

18,03

Алмазоподобные фазы, получаемые из графеновых слоев

© Е.А. Беленков, В.А. Грешняков

Челябинский государственный университет,
Челябинск, Россия

E-mail: belenkov@csu.ru

(Поступила в Редакцию 30 июня 2014 г.)

Методом теории функционала плотности рассчитана геометрически оптимизированная структура десяти углеродных алмазоподобных фаз, получаемых в результате сшивки графеновых слоев, и определены структурные параметры, плотности, энергии сублимации и плотности электронных состояний. Полуэмпирическим квантово-механическим методом РМЗ вычислены объемные модули алмазоподобных фаз. На основе структурных параметров рассчитаны порошковые рентгенограммы, которые можно использовать для идентификации новых фаз.

1. Введение

Алмаз — структурная разновидность углерода, в которой атомы находятся в четырехкоординированных состояниях (состояния sp^3 -гибридизации). Существует ряд экспериментально полученных полиморфных разновидностей алмаза: кубический алмаз [1], гексагональный алмаз (лонсдейлит) [2,3], фаза высокой плотности C_8 [4,5] и другие алмазоподобные фазы [6–9], свойства которых могут изменяться в широких диапазонах [10–19]. 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 электроники [20–22]. Решить эту задачу можно на основе разработки теории, описывающей формирование всех возможных трехмерных кристаллических структур, состоящих из четырехкоординированных атомов. Подобный теоретический подход и методика модельного формирования структуры алмазоподобных фаз были предложены в работах [12,23,24]. Согласно этой методике, структуру любой алмазоподобной фазы можно модельно получить в результате сшивки или совмещения предшественников с трехкоординированными атомами: фуллереноподобных кластеров структурной группы $[0D_c,3]$, нанотубок $[1D_c,3]$, графеновых слоев $[2D_c,3]$ и трехмерных графитов $[3D_c,3]$. Наибольший интерес представляют алмазоподобные фазы, в которых все атомы находятся в кристаллографически эквивалентных позициях, которые должны быть наиболее устойчивыми, и их количество должно быть конечным. Такие фазы могут быть получены сшивкой и совмещением одинаковых структурных предшественников. Ряд новых фаз был получен таким образом ранее [12,18,19,25], однако полный анализ, позволяющий описать все возможные структурные разновидности алмаза, не был сделан. Необходим детальный теоретический анализ структуры и свойств всех возможных алмазоподобных фаз, которые могут быть получены из различных типов структурных

предшественников. Наиболее устойчивыми из структурных предшественников являются графеновые слои, из которых состоят кристаллы графита, который является термодинамически равновесной структурной разновидностью углерода при нормальных условиях [21,26]. Поэтому в первую очередь необходимо теоретически исследовать все возможные алмазоподобные фазы, которые можно получить из графеновых слоев.

В настоящей работе представлены результаты теоретического исследования структуры и свойств десяти углеродных алмазоподобных фаз, которые получаются в результате сшивки графеновых слоев группы $[2D_c,3]$ и состоят из атомов, находящихся в эквивалентных кристаллографических состояниях.

2. Методическая часть

Алмазоподобные фазы, получаемые из слоев графена, были обозначены как L -фазы, так как для их формирования был использован слоевой („layer“) предшественник [25], их кристаллические структуры были получены в результате сшивки графеновых слоев. Способы получения фаз из предшественников обозначались буквами A (сшивка) и B (совмещение) [12,25]. Потому все алмазоподобные фазы, изученные в настоящей работе, имеют обозначения LAn , где n — номер фазы [12,25].

Для построения четырехкоординированных структур были использованы четыре слоевых предшественника группы $[2D_c,3]$: графеновые слои L_6 (рис. 1, *a*), L_{4-8} (рис. 1, *b*), L_{4-6-12} (рис. 1, *c*) и L_{3-12} (рис. 1, *d*) [23]. 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. После всех операций выполнялась геометрическая оптимизация сшитых графеновых слоев. Наглядный пример модельного получения структуры алмазоподобной L -фазы из слоевых предшественников приведен на рис. 2.

