

## Гексагональный алмаз: теоретическое исследование способов получения и экспериментальной идентификации

В. А. Грешняков<sup>1)</sup>

Челябинский государственный университет, 454001 Челябинск, Россия

Поступила в редакцию 5 декабря 2022 г.

После переработки 30 декабря 2022 г.

Принята к публикации 6 января 2023 г.

В данной работе проведено теоретическое исследование способов формирования гексагонального (2H) алмаза из политипов алмаза при различных видах деформации структуры. При использовании метода теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении установлено, что наиболее вероятный способ формирования структуры 2H политипа алмаза – это воздействие на плоскости (111) кубического алмаза сдвиговыми напряжениями  $> 102.9$  ГПа вдоль направления [211], когда величины давлений по осям [111], [110] и [211] достигают 21.6, 21.7 и 69.9 ГПа. Также в работе выполнен расчет спектров комбинационного рассеяния и рентгеновских абсорбционных спектров для различных политипов алмаза. Анализ расчетных спектров показал, что гексагональный алмаз может быть однозначно идентифицирован, если в исследуемой системе не присутствуют другие политипы алмаза с ненулевой гексагональностью. Кроме того, проведен анализ данных спектроскопии комбинационного рассеяния и характеристических потерь энергии электронами на предмет наличия 2H алмаза в углеродных соединениях искусственного или естественного происхождения. Установлено, что гексагональный алмаз в чистом виде еще не был получен, а структура синтезированных соединений близка к структуре политипов с большим периодом решетки или случайной упаковкой слоев.

DOI: 10.31857/S1234567823040109, EDN: pjsnix

**Введение.** Углеродные соединения обладают большим структурным разнообразием, а также имеют различные механические, электронные и оптические свойства, из-за чего находят широкое практическое применение в электронике, оптике, абразивной промышленности и других технических отраслях [1–5]. Особенно углеродные соединения отличаются от других материалов высокими механическими характеристиками, такими как твердость, объемный модуль и модуль Юнга [1, 6]. К сверхтвердым фазам на основе углерода относятся алмаз и полимеризованные фуллериты [1, 7–10]. Среди этих неорганических соединений гексагональный алмаз, также называемый лонсдейлитом, может обладать более высокими прочностными характеристиками [11, 12] по сравнению с кубическим алмазом, монокристаллы которого имеют высокую твердость (80–120 ГПа) [13]. Однако достоверно известно, что к настоящему времени гексагональный алмаз получен только в нанокристаллической форме [14], тогда как для практического использования необходимы тонкие пленки или монокристаллы с идеальной структурой 2H политипа алмаза.

Сложность получения чистого 2H политипа алмаза связана с условиями синтеза, который, как правило, проводится либо при высоких температурах и/или высоких давлениях (НТНР-синтез), либо в процессе осаждения углерода из плазмы или при разложении низкомолекулярных органических соединений (метод химического осаждения – CVD) [1, 15]. В результате НТНР- и CVD-синтеза получают монокристаллы алмазоподобного углерода со структурой кубического (3C) алмаза или алмаза с дефектами упаковки (с ненулевой гексагональностью) [14, 16, 17]. Только в работе [18] при использовании НТНР-метода был синтезирован алмаз с максимальной степенью гексагональности [19], но этот результат после 1967 г. не был воспроизведен. Однако имеются сообщения о том, что получить политипы, близкие по структуре к 2H алмазу, можно в результате ударно-волнового нагружения исходного алмазоподобного материала с низкой степенью гексагональности [16, 20]. Поэтому в данной работе выполнено теоретическое изучение возможных путей синтеза гексагонального алмаза при воздействии сильными внешними напряжениями на алмазные политипы. Также работа является продолжением исследования способов эксперимен-

<sup>1)</sup>e-mail: greshnyakov@csu.ru

тальной идентификации гексагонального алмаза [14] и посвящена детальному анализу спектроскопических данных, доказывающих его наличие в синтезированных алмазоподобных материалах.

**Методика расчетов.** Моделирование углеродных соединений было выполнено при использовании метода теории функционала плотности (DFT), реализованного в программном пакете Quantum ESPRESSO [21]. Функционал обменно-корреляционной энергии был рассчитан в приближении обобщенного градиента (GGA) в форме Педью–Берка–Эрнзерхофа [22]. Вычисления проводились только для валентных  $2s$ - и  $2p$ -электронов, а влияние ионных остовов учитывалось с помощью метода псевдопотенциала, сохраняющего норму [23]. При исследовании взаимных фазовых превращений в алмазоподобных соединениях были использованы сетки  $12 \times 12 \times 12$  из  $k$ -точек для интегрирования в зонах Бриллюэна. Разложение волновых функций производилось по базисному набору плоских волн с отсечкой кинетической энергии в 885 эВ. Релаксация структур выполнялась, пока значения сил и напряжений по модулю не станут меньше  $0.5 \text{ мэВ}/\text{Å}$  и  $0.1 \text{ ГПа}$  соответственно. Рентгеновские абсорбционные спектры углеродных соединений были рассчитаны по методике из работы [24] для суперячеек, содержащих от 64 до 72 атомов, и сеток  $6 \times 6 \times 6$  из  $k$ -точек. Спектры комбинационного рассеяния для алмазоподобных соединений рассчитаны по методике, описанной в работе [25]. Для сокращения времени квантово-механических вычислений применялось распараллеливание с помощью технологии передачи сообщений (MPI). Апробация вышеперечисленных методик расчета была выполнена ранее при расчете структурных, энергетических и спектральных характеристик полиморфных и политипных разновидностей алмаза [14, 26, 27]. Кроме того, была выполнена апробация методики DFT-GGA расчетов при воздействии различных напряжений на алмаз. При гидростатическом сжатии кубического алмаза в диапазоне  $V/V_0$  от 0.8 до 1 полученные давления не более чем на 1.5% отличаются от экспериментально определенных значений [28]. Оценка предельных сдвиговых напряжений в алмазе показала, что разрушение кубического алмаза происходит при величине сдвигового напряжения [211] (111) более 93.3 ГПа. Полученная величина очень хорошо соответствует пределу прочности алмаза (94.0 ГПа), рассчитанному в работе [29].

