаются от таковых для 3С алмаза, графита, фуллеренов и нанотрубок [2, 364, 366].

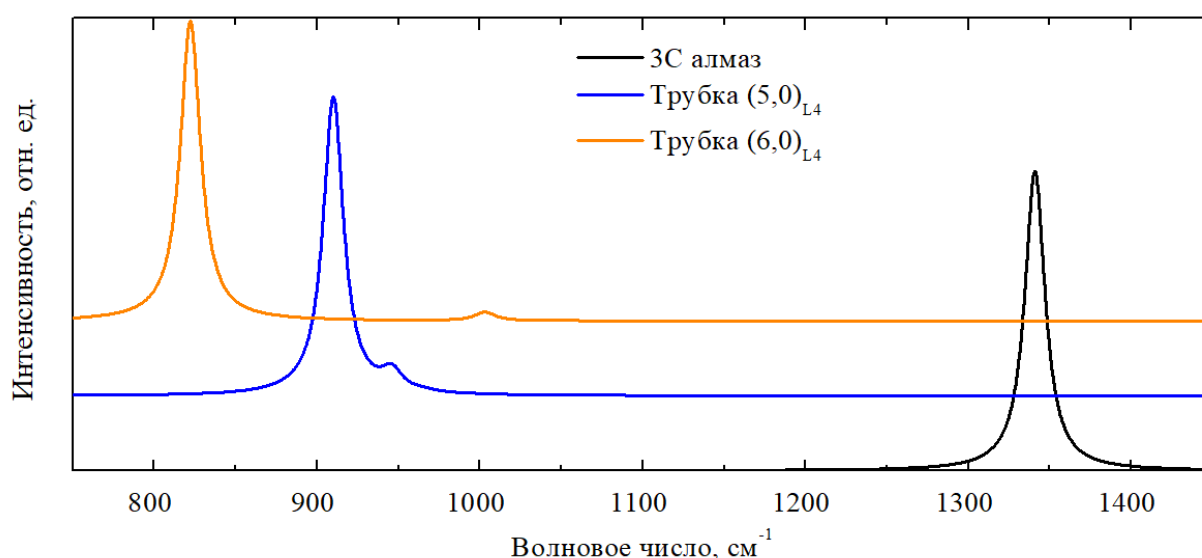


Рис. 5.27. Рассчитанные спектры комбинационного рассеяния 3С алмаза и полипризматических трубок

Если нанотрубки $(5, 0)_{L4}$ будут синтезированы в микроскопических количествах, то можно применять методы рентгеноструктурного анализа (РСА) для их экспериментальной идентификации. Трехмерная фаза, состоящая из полипризматических нанотрубок, характеризуется базоцентрированной ромбической элементарной ячейкой (пространственная группа $Am\bar{m}2$) с параметрами $a = 1.629 \text{ \AA}$, $b = 6.264 \text{ \AA}$, $c = 10.85 \text{ \AA}$ и $Z = 10$. Рентгенограммы 2H графита, 3С алмаза и $Am\bar{m}2$ жгута из трубок $(5, 0)_{L4}$ приведены на рис. 5.28. Анализ рассчитанной рентгенограммы показал, что дифракционные максимумы, формируемые от семейств плоскостей (011) и (002), являются наиболее

интенсивными и образуют 100%-максимум на удвоенном угле дифракции 16.34° . В интервале углов 2θ от 20 до 50° наблюдается только три дифракционных максимума – (013), (022) и (024) – с интенсивностью $< 5\%$ (рис. 5.28в). Кроме высокосимметричного состояния жгут из трубок $(5, 0)_{L4}$ также может находиться в состоянии с небольшой разориентировкой соседних нанотрубок. На рис. 5.28г приведена рентгенограмма этого жгута, которая отличается от рентгенограммы *Amm2* фазы появлением максимума (001) с интенсивностью 1.8% при 8.15° . Рассчитанная рентгенограмма жгута из плотноупакованных трубок $(5, 0)_{L4}$ отличается от экспериментальных рентгенограмм 2Н графита и 3С алмаза (рис. 5.28а,б), следовательно, идентификация новой фазы в углеродных материалах с помощью метода РСА не должно вызвать затруднений.

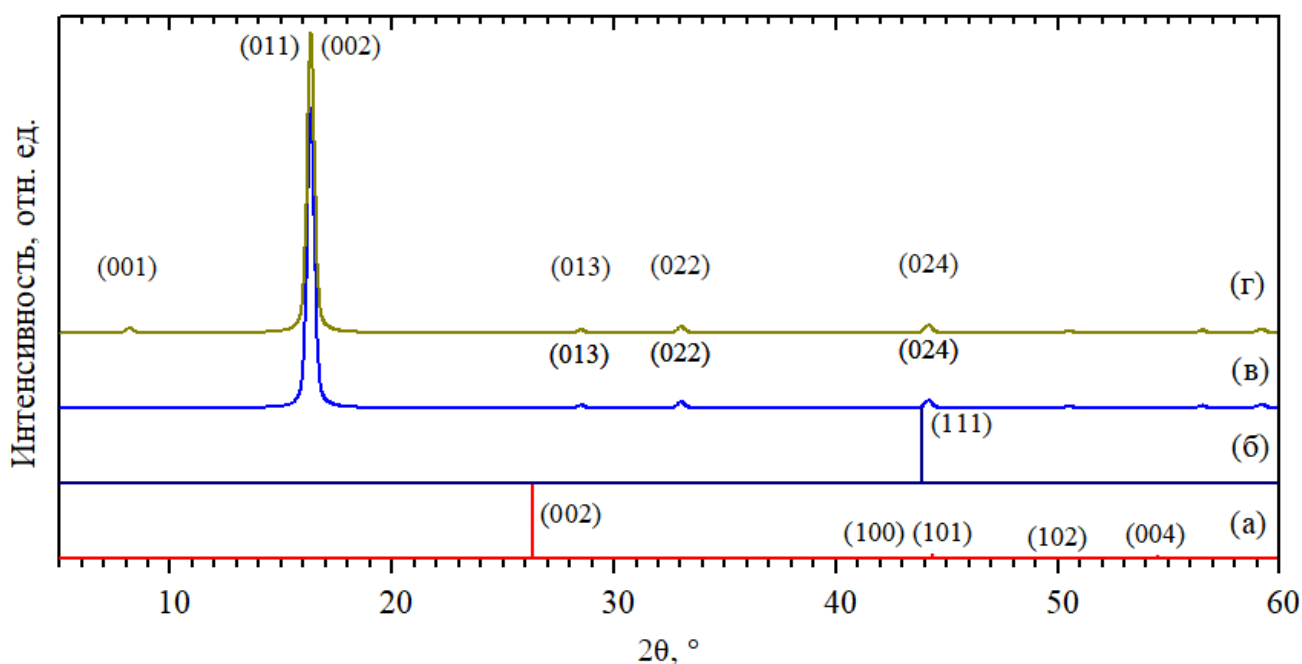


Рис. 5.28. Экспериментальные и расчетные рентгенограммы углеродных фаз: (а) 2Н графита [278]; (б) 3С алмаза [118]; (в) высокосимметричного (*Amm2*) жгута из трубок $(5,0)_{L4}$; (г) жгута из разориентированных трубок $(5,0)_{L4}$

5.5. Выводы к главе 5

- 1) Первопринципные расчеты показали, что моноатомные алмазоподобные слои L_4 , L_{3-6} и L_{3-4-6} являются неустойчивыми даже при температуре 0 К . Установлена возможность существования шести алмазоподобных бислоев. Бислой DL_6 на основе графена L_6 может быть стабилен до 270 К . Наименее

устойчивый бислой DL_{3-12} на основе графена L_{3-12} разрушается при температуре более 200 К. Синтез слоевых алмазоподобных наноструктур возможен в результате одноосного сжатия бислойных графенов в диапазоне давлений от 9 до 51 ГПа.

- 2) Все изученные полипризматические бислои должны быть полупроводниками с запрещенной зоной от 0.75 до 1.55 эВ. Наиболее стабильный бислой DL_6 имеет модуль Юнга от 777 до 787 ГПа, а наноструктурированная фаза на его основе – от 40 до 843 ГПа. Экспериментальная идентификация наиболее устойчивого бислоя DL_6 возможна при использовании рассчитанных спектра комбинационного рассеяния, абсорбционного рентгеновского спектра и рентгенограмм.
- 3) Теоретически исследована структура и свойства одностенных тубулярных алмазоподобных наноструктур, формируемых на основе моноатомных слоев L_4 , L_{3-4-6} и L_{3-6} . В результате первопринципных расчетов установлено, что только полипризматические нанотрубки $(n, 0)_{L_4}$ могут устойчиво существовать до 150 К. Остальные нанотрубки являются неустойчивыми даже при 0 К.
- 4) Наиболее устойчивая полипризматическая нанотрубка $(5, 0)_{L_4}$ должна проявлять полупроводниковые свойства и обладать высокими прочностными характеристиками. Эту нанотрубку можно однозначно экспериментально идентифицировать при использовании рассчитанного абсорбционного рентгеновского спектра и спектра комбинационного рассеяния. Обнаружение с помощью методов рентгеноструктурного анализа возможно только в случае синтеза жгутов нанотрубок $(5, 0)_{L_4}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе проведено теоретическое исследование структуры, стабильности, механических и электронных свойств, способов экспериментального получения и обнаружения углеродных соединений различной размерности, состоящих только из sp^3 гибридизированных атомов. Основные результаты проведенного исследования состоят в следующем:

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. Новые алмазоподобные фазы можно идентифицировать в синтезированных углеродных материалах с помощью рассчитанных порошковых рентгенограмм.

3. Установлены взаимосвязи между структурными характеристиками (отклонениями длин C-C связей и углов между ними от соответствующих величин для алмаза) и такими свойствами, как плотность, энергия связи, объемный модуль, твердость и ширина запрещенной зоны.

4. 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 эндоэдральные фуллереноподобные кластеры C_{24} в форме усеченных октаэдров.

5. 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.

6. Выполнен детальный анализ возможности идентификации 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.

7. 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.

8. 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 $\sim 200\text{--}270\text{ K}$. Синтез бислоев возможен при сильном одноосном сжатии бислойных графенов.

9. 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.

10. 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

I. Монография:

A1. 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.

II. Статьи в рецензируемых журналах:

A2. 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.

A3. 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.

A4. Грешняков, В.А. Структура и свойства алмазоподобных углеродных нанотрубок / В.А. Грешняков // Челябинский физико-математический журнал. - 2023. - Т. 8, № 2. - С. 261-270.

A5. 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.

A6. 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.

A7. 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.

