

# НОВЫЕ СТРУКТУРНЫЕ МОДИФИКАЦИИ АЛМАЗА: LA9, LA10, CA12

*E. A. Беленков<sup>\*</sup>, B. A. Грешняков<sup>\*\*</sup>*

*Челябинский государственный университет  
454001, Челябинск, Россия*

Поступила в редакцию 24 января 2014 г.

Приведено описание структурных характеристик и свойств трех новых углеродных фаз, LA9, LA10, CA12, с алмазоподобной структурой, в которых все атомы находятся в кристаллографически эквивалентных позициях. Модельный механизм получения LA9 и LA10 — соответственно сшивка графеновых слоев L<sub>6</sub> и L<sub>4–8</sub>, фаза CA12 может быть модельно получена сшивкой тетраэдрических кластеров C<sub>4</sub>. Также фазы LA9, LA10, CA12 можно получить в результате полиморфных превращений трехмерных графитовых фаз, при которых все атомы переходят из 3-координированного состояния в 4-координированное. В результате LDA-DFT-расчетов для фаз LA9, LA10, CA12 была найдена геометрически оптимизированная структура и рассчитан ряд свойств: плотность, полная энергия, плотность электронных состояний. Кроме того, был выполнен расчет порошковых рентгенограмм и проведен анализ возможных способов синтеза.

**DOI:** 10.7868/S004445101407013X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время углеродные алмазоподобные фазы являются объектами интенсивных экспериментальных [1–4] и теоретических [5–20] исследований вследствие возможности их использования в качестве конструкционных, абразивных материалов и материалов для электронных устройств. Механические и электронные свойства алмазоподобных фаз можно варьировать для различных практических приложений, изменяя степень деформации их структуры по сравнению со структурой кубического алмаза [21–25]. Сколько алмазоподобных фаз может существовать и какова их структура, можно установить в результате теоретического анализа.

Ранее были предложены методики модельного получения углеродных фаз с ковалентным типом связей [21, 22], частным случаем которых является хорошо апробированная методика модельного получения алмазоподобных фаз из наноструктур-предшественников [23–25]. Задача описания кристаллических структур может быть сведена к математической задаче заполнения пространства сеткой связанных узлов с различной координацией. Для двумер-

ных правильных сеток из 3-координированных узлов доказано, что могут существовать только четыре такие сетки [26]. Число трехмерных правильных сеток из 4-координированных узлов, по-видимому, также должно быть конечным, однако строгое доказательство этого отсутствует. Предложенная схема получения алмазоподобных структур позволяет найти все возможные их разновидности. Несмотря на то что общая схема получения алмазоподобных структур достаточно простая и корректная, основная сложность заключается в отсутствии строгой и однозначной методики перебора всех возможных способов упаковки и сшивки предшественников. Поэтому при первичном анализе была установлена возможность существования 21 алмазоподобной фазы [23]. В дальнейшем был найден и описан ряд новых фаз [24, 25]. Анализ, проведенный в ходе последних исследований, позволил обнаружить еще три новые алмазоподобные фазы, описанию структуры и свойств которых посвящена данная статья.

## 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Алмазоподобные фазы относятся к структурной группе [3D<sub>c</sub>, 4] классификационной схемы, описанной в работах [21, 22]. Получить эти фазы можно в результате сшивки или совмещения различных

<sup>\*</sup>E-mail: belenkov@csu.ru

<sup>\*\*</sup>E-mail: greshnyakov@csu.ru

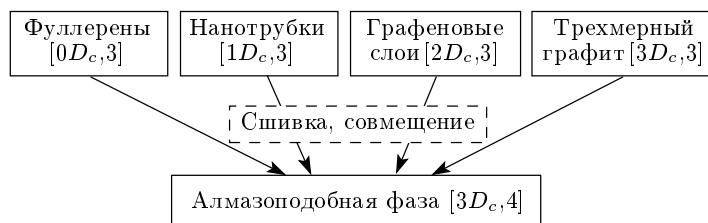


Рис. 1. Способы получения структур алмазоподобных фаз, состоящих из 4-координированных атомов