**Моделирование фазовых переходов между политипными разновидностями алмаза.** В результате анализа модельных способов формирования

структуры гексагонального алмаза на основе других политипов алмаза установлено, что существует два возможных способа получения гексагонального алмаза. Первый способ заключается в сдвигах молекулярных алмазных слоев, приводящих к формированию политипа с более высокой степенью гексагональности по сравнению с исходным политипом [30]. Второй способ – это воздействие сдвиговыми напряжениями на структуру алмаза, приводящими к смещению алмазоподобных слоев, имеющих форму гофрированного графена [17]. Общей чертой этих способов формирования гексагонального алмаза должна быть следующая цепочка фазовых трансформаций: исходный политип  $\rightarrow$  промежуточная фаза  $\rightarrow$  2Н политип.

Для изучения процесса формирования гексагонального алмаза по первому способу достаточно рассмотреть в качестве исходной фазы политип алмаза с ненулевой гексагональностью ( $hex > 0\%$ ) и минимальной элементарной ячейкой. Этим условиям удовлетворяет 4Н политип алмаза с гексагональной элементарной ячейкой ( $a = 2.5333 \text{ Å}$ ,  $c = 8.3537 \text{ Å}$ ), в которой содержится четыре молекулярных слоя с последовательностью АВАС [30, 31]. На рисунке 1а приведен график зависимости разностной полной энергии ( $\Delta E_{total}$ ) от величины модуля вектора сдвига ( $S$ ) двухатомного молекулярного слоя из позиции С в позицию В. Используя график  $\Delta E_{total} = f(S)$ , можно определить высоту энергетического барьера, который необходимо преодолеть для фазового перехода 4Н политипа в 2Н политип. Значение этого барьера для необратимого структурного преобразования составляет 2.490 эВ/атом. Предельная величина силы, действующей на каждый из перемещаемых атомов, равна  $4.50 \text{ эВ}/\text{Å}$ , поэтому локальные внешние напряжения будут достигать  $\sim 273 \text{ ГПа}$ . Также был рассмотрен механизм трансформации политипа 4Н в 2Н с учетом поатомного перемещения молекулярного слоя [32]. График зависимости  $\Delta E_{total} = f(S)$ , иллюстрирующий структурный переход политипа 4Н в политип 2Н, приведен на рис. 1б. На первой стадии этого фазового перехода наблюдается перемещение одного атома из молекулярного слоя на расстояние  $1.024 \text{ Å}$ . Для преодоления энергетического барьера 4.005 эВ необходимо локальное напряжение, значительно превышающее расчетную величину напряжения при сдвиге всего молекулярного слоя ( $> 460 \text{ ГПа}$ ). На заключительной стадии происходит перемещение второго атома на  $0.878 \text{ Å}$  с преодолением барьера в 0.202 эВ. Для окончания процесса структурного преобразования необходимо напряжение  $\sim 107 \text{ ГПа}$ .

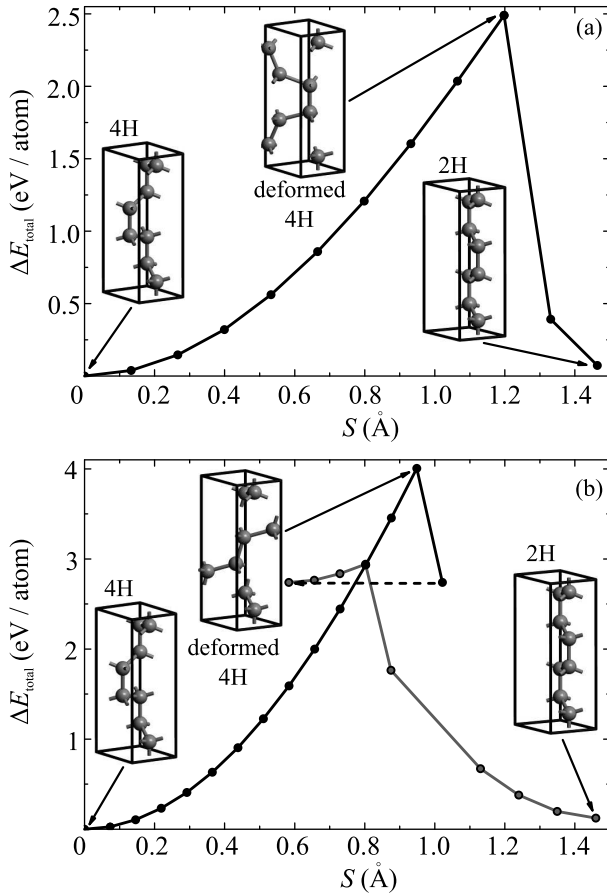


Рис. 1. Графики зависимости разностной полной энергии ( $\Delta E_{\text{total}}$ ) от величины сдвига ( $S$ ) двухатомного молекулярного слоя (а) и при поатомном переносе этого слоя (б) для процесса преобразования 4Н алмаза в 2Н алмаз (значение энергии рассчитано как отношение  $\Delta E_{\text{total}}$  для элементарной ячейки к числу перемещаемых атомов)