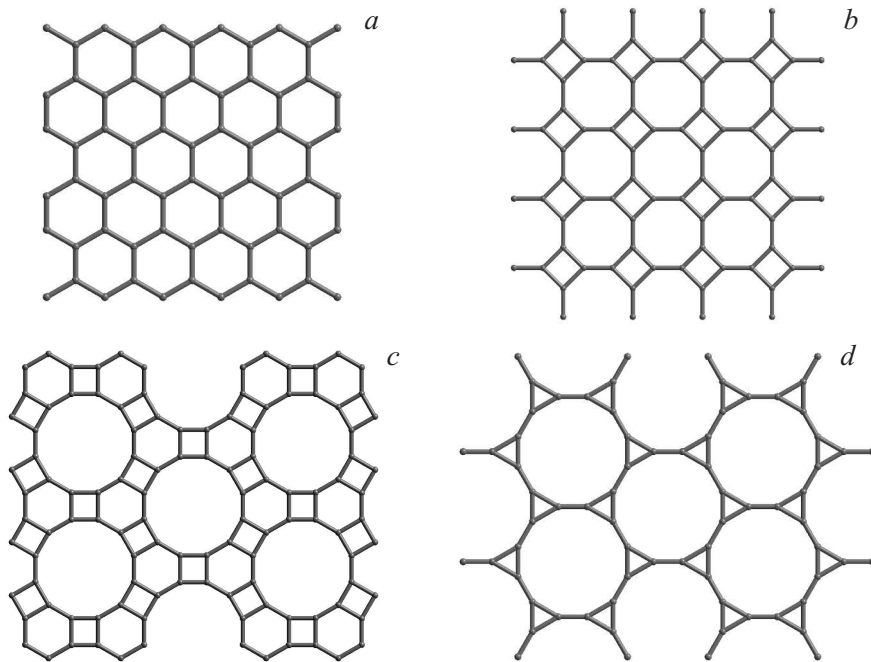


Рис. 1. Графеновые слои: *a* — L_6 , *b* — L_{4-8} , *c* — L_{4-6-12} , *d* — L_{3-12} .

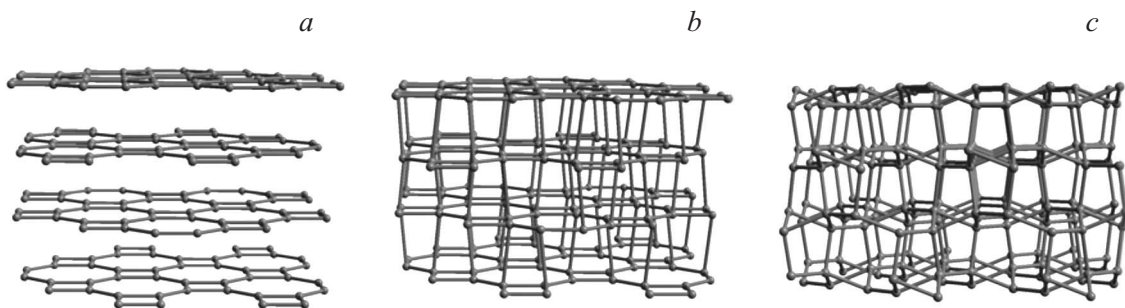


Рис. 2. Способ получения структуры фазы LA_{10} из графеновых слоев L_{4-8} . *a* — графеновые слои L_{4-8} , *b* — сшивка слоев L_{4-8} с последующей оптимизацией, *c* — искомая алмазоподобная фаза LA_{10} .

Геометрическая оптимизация структуры алмазоподобных фаз и расчеты плотностей электронных состояний были выполнены в программном пакете Quantum ESPRESSO [27] в рамках теории функционала плотности (ТФП) [28]. В расчетах использовался гибридный функционал обменно-корреляционной энергии V3LYP [29–31]. Потенциалы ядер и остовных электронов атомов учитывались через сохраняющие норму псевдопотенциалы атомов. В кристалле блоховские электронные функции находились в ходе разложения по набору плоских волн, энергия отсечки которых составляла $60 R_y$. Для всех расчетов по методу Monkhorst-Pack [32] была выбрана следующая сетка в обратном пространстве: $12 \times 12 \times 12$.

Энергии сублимации (E_{sub}) алмазоподобных фаз были найдены при помощи метода ТФП как разность энергии изолированного атома углерода и энергии 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.

Объемные модули фаз были найдены из уравнения состояния, предложенного в работе [33], которое имеет следующий вид:

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

где U , T и S — соответственно внутренняя энергия, температура и энтропия кристалла; V_0 и V — объемы кристалла до и после деформации; $k = (V/V_0)^{1/3}$; B_0 и B_1 — коэффициенты с размерностью давления, необходимые для расчета объемного модуля [33]. Численные значения параметров в уравнении состояния были рассчитаны полуэмпирическим методом РМЗ [34].

