



Structure and properties of a chiral polymorph of diamond with a crystal lattice of the SA3 type

V. A. Greshnyakov, E. A. Belenkov[†]

[†]belenkov@csu.ru

Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001, Russia

An *ab initio* study of a chiral polymorphic type of diamond (SA3), in which all atoms are in crystallographically equivalent states, was carried out. The calculations of the structure and properties were performed using the density functional theory method in the generalized gradient approximation. The crystal structure of the SA3 diamond polymorph can be formed during the polymerization of close-packed chiral carbon nanotubes (5,4). The SA3 phase has a hexagonal unit cell with parameters $a=0.40696$ nm and $c=0.24779$ nm, which contains six carbon atoms. The crystal lattice of the SA3 diamond polymorph belongs to the space symmetry group $P6_122$ ($P6_522$). The cohesive energy of the SA3 phase is 0.525 Rydberg/atom, which is only 9% less than the cohesive energy of cubic diamond. Molecular dynamics modeling showed that the structure of the SA3 phase should be stable under normal conditions. The chiral diamond polymorph can exhibit the properties of a wide-gap semiconductor, since its minimum direct band gap is 19% less than the corresponding value for diamond. The SA3 diamond polymorph can be unambiguously identified experimentally using diffraction and spectral analysis methods. It is found that the calculated powder X-ray diffraction pattern of this phase is characterized by the five most intense maxima, which correspond to the following interplanar distances: 0.35244, 0.20309, 0.17622, 0.14361, and 0.11740 nm. The X-ray absorption spectrum of the SA3 phase differs significantly from similar spectra of diamond and graphite in the photon energy range from 290 to 315 eV. The calculated Raman spectrum of the chiral phase contains five peaks in the range of wavenumbers from 660 to 1210 cm^{-1} ; therefore, the identification of the SA3 phase should not cause difficulties.

Keywords: diamond, diamond polymorph, crystal structure, first-principle calculations.

УДК: 538.915

Структура и свойства хирального полиморфа алмаза с кристаллической решеткой типа SA3

Грешняков В. А., Беленков Е. А.[†]

Челябинский государственный университет, Челябинск, 454001, Россия

Проведено первопринципное исследование хиральной полиморфной разновидности алмаза (SA3), атомы в которой находятся в кристаллографически эквивалентных состояниях. Расчеты структуры и свойств были выполнены при использовании метода теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении. Кристаллическая структура полиморфа алмаза SA3 может быть сформирована в процессе полимеризации плотноупакованных хиральных углеродных нанотрубок (5,4). Фаза SA3 имеет гексагональную элементарную ячейку с параметрами $a=0.40696$ нм и $c=0.24779$ нм, в которой содержится шесть атомов углерода. Кристаллическая решетка полиморфа алмаза SA3 принадлежит к пространственной группе симметрии $P6_122$ ($P6_522$). Энергия когезии фазы SA3 равна 0.525 Ридберг/атом, которая только на 9% меньше энергии когезии кубического алмаза. Молекулярно-динамическое моделирование показало, что структура фазы SA3 должна быть стабильной при нормальных условиях. Хиральный полиморф алмаза может проявлять свойства широкозонного полупроводника, так как его минимальная прямая запрещенная зона на 19% меньше соответствующей величины для алмаза. Полиморф алмаза SA3 можно однозначно экспериментально идентифицировать с помощью дифракционных и спектральных методов анализа. Установлено, что расчетная порошковая рентгенограмма этой фазы характеризуется пятью

наиболее интенсивными максимумами, которым соответствуют следующие межплоскостные расстояния: 0.35244, 0.20309, 0.17622, 0.14361 и 0.11740 нм. Рентгеновский абсорбционный спектр фазы SA3 значительно отличается от подобных спектров алмаза и графита в диапазоне энергий фотонов от 290 до 315 эВ. Рассчитанный спектр комбинационного рассеяния хиральной фазы содержит пять пиков в диапазоне волновых чисел от 660 до 1210 см^{-1} , из-за чего идентификация фазы SA3 не должна вызвать затруднений.

Ключевые слова: алмаз, полиморф алмаза, кристаллическая структура, первопринципные расчеты.

