

11,03

## Формирование структуры гексагонального алмаза: *ab initio* расчеты

© Е.А. Беленков, В.А. Грешняков

Челябинский государственный университет,  
Челябинск, Россия

E-mail: belenkov@csu.ru

Поступила в Редакцию 13 мая 2019 г.

В окончательной редакции 13 мая 2019 г.

Принята к публикации 14 мая 2019 г.

Моделирование процессов формирования структуры гексагонального алмаза из графита и кубического алмаза было выполнено методом теории функционала плотности. Фазовое превращение ромбического графита АВ в гексагональный алмаз может происходить в результате одноосного сжатия при давлениях выше 61 GPa. Для формирования гексагонального алмаза из графита АА давление должно превышать 57 GPa. Другой возможный способ получения гексагонального алмаза — одноосное сжатие кубического алмаза при давлениях от 300 до 380 GPa. Данные теоретических расчетов были использованы для интерпретации дифракционных данных, полученных в результате рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализа природных и синтетических алмазоподобных материалов. В итоге было установлено, что в алмазоподобных углеродных материалах кристаллы с идеальной кубической и гексагональной структурой не содержатся, а их структура характеризуется случайной упаковкой молекулярных слоев.

**Ключевые слова:** графит, алмаз, лонсдейлит, фазовые переходы, дифракционные методы.

DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48271.479

### 1. Введение

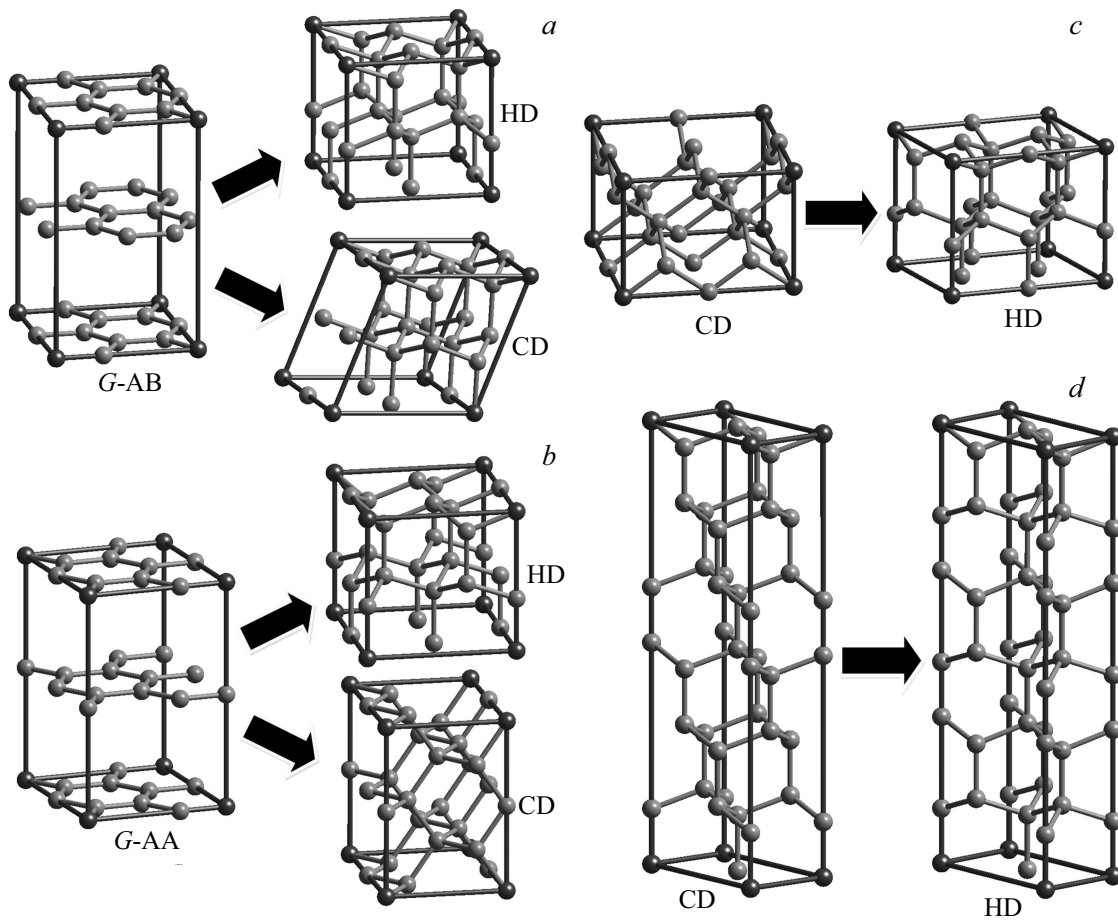
Углеродные материалы обладают превосходными механическими характеристиками [1–3], поэтому они широко применяются в качестве защитных покрытий и конструкционных материалов [3]. Среди всех углеродных соединений кубический 3С алмаз обладает экстремальной твердостью [3–5]. Однако теоретические расчеты, результаты которых приведены в работе [6], показали, что гексагональный алмаз (2Н политип) может обладать более высокой твердостью по сравнению с кубическим алмазом. Экспериментальная проверка этой гипотезы затруднена, так как сообщение о синтезе чистого гексагонального алмаза в макроскопических количествах имеется только в одной статье [7], опубликованной в 1967 году. Имеются сообщения о наблюдении импактных наноалмазов гексагонального типа в геологических породах, сформировавшихся в местах падения метеоритов [8,9]. В углеродной компоненте этих минералов, называемых лонсдейлитом, фиксируется присутствие гексагонального алмаза [8]. Однако исследования, выполненные в последние годы, показали, что фаза, названная лонсдейлитом, не является чистым гексагональным алмазом [10]. В лучшем случае, лонсдейлит является смесью 2Н и 3С политипов алмаза [11] или алмазоподобной фазой со случайным порядком упаковки слоев [10,12]. В результате синтеза искусственных алмазов различными методами с наибольшей вероятностью получается только кубический 3С алмаз [3,4,13–15]. Чтобы достоверно установить более высокую твердость 2Н алмаза по сравнению с 3С алмазом, необходимо синтезировать макрокристаллы чистого 2Н политипа.