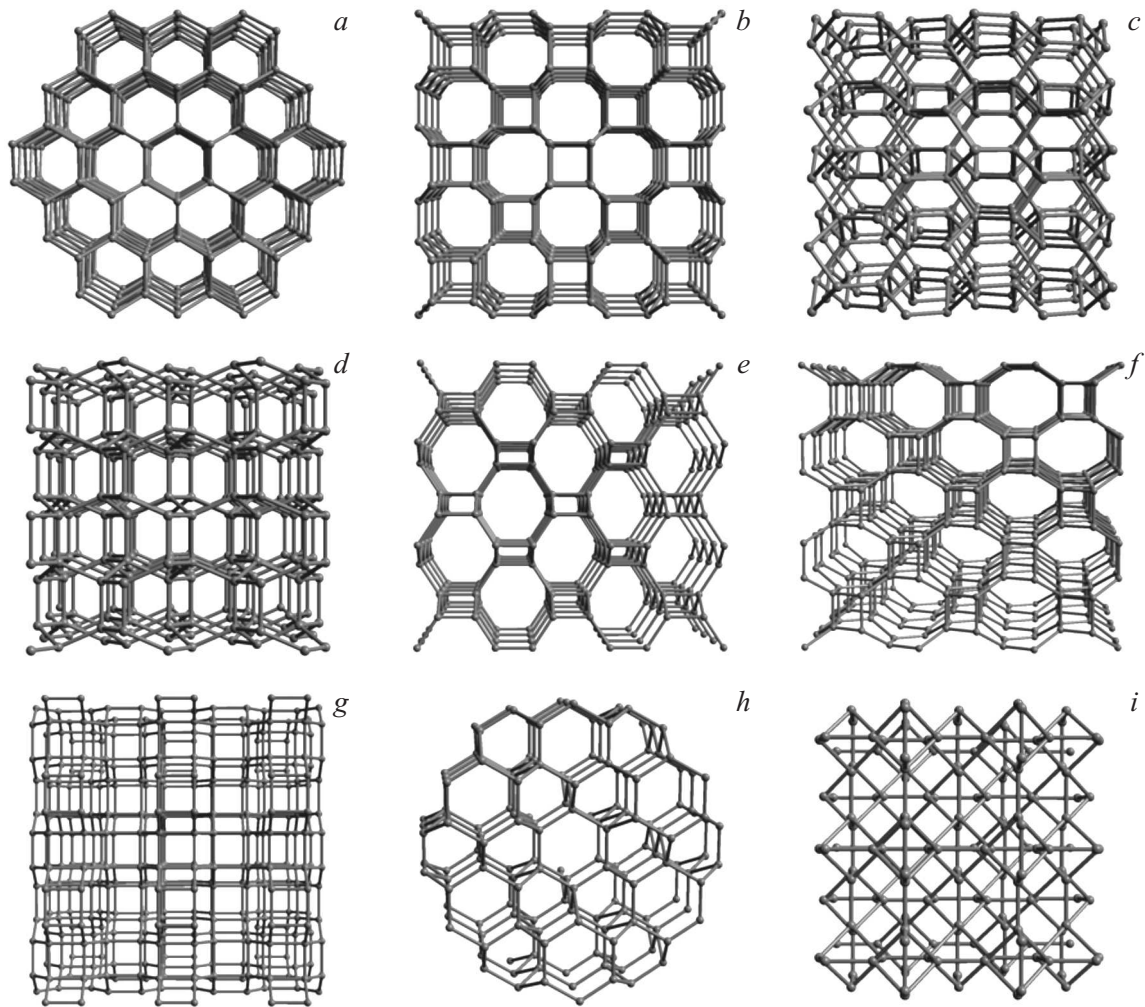


Рис. 3. Кристаллические структуры углеродных алмазоподобных фаз. *a* — LA2 (лонсдейлит), *b* — LA3, *c* — LA4, *d* — LA5, *e* — LA6, *f* — LA7, *g* — LA8, *h* — LA9, *i* — LA10.

Расчет порошковых рентгенограмм выполнен по стандартной методике [35]. Структурные параметры фаз, использованные для расчета рентгенограмм, были найдены методом ТФП. Рентгенограммы были рассчитаны для $\text{CuK}\alpha$ -рентгеновского излучения.

3. Результаты

Теоретический анализ, выполненный в настоящей работе, и модельные расчеты показали возможность существования десяти алмазоподобных *L*-фаз (включая кубический алмаз, обозначаемый как LA1). Кристаллические структуры этих фаз приведены на рис. 3. 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 $i = 1-3$; $i < j \leq 4$) (табл. 1). Значения длины межатомных связей изменяются в пределах от 1.4693 Å (LA4) до 1.8377 Å (LA9). Только в кубическом алмазе (LA1) длины всех связей одинаковые, в четырех фазах (LA2–LA4, LA8) наблюдается по две длины связей, в трех фазах (LA6, LA9, LA10) — три различные связи, и в двух фазах (LA5 и LA7) длины четырех связей различны.

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 имеются в структурах фаз LA2 и LA4, три неэквивалентных угла наблюдаются в фазах LA3 и LA8; четыре угла — в фазах LA6, LA9 и LA10; по пять и шесть углов — в LA7 и LA5 соответственно.

Также для алмазоподобных фаз были определены такие структурные характеристики, как пространствен-

Таблица 1. 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	1.5577	1.5577	1.5577	1.5577	109.47	109.47	109.47	109.47	109.47	109.47
LA2	1.5769	1.5512	1.5512	1.5512	109.77	109.77	109.77	109.77	109.77	109.77
LA3	1.5319	1.5319	1.5871	1.5871	111.03	113.60	113.60	113.60	113.60	90.0
LA4	1.4693	1.6402	1.6402	1.6402	101.28	101.28	101.28	116.27	116.27	116.27
LA5	1.5366	1.5334	1.5850	1.5788	108.31	113.27	113.91	113.31	117.26	90.00
LA6	1.5024	1.5574	1.5574	1.5995	117.56	117.56	125.02	111.19	90.0	90.0
LA7	1.5029	1.5741	1.5656	1.6016	115.49	118.15	123.59	114.40	90.0	90.0
LA8	1.5283	1.5283	1.6006	1.6006	131.80	90.0	125.27	125.27	90.0	90.0
LA9	1.8377	1.4709	1.5418	1.5418	98.60	112.42	112.42	106.12	106.12	118.67
LA10	1.5181	1.5666	1.5798	1.5798	99.98	131.13	131.13	105.49	105.49	81.43