- A8.** 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.
- A9.** 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.
- A10.** 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.
- A11.** 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.
- A12.** 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.
- A13.** Грешняков, В.А. Теоретическое исследование устойчивости и способов получения слоевых алмазоподобных наноструктур / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Письма о материалах. - 2020. - Т. 10, № 4. - С. 457-462.
- A14.** 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.
- A15.** 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.
- A16.** 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.

- A17.** Беленков, Е.А. Теоретическое исследование эндодральных 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.
- A18.** 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.
- A19.** 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.
- A20.** 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.
- A21.** 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.
- A22.** 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.
- A23.** 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.
- A24.** Беленков, Е.А. Структурные разновидности политипов / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. - 2017. - Т. 59, № 10. - С. 1905-1913.
- A25.** 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.
- A26.** 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.

- A27.** 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.
- A28.** 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.
- A29.** 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.
- A30.** 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.
- A31.** 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.
- A32.** 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.
- A33.** 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.
- A34.** 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.
- A35.** 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.

- A36.** 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.
- A37.** 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.
- A38.** 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.
- A39.** 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.
- A40.** 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.
- A41.** Belenkov, E.A. Novel carbon diamond-like phases LA5, LA7 and LA8 / E.A. Belenkov, M.M. Brzhezinskaya, V.A. Greshnyakov // Diamond and Related Materials. - 2014. - V. 50. - P. 9-14.
- A42.** Беленков, Е.А. Новые полиморфные разновидности алмаза / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Журнал структурной химии. - 2014. - Т. 55, № 3. - С. 439-447.
- A43.** Грешняков, В.А. Методика расчета модуля объемной упругости / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Известия вузов. Физика. - 2014. - Т. 57, № 6. - С. 24-29.
- A44.** Беленков, Е.А. Классификация структурных разновидностей углерода / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. - 2013. - Т. 55, № 8. - С. 1640-1650.
- A45.** 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.

A46. 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.

A47. 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.

A48. Грешняков, В.А. Структура алмазоподобных фаз / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // Журнал экспериментальной и теоретической физики. - 2011. - Т. 140, № 1. - С. 99-111.

III. Статьи в сборниках трудов международных конференций:

A49. Greshnyakov, V. Ab initio computer modeling of a diamond-like 5-7 bilayer / V. Greshnyakov, E. Belenkov // Communications in Computer and Information Science. - 2022. - V. 1526. - P. 121-130.

A50. Greshnyakov, V.A. Formation of a nanostructured diamond-like phase from C_{48} clusters: Ab initio calculations / V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2021. - V. 1155. - P. 012005.

A51. Greshnyakov, V.A. Theoretical investigation of the deformation stability and thermostability of carbon diamond-like phases / V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov // Journal of Physics: Conference Series. - 2020. - V. 1431. - P. 012016.

A52. Greshnyakov, V.A. Atomic structure and electronic properties of binary graphane: Ab initio calculations / V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2019. - V. 537. - P. 022056.

A53. Greshnyakov, V.A. Ab initio calculations of the formation polymerized fullerite from endohedral clusters $Li@C_{24}$ / V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov // Journal of Physics: Conference Series. - 2019. - V. 1399. - P. 022022.

A54. Greshnyakov, V.A. Investigation of a new C_{24} cluster for obtaining diamond-like phases: first-principle calculations / V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov // Journal of Physics: Conference Series. - 2019. - V. 1410. - P. 012031.

- A55.** Greshnyakov, V.A. Diamond-like phase formed of carbon C_{24} clusters / V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2018. - V. 447. - P. 012018.
- A56.** Belenkov, E.A. Structural varieties of carbon compounds / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov, E.A. Belaya // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2018. - V. 447. - P. 012016.
- A57.** Greshnyakov, V.A. Diamond-like phase transformations of martensitic type / V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov // Materials Research Proceedings. - 2018. - V. 9. - P. 152-156.
- A58.** Belenkov, E.A. Martensitic transformations of carbon polytypes / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // Materials Research Proceedings. - 2018. - V. 9. - P. 144-147.
- A59.** Greshnyakov, V.A. Investigation on structural transitions of graphenes into diamond polymorphs at high pressure / V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov // Journal of Physics: Conference Series. - 2018. - V. 1124. - P. 022002.
- A60.** Greshnyakov, V.A. Simulation of the formation of polymorphic varieties of nanodiamonds / V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov // Journal of Physics: Conference Series. - 2017. - V. 917. - P. 032004.
- A61.** Greshnyakov, V. Structure and properties of diamond-like phases / V. Greshnyakov, E. Belenkov // Materials Science Forum. - 2016. - V. 845. - P. 231-234.
- A62.** Belenkov, E. Molecular and crystalline structure of carbon materials / E. Belenkov, V. Greshnyakov // Materials Science Forum. - 2016. - V. 845. - P. 235-238.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Шулепов, С.В. Физика углеродных материалов / С.В. Шулепов. Челябинск: Металлургия. Челябинское отделение, 1990. 336 с.
2. Pierson, H.O. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications / H.O. Pierson. Park Ridge, New Jersey: Noyes, 1993. 402 p.
3. Dresselhaus, M.S. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris. Topics in applied physics. Vol. 80. Berlin: Springer-Verlag, 2001. 453 p.
4. Nanodiamonds: Emerging face of future nanotechnology / S. Kumar, M. Nehra, D. Kedia et al. // Carbon. 2019. V. 143. P. 678-699.
5. Chemical vapor deposited diamond with versatile grades: From gemstone to quantum electronics / Y. Zheng, C. Li, J. Liu et al. // Front. Mater. Sci. 2022. V. 16, no. 1. P. 220590.
6. Man-made diamonds / F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf, Jr. // Nature. 1955. V. 176. P. 51-55.
7. Synthesis of diamond: U.S. patent No. 3030188: USPC B 01 J 3/062, B 01 J 2203/062, B 01 J 2203/068 / Inventor: W.G. Eversole; Current assignee: Union Carbide Corp.
8. Дерягин, Б.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы / Б.В. Дерягин, Д.В. Федосеев. М.: Наука, 1977. 116 с.
9. Diamond growth process: U.S. patent No. 3371996A: USPC B 65 G 37/00, C 01 B 32/26, B 01 J 2203/061, B 01 J 2203/062, B 01 J 2203/0655 / Inventor: Hibshman H.J.; Current assignee: Individual.
10. Hirose, Y. Combustion flame diamond coating method (Hirose method) / Y. Hirose // Applications of diamond films and related materials / Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa, A. Feldman. Materials Science Monographs. Vol. 73. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1991. P. 471-472.

11. Diamond synthesis from methane-hydrogen-water mixed gas using a microwave plasma / Y. Saito, K. Sato, H. Tanaka et al. // J. Mat. Sci. 1988. V. 23, no. 3. P. 842-846.
12. High rate synthesis of diamond by dc plasma jet chemical vapor deposition / K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, N. Koshino // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52, no. 6. P. 437-438.
13. Sommer, M. Activity of tungsten and rhenium filaments in CH₄/H₂ and C₂H₂/H₂ mixtures: importance for diamond CVD / M. Sommer, F.W. Smith // J. Mater. Res. 1990. V. 5, no. 11. P. 2433-2440.
14. High-efficiency source of pure carbon plasma / I.I. Aksenov, S.I. Vakula, V.G. Padalka et al. // Sov. Phys. Tech. Phys. 1980. V. 25, no. 9. P. 1164-1166.
15. Даниленко, В.В. Из истории открытия синтеза наноалмазов / В.В. Даниленко // ФТТ. 2004. Т. 46, № 4. С. 581-584.
16. Growth of diamond nanocrystals by pulsed laser ablation of graphite in liquid / L. Yang, P.W. May, L. Yin et al. // Diam. Relat. Mater. 2007. V. 16. P. 725-729.
17. Лазерное осаждение аморфных алмазоподобных пленок из жидких ароматических углеводородов / А.А. Лялин, А.В. Симакин, В.А. Бобырев и др. // Квантовая электроника. 1999. Т. 27, № 1. С. 73-77.
18. Способ синтеза алмаза: пат. 2063797 Рос. Федерация: МПК7 С 01 В 31/06, С 30 В 7/10, 29/04, С 23 С 16/27 / авторы и заявители Соловьев Ю.А. [и др.]; патентообладатели ФГУП "Российский федеральный ядерный центр" и "Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики".
19. Welz, S. Nucleation, growth, and graphitization of diamond nanocrystals during chlorination of carbides / S. Welz, Y. Gogotsi, M.J. McNallan // J. Appl. Phys. 2003. V. 93, no. 7. P. 4207-4214.
20. Способ получения алмазов: пат. 2063797 Рос. Федерация: МПК6 В 01 J 3/00, С 30 В 29/00 / автор и заявитель Мишин А.М.; патентообладатель Мишин А.М.
21. Diamond synthesis by electrolysis of acetates / P. Aublanc, V.P. Novikov, L.V. Kuznetsova, M. Mermoux // Diam. Relat. Mater. 2001. V. 10, no. 3-7. P. 942-946.

22. Структура наноалмазов, полученных методом лазерного синтеза / М.В. Байдакова, Ю.А. Кукушкина, А.А. Ситникова и др. // ФТТ. 2013. Т. 55, № 8. С. 1633-1639.
23. Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability / Q. Huang, D. Yu, Bo Xu et al. // Nature. 2014. V. 510. P. 250-253.
24. Synthesis of diamond from carbon nanotubes under high pressure and high temperature / L. Cao, C. Gao, H. Sun et al. // Carbon. 2001. V. 39. P. 311-314.
25. The mechanism of phase transformation from carbon nanotube to diamond / B. Wei, J. Zhang, J. Liang, D. Wu // Carbon. 1998. V. 36, no. 7-8. P. 997-1001.
26. Bundy, F.P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus / F.P. Bundy // J. Chem. Phys. 1963. V. 38, no. 3. P. 631-643.
27. De Carly, P.S. Formation of diamond by explosive shock / P.S. De Carly, T.S. Jamieson // Science. 1961. V. 133, no. 3466. P. 1821-1822.
28. Erskine, D.J. Shock-induced martensitic transformation of highly oriented graphite to diamond / D.J. Erskine, W.J. Nellis // J. Appl. Phys. 1992. V. 71, no. 10. P. 4882-4886.
29. Graphite-to-diamond transformation induced by ultrasonic cavitation / A.Kh. Khachatryan, S.G. Aloyan, P.W. May et al. // Diam. Relat. Mater. 2008. V. 17, no. 6. P. 931-936.
30. Способ получения синтетических алмазов: пат. 2052378 Рос. Федерация: МПК6 С 01 В 31/06, В 01 J 3/08 / автор и заявитель Галышкин Н.В.; патентообладатель Галышкин Н.В.
31. Способ получения алмазов: пат. 2083489 Рос. Федерация: МПК6 С 01 В 31/06 / авторы и заявители Зубрилов С.П., Зубрилов А.С.; патентообладатели Зубрилов С.П., Зубрилов А.С.
32. Sputter deposition of dense diamond-like carbon films at low temperature / J.J. Cuomo, J.P. Doyle, J. Bruley, J.C. Liu // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. P. 466-468.
33. Aust, R.B. Carbon: a new crystalline phase / R.B. Aust, H.G. Drickamer // Science. 1963. V. 140. P. 817-819.