Для этого необходимы исследования условий возможного формирования гексагонального алмаза. Поэтому в данной работе выполнено моделирование фазовых переходов различных модификаций графита в 2Н и 3С алмазы, а также 3С алмаза в 2Н алмаз при высоких давлениях.

Кроме того, одним важным аспектом, требующим рассмотрения, является анализ экспериментальных методов, которые позволили бы однозначно идентифицировать политипные разновидности алмаза. Приводимые экспериментальные результаты, на основе которых делается заключение о существовании гексагонального алмаза, могут быть интерпретированы различным образом [10–12]. Поэтому в данной работе был выполнен анализ дифракционных методов, используемых для определения политипов алмаза, и сформулированы критерии однозначной идентификации гексагонального 2Н алмаза.

### 2. Методическая часть

Так как одним из основных способов экспериментального получения алмазоподобных фаз является воздействие высокими давлениями на графитоподобные материалы [3,15], то был выполнен теоретический анализ возможных предшественников гексагонального алмаза, 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 [16], ромбический графит АВ является метастабильным графитом, поэтому он может



**Рис. 1.** Начальные и конечные элементарные ячейки углеродных соединений, использованные для моделирования следующих фазовых переходов: (a) и (b) графита AB ( $G-AB$ ) и AA ( $G-AA$ )  $\rightarrow$  гексагональный алмаз (HD) и кубический алмаз (CD) соответственно; (c) и (d) кубический алмаз  $\rightarrow$  гексагональный алмаз.

быть использован в качестве исходной фазы. Гексагональный графит AA нестабилен и преобразуется в обычные модификации графита  $2H$  ( $P6_3/mmc$ ) или  $3R$  ( $R3m$ ). Однако упаковка графеновых слоев типа AA может быть получена в результате приложения напряжений сжатия и сдвига по кристаллографическим осям  $[001]$  и  $[100]$ . Анализ также показал, что гексагональный алмаз может быть получен из кубического алмаза.

Для моделирования фазовых переходов были использованы элементарные ячейки начальных и конечных фаз с близкими структурными мотивами, содержащие одинаковое число атомов. На рис. 1 приведены схемы фазовых переходов и выбранных расширенных элементарных ячеек. В структуре гексагонального алмаза были выбраны две различные ромбические элементарные ячейки (рис. 1, a и d), в кубическом алмазе — моноклинная, тетрагональная и ромбическая элементарные ячейки (рис. 1, a, b и d соответственно). Ромбическая ячейка графита AB (рис. 1, a) отличается от ромбической ячейки графита AA (рис. 1, b) 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. В данной работе были исследованы одноосные напряжения кристаллических решеток, поэтому для их обозначения использовались кристаллографические направления в элементарных ячейках наивысшей симметрии.

При моделировании было принято допущение, что фазовые превращения происходят в результате деформации кристаллических решеток [12, 16–19]. Расчеты фазовых превращений заключались в вычислении полной энергии ( $E_{total}$ ) структур в начальном и конечном состояниях, а также энергии деформированных структур при различных величинах одноосной деформации в указанных выше направлениях. Для описания структурных превращений были рассчитаны значения разностной полной энергии ( $\Delta E_{total}$ ), которая определялась относительно  $E_{total}$  наиболее устойчивого углеродного соединения. Деформация структур производилась в результате постепенного изменения длин векторов элементарных

Параметры элементарных ячеек ( $a, b, c, \beta, Z$ ), равновесные объемы ( $V_0$ ) и полные энергии ( $E_{\text{total}}$ ) углеродных фаз (значения, рассчитанные методом LDA–PZ, указаны без скобок, а методом GGA–PBE — указаны в скобках; сингонии: Т — тетрагональная; Р — ромбическая; М — моноклинная)

Фаза	Кубический алмаз			Гексагональный алмаз		Графит АВ	Графит АА
	Т	М	Р	Р	Р	Р	Р
$a, \text{Å}$	5.029 (5.095)	4.352 (4.405)	4.352 (4.405)	4.155 (4.203)	4.328 (4.377)	4.265 (4.308)	4.927 (4.975)
$b, \text{Å}$	5.029 (5.095)	5.026 (5.091)	2.513 (2.545)	4.329 (4.377)	2.499 (2.530)	4.931 (4.977)	4.265 (4.308)
$c, \text{Å}$	3.556 (3.600)	4.352 (4.405)	12.31 (12.46)	4.998 (5.060)	12.47 (12.61)	6.428 (7.361)	6.745 (7.708)
$\beta, ^\circ$	90.00 (90.00)	70.53 (70.52)	90.00 (90.00)	90.00 (90.00)	90.00 (90.00)	90.00 (90.00)	90.00 (90.00)
$Z$	16	16	24	16	24	16	16
$V_0, \text{Å}^3/\text{atom}$	5.622 (5.874)	5.608 (5.820)	5.609 (5.820)	5.619 (5.817)	5.620 (5.818)	8.450 (9.864)	8.859 (10.325)
$E_{\text{total}},$ eV/atom	–157.880 (–157.279)	–157.880 (–157.278)	–157.880 (–157.277)	–157.850 (–157.249)	–157.850 (–157.249)	–157.780 (–157.339)	–157.764 (–157.336)

трансляций. Давление, соответствующее определенной деформации, рассчитывалось через разностную производную второго порядка полной энергии по объему.