1. Введение

В настоящее время активно ведется поиск новых наноструктурированных материалов, обладающих высокими прочностными характеристиками и полупроводниковыми электронными свойствами, для применения в производстве элементов конструкций или наноэлектронных устройств. К таким наноструктурированным материалам относятся углеродные материалы на основе графеновых слоев или лент, углеродных нанотрубок (УНТ) и фуллеренов [1–3]. Наибольшие перспективы практического применения имеют наноматериалы, сформированные из структурных разновидностей графеновых слоев или нанотрубок, так как их электронные и механические характеристики могут изменяться в широких диапазонах [1, 3, 4]. Кроме того, наноструктурированные материалы на основе графеновых слоев или УНТ используются при синтезе алмаза и новых алмазоподобных соединений в качестве прекурсоров [5]. Алмазоподобные соединения, полученные из этих прекурсоров, должны обладать превосходящими механическими характеристиками [5–8], из-за чего они могут найти применение при изготовлении сверхтвердых защитных покрытий и конструкционных материалов. В работе [9] был предложен новый полиморф алмаза SA3, который, наряду с фазой CFS [10], имеет хиральную структуру и должен обладать высокой твердостью и сжимаемостью, которые превосходят подобные свойства карбида кремния. Однако анализ способов формирования структуры и экспериментальной идентификации, а также детальные расчеты электронных свойств этой гипотетической фазы не были проведены. Поэтому данное исследование посвящено первопринципному моделированию возможных способов формирования хиральной фазы SA3 из углеродных наноматериалов, а также расчетам ее электронной структуры, дифракционных и спектральных характеристик.

2. Методика расчетов

Структурные и энергетические характеристики полиморфной разновидности алмаза SA3 были определены с помощью метода теории функционала плотности (ТФП), реализованного в программном пакете Quantum ESPRESSO [11]. Расчеты методом ТФП производились при использовании обменно-корреляционного функционала Perdew-Burke-Ernzerhof в рамках обобщенного градиентного приближения [12]. Сохраняющий норму псевдопотенциал Troullier-Martins использовался для учета влияния ионных остовов. Для вычислений в зоне

Бриллюэна примитивной гексагональной решетки использовалась сетка из k -точек $12 \times 12 \times 14$ и энергией отсечки кинетической энергии 60 Ридберг. Релаксация исходной кристаллической структуры производилась при температуре ≈ 0.2 К, пока величина силы, действующей на один атом, не будет меньше 15 мэВ/нм, а напряжение не станет меньше 50 МПа. Энергия когезии определялась как разность полных энергий изолированных атомов и атомов, формирующих кристаллическую решетку. Оценка устойчивости структуры фазы SA3 была выполнена методом молекулярной динамики с использованием суперячейки из 24 атомов, сетки $6 \times 6 \times 8$ из k -точек и шага по времени в 1 фс. Для расчета порошковой рентгенограммы полиморфа алмаза SA3 была использована стандартная методика с учетом длины волны характеристического излучения $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ (0.15405 нм) и среднего размера областей когерентного рассеяния ≈ 50 нм. Расчет спектра комбинационного рассеяния полиморфа алмаза SA3 был выполнен по методике из работы [13]. Рентгеновский абсорбционный спектр рассчитывался для гексагональной суперячейки $2 \times 2 \times 3$ по методике из работы [14].

3. Результаты и обсуждение

Структура полиморфа алмаза SA3 модельно может быть получена различными способами из углеродных соединений, состоящих только из sp^2 -гибридизированных атомов. Наиболее вероятный модельный механизм получения структуры полиморфа алмаза SA3 заключается в образовании ковалентных связей между однослойными хиральными нанотрубками (5,4). Процесс формирования структуры фазы SA3 из жгута нанотрубок изображен на Рис. 1. Также структура полиморфа алмаза SA3 может быть получена в результате межслойной сшивки обычного гофрированного графена (L_6) или в процессе внутренней сшивки трехмерной фазы 12^3-I (6(3)1-06), состоящей из sp^2 -гибридизированных атомов углерода [15].