Таблица 2. Структурные характеристики углеродных алмазоподобных фаз

Фаза	Пр. группа	a , Å	b , Å	c , Å	Z	Rng	Def°	Str, Å
LA1	$Fd\bar{3}m$	3.597	3.597	3.597	8	6 ⁶	0	0
LA2	$P6_3/mmc$	2.528	2.528	4.203	4	6 ⁶	1.80	0.039
LA3	$I4/mmm$	4.401	4.401	2.525	8	4 ¹ 6 ⁵	37.55	0.110
LA4	$Ia\bar{3}$	4.504	4.504	4.504	16	6 ⁶	44.99	0.336
LA5	$Cmca$	4.384	5.080	4.391	16	4 ¹ 6 ⁵	40.50	0.094
LA6	$Imma$	4.923	2.570	4.221	8	4 ² 6 ³ 8 ¹	72.40	0.098
LA7	$Cmcm$	4.995	4.866	4.442	16	4 ² 6 ³ 8 ¹	72.69	0.123
LA8	$I4_1/amd$	4.966	4.966	4.991	16	4 ³ 8 ³	112.34	0.145
LA9	$R\bar{3}m$	7.142	7.142	2.520	18	6 ⁶	32.68	0.398
LA10	$I4_1/amd$	3.579	3.579	8.610	16	4 ¹ 5 ³ 8 ²	88.82	0.093

ные группы, параметры элементарных ячеек и число атомов (Z) в них, кольцевые (Rng) и деформационные (Def, Str) параметры.

Элементарные ячейки L -фаз относятся к следующим сингониям (табл. 2): гексагональная и тригональная — по одной фазе (LA2 и LA9 соответственно), кубическая — две фазы (LA1, LA4), тетрагональная и орторомбическая — по три фазы (соответственно LA3, LA8, LA10 и LA5–LA7). Расчетные значения параметров элементарных ячеек достаточно хорошо согласуются с экспериментально измеренными параметрами для алмаза ($a = 3.567$ Å [36]), лонсдейлита ($a = 2.52$ Å, $c = 4.12$ Å [2]) и фазы C_8 высокой плотности ($a = 4.279$ Å [4]).

Для описания структурных звеньев алмазоподобных фаз были определены кольцевые параметры (Rng, параметр Уэллса), которые в символической форме показывают шесть колец из минимального числа связей, проходящих через один атом. Кольца из шести звеньев встречаются в восьми фазах, четырех- и восьмичленные кольца — соответственно в шести и четырех фазах, пятичленные кольца встречаются только в LA10 (табл. 2).

Последними двумя структурными характеристиками алмазоподобных фаз, определенными в настоящей работе, являются деформационные параметры Def и Str. Параметр Def представляет собой сумму модулей отклонений углов β_{ij} в конкретной фазе от алмазного угла 109.47° [12]. Для любой алмазоподобной фазы Def

принимает большее нуля значение (табл. 2), причем у L -фаз Def $\in [0^\circ, 112.34^\circ]$. Деформационный параметр Str рассчитывается как сумма модулей разности длин межатомных связей L_i в фазе и длины связи C–C в кубическом алмазе. Значения Str для алмазоподобных фаз изменяются от 0 Å (LA1) до 0.398 Å (LA9).

Рассчитанные плотности углеродных L -фаз приведены в табл. 3. Минимальную плотность имеет фаза LA8 (2.593 g/cm³), максимальную — фаза высокой плотности LA4 (3.492 g/cm³).

Таблица 3. Рассчитанные свойства алмазоподобных фаз: плотность ρ , разностная полная энергия ΔE_{diam} , энергия сублимации E_{sub} , ширина запрещенной зоны Δ , объемный модуль B_0

Фаза	ρ , g/cm ³	ΔE_{diam} , eV/atom	E_{sub} , eV/atom	Δ , eV	B_0 , GPa
LA1	3.428	0	7.86	5.44	485
LA2	3.429	0.03	7.83	5.03	480
LA3	3.262	0.21	7.64	4.30	455
LA4	3.492	0.74	7.11	2.70	456
LA5	3.263	0.22	7.63	3.92	445
LA6	2.988	0.42	7.44	3.21	409
LA7	2.956	0.46	7.39	4.05	397
LA8	2.593	0.82	7.03	4.19	354
LA9	3.225	0.60	7.26	0.82	439
LA10	2.893	0.55	7.31	4.91	355