Расчеты были выполнены в программном пакете Quantum ESPRESSO [20] методом теории функционала плотности. При расчетах использовались приближение локальной плотности (LDA) с функционалом обменно-корреляционной энергии Педью–Зангера (PZ) [21] и обобщенное градиентное приближение (GGA) в формулировке Педью–Берка–Эрнзерхофа (PBE) [22]. Вычисления проводились только для валентных электронов. Влияние ионных остовов учитывалось по методу сохраняющего норму псевдопотенциала Труллера–Мартинса [23]. Для интегрирования в зонах Бриллюэна были использованы следующие наборы из  $k$ -точек:  $10 \times 10 \times 10$ . Волновые функции раскладывались по усеченному базисному набору плоских волн с учетом отсечки кинетической энергии 60 Ry. Релаксация рассмотренных углеродных структур производилась методом молекулярной динамики до тех пор, пока величина сил и напряжений не станет меньше  $1 \text{ meV/Å}$  и  $0.1 \text{ GPa}$  соответственно. Апробация методики расчетов фазовых переходов углеродных соединений при выбранных параметрах была произведена ранее в работе [24].

Поиск критериев для однозначной идентификации политипов алмаза был выполнен в результате расчета теоретических рентгенограмм поликристаллических углеродных соединений. Для расчета рентгенограмм была использована стандартная методика [25]. Профили дифракционных максимумов описывались функциями псевдо-Войгта и рассчитывались для излучения  $\text{Cu-K}_\alpha$  и  $\text{Mo-K}_\alpha$ . Средние размеры областей когерент-

ного рассеяния рассчитывались по формуле Селякова–Шеррера.

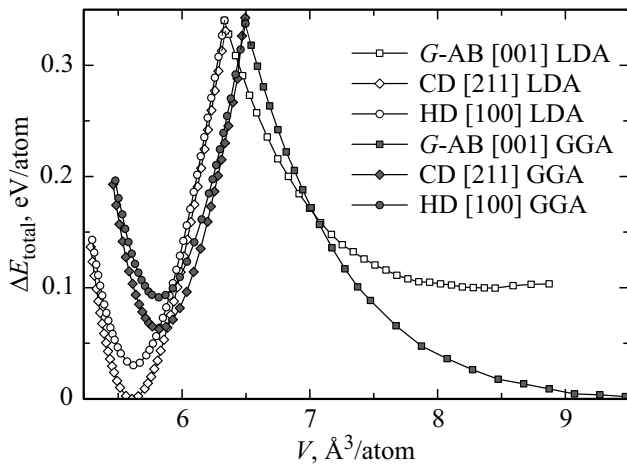
### 3. Результаты расчетов фазовых превращений

На первом этапе исследований было выполнено моделирование фазовых превращений графитов в гексагональный и кубический алмазы. Значения параметров расширенных элементарных ячеек, равновесных объемов ( $V_0$ ) и полных энергий кубического и гексагонального алмазов, графитов АВ и АА, рассчитанные в результате геометрической оптимизации при нулевом давлении, приведены в таблице. Для LDA–PZ расчетов наименьшая полная энергия наблюдается для кубического алмаза, а в случае GGA–PBE расчетов энергия минимальна у графита АВ. При этом разница полных энергий этих фаз не превышает  $0.1 \text{ eV/atom}$ .

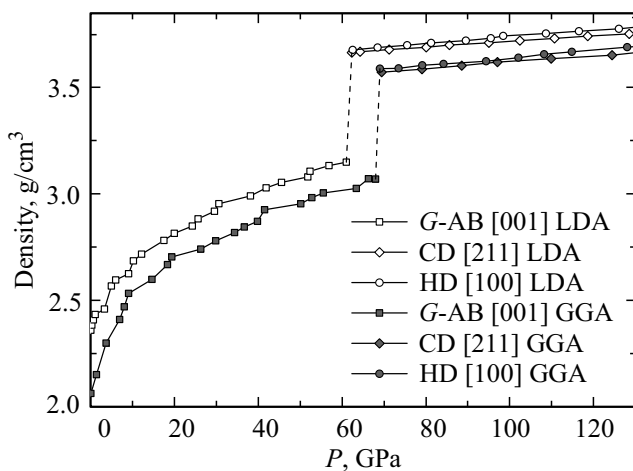
На втором этапе структуры графитов, оптимизированные при нулевом давлении, подвергались постепенному сжатию вдоль кристаллографических осей [001], перпендикулярных плоскостям графеновых слоев. Сжатие структур производилось, пока все атомы из трехкоординированных состояний не перейдут в четырехкоординированные состояния (рис. 1, а). В свою очередь, для исследования обратных структурных преобразований „графит АВ → политипы алмаза“ кристаллические решетки кубического и гексагонального алмазов были деформированы вдоль осей [211] и [100], соответственно.