Кристаллическая решетка полиморфа алмаза SA3, подобно фазе CFS (SA1) [10], может иметь две энантиоморфные разновидности — $P6_122$ или $P6_522$ (пространственная группа № 178). Каждая атомная позиция в структуре фазы SA3 характеризуется двумя различными длинами межатомных связей ($L_1=L_2$, $L_3=L_4$) и четырьмя различными углами между этими связями (β_{12} , $\beta_{13}=\beta_{24}$, $\beta_{14}=\beta_{23}$, β_{34}). В результате геометрической оптимизации были получены следующие значения этих структурных характеристик: $L_1=0.15661$ нм, $L_3=0.16098$ нм, $\beta_{12}=104.58^\circ$, $\beta_{13}=95.32^\circ$, $\beta_{14}=119.90^\circ$, $\beta_{34}=122.20^\circ$. Значения параметров гексагональной элементарной ячейки $a=0.40696$ нм

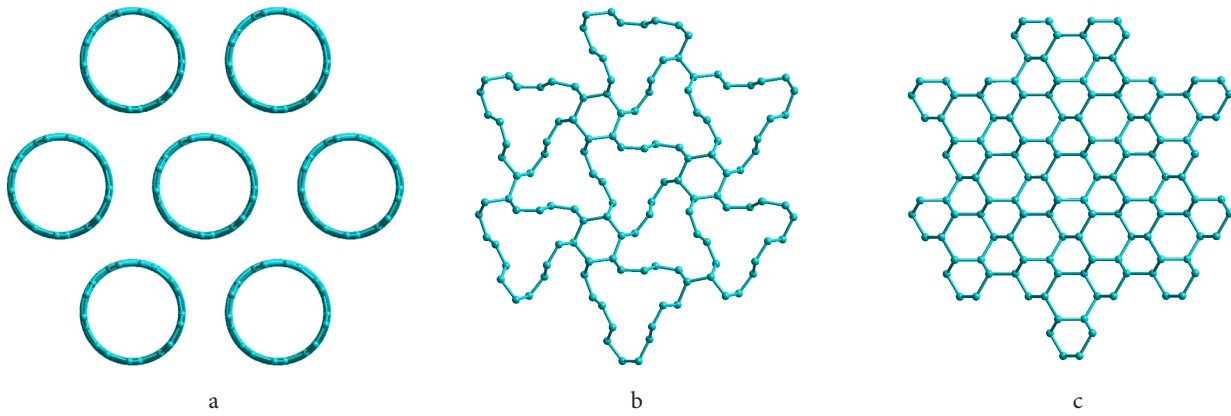


Рис. 1. (Color online) Процесс формирования структуры полиморфа алмаза SA3: исходный жгут нанотрубок (5,4) (a); гибридная sp^2 - sp^3 фаза (b); фаза SA3 (c).

Fig. 1. (Color online) Formation of the diamond SA3 polymorph structure: initial bundle of nanotubes (5,4) (a); hybrid sp^2 - sp^3 phase (b); SA3 phase (c).

и $c = 0.24779$ нм можно определить через независимые структурные характеристики по следующим формулам:

$$a = L_1 \cos \frac{\beta_{12}}{2} + 2\sqrt{L_3^2 - \frac{L_1^2(1 - \cos \beta_{12})}{18}},$$

$$c = L_1 \sqrt{2(1 - \cos \beta_{12})}.$$

Величины углов β_{13} , β_{14} и β_{34} были рассчитаны при использовании следующих формул:

$$\cos \beta_{13} = (X - c^2/12)/(2L_1L_3),$$

$$\cos \beta_{14} = (X - 5c^2/12)/(2L_1L_3),$$

$$\cos \beta_{34} = \left(\frac{L_1}{6L_3}\right)^2 (\cos \beta_{12} - 1) - \frac{1}{2},$$

$$X = \left(L_1 \sin \frac{\beta_{12}}{2}\right)^2 - L_1 \cos \frac{\beta_{12}}{2} \sqrt{L_3^2 - \left(\frac{c}{6}\right)^2}.$$

Относительные координаты атомов в элементарной ячейке фазы SA3 приведены в Табл. 1. Каждый атом характеризуется кольцевым параметром 6^58^1 , в котором три шестичленных кольца наследованы от предшественника в виде нанотрубки (5,4). Параметры деформации структуры Def и Str , введенные в работе [9], для полиморфа алмаза SA3 равны 66.8° и 0.0121 нм, соответственно. Значения этих параметров превосходят соответствующие величины для таких детально изученных полиморфов алмаза, как 2H алмаз (LA2), LA3 (bct C4) и LA5 (Y-углерод) [5], но меньше значений Def и Str для двадцати гипотетических фаз, в которых все атомы также находятся в эквивалентных кристаллографических позициях [5].