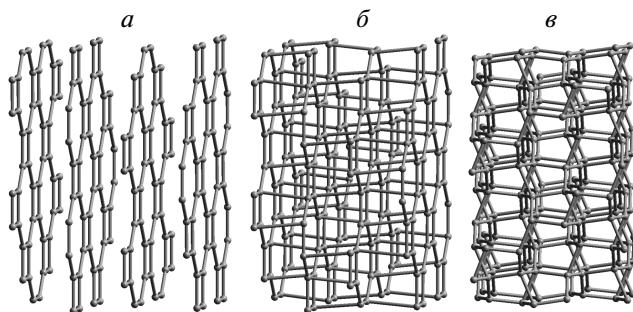


Рис. 2. Модельное получение LA10 из графеновых слоев  $L_{4-8}$ : *а* — графеновые слои  $L_{4-8}$ , *б* — сшивка слоев  $L_{4-8}$  с дальнейшей оптимизацией, *в* — искомая фаза LA10

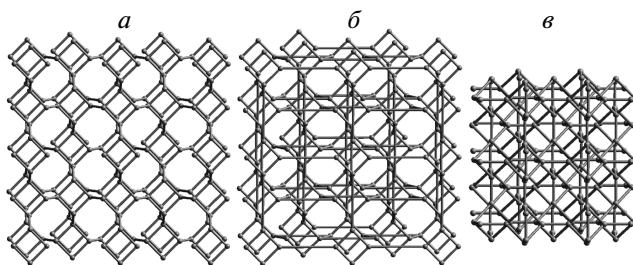


Рис. 3. Этапы получения фазы LA10 из трехмерного ОЦТ-графита: *а* — первоначальный трехмерный ОЦТ-графит, *б* — внутренняя сшивка трехмерного графита, *в* — фаза LA10

углеродных наноструктур, состоящих из 3-координированных атомов, относящихся к структурным группам  $[0D_c,3]$  (фуллерены),  $[1D_c,3]$  (нанотрубки) и  $[2D_c,3]$  (графеновые слои), а также в процессе внутренней сшивки трехмерных графитов, образующих структурную группу  $[3D_c,3]$  (рис. 1).

После операций сшивки или совмещения предшественников для получения структур алмазоподобных фаз необходимо выполнить геометрическую оптимизацию начальных конфигураций их атомных

сеток. Для большинства алмазоподобных фаз существует несколько модельных способов получения их структуры из различных предшественников [24]. На рис. 2 и 3 приведены наглядные примеры двух путей формирования структуры алмазоподобной фазы LA10: в результате сшивки графеновых слоев  $L_{4-8}$  (рис. 2) или объемно-центрированного тетрагонального (ОЦТ) трехмерного графита (рис. 3) с их последующей оптимизацией. В качестве основного предшественника, используемого для индексного обозначения фазы, берется наиболее устойчивый предшественник [24] — поэтому фаза LA10 обозначается как фаза, получаемая из слоевого предшественника.

Геометрическая оптимизация структур углеродных фаз была выполнена с помощью программного пакета Quantum ESPRESSO [27] в рамках теории функционала плотности (DFT) [28] при использовании приближения локальной плотности с функционалом обменно-корреляционной энергии в форме Педью–Зангера (LDA–PZ) [29]. Вычисления проводились только для электронов незаполненных электронных оболочек, влияние ионных остовов учитывалось по методу псевдопотенциала: был использован сохраняющий норму псевдопотенциал Труллера–Мартинса [30]. Для определения плотности электронных состояний каждой из фаз использовался следующий набор  $k$ -точек:  $16 \times 16 \times 16$ . Волновые функции раскладывались по усеченному базисному набору плоских волн. Для ограничения размерности набора базисных функций значение  $E_{cutoff}$  было принято равным 1.5 кэВ.

Рентгенограммы углеродных фаз были рассчитаны согласно стандартной методике, описанной в работе [31].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Использование схемы модельного формирования алмазоподобных структур, изображенной на рис. 1, и геометрической оптимизации методом LDA–DFT позволило получить структуры трех новых фаз: LA9, LA10, CA12. Новые фазы были получены в результате более тщательного анализа возможных способов сшивки предшественников при рассмотрении новых способов пространственной упаковки предшественников, которые не были рассмотрены ранее [23, 24].