Процесс формирования структуры гексагонального алмаза по второму механизму может быть теоретически изучен при использовании в качестве предшественника 3С алмаза, который является наиболее устойчивой фазой из 4-координированных атомов углерода [1, 33]. Согласно анализу структурного подобия решеток 2Н и 3С политипов алмаза, выполненному в работе [19], исходная элементарная ячейка кубического алмаза должна содержать четное число плотных слоев, перпендикулярных оси [111]. Поэтому для расчетов была выбрана моноклинная элементарная ячейка с параметрами  $a = 4.4013 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.5412 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.4013 \text{ \AA}$  и  $\beta = 70.53^\circ$ , содержащая два алмазных слоя (рис. 2а). Процесс сдвиговой деформации по направлению кристаллографической оси [211] заключался в изменении параметров элементарной ячейки таким образом, чтобы объем ячейки

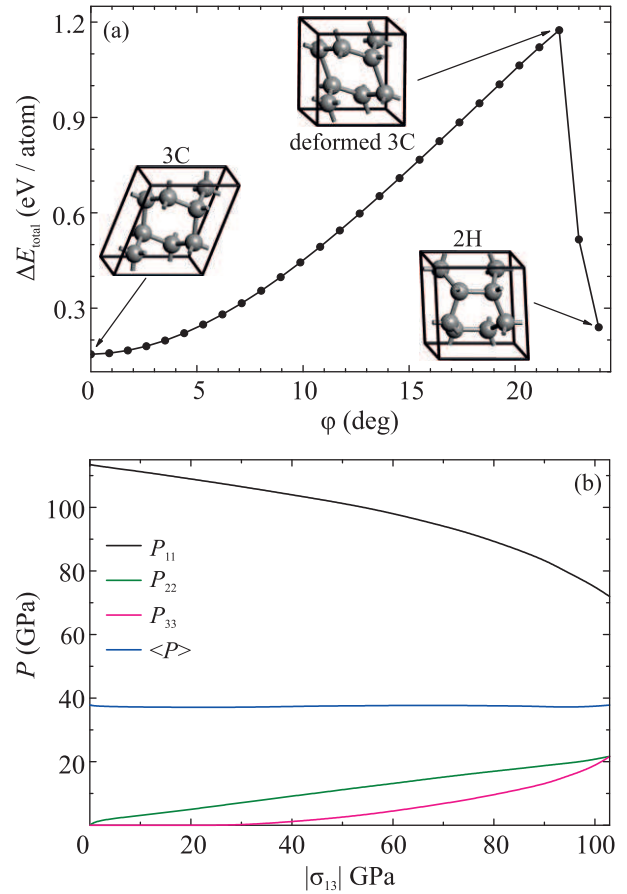


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – Зависимость разностной полной энергии ( $\Delta E_{\text{total}}$ ) от угла сдвига ( $\varphi$ ) для фазового перехода “3С алмаз  $\rightarrow$  2Н алмаз” (разностные энергии рассчитаны относительно энергии недеформированного 3С алмаза). (б) – Зависимость величин компонент давления от значения модуля сдвигового напряжения  $\sigma_{13}$

ки оставался постоянным за счет приложения главных напряжений  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  и  $\sigma_{33}$ . Сохранение объема системы необходимо для поддержания условий формирования алмазоподобных фаз, иначе при сдвиговой деформации будет происходить разрушение алмаза [29], сопровождающееся переходом алмаза в менее плотные фазы (графит или  $sp^3-sp^2$  гибриды). Угол сдвига ( $\varphi$ ) определялся как разность текущего угла элементарной ячейки и начального угла, который соответствует состоянию ячейки при отсутствии сдвиговой деформации. Для изучения структурных преобразований в 3С алмазе были рассмотрены случаи деформации элементарной ячейки при постоянном объеме, характерном для недеформированной ячейки, а также при дополнительных сжатиях структуры алмаза вдоль кристаллографических направлений [211] (ось  $X$ ), [110] ( $Y$ ) и [111] ( $Z$ ), не

