

17,18

Структура, свойства и возможные механизмы формирования алмазоподобных фаз

© Е.А. Беленков, В.А. Грешняков

Челябинский государственный университет,
Челябинск, Россия

E-mail: belenkov@csu.ru

(Поступила в Редакцию 12 января 2016 г.
В окончательной редакции 22 марта 2016 г.)

Выполнен анализ взаимосвязей структурных параметров и свойств тридцати шести углеродных алмазоподобных фаз, состоящих из атомов, находящихся в кристаллографически эквивалентных позициях. Установлено, что кристаллические решетки этих фаз находятся в напряженных состояниях относительно решетки кубического алмаза. Плотность алмазоподобных фаз, их энергия сублимации, объемный модуль, твердость и ширина запрещенной зоны зависят от деформационных параметров (Def и Str). Наиболее устойчивыми должны быть фазы с минимальными значениями параметров Def и Str, а также с кольцевым параметром Rng, наиболее близким к соответствующему параметру кубического алмаза. Рассчитаны структура и энергетические характеристики фуллеритов, жгутов нанотрубок и графеновых слоев, из которых могут быть получены алмазоподобные фазы в результате полимеризации при высоких давлениях.

1. Введение

Разнообразие структур углеродных соединений обусловлено возможностью нахождения атомов углерода в состояниях с различной координацией [1,2]. В соединениях с ковалентным типом химических связей возможны двух-, трех- и четырехкоординированные состояния углеродных атомов. Углеродные структуры из четырех координированных атомов могут иметь различную кристаллографическую размерность и поэтому относятся к одной из четырех структурных групп: [0D_c,4], [1D_c,4], [2D_c,4], [3D_c,4] [1,2]. Соединения с трехмерной кристаллографической размерностью, относящиеся к структурной группе [3D_c,4], называются алмазоподобными фазами [3]. Название „алмазоподобные фазы“ связано с наиболее известным их представителем — кубическим алмазом. Особенности структуры алмазоподобных фаз обуславливают их высокие антикоррозионные и механические характеристики, уникальные оптические и электронные свойства [4]. По этой причине такие соединения находят широкое практическое применение, которое ограничено из-за сложности и высокой стоимости технологий их синтеза.

Основными факторами, влияющими на процесс формирования алмаза и других алмазоподобных фаз, являются давление, температура, исходное сырье и состав среды, в которой происходит синтез. Наиболее тщательно изучены и разработаны методики синтеза алмаза, которые можно классифицировать по механизмам структурообразования.

I. Формирование из отдельных углеродных атомов, наноклеец и наноцепочек:

1) рост алмаза из углерода исходного графита, растворенного в металле-катализаторе (или бинарном сплаве), при высоких давлениях и температурах (НРНТ-синтез) [5];

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.) [6], тетраоксида углерода [7] или оксида углерода [8] при низком давлении;

3) осаждение углерода на субстрат (обычно используется кремний) из кислородно-ацетиленового пламени [9], а также при разложении углеродсодержащего газа микроволновой плазмой [10], электрическим разрядом [11] или нагретой вольфрамовой (или графитовой) нитью [12] в присутствии водорода;

4) бомбардировка субстрата пучками ионов углерода (получение плазмы производится с помощью последних трех методов, приведенных в предыдущем пункте), — ионно-лучевой метод [13];

5) детонация взрывчатого вещества, содержащего углерод с суммарным отрицательным кислородным балансом [14];

6) разложение графита [15] или жидких ароматических углеводородов [16] в результате импульсного лазерного облучения высокой интенсивности;

7) осаждение атомарного углерода на алмазную затравку в результате термического разложения СО в водной среде с использованием катализатора в виде водорастворимой соли, придающей среде щелочной характер [17];

8) рост на поверхности разлагающегося карбида кремния при высокой температуре в хлорсодержащей атмосфере [18];

9) детонация ацетилена и диоксида углерода [19];

10) рост алмазной пленки на аноде в результате электролиза органических предшественников [20].

II. Формирование из углеродных кластеров: сильное ударное [21] или статическое [22] сжатие фуллеритов.

III. Формирование из одномерных углеродных наноструктур: 1) сильное статическое сжатие жгутов углеродных нанотрубок (УНТ) [23]; 2) лазерная абляция многослойных УНТ [24].

IV. Формирование из двумерных нанопредшественников:

1) статическое сжатие графита без применения металлов, играющих роль растворителей-катализаторов [25], при высоких давлениях и температурах (разновидность НРНТ-синтеза);

2) ударный синтез в результате а) сжатия графита посредством ударных волн при подрыве взрывчатого вещества [26], б) воздействия на графит падающих с высокой скоростью металлических пластин [27], в) мощной ультразвуковой кавитации суспензии графита в органической жидкости при нормальных условиях [28], д) динамического внедрения снаряда с графитом в мишень [29]; е) воздействия ультразвуковых колебаний на дисперсию графита в жидком ксеноне [30];

3) облучение углеродной мишени (графита) ионами аргона — разновидность ионно-лучевого метода [31].

При разработке упомянутых выше 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 ($P = 15\text{--}20 \text{ GPa}$) и низких температурах ($T > -93^\circ\text{C}$) [32]. Кристаллы этой кубической фазы также были синтезированы при $P < 1 \text{ GPa}$ и $T > 1000^\circ\text{C}$. Возможная структура этой фазы состоит из полимеризованных кластеров в виде усеченных октаэдров C_{24} [33].

Наиболее изученной из синтезированных углеродных алмазоподобных фаз является гексагональный $2H$ -политип алмаза (лонсдейлит). Лонсдейлит впервые был синтезирован в 1967 г. из графита при давлении 13 GPa и температуре, превышающей 997°C [34]. Все атомы в кристаллической решетке лонсдейлита, характеризующейся параметрами $a = 2.52 \text{ \AA}$ и $c = 4.12 \text{ \AA}$, находятся в эквивалентных кристаллографических состояниях.

В 1979 г. было сообщено о синтезе кубической углеродной фазы C_8 ($a = 4.279 \text{ \AA}$), в структуре которой все атомные позиции являются кристаллографически эквивалентными, в результате осаждения углерода из плазмы в вакууме на поверхность монокристалла KCl [35]. Структура фазы C_8 подобна структуре Si-III. Эта фаза имеет самую высокую плотность среди всех углеродных материалов (4.07 g/cm^3).