Структура фазы LA9 (рис. 4*a*) получается в результате сшивки графеновых слоев  $L_6$ , внутренней сшивки тригонального трехмерного графита

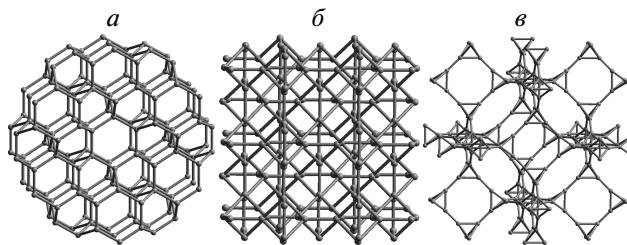


Рис. 4. Фрагменты кристаллических структур алмазоподобных фаз: *а* — LA9, *б* — LA10, *в* — CA12

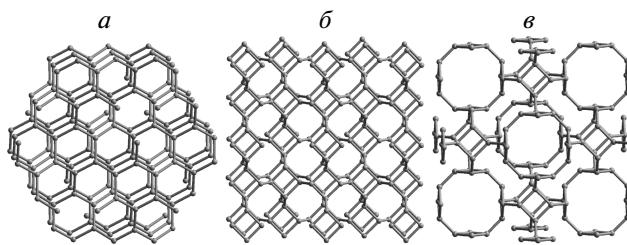


Рис. 5. Кристаллические структуры трехмерных графитов — предшественников алмазоподобных фаз LA9 (*а*), LA10 (*б*), CA12 (*в*)

(рис. 5*а*), а также при сшивке или совмещении нанотрубок (2,1). Вторая фаза — LA10 (рис. 4*б*) — может быть получена в результате сшивки графеновых слоев L<sub>4–8</sub> (рис. 2*а*) или тетраонального объемно-центрированного трехмерного графита (рис. 5*б*). Структура фазы CA12 (рис. 4*в*) состоит из сшитых между собой тетраэдрических кластеров, образующих кристаллическую объемно-центрированную решетку, подобную решетке фуллерена-A6 (углеродный содалит) [11, 23, 24]. Фазу CA12 также можно получить при сшивке кубического объемно-центрированного трехмерного графита (рис. 5*в*).

В таблице приведены пространственные группы, параметры элементарных ячеек и плотности новых алмазоподобных фаз. Для сопоставления полученных результатов в таблице также представлены структурные параметры и свойства гексагонального графита, кубического алмаза (LA1) и ОЦТ C<sub>4</sub> (LA3). Плотности фаз LA9, LA10, CA12 меньше плотности кубического алмаза соответственно на 6.2, 18 и 65 % (таблица), причем фаза CA12 имеет самую низкую плотность по сравнению со всеми другими известными алмазоподобными фазами.

Также были рассчитаны полные энергии ( $E_{total}$ ) новых углеродных фаз, значения которых принадлежат интервалу от −157.26 (LA9) до −156.17 эВ/ат.