Расчеты показали, что полиморф алмаза SA3 должен быть менее устойчивым по сравнению с кубическим алмазом, так как его энергия когезии (0.525 Ридберг/атом) на 9.1% меньше соответствующей величины для кубического алмаза [9] и больше расчетной энергии когезии синтезированного полиморфа алмаза BC8 (LA4) на 0.4%

Табл. 1. Относительные координаты атомов в гексагональной элементарной ячейке фазы SA3 ($a = 0.40696$ нм, $c = 0.24779$ нм).

Table 1. Relative atomic coordinates in the hexagonal unit cell of the SA3 phase ($a = 0.40696$ нм, $c = 0.24779$ нм).

№	x_a	y_b	z_c
1	0.61768	0.61768	0.16667
2	0.00000	0.61768	0.33333
3	0.38232	0.00000	0.50000
4	0.38232	0.38232	0.66667
5	0.00000	0.38232	0.83333
6	0.61768	0.00000	0.00000

[5,16]. Поэтому для определения устойчивости структуры при условиях, близких к нормальным, было произведено моделирование термической обработки фазы SA3 в течение 7 пс при 300 К. На Рис. 2 приведена зависимость полной энергии фазы SA3 от времени отжига. Молекулярно-динамическое моделирование показало, что в процессе термической обработки кристаллическая структура фазы SA3 остается стабильной, то есть не наблюдается обратный фазовый переход этой фазы в жгут углеродных нанотрубок или обычный графит.

Для детального изучения электронных характеристик полиморфа алмаза SA3 была рассчитана зонная структура. Энергии валентных электронов рассчитывались в зоне Бриллюэна гексагональной решетки между шестью точками высокой симметрии (A, G, H, K, L и M). Построенная зонная структура приведена на Рис. 3. Наименьшая запрещенная зона составляет 4.56 эВ и наблюдается на интервале AG, а наибольшая запрещенная зона (8.37 эВ) наблюдается в точке H. Также была рассчитана плотность электронных состояний в зоне Бриллюэна (Рис. 3), анализ которой показал, что разница значений энергий электронов вершины валентной зоны и дна зоны проводимости равна 2.3 эВ. Полученная величина очень хорошо согласуется с результатами расчета зонной структуры, изображенной на Рис. 3. Рассчитанное значение прямой запрещенной зоны в кубическом алмазе на 1.05 эВ больше соответствующей величины для фазы SA3, поэтому изучаемая гексагональная фаза должна проявлять свойства широкозонного полупроводника.

Для экспериментального обнаружения кристаллических соединений обычно используются дифракционные и спектральные методы идентификации. Если фаза SA3 будет получена в макроскопических количествах, то для ее идентификации можно применить метод рентгеноструктурного анализа (РСА). На Рис. 4 приведена порошковая рентгенограмма этой фазы. Четыре основных дифракционных максимума фазы SA3 соответствуют межплоскостным расстояниям $d_{100}=0.35244$ нм, $d_{101}=0.20348$ нм, $d_{200}=0.17622$ нм и $d_{201}=0.14361$ нм. Расположение основных дифракционных максимумов

отличается от положений наиболее интенсивных максимумов 3С алмаза (111), (220) и (311) [17] и максимума 2Н графита (002) [18]. Следовательно, полиморф алмаза SA3 может быть экспериментально идентифицирован в углеродных материалах с помощью метода РСА.

В случае если фаза SA3 будет синтезирована в виде тонких пленок нанометровой толщины, то для ее идентификации можно будет использовать рентгеновскую абсорбционную спектроскопию (РАС) или спектроскопию комбинационного рассеяния (СКР). На Рис. 5 приведена ближняя тонкая структура расчетных спек-

