

# Одержання, структура, властивості

УДК 541.16

**S. F. Matar<sup>1</sup>, V. L. Solozhenko<sup>2</sup>, \***

<sup>1</sup>Lebanese German University (LGU), Sahel Alma,  
Jounieh, Lebanon

<sup>2</sup>LSPM-CNRS, Université Sorbonne Paris Nord,  
Villetaneuse, France

\*vladimir.solozhenko@univ-paris13.fr

## **Нові ультратверді алотропи вуглецю з кристалохімії та перших принципів: ромбоедричні *epe-C<sub>21</sub>* та *upe-C<sub>24</sub>***

*Ромбоедричні *epe-C<sub>21</sub>* і *upe-C<sub>24</sub>*, що характеризуються наявністю зв'язків C=C та C≡C відповідно, вставлених у 9R політип алмазу C<sub>18</sub>, запропоновано як нові ультратверді алотропи вуглецю з кристалохімії та перших принципів. Як і 9R C<sub>18</sub>, вони належать до топології *cfe*, характерної для шаруватих політипів SiC. З ультратвердими властивостями, що наближаються до властивостей алмазу та лонсдейліту, *epe-C<sub>21</sub>* і *upe-C<sub>24</sub>* є динамічно стабільними з фононними ознаками, що ідентифікують височастотні коливання C=C та C≡C, подібні до молекулярного алону і ацетилену. Електронні зонні структури відповідають ізоляційному C<sub>18</sub>, металічному *epe-C<sub>21</sub>* і напівпровідниковому *upe-C<sub>24</sub>*.*

**Ключові слова:** політипи алмазу, гібридизація, теорія функціонала густини, твердість, фонони, електронна структура.

### **ВСТУП**

Алмаз, відомий переважно у кубічній формі, має менш поширену шестикутну форму, яка називається лонсдейліт. Такі структури також спостерігали в бінарному SiC, а різні фази називають політипами, які відрізняються укладанням шарів, зазвичай позначених A/B/C: AB у 2H (два шари; гексагональна система), ABC у 3C (три шари; кубічна система), ABCB в 4H (чотири шари; гексагональна система) тощо [1]. Кремній і вуглець є ізоелектронними щодо валентної оболонки, а алмаз має аналогічні політипи, причому найвідомішим є 3C, що відповідає кубічному алмазу, і 2H, що відповідає лонсдейліту. Інші політипи алмазів – 4H, 8H, 9R до 21R (R означає ромбоедричні), було ідентифіковано за допомогою розрахункових даних рентгенівської дифракції, опублікованих Ownby та ін. у 1992 році [2]. Нещодавно було показано, що новий клас міжатомних потенціалів, заснованих на машинному на-

вчання, можна використовувати для пошуку випадкової структури та легко передбачити декілька досі невідомих алотропів вуглецю [3] та ідентифікувати їх за топологічними мітками, такими як **dia** (алмаз), **lon** (лонсдейліт), а також для політипів: **cfc** для алмазу 4Н, **cfe** для ромбоєдричного 9R. З огляду на величезну кількість алотропів вуглецю, експериментально знайдених і теоретично передбачених, було створено базу даних SACADA для їхнього зберігання з топологіями та ідентифікаторами; алотроп 9R (hRC<sub>18</sub> в нотації Пірсона) вивчали тут і класифікували за топологією **cfe** та кодом бази даних: 447 [4].

У 3С і 2Н алмазі, а також у політипах розширеної ґратки валентні чотири електрони ( $2s^2, 2p^2$ ) розташовуються в тетраедрах з  $sp^3$ -подібною гібридизацією. Цей термін, як і інші гібридизації вуглецю ( $sp^2$  і  $sp^1$ ), є звичайними в органічній хімії та меншою мірою в хімії твердого тіла, але незважаючи на це, вони корисні для встановлення хімічного опису зв'язку та результуючих фізичних і хімічних властивостей.

Для таких застосувань, як електроніка, фізичні властивості алмазу можна змінити введенням тригональних  $C(sp^2)$  – подвійних зв'язків  $C=C$ , як в етені, та лінійних  $C(sp^1)$  – потрійних зв'язків  $C\equiv C$ , як в ацетилені, з одного боку, і працюючи над розміром частинок, як у наноалмазів, з іншого боку. Дійсно, останні дослідження показали, що наноалмази зі змішаною гібридизацією  $C(sp^2)-C(sp^3)$  відіграють важливу роль у розробці передових електронних матеріалів [5]. Zhai та ін. висвітлено електрохімічне застосування гібридних наноструктур алмаз/ $sp^2-C$  [6]. Крім того, щодо інших змішаних гібридизацій вуглецю,  $sp^3-sp^1$  нещодавно були ідентифіковані в надтвердому так званому “*yne*-алмазі”, який класифікували як напівметалічний [7].