В работе [36], опубликованной в 1981 г., было описано несколько кубических углеродных фаз, обнаруженных в алмазоподобных пленках i -углерода, которые синтезируются ионно-лучевым осаждением из плазмы, полученной при разложении насыщенных углеводородов (C_4H_{10} , C_2H_6 , C_3H_8 или CH_4). Для трех фаз были установлены параметры решеток: 3.4 , 4.0 и 4.25 \AA .

Кроме лонсдейлита синтезирован ряд гексагональных и ромбоэдрических политипов алмаза. Первый из этих политипов — $6H$ — был получен в 1989 г. в эксперименте с микроволновой плазмой при низком давлении [37], этот политип также обнаружен в пленках алмаза, полученных методом химического осаждения паров [38]. В 1996 г. было сообщено о синтезе политипа $4H$ в процессе лазерной обработки декалина [39]. В этом же году был получен политип $15R$ при конденсации углерода из ацетилено-кислородного пламени на поликристаллические подложки из молибдена [40]. В 1998 г. был синтезирован политип $8H$ путем циклического роста-травления также с помощью ацетилено-кислородного пламени [41]. Позднее этот политип был получен в результате интенсивного (20 kW) синхротронного рентгеновского облучения графита при нормальном давлении [42]. В 1998 г. в работе [43] было показано, что кубический алмаз можно преобразовать в политипы $21R$ и $6H$ при сильной нагрузке в эксперименте углубления по методу Вика. Последний из известных политипов, $9R$, синтезирован в 2001 г. в результате эпитаксиального роста на $Si\{100\}$ -подложке при ее облучении ионами на основе $(CH_4 \text{ или } C_2H_2)/Ar/H_2$ и температуре 600 или 700°C [44].

В работе [45], опубликованной в 1993 г., описаны две гранцентрированные кубические (ГЦК) фазы с алмазоподобной структурой и параметрами 5.45 и 11.54 \AA , которые были синтезированы в результате нагревания сажи до температуры 800°C при низком давлении (10^{-3} Pa).

Микрокристаллы нескольких алмазоподобных фаз были синтезированы из однослойных УНТ при 9.5 GPa и 600°C в 2002 г. [46]. Параметр решетки кубической фазы составил 8.8 (9.0) \AA , тогда как для трех фаз гексагональной симметрии были определены следующие параметры: $a = 2.62 \text{ \AA}$, $c = 6.53 \text{ \AA}$; $a = 2.9 \text{ \AA}$, $c = 5.15 \text{ \AA}$; $a = 4.9 \text{ \AA}$, $c = 9.25 \text{ \AA}$.

Еще два кубических полиморфа алмаза были экспериментально исследованы в 2003 г. Одна углеродная фаза с ПК-решеткой (параметр решетки 5.14 \AA) была получена из смеси сажи и тетрацианоэтилена при ударно-волновом нагружении [47]. Другая кубическая фаза ($a = 14.697 \text{ \AA}$), прозрачная в оптическом диапазоне, обнаружена в минералах попирайского ударного кратера [48].

В следующем (2004) году была экспериментально получена высокопрочная гексагональная алмазоподобная фаза ($a = 2.496 \text{ \AA}$, $c = 4.123 \text{ \AA}$) в результате сильного ($P \approx 75 \text{ GPa}$) статического сжатия жгута разупорядоченных УНТ с диаметрами от 18 до 51 \AA [49]. С высокой вероятностью структура этой sp^3 -фазы подобна структурам моделируемых исследованных ромбических фаз P - (пр. гр. $Pnmm$) либо Z -углерода (или C_{60} - C_8), в которых содержатся ковалентно связанные звенья из нанотрубок (2,2).

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 г. [50]. Параметр объемно центрированной кубической (ОЦК) решетки этой фазы составляет 5.46 Å.

Нанокристаллит последней из известных к настоящему времени алмазоподобных фаз был синтезирован из ониона при давлении 10 GPa и температуре 1850°C в 2014 г. [22]. По результатам электронно-микроскопических исследований установлено, что кристаллит может иметь структуру теоретически изученной моноклинной фазы — *M*-углерода [51].

Таким образом, к настоящему времени экспериментально получено большое число алмазоподобных фаз. С момента синтеза первой такой фазы в 1963 г. постоянно обнаруживаются новые алмазоподобные фазы, и, вероятно, множество новых алмазоподобных фаз может быть синтезировано в ближайшем будущем. Поэтому необходим теоретический анализ возможной структуры таких фаз. Основы теоретической методике, позволяющей описать структуры всех возможных алмазоподобных фаз, были изложены в [1–3]. На основе этой методике в цикле публикаций [52–54] были теоретически исследованы структуры и свойства алмазоподобных фаз, состоящих из атомов, находящихся в эквивалентных кристаллографических позициях. Настоящая работа посвящена итоговому обобщающему обсуждению результатов этих теоретических исследований алмазоподобных фаз, модельно получающихся из графеновых слоев [52], нанотрубок [53], 3D-графитов [53] и фуллереноподобных кластеров [54], а также анализу возможных путей экспериментального получения этих фаз.

2. Методическая часть

Структурные параметры и энергетические характеристики углеродных соединений, анализируемые в настоящей работе, были рассчитаны при помощи программного пакета Quantum ESPRESSO [55] методом теории функционала плотности (DFT) в обобщенном градиентном приближении (GGA) при использовании обменно-корреляционного функционала B3LYP [56]. Используемые при расчетах значения параметров приведены в работах [52–54].

Объемные модули алмазоподобных фаз рассчитаны с помощью модифицированного уравнения состояния Кумара–Шармы [57]

$$E - E_0 = V_0 \left[\frac{9(B_0 + 2B_1)}{16} \left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{8/3} - \frac{4}{3} \left(\frac{V}{V_0} \right)^2 + \frac{1}{3} \right) - B_1 \left(\frac{9}{11} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{11/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^3 + \frac{2}{11} \right) \right],$$

где E_0 и E , V_0 и V — соответственно полная энергия и объем кристалла до и после деформации, B_0 и B_1 — коэффициенты с размерностью давления. Диапазон изменения относительного объема V/V_0 — [0.941, 1].

Твердость фаз по Виккерсу H_V определена по методике Гао и соавторов [58]

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

где размерность H_V — GPa, 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 $f_i^\alpha = 0$).