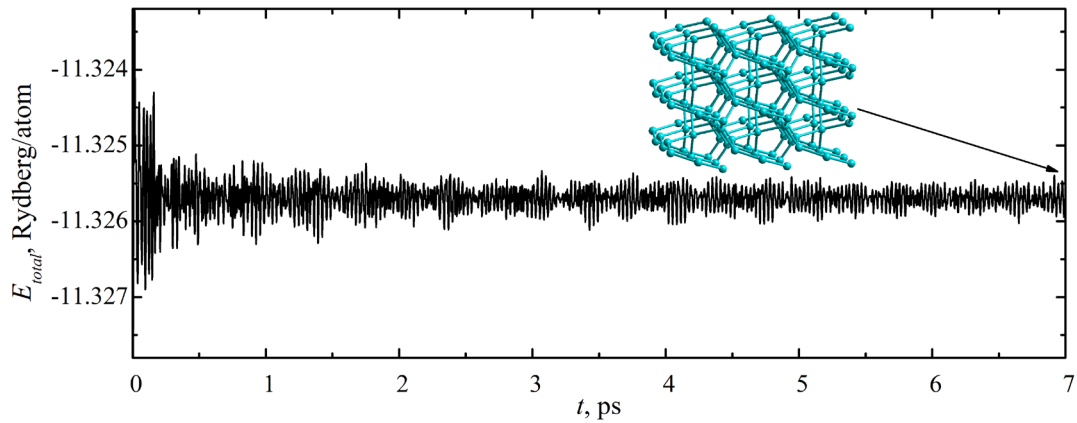


Рис. 2. (Color online) Зависимость полной энергии от времени отжига полиморфа алмаза SA3 при 300 К.

Fig. 2. (Color online) Dependence of the total energy on the heat treatment time for the diamond SA3 polymorph at 300 K.

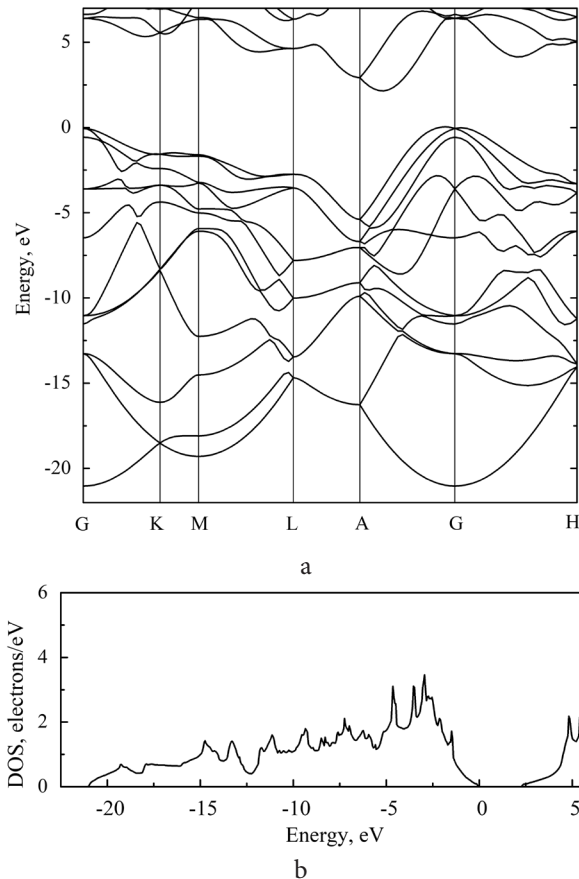


Рис. 3. Электронная зонная структура (a) и плотность электронных состояний (DOS) (b) полиморфа алмаза SA3.

Fig. 3. Electron band structure (a) and density of states (DOS) (b) of the diamond SA3 polymorph.

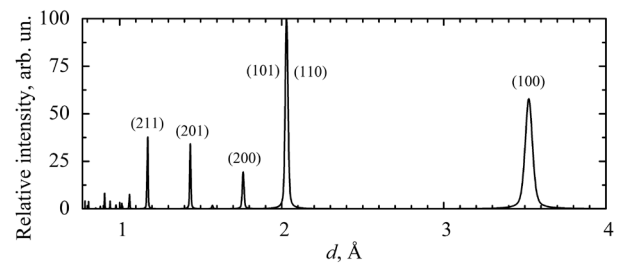


Рис. 4. Порошковая рентгенограмма гексагонального полиморфа алмаза SA3.

Fig. 4. Powder X-ray diffraction pattern of the hexagonal diamond SA3 polymorph.