34. Покропивный, В.В. Структура "кубического графита" – простой кубический фуллерит C_{24} / В.В. Покропивный, А.В. Покропивный // ФТТ. 2004. Т. 46, № 2. С. 380-382.
35. Bundy, F.P. Hexagonal diamond – a new form of carbon / F.P. Bundy, J.S. Kasper // J. Chem. Phys. 1967. V. 46, no. 9. P. 3437-3446.
36. Матюшенко, Н.Н. Новая плотная модификация кристаллического углерода C_8 / Н.Н. Матюшенко, В.Е. Стрельницкий, В.А. Гусев // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 30, № 4. С. 218-221.
37. Johnston, R.L. Superdense carbon, C_8 : Supercubane or analogue of γ -Si? / R.L. Johnston, R. Hoffmann // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 810-819.
38. Vora, H. Structural investigation of thin films of diamondlike carbon / H. Vora, T.J. Moravec // J. Appl. Phys. 1981. V. 52, no. 10. P. 6151-615.
39. Homogeneous nucleation of diamond powder in the gas phase / M. Frenklach, R. Kematick, D. Huang et al. // J. Appl. Phys. 1989. V. 66, no. 1. P. 395-399.
40. Diamond polytypes in the chemical vapor deposited diamond films / S. Bhargava, H.D. Bist, S. Sahli // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67, no. 12. P. 1706-1708.
41. Electronic structure of the 4H polytype of diamond / A.K. Sharma, H.G. Salunke, G.P. Das // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8, no. 31. P. 5801-5809.
42. Kapil, R. Synthesis of 15R polytype of diamond in oxy-acetylene flame grown diamond thin films / R. Kapil, B.R. Mehta, V.D. Vankar // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68, no. 18. P. 2520-2522.
43. Kapil, R. Growth of 8H polytype of diamond using cyclic growth/etch oxy-acetylene flame setup / R. Kapil, B.R. Mehta, V.D. Vankar // Thin Solid Films. 1998. V. 312, no. 1. P. 106-110.
44. X-ray induced synthesis of 8H diamond / Z. Wang, Y. Zhao, C.-S. Zha et al. // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 3303-3307.
45. Gogotsi, Y.G. Pressure-induced phase transformations in diamond / Y.G. Gogotsi, A. Kailer, K.G. Nickel // J. Appl. Phys. 1998. V. 84, no. 3. P. 1299-1305.
46. Lifshitz, Y. Nanostructure: epitaxial diamond polytypes on silicon / Y. Lifshitz, X.F. Duan, N.G. Shang et al. // Nature. 2001. V. 412. P. 404.

47. Miki-Yoshida, M. Cubic phases of carbon obtained from soot / M. Miki-Yoshida, L. Rendon, M. Jose-Yacaman // Carbon. 1993. V. 31, no. 5. P. 843-846.
48. Khabashesku, V.N. Polymerization of single-wall carbon nanotubes under high pressures and high temperatures / V.N. Khabashesku, Z. Gu, B. Brinson et al. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 11155-11162.
49. Yamada, K. Shock synthesis of a new cubic form of carbon / K. Yamada // Carbon. 2003. V. 41. P. 1309-1313.
50. Goresy, A.El A new natural, super-hard, transparent polymorph of carbon from the Popigai impact crater, Russia / A.El Goresy, L.S. Dubrovinsky, P. Gillet et al. // C. R. Geosci. 2003. V. 335, no. 12. P. 889-898.
51. Wang, Z.W. A quenchable superhard carbon phase synthesized by cold compression of carbon nanotubes / Z.W. Wang, Y.S. Zhao, K. Tait et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2004. V. 101, no. 38. P. 13699-13702.
52. Novel superhard carbon: C-centered orthorhombic C₈ / Z. Zhao, Bo Xu, X.-F. Zhou et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 215502.
53. Families of superhard crystalline carbon allotropes constructed via cold compression of graphite and nanotubes / H. Niu, X.-Q. Chen, S. Wang et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 135501.
54. Micro- and nanocubes of carbon with C₈-like and blue luminescence / P. Liu, Y.L. Cao, C.X. Wang et al. // Nano Lett. 2008. V. 8, no. 8. P. 2570-2575.
55. Pseudo-topotactic conversion of carbon nanotubes to T-carbon nanowires under picosecond laser irradiation in methanol / J.Y. Zhang, R. Wang, X. Zhu et al. // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 683.
56. T-carbon: A novel carbon allotrope / X.-L. Sheng, Q.-B. Yan, F. Ye et. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 155703.
57. Supercritical fluid synthesis and possible properties of «cubic graphite» / A.V. Pokropivny, A.N. Enyashin, A.S. Smolyar et al. // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2020. V. 11, no. 4. P. 408-416.
58. Burdett, J.K. The moments method and elemental structures / J.K. Burdett, S. Lee // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3063-3082.

59. Baughman, R.H. Tubulanes: carbon phases based on cross-linked fullerene tubules / R.H. Baughman, D.S. Galvao // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 211, no. 1. P. 110-118.
60. Schultz, P.A. Small rings and amorphous tetrahedral carbon / P.A. Schultz, K. Leung, E.B. Stechel // Phys. Rev. B. 1999. V. 59, no. 2. P. 733-741.
61. Clark, S.J. Theoretical stability limit of diamond at ultrahigh pressure / S.J. Clark, G.J. Ackland, J. Crain // Phys. Rev. B. 1995. V. 52, no. 21. P. 15035-15038.
62. Domingos, H.S. Carbon allotropes and strong nanotube bundles / H.S. Domingos // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 9083-9091.
63. Hypothetical hard structures of carbon with cubic symmetry / F.J. Ribeiro, P. Tangney, S.G. Louie, M.L. Cohen // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 172101.
64. Superhard monoclinic polymorph of carbon / Q. Li, Y. Ma, A.R. Oganov et al. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 175506.
65. Pickard, C.J. Hypothetical low-energy chiral framework structure of group 14 elements / C.J. Pickard, R.J. Needs // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 014106.
66. Denser than diamond: ab initio search for superdense carbon allotropes / Q. Zhu, A.R. Oganov, M.A. Salvado et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 196410.
67. Wang, J.-T. Low-temperature phase transformation from graphite to sp^3 orthorhombic carbon / J.-T. Wang, C. Chen, Y. Kawazoe // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 075501.
68. Zhu, Q. Systematic search for low-enthalpy sp^3 carbon allotropes using evolutionary metadynamics / Q. Zhu, Q. Zeng, A.R. Oganov // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 201407(R).
69. Exotic cubic carbon allotropes / M. Hu, F. Tian, Z. Zhao et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 24233-24238.
70. Crystal structure of cold compressed graphite / M. Amsler, J.A. Flores-Livas, L. Lehtovaara et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 065501.
71. Wang, J.-T. Orthorhombic carbon allotrope of compressed graphite: Ab initio calculations / J.-T. Wang, C. Chen, Y. Kawazoe // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 033410.

72. Prediction of a novel monoclinic carbon allotrope / M. Amsler, J.A. Flores-Livas, S. Botti et al. // *Eur. Phys. J. B.* 2013. V. 86. P. 383.
73. Mujica, A. Low-energy tetrahedral polymorphs of carbon, silicon, and germanium / A. Mujica, C.J. Pickard, R.J. Needs // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 91. P. 214104.
74. Two novel superhard carbon allotropes with honeycomb structures / W. Zhang, C. Chai, Q. Fan et al. // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 126. P. 145704.
75. Three new tetragonal superhard sp^3 carbon allotropes / Y. Zhou, X. Chen, S.-L. Liu, L.-H. Gan // *Solid State Commun.* 2021. V. 323. P. 114095.
76. Carbon clathrates as strong lightweight structures / J. Zhu, Ke Xu, Z. Zhang et al. // *Int. J. Mech. Sci.* 2021. V. 202-203. P. 106509.
77. P222₁-C₈: a novel carbon allotrope denser than diamond / M. Liao, F. Wang, J. Zhu et al. // *Scr. Mater.* 2022. V. 212. P. 114549.
78. Равновесные структуры из углеродных алмазоподобных кластеров и их упругие свойства / Д.С. Лисовенко, Ю.А. Баимова, Л.Х. Рысаева и др. // *ФТТ.* 2017. Т. 59, № 4. С. 801-809.
79. Stability, elastic properties and deformation behavior of graphene-based diamond-like phases / L.Kh. Rysaeva, D.S. Lisovenko, V.A. Gorodtsov, J.A. Baimova // *Comput. Mater. Sci.* 2020. V. 172. P. 109355.
80. Exploration of carbon allotropes with four-membered ring structures on quantum chemical potential energy surfaces / K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto // *J. Comput. Chem.* 2018. V. 40, no. 1. P. 14-28.
81. Carbon vs silicon polyprismanes: a comparative study of metallic sp^3 -hybridized allotropes / M.M. Maslov, K.S. Grishakov, M.A. Gimaldinova, K.P. Katin // *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2020. V. 28. P. 97-103.
82. Systematic enumeration of crystalline networks with only sp^2 configuration in cubic lattices / C. He, L.Z. Sun, C.X. Zhang, J.X. Zhong // *arXiv:1302.6430*. (Препринт / [cond-mat.mtrl-sci]).
83. Two viable three-dimensional carbon semiconductors with an entirely sp^2 configuration / C. He, L. Sun, C. Zhang, J. Zhong // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 680-684.