превышающих 8%. Анализ результатов моделирования фазовых переходов показал, что гексагональный алмаз может быть получен только при сдвиговом напряжении 102.9 ГПа и сильном сжатии кубического алмаза по оси [211] ( $X$ ), а также стабилизирующих напряжениях по осям [110] ( $Y$ ) и [111] ( $Z$ ) (рис. 2а), причем величины этих напряжений являются функциями сдвигового напряжения  $\sigma_{13}$  (рис. 2б). Наличие только компоненты напряжения  $\sigma_{11}$  должно ускорять процесс “расслоения” алмаза при сдвиговом напряжении  $< 93.3$  ГПа, но напряжения  $\sigma_{22}$  и  $\sigma_{33}$ , быстро увеличивающиеся в области  $|\sigma_{13}| > 30$  ГПа, препятствуют разрушению алмаза, следствием чего является увеличение предельного сдвигового напряжения до 102.9 ГПа. Сдвиговые деформации в диапазоне  $\varphi$  от  $-25^\circ$  до  $0^\circ$  при преимущественном сжатии структуры по оси [211] ( $|\sigma_{22}| > |\sigma_{11}| + |\sigma_{33}|$ ) приводят к следующей цепочке фазовых преобразований: “3С алмаз  $\rightarrow$  пластически деформированный алмаз  $\rightarrow$  3С алмаз”. В других случаях деформации структуры кубического алмаза наблюдается только формирование 3С алмаза или его полиморфных разновидностей, а не 2Н алмаза. Так, в случае поддержания постоянного объема  $V = V_0 = 5.801 \text{ \AA}^3/\text{атом}$  при уменьшении  $\varphi$  до  $-15.1^\circ$  и достижении сдвигового напряжения 171.5 ГПа происходит пластическая деформация 3С алмаза с дальнейшим формированием ромбической алмазоподобной фазы, содержащей 4-, 5-, 6- и 10-членные кольцевые звенья (рис. 3а). При увеличении  $\varphi$  до  $17.4^\circ$  наблюдается пластическая деформация 3С алмаза, а при дальнейшем увеличении  $\varphi$  формирование 2Н алмаза не наблюдается. В случае преимущественного сжатия по оси [110], когда начальная величина  $\sigma_{22} < 115.6$  ГПа, во всем диапазоне  $\varphi$  наблюдаются только фазовые переходы “3С алмаз  $\rightarrow$  пластически деформированный алмаз  $\rightarrow$  3С алмаз”. При сильном сжатии структуры 3С алмаза по оси [111] (начальное  $\sigma_{33} = 119.7$  ГПа) пластическая деформация наблюдается только при достижении сдвигового напряжения  $\sim 217$  ГПа ( $\varphi > 20^\circ$ ), приводящего к формированию алмазоподобной фазы  $(\text{RL})_2$  (рис. 3б), состоящей из фрагментов 2Н алмаза и фазы  $\text{bct } C_4$  [34]. В интервале положительных значений  $\varphi$  наблюдается переход 3С в промежуточную фазу, которая преобразуется обратно в 3С алмаз. На последнем этапе был изучен процесс структурных преобразований в алмазе при исходном всесторонне равномерном сжатии до 7% (т.е. при уменьшении объема до 19.5%). Установлено, что при достижении  $\varphi = -18.1^\circ$  и соответствующего предельного сдвигового напряжения  $\sim 245$  ГПа происходит фазовый переход “3С алмаз  $\rightarrow$  алмазоподобная

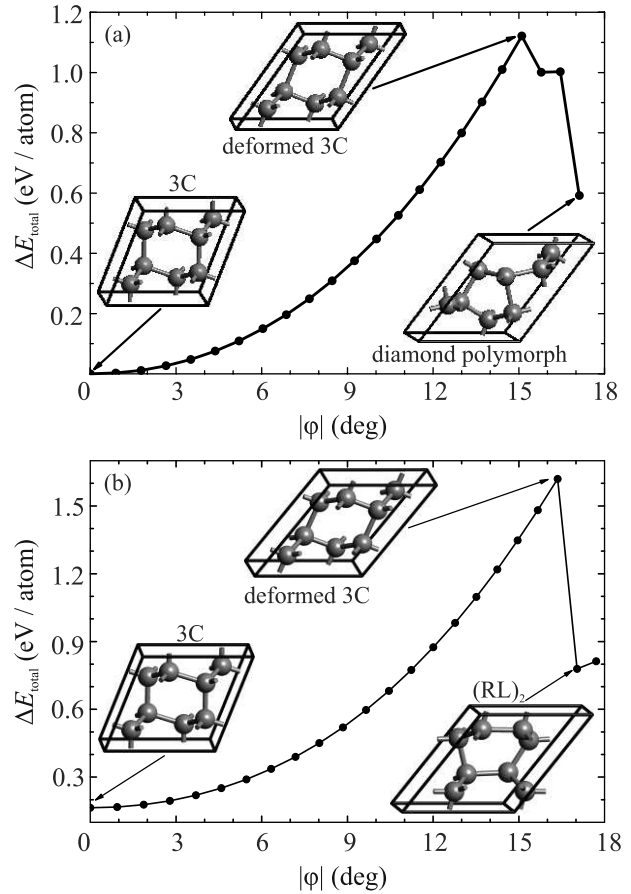


Рис. 3. Графики зависимости разностной полной энергии ( $\Delta E_{\text{total}}$ ) от угла сдвига ( $\varphi$ ) при отсутствии начальных главных напряжений (а) и при наличии дополнительного сжатия по оси [111] (б) (разностные энергии рассчитаны относительно энергии недеформированного 3С алмаза)

фаза  $(\text{RL})_2$ ”. При увеличении угла сдвига наблюдается только обратимая или пластическая деформация 3С алмаза без образования других политипов или алмазоподобных фаз.

Из полученных результатов следует, что наиболее вероятный способ формирования гексагонального алмаза – это воздействие на кубический алмаз сдвиговыми напряжениями  $[211](111)$ , превышающими 102.9 ГПа, когда величины главных напряжений  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  и  $\sigma_{33}$  будут достигать  $-69.9$ ,  $-21.7$  и  $-21.6$  ГПа соответственно.

**Экспериментальная идентификация гексагонального алмаза.** Для идентификации политипов алмаза в синтезированных углеродных материалах используют данные дифракционных или спектроскопических методов. Поскольку возможно существование бесконечного множества политипов алмаза [30], то для доказательства экспериментального

наблюдения конкретного политапа необходимо выполнение строгих критериев. Такие критерии для гексагонального алмаза, исследованного с помощью методов рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии, были сформулированы в работе [14]. Анализ дифракционных данных, выполненный в этой работе согласно сформулированным критериям, показал, что 2Н алмаз достоверно синтезирован только в нанокристаллической форме [35]. Кроме дифракционных методов, имеются другие эффективные методы обнаружения углеродных фаз и наноструктур, такие как спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), рентгеновская абсорбционная спектроскопия (РАС) и спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ). Поэтому имеется множество сообщений о получении гексагонального алмаза, основанных на использовании этих методов спектроскопии [20, 36–40]. Следовательно, требуется выполнить детальный анализ экспериментальных данных, который необходим для обоснованных заключений о наличии или отсутствии гексагонального алмаза в синтезированных углеродных материалах.