График зависимостей разностной полной энергии ( $\Delta E_{\text{total}}$ ) от объема ( $V$ ), приходящегося на атом, для графита АВ, кубического и гексагонального алмазов, ил-

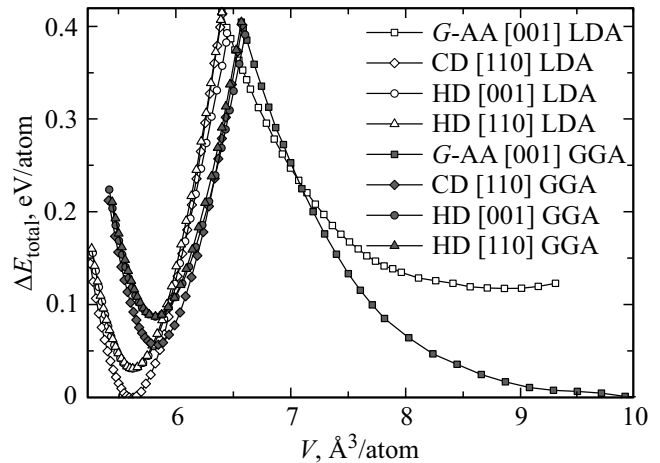
люстрирующий возможность прямых и обратных структурных переходов между этими фазами, приведен на рис. 2. Изменение объема и, как следствие, плотности происходило в результате деформации кристаллических решеток фаз, вызванных внешними напряжениями (рис. 3). Структурное преобразование графита АВ в гексагональный алмаз происходит в результате преодоления энергетического барьера от 0.241 до 0.337 eV/atom (рис. 2) при объеме ячейки  $\sim 6.4 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ , когда давление достигает величины  $P_{\text{trans}} \sim 61\text{--}68 \text{ GPa}$  (рис. 3). 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 величина плотности скачкообразно увеличивается на 14% (рис. 3). Расчетная теплота фазового перехода при формирова-



**Рис. 2.** График зависимостей разностной полной энергии ( $\Delta E_{\text{total}}$ ) от объема ( $V$ ) для фазовых переходов „графит АВ  $\rightarrow$  поли типы алмаза“.



**Рис. 3.** График зависимостей плотности от давления ( $P$ ) для фазовых переходов графита АВ в кубический и гексагональный алмазы.



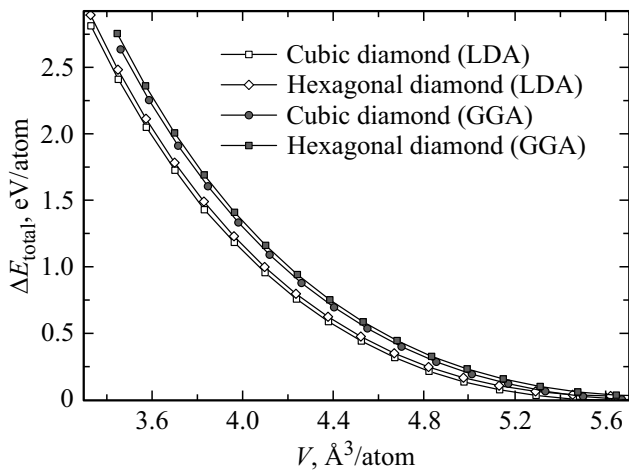
**Рис. 4.** Зависимости разностной полной энергии от объема для фазовых переходов „графит АА  $\rightarrow$  поли типы алмаза“.

нии гексагонального алмаза из графита АВ составляет  $\Delta H = -0.67$  ( $-0.58$ ) eV/atom, что указывает на экзотермический характер структурного преобразования.

При исследовании фазовых переходов графита с упаковкой АА в поли типы алмаза были выбраны следующие направления деформации решеток: [001] — для графита АА, [110] — для кубического алмаза, [001] или [110] — для гексагонального алмаза (рис. 1, *b*).

Зависимости  $\Delta E_{\text{total}}$  от  $V$ , характеризующие фазовые переходы между графитом АА, гексагональным и кубическим поли типами алмаза, приведены на рис. 4. Формирование гексагонального алмаза становится возможным при уменьшении атомарный объема графита АА до  $6.453$  ( $6.599$ )  $\text{\AA}^3/\text{atom}$ , что соответствует величине давления  $57\text{--}68 \text{ GPa}$ . При этом фазовом переходе плотность системы увеличивается на  $15\text{--}16\%$  и теплота фазообразования  $\Delta H$  составляет  $-0.81$  ( $-0.65$ ) eV/atom. Формирование гексагонального алмаза из графита АА должно происходить раньше, чем формирование других алмазоподобных соединений, так как значение  $P_{\text{trans}}$  для структурного преобразования графита АА в гексагональный алмаз ниже, чем расчетные значения  $P_{\text{trans}}$  для фазовых переходов в кубический алмаз ( $P_{\text{trans}} \sim 60.8\text{--}66.9 \text{ GPa}$ ) и алмазоподобные фазы LA3, LA5–LA7 [12].

Кроме того, были определены величины энергетических барьеров ( $\Delta E_{D-G}$ ) при структурных преобразованиях алмазов ( $D$ ) в графиты ( $G$ ). Эти барьеры характеризуют устойчивость того или иного соединения из 4-координированных атомов при изменении давления или температуры. Для обратного преобразования гексагонального алмаза в графит АВ необходимо преодолеть энергетический барьер в  $0.310$  ( $0.246$ ) eV/atom при растяжении его структуры вдоль направления [100] (рис. 2). Гексагональный алмаз также может быть преобразован в графит АА при растяжении его структуры вдоль кристаллографических направлений [001] и [110]. В этих случаях значения  $\Delta E_{D-G}$  составляют  $0.361$  ( $0.303$ ) и



**Рис. 5.** Зависимости разностной полной энергии от объема при всесторонне равномерном сжатии кубического и гексагонального алмазов.