У цьому контексті розглянуто зменшення алотропів розширеної стехіометрії  $sp^2/sp^3$ , а  $C_{10}$ ,  $C_{14}$  і  $C_{18}$  запропоновано як похідні від політипів алмазу 4Н, 6Н і 8Н відповідно, а також такі, що характеризуються ультратвердістю, близькою до алмазу, і напівметалічною електронною структурою за рахунок присутності  $C(sp^2)$  [8].

Метою роботи було дослідження змін у механічних та електронних властивостях алотропу **cfe** 9R (hRC<sub>18</sub>), який у [8] згадується як  $C_{18}$ , через введення  $sp^2$  та  $sp^1$  атомів вуглецю у двох стехіометріях на основі логічного обґрунтування кристалохімії та наступних розрахунків з перших принципів енергії основного стану стабільних структур і похідних величин у рамках добре встановленої квантової механіки теорії функціонала густини (DFT) [9, 10]. Два нових алотропи – *ene*- $C_{21}$  зі змішаними гібридизаціями  $sp^3-sp^2$  і *yne*- $C_{24}$  зі змішаними гібридизаціями  $sp^3-sp^1$ , зберігають таку саму топологію **cfe**, що і вихідний  $C_{18}$ . *ene*- $C_{21}$  і *yne*- $C_{24}$  було визнано унікальними в результаті схвалення Кембриджського центру кристалографічних даних (CCDC) і забезпечені відповідними посиланнями DOI [11, 12].

## КОРОТКА ПРЕЗЕНТАЦІЯ МЕТОДИКИ ОБЧИСЛЕНЬ

Методологія обчислень була розроблена в попередній роботі авторів [8]. По суті, пошук структур основного стану з мінімальними енергіями здійснювали з необмеженою оптимізацією геометрії в рамках програмного пакету для виконання квантово-механічних розрахунків *ab initio* на основі DFT, а також базисного набору плоских хвиль, Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [13] з використанням методу проєкційних приєднаних хвиль (PAW) для потенціалів [14]. У рамках DFT ефекти обміну та кореляції (XC) розглядали з використанням схеми узагальненої градієнтної апроксимації (GGA) [15]. Дослідження механічних властивостей базувалося на розрахунках прун-

жних властивостей за допомогою виконання кінцевих спотворень ґратки та отримання констант пружності зі співвідношення деформація–напруження. Потім розраховані константи пружності  $C_{ij}$  було використано для отримання модулів всебічного стиску  $B$  і зсуву  $G$  за допомогою методу усереднення Фойгта [16] на основі рівномірної деформації. Окрім механічних властивостей, динамічну стабільність було визначено з розрахунків фононів та проілюстровано відповідними зонними структурами у зворотному просторі (зоні Бріллюена) з використанням інтерфейсного коду “Phonopy” на основі мови Python [17]. Креслення структур отримували за допомогою графічної програми VESTA [18]. Для оцінки електронних властивостей зонної структури були отримані за допомогою методу доповненої сферичної хвилі для всіх електронів (ASW) [19].

## РЕЗУЛЬТАТИ КРИСТАЛОХІМІЇ

Алмазний політип 9R (hRC<sub>18</sub>; просторова група  $R\bar{3}m$  № 166) показано на рис. 1,  $a$  у двох представленнях: куля та стрижень (ліворуч) і тетраедричне укладання (праворуч). Тетраедри С4 мають спільні кути в межах дев’яти шарів, як дев’ятишаровий політип SiC. У табл. 1 наведено структурні параметри, що демонструють узгодженість між літературними та розрахованими авторами значеннями постійних ґратки та значеннями  $z$  трьох позицій (6с) 0,0, $z$ . Найкоротші відстані С–С мають два значення  $d(\text{C-C})$ : 1,54 і 1,56 Å, на відміну від алмазу з унікальним  $d(\text{C-C}) = 1,54$  Å. Однак тісний зв’язок з алмазом встановлений ідентичною когезійною енергією  $E_{\text{кор}} = 2,479$  еВ/ат.

**Таблиця 1. Параметри кристалічної структури алотропів вуглецю з топологією cfc**

Просторова група $R\bar{3}m$ (No 166)	cfc C <sub>18</sub> База даних SACADA: 447	cfc ene-C <sub>21</sub>	cfc yne-C <sub>24</sub>
$a$ , Å	2,510	2,4922	2,5935
$c$ , Å	18,672	22,988	26,290
$V_{\text{ґратка}}$ , Å <sup>3</sup>	101,91	123,65	153,14
$\langle V_{\text{атом}} \rangle$ , Å <sup>3</sup>	5,66	5,97	6,38
Щільність, г/см <sup>3</sup>	3,52	3,39	3,13
Найкоротші зв’язки, Å	1,54, 1,56	1,46, 1,54, 1,55	1,21, 1,56, 1,59
Позиція атома	C1 (6с) 0, 0, 0,0635(0,1806)	C1 (6с) 0, 0, 0,0635	C1 (6с) 0, 0, 0,02267
	C2 (6с) 0, 0, 0,0635(0,2644)	C2 (6с) 0, 0, 0,1782	C2 (6с) 0, 0, 0,0774
	C3 (6с) 0, 0, 0,0635(0,9588)	C3 (6с) 0, 0, 0,24579	C3 (6с) 0, 0, 0,1766
		C4 (3а) 0, 0, 0	C4 (6с) 0, 0, 0,2358
$E_{\text{заг}}$ , еВ	-163,43	-181,89	-204,54
$E_{\text{заг}}/\text{ат}$ , еВ	-9,079	-8,661	-8,523
$E_{\text{кор}}/\text{ат}$ , еВ	-2,479	-2,061	-1,923

Примітка. Значення cfc C<sub>18</sub> розраховані для структури C<sub>18</sub>, запропонованої Deringer та ін. [3].