84. Brown, F. Editorial opinion: Chemoinformatics – a ten year update / F. Brown // Curr. Opin. Drug. Discov. Devel. 2005. V. 8, no. 3. P. 296-302.
85. Superhard superstrong carbon clathrate / Z. Li, M. Hu, M. Ma et al. // Carbon. 2016. V. 105. P. 151-155.
86. Systematic enumeration of crystalline networks / O. Delgado-Friedrichs, A.W.M. Dress, D.H. Huson et al. // Nature. 1999. V. 400. P. 644-647.
87. Oganov, A.R. Modern methods of crystal structure prediction / A.R. Oganov. Berlin: Wiley-VCH, 2010. 274 p.
88. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. B. 1964. V. 136, no. 3. P. 864-871.
89. Kohn, W. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas / W. Kohn, I.J. Sham // Phys. Rev. A. 1965. V. 137, no. 6. P. 1697-1705.
90. Perdew, J.P. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: generalized gradient approximation / J.P. Perdew, W. Yue // Phys. Rev. B. 1986. V. 33, no. 12. P. 8800-8802.
91. Becke, A.D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics / A.D. Becke // J. Chem. Phys. 2014. V. 140, no. 18. P. A301.
92. Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77, no. 18. P. 3865-3868.
93. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21, no. 39. P. 395502.
94. Troullier, N. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations / N. Troullier, J.L. Martins // Phys. Rev. B. 1991. V. 43, no. 3. P. 1993-2006.
95. Monkhorst, H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // Phys. Rev. B. 1976. V. 13, no. 12. P. 5188-5192.
96. Kittel, C. Introduction to solid states physics. 7th ed. / C. Kittel. New York: Wiley, 1996. 673 p.
97. Occelli, F. Properties of diamond under hydrostatic pressures up to 140 GPa / F. Occelli, P. Loubeyre, R. Letoullec // Nat. Mater. 2003. V. 2. P. 151-154.

98. McSkimin, H.J. Elastic moduli of diamond as a function of pressure and temperature / H.J. McSkimin, P. Andreatch // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 2944-2948.
99. Umeno, Y. Ideal shear strength under compression and tension in C, Si, Ge, and cubic SiC: An ab initio density functional theory study / Y. Umeno, Y. Shiihara, N. Yoshikawa // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. V. 23. P. 385401.
100. Hardness of covalent crystals / F. Gao, J. He, E. Wu et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91, no. 1. P. 015502.
101. Andrievski, R.A. Superhard materials based on nanostructured high-melting point compounds: Achievements and perspectives / R.A. Andrievski // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2001. V. 19, no. 4. P. 447-452.
102. Sharma, U.D. Effect of pressure on nanomaterials / U.D. Sharma, M. Kumar // Physica B. 2010. V. 405. P. 2820-2826.
103. Ландау, Л.Д. Теория упругости / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. 248 с.
104. Watts, B. Methods in carbon K-edge NEXAFS: Experiment and analysis / B. Watts, L. Thomsen, P.C. Dastoor // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2006. V. 151, no. 2. P. 105-120.
105. Lippitz, A. Plasma bromination of HOPG surfaces: A NEXAFS and synchrotron XPS study / A. Lippitz, J.F. Friedrich, W.E.S. Unger // Surface Science. 2013. V. 611. P. L1-L7.
106. Synthesis and characterization of a nanocrystalline diamond aerogel / P.J. Pauzauskie, J.C. Crowhurst, M.A. Worsley et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2011. V. 108, no. 21. P. 8550-8553.
107. X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials: Application to the K edge in diamond and α -quartz / M. Taillefumier, D. Cabaret, A.-M. Flank, F. Mauri // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 195107.
108. First-principles calculations of x-ray absorption in a scheme based on ultrasoft pseudopotentials: From α -quartz to high- T_c compounds / C. Gougoussis, M. Calandra, A.P. Seitsonen, F. Mauri // Phys. Rev. B. 2009. V. 80, no. 7. P. 075102.

109. Ehlert, C. C K-edge NEXAFS spectra of graphene with physical and chemical defects: A study based on density functional theory / C. Ehlert, W.E.S. Unger, P. Saalfrank // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 14083.
110. Bassani, F. Electronic states and optical transitions in solids / F. Bassani, G. Pastori-Parravicini. Oxford, New York, Toronto: Pergamon Press, 1975. 391 p.
111. Pan, L.S. Diamond: electronic properties and application / L.S. Pan. Norwell: Kluwer Acad. Publishers, 1995. 435 p.
112. Willatzen, M. Linear muffin-tin-orbital and k·p calculations of effective masses and band structure of semiconducting diamond / M. Willatzen, M. Cardona // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 50, no. 24. P. 18054-18059.
113. A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes / V. Thapliyal, M.E. Alabdulkarim, D.R. Whelan et al. // *Diam. Relat. Mater.* 2022. V. 127. P. 109180.
114. Porezag, D. Infrared intensities and Raman-scattering activities within density-functional theory / D. Porezag, M.R. Pederson // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54, no. 11. P. 7830-7836.
115. Lazzeri, M. First-principles calculation of vibrational Raman spectra in large systems: Signature of small rings in crystalline SiO₂ / M. Lazzeri, F. Mauri // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 90, no. 3. P. 036401.
116. Giannozzi, P. Vibrational and dielectric properties of C₆₀ from density functional perturbation theory / P. Giannozzi, S. Baroni // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. P. 8537-8539.
117. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
118. Swanson, H.E. Standard X-ray diffraction powder patterns / H.E. Swanson, R.K. Fuyat // *Natl. Bur. Stand., Circ.* 539, V. II. New-York: Wiley, 1955. P. 5.
119. Sundqvist, B. Carbon under pressure / B. Sundqvist // *Phys. Rep.* 2021. V. 909. P. 1-73.
120. Еркимбаев, А.О. Систематизация данных по физико-химическим свойствам и применению углеродных наноструктур / А.О. Еркимбаев, В.Ю. Зицерман, Г.А. Кобзев // *Теплофизика высоких температур.* 2010. Т. 48, № 6. С. 869-876.

121. Heimann, R.B. Carbon allotropes: A suggested classification scheme based on valence orbital hybridization / R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, Y. Koga // Carbon. 1997. V. 35, no. 10-11. P. 1654-1658.
122. Беленков, Е.А. Классификация углеродных структур / Е.А. Беленков // VIII Международная конференция «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Судак, Крым, Украина: Национальная академия наук Украины, 2003. С. 730-733.
123. Беленков, Е.А. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение / Е.А. Беленков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский / Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 169 с.
124. Carbon nanostructures for advanced composites / Y. Hu, J. Shenderova, Z. Hu et al. // Rep. Prog. Phys. 2006. V. 69, no. 6. P. 1847-1895.
125. Кацай, М.Я. Схема классификации наноразмерных и объемных модификаций углерода / М.Я. Кацай, В.Д. Бланк // Химия и химическая технология. 2011. Т. 54, № 7. С. 13-18.
126. Architecture of graphdiyne nanoscale films / G. Li, Y. Li, H. Liu et al. // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 3256-3258.
127. Broad family of carbon nanoallotropes: Classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures / V. Georgakilas, J.A. Perman, J. Tucek, R. Zboril // Chem. Rev. 2015. V. 115, no. 11. P. 4744-4822.
128. Новые каркасные наноструктуры из атомов углерода в состояниях sp^2 - и sp^3 -гибридизации / Е.А. Беленков, А.Л. Ивановский, С.Н. Ульянов, Ф.К. Шабиев // ЖСХ. 2005. Т. 56, № 6. С. 1001-1007.
129. Беленков, Е.А. Структура карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов / Е.А. Беленков, И.В. Шахова // ФТТ. 2011. Т. 53, № 11. С. 2265-2272.
130. Robertson, J. Hard amorphous (diamond-like) carbons / J. Robertson // Prog. Solid St. Chem. 1991. V. 21. P. 199-333.
131. Franklin, R.E. The interpretation of diffuse x-ray diagrams of carbon / R.E. Franklin // Acta Cryst. 1950. V. 3, no. 2. P. 107-121.

132. Franklin, R.E. The structure of graphitic carbon / R.E. Franklin // *Acta Cryst.* 1951. V. 4, no. 3. P. 253-261.
133. Maire, J. Graphitization of soft carbon / J. Maire, J. Mering // *Chemistry and Physics of Carbon*. New York: Dekker, 1970. V. 6. P. 125-190.
134. Lachter, J. Interstitial in graphite and disorder carbons / J. Lachter, R.H. Bragg // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33, no. 12. P. 8903-8905.
135. Стишов, С.М. Загадки синтеза алмаза в Институте физики высоких давлений АН СССР / С.М. Стишов // *УФН*. 2019. Т. 189, № 7. С. 752-758.
136. Confined linear carbon chains as a route to bulk carbene / L. Shi, P. Rohringer, K. Suenaga et al. // *Nat. Mater.* 2016. V. 15. P. 634-640.
137. An sp-hybridized molecular carbon allotrope, cyclo[18]carbon / K. Kaiser, L.M. Scriven, F. Schulz et al. // *Science*. 2019. V. 365, no. 459. P. 1299-1301.
138. C₆₀: Buckminsterfullerene / H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien et al. // *Nature*. 1985. V. 318, no. 6042. P. 162-163.
139. Iijima, S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter / S. Iijima, T. Ichihashi // *Nature*. 1993. V. 363. P. 603-605.
140. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls / D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries et al. // *Nature*. 1993. V. 363. P. 605-607.
141. Electric field effect in atomically thin carbon films / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov et al. // *Science*. 2004. V. 306, № 5696. P. 666-669.
142. A hypothetical metallic allotrope of carbon / R. Hoffmann, T. Hughbanks, M. Kertesz, P.H. Bird // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 4831-4832.
143. Structural properties of a three-dimensional all-sp² phase of carbon / A.Y. Liu, M.L. Cohen, K.C. Hass, M.A. Tamor // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 43, no. 8. P. 6742-6745.
144. Vanderbilt, D. Negative-curvature fullerene analog of C₆₀ / D. Vanderbilt, J. Tersoff // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68, no. 4. P. 511-513.
145. O'Keeffe, M. Predicted new low energy forms of carbon / M. O'Keeffe, G.B. Adams, O.F. Sankey // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68, no. 15. P. 2325-2328.
146. Baughman, R.H. Negative volumetric thermal expansion for proposed hinged phases / R.H. Baughman, D.S. Galvao // *Chem. Phys. Lett.* 1995. V. 240. P. 180-184.