3. Результаты и обсуждение

В наших предыдущих работах [52–54] были рассчитаны структура и свойства тридцати шести алмазоподобных фаз, модельная методика получения которых в результате сшивки или совмещения предшественников из трехкоординированных атомов описана в [1, 2]. Из тридцати шести исследованных фаз восемнадцать фаз (*LA5*, *LA7*, *LA8*, *LA10*, *TA2*, *TA4*, *TA6*, *SA3*, *SA4*, *CA5–CA12* и *CB*) были изучены нами впервые. В табл. 1 приведены обозначения фаз по типу структурных предшественников (*L* — слои, *T* — трубки, *S* — спирали, *C* — кластеры), обозначения этих же фаз, использованные в работах [59–79], а также соответствующие фазам типы цеолитовых структур. В исследованных фазах все атомные позиции являются кристаллографически эквивалентными. Кристаллические решетки большей части алмазоподобных фаз имеют цеолитовые аналоги (табл. 1). Для четырнадцати фаз цеолитовые аналоги пока не обнаружены. Вероятно, для каждой алмазоподобной фазы должен быть цеолитовый аналог, и наоборот. 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 $4^26^28^2$. Структура соответствующей ему алмазоподобной фазы оказалась неустойчивой по результатам DFT–GGA-расчетов. Следует отметить, что из тридцати шести фаз с алмазоподобными структурами пока экспериментально обнаружены четыре фазы: *LA1*, *LA2*, *LA4* и *CA4*.

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* [3], характеризующего отклонения углов между связями в конкретной фазе от алмазного угла 109.47° (рис. 1). Диапазон изменения плотностей — от 1.210 (*CA12*) до 3.554 g/cm³ (*SA2*) [52–54], а деформационного параметра — от 0° (*LA1*) до 254.2° (*CA1*). Имеется также корреляция между плотностью фазы и значением кольцевого параметра *Rng* [52–54]: наибольшую плотность

Таблица 1. Альтернативные названия кубического алмаза и алмазоподобных фаз, аналогичные им цеолитовые структуры, а также работы, в которых впервые экспериментально получены (*) или теоретически исследованы (**) эти фазы

Фаза	Альтернативное обозначение	Цеолитовая структура	Работа
LA1	Алмаз, кубический алмаз, политип 3C	—	[5]*
LA2	Гексагональный алмаз [34], лонсдейлит [59], 2H-политип алмаза	—	[34,59]*
LA3	8-tetra(2,2)tubulane [60], bct C ₄ [61], графан-A3 [3], 3D (2,2)-II [62]	BCT [63]	[60]**
LA4	Фаза высокой плотности C ₈ [35], bc8 [64], графан-A4 [65]	—	[35]*, [64]**
LA5	Графан-A5 [65], Y-углерод [66]	ZIF-4 [67]	[65,66,68]**
LA6	8-tetra(3,3)tubulane [60], фаза Imma [69], графан-A6 [65]	ABW [63]	[60]**
LA7	Графан-A7 [65]	—	[65,68]**
LA8	Графан-A8 [65]	GIS [63]	[65,68]**
LA9	rh6-II [70]	—	[65,71]**
LA10	—	MON [63]	[71]**
TA1	16-tetra(2,2)tubulane [60], тубулан-A1 [3], 3D (2,2)-I [62]	ATN [63]	[60]**
TA2	12-hexa(3,3)tubulane [60], тубулан-A2 [3], 3D (3,3)-III [62]	CAN [63]	[60]**
TA3	Тубулан-A3 [3]	DFT [63]	[3]**
TA4	Тубулан-A4 [3]	—	[3]**
TA5	Димер (4,0) I4/mcm [72], тубулан-A5 [3]	—	[72]**
TA6	Тубулан-A6 [3], (4,0)-I [62]	—	[3]**
TA7	24-hexa(2,0)tubulane [60], тубулан-A7 [3], 3D (6,0)-III [62]	AFI [63]	[60]**
TA8	36-hexa(3,3)tubulane [60], 3D (3,3)-II [62]	ATO [63]	[60]**
TB	hcp C ₃ [61], тубулан-B [3]	NPO [63]	[61]**
SA1	C-CFS [73]	—	[73]**
SA2	hP3 [74]	—	[74]**
SA3	—	—	[53,75]**
SA4	—	—	[53,75]**
CA1	Тетраэдрический алмаз [76], фуллеран-A1 [3], T-углерод [77]	—	[3,76,77]**
CA2	Фуллеран-A2 [3]	—	[3]**
CA3	Суперкубан [76], фуллеран-A3 [3]	ACO [63]	[3,76]**
CA4	ПК-фуллерит C ₂₄ [33], фуллеран-A4 [3]	LTA [63]	[32]*, [33]**
CA5	Фуллеран-A5 [3]	MER [63]	[3]**
CA6	bcc C ₆ [78], фуллеран-A6 [3]	SOD [63]	[78]**
CA7	Фуллеран-A7 [3]	RHO [63]	[3]**
CA8	Фуллеран-A8 [3]	KFI [63]	[3]**
CA9	Фуллеран-A9 [65]	FAU [63]	[65,68]**
CA10	—	CHA [63]	[68]**
CA11	—	GME [63]	[68]**
CA12	—	RWY [63]	[71]**
CB	Фуллеран-B [3], fcc-C ₁₂ [79]	—	[3]**

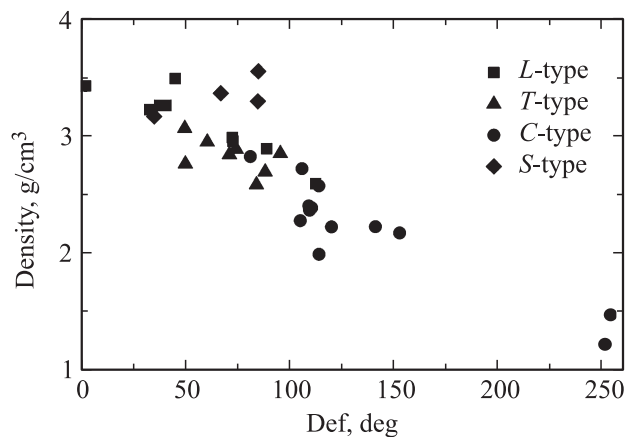


Рис. 1. Зависимость плотности от деформационного параметра (Def) алмазоподобной фазы.

имеют фазы с кольцевыми параметрами, в наименьшей мере отличающимися от алмазного параметра b^6 .