Введення тригонального  $sp^2$  вуглецю було досягнуто вставкою четвертого вуглецю в позиції (3а) 0,0,0, що привело до стехіометрії C<sub>21</sub>. Отриману обмежену структуру з короткими відстанями С–С було розслаблено вздовж послідовних циклів оптимізації геометрії до досягнення конфігурації основного стану, параметри якої наведено в табл. 1 (другий стовпець), вона характеризується найкоротшою відстанню – 1,46 Å, і відповідає зв’язку С=C, більшому

на 0,11 Å, ніж у молекулі етилену (~ 1,35 Å). Пертурбація політипу алмазу 9R (hRC<sub>18</sub>) призводить до зменшення когезійної енергії  $E_{\text{ког}} = 2,061$  еВ/ат. Структура, показана на рис. 1, б, демонструє інше укладання тетраедрів і менш компактну структуру, кількісно визначену зменшенням щільності від  $\rho = 3,52$  г/см<sup>3</sup> у C<sub>18</sub> до 3,39 г/см<sup>3</sup> у C<sub>21</sub>. Варто звернути увагу, що конфігурація  $sp^2$  вуглецю в даному *ene*-C<sub>21</sub> зі зв'язками С–С–С ближча до молекули пропандієну C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>C=C=CH<sub>2</sub>.

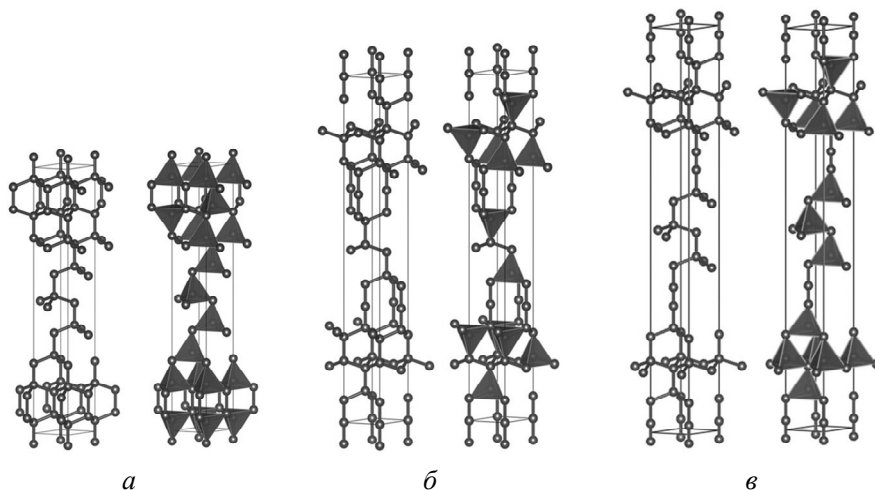


Рис. 1. Кулестрижнєве (ліворуч) і тетраедричне (праворуч) представлення кристалічних структур C<sub>18</sub> (а), *ene*-C<sub>21</sub> (б) та *ene*-C<sub>24</sub> (в).

Щоб створити алотроп вуглецю зі зв'язками С≡С, позицію (3а) 0,0,0 *ene*-C<sub>21</sub> було змінено на (бс) 0,0,*z*, що привело до стехіометрії C<sub>24</sub>. Дотримуючись того самого протоколу релаксації геометрії, що й вище, остаточну структуру з нульовими деформаціями показано на рис. 1, в, а параметри ґратки наведено в табл. 1 (третій стовпець). Як і очікувалося, тепер структура характеризується дуже короткою (1,21 Å) відстанню С–С, близькою до тієї, що спостерігали в молекулі ацетилену. Більш відкрита структура на рис. 1, д з іншим розташуванням тетраедрів C<sub>4</sub> має низьку щільність  $\rho = 3,13$  г/см<sup>3</sup>. Енергія когезії зменшується на порядок:  $E_{\text{ког}}/\text{ат} = -1,923$  еВ. Два нових алотропи *ene*-C<sub>21</sub> і *ene*-C<sub>24</sub> було ідентифіковано з топологією **cfe**, як оригінальний C<sub>18</sub>.

### ПРОЕКЦІЇ ЩІЛЬНОСТІ ЗАРЯДУ

Ще одну якісну ілюстрацію різних типів гібридизації можна отримати з проєкцій щільності заряду. На рис. 2, де відтворено ескізи кристалічної структури (див. рис. 1), виділено більш світлі секції. У алмазоподібному C<sub>18</sub> (див. рис. 2, а) гібридизацію типу  $sp^3$  чітко спостерігали з тетраедричних секцій навколо атомів С. Як і алмаз, ромбодричний політип 9R є абсолютно ковалентною системою з подібними фізичними властивостями (механічними, динамічними тощо) та електронною структурою, як показано нижче. Зміни спостерігали в гібриді *ene*-C<sub>21</sub> (рис. 2, б), де гібридизація типу  $sp^3$  тепер супроводжувалася гібридизацією типу  $sp^2$ , що спостерігали з більш світлими секціями вздовж секції С–С–С, вирівняними вздовж вертикального гексагонального *s*-напрямку. На рис. 2, в, що представляє проєкції в *ene*-C<sub>24</sub>, окрім тетраедричних форм  $sp^3$ , спостерігали чудову щільність заряду вздовж вирівняної секції С–С–С–С із сильною локалізацією для середнього С–С, що явно

містить потрійний зв'язок  $C\equiv C$ . Тому змішані гібридизовані нові алотропи було додатково проілюстровано проєкціями щільності заряду.

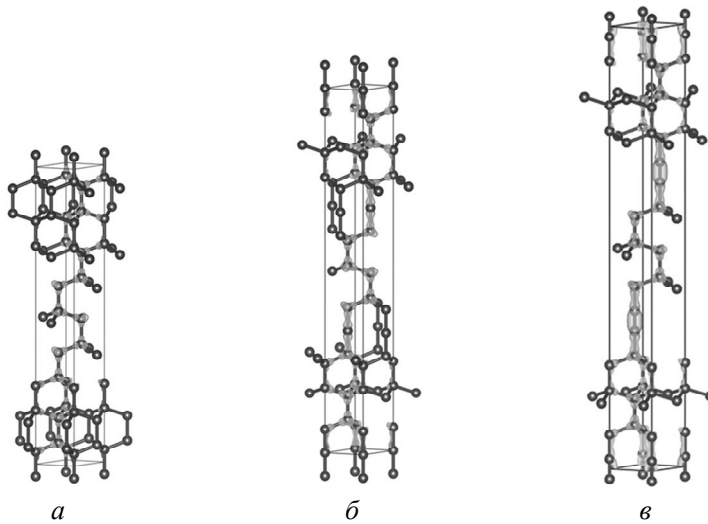


Рис. 2. Проєкції щільності заряду (світлі секції) у  $C_{18}$  (а),  $ene-C_{21}$  (б) та  $yne-C_{24}$  (в).

## МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Оцінку механічних властивостей проводили за допомогою розрахунку пружних властивостей через виконання кінцевих спотворень ґратки. Пружні константи  $C_{ij}$  було отримано із залежності деформації від напруження, припускаючи, що тверде тіло статистично ізотропне у великому масштабі. Потім  $C_{ij}$  використовували для отримання модулів всебічного стиску  $B$  і зсуву  $G$  за допомогою методу усереднення Фойгта [16].

Розраховані набори пружних сталей наведено в табл. 2. Усі значення  $C_{ij}$  додатні, а їхні комбінації підкоряються правилам механічної стійкості системи:

$$C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + C_{12}) \cdot C_{33} > 2C_{13}^2, C_{44} > 0, C_{66} > 0.$$

Модулі всебічного стиску  $B$  і зсуву  $G$  було розраховано з тензорів пружності в рамках схеми усереднення Фойгта за допомогою програмного забезпечення ELATE [20]. Алмазоподібний  $C_{18}$  має найбільші  $B_V$  і  $G_V$ , близькі до прийнятих значень для алмазу ( $B_V = 445$  ГПа і  $G_V = 550$  ГПа [21]). Для гібрида  $C_{21}$  отримано великі  $B_V$  і  $G_V$ , але вони мають менші значення порівняно з вихідним політипом. Тенденція до менших  $B_V$  і  $G_V$  підтверджується також для  $C_{24}$ . Дві гібридні системи з нижчою щільністю стають все більш стисливішими.

**Таблиця 2.** Константи пружності  $C_{ij}$ , ГПа, та значення Фойгта модулів всебічного стиску  $B_V$ , ГПа, і зсуву  $G_V$ , ГПа, алотропів вуглецю з топологією  $sf_c$

Алотроп	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$B_V$	$G_V$
<b>cfe</b> $C_{18}$	1168	131	30	1288	518	459	445	516
<b>cfe</b> $ene-C_{21}$	1009	89	33	1423	460	420	417	479
<b>cfe</b> $yne-C_{24}$	794	76	21	1406	359	380	359	415