На следующем этапе работы был выполнен расчет спектров КР политапов алмаза с различным числом молекулярных слоев ( $N$ ) в элементарной ячейке, которые необходимы для оценки возможности экспериментальной идентификации гексагонального алмаза. Апробация методики была выполнена для кубического алмаза ( $hex = 0\%$ ). В расчетном спектре 3С алмаза имеется один пик с волновым числом  $1340\text{ см}^{-1}$  ( $\nu = 40.17\text{ ТГц}$ ), характерный для валентных колебаний углерод-углеродных связей. Это расчетное значение отличается от соответствующего экспериментального значения волнового числа ( $\omega = 1332\text{ см}^{-1}$  [1, 41]) только на 0.7%. На рисунке 4 приведен рассчитанный спектр КР для 2Н алмаза, в котором имеются три пика на  $1236$ ,  $1313$  и  $1346\text{ см}^{-1}$  с интенсивностями 41.2, 100 и 31.6%, которые соответствуют поперечной  $E_{2g}$ , продольной  $A_{1g}$  и поперечной  $E_{1g}$  оптическим колебательным модам. Расчетный спектр гексагонального алмаза очень хорошо соответствует теоретическим спектрам КР из работ [16, 42, 43]. Для политапа 4Н ( $hex = 50\%$ ) наблюдается три наиболее интенсивных пика в интервале от  $1284$  до  $1345\text{ см}^{-1}$ , а для политапа 5Т ( $hex = 40\%$ ) имеются шесть основных пиков в интервале от  $1243$  до  $1351\text{ см}^{-1}$ . Политапы 6Н имеет две структурные разновидности с упаковкой слоев АВАСВС ( $hex = 33.3\%$ ) и АВАВАС ( $hex = 66.7\%$ ). На рисунке 4 приведены расчетные спектры для этих политапов. В расчетных спектрах трех тригональных

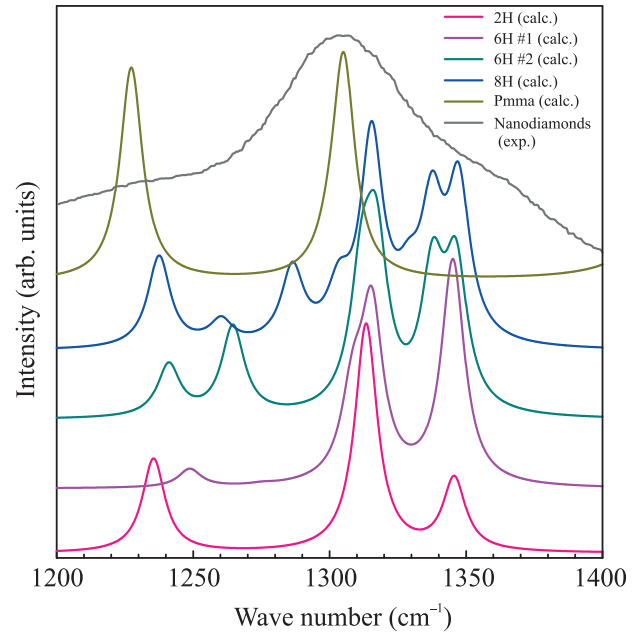


Рис. 4. (Цветной онлайн) Экспериментальный и расчетные спектры КР политапов алмаза и алмазоподобной фазы Pmma (экспериментальный спектр для попигайских наноалмазов построен на основе данных из работы [43])

политапов 7Т основные пики располагаются в диапазоне волновых чисел от  $1237$  до  $1351\text{ см}^{-1}$ , причем область наибольшей интенсивности приходится на  $1311$ – $1351\text{ см}^{-1}$ . Поскольку при дальнейшем увеличении  $N$  число структурных разновидностей быстро растет [30], то вычисления были ограничены рассмотрением шести политапов с  $N = 8$ . Расчеты показали, что спектры КР двух политапов с гексагональностью 25% близки к спектру 3С алмаза, так как их основные пики находятся в интервале от  $1329$  до  $1350\text{ см}^{-1}$ . Спектры КР двух политапов 8Н и 8Т с  $hex = 50\%$  характеризуются наличием не менее девяти пиков в интервале от  $1239$  до  $1353\text{ см}^{-1}$ . Наиболее близкими к спектру политапа 2Н являются спектры двух политапов 8Н с гексагональностью 75%, основные пики которых расположены в диапазоне от  $1238$  до  $1347\text{ см}^{-1}$ . Наиболее интенсивные пики политапа 8Н с упаковкой слоев АВАВАС полностью перекрываются со всеми пиками 2Н алмаза (рис. 4), поэтому в случае получения смеси этих двух политапов гексагональный алмаз будет сложно идентифицировать. При дальнейшем увеличении числа слоев в элементарной ячейке политапа должно увеличиваться и число пиков в спектре в диапазоне от  $1235$  до  $1350\text{ см}^{-1}$ , которые будут сливаться даже при уширении пиков  $\sim 10\text{ см}^{-1}$ . Расчеты показали, что при суперпозиции спектральных картин различных поли-

типов наблюдается область  $1310\text{--}1350\text{ см}^{-1}$  с максимальной интенсивностью, тогда как в области  $1230\text{--}1290\text{ см}^{-1}$  происходит сильное “размытие” суммарной интенсивности. Следовательно, если в исследуемом образце имеется смесь политипов, то доказать присутствие 2Н политипа становится практически невозможно.