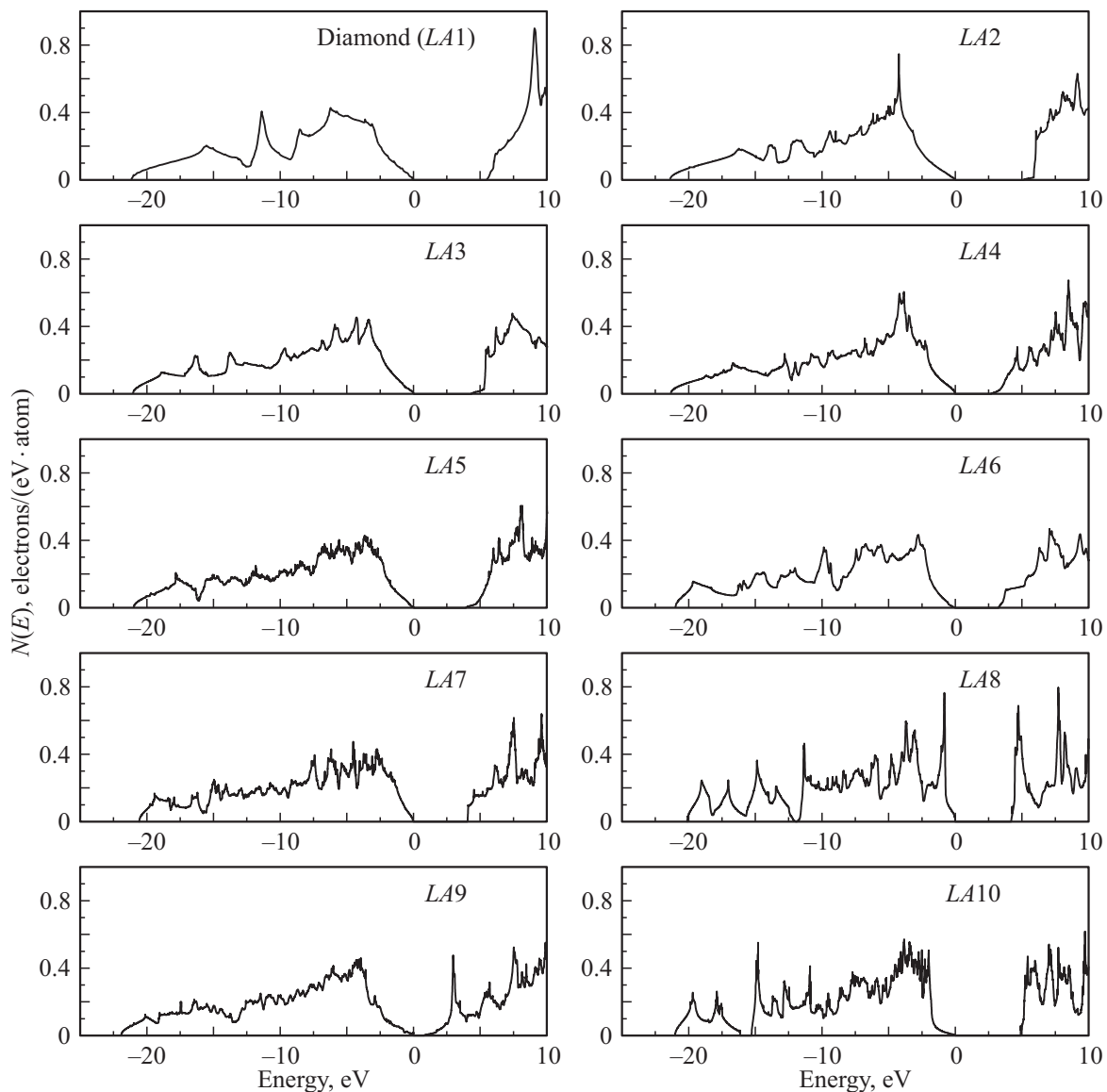


Рис. 4. Плотности электронных состояний углеродных алмазоподобных фаз (нуль энергии соответствует вершине валентной зоны).

В табл. 3 также приведены рассчитанные разностные полные энергии относительно кубического алмаза (ΔE_{diam}) и энергии сублимации (E_{sub}) L -фаз. Значения полных энергий всех алмазоподобных фаз превосходят E_{total} алмаза (LA1), поэтому ΔE_{diam} каждой фазы больше ΔE_{diam} для LA1. Расчетная энергия сублимации (7.86 eV/atom) кубического алмаза хорошо согласуется с экспериментально установленной энергией (7.37 eV/atom [21,36]), что указывает на адекватность рассчитанных значений E_{sub} для углеродных алмазоподобных фаз. Энергии сублимации исследованных L -фаз изменяются в диапазоне значений от 7.03 eV/atom (LA8) до 7.86 eV/atom (LA1).