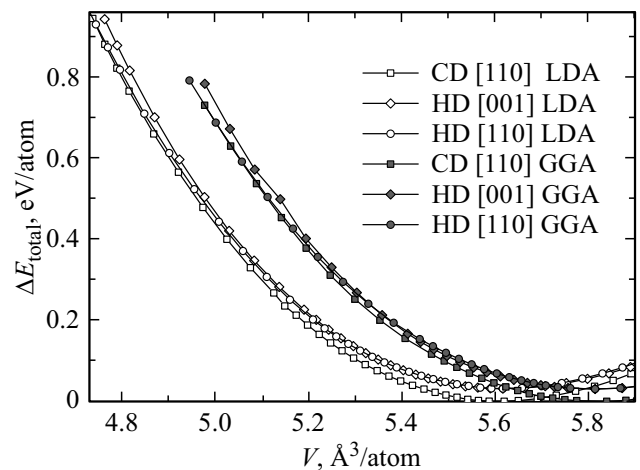
0.383 (0.317) eV/atom, соответственно (рис. 4). Минимальная величина  $\Delta E_{D-G}$  для гексагонального алмаза значительно превосходит соответствующие величины барьеров для алмазоподобных фаз LA3 и LA5–LA7, вычисленные в работе [12], что указывает на его большую механическую и термическую стабильность по сравнению с другими алмазоподобными фазами с эквивалентными позициями атомов [15]. Величина наименьшего энергетического барьера для перехода гексагонального алмаза в графит только на 1–2% меньше соответствующей величины для кубического алмаза [12,24], поэтому температура этого фазового перехода также должна быть на 1–2% ниже температуры фазового перехода „кубический алмаз [111] → 3R графит [001]“.

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

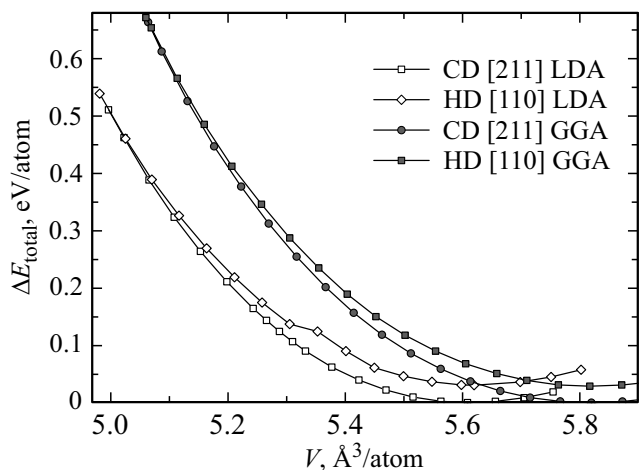
На третьем этапе исследований были выполнены расчеты возможности фазового перехода кубического алмаза в гексагональный алмаз. При моделировании были рассмотрены два способа деформации структур алмазов — объемный и одноосный. Объемный способ деформации заключается во всесторонне равномерном сжатии кристаллических решеток кубического и гексагонального алмазов (рис. 1, с). На рис. 5 приведены зависимости  $\Delta E_{total}$  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 ~ 510 GPa) происходит квадратичное увеличение разности меж-

ду  $\Delta E_{total}(2H)$  и  $\Delta E_{total}(3C)$  до 0.08–0.12 eV/atom, что указывает на невозможность формирования структуры гексагонального алмаза при сильном гидростатическом сжатии кубического алмаза.

Для изучения процесса 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. 1, с. Результаты расчета  $V$  и  $\Delta E_{total}$  для соответствующего процесса приведены на рис. 6. Установлено, что 2H алмаз, деформированный в направлении [110], может быть сформирован из 3C алмаза в результате преодоления энергетического барьера в 0.92 (0.72) eV/atom при уменьшении объема до 4.745 (4.983) Å³/atom (что соответствует давлению 380 или 300 GPa соответствен-



**Рис. 6.** График зависимостей  $\Delta E_{total}$  от  $V$  для фазовых переходов кубического алмаза (CD) в гексагональный алмаз (HD).



**Рис. 7.** График зависимостей  $\Delta E_{total}$  от  $V$  для фазового перехода „кубический алмаз [211] → гексагональный алмаз [100]“.

но). Для исследования формирования гексагонального алмаза при сжатии кубического алмаза по оси [211] были использованы расширенные элементарные ячейки из 24 атомов (рис. 1, *d*). В этом случае формирование 2*H* алмаза, деформированного по оси [100], может происходить при сжатии 3*C* алмаза до давления 303 (354) GPa (и соответственно при уменьшении объема до 5.00 (5.06) Å<sup>3</sup>/atom), необходимого для преодоления потенциального барьера в 0.51 (0.66) eV/atom (рис. 7).

Таким образом, гексагональный алмаз может быть получен при сжатии кубического алмаза. Величины давлений, необходимые для формирования 2*H* алмаза при сжатии 3*C* алмаза вдоль кристаллографических осей [110] и [211], должны находиться в диапазоне от 300 до 380 GPa. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными по импульсному лазерному облучению пиролитического графита [26], когда графит сначала преобразуется в кубический алмаз при 60 GPa, а затем при достижении давления ~ 215 GPa из него может формироваться гексагональный алмаз. Наблюдаемая разница в давлениях фазового превращения в данной работе и работе [26] обусловлена тем, что температура при расчетах была близкой к абсолютному нулю, а в эксперименте — порядка нескольких тысяч Кельвин.