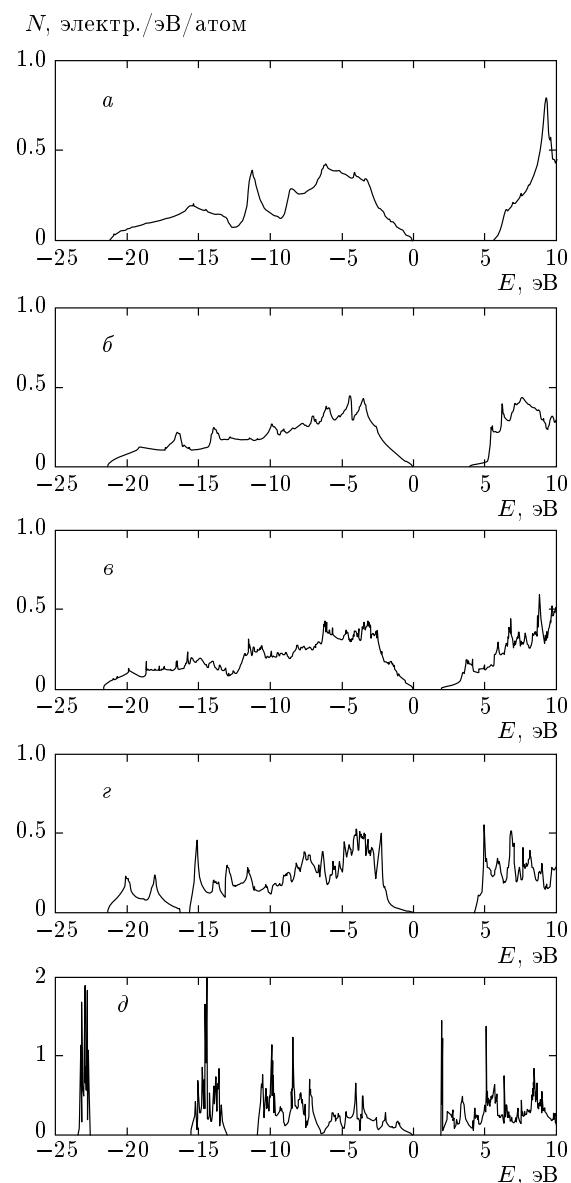


Рис. 6. Плотности электронных состояний алмазоподобных фаз: *а* — кубический алмаз (LA1), *б* — LA3 (ОЦТ C<sub>4</sub>), *в* — LA9, *г* — LA10, *д* — CA12

(CA12) (таблица). Наиболее устойчивой среди новых полиморфов алмаза является фаза LA9, однако эта фаза менее устойчива по сравнению с хорошо исследованной алмазоподобной фазой ОЦТ C<sub>4</sub> (8-тетра(2,2)тубулан), поскольку  $E_{total}$ (LA9) превышает  $E_{total}$ (ОЦТ C<sub>4</sub>) на величину 0.37 эВ/ат. (таблица).

На рис. 6 показаны плотности электронных состояний алмазоподобных фаз. В результате расчетов было установлено, что новые фазы LA9, LA10, CA12 являются широкозонными полупроводниками

с ширинами запрещенных зон от 2.0 до 4.3 эВ, что отличает их от кубического алмаза, имеющего ширину запрещенной зоны 5.7 эВ (таблица, рис. 6). Стоит отметить, что фаза полимеризованных тетраэдрических кластеров  $C_4$  имеет минимальную ширину запрещенной зоны среди всех известных алмазоподобных фаз с эквивалентными позициями атомов.

Кроме того, были рассчитаны порошковые рентгенограммы новых полиморфов алмаза (рис. 7), которые могут быть использованы для их экспериментальной идентификации. Угловое положение двух наиболее интенсивных дифракционных максимумов LA9 (рис. 7 $\varepsilon$ ) практически совпадает с расположением максимумов 002 гексагонального графита ( $2\theta = 26.8^\circ$ , рис. 7 $a$ ) и 111 кубического алмаза ( $2\theta = 44^\circ$ , рис. 7 $b$ ), однако расположение остальных пиков LA9 не соответствует угловым позициям других пиков графита и алмаза. Положение на дифрактограмме преобладающего максимума LA10 (рис. 7 $d$ ) очень близко к расположению максимума 002 гексагонального графита. Рентгенограмма фазы CA12 (рис. 7 $e$ ) среди новых фаз в большей степени отличается от рентгенограмм алмаза и графита, так как их максимальные пики смешены в область малых углов дифракции ( $2\theta < 20^\circ$ ).

#### 4. РЕЗЮМЕ

Таким образом, в данной работе впервые описаны структура и свойства трех новых алмазоподобных фаз LA9, LA10, CA12, в которых все атомы находятся в кристаллографически эквивалентных позициях. Фазы LA9 и LA10 могут быть модельно получены в результате сшивки соответственно графеновых слоев  $L_6$  и  $L_{4-8}$  с последующей геометрической оптимизацией сшитых слоев. Фаза CA12 получается путем сшивки тетраэдрических кластеров  $C_4$ . Кроме того, фазы LA9, LA10, CA12 можно модельно получить из нового класса структурных предшественников, относящихся к структурной группе  $[3D_c, 3]$  [21, 22]. Этот класс структурных предшественников алмазоподобных фаз впервые рассмотрен в данной работе, и именно его рассмотрение позволило обнаружить новые фазы. Рассмотрение трехмерных графитов в качестве новой четвертой группы предшественников алмазоподобных фаз важно, так как некоторые из алмазоподобных фаз могут иметь в качестве предшественников только углеродные фазы из 3-координированных атомов. Так, например, единственный предшественник фазы SA [32] (структура этой фазы ана-

логична CFS [33, 34]) — это трехмерный графит  $C_1$  ( $3_1$ ) [35].