На рис. 4 показаны расчетные плотности электронных состояний (DOS) углеродных алмазоподобных фаз, которые получаются при шивке и последующей геометриче-

ской оптимизации графеновых слоев. Картина плотности электронных состояний в зоне Бриллюэна кубического алмаза представлена на рис. 4 (LA1). Значение ширины прямой запрещенной зоны в алмазе, рассчитанное методом ТФП, составило 5.44 eV (табл. 3) и находится в хорошем согласии с экспериментальным значением 5.48 eV [36]. Ширины запрещенных зон других L -фаз также были определены исходя из расчетных DOS (табл. 3). Установлено, что ширина запрещенной зоны для алмазоподобных фаз меньше ширины запрещенной зоны в кубическом алмазе на величину 0.41–4.62 eV. Полученные значения ширины запрещенной зоны указывают на то, что исследованные алмазоподобные фазы (кроме LA9) являются широкозонными полупроводниками.

Кроме того, для алмазоподобных фаз, получаемых из графеновых слоев, был выполнен расчет модулей объ-

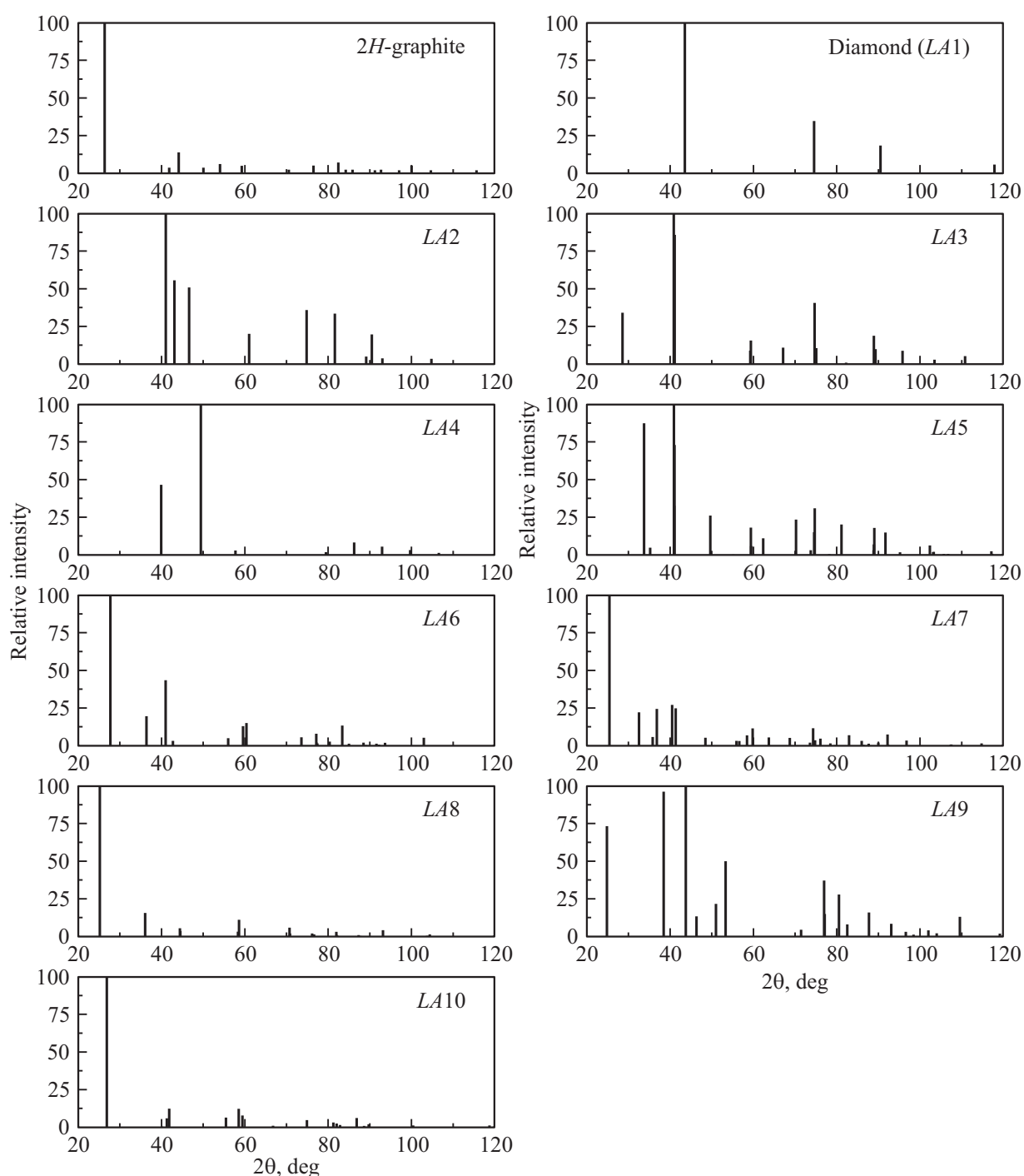


Рис. 5. Расчетные порошковые рентгенограммы гексагонального графита, кубического алмаза и алмазоподобных фаз ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$).