Следующее важное свойство алмазоподобных фаз, характеризующее их устойчивость, — разностная полная энергия относительно энергии алмаза (ΔE_{diam}). Интерпретировать ΔE_{diam} также можно как разностную энергию сублимации. Значения ΔE_{diam} для алмазоподобных фаз находятся в интервале от 0.03 (LA2) до 1.51 eV/atom (CA12) [52–54]. Отчетливая зависимость ΔE_{diam} от одного из деформационных параметров (Def или Str [52]) явно не прослеживается (рис. 2, а и б). Однако имеется взаимосвязь ΔE_{diam} одновременно с двумя параметрами Def и Str, которая выражается в чашеобразном виде энергетической поверхности в пространстве трех переменных (рис. 2, с). Наблюдается линейная зависимость ΔE_{diam} от деформационного па-

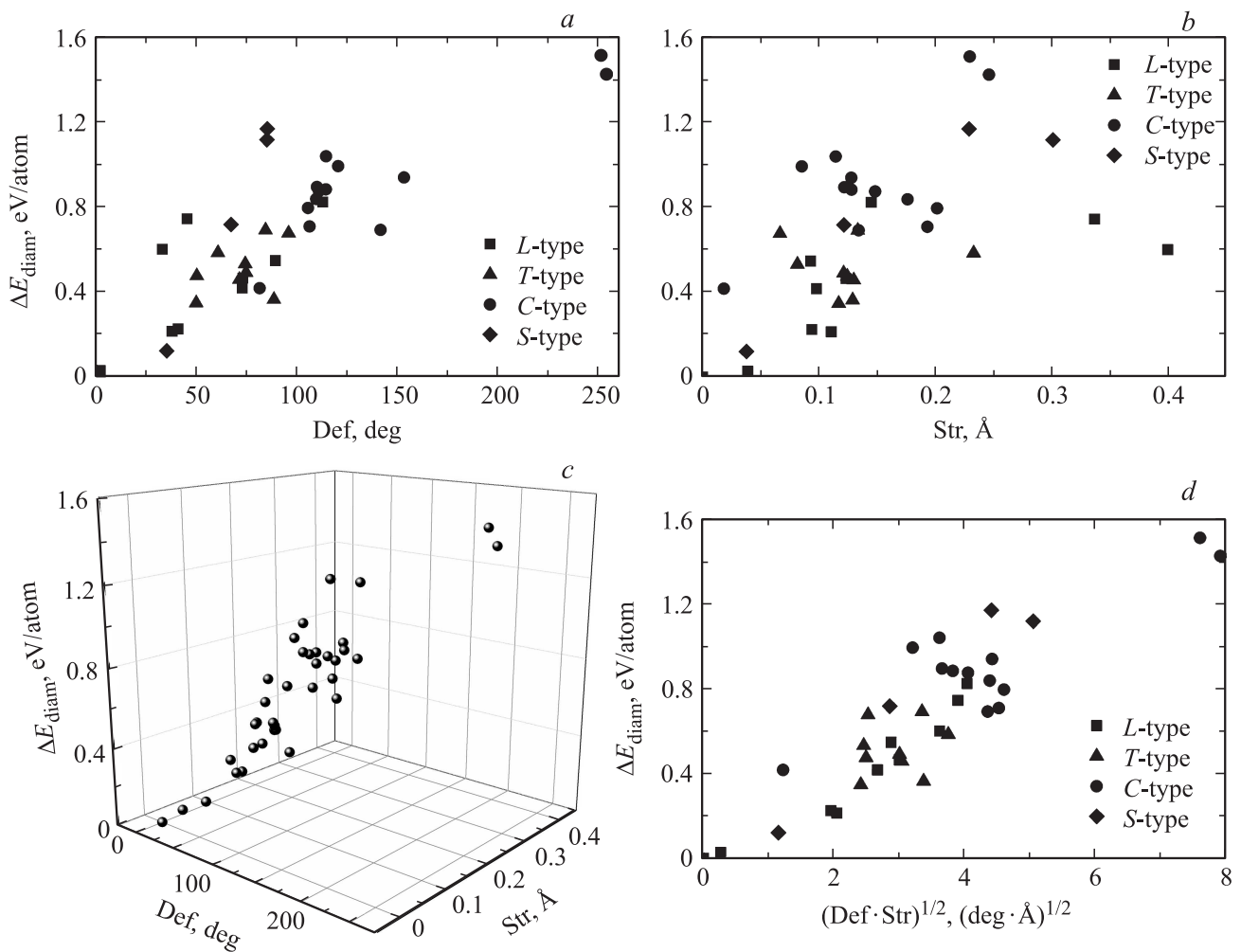


Рис. 2. Зависимости разностной полной энергии алмазоподобной фазы от деформационных параметров Def (a), Str (b), Def и Str (c) и их комбинации (d).

параметра, который представляет собой комбинацию Def и Str (рис. 2, d). Такие взаимосвязи ΔE_{diam} и деформационных характеристик объясняются тем, что Def и Str — взаимодополняющие параметры, каждый из которых значительно влияет на полную энергию.

Механические свойства углеродных фаз с алмазоподобными структурами характеризовались рассчитанными значениями объемного модуля B_0 и твердости по Виккерсу H_V . Для группы L-фаз объемные модули определены в настоящей работе, а для T-, S- и C-фаз рассчитаны в работах [53,54]. Значения B_0 изменяются от 141.2 (CA12) до 458.1 GPa (LA9). Прослеживается отчетливая взаимосвязь между объемным модулем и плотностью: B_0 прямо пропорционален плотности (рис. 3, a). Наибольшие отклонения от линейной зависимости соответствуют фазам с высоким параметром Str и довольно высокой плотностью относительно алмаза (LA1). Поскольку имеется зависимость между плотностью и Def (рис. 1), можно построить аналогичную, близкую к линейной зависимость $B_0 = f(\text{Def})$.

Расчетное значение твердости по Виккерсу H_V , характеризующее способность кристалла сопротивляться пластической деформации при локальном силовом воздействии, для кубического алмаза (90.0 GPa) хорошо согласуется с экспериментально установленным значением (96 GPa) [80]. Для алмазоподобных фаз H_V принимает значения от 49.4 (CA12) до 90.0 GPa (для фаз LA1 и LA2). Фазы с наибольшей плотностью имеют максимальную твердость. Наблюдается зависимость между твердостью и деформационным параметром Def: $H_V \sim \text{Def}$ (рис. 3, b).