Методика получения кристаллических структур, состоящих из 4-координированных атомов, описанная в работах [23, 24] и расширенная в данной статье, является частью общей схемы получения кристаллических структур из атомов в различной координации [21, 22]. Эта методика может быть применена для предсказания не только новых углеродных алмазоподобных фаз, но и других соединений с подобной структурой из кремния [32–34, 36], карбида кремния [37, 38], карбида бора [39], нитрида бора [40, 41], сульфида цинка [42], цеолитов [43, 44] и т. д.

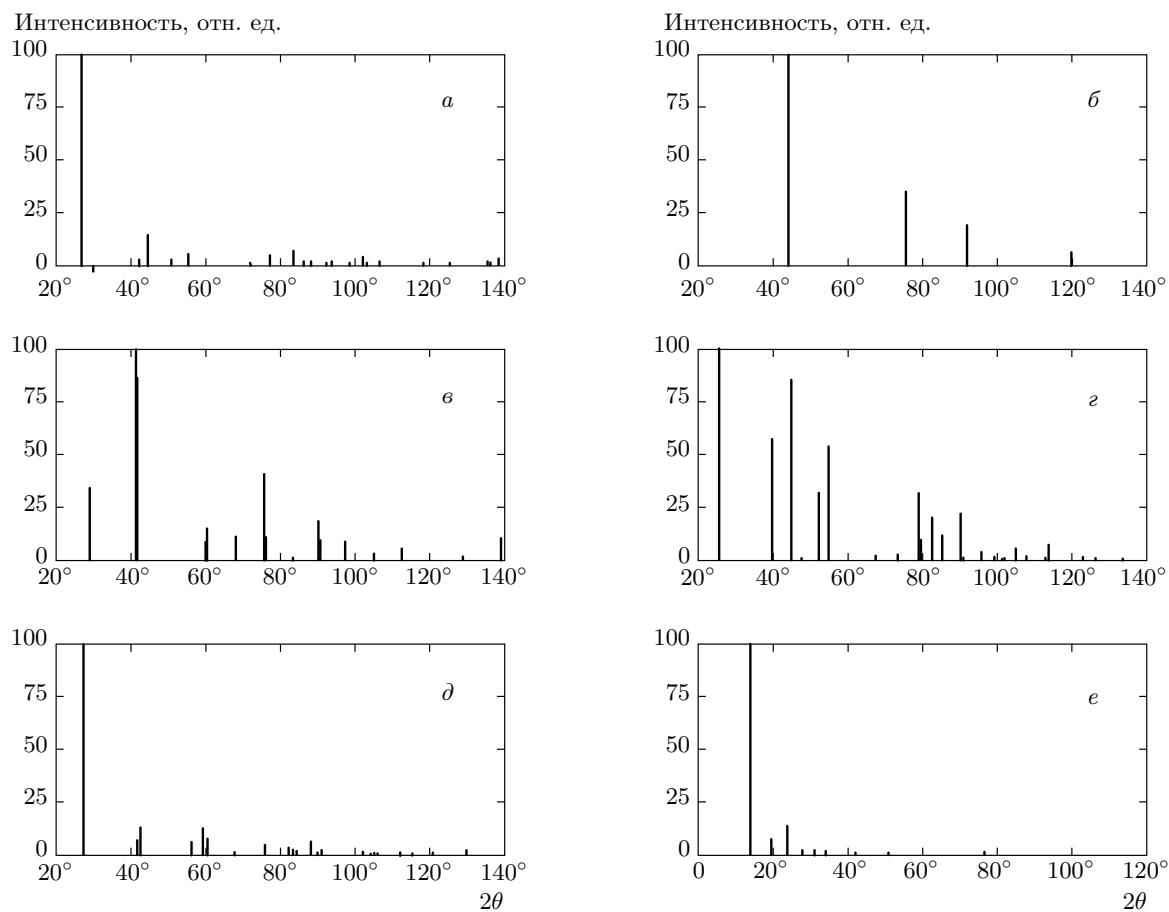
Расчеты электронных структур методом LDA–DFT показали, что алмазоподобные фазы LA9, LA10, CA12, изученные в данной работе, представляют собой широкозонные полупроводники.

Возможный способ экспериментального получения алмазоподобной фазы LA9 — сильное статическое или ударное сжатие кристаллов графита. В структурах алмазоподобных фаз LA10 и CA12 отсутствуют звенья в форме гофрированных графеновых слоев  $L_6$ , что значительно затрудняет их синтез из графита, поэтому наиболее вероятный способ синтеза этих фаз заключается в осаждении углерода из плазмы на подложку с определенной морфологией в инертной атмосфере или вакууме. Имеется еще один возможный путь синтеза LA10 — полимеризация графеноподобных слоев  $L_{4-8}$  [45, 46] при высоком давлении, однако такие слои пока еще не были синтезированы. Основным гипотетическим путем экспериментального получения CA12 может быть полимеризация тетраэдрических кластеров  $C_4$ , которые являются структурными элементами синтезированных молекул тетра-терт-бутилтетраэдрана [47]. Из фаз LA9, LA10, CA12 наиболее вероятен синтез LA9, так как полная удельная энергия этой фазы наименьшая. Тем не менее все из изученных фаз, вероятно, могут устойчиво существовать при нормальных условиях, так как структурные элементы кристаллических решеток таких фаз подобны фрагментам углеродных каркасов экспериментально полученных молекул.

Анализ теоретически рассчитанных рентгенограмм фаз LA9 и LA10 показал, что положения наиболее интенсивных дифракционных максимумов достаточно близки к положениям основных дифракционных линий на рентгенограммах кубического алмаза и гексагонального графита. Поэтому эти фазы можно будет идентифицировать по вторичным дифракционным максимумам невысокой интен-

Таблица. Структурные параметры и свойства углеродных фаз

Фаза	Электронная оболочка	Пространственная группа	$a$ , Å	$c$ , Å	$Z$ , ат.	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$E_{total}$ , эВ/ат.	$\Delta$ , эВ
Гексагональный графит	$6^3$	$P\bar{6}_3/mmc$	2.465	6.698	4	2.264	-157.88	0.3
LA1 (алмаз)	$6^6$	$Fd\bar{3}m$	3.554	—	8	3.556	-157.87	5.7
LA3 (ОЦТ C <sub>4</sub> )	$4^16^5$	$I4/mmm$	4.353	2.501	8	3.368	-157.63	4.0
LA9	$6^6$	$R\bar{3}m$	7.027	2.518	18	3.335	-157.26	2.1
LA10	$4^15^38^2$	$I4_1/amd$	3.575	8.595	16	2.904	-157.26	4.3
CA12	$3^38^112^2$	$Im\bar{3}m$	9.153	—	48	1.248	-156.17	2.0

Рис. 7. Теоретические порошковые рентгенограммы углеродных фаз ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ):  $a$  — гексагональный графит,  $b$  — кубический алмаз,  $c$  — ОЦТ C<sub>4</sub>,  $z$  — LA9,  $\partial$  — LA10,  $e$  — CA12

сивности. Идентификация фазы СА12 не должна вызвать затруднений, поскольку на ее дифрактограмме три линии с наибольшей интенсивностью не перекрываются с дифракционными линиями алмаза и графита.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. L. Mao, Ho-K. Mao, P. J. Eng et al., *Science* **302**, 425 (2003).
2. Z. Wang, Y. Zhao, K. Tait et al., *Proc. Nat. Acad. Sci.* **101**, 13699 (2004).
3. Yu Lin, Li Zhang, Ho-K. Mao et al., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 175504 (2011).
4. Y. Wang, J. E. Panzik, B. Kiefer et al., *Sci. Rep.* **2**, 520 (2012).
5. M. Hu, Z. Zhao, F. Tian et al., *Sci. Rep.* **3**, 1331 (2013).
6. H.-Y. Zhao, J. Wang, Q.-M. Ma et al., *J. Chem. Phys.* **138**, 164703 (2013).
7. S. Botti, M. Amsler, J. A. Flores-Livas et al., *Phys. Rev. B* **88**, 014102 (2013).
8. M. Zhang, H. Liu, Y. Du et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 14120 (2013).
9. M. de Corato, D. M. Proserpio, M. Bernasconi et al., in *Diamond and Related Nanostructures, Carbon Materials: Chemistry and Physics*, ed. by M. V. Diudea and C. L. Nagy, Springer, Dordrecht (2013), Vol. 6, p. 75.
10. L. Yang, H. Y. He, and B. C. Pan, *J. Chem. Phys.* **138**, 024502 (2013).
11. A. Pokropivny and S. Volz, *Phys. Stat. Sol. B* **249**, 1704 (2012).
12. J. Qin, Z. Hou, and X. Zhang, *AIP Adv.* **2**, 022160 (2012).
13. F. Tian, X. Dong, Z. Zhao et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 165504 (2012).
14. H. Niu, X.-Q. Chen, S. Wang et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 135501 (2012).
15. C. He, L. Z. Sun, C. X. Zhang et al., arXiv:cond-mat/1203.5879v.
16. Da Li, K. Bao, F. Tian et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 4347 (2012).
17. J.-T. Wang, C. Chen, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **85**, 033410 (2012).
18. Z. Zhao, F. Tian, X. Dong et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **134**, 12362 (2012).
19. C. He, L. Sun, C. Zhang et al., *Sol. St. Comm.* **152**, 1560 (2012).
20. Q. Zhu, A. R. Oganov, M. A. Salvado et al., *Phys. Rev. B* **83**, 193410 (2011).
21. Е. А. Беленков, В. А. Грешняков, *ФТТ* **55**, 1640 (2013).
22. Е. А. Беленков и В. А. Грешняков, *New Carbon Mater.* **28**, 273 (2013).
23. В. А. Грешняков, Е. А. Беленков, *ЖЭТФ* **140**, 99 (2011).
24. В. А. Грешняков, Е. А. Беленков, В. М. Березин, *Кристаллическая структура и свойства углеродных алмазоподобных фаз*, ЮУрГУ, Челябинск (2012).
25. Е. А. Беленков, В. А. Грешняков, *Журнал структурной химии* **55**, 427 (2014).
26. А. В. Шубников, *Изв. Императорской АН (Серия 6)* **10**, 755 (1916).
27. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
28. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
29. J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
30. N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
31. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Растворгусев, *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия*, Металлургия, Москва (1982).
32. В. А. Грешняков, Е. А. Беленков, *Вестник ЧелГУ. Физика* **14** (284), 5 (2012).
33. C. J. Pickard and R. J. Needs, *Phys. Rev. B* **81**, 014106 (2010).
34. D. Connetable, *Phys. Rev. B* **83**, 035206 (2011).
35. И. В. Станкевич, М. В. Никеров, Д. А. Бочвар, *Усп. хим.* **53**, 1101 (1984).
36. J. Zhai, D. Yu, K. Luo et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 405803 (2012).
37. M. B. Watkins, S. A. Shevlin, A. A. Sokol et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 3186 (2009).

38. Е. А. Беленков, Э. Н. Агалямова, В. А. Грешняков, ФТТ **54**, 404 (2012).
39. Q. Li, H. Wang, Y. Tian et al., J. Appl. Phys. **108**, 023507 (2010).
40. A. V. Pokropivny and S. Volz, J. Mater. Sci. **48**, 2953 (2013).
41. X. Jiang, J. Zhao, and R. Ahuja, J. Phys.: Condens. Matter. **25**, 122204 (2013).
42. C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen et al., Phys. Rev. B **46**, 10086 (1992).
43. S. Han and J. V. Smith, Acta Cryst. A **55**, 332 (1999).
44. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote et al., Proc. Nat. Acad. Sci. **103**, 10186 (2006).
45. A. N. Enyashin and A. L. Ivanovskii, Phys. St. Sol. B **248**, 1879 (2011).
46. J. Nisar, X. Jiang, B. Pathak et al., Nanotechnology **23**, 385704 (2012).
47. G. Maier, S. Pfriem, U. Schafer et al., Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. **17**, 520 (1978).