емной упругости (табл. 3). Значение объемного модуля алмаза (485 GPa), рассчитанного в настоящей работе, хорошо согласуется с экспериментально измеренным значением (446 GPa [37]). Фаза LA1 обладает наибольшим значением объемного модуля среди всех L-фаз, тогда как фаза LA8 — наименьшим значением (354 GPa).

Были проведены теоретические расчеты порошковых рентгенограмм гексагонального графита и алмазопо-

добных L-фаз по структурным параметрам, найденным в результате ТФП-расчетов. Изображения модельных дифрактограмм приведены на рис. 5. Расчетные рентгенограммы 2H-графита, кубического алмаза (LA1) и лонсдейлита (LA2) хорошо согласуются с экспериментальными рентгенограммами [2,38,39]. Угловое положение трех максимальных по интенсивности дифракционных максимумов в случае LA3 близко к положению двух

максимумов для $LA2$ с $2\theta = 41.1$ 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 $LA1$ ($2\theta = 43.5^\circ$). Для фаз $LA7$ и $LA10$ значения углов дифракции, соответствующие наибольшему пику, отвечают значению $2\theta = 26.7^\circ$ для 002 пика $2H$ -графита. Рентгенограммы фаз $LA4$, $LA6$ и $LA8$ достаточно сильно отличаются от рентгенограмм $2H$ -графита, кубического и гексагонального алмазов.

4. Заключение

В результате выполненных исследований найдены геометрически оптимизированные структуры кубического алмаза и девяти алмазоподобных фаз, получаемых в результате сшивки графеновых слоев по методике, описанной в работах [23,24]. Для этих фаз были рассчитаны различные структурные характеристики, плотности, энергии сублимации, объемные модули, плотности электронных состояний и порошковые рентгенограммы.

Численные значения структурных параметров и свойств L -фаз, рассчитанные в настоящей работе, отличаются не более чем на несколько процентов от значений подобных величин, найденных ранее в работах [12,18,19,25]. Это связано с тем, что нами использована другая методика расчета. Отличие параметров незначительное, что свидетельствует о корректности выполненных расчетов.

Некоторые из исследованных алмазоподобных фаз — $LA1$ (алмаз), $LA2$ (лонсдейлит), $LA3$ ($bct C_4$) и $LA4$ (C_8) — уже были получены экспериментально [1,2,4,5,40], поэтому высока вероятность синтеза других L -фаз. Наиболее устойчивыми из новых алмазоподобных фаз, по-видимому, должны быть фазы $LA3$ и $LA5$, значения сублимационных энергий которых меньше E_{sub} кубического алмаза ($LA1$) и лонсдейлита ($LA2$) не более чем на 3%. Другие фазы ($LA4$, $LA6$ – $LA10$) имеют сублимационные энергии на 5–10% ниже E_{sub} для $LA1$. Однако они также могут быть стабильными при нормальных условиях, поскольку уже синтезированная фаза $LA4$ [4,5], согласно выполненным в данной работе расчетам, обладает почти самым низким значением энергии сублимации среди L -фаз (табл. 3).

Экспериментальное получение фаз $LA3$ – $LA7$ и $LA9$, по-видимому, возможно при сильном сжатии кристаллов графита вдоль оси, перпендикулярной графеновым слоям. Вероятно, эти фазы могут быть получены в области давлений > 14 ГПа, при которых наблюдаются промежуточные углеродные соединения с четырехкоординированными атомами [2,40–44]. Фазы $LA8$ и $LA10$, очевидно, не могут быть получены из графита, так как в их структурах отсутствуют звенья с каркасом, подобным гофрированному графену L_6 , поэтому вероятный путь их экспериментального получения — полимеризация гипотетических графеновых слоев L_{4-8} под давлением или фотополимеризация ненасыщенных углеводородов, содержащих четырех- и восьмичленные кольца.

Выполненные расчеты значений объемных модулей алмазоподобных L -фаз показали, что такие фазы должны обладать высокими прочностными свойствами, поскольку даже минимальное значение объемного модуля для $LA8$ превосходит экспериментальное значение для карбида кремния [45], высокопрочные конструкционные материалы из которого широко используются на практике [46].

Значения ширины запрещенной зоны фаз $LA3$ – $LA8$ и $LA10$ достаточно большие (2.7–4.9 eV), поэтому углеродные материалы с такими структурами должны быть диэлектриками и могут быть прозрачными в оптическом диапазоне. Рассчитанные в работе штрих-рентгенограммы можно использовать для идентификации L -фаз при синтезе новых углеродных материалов. Теоретические рентгенограммы $LA4$, $LA6$ и $LA8$ достаточно сильно отличаются от рентгенограмм $2H$ -графита, кубического алмаза и лонсдейлита, поэтому их идентификация не должна вызвать затруднений, тогда как фазы $LA3$, $LA5$, $LA7$ и $LA10$ можно будет идентифицировать только по вторичным дифракционным максимумам.