#### 4. Идентификация гексагональных алмазов при помощи дифракционных методов

Полилиты и полиморфные разновидности алмаза встречаются в различных минералах [8–10,27–30] и могут быть синтезированы различными методами [3,4,7,15,31–35]. Приведенные выше результаты расчетов подтверждают теоретическую возможность синтеза 2*H* полилиты алмаза. Возникает вопрос, что будет служить однозначным доказательством того, что экспериментально получен именно этот полилит, и не был ли он синтезирован ранее какими-либо другими способами. Наилучшими методами для идентификации полилитов алмаза в таких материалах являются такие дифракционные методы, как рентгеноструктурный анализ и методы электронной дифракции. Однако достоверность идентификации 2*H* алмаза в различных алмазоподобных материалах в ряде работ подвергается сомнению [10–12]. Поэтому следующий этап работы заключался в анализе экспериментальных дифракционных данных, которые являются доказательством экспериментального наблюдения гексагонального алмаза.

Первое сообщение о синтезе гексагонального алмаза было сделано в работе [7]. В этой работе была получена рентгенограмма, снятая по методу Дебая–Шеррера, от поликристаллического алмазного материала, на которой наблюдался набор дифракционных колец, интерпретированных как доказательство синтеза 2*H* алмаза. Однако возможен другой вариант интерпретации этих данных.

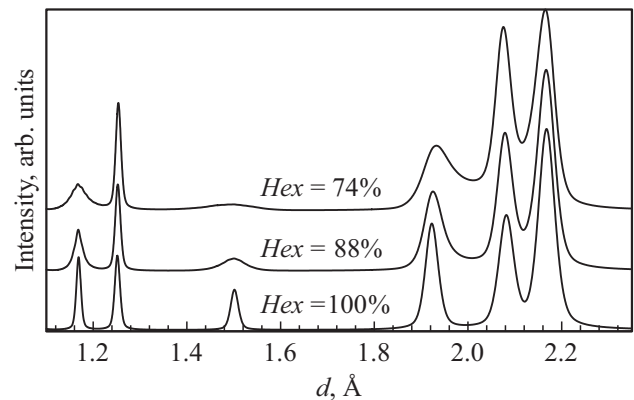
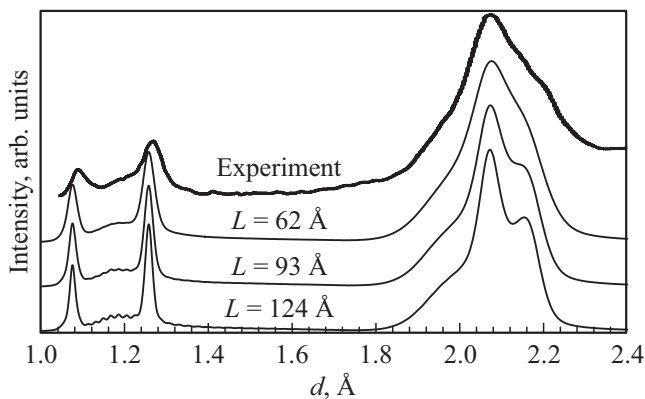


Рис. 8. Расчетные рентгенограммы поликристаллических алмазов со случайным порядком упаковки слоев и различной средней гексагональностью ( $\lambda_{Cu-K\alpha} = 1.5405$  Å, средний размер кристаллитов = 150 Å).

Допустим, что в алмазной структуре имеется случайный порядок упаковки слоев, то есть гексагональные слои (*h*) случайно чередуются с негексагональными слоями (*c*) [36]. 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. 8) [7,12,37]. 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. 8). Таким образом, все дифракционные максимумы, характерные для 2*H* алмаза, с интенсивностью более 4%, можно наблюдать для кристаллов алмаза со случайной упаковкой слоев, структура которых значительно отличается от структуры 2*H* полилиты. В этих кристаллах присутствует значительное количество дефектов упаковки, так что для  $P_h = 80\%$  ( $P_c = 20\%$ ) значение *Hex* составляет  $\approx 78\%$ , тогда как для 2*H* алмаза



**Рис. 9.** Расчетные рентгенограммы поликристаллических алмазов со случайным порядком упаковки слоев, средней гексагональностью 50% и различным размером кристаллитов ( $L$ ), а также экспериментальная рентгенограмма алмазоподобного материала из кратера Бэрринджера [10] ( $\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ ).

гексагональность должна быть равна 100%. Поэтому в работе [7] мог быть получен не чистый гексагональный  $2H$  алмаз, а алмазоподобный материал с высокой гексагональностью и большой долей дефектов упаковки.

Также имеются сообщения об обнаружении гексагонального алмаза в продуктах детонационного синтеза [33] или углерод содержащих минералах из метеоритных кратеров [8,9,27–30]. Как правило, на рентгенограммах таких алмазоподобных материалов наблюдаются дифракционные максимумы, которые можно интерпретировать как пики 002, 110 и 112, характерные для  $2H$  алмаза, а также как пик 111, характерный для  $3C$  алмаза. При этом на рентгенограммах отсутствует максимум 102 ( $2H$ ), а местоположение сильно уширенного максимума 103 ( $2H$ ) достаточно трудно оценить. Такие дифрактограммы стандартно интерпретируются как рентгенограммы от смеси только двух политипов алмаза —  $2H$  и  $3C$ . 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 [10]. 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 [14,38], то расчеты рентгенограмм были выполнены для различных средних размеров кристаллов от 50 до 150 Å. На рис. 9 приведены примеры рентгенограмм для различных размеров кристаллов. На этих рентгенограммах максимумы 102 и 103 гексагонального алмаза отсутствуют, аналогично тому, что наблюдается в эксперименте [10,30,33]. 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. 9) [10,33]. Следовательно, алмазоподобные материалы, образующиеся при ударных воздействиях, состоят из наноалмазов со случайной упаковкой слоев.