В результате анализа экспериментальных спектров КР от алмазоподобного углерода [20, 36–39, 41, 43] было установлено, что ни в одной работе не наблюдались три отдельных спектральных максимума, характерных только для 2Н алмаза. Более того, в большинстве изученных экспериментальных спектров отсутствует пик, соответствующий колебательной моде  $E_{2g}$  на  $1230\text{--}1240\text{ см}^{-1}$ . Следовательно, полученные алмазоподобные материалы можно отнести к политипам со случайной упаковкой слоев со средней гексагональностью, значительно меньшей 50%. Однако в работах [41, 43] по исследованию наноалмазов из попигайского месторождения и Новой Каледонии были получены спектры КР с сильным уширением пиков, которые характеризуются максимальной интенсивностью на  $1305\text{--}1307\text{ см}^{-1}$ , а также интенсивностями 33–35 и 16–50% на интервалах  $1200\text{--}1240$  и  $1340\text{--}1350\text{ см}^{-1}$  соответственно (рис. 4). В работе [44] был получен подобный спектр от алмазного порошка, синтезированного НРНТ-методом, в котором можно выделить три основных пика с волновыми числами  $1225$ ,  $1309$  и  $1340\text{ см}^{-1}$ . При сопоставлении экспериментальных спектров из работ [41, 43, 44] установлено, что имеется достаточно большой интервал (от  $1220$  до  $1244\text{ см}^{-1}$ ) положения пика, который может соответствовать колебательной моде  $E_{2g}$  гексагонального алмаза. Наблюдаемая вариация ( $\Delta\omega = 24\text{ см}^{-1}$ ) в положении данного пика может быть объяснена наличием в порошке различных политипов, а не присутствием только 3С и 2Н политипов. Форму профиля экспериментальных спектров можно хорошо объяснить установленной выше закономерностью, когда происходит “размытие” спектральной картины за счет наложения спектров различных политипов со средней гексагональностью не менее 50%. С другой стороны, появление левого и правого плеча сильно уширенного максимума на интервалах  $1200\text{--}1250$  и  $1340\text{--}1360\text{ см}^{-1}$  также можно объяснить присутствием в политипах 2D-дефектов с 5- и 7-членными циклами [45], фрагментов М-углерода [46, 47] или ромбического полиморфа алмаза Rmma [48] (рис. 4).

На заключительном этапе работы были проведены расчеты абсорбционных рентгеновских спектров, которые позволяют изучать плотность незна-

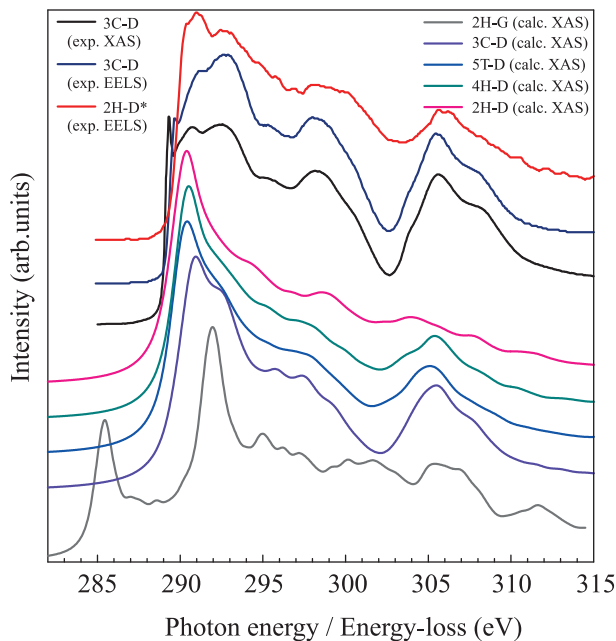


Рис. 5. (Цветной онлайн) Экспериментальные и расчетные рентгеновские абсорбционные спектры (XAS) и спектры характеристических потерь энергии электронами (EELS) для 2Н графита и политипов алмаза (экспериментальные данные XAS и EELS для наноалмазов использованы из работ [40] и [50] соответственно)

тых электронных состояний. На рисунке 5 приведена рассчитанная ближняя тонкая структура спектров поглощения рентгеновского излучения для 2Н графита и политипов алмаза, полученная при усреднении спектров при различных направлениях падающего излучения. Рассчитанный спектр поглощения фотонов при возбуждении основного  $C1s$ -уровня углерода в графите хорошо соответствует экспериментальному спектру [49], тогда как расчетный спектр кубического алмаза очень хорошо соответствует экспериментальному [50] в диапазоне энергий от 294 до 315 эВ, а при значениях энергии 290–294 эВ – только удовлетворительно. Установлено, что основные максимумы плотности состояний в зоне проводимости 2Н алмаза соответствуют следующим энергиям фотонов: 290.4, 294.2, 296.8, 298.7, 304.0, 307.7 и 311.0 эВ (рис. 5). Расчетный абсорбционный спектр гексагонального алмаза значительно отличается от соответствующего спектра 3С алмаза в широком диапазоне энергий от 292 до 309 эВ, а также отличается от спектров 4Н и 5Т алмазов в диапазоне от 302 до 309 эВ. Рассчитанный абсорбционный спектр 2Н алмаза также можно использовать для его идентификации с помощью метода спектроскопии ХПЭЭ, поскольку оба метода используются для получения одной и той