Твердість за Віккерсом ( $H_V$ ) було передбачено за допомогою чотирьох сучасних теоретичних моделей. Термодинамічна (Т) модель [22], яка базується на термодинамічних властивостях і кристалічній структурі, демонструє чудове узгодження з наявними експериментальними даними [23] і тому рекомендована для оцінки твердості надтвердих і ультратвердих фаз [24]. Підхід Ляхова–Оганова (LO) [25] враховує топологію кристалічної структури, силу ковалентного зв'язку, ступінь іонності та спрямованості; однак у разі ультратвердих фаз легких елементів ця модель дає занижені значення твердості [23, 24]. Дві емпіричні моделі: Мажника–Оганова (МО) [26] і Chen–Niu (CN) [27] використовують пружні властивості. Тріщиностійкість  $K_{Ic}$  оцінювали в рамках моделі Мажника–Оганова [26]. Результати для запропонованих на даний момент гексагональних алотропів вуглецю та інших алотропів вуглецю з літературних джерел підсумовано в табл. 3 і 4.

**Таблиця 3. Твердість за Віккерсом  $H_V$  та модуль всебічного стиску  $B_0$  сфе алотропів вуглецю, розраховані в рамках термодинамічної моделі твердості [22]**

Алотроп	Просторова група	$a = b$ , Å	$c$ , Å	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$H_V$ , ГПа	$B_0$ , ГПа
$C_{18}^{\#166}$	$R-3m$	2,5104	18,672	3,523	98	444
$ene-C_{21}^{\#166}$	$R-3m$	2,4922	22,987	3,387	94	427
$une-C_{24}^{\#166}$	$R-3m$	2,5935	26,290	3,126	87	394
Лонсдейліт	$P6_3/mmc$	2,5221*	4,1186 <sup>‡</sup>	3,516	97	443
Алмаз	$Fd-3m$	3,56661 <sup>‡</sup>		3,517	98	445 <sup>†</sup>

\*[2].

<sup>‡</sup>[28].

<sup>†</sup>[21].

**Таблиця 4. Механічні властивості сфе алотропів вуглецю: твердість за Віккерсом  $H_V$ , об'ємний модуль  $B$ , модуль зсуву  $G$ , модуль Юнга  $E$ , коефіцієнт Пуассона  $\nu$  і тріщиностійкість  $K_{Ic}$**

Алотроп	$H_V$				$B$		$G_V$	$E^{**}$	$\nu^{**}$	$K_{Ic}^{\ddagger}$
	$T^*$	$LO^{\dagger}$	$MO^{\ddagger}$	$CN^{\S}$	$B_0^*$	$B_V$				
	ГПа									
$C_{18}^{\#166}$	98	90	97	89	444	445	516	1117	0,082	6,3
$ene-C_{21}^{\#166}$	94	73	89	84	427	417	479	1039	0,084	5,7
$une-C_{24}^{\#166}$	87	69	77	78	394	359	415	899	0,082	4,4
Лонсдейліт	97	90	99	94	443	432	521	1115	0,070	6,2
Алмаз	98	90	100	93	445 <sup>††</sup>	530 <sup>††</sup>	1138	1138	0,074	6,4

\*Термодинамічна модель [22].

<sup>†</sup>Модель Лук'янова–Оганова [25].

<sup>‡</sup>Модель Мажника–Оганова [26].

<sup>§</sup>Модель Chen–Niu [27].

\*\*Значення  $E$  і  $\nu$ , розраховані з використанням ізотропного наближення.

<sup>††</sup>[21].

Параметри кристала, щільність і твердість за Віккерсом, отримані з термодинамічної моделі, представлено в табл. 3. Для первісного  $C_{18}$  значення щільності  $\rho$ , твердості  $H_V$  і модуля всебічного стику  $B_0$  близькі до значень

алмазу та лонсдейліту. Це цілком очікувано, оскільки вуглець 9R вважається політипом алмазу. Два гібридні алотропи демонструють значення більш близькі до  $C_{18}$ .

Значення твердості для різних моделей на додаток до термодинамічної моделі, представленої вище, представлено в табл. 4. Знову спостерігали тенденцію до зменшення значень вздовж ряду, причому найбільше значення отримано для  $C_{18}$ . Однак відношення модулів П'ю  $G/B$  для всіх трьох алотропів майже однакове ( $\sim 1,15$ ).

Тріщиностійкість  $C_{18}$  ( $6,3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ) знаходиться між відповідними значеннями для алмазу та лонсдейліту, тоді як два гібридні алотропи демонструють нижчі значення для  $ene-C_{21}$  та  $upe-C_{24}$  ( $5,7$  і  $4,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ). Подібні тенденції також спостерігали для модуля Юнга  $E$  і коефіцієнта Пуассона  $\nu$ .

Ці тенденції механічних властивостей узгоджуються зі зменшенням щільності та збільшенням відкритості структури у разі введення зв'язків  $C=C$  та  $C\equiv C$  у  $ene-C_{21}$  та  $upe-C_{24}$  відповідно.

### ДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОНОНІВ

Інші критерії стійкості, а саме динамічна стійкість, було отримано за допомогою вивчення фононів, визначених як кванти коливань. Енергія фононів квантується постійною Планка  $h$ , помноженою на частоту  $\omega$ , що дає енергію фононів  $E = (h/2\pi)\omega$ . Розрахунки фононів для  $C_{18}$ ,  $ene-C_{21}$  та  $upe-C_{24}$  проілюстровані відповідними зонними структурами (рис. 3). На всіх трьох панелях усі частоти є позитивними, що вказує на стабільність всіх цих систем. Помітні відмінності між трьома алотропами вуглецю спостерігали для найвищих частот оптичних мод. У  $C_{18}$  вони досягають апогею за  $\omega \approx 40 \text{ ТГц}$  – значення, яке спостерігали для алмазу методом рамановської спектроскопії [29]. В  $ene-C_{21}$  вони досягають вищої точки за  $\omega_{\text{max}} \sim 42 \text{ ТГц}$  – значення, що також спостерігали для  $ene$ -подібних  $C_{10}$ ,  $C_{14}$  [8], а також у тетрагональному  $C_6$  з трьома

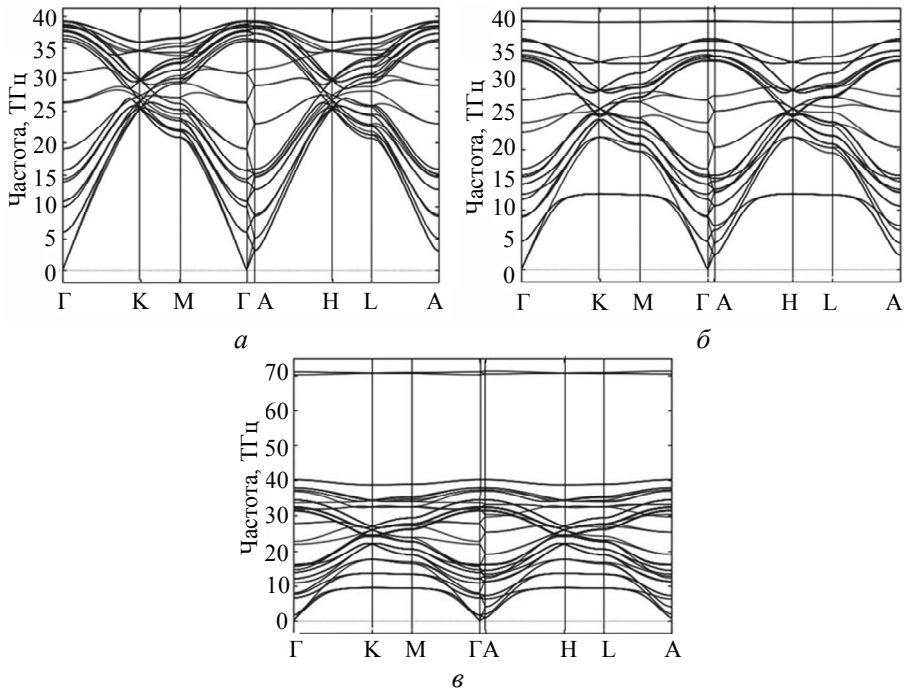


Рис. 3. Фононні зонні структури  $C_{18}$  (а),  $ene-C_{21}$  (б) та  $upe-C_{24}$  (в).

тетраедричними та трьома тригональними атомами вуглецю, де плоска смуга пояснюється антисиметричним розтягуванням С–С–С в молекулі алєну (пропадієну) [30]. Структура фононної смуги *упе*-C<sub>24</sub> демонструє плоскі смуги на 70 ТГц, які можна віднести до С≡С, що характеризується набагато меншою відстанню, ніж у *ене*-C<sub>21</sub>.

### ЕЛЕКТРОННІ ЗОННІ СТРУКТУРИ

Електронні зонні структури (рис. 4), було отримано за допомогою методу ASW [17] з використанням розрахованих параметрів кристалічної структури алотропів вуглецю з табл. 1. Смуги розвиваються вздовж основних напрямків примітивної ромбоєдричної зони Бріллоєна. Для алмазоподібного 9R C<sub>18</sub> на рис. 4, *a* показано ізолюючу поведінку з великою забороненою зоною ~ 5 еВ, що відокремлює заповнену валентну зону від порожньої зони провідності. Рівень енергії вздовж вертикальної лінії відповідає вершині валентної зони,  $E_V$ . Навпаки, металоподібний *ене*-C<sub>21</sub> зі смугою, яка перетинає рівень Фермі  $E_F$ , і в даному разі енергія відповідає  $E_F$ . Таку поведінку можна пояснити делокалізованою природою  $\pi$ -електронів, що виникають зі зв'язків С=C. Нарешті, *упе*-C<sub>24</sub> демонструє напівпровідникову поведінку та нульову енергію щодо  $E_V$ . Локалізація заряду на потрійному зв'язку С≡С може пояснити поведінку напівпровідника.