147. Thermodynamic behavior of the carbon schwarzite fcc (C₃₆)₂ / V. Rosato, M. Celino, G. Benedek, S. Gaito // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 60, no. 24. P. 16928-16933.
148. New metallic carbon crystal / M. Itoh, M. Kotani, H. Naito et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 055703.
149. Беленков, Е.А. Структура 3D-графита / Е.А. Беленков, В.А. Али-Паша // *Кристаллография*. 2011. Т. 56, № 1. С. 13-18.
150. Rohlfing, E.A. Production and characterization of supersonic carbon cluster beams / E.A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 3322-3330.
151. Solid C₆₀: A new form of carbon / W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman // *Nature*. 1990. V. 347. P. 354-358.
152. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. 1991. V. 354, no. 6348. P. 56-64.
153. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes / A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev et al. // *Science*. 1996. V. 273, no. 5274. P. 483-487.
154. Smith, B.W. Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes / B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi // *Nature*. 1998. V. 396, no. 6709. P. 323-324.
155. Ugarte, D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation / D. Ugarte // *Nature*. 1992. V. 359. P. 707-709.
156. Interpenetrating metal-organic and inorganic 3D networks: A computer-aided systematic investigation. Part I. Analysis of the Cambridge structural database / V.A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani, D.M. Proserpio // *Cryst. Eng. Comm.* 2004. V. 6, no. 65. P. 377-395.
157. Blatov, V.A. Periodic-graph approaches in crystal structure prediction / V.A. Blatov, D.M. Proserpio. *Modern methods of crystal structure prediction*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. P. 1-28.
158. What do we know about three-periodic nets? / O. Delgado-Friedrichs, M.D. Foster, M. O'Keeffe et al. // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. P. 2533-2554.
159. Supramolecular coordination assemblies constructed from multifunctional azole-containing carboxylic acids / Y. Deng, H. Liu, Bo Yu, M. Yao // *Molecules*. 2010. V. 15. P. 3478-3506.

160. Станкевич, И.В. Структурная химия кристаллического углерода: геометрия, стабильность, электронный спектр / И.В. Станкевич, М.В. Никеров, Д.А. Бочвар // Успехи химии. 1984. Т. 53, № 7. С. 1101-1124.
161. Беленков, Е.А. Структура новых углеродных фаз из карбиновых наноклец / Е.А. Беленков, Ф.К. Шабиев // Кристаллография. 2007. Т. 52, № 2. С. 299-304.
162. Wells, A.F. Three-dimensional nets and polyhedra / A.F. Wells. New York: Wiley, 1977. 268 p.
163. Wells, A.F. Further studies of three-dimensional nets / A.F. Wells. Knoxville: American Crystallographic Association, 1979. ACA Monograph No 8. 73 p.
164. O'Keeffe, M. Uninodal 4-connected 3D nets. III. Nets with three or four 4-rings at a vertex / M. O'Keeffe // Acta Cryst. 1995. V. A51. P. 916-920.
165. Галиулин, Р.В. Кристаллографическая картина мира / Р.В. Галиулин // УФН. 2002. Т. 172, № 2. С. 229-233.
166. Han, S. Enumeration of four-connected three-dimensional nets. I. Conversion of all edges of simple three-connected two-dimensional nets into crankshaft chains / S. Han, J.V. Smith // Acta Cryst. 1999. V. A55. P. 332-341.
167. Han, S. Enumeration of four-connected three-dimensional nets. II. Conversion of edges of three-connected 2D nets into zigzag chains / S. Han, J.V. Smith // Acta Cryst. 1999. V. A55. P. 342-359.
168. Han, S. Enumeration of four-connected three-dimensional nets. III. Conversion of edges of three-connected two-dimensional nets into saw chains / S. Han, J.V. Smith // Acta Cryst. 1999. V. A55. P. 360-382.
169. Neves, A.J. Properties, growth and applications of diamond / A.J. Neves, M.H. Nazare. London: Institution of Engineering and Technology, 2001. 427 p.
170. Donnet, C. Tribology of diamond-like carbon films: Fundamentals and applications / C. Donnet, A. Erdemir. New York: Springer Science + Business Media, LLC, 2008. 664 p.
171. Liander, H. Artificial diamonds / H. Liander, E. Lundblad // ASEA (Allmanna Svenska Elektriska Aktiebolaget, Vasteras, Sweden) Journal. 1955. V. 28. P. 97.

172. Grimsditch, M.H. Brillouin scattering in diamond / M.H. Grimsditch, A.K. Ramdas // Phys. Rev. B. 1975. V. 11, no. 8. P. 3139-3148.
173. Бражкин, В.В. Ультратвердые наноматериалы: мифы и реальность / В.В. Бражкин // УФН. 2020. Т. 190, № 6. С. 561-584.
174. Fahy, S. High-pressure structural and electronic properties of carbon / S. Fahy, S.G. Louie // Phys. Rev. B. 1987. V. 36, no. 6. P. 3373-3385.
175. Григорьев, И.С. Физические величины: Справочник / И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов. М.: Энергатоиздат, 1991. 1232 с.
176. Frondel, C. Lonsdaleite, a hexagonal polymorph of diamond / C. Frondel, U.B. Marvin // Nature. 1967. V. 214. P. 587-589.
177. Hanneman, R.E. Hexagonal diamonds in meteorites: Implications / R.E. Hanneman, H.M. Strong, F.P. Bundy // Science. 1967. V. 155. P. 995-997.
178. Rietmeijer, F.J.M. Metastable carbon in two chondritic porous interplanetary dust particles / F.J.M. Rietmeijer, I.D.R. Mackinnon // Nature. 1987. V. 326. P. 162-165.
179. Diamond synthesis by weak shock loading / T. Sekine, M. Akaishi, N. Setaka, K.-I. Kondo // J. Mater. Science. 1987. V. 22. P. 3615-3619.
180. High-pressure in situ x-ray-diffraction study of the phase transformation from graphite to hexagonal diamond at room temperature / T. Yagi, W. Utsumi, M. Yamakata et al. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46, no. 10. P. 6031-6039.
181. Zinc-blende - wurtzite polytypism in semiconductors / C.-Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger // Phys. Rev. B. 1992. V. 46, no. 16. P. 10086-10097.
182. First-principles studies of diamond polytypes / B. Wen, J. Zhao, M.J. Bucknum et al. // Diam. Relat. Mater. 2008. V. 17. P. 356-364.
183. Harder than diamond: Superior indentation strength of wurtzite BN and lonsdaleite / Z. Pan, H. Sun, Yi Zhang, C. Chen // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102, no. 5. P. 055503.
184. Бекенев, В.Л. Электронная структура и модули упругости новой аллотропной модификации углерода – простого кубического фуллерита C_{24} / В.Л. Бекенев, В.В. Покропивный // ФТТ. 2006. Т. 48, № 7. С. 1324-1328.

- 185.** Yin, M.T. Si-III (BC-8) crystal phase of Si and C: Structural properties, phase stabilities, and phase transitions / M.T. Yin // *Phys. Rev. B*. 1984. V. 30, no. 4. P. 1773-1776.
- 186.** Biswas, R. Complex tetrahedral structures of silicon and carbon under pressure / R. Biswas, R.M. Martin, R.J. Needs, O.H. Nielsen // *Phys. Rev. B*. 1984. V. 30, no. 6. P. 3210-3213.
- 187.** Stability and electronic properties of complex structures of silicon and carbon under pressure: Density-functional calculations / R. Biswas, R.M. Martin, R.J. Needs, O.H. Nielsen // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 35, no. 18. P. 9559-9568.
- 188.** Mailhot, C. Atmospheric-pressure stability of energetic phases of carbon / C. Mailhot, A.K. McMahan // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 44, no. 21. P. 11578-11591.
- 189.** Theoretical study of high-density phases of covalent semiconductors. I. Ab initio treatment / J. Crain, S.J. Clark, G.J. Ackland et al. // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 49, no. 8. P. 5329-5340.
- 190.** Pokropivny, A. «C₈ phase»: Supercubane, tetrahedral, BC-8 or carbon sodalite? / A. Pokropivny, S. Volz // *Phys. Status Solidi B*. 2012. V. 249, no. 9. P. 1704-1708.
- 191.** Eaton, P.E. The cubane system / P.E. Eaton, T.W. Cole, Jr. // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. V. 86. P. 962-964.
- 192.** Body-centered tetragonal C₄: A viable sp³ carbon allotrope / K. Umemoto, R.M. Wentzcovitch, S. Saito, T. Miyake // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 104, P. 125504.
- 193.** Ab initio study of the formation of transparent carbon under pressure / X.-F. Zhou, G.-R. Qian, X. Dong et al. // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 82. P. 134126.
- 194.** Zhao, Y.X. X-ray diffraction data for graphite to 20 GPa / Y.X. Zhao, I.L. Spain // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 40, no. 2. P. 993-997.
- 195.** Hanfland, M. Optical reflectivity of graphite under pressure / M. Hanfland, K. Syassen, R. Sonnenschein // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 40, no. 3. P. 1951-1954.
- 196.** Utsumi, W. Light-transparent phase formed by room-temperature compression of graphite / W. Utsumi, T. Yagi // *Science*. 1991. V. 252. P. 1542-1544.
- 197.** Yagi, T. New functional materials / T. Yagi, W. Utsumi. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1993. Vol. C. P. 99-106.

198. Miller, E.D. Quenchable transparent phase of carbon / E.D. Miller, D.C. Nesting, J.V. Badding // *Chem. Mater.* 1997. V. 9. P. 18-22.
199. A carbon phase that graphitizes at room temperature / R.H. Baughman, A.Y. Liu, C. Cui, P.J. Schields // *Synthetic Metals.* 1997. V. 86. P. 2371-2374.
200. Pisani, L. Stability of the ferromagnetic state in a mixed sp^2 - sp^3 carbon system / L. Pisani, B. Montanari, N.M. Harrison // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80. P. 104415.
201. Systematic prediction of crystal structures: an application to sp^3 -hybridized carbon polymorphs / R.T. Strong, C.J. Pickard, V. Milman et al. // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. P. 045101.
202. Connetable, D. Effect of pentagons in sp^3 systems on electronic, elastic, and vibrational properties: case of chiral structures / D. Connetable // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. P. 035206.
203. A new carbon allotrope with six-fold helical chains in all- sp^2 bonding networks / J.-T. Wang, C. Chen, E. Wang, Y. Kawazoe // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. P. 4339.
204. Hierarchically structured diamond composite with exceptional toughness / Y. Yue, Y. Gao, W. Hu et al. // *Nature.* 2020. V. 582. P. 370-374.
205. Bonding changes in compressed superhard graphite / W.L. Mao, H.-K. Mao, P.J. Eng et al. // *Science.* 2003. V. 302, no. 5644. P. 425-427.
206. Electronic, optical, and mechanical properties of superhard cold-compressed phases of carbon / H. Niu, P. Wei, Y. Sun et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. P. 031901.
207. Shock compression and flash heating of graphite/metal mixtures at temperatures up to 3200 K and pressures up to 25 GPa / J. Kleiman, R.B. Heimann, D. Hawken, N.M. Salansky // *J. Appl. Phys.* 1984. V. 56, no. 5. P. 1440-1454.
208. Nanostructure and formation mechanism of proto diamond shock-synthesized from graphite / K. Yamada, G. Burkhard, Y. Tanabe, A.B. Sawaoka // *Carbon.* 1999. V. 37. P. 275-280.
209. Raffy, C. Properties of hexagonal polytypes of group-IV elements from first-principles calculations / C. Raffy, J. Furthmuller, F. Bechstedt // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. P. 075201.