же информации об изучаемом объекте. В работе [40] с помощью спектроскопии ХПЭЭ были обнаружены нанокристаллы 2Н алмаза, поэтому необходимо провести сопоставительный анализ экспериментального и расчетного спектров (рис. 5). Анализ показал, что в интервале энергий от 290 до 302 эВ экспериментальный спектр ХПЭЭ близок к абсорбционным рентгеновским спектрам 2Н, 4Н и 5Т алмазов, но на интервале от 302 до 310 эВ экспериментальный спектр хорошо соответствует только расчетным спектрам 4Н и 5Т алмазов (рис. 5). Следовательно, нанокристаллы алмазоподобного соединения, полученные в работе [40] в процессе сжатия графита, не являются гексагональным алмазом и близки по структуре к политипам алмаза 4Н или 5Т.

**Выводы.** В рамках метода теории функционала плотности проведено исследование способов формирования структуры гексагонального (2Н) алмаза из политипов алмаза при сильных статических нагрузках. Расчеты показали, что наиболее вероятным способом получения 2Н алмаза является воздействие на кубический (3С) алмаз сдвиговыми [211] (111)-напряжениями  $\sim 102.9$  ГПа при наличии дополнительного неравномерного сжатия вдоль взаимно перпендикулярных кристаллографических осей [211], [110] и [111], которому соответствует средняя величина напряжения  $\sim -38$  ГПа. При сильном одноосном [111] или гидростатическом сжатии исходного 3С алмаза можно наблюдать формирование алмазоподобной фазы (RL)<sub>2</sub>, в которой имеются фрагменты гексагонального алмаза, однако величина сдвигового напряжения должна принимать значения от 217 до 245 ГПа. Все алмазоподобные фазы (новая ромбическая фаза и (RL)<sub>2</sub>), наблюдаемые в процессе деформации 3С алмаза, можно считать промежуточными фазами, которые должны разрушаться и обратно преобразовываться в 3С алмаз, если величина сдвигового напряжения не будет быстро уменьшена. Механизм получения 2Н алмаза, изученный в данной работе, может быть реализован не только при статических нагрузках, но и при ударном нагружении исходного алмаза, когда фронт ударной волны не является плоским.

Также в работе проведен анализ возможности обнаружения гексагонального алмаза в синтезированных алмазоподобных материалах или углеродных соединениях естественного происхождения на основе методов спектроскопии. В результате расчета спектров КР различных политипов алмаза установлено, что обнаружить 2Н политип алмаза можно только при наличии в спектре трех отдельных максимумов, соответствующих колебательным модам  $A_{1g}$ ,

$E_{1g}$  и  $E_{2g}$ , в диапазоне волновых чисел от 1220 до 1360  $\text{см}^{-1}$ . При наличии в материале всего лишь двух политипов – 2Н и 8Н – гексагональный алмаз нельзя однозначно идентифицировать по спектру КР. В случае смеси различных политипов спектральные максимумы гексагонального алмаза перекрываются с интенсивными максимумами других политипов, в результате чего может происходить сильное “размытие” спектральной картины с выделением областей 1220–1260, 1310–1320 и 1340–1360  $\text{см}^{-1}$  максимальной интенсивности. В результате расчета абсорбционных рентгеновских спектров политипов алмаза впервые установлено, что гексагональный алмаз можно идентифицировать по особенностям максимумов поглощения излучения в диапазоне энергий от 302 до 309 эВ. Детальный анализ экспериментальных данных спектроскопии КР и ХПЭЭ показал, что алмазоподобные материалы, принимаемые за идеальный гексагональный алмаз, либо содержат другие политипы, либо представляют собой алмаз с большой долей дефектов упаковки, что подтверждает выводы, сделанные ранее на основании рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии [14, 16, 51].

1. H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: Properties, processing, and applications*, Noyes, Park Ridge (1993).
2. J. Vejpravova, *Nanomaterials* **11**, 2469 (2021).
3. П. Б. Сорокин, Л. А. Чернозатонский, *УФН* **183**, 113 (2013).
4. S. W. Harun, *Handbook of graphene, Technology and innovations*, Wiley, Hoboken (2019), v. 8.
5. E. A. Belenkov and V. A. Greshnyakov, *New Carbon Mater.* **28**, 273 (2013).
6. X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, and Y. Li, *Intermetallics* **19**, 1275 (2011).
7. V. Blank, M. Popov, G. Pivovarov, N. Lvova, Gogolinsky, and V. Reshetov, *Diam. Relat. Mater.* **7**, 427 (1998).
8. A. G. Kvashnin and P. B. Sorokin, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 541 (2014).
9. Yu. A. Kvashnina, A. G. Kvashnin, M. Yu. Popov, B. A. Kulnitskiy, I. A. Perezhogin, E. V. Tyukalova, L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, and V. D. Blank, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2147 (2015).
10. A. G. Lyapin, Y. Katayama, and V. V. Brazhkin, *J. Appl. Phys.* **126**, 065102 (2019).
11. Z. Pan, H. Sun, Y. Zhang, and C. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 055503 (2009).
12. W. Zheng, Qi-J. Liu, Z.-T. Liu, and Z.-Q. Zhang, *Materials Science in Semiconductor Processing* **146**, 106692 (2022).