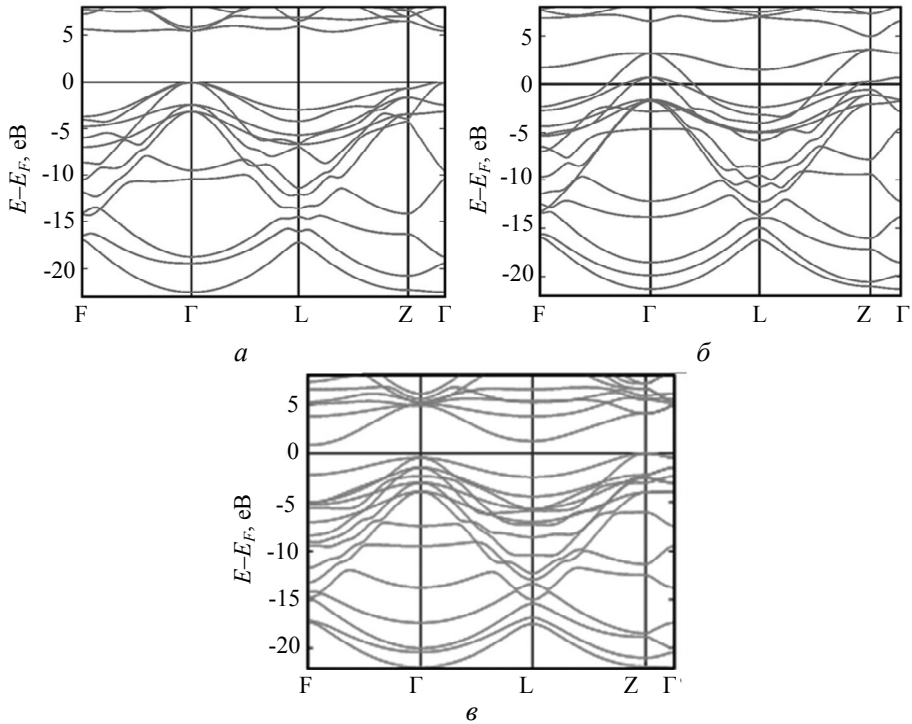


Рис. 4. Електронні зонні структури C<sub>18</sub> (*a*), *ене*-C<sub>21</sub> (*б*) та *упе*-C<sub>24</sub> (*в*).

### ВИСНОВКИ

Завдяки введенню у ромбоєдричний політип 9R C<sub>18</sub> додаткових атомів вуглецю, що утворюють зв'язки С=C і С≡С, алмазу було надано нові властивості.

Нові отримані структури було оптимізовано за геометрією до основного стану, вони виявились когезійними, хоча й меншими, ніж первинний алмазний політип 9R.



Як і 9R  $C_{18}$ , *ene*- $C_{21}$  і *yne*- $C_{24}$  належать до топології **cfe**, що характеризує шаруваті політипи SiC. За механічними характеристиками два гібридні алотропи було ідентифіковано як ультратверді та динамічно стабільні. Вони демонструють високочастотні коливальні фононні моди, близькі до молекулярних зв'язків  $C=C$  і  $C\equiv C$ , характерних для молекул алену та ацетилену відповідно. Електронні зонні структури вказують на ізоляційний  $C_{18}$ , металевий *ene*- $C_{21}$  і напівпровідниковий *yne*- $C_{24}$ .

Такі модельні системи, ймовірно, допоможуть покращити експериментальні дослідження наноалмазів, що використовують в електроніці та в інших застосуваннях.

S. F. Matar<sup>1</sup>, V. L. Solozhenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Lebanese German University (LGU), Sahel Alma, Jounieh, Lebanon

<sup>2</sup>LSPM-CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse, France

Novel ultrahard carbon allotropes from crystal chemistry and first principles: rhombohedral *ene*- $C_{21}$  and *yne*- $C_{24}$

*Rhombohedral ene-C<sub>21</sub> and yne-C<sub>24</sub>, characterized by the presence of C=C and C≡C bonds, respectively, inserted into the 9R diamond polytype C<sub>18</sub>, are proposed as novel ultrahard carbon allotropes from crystal chemistry and first principles. Like 9R C<sub>18</sub>, they belong to the cfe topology characteristic of layered SiC polytypes. With ultrahard properties approaching those of diamond and lonsdaleite, ene-C<sub>21</sub> and yne-C<sub>24</sub> are dynamically stable with phonon signatures identifying C=C and C≡C high frequency vibrations similar to molecular allene and acetylene. The electronic band structures correspond to insulating C<sub>18</sub>, metallic ene-C<sub>21</sub> and semiconducting yne-C<sub>24</sub>.*