Поиск гексагональных алмазов осуществляют, как правило, в нанокристаллических алмазоподобных материалах, поэтому для его идентификации широко используется просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), позволяющая исследовать структуру в локальных микрообъемах материала [10,27,32,35,39]. На электронограммах от монокристаллов алмаза или их смесей, как правило, наблюдают дифракционные максимумы, которые интерпретируют как максимумы 100, 002 и 101, соответствующие  $2H$  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 ( $\mathbf{g}$ ) обратной решетки разности волновых векторов рассеянных и падающих электронов. Векторы элементарных трансляций  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  решеток различных политипов алмаза эквивалентны и соответственно равны  $(a; 0; 0)^T$  и  $(-a/2; \sqrt{3}a/2; 0)^T$ , а вектор  $\mathbf{c}$  равен  $(0; 0; Nd_{\text{diam}})^T$ , где  $d_{\text{diam}}$  — межслоевое расстояние, соответствующее  $d_{111}$  алмаза. Следовательно, любой вектор обратной решетки можно определить по следующей формуле:

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

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  $2H$  алмаза совпадают с положениями максимумов 100, 004 и 102  $4H$  алмаза или других политипов.

Кроме того, при использовании метода дифракции электронов по выбранным областям наноалмазов на дифрактограммах иногда наблюдается максимум 102, соответствующий гексагональному алмазу [10], 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  $2H$  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 (рис. 9). 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 [10,14,27,39] показывают, что гексагональность, равная 100% и характерная для  $2H$  алмаза, в наноалмазах практически не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии чистого  $2H$  политипа алмаза.

## 5. Обсуждение результатов

Сравнительный анализ экспериментальных [7,8,10,31,35] и теоретических [11,12,37] данных, а также результатов расчетов дифрактограмм алмазов, выполненных в данной работе (рис. 8 и 9), показал, что однозначно идентифицировать  $2H$  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  $2H$  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 Å),  $d_{002}$  (2.05 Å) и  $d_{101}$  (1.93 Å)  $2H$  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 [40–45]. 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  $2H$  алмаза можно было бы при наблюдении максимумов с  $d_{102}$  (1.50 Å) и  $d_{103}$  (1.17 Å). Однако интенсивность этих рефлексов невелика, сопоставима с интенсивностью фонового излучения, и их наблюдение затруднено. В большинстве работ, сообщающих о наблюдениях  $2H$  алмаза, эти максимумы не были обнаружены [9,27,29–31,33–35]. 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.

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  $2H$  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 давление формирования  $2H$  и  $3C$  алмазов из графита ( $\sim 60$  GPa), а также их полные энергии отличаются незначительно ( $\Delta E_{\text{total}} \sim 30$  meV/atom), следовательно, в одинаковых условиях могут формироваться различные политипные разновидности алмаза.

## 6. Заключение

В результате выполненных исследований и анализа экспериментальных и теоретических работ других авторов установлено, что достоверные доказательства существования гексагонального алмаза в минералах и синтезированных материалах отсутствуют. Теоретические расчеты, выполненные в данной работе, показали, что гексагональный алмаз может быть получен в результате сжатия метастабильного графита АВ ( $Cmmm$ ), однако для этого необходима идеальная упаковка графеновых слоев, практически невозможная для реализации при ударном синтезе. В результате нарушения порядка упаковки графеновых слоев должны формироваться алмазоподобные структуры, не соответствующие политипам алмаза с идеальной структурой. Получение гексагонального алмаза затруднено, так как графит АА ( $P6/mmm$ ), из которого он может быть получен с наибольшей вероятностью, нестабилен. Теоретически такие фазовые переходы между фазами с расширенными элементарными



ячейками также можно рассматривать в терминологии супергрупп [46].

Рассчитанные рентгенограммы алмазов со случайной упаковкой слоев хорошо соответствуют экспериментально наблюдаемым рентгенограммам алмазоподобных материалов. Так как упаковка молекулярных слоев в кристаллах алмаза случайная, то получить кристалл со структурой  $2H$  алмаза можно случайно с низкой вероятностью только для кристаллитов с нанометровыми размерами. Так как в нанокристаллах содержится небольшое число слоев (при размерах нанокристаллов 20–50 Å в них содержится от 10 до 25 слоев), то вероятность того, что все слои будут гексагональные, отлична от нуля. Поэтому синтезировать макрокристаллы с идеальной структурой гексагонального алмаза теоретически возможно, но сделать это практически нельзя.