Список литературы

- [1] F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf. Jr. Nature **176**, 51 (1955).
- [2] F.P. Bundy, J.S. Kasper. J. Chem. Phys. **46**, 3437 (1967).
- [3] C. Frondel, U.B. Marvin. Nature **214**, 587 (1967).
- [4] Н.Н. Матюшенко, В.Е. Стрельницкий, В.А. Гусев. Письма в ЖЭТФ **30**, 218 (1979).
- [5] R.L. Johnston, R. Hoffmann. J.Am. Chem. Soc. **111**, 810 (1989).
- [6] R.B. Aust, H.G. Drickamer. Science **140**, 817 (1963).
- [7] T. Yagi, W. Utsumi. Phys. Rev. B **46**, 6031 (1992).
- [8] K. Yamada. Carbon **41**, 1309 (2003).
- [9] Z. Wang, Y. Zhao, K. Tait, X. Liao, D. Schiferl, C. Zha, R.T. Downs, J. Qian, Y. Zhu, T. Shen. PNAS **101**, 13 699 (2004).
- [10] В.Л. Бекенев, В.В. Покропивный. ФТТ **48**, 1324 (2006).
- [11] X.-F. Zhou, G.-R. Qian, X. Dong, L. Zhang, Y. Tian, H.-T. Wang. Phys. Rev. B **82**, 134 126 (2010).
- [12] В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. ЖЭТФ **140**, 99 (2011).
- [13] C. He, L. Sun, C. Zhang, X. Peng, K. Zhang, J. Zhong. Solid State Commun. **152**, 1560 (2012).
- [14] А.Л. Ивановский. Сверхтвердые материалы **35**, 3 (2013).
- [15] H.-Y. Zhao, J. Wang, Q.-M. Ma, Y. Liu. J. Chem. Phys. **138**, 164 703 (2013).
- [16] M. Zhang, H. Liu, Y. Du, X. Zhang, Y. Wang, Q. Li. Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 14 120 (2013).
- [17] S. Botti, M. Amsler, J.A. Flores-Livas, P. Ceria, S. Goedecker, M.A.L. Marques. Phys. Rev. B **88**, 014 102 (2013).
- [18] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. ЖЭТФ **146**, 116 (2014).
- [19] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. ЖСХ **55**, 427 (2014).
- [20] J. Robertson. Progr. Solid State Chem. **21**, 199 (1991).
- [21] H.O. Pierson. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and application. Noyes, Park Ridge, NJ (1993). 402 p.
- [22] C. Donnet, A. Erdemir. Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications. Springer Science + Business Media, LLC, NY (2008). 664 p.

- [23] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. ФТТ **55**, 1640 (2013).
- [24] E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. *New Carbon Mater.* **28**, 273 (2013).
- [25] В.А. Грешняков, Е.А. Беленков, В.М. Березин. Кристаллическая структура и свойства углеродных алмазоподобных фаз. ЮУрГУ, Челябинск (2012). 150 с.
- [26] F.P. Bundy, W.A. Bassett, M.S. Weathers, R.J. Hemley, H.K. Mao, A.F. Goncharov. *Carbon* **34**, 141 (1996).
- [27] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. 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. Mazza-rello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 395 502 (2009).
- [28] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, 3B, 864 (1964).
- [29] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [30] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [31] А.В. Арбузников. *ЖСХ* **48**, S5 (2007).
- [32] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [33] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *Изв. вузов. Физика.* **57**, 24 (2014).
- [34] J.J.P. Stewart. *J. Comput. Chem.* **10**, 209 (1989).
- [35] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, М. (1982). 632 с.
- [36] C. Kittel. *Introduction to solid states physics*. 7th ed. Wiley, NY (1996). 673 p.
- [37] F. Occelli, P. Loubeyre, R. Letoullec. *Nature Mater.* **2**, 151 (2003).
- [38] I. Sanc. Pattern: 00-041-1478. Graphite-2H, polytechna. ICDD Grant-in-Aid. Foreign Trade Corporation, Panska, Czechoslovakia (1990).
- [39] H.E. Swanson, R.K. Fuyat. *Standard X-ray diffraction powder patterns*. Ser. National Bureau of Standards Circular 539. Wiley, NY (1955). V. II. P. 5.
- [40] R.H. Baughman, A.Y. Liu, C. Cui, P.J. Schields. *Synth. Met.* **86**, 2371 (1997).
- [41] А.Ф. Гончаров, И.Н. Макаренко, С.М. Стишов. *ЖЭТФ* **96**, 670 (1989).
- [42] K.J. Takano, H. Narashima, M. Wakatsuki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 5A, L860 (1991).
- [43] W.L. Mao, Ho-K. Mao, P.J. Eng, T.P. Trainor, M. Newville, C.-C. Kao, D.L. Heinz, J. Shu, Y. Meng, R.J. Hemley. *Science* **302**, 425 (2003).
- [44] Y. Wang, J.E. Panzik, B. Kiefer, K.K.M. Lee. *Sci. Rep.* **2**, 520 (2012).
- [45] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8th ed. Silicium. Part B. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim (1959). 923 p.
- [46] А.С. Тарабанов, В.И. Костиков. Силицированный графит. Металлургия, М. (1977). 208 с.