210. Wide-band-gap Si in open fourfold-coordinated clathrate structures / G.B. Adams, M. O'Keeffe, A.A. Demkov et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 49, no. 12. P. 8048-8053.
211. Blase, X. Quasiparticle band structure and screening in silicon and carbon clathrates / X. Blase // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. P. 035211.
212. Zipoli, F. Electron-phonon coupling in halogen-doped carbon clathrates from first principles / F. Zipoli, M. Bernasconi, G. Benedek // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. P. 205408.
213. Connetable, D. First-principles calculations of carbon clathrates: Comparison to silicon and germanium clathrates / D. Connetable // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82. P. 075209.
214. Phase stability of carbon clathrates at high pressure / J.-T. Wang, C. Chen, D.-S. Wang et al. // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. P. 063507.
215. Bernasconi, M. Clathrates as effective p-type and n-type tetrahedral carbon semiconductors / M. Bernasconi, S. Gaito, G. Benedek // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61, no. 19. P. 12689-12692.
216. Benedek, G. The carbon clathrate hex-C16 / G. Benedek, M. Bernasconi, A. Gambirasio // *Phys. Status Solidi B.* 2003. V. 237, no. 1. P. 296-300.
217. Чистяков, А.Л. Новая аллотропная форма углерода $[C_{28}]_n$ на основе фуллерена C_{20} и кубического кластера C_8 и ее аналоги для элементов Si и Ge: компьютерное моделирование / А.Л. Чистяков, И.В. Станкевич, А.Л. Корлюков // *ФТТ.* 2005. Т. 47, № 1. С. 184-190.
218. Superhard sp^3 carbon allotropes with odd and even ring topologies / D. Selli, I.A. Baburin, R. Martonak, S. Leoni // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 161411(R).
219. Possible high-pressure phase of diamond / S. Serra, G. Benedek, M. Facchinetti, L. Miglio // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57, no. 10. P. 5661-5667.
220. Hoffmann, R. A hypothetical metallic allotrope of carbon / R. Hoffmann, T. Hughbanks, M. Kertesz, P.H. Bird // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 4831-4832.
221. Denser than diamond: Ab initio search for superdense carbon allotropes / Q. Zhu, A.R. Oganov, M.A. Salvado et al. // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. P. 193410.

222. Sun, J. Structural transformations in carbon under extreme pressure: Beyond diamond / J. Sun, D.D. Klug, R. Martonak // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 194512.
223. O'Keeffe, M. Predicted new low energy forms of carbon / M. O'Keeffe, G.B. Adams, O.F. Sankey // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68, no. 15. P. 2325-2328.
224. Liu, A.Y. Theoretical study of a hypothetical metallic phase of carbon / A.Y. Liu, M.L. Cohen // Phys. Rev. B. 1992. V. 45, no. 9. P. 4579-4581.
225. Rignanes, G.M. Hypothetical three-dimensional all-sp² carbon phase / G.M. Rignanes, J.C. Charlier // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 125415.
226. Two viable three-dimensional carbon semiconductors with an entirely sp² configuration / C.Y. He, L.Z. Sun, C.X. Zhang, J.X. Zhong // Phys. Chem. Phys. Chem. 2013. V. 15. P. 680-684.
227. Stankevich, I.V. The structural chemistry of crystalline carbon: Geometry, stability, and electronic spectrum / I.V. Stankevich, M.V. Nikerov, D.A. Bochvar // Russ. Chem. Rev. 1984. V. 53, no. 7. P. 640-665.
228. Systematic prediction of crystal structures / B. Winkler, C. J. Pickard, V. Milman, G. Thimm // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 337. P. 36-42.
229. New metallic carbon crystal / M. Itoh, M. Kotani, H. Naito et al. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 055703.
230. Systematic enumeration of crystalline networks with only sp² configuration in cubic lattices / C. He, L.Z. Sun, C.X. Zhang, J.X. Zhongar // arXiv:1302.6430v1 [cond-mat.mtrl-sci] 26 Feb 2013.
231. Nitrogen doping in purely sp² bonded forms of carbon / G. Jungnickel, P.K. Sitch, T. Frauenheim et al. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57, no. 2. P. R661-665.
232. Tamor, M.A. Hypothetical superhard carbon metal / M.A. Tamor, K.C. Hass // J. Mater. Res. 1990. V. 5, no. 11. P. 2273-2276.
233. Huang, M.Z. Electronic properties of negative-curvature periodic graphitic carbon surfaces / M.Z. Huang, W.Y. Ching, T. Lenosky // Phys. Rev. B. 1993. V. 47, no. 3. P. 1593-1606.

234. Allinger, N.L. Conformational Analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V_1 and V_2 torsional terms / N.L. Allinger // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99, no. 25. P. 8127-8134.
235. Yin, M.T. Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to Si and Ge / M.T. Yin, M.L. Cohen // Phys. Rev. B. 1982. V. 26, no. 10. P. 5668-5687.
236. Pressure-induced transformation path of graphite to diamond / S. Scandolo, M. Bernasconi, G.L. Chiarotti et al. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. P. 4015-4018.
237. Беленков, Е.А. Структура кристаллов идеального карбина / Е.А. Беленков, В.В. Мавринский // Кристаллография. 2008. Т. 53, № 1. С. 83-87.
238. Compressed carbon nanotubes: A family of new multifunctional carbon allotropes / M. Hu, Z. Zhao, F. Tian et al. // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1331.
239. Baerlocher, Ch. Atlas of zeolite framework types. Sixth revised edition / Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson. Amsterdam: Elsevier, 2007. 398 p.
240. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks / K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2006. V. 103, no. 27. P. 10186-10191.
241. C_{20} carbon clusters: Fullerene-boat-sheet generation, mass selection, photoelectron characterization / H. Prinzbach, F. Wahl, A. Weiler et al. // Chemistry. A European Journal. 2006. V. 12. P. 6268-6280.
242. Kern, F. The thermal decomposition of cyclobutene / F. Kern, W.D. Walters // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1952. V. 38, no. 11. P. 937-942.
243. Ipatiew, Wl. Pyrogenetische contactreactionen organischer verbindungen / Wl. Ipatiew, W. Huhn // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 1903. Bd. 36, H. 2. S. 2014-2016.
244. Tetra-tert-butyltetrahedrane / G. Maier, S. Pfriem, U. Schafer, R. Matusch // Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 1978. V. 17, no. 7. P. 520-521.
245. Katz, T.J. Synthesis of prismane / T.J. Katz, N. Acton // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95, no. 8. P. 2738-2739.

246. Hopf, H. Step by step - from nonnatural to biological molecular ladders / H. Hopf // *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 2003. V. 42, no. 25. P. 2822-2825.
247. Hutmacher, H.-M. Tetraasterane, pentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]-dodecane / H.-M. Hutmacher, H.-G. Fritz, H. Musso // *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 1975. V. 14. P. 180-181.
248. Total synthesis of dodecahedrane / L.A. Paquette, R.J. Ternansky, D.W. Balogh, G. Kentgen // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105, no. 16. P. 5446-5450.
249. Clathrate structure of polymerized fullerite C₆₀ / J. Laranjeira, L. Marques, M. Melle-Franco // *Carbon*. 2022. V. 194. P. 297-302.
250. Baimova, J.A. Deformation behavior of threedimensional carbon structures under hydrostatic compression / J.A. Baimova, L.Kh. Rysaeva // *J. Struct. Chem.* 2018. V. 59, no. 4. P. 884-890.
251. Baimova, J.A. Deformation behavior of diamond-like phases: Molecular dynamics simulation / J.A. Baimova, L.Kh. Rysaeva, A.I. Rudskoy // *Diam. Relat. Mater.* 2018. V. 81. P. 154-160.
252. Elastic properties of diamond-like phases based on carbon nanotubes / L.Kh. Rysaeva, J.A. Baimova, S.V. Dmitriev et al. // *Diam. Relat. Mater.* 2019. V. 97. P. 107411.
253. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 / F.P. Bundy, W.A. Bassett, M.S. Weathers et al. // *Carbon*. 1996. V. 34, no. 2. P. 141-153.
254. Liu, Y. First-principles study of a novel superhard sp³ carbon allotrope / Y. Liu, M. Lu, M. Zhang // *Phys. Lett. A*. 2014. V. 378, no. 45. P. 3326-3330.
255. Crystal structure of graphite under room-temperature compression and decompression / Y. Wang, J.E. Panzik, B. Kiefer, K.K.M. Lee // *Sci. Rep.* 2012. V. 2. P. 520.
256. From zeolite nets to sp³ carbon allotropes: A topology-based multiscale theoretical study / I.A. Baburin, D.M. Proserpio, V.A. Saleev, A.V. Shipilova // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 1332-1338.

257. Zhai, J. A review on the structure of cold-compressed graphite phase / J. Zhai, A. Wan, W. Wu // *Mod. Phys. Lett. B*. 2015. V. 29, no. S1. P. 1530011.
258. Absence of a metallic phase at high pressures in C_{60} / M. Nunez-Regueiro, P. Monceau, A. Rassat et al. // *Nature*. 1991. V. 354, no. 5037. P. 289-291.
259. Effects of pressure and stress on C_{60} fullerite to 20 GPa / S.J. Duclos, K. Brister, R.C. Haddon et al. // *Nature*. 1991. V. 351. P. 380-382.
260. Yoo, C.S. Phase transformations in carbon fullerenes at high shock pressures / C.S. Yoo, W.J. Nellis // *Science*. 1991. V. 254. P. 1489-1491.
261. Moshary, F. Gap reduction and the collapse of solid C_{60} to a new phase of carbon under pressure / F. Moshary, N.H. Chen, I.F. Silvera // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 69, no. 3. P. 466-469.
262. New phases of C_{60} synthesized at high pressure / Y. Iwasa, T. Arima, R.M. Fleming et al. // *Science*. 1994. V. 264. P. 1570-1572.
263. A new phase transition in the T-P diagram of C_{60} fullerite / I.O. Bashkin, V.I. Rashchupkin, A.F. Gurov et al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1994. V. 6. P. 7491-7498.
264. Аморфизация фуллерита (C_{60}) при высоких давлениях / В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, Ю.В. Антонов и др. // *Письма в ЖЭТФ*. 1995. Т. 62, № 4. С. 328-333.
265. Nunez-Regueiro, M. Crushing C_{60} to diamond at room temperature / M. Nunez-Regueiro, P. Monceau, J.-L. Hodeau // *Nature*. 1992. V. 355. P. 237-239.
266. High-pressure transformations of C_{60} to diamond and sp^3 phases at room temperature and to sp^2 phases at high temperature / J.-L. Hodeau, J.M. Tonnerre, B. Bouchet-Fabre et al. // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 50, no. 14. P. 10311-10314.
267. Amorphous diamond from C_{60} fullerene / H. Hirai, K.-I. Kondo, N. Yoshizawa, M. Shiraishi // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 64. P. 1797-1799.
268. Moret, R. Structures, phase transitions and orientational properties of the C_{60} monomer and polymers / R. Moret // *Acta Cryst. A*. 2005. V. 61, no. 1. P. 62-76.
269. Superhard phase composed of single-wall carbon nanotubes / M. Popov, M. Kyotani, R.J. Nemanich, Y. Koga // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65. P. 033408.