### Финансирование работы

Авторы благодарят Фонд перспективных научных исследований Челябинского государственного университета за финансовую поддержку исследования.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] А.Г. Ляпин, В.В. Бражкин. ФТТ **44**, 3, 393 (2002).
- [2] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications. Topics Appl. Phys. **80**. Springer-Verlag, Berlin (2001). 453 p.
- [3] H.O. Pierson. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing and applications. Noyes, Park Ridge (1993). 402 p.
- [4] J.C. Sung, J. Lin. Diamond nanotechnology: syntheses and applications. Pan Stanford, Singapore (2010). 252 p.
- [5] T. Schuelke, T.A. Grotjohn. Diam. Rel. Mater. **32**, 17 (2013).
- [6] Z. Pan, H. Sun, Yi Zhang, C. Chen. Phys. Rev. Lett. **102**, 055503 (2009).
- [7] F.P. Bundy, J.S. Kasper. J. Chem. Phys. **46**, 3437 (1967).
- [8] C. Frondel, U.B. Marvin. Nature **214**, 587 (1967).
- [9] R.E. Hanneman, H.M. Strong, F.P. Bundy. Science **155**, 3765, 995 (1967).
- [10] P. Nemeth, L.A.J. Garvie, T. Aoki, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, P.R. Buseck. Nature Commun. **5**, 5447 (2014).
- [11] A.P. Jones, P.F. McMillan, C.G. Salzmann, M. Alvaro, F. Nestola, M. Prencipe, D. Dobson, R. Hazael, M. Moore. Lithos **265**, 214 (2016).
- [12] В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. ЖЭТФ **151**, 2, 310 (2017).
- [13] F.P. Bundy, W.A. Bassett, M.S. Weathers, R.J. Hemley, H.K. Mao, A.F. Goncharov. Carbon **34**, 2, 141 (1996).
- [14] Е.М. Байгингер, Е.А. Беленков, М.М. Бржезинская, В.А. Грешняков. ФТТ **54**, 8, 1606 (2012).
- [15] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. ФТТ **58**, 10, 2069 (2016).
- [16] Е.А. Беленков, А.Е. Коченгин. ФТТ **57**, 10, 2071 (2015).
- [17] S. Fahy, S.G. Louie, M.L. Cohen. Phys. Rev. B **34**, 2, 1191 (1986).
- [18] J. Furthmuller, J. Hafner, G. Kresse. Phys. Rev. B **50**, 21, 15606 (1994).
- [19] В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. ЖТФ **86**, 10, 20 (2016).
- [20] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R.A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Kucukbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Ponce, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni. J. Phys.: Condens. Matter. **29**, 46, 465901 (2017).
- [21] J.P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B **23**, 10, 5048 (1981).
- [22] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 18, 3865 (1996).
- [23] N. Troullier, J.L. Martins. Phys. Rev. B **43**, 3, 1993 (1991).
- [24] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. ФТТ **60**, 7, 1290 (2018).
- [25] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, М. (1982). 632 с.
- [26] D. Kraus, A. Ravasio, M. Gauthier, D.O. Gericke, J. Vorberger, S. Frydrych, J. Helfrich, L.B. Fletcher, G. Schaumann, B. Nagler, B. Barbrel, B. Bachmann, E.J. Gamboa, S. Gode, E. Granados, G. Gregori, H.J. Lee, P. Neumayer, W. Schumaker, T. Doppner, R.W. Falcone, S.H. Glenzer, M. Roth. Nature Commun. **7**, 10970 (2016).
- [27] Y. Nakamura, S. Toh. Am. Miner. **98**, 574 (2013).
- [28] H. Ohfujii, T. Irifune, K.D. Litasov, T. Yamashita, F. Isobe, V.P. Afanasiev, N.P. Pokhilenko. Sci. Rep. **5**, 14702 (2015).
- [29] V. Kvasnytsya, R. Wirth, S. Piazzolo, D.E. Jacob, P. Trimby. J. Superhard Mater. **38**, 2, 71 (2016).
- [30] W. Baek, S.A. Gromilov, A.V. Kuklin, E.A. Kovaleva, A.S. Fedorov, A.S. Sukhikh, M. Hanfland, V.A. Pomogaev, I.A. Melchakova, P.V. Avramov, K.V. Yusenko. Nano Lett. **19**, 3, 157 (2019).
- [31] T. Sekine, M. Akaishi, N. Setaka, K.-I. Kondo. J. Mater. Sci. **22**, 10, 3615 (1987).
- [32] S. Welz, M.J. McNallan, Y. Gogotsi. J. Mater. Proc. Technol. **179**, 11 (2006).
- [33] A.V. Kurdyumov, V.F. Britun, V.V. Yarosh, A.I. Danilenko, V.B. Zelyavskii. J. Superhard Mater. **34**, 1, 19 (2012).
- [34] T.B. Shiell, D.G. McCulloch, J.E. Bradby, B. Haberl, R. Boehler, D.R. McKenzie. Sci. Rep. **6**, 37232 (2016).
- [35] Z. Cao, W. Zhao, A. Liang, J. Zhang. Adv. Mater. Interfaces **4**, 14, 1601224 (2017).
- [36] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. ФТТ **59**, 10, 1905 (2017).
- [37] P.D. Ownby, Xi Yang, J. Liu. J. Am. Ceram. Soc. **75**, 7, 1876 (1992).
- [38] В.Ю. Долматов. Успехи химии **76**, 4, 375 (2007).
- [39] Y. Lifshitz, X.F. Duan, N.G. Shang, Q. Li, L. Wan, I. Bello, S.T. Lee. Nature **412**, 6845, 404 (2001).
- [40] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. ФТТ **57**, 1, 192 (2015).
- [41] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. ФТТ **57**, 6, 1229 (2015).
- [42] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. ФТТ **57**, 11, 2262 (2015).
- [43] Д.С. Лисовенко, Ю.А. Баймова, Л.Х. Рысаева, В.А. Гордцов, С.В. Дмитриев. ФТТ **59**, 4, 801 (2017).
- [44] C. He, C.X. Zhang, H. Xiao, L. Meng, J.X. Zhong. Carbon **112**, 91 (2017).
- [45] Ю.А. Баймова, Л.Х. Рысаева. ЖСХ **59**, 4, 921 (2018).
- [46] Ю.Э. Китаев, А.Г. Панфилов, E.S. Tasci, M.I. Aroyo. ФТТ **57**, 11, 2228 (2015).

Редактор К.В. Емцев