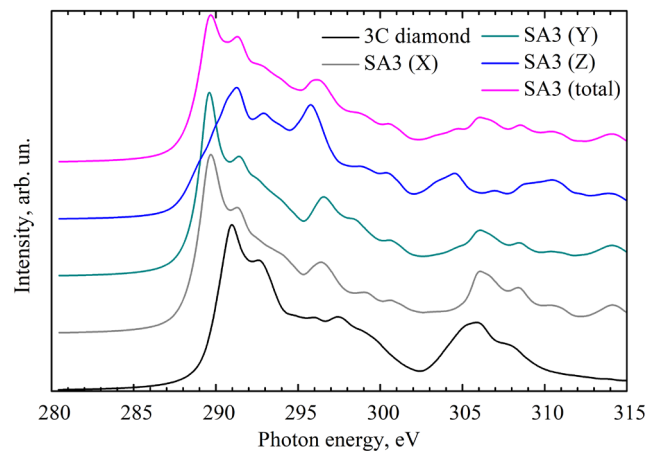


Рис. 5. (Color online) Расчетные рентгеновские абсорбционные спектры 3С алмаза и фазы SA3.

Fig. 5. (Color online) Calculated X-ray absorption spectra of the 3C diamond and SA3 phase.

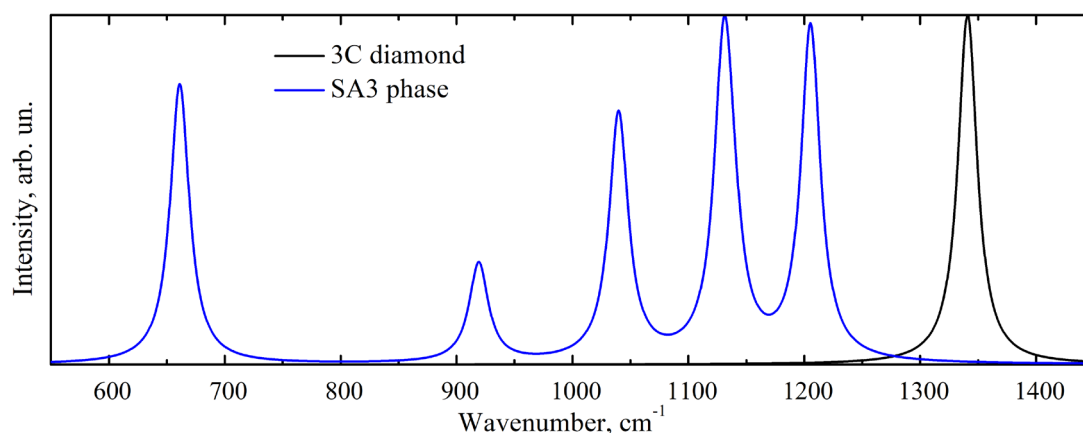


Рис. 6. Рассчитанные спектры комбинационного рассеяния 3С алмаза и фазы SA3.

Fig. 6. Calculated Raman spectra of the 3C diamond and SA3 phase.

ров поглощения рентгеновского излучения для 3С алмаза и гексагональной фазы SA3. Рассчитанный в данной работе спектр поглощения фотонов алмазом при возбуждении основного C1s-уровня атома углерода удовлетворительно соответствует экспериментальному спектру в диапазоне энергий от 290 до 294 эВ [19], а в диапазоне от 294 до 315 эВ наблюдается очень хорошее соответствие теоретического и экспериментального спектров. Теоретические спектры поглощения фотонов для фазы SA3 при различных направлениях падающего излучения приведены на Рис. 5. Положения всех главных максимумов в усредненном спектре для фазы SA3 не совпадают с положениями максимумов, соответствующих алмазу. Кроме того, в спектре фазы SA3 отсутствует пик, характерный для свободных π -состояний при 284.9 эВ [20], поэтому полиморф алмаза SA3 может быть идентифицирован с помощью РАС. Рассчитанные спектры комбинационного рассеяния 3С алмаза и фазы SA3 приведены на Рис. 6. Установлено, что в колебательном спектре гексагональной фазы SA3 имеется только пять основных пиков в диапазоне волновых чисел от 661 до 1205 cm^{-1} и отсутствуют пики в области волновых чисел более 1210 cm^{-1} . Следовательно, КР-спектр изучаемой фазы значительно отличается от подобных спектров макрокристаллического алмаза, графита и наноалмазов [20–22], поэтому фазу SA3 можно однозначно идентифицировать в синтезированных углеродных материалах.