**Keywords:** diamond polytypes, hybridization, DFT, hardness, phonons, electronic structure.

1. Comprehensive Semiconductor Science and Technology / eds. P. Bhattacharya, R. Fornari, H. Kamimura. Elsevier, 2011.
2. Ownby P.D., Yang X., Liu J., Calculated X-ray diffraction data for diamond polytypes. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992. Vol. 75. P. 1876–1883.
3. Deringer V.L., Csányi G., Proserpio D.M. Extracting crystal chemistry from amorphous carbon structures. *Chem. Phys. Chem.* 2017. Vol. 18. P. 873–877.
4. Hoffmann R., Kabanov A., Golov A., Proserpio D.M. Homo citans and carbon allotropes: For an ethics of citation. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2016. Vol. 55. P. 10962–10976.
5. Lin Y., Sun X., Su D.S., Centi G., Perathoner S. Catalysis by hybrid  $sp^2/sp^3$  nanodiamonds and their role in the design of advanced nanocarbon materials. *Chem. Soc. Rev.* 2018. Vol. 47. P. 8438–8473.
6. Zhai Z., Huang N., Jiang X. Progress in electrochemistry of hybrid diamond/ $sp^2$ -C nanostructures. *Curr. Opin. Electrochem.* 2022. Vol. 32, art. 100884.
7. Hu M., Huang Q., Zhao Z., Xu B., Yu D., He J. Superhard and high-strength yne-diamond semimetals. *Diam. Relat. Mater.* 2014. Vol. 46. P. 15–20.
8. Matar S.F., Eyert V., Solozhenko V.L. Novel ultrahard extended hexagonal  $C_{10}$ ,  $C_{14}$  and  $C_{18}$  allotropes with mixed  $sp^2/sp^3$  hybridizations: Crystal chemistry and ab initio investigations. *C.* 2023. Vol. 9, art. 11.
9. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B.* 1964. Vol. 136. P. 864–871.
10. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A.* 1965. Vol. 140. P. 1133–1138.
11. Matar S. “ene $C_{21}$ -166”. CCDC Deposition Number 2242799. Refcode LIHFAN. DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2f8tex (2023).
12. Matar S. “yne $C_{24}$ -166”. CCDC Deposition Number 2242896. Refcode LIHNID DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2f8xh4 (2023).
13. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54, art. 11169.

14. Blöchl P.E. Projector augmented wave method. *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 50. P. 17953–17979.
15. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. The generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
16. Voigt W. Über die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper. *Annal. Phys.* 1889. Vol. 274. S. 573–587; Blashke D.N. Averaging of elastic constants for polycrystals. 2017, arXiv:1706.07132v2.
17. Togo A., Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.* 2015. Vol. 108. P. 1–5.
18. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011. Vol. 44. P. 1272–1276.
19. Eyert V. Basic notions and applications of the augmented spherical wave method. *Int. J. Quantum Chem.* 2000. Vol. 77. P. 1007–1031.
20. Gaillac R., Pullumbi P., Coudert F.-X. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2016. Vol. 28, art. 275201.
21. Brazhkin V.V., Solozhenko V.L. Myths about new ultrahard phases: Why materials that are significantly superior to diamond in elastic moduli and hardness are impossible. *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 125, art. 130901.
22. Mukhanov V.A., Kurakevych O.O., Solozhenko V.L. The interrelation between hardness and compressibility of substances and their structure and thermodynamic properties. *J. Superhard Mater.* 2008. Vol. 30, no. 6. P. 368–378.
23. Matar S.F., Solozhenko V.L. Crystal chemistry and ab initio prediction of ultrahard rhombohedral B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> and BC<sub>2</sub>N. *Solid State Sci.* 2021. Vol. 118, art. 106667.
24. Solozhenko V.L., Matar S.F. Prediction of novel ultrahard phases in the B–C–N system from first principles: Progress and problems. *Materials*. 2023. Vol. 16, art. 886.
25. Lyakhov A.O., Oganov A.R. Evolutionary search for superhard materials: Methodology and applications to forms of carbon and TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 84, art. 092103.
26. Mazhnik E., Oganov A.R. A model of hardness and fracture toughness of solids. *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 126, art. 125109.
27. Chen X.Q., Niu H., Li D., Li Y. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics*. 2011. Vol. 19. P. 1275–1281.
28. Bindzus N., Straasø T., Wahlberg N., Becker J., Bjerg L., Lock N., Dippel A.-C., Iversen B.B., Experimental determination of core electron deformation in diamond. *Acta Cryst. A*. 2014. Vol. 70. P. 39–48.
29. Krishnan R.S. Raman spectrum of diamond. *Nature*. 1945. Vol. 155, art. 171.
30. Matar S.F. Crystal chemistry rationale and DFT investigations of novel hard tetragonal C<sub>6</sub> built from tetrahedral C(sp<sup>3</sup>) lattice embedding allene-like sp<sup>2</sup> linear tricarbon. ChemArxiv. 10.26434/chemrxiv-2022-3cs4s and Universal Journal of Carbon Research, in press Feb 2023 <https://ojs.wiserpub.com/index.php/UJCR> DOI: <https://doi.org/10.37256/xxxx>

Надійшла до редакції 04.07.23

Після доопрацювання 04.07.23

Прийнята до опублікування 07.07.23