270. Nanostructured superhard carbon phase obtained under high pressure with shear deformation from single-wall nanotubes HiPco / V.D. Blank, V.N. Denisov, A.N. Kirichenko et al. // *Physica B: Condensed Matter*. 2006. V. 382, no. 1-2. P. 58-64.
271. Polygonization of single-wall carbon nanotube bundles under high pressure / S. Rols, I.N. Goncharenko, R. Almairac et al. // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 64. P. 153401.
272. Nanotube nanoscience: a molecular-dynamics study / Y. Omata, Y. Yamagami, K. Tadano et al. // *Physica E*. 2005. V. 29. P. 454-468.
273. Pressure-induced interlinking of carbon nanotubes / T. Yildirim, O. Gulseren, C. Kilic, S. Ciraci // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 62, no. 19. P. 12648-12651.
274. Braga, S.F. Single wall carbon nanotubes polymerization under compression: An atomistic molecular dynamics study / S.F. Braga, D.S. Galvao // *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 419. P. 394-399.
275. Косаковская, З.Я. Нановолоконная углеродная структура / З.Я. Косаковская, Л.А. Чернозатонский, Е.А.Федоров // *Письма в ЖЭТФ*. 1992. Т. 56, № 1. С. 26-30.
276. Ion-irradiation-induced welding of carbon nanotubes / A.V. Krasheninnikov, K. Nordlund, J. Keinonen, F. Banhart // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 66. P. 245403.
277. Nanoribbons with nonalternant topology from fusion of polyazulene: Carbon allotropes beyond graphene / Q. Fan, D. Martin-Jimenez, D. Ebeling et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 17713-17720.
278. Sanc, I. Pattern: 00-041-1478. Graphite-2H, polytechna / I. Sanc. Panska, Czechoslovakia: ICDD Grant-in-Aid, Foreign Trade Corporation, 1990.
279. McCready, D.E. Powder data for buckminsterfullerene, C₆₀ / D.E. McCready, M.S. Alnajjar // *Powder Diffraction*. 1994. V. 9, no. 2. P. 93-95.
280. X-ray diffraction study of solid C₇₀ / G.V. Narasimha Rao, V.S. Sastry, M. Premila et al. // *Powder Diffraction*. 1996. V. 11, no. 1. P. 5-6.
281. Clean fabrication strategy of diamond crystals containing nanocomposite flms for corrosion and wear protection of AISI-321 alloy / E. Sharifi, S. Khamseh, A.S. Shirani, B. Ramezanzadeh // *Surface and Coatings Technology*. 2023. V. 471. P. 129848.

- 282.** Lonsdaleite is faulted and twinned cubic diamond and does not exist as a discrete material / P. Nemeth, L.A.J. Garvie, T. Aoki et al. // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 5447.
- 283.** Salzmann, C.G. Extent of stacking disorder in diamond / C.G. Salzmann, B.J. Murray, J.J. Shephard // Diam. Relat. Mater. 2015. V. 59. P. 69-72.
- 284.** Structural characterization of natural diamond shocked to 60 GPa; Implications for Earth and planetary systems / A.P. Jones, P.F. McMillan, C.G. Salzmann et al. // Lithos. 2016. V. 265. P. 214-221.
- 285.** Тарабанов, А.С. Силицированный графит / А.С. Тарабанов, В.И. Костиков. М.: Металлургия, 1977. 208 с.
- 286.** Олейник, Г.С. Политипообразование в неметаллических веществах / Г.С. Олейник, Н.В. Даниленко // Успехи химии. 1997. Т. 66. С. 615-640.
- 287.** Верма, А. Полиморфизм и политипизм в кристаллах / А. Верма, П. Кришна. М.: Мир, 1969. 276 с.
- 288.** Гнесин, Г.Г. Карбидокремниевые материалы / Г.Г. Гнесин. М.: Металлургия, 1977. 216 с.
- 289.** Long-period stacking structures in yttrium trihydride at high pressure / A. Machida, A. Ohmura, T. Watanuki et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 052101.
- 290.** Durandurdu, M. Ab initio simulations of the structural phase transformation of 2H-SiC at high pressure / M. Durandurdu // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 235204.
- 291.** Kuwamoto, H. Origin of polytypism in the ZnS structure / H. Kuwamoto // J. Mater. Sci. Lett. 1985. V. 4, no. 8. P. 940-942.
- 292.** Price, G.D. Polytypism and the factors determining the stability of spinelloid structures / G.D. Price // Phys. Chem. Minerals. 1983. V. 10, no. 2. P. 77-83.
- 293.** Ingrin, J. TEM imaging of polytypism in pseudowollastonite / J. Ingrin // Phys. Chem. Minerals. 1993. V. 20, no. 1. P. 56-62.
- 294.** Howitt, D.G. Direct observations of polytypism in copper phthalocyanine / D.G. Howitt // J. Mater. Sci. 1981. V. 16, no. 5. P. 1249-1256.
- 295.** Ab initio study of phase transformations in boron nitride / W.J. Yu, M. Lau, S.P. Chan et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 014108.

296. Семенов, А.В. Низкотемпературное получение и оптические свойства пленок карбида кремния / А.В. Семенов, А.В. Лопин // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. Т. 9. С. 99-106.
297. Evidence from central Mexico supporting the Younger Dryas extraterrestrial impact hypothesis / I. Israde-Alcantara, J.L. Bischoff, G. Dominguez-Vazquez et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2012. V. 109, no. 13. P. E738-747.
298. First-principles calculations of structural, electronic and elastic properties of carbon allotropes / W. Zheng, Qi-J. Liu, Z.-T. Liu, Z.-Q. Zhang // Mater. Sci. Semicond. Process. 2022. V. 146. P. 106692.
299. He, H. Direct transformation of cubic diamond to hexagonal diamond / H. He, T. Sekine, T. Kobayashi // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81, no. 4. P. 610-612.
300. Sung, J.C. Diamond nanotechnology: Syntheses and applications / J.C. Sung, J. Lin. Singapore: Pan Stanford, 2010. 252 p.
301. Bunau, O. Projector augmented wave calculation of x-ray absorption spectra at the $L_{2,3}$ edges / O. Bunau, M. Calandra // Phys. Rev. B. 2013. V. 87, no. 20. P. 205105.
302. Беленков, Е.А. Структура и электронные свойства кристаллов, состоящих из графеновых слоев L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} / Е.А. Беленков, А.Е. Коченгин // ФТТ. 2015. Т. 57, № 10. С. 2071-2078.
303. Долматов, В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение / В.Ю. Долматов // Успехи химии. 2007. Т. 76. С. 375-397.
304. Ho, D. Nanodiamonds. Application in biology and nanoscale medicine / D. Ho. New-York, Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, 2010. 286 p.
305. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора: справочник / А.В. Курдюмов, В.Г. Малоголовец, Н.В. Новиков и др. М: Металлургия. 1994. 320 с.
306. Товстоган, В.М. Фазовый анализ системы алмаз-лонсдейлит-графит / В.М. Товстоган, Ю.И. Созин // Сверхтвердые материалы. 1979. Вып. 1. С. 16-18.
307. Investigation of the morphology and atomic structure of nanopowder particles obtained by grinding natural diamond and by the method of detonation synthesis / P.P. Sharin, A.V. Sivtseva, V.I. Popov, M.M. Kopyrin // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2021. V. 1079. P. 052021.

- 308.** Nakamuta, Y. Transformation of graphite to lonsdaleite and diamond in the Goalpara ureilite directly observed by TEM / Y. Nakamuta, S. Toh // Amer. Miner. 2013. V. 98. P. 574-581.
- 309.** Welz, S. Carbon structures in silicon carbide derived carbon / S. Welz, M.J. McNallan, Y. Gogotsi // J. Mater. Process. Technol. 2006. V. 179. P. 11-22.
- 310.** A general engineering applicable superlubricity: Hydrogenated amorphous carbon film containing nano diamond particles / Z. Cao, W. Zhao, A. Liang, J. Zhang // Adv. Mater. Interfaces. 2017. V. 4. P. 1601224.
- 311.** Ownby, P.D. Calculated X-ray diffraction data for diamond polytypes / P.D. Ownby, Xi Yang, J. Liu // J. Am. Ceram. Soc. 1992. V. 75, no. 7. P. 1876-1883.
- 312.** Natural occurrence of pure nanopolycrystalline diamond from impact crater / H. Ohfuji, T. Irifune, K.D. Litasov et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 14702.
- 313.** Kis, V.K. HRTEM study of Popigai impact diamond: Heterogeneous diamond nanostructures in native amorphous carbon matrix / V.K. Kis, T. Shumilova, V. Masaitis // Phys. Chem. Minerals. 2016. V. 43. P. 661-670.
- 314.** Горяйнов, С.В. Комбинационное рассеяние света в лонсдейлите / С.В. Горяйнов, А.Ю. Лихачева, Н.Н. Овсяук // ЖЭТФ. 2018. Т. 154, № 1. С. 26-30.
- 315.** Surface morphology and structural types of natural impact apographitic diamonds / V. Kvasnytsya, R. Wirth, S. Piazzolo et al. // J. Superhard Mater. 2016. V. 38, no. 2. P. 71-84.
- 316.** Unique nanomechanical properties of diamond-lonsdaleite biphasic: combined experimental and theoretical consideration of popigai impact diamonds / W. Baek, S.A. Gromilov, A.V. Kuklin et al. // Nano Lett. 2019. V. 19, no. 3. P. 1570-1576.
- 317.** The influence of the shock compression conditions on the graphite transformations into lonsdaleite and diamond / A.V. Kurdyumov, V.F. Britun, V.V. Yarosh et al. // J. Superhard Mater. 2012. V. 34, no. 1. P. 19-27.
- 318.** Nanocrystalline hexagonal diamond formed from glassy carbon / T.B. Shiell, D.G. McCulloch, J.E. Bradby et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 37232.