4. Заключение

Выполнено первопринципное исследование структуры, термической устойчивости, электронных характеристик и способов экспериментальной идентификации хирального гексагонального полиморфа алмаза SA3. Установлено, что структура фазы SA3 должна быть устойчива при нормальных условиях. Возможным способом синтеза этой фазы может быть статическое равномерное сжатие жгута нанотрубок (5,4) перпендикулярно оси жгута. Полиморф алмаза SA3 должен проявлять свойства широкозонного полупроводника.

Однозначно идентифицировать изученную фазу в синтезированных углеродных материалах можно с помощью порошковой рентгенограммы, спектра комбинационного рассеяния и рентгеновского абсорбционного спектра.

Литература/References

1. K.S. Novoselov, V.I. Falko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim. *Nature*. 490, 192 (2012). [Crossref](#)
2. J. A. Baimova, B. Liu, S. V. Dmitriev, K. Zhou. *Phys. Status Solidi RRL*. 8 (4), 336 (2014). [Crossref](#)
3. L. Day. *Carbon nanotechnology: Recent developments in chemistry, physics, materials science and device applications*. Amsterdam, Oxford, Elsevier (2006) 733 p.
4. R.I. Babicheva, S.V. Dmitriev, E.A. Korznikova, K. Zhou. *J. Exp. Theor. Phys.* 129 (1), 66 (2019). [Crossref](#)
5. E. A. Belenkov, V. A. Greshnyakov. *Phys. Solid State*. 58 (10), 2145 (2016). [Crossref](#)
6. V. A. Greshnyakov, E. A. Belenkov. *Inorg. Mater.* 54 (2), 111 (2018). [Crossref](#)
7. L.K. Rysaeva, J.A. Baimova, S.V. Dmitriev, D.S. Lisovenko, V.A. Gorodtsov, A.I. Rudskoy. *Diam. Relat. Mater.* 97, 107411 (2019). [Crossref](#)
8. L.K. Rysaeva, D.S. Lisovenko, V.A. Gorodtsov, J.A. Baimova. *Comput. Mater. Sci.* 172, 109355 (2020). [Crossref](#)
9. E. A. Belenkov, V. A. Greshnyakov. *J. Mater. Sci.* 50 (23), 7627 (2015). [Crossref](#)
10. C. J. Pickard, R. J. Needs. *Phys. Rev. B*. 81, 014106 (2010). [Crossref](#)
11. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al. *J. Phys.: Condens. Matter*. 29 (46), 465901 (2017). [Crossref](#)
12. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* 77 (18), 3865 (1996). [Crossref](#)
13. M. Lazzeri, F. Mauri. *Phys. Rev. Lett.* 90 (3), 036401 (2003). [Crossref](#)
14. O. Bunau, M. Calandra. *Phys. Rev. B*. 87 (20), 205105 (2013). [Crossref](#)

15. M. A. Tamor, K. C. Hass. *J. Mater. Res.* 5 (11), 2273 (1990). [Crossref](#)
16. N. N. Matyushenko, V. E. Strel'nitskii, V. A. Gusev. *JETP Lett.* 30 (4), 199 (1979).
17. E. A. Belenkov, V. A. Greshnyakov. *Phys. Solid State.* 57 (1), 205 (2015). [Crossref](#)
18. Z. Zhou, W. G. Bouwman, H. Schut, C. Pappas. *Carbon.* 69, 17 (2014). [Crossref](#)
19. P. J. Pauzauskie, J. C. Crowhurst, M. A. Worsley et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 108 (21), 8550 (2011). [Crossref](#)
20. E. M. Baitinger, E. A. Belenkov, M. M. Brzhezinskaya, V. A. Greshnyakov. *Phys. Solid State.* 54 (8), 1715 (2012). [Crossref](#)
21. L. Bergman, R. J. Nemanich. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 26, 551 (1996). [Crossref](#)
22. S. V. Goryainov, A. Y. Likhacheva, N. N. Ovsyuk. *J. Exp. Theor. Phys.* 127 (1), 20 (2018). [Crossref](#)