Ширина запрещенной зоны (E_g) для алмазоподобных фаз определялась как разность энергий электронов дна зоны исходя проводимости и вершины валентной зоны из картин плотностей состояний [52–54]. Величина запрещенной зоны для углеродных алмазоподобных фаз принадлежит интервалу значений от 0.82 (LA9) до 5.44 eV (LA1). Полупроводниковыми свойствами должны обладать двенадцать фаз (ширина запрещенной зоны которых $0.82 < E_g < 3 \text{ eV}$), тогда как другие два-

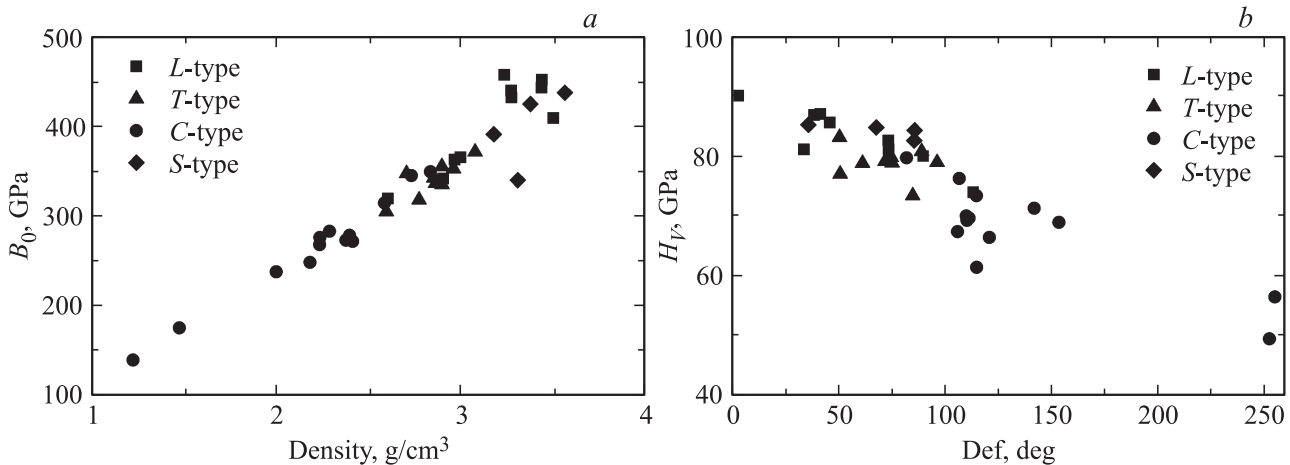


Рис. 3. Зависимости для алмазоподобных фаз: *a* — объемного модуля B_0 от плотности, *b* — твердости H_V от деформационного параметра Def.

дцать четыре фазы представляют собой широкозонные полупроводники ($E_g > 3$ eV). Установлено, что имеется корреляция между величиной ширины запрещенной зоны E_g и разностной полной энергией ΔE_{diam} (рис. 4). Относительно большой разброс точек на рисунке 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 атомами щелочных металлов в поры кристаллической решетки максимального диаметра.

Термическая устойчивость любой углеродной фазы должна определяться устойчивостью ее наиболее напряженного структурного звена. Структурными звеньями алмазоподобных фаз являются углеродные каркасы насыщенных углеводородов — циклоалканов — и

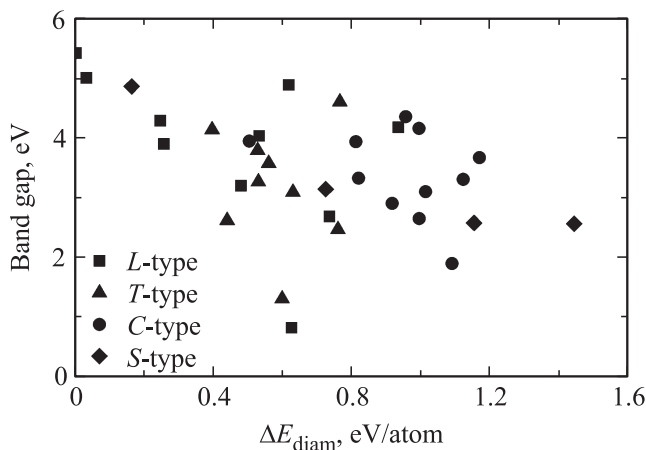


Рис. 4. Зависимость ширины запрещенной зоны алмазоподобной фазы от разностной полной энергии ΔE_{diam} .

небольших кластеров на их основе. Количественной характеристикой устойчивости структурных звеньев является кольцевой параметр Rng [52–54]. При нормальном давлении кубический алмаз, состоящий только из шестичленных колец ($Rng = 6^6$), является наиболее устойчивым полиморфом из четырех координированных атомов, так как его преобразование в графит наблюдается только при температуре выше 1200°C [4]. Поскольку в структурах большинства алмазоподобных фаз содержатся углеродные кольца из трех и четырех звеньев, верхняя граница термической стабильности этих фаз будет определяться устойчивостью циклопропана, циклобутана и тетраастерана и составляет примерно $450\text{--}500^\circ\text{C}$. Устойчивость других звеньев в виде кластеров и лестничных молекул при нормальных условиях обсуждалась в [53,54]. Все изученные в данной работе алмазоподобные фазы могут быть стабильными при комнатной температуре, так как при нормальных условиях устойчивыми являются не только описанные выше структурные единицы, но и молекулы насыщенных углеводородов с еще более напряженными углеродными каркасами, которые называются пропелланами.

В области низких давлений наиболее устойчивым полиморфом углерода является графит, тогда как кубический алмаз метастабилен [4,81]. 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 шестичленных углеродных колец, т.е. кубический алмаз [4,6–13,37,38,40,41], политипы алмаза [4,37,38,40,41] и C_8 [35].

