

УДК 541.16

S. F. Matar

Lebanese German University (LGU), Computational Materials
and Molecular Science (CMMS), Sahel-Alma, Keserwan, Lebanon
s.matar@lgu.edu.lb

Надтвердий новий алотроп C_8 та похідний субнітрид C_6N_2 з циклопропаноподібними структурними блоками C3. Кристалохімія та дослідження з перших принципів

На основі досліджень кристалохімії та квантової теорії функціонала густини структур основного стану та відповідних фізичних властивостей запропоновано новий вуглецевий алотроп, гексагональний C_8 , що має кутові обмінні тетраедри і є структурою з невідомою топологією із сіткою $3,4^2$ -с, що містить кутові тетраедри, з'єднані блоком C3, подібним циклопропану. В подальшому C_8 було використано для створення оригінального бінарного субнітриду C_6N_2 як шаблон. Як алотроп, так і бінарна фаза виявилися когезійними і стабільними механічно (пружні константи та їхні комбінації) і динамічно (фононні зонні структури), водночас демонстрували високу твердість: $H_V(C_8) = 60$ ГПа, $H_V(C_6N_2) = 49$ ГПа. Електронна зонна структура проявляє електропровідну поведінку для алотропу та ізолюючу для C_6N_2 з $E_{gap} \sim 3$ еВ.

Ключові слова: вуглець, карбонітрид, циклопропановий фрагмент, твердість, теорія функціонала густини, фонони, топологія.

ВСТУП

У сфері складного пошуку надтвердих матеріалів вуглець посідає виняткове місце, особливо з урахуванням того, що алмаз визнаний найтвердішим матеріалом. Тетраедрична гібридизація $C(sp^3)$ робить алмаз ідеально ковалентною електронною системою з великою електронною шириною забороненої зони (5 еВ). Зміну електронної структури до напівпровідникової та металічної для застосування матеріалів в електроніці можна індукувати самолегуванням $C(sp^2)$, як це було показано нещодавно для розширених тетраедричних вуглецевих мереж [1]. Структурні зміни, що приводять до оригінальних електронних структур, можуть бути індуковані невеликими C-кільцями, запропонованими Шульцом та ін. ще в 1999 році [2] з топологією **про**. Така C3-група (подібна циклопропану) була ідентифікована як структу-

рний елемент у гіпотетичному “тригексагоніті” C_{10} [3], що складається з двох графітоподібних 2D шарів C_6 , з’єднаних між собою $C3$ -групами. Нещодавно автором запропоновано новий надтвердий 3D гексагональний вуглецевий алотроп C_{12} з електронною забороненою зоною вдвічі меншою, ніж у алмазу, і термічними властивостями, близькими до алмазу [4]. C_{12} було ідентифіковано з топологією **bba**. Дослідження базувалися на розрахунках в рамках теорії функціонала густини (ТФГ) квантової механіки [5, 6].

За допомогою виходу за межі відомих малих кільцевих систем з відомою топологією в даній роботі запропоновано новий гексагональний алотроп C_8 , що характеризується наявністю циклопропан подібного блоку $C3$, який з’єднує кути спотворених тетраедрів ($104,6^\circ < \alpha < 127,7^\circ$). Для кращого розуміння ролі $C3$ в локалізації густини заряду C_8 було використано як шаблон для створення нової бінарної системи C_6N_2 , яку також запропоновано для збагачення сфери досліджень карбонітридів для потенційних застосувань [7], особливо таких багатих на вуглець, як $C_{11}N_4$ [8]. Як C_8 , так і C_6N_2 виявилися когезійними з механічною і динамічною стабільністю та надтвердою механічною поведінкою.

МЕТОДИКА ОБЧИСЛЕНЬ

Розроблені структури піддавали геометричній релаксації положень атомів і констант ґратки аж до основного стану, що характеризується мінімумом загальної і когезійної енергії. Ітераційні розрахунки виконано за допомогою пакета моделювання Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) на основі плоскої хвилі ТФГ [9, 10]. Для атомних потенціалів використовували проєкційний метод розширеної хвилі [10, 11]. Обмінні та кореляційні ефекти розглядали в рамках узагальненої градієнтної схеми апроксимації (УГА) згідно з Пердю, Берке та Ернцгергоф (ПБЕ) [12]. Використання екранованих гібридних функціоналів на основі кулонівського потенціалу як HSE06 [13] у пробних попередніх розрахунках не привело до кращих результатів порівняно з УГА-ПБЕ. Релаксація атомів до геометрії основного стану була виконана із застосуванням алгоритму спряженого градієнта [14]. Для оптимізації геометрії та енергетичних розрахунків застосовано метод тетраедрів Блехля [15] з поправками згідно зі схемою Метфесселя та Пакстона [16] відповідно. Для апроксимації інтегралів зворотного простору зони Бріллюена застосовано спеціальну k -точкову дискретизацію [17]. Для більшої надійності було проведено оптимізацію структурних параметрів разом з послідовними самоузгодженими циклами зі збільшенням k -сітки до тих пір, поки сили на атомах не становили менше $0,02 \text{ eV/\AA}$, а компоненти напружень – менше $0,003 \text{ eV/\AA}^3$.

Механічну стійкість і твердість оцінювали за розрахованими константами пружності. Обробку результатів виконано за допомогою онлайн-інструменту ELATE [18], пов’язаному з аналізом тензорів пружності, через які визначають модулі всестороннього стиску B і зсуву G за різними методами усереднення; в роботі використано метод Фойгта, заснований на рівномірній деформації. Для розрахунку твердості за Віккерсом було використано дві напівемпіричні моделі, засновані на пружних властивостях [19, 20].

Для перевірки динамічної стабільності було розраховано частоти фононів. Відповідні моди обчислено з урахуванням гармонічного наближення через скінченні зміщення атомів навколо їхніх положень рівноваги, щоб отримати суму всіх сил за різними конфігураціями. Фононні зонні структури вздовж напрямків гексагональної зони Бріллюена отримано за допомогою інтерфейс-

сного коду “Phonopy” на основі мови Python [21]. Ескізи кристалічних структур, включно з тетраедричними представленнями, створено за допомогою графічного програмного забезпечення VESTA [22]. Електронні зонні структури отримано за допомогою повнопотенційного методу розширеної сферичної хвилі [23] на основі ТФГ з використанням тієї ж схеми УГА, що і в наведеному вище протоколі для пошуку основного стану.

КРИСТАЛОХІМІЯ ТА ПРОