

Новые полиморфы алмаза, сформированные из слоевых и молекулярных предшественников

Грешняков В.А.^{1,2}

v.greshnyakov@yandex.ru

¹ ЧелГУ, Челябинск, Россия

² БФУ им. И. Канта, Калининград, Россия

Алмаз и алмазоподобные соединения обладают превосходной твердостью и низкой сжимаемостью, поэтому широкое практическое применение находят в качестве сверхпрочных материалов и защитных покрытий. Особо актуальным является поиск новых углеродных материалов, имеющих механические свойства, сопоставимые с алмазными. С помощью атомистического моделирования предсказано огромное число таких кристаллических форм углерода, исходя из усредненных энергетических критериев, однако при этом часто игнорируются структурные характеристики искоемых соединений, указывающих на их низкую стабильность. Настоящее теоретическое исследование посвящено поиску наиболее устойчивых полиморфов алмаза в рамках подхода, основанного на систематическом анализе их структурных звеньев в форме углеводородов.

Расчеты структуры, механических и электронных характеристик молекул и кристаллов выполнялись в рамках метода теории функционала плотности, используя приближение обобщенного градиента. Выбор предшественников, из которых могут быть сформированы наиболее устойчивые полиморфы алмаза, осуществлялся при анализе энергетических характеристик каркасных углеводородов от C_4H_4 до $C_{60}H_{60}$ и графеновых слоев. Одними из наиболее стабильных звеньев искоемых полиморфов алмаза являются наноструктуры с углеродными остовами C_{20} , C_{24} , C_{26} , C_{28} , а также различных графенов L_6 и L_{5-7b} . Данные наноструктуры были выбраны в качестве предшественников для поиска моделей новых разновидностей алмаза в процессе их связывания.

Установлено, что при ковалентном связывании слоев графена может быть получена ранее не изученная ромбическая фаза P_{nm} (C_{16}), тогда как на основе блоков C_{20} и C_{28} может быть сформирован новый гексагональный клатрат C_{68} . Значения свободных энергий клатрата C_{68} и фазы P_{nm} при отсутствии давления больше алмазной величины соответственно только на 78 и 151 мэВ/атом, поэтому новые фазы должны быть устойчивы при нормальных условиях. Так как длины С-С связей в структуре фаз C_{68} и P_{nm} отличаются от алмазной не более чем на 5.9 %, то они должны обладать высокими механическими характеристиками: объемным модулем 371-387 ГПа, модулем Юнга 852-880 ГПа и твердостью 81-87 ГПа. Клатрат C_{68} и фаза P_{nm} должны быть широкозонными полупроводниками с запрещенной зоной от 4.5 до 5.4 эВ. Экспериментальная идентификация новых полиморфов алмаза возможна при использовании методов рентгеноструктурного анализа. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-72-31032 (<https://rscf.ru/project/25-72-31032>).