Таблица 2. Параметры (a, b, c, Z) кристаллических решеток и энергии сублимации (E_{sub}) структурных предшественников из трехкоординированных атомов для соответствующих алмазоподобных фаз (типы решеток: ПГ — простая гексагональная, ПТ и ОЦТ — простая и объемно-центрированная тетрагональная, БЦО — базоцентрированная орторомбическая, P — ромбоэдрическая, M — моноклинная)

Структурное звено	Тип решетки	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Z, atom	$E_{\text{sub}}, \text{eV/atom}$	Алмазоподобная фаза
Графен L_6	ПГ	2.488	2.488	7.241	4	7.92	—
То же	P	2.488	2.488	11.16	6	7.92	LA1
» »	БЦО	4.308	2.488	7.361	8	7.92	LA1, LA2
» »	ПГ	2.488	2.488	3.854	2	7.91	LA2, LA3, LA5
Графен L_{4-8}	ОЦТ	3.469	3.469	7.245	8	7.36	LA3, LA5, LA7, TA3
То же	ОЦТ	3.469	3.469	13.97	16	7.36	LA10
» »	ПТ	3.469	3.469	3.687	4	7.36	LA3, LA6, LA7, TA1, TA3, TA5, TA6, CA3, CA5
Графен L_{4-6-12}	БЦО	11.80	6.812	6.453	48	7.22	—
То же	P	6.811	6.811	9.674	36	7.22	CA6, CA10
» »	ПГ	6.812	6.812	3.728	12	7.22	TA2, TA4, TA7, TA8, CA11
Графен L_{3-12}	ПГ	5.256	5.256	6.586	12	6.80	—
То же	ПГ	5.256	5.256	3.307	6	6.79	TB, CA2
УНТ(3,0)	ПГ	6.425	6.425	4.242	12	6.66	LA2
УНТ(4,0)	M	7.469	7.469	4.252	16	7.11	—
То же	ПТ	7.296	7.296	4.252	16	7.11	TA5, TA6
УНТ(6,0)	ПГ	9.483	9.483	4.294	24	7.51	TA7
УНТ(2,2)	M	6.609	6.609	5.228	16	6.76	—
То же	ПТ	6.395	6.395	5.217	16	6.76	LA3, TA1
УНТ(3,3)	ПГ	9.026	9.026	2.475	12	7.38	TA2, TA8
$C_8[4^3]$	ГЦК	8.250	8.250	8.250	32	5.21	—
То же	ОЦК	7.003	7.003	7.003	16	5.20	CA3, CA4
$C_{24}[4^16^2]$	ГЦК	11.70	11.70	11.70	96	6.71	CA6
То же	ОЦК	8.087	8.087	8.087	48	6.73	—
» »	ПК	7.205	7.205	7.205	24	6.72	CA4
$C_{48}[4^16^18^1]$	ГЦК	13.00	13.00	13.00	192	7.02	CA4
То же	ОЦК	10.51	10.51	10.51	96	7.00	CA8
» »	ПК	8.754	8.754	8.754	48	7.00	CA7

Один из способов решения проблемы синтеза других алмазоподобных фаз может заключаться в сильном статическом сжатии предшественников из трехкоординированных атомов (графита, нанотрубок и т.д.) в диапазоне температур до 500°C , так как графит (и другие sp^2 -соединения) при высоких давлениях метастабильны [81]. 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 [4], в результате чего она может превысить предельную температуру устойчивости большинства алмазоподобных фаз. Вероятность фазового перехода предшественника в алмазоподобную фазу будет высокой в случае равенства удельных полных энергий исходной и конечной фаз [82]. Теоретические расчеты, выполненные в работах [51,66,74,83], показали, что фаза LA3 (вст 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 прозрачные метастабильные фазы, которые после снятия нагрузки трансформируются обратно в графит [81,84]. Результаты наших расчетов показывают, что давления фазового перехода графита в фазу LA3 существенно выше: 60 ГПа при расчетах в приближении локальной плотности (LDA) и 74–76 ГПа для DFT–GGA-метода. Следовательно, большинство алмазоподобных фаз, предшественником которых является графит, может быть получено при давлении, значительно превышающем 27 ГПа. При сверхвысоких давлениях ($P > 0.5 \text{ TPa}$) стабильнее алмаза могут быть только две алмазоподобные фазы: LA2 [85] и LA4 [64]. 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 DFT–GGA-расчетов, приведены в табл. 2. 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 табл. 2 представлены только те алмазоподобные фазы, сублимационные энергии которых меньше соответствующих энергий конденсатов предшественников на величину, не превышающую 0.4 eV/atom . Выполнение этого условия должно обеспечивать устойчивость фаз при нормальных условиях.

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 табл. 2, минимальна, так как разность полных энергий этих фаз и соответствующих исходных структур превышает 0.4 eV/atom . Структуры группы T -фаз получают при полимеризации полиморфных разновидностей графеновых слоев или нанотрубок с минимальными индексами хиральности. Большая часть C -фаз образуется в процессе сшивки кластеров, а некоторые — при сшивке полиморфов графена L_{4-8} или L_{4-6-12} . Фазы $CA1$, $CA12$ и CB , вероятно, не получаются в результате сшивки кластерных предшественников при сжатии, поскольку фуллереноподобные кластеры $C_4 [3^3]$ и $C_{12} [3^1 6^2]$ оказались неустойчивыми по результатам DFT-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 трех- и четырехкоординированных атомов.

Следует 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. Однако при таком способе синтеза сложно получить кристаллические структуры макроскопических размеров.

4. Заключение

Таким образом, в результате анализа структурных данных для тридцати шести углеродных алмазоподобных фаз, состоящих из четырехкоординированных атомов в кристаллографически эквивалентных позициях, установлено, что кристаллические решетки этих фаз находятся в напряженных состояниях по сравнению с кубическим алмазом. Степень напряжения структуры фаз характеризуется деформационными параметрами Def и Str , а также кольцевым параметром Rng . Такие свойства алмазоподобных фаз, как плотность, энергия сублимации, объемный модуль, твердость и ширина запрещенной зоны зависят от деформационных параметров. Наиболее устойчивыми при нормальных условиях должны быть фазы с минимальными значениями параметров Def и Str ,

а также с кольцевым параметром, наиболее близким к $Rng (6^6)$ для кубического алмаза.

Из тридцати шести углеродных фаз, исследованных в данной работе, в настоящее время синтезированы только четыре фазы. Остальные фазы, вероятно, могут быть получены в результате полимеризации наноструктурированных предшественников, состоящих из трехкоординированных атомов, при высоких давлениях. Предшественниками могут быть графеновые слои, УНТ и фуллереноподобные кластеры. Алмазоподобные фазы содержат слоевые, трубчатые или кластерные структурные фрагменты, поэтому при частичной деструкции фаз, сопровождающейся переходом атомов из четырехкоординированных состояний в трехкоординированные, по-видимому, можно получить ряд наноструктур, которые пока не синтезированы. Такими наноструктурами являются, например, полиморфные разновидности графена L_{4-8} , L_{4-6-12} или L_{3-12} .