319. Confocal Raman spectroscopic observation of hexagonal diamond formation from dissolved carbon in nickel under chemical vapor deposition conditions / M. Nishitani-Gamo, I. Sakaguchi, K. Ping Loh et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 73. P. 765-767.
320. Hexagonal diamond synthesis on h-GaN strained films / A. Misra, P.K. Tyagi, B.S. Yadav et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 071911.
321. Rapid formation of diamond-like nano-carbons in a gas bubble discharge in liquid ethanol / Z. Chen, K. Magniez, M. Duchemin et al. // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2018. V. 38. P. 75-87.
322. Heterogeneous diamond phases in compressed graphite studied by electron energy-loss spectroscopy / Y. Sato, M. Bugnet, M. Terauchi et al. // *Diam. Relat. Mater.* 2016. V. 64. P. 190-196.
323. Mendili, Y.El Raman investigations and ab initio calculations of natural diamond-lonsdaleite originating from New Caledonia / Y.El Mendili, B. Orberger, D. Chateigner et al. // *Chemical Physics.* 2022. V. 559. P. 111541.
324. Saleev, V.A. Optical properties of lowest-energy carbon allotropes from first-principles calculations / V.A. Saleev, A.V. Shipilova // *Computer Optics.* 2017. V. 41, no. 4. P. 476-483.
325. First-principles, UV Raman, X-ray diffraction and TEM study of the structure and lattice dynamics of the diamond–lonsdaleite system / V.N. Denisov, B.N. Mavrin, N.R. Serebryanaya et al. // *Diam. Relat. Mater.* 2011. V. 20. P. 951-953.
326. Kondrin, M.V. Intrinsic planar defects in diamond and the upper limit on its melting temperature / M.V. Kondrin, Y.B. Lebed, V.V. Brazhkin // *Diam. Relat. Mater.* 2020. V. 110. P. 108114.
327. First-principles investigation in the Raman and infrared spectra of sp^3 carbon allotropes / Y. Bai, X. Zhao, T. Li et al. // *Carbon.* 2014. V. 78. P. 70-78.
328. Nanosecond formation of diamond and lonsdaleite by shock compression of graphite / D. Kraus, A. Ravasio, M. Gauthier et al. // *Nat. Commun.* 2016. V. 7. P. 10970.
329. Кукушкин, С.А. Микроскопическое описание механизма перехода между поли типами 2Н и 4Н карбида кремния / С.А. Кукушкин, А.В. Осипов // *ФТТ.* 2019. Т. 61, № 3. С. 422-425.

330. Day, L. Carbon nanotechnology: Recent developments in chemistry, physics, materials science and device applications / L. Day. Amsterdam, Oxford: Elsevier, 2006. 733 p.
331. Handbook of graphene / E. Celasco, A.N. Chaika, T. Stauber et al. Hoboken: Wiley & Scrivener Publishing LLC, 2019.
332. Graphdiyne: Synthesis, properties, and applications / X. Gao, H. Liu, D. Wang, J. Zhang // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48, no. 3. P. 908-936.
333. Synthesis of γ -graphyne using dynamic covalent chemistry / Y. Hu, C. Wu, Q. Pan et al. // Nature Synthesis. 2022. V. 1. P. 449-454.
334. Magical allotropes of carbon: Prospects and applications / S.K. Tiwari, V. Kumar, A. Huczko et al. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2016. V. 4. P. 1-61.
335. Suzuki, S. Syntheses and applications of carbon nanotubes and their composites / S. Suzuki. London: Intech Open Science, 2013. 550 p.
336. Исследование нанографитизированных активированных пористых углей / А.А. Чиброва, А.А. Шувалов, Ю.С. Скибина и др. // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11, № 11-12. С. 98-105.
337. Carbon nanowire made of a long linear carbon chain inserted inside a multiwalled carbon nanotube / X. Zhao, Y. Ando, Yi Liu et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90, no. 18. P. 187401.
338. Sharma, K. Anharmonicity and universal response of linear carbon chain mechanical properties under hydrostatic pressure / K. Sharma, N. Costa // Phys. Rev. Lett. 2020. V. 125, no. 10. P. 105501.
339. Structural and electronic properties of α -, β -, γ -, and 6,6,18-graphdiyne sheets and nanotubes / L. Li, W. Qiao, H. Bai, Y. Huang // RSC Adv. V. 2020, no. 10. P. 16709-16717.
340. Quijano-Briones, J.J. Chiral penta-graphene nanotubes: Structure, bonding and electronic properties / J.J. Quijano-Briones, H.N. Fernandez-Escamilla, A. Tlahuice-Flores // Comput. Theor. Chem. 2017. V. 1108. P. 70-75.
341. Penta-graphene: A new carbon allotrope / S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2015. V. 112, no. 8. P. 2372-2377.

342. Ram, B. Tetrahexcarbon: A two-dimensional allotrope of carbon / B. Ram, H. Mizuseki // Carbon. 2018. V. 137. P. 266-273.
343. Давыдов, В.А. Кинетика индуцируемой давлением димеризации фуллерена C₆₀ / В.А. Давыдов, Л.С. Кашеварова, А.В. Рахманина и др. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 72, № 11. С. 807-812.
344. Jing, Y. Size effect on brittle and ductile fracture of two-dimensional interlinked carbon nanotube network / Y. Jing, N.R. Aluru // Phys. B: Condens. Matter. 2017. V. 520. P. 82-88.
345. Graphane sheets and crystals under pressure / X.D. Wen, L. Hand, V. Labet et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2011. V. 108, no. 17. P. 6833-6837.
346. Energy exchange between discrete breathers in graphane in thermal equilibrium / K.A. Krylova, J.A. Baimova, R.T. Murzaev, R.R. Mulyukov // Phys. Lett. A. 2019. V. 383, no. 14. P. 1583-1588.
347. Hydrogenated graphene: Important material properties regarding its application for hydrogen storage / J.R. Morse, D.A. Zugell, E. Patterson et al. // J. Power Sources. 2021. V. 494. P. 229734.
348. Браже, Р.А. Теплопроводность планарных и нанотубулярных супракристаллических структур при температурах ниже температуры Дебая / Р.А. Браже, В.С. Нефедов // ФТТ. 2014. Т. 56, № 3. С. 602-606.
349. Механические свойства двумерных sp²-углеродных наноматериалов / Р.И. Бабичева, С.В. Дмитриев, Е.А. Корзникова, К. Жоу // ЖЭТФ. 2019. Т. 156, № 1. С. 79-86.
350. Prediction of a pure-carbon planar covalent metal / V.H. Crespi, L.X. Benedict, M.L. Cohen, S.G. Louie // Phys. Rev. B 1996. V. 53, no. 20. P. R13303-13305.
351. Modeling the structure-property relationships of nanoneedles: A journey toward nanomedicine / A. Poater, A. Gallegos Saliner, R. Carbo-Dorca et al. // J. Comput. Chem. 2009. V. 30, no. 2. P. 275-284.
352. Geometry, energy, and some electronic properties of carbon polyprismanes: Ab initio and tight-binding study / K.P. Katin, S.A. Shostachenko, A.I. Avkhadieva, M.M. Maslov // Adv. Phys. Chem. 2015. V. 2015. P. 506894.

353. Kopsky, V. International tables for crystallography. Volume E: Subperiodic groups / V. Kopsky, D.B. Litvin. Dordrecht: Springer, 2006. P. 219-389.
354. Stokes, H.T. Program for identifying the space group symmetry of a crystal / H.T. Stokes, D.M. Hatch // J. Appl. Crystallogr. 2005. V. 38. P. 237-238.
355. Chernozatonskii, L.A. Diamond-like films from twisted few-layer graphene / L.A. Chernozatonskii, V.A. Demin // JETP Letters. 2022. V. 115, No. 3. P. 161-166.
356. Cao, G. Atomistic studies of mechanical properties of graphene / G. Cao // Polymers. 2014. V. 6. P. 2404-2432.
357. Politano, A. Probing the Young's modulus and Poisson's ratio in graphene/metal interfaces and graphite: A comparative study / A. Politano, G. Chiarello // Nano Res. 2015. V. 8, no. 6. P. 1847-1856.
358. Liu, F. Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension / F. Liu, P.M. Ming, J. Li // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 064120.
359. Kunc, K. Lattice dynamics of several $A^N B^{8-N}$ compounds having the zincblende structure. II. Numerical calculations / K. Kunc, M. Balkanski, M.A. Nusimovici // Phys. Status Solidi B. 1975. V. 72, no. 1. P. 229-248.
360. Eaton, P.E. Pentaprismane / P.E. Eaton, Y.S. Or, S.J. Branca // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103, no. 8. P. 2134-2136.
361. Eaton, P.E. [2.2.2]Propellane system / P.E. Eaton, G.H. Temme // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95, no. 22. P. 7508-7510.
362. Britun, V.F. Diffusionless nucleation of lonsdaleite and diamond in hexagonal graphite under static compression / V.F. Britun, A.V. Kurdyumov, I.A. Petrusha // Powder Metall. Met. Ceram. 2004. V. 43, nos. 1-2. P. 87-93.
363. Blank, V.D. Graphite-to-diamond (^{13}C) direct transition in a diamond anvil high-pressure cell / V.D. Blank, B.A. Kulnitskiy // Int. J. Nanotechnol. 2016. V. 13, nos. 8-9. P. 640-611.
364. Ultrahard carbon film from epitaxial two-layer graphene / Y. Gao, T. Cao, F. Cellini et al. // Nat. Nanotechnol. 2018. V. 13. P. 133-138.

- 365.** Raman spectroscopy of fullerenes and fullerene-nanotube composites / H. Kuzmany, R. Pfeiffer, M. Hulman, C. Kramberger // *Philos. Trans. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 2004. V. 362. P. 2375-2406.
- 366.** Jorio, A. Raman spectroscopy for carbon nanotube applications / A. Jorio, R. Saito // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 129. P. 021102.
- 367.** Бабичев, А.П. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский. М.: ЭнергATOMиздат, 1991. С. 457.
- 368.** Young's modulus, fracture strength, and Poisson's ratio of nanocrystalline diamond films / M. Mohr, A. Caron, P. Herbeck-Engel et al. // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 116. P. 124308.
- 369.** Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahydrane / G. Maier, J. Neudert, O. Wolf et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124, no. 46. P. 13819-13826.
- 370.** Raman scattering study of double-wall carbon nanotubes derived from the chains of fullerenes in single-wall carbon nanotubes / S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 337. P. 48-54.
- 371.** Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes / Z.K. Tang, L. Zhang, N. Wang et al. // *Science*. 2001. V. 292. P. 2462-2465.