13. В. В. Бражкин, УФН **190**, 561 (2020).
14. В. А. Грешняков, Е. А. Беленков, ЖЭТФ **151**, 310 (2017).
15. Е. А. Беленков, В. А. Грешняков, ФТТ **58**, 2069 (2016).
16. A. P. Jones, P. F. McMillan, C. G. Salzmann, M. Alvaro, F. Nestola, M. Prencipe, D. Dobson, R. Hazael, and M. Moore, Lithos **265**, 214 (2016).
17. Y. Yue, Y. Gao, W. Hu et al. (Collaboration), Nature **582**, 370 (2020).
18. F. P. Bundy and J. S. Kasper, J. Chem. Phys. **46**, 3437 (1967).
19. V. A. Greshnyakov, E. A. Belenkov, and M. M. Brzhezinskaya, Phys. Status Solidi B **256**, 1800575 (2019).
20. H. He, T. Sekine, and T. Kobayashi, Appl. Phys. Lett. **81**, 610 (2002).
21. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al. (Collaboration), J. Phys.: Condens. Matter **29**, 465901 (2017).
22. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
23. N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
24. O. Bunau and M. Calandra, Phys. Rev. B **87**, 205105 (2013).
25. M. Lazzeri and F. Mauri, Phys. Rev. Lett. **90**, 036401 (2003).
26. В. А. Грешняков, Е. А. Беленков, ЖЭТФ **160**, 873 (2021).
27. В. А. Грешняков, Е. А. Беленков, Письма о материалах **11**, 479 (2021).
28. F. Occelli, P. Loubeyre, and R. Letoullec, Nature Materials **2**, 151 (2003).
29. Y. Umeno, Y. Shihara, and N. Yoshikawa, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 385401 (2011).
30. Е. А. Беленков, В. А. Грешняков, ФТТ **59**, 1905 (2017).
31. B. Wen, J. Zhao, M. J. Bucknum, P. Yao, and T. Li, Diam. Relat. Mater. **17**, 356 (2008).
32. С. А. Кукушкин, А. В. Осипов, ФТТ **61**, 422 (2019).
33. F. P. Bundy, W. A. Bassett, M. S. Weathers, R. J. Hemley, H. K. Mao, and A. F. Goncharov, Carbon **34**, 141 (1996).
34. R. H. Vaughman, A. Y. Liu, C. Cui, and P. J. Schields, Synth. Met. **86**, 2371 (1997).
35. T. B. Shnell, D. G. McCulloch, J. E. Bradby, J. E. Bradby, B. Haberl, R. Boehler, and D. R. McKenzie, Sci. Rep. **6**, 37232 (2016).
36. M. Nishitani-Gamo, I. Sakaguchi, K. Ping Loh, H. Kanda, and T. Ando, Appl. Phys. Lett. **73**, 76537 (1998).
37. V. N. Khabashesku, Z. Gu, B. Brinson, J. L. Zimmerman, J. L. Margrave, V. A. Davydov, L. S. Kashevarova, and A. V. Rakhmanina, J. Phys. Chem. B **106**, 11155 (2002).
38. A. Misra, P. K. Tyagi, B. S. Yadav, P. Rai, D. S. Misra, V. Pancholi, and I. D. Samajdar, Appl. Phys. Lett. **89**, 071911 (2006).
39. Z. Chen, K. Magniez, M. Duchemin, N. Stanford, A. T. Ambujakshan, A. Taylor, C. S. Wong, Y. Zhao, and X. J. Dai, Plasma Chem. Plasma Process **38**, 75 (2018).
40. Y. Sato, M. Bugnet, M. Terauchi, G. A. Botton, and A. Yoshiasa, Diam. Relat. Mater. **64**, 190 (2016).
41. Y. El Mendili, B. Orberger, D. Chateigner, J.-F. Bardeau, S. Gascoin, and S. Petit, Chem. Phys. **559**, 111541 (2022).
42. V. A. Saleev and A. V. Shipilova, Computer Optics **41**, 476 (2017).
43. С. В. Горяйнов, А. Ю. Лихачева, Н. Н. Овсюк, ЖЭТФ **154**, 26 (2018).
44. V. N. Denisov, B. N. Mavrin, N. R. Serebryanaya, G. A. Dubitsky, V. V. Aksenonkov, A. N. Kirichenko, N. V. Kuzmin, B. A. Kulnitskiy, I. A. Perezhogin, and V. D. Blank, Diam. Relat. Mater. **20**, 951 (2011).
45. M. V. Kondrin, Y. B. Lebed, and V. V. Brazhkin, Diam. Relat. Mater. **110**, 108114 (2020).
46. Q. Li, Y. Ma, A. R. Oganov, H. Wang, H. Wang, Y. Xu, T. Cui, Ho-K. Mao, and G. Zou, Phys. Rev. Lett. **102**, 175506 (2009).
47. Y. Bai, X. Zhao, T. Li, Z. Lv, S. Lv, H. Han, Y. Yin, and H. Wang, Carbon **78**, 70 (2014).
48. В. А. Грешняков, Е. А. Беленков, Неорганические материалы **54**, 124 (2018).
49. Е. М. Байтингер, Е. А. Беленков, М. М. Бржезинская, В. А. Грешняков, ФТТ **54**, 1606 (2012).
50. P. J. Pauzauskie, J. C. Crowhurst, M. A. Worsley, T. A. Laurence, A. L. D. Kilcoyne, Y. Wang, T. M. Willey, K. S. Visbeck, S. C. Fakra, W. J. Evans, J. M. Zaug, and J. H. Satcher, Jr., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **108**, 8550 (2011).
51. P. Nemeth, L. A. J. Garvie, T. Aoki, N. Dubrovinskaya, L. Dubrovinsky, and P. R. Buseck, Nature Commun. **5**, 5447 (2014).