Закономерности, подобные установленным для углеродных алмазоподобных фаз, вероятно, должны быть справедливы и для других соединений с преимущественно ковалентным типом химической связи и алмазоподобной структурой: кристаллического кремния [73,86], карбида кремния [87], нитрида бора [88], карбида бора [89] и т.д.

Список литературы

- [1] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. ФТТ **55**, 8, 1640 (2013).
- [2] E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. New Carbon Mater. **28**, 4, 273 (2013).
- [3] В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. ЖЭТФ **140**, 1, 99 (2011).
- [4] H.O. Pierson. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing and applications. Noyes, Park Ridge, N.J. (1993). 402 p.
- [5] F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf, Jr. Nature **176**, 4471, 51 (1955).
- [6] W.G. Eversole. US patent N 3030188. April 17, 1962.
- [7] Б.В. Дерягин, Д.В. Федосеев. Рост алмаза и графита из газовой фазы. Наука, М. (1977). 116 с.
- [8] H.J. Hibshman. US patent N 3371996 A. March 5, 1968.
- [9] Y. Hirose. In: Applications of diamond films and related materials / Eds Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa, A. Feldman. Materials Science Monographs. Elsevier Science Publ., Amsterdam (1991). V. 73. P. 471.
- [10] Y. Saito, K. Sato, H. Tanaka, K. Fujita, S. Matsuda. J. Mater. Sci. **23**, 3, 842 (1988).
- [11] K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, N. Koshino. Appl. Phys. Lett. **52**, 6, 437 (1988).
- [12] M. Sommer, F.W. Smith. J. Mater. Res. **5**, 11, 2433 (1990).
- [13] И.И. Аксенов, С.И. Вакула, В.Г. Падалка, В.Е. Стрелецкий, В.М. Хороших. ЖТФ **50**, 9, 2000 (1980).
- [14] В.В. Даниленко. ФТТ **46**, 4, 581 (2004).
- [15] L. Yang, P.W. May, L. Yinb, J.A. Smith, K.N. Rosser. Diam. Related Mater. **16**, 4-7, 725 (2007).
- [16] А.А. Лялин, А.В. Симакин, В.А. Бобырев, Е.Н. Лубниц, Г.А. Шафеев. Квантовая электроника **27**, 1, 73 (1999).
- [17] Ю.А. Соловьев, В.К. Баранов, Г.В. Баранов, С.Ю. Соловьев. Патент RU № 2243153. Оpubл. 27.12.2004.

- [18] S. Welz, Y. Gogotsi, M.J. McNallan. *J. Appl. Phys.* **93**, 7, 4207 (2003).
- [19] А.М. Мишин. Патент RU № 2063797. Оpubл. 20.07.1996.
- [20] P. Aublanc, V.P. Novikov, L.V. Kuznetsova, M. Mermoux. *Diam. Related Mater.* **10**, 3–7, 942 (2001).
- [21] М.В. Байдакова, Ю.А. Кукушкина, А.А. Ситникова, М.А. Яговкина, Д.А. Кириленко, В.В. Соколов, М.С. Шестаков, А.Я. Вуль, В. Zousman, О. Levinson. *ФТТ* **55**, 8, 1633 (2013).
- [22] Q. Huang, D. Yu, Bo Xu, W. Hu, Y. Ma, Y. Wang, Z. Zhao, B. Wen, J. He, Z. Liu, Y. Tian. *Nature* **510**, 7504, 250 (2014).
- [23] L. Cao, C. Gao, H. Sun, G. Zou, Z. Zhang, X. Zhang, M. He, M. Zhang, Y. Li, J. Zhang, D. Dai, L. Sun, W. Wang. *Carbon* **39**, 3, 311 (2001).
- [24] B. Wei, J. Zhang, J. Liang, D. Wu. *Carbon* **36**, 7–8, 997 (1998).
- [25] F.P. Bundy. *J. Chem. Phys.* **38**, 3, 631 (1963).
- [26] P.S. De Carly, T.S. Jamieson. *Science* **133**, 3466, 1821 (1961).
- [27] D.J. Erskine, W.J. Nellis. *J. Appl. Phys.* **71**, 10, 4882 (1992).
- [28] A.Kh. Khachatryan, S.G. Aloyan, P.W. May, R. Sargsyan, V.A. Khachatryan, V.S. Baghdasaryan. *Diam. Relat. Mater.* **17**, 6, 931 (2008).
- [29] Н.В. Галышкин. Патент RU № 2052378. Оpubл. 20.01.1996.
- [30] С.П. Зубрилов, А.С. Зубрилов. Патент RU № 2083489. Оpubл. 10.07.1997.
- [31] J.J. Cuomo, J.P. Doyle, J. Bruley, J.C. Liu. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 5, 466 (1991).
- [32] R.B. Aust, H.G. Drickamer. *Science* **140**, 3568, 817 (1963).
- [33] В.В. Покропивный, А.В. Покропивный. *ФТТ* **46**, 2, 380 (2004).
- [34] F.P. Bundy, J.S. Kasper. *J. Chem. Phys.* **46**, 9, 3437 (1967).
- [35] Н.Н. Матюшенко, В.Е. Стрельницкий, В.А. Гусев. *Письма в ЖЭТФ* **30**, 4, 218 (1979).
- [36] H. Vora, T.J. Moravec. *J. Appl. Phys.* **52**, 10, 6151 (1981).
- [37] M. Frenklach, R. Kematick1, D. Huang, W. Howard, K.E. Spear, A.W. Phelps, R. Koba. *J. Appl. Phys.* **66**, 1, 395 (1989).
- [38] S. Bhargava, H.D. Bist, S. Sahli, M. Aslam, H.B. Tripathi. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 12, 1706 (1995).
- [39] A.K. Sharma, H.G. Salunke, G.P. Das, P. Ayyub, M.S. Multani. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 31, 5801 (1996).
- [40] R. Kapil, B.R. Mehta, V.D. Vankar. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 18, 2520 (1996).
- [41] R. Kapil, B.R. Mehta, V.D. Vankar. *Thin Solid Films* **312**, 1, 106 (1998).
- [42] Z. Wang, Y. Zhao, C.-S. Zha, Q. Xue, R.T. Downs, R.-G. Duan, R. Caracas, X. Liao. *Adv. Mater.* **20**, 17, 3303 (2008).
- [43] Y.G. Gogotsi, A. Kailer, K.G. Nickel. *J. Appl. Phys.* **84**, 3, 1299 (1998).
- [44] Y. Lifshitz, X.F. Duan, N.G. Shang, Q. Li, L. Wan, I. Bello, S.T. Lee. *Nature* **412**, 6845, 404 (2001).
- [45] M. Miki-Yoshida, L. Rendon, M. Jose-Yacamán. *Carbon* **31**, 5, 843 (1993).
- [46] V.N. Khabashesku, Z. Gu, B. Brinson, J.L. Zimmerman, J.L. Margrave, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina. *J. Phys. Chem. B* **106**, 43, 11155 (2002).
- [47] K. Yamada. *Carbon* **41**, 6, 1309 (2003).
- [48] A.El Goresy, L.S. Dubrovinsky, P. Gillet, S. Mostefaoui, G. Graup, M. Drakopoulos, A.S. Simionovici, V. Swamy, V.L. Masaitis. *C.R. Geosci.* **335**, 12, 889 (2003).
- [49] Z.W. Wang, Y.S. Zhao, K. Tait, X.Z. Liao, D. Schiferl, C.S. Zha, R.T. Downs, J. Qian, Y.T. Zhu, T.D. Shen. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101**, 38, 13699 (2004).
- [50] P. Liu, Y.L. Cao, C.X. Wang, X.Y. Chen, G.W. Yang. *Nano Lett.* **8**, 8, 2570 (2008).
- [51] Q. Li, Y. Ma, A.R. Oganov, H. Wang, H. Wang, Y. Xu, T. Cui, H.-K. Mao, G. Zou. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 17, 175506 (2009).
- [52] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ФТТ* **57**, 1, 192 (2015).
- [53] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ФТТ* **57**, 6, 1229 (2015).
- [54] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ФТТ* **57**, 11, 2262 (2015).
- [55] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 39, 395502 (2009).
- [56] А.В. Арбузников. *ЖСХ* **48**, 1, S5 (2007).
- [57] В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. *Известия вузов. Физика* **57**, 6, 24 (2014).
- [58] F. Gao, J. He, E. Wu, S. Liu, D. Yu, D. Li, S. Zhang, Y. Tian. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 1, 015502 (2003).
- [59] C. Frondel, U.B. Marvin. *Nature* **214**, 5088, 587 (1967).
- [60] R.H. Baughman, D.S. Galvao. *Chem. Phys. Lett.* **211**, 1, 110 (1993).
- [61] P.A. Schultz, K. Leung, E.B. Stechel. *Phys. Rev. B* **59**, 2, 733 (1999).
- [62] M. Hu, Z. Zhao, F. Tian, A.R. Oganov, Q. Wang, M. Xiong, C. Fan, B. Wen, J. He, D. Yu, H.-T. Wang, Bo Xu, Y. Tian. *Sci. Rep.* **3**, 1331 (2013).
- [63] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson. *Atlas of zeolite framework types*. 6th revised ed. Elsevier, Amsterdam (2007). 398 p.
- [64] R. Biswas, R.M. Martin, R.J. Needs, O.H. Nielsen. *Phys. Rev. B* **30**, 6, 3210 (1984).
- [65] В.А. Грешняков, Е.А. Беленков, В.М. Березин. *Кристаллическая структура и свойства углеродных алмазоподобных фаз*. ЮУрГУ, Челябинск (2012). 150 с.
- [66] Q. Zhu, Q. Zeng, A.R. Oganov. *Phys. Rev. B* **85**, 20, 201407(R) (2012).
- [67] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103**, 27, 10186 (2006).
- [68] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ЖСХ* **55**, 3, 439 (2014).
- [69] R.T. Strong, C.J. Pickard, V. Milman, G. Thimm, B. Winkler. *Phys. Rev. B* **70**, 4, 045101 (2004).
- [70] J.-T. Wang, C. Chen, E. Wang, Y. Kawazoe. *Sci. Rep.* **4**, 4339 (2014).
- [71] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ЖЭТФ* **146**, 1, 116 (2014).
- [72] H.S. Domingos. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 49, 9083 (2004).
- [73] C.J. Pickard, R.J. Needs. *Phys. Rev. B* **81**, 1, 014106 (2010).
- [74] Q. Zhu, A.R. Oganov, M.A. Salvado, P. Perterra, A.O. Lyakhov. *Phys. Rev. B* **83**, 19, 193410 (2011).
- [75] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *J. Mater. Sci.* **50**, 23, 7627 (2015).
- [76] J.K. Burdett, S. Lee. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 11, 3063 (1985).
- [77] X.-L. Sheng, Q.-B. Yan, F. Ye, Q.-R. Zheng, G. Su. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 15, 155703 (2011).

- [78] F.J. Ribeiro, P. Tangney, S.G. Louie, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **74**, 17, 172101 (2006).
- [79] M. Hu, F. Tian, Z. Zhao, Q. Huang, B. Xu, L.-M. Wang, H.-T. Wang, Y. Tian, J. He. *J. Phys. Chem. C* **116**, 45, 24233 (2012).
- [80] R.A. Andrieviski. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **19**, 4–6, 447 (2001).
- [81] F.P. Bundy, W.A. Bassett, M.S. Weathers, R.J. Hemley, H.K. Mao, A.F. Goncharov. *Carbon* **34**, 2, 141 (1996).
- [82] S. Scandolo, M. Bernasconi, G.L. Chiarotti, P. Focher, E. Tosatti. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 20, 4015 (1995).
- [83] Y. Liu, M. Lu, M. Zhang. *Phys. Lett. A* **378**, 45, 3326 (2014).
- [84] Y. Wang, J.E. Panzik, B. Kiefer, K.K.M. Lee. *Sci. Rep.* **2**, 520 (2012).
- [85] B. Wen, J. Zhao, M.J. Bucknum, P. Yao, T. Li. *Diam. Relat. Mater.* **17**, 3, 356 (2008).
- [86] J. Zhai, D. Yu, K. Luo, Q. Wang, Z. Zhao, J. He, Y. Tian. *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 40, 405803 (2012).
- [87] Е.А. Беленков, Э.Н. Агалямова, В.А. Грешняков. *ФТТ* **54**, 2, 404 (2012).
- [88] В.В. Покропивный, А.С. Смоляр, А.В. Покропивный. *ФТТ* **49**, 3, 562 (2007).
- [89] Y.-J. Wang, C.-Y. Wang. *J. Appl. Phys.* **106**, 4, 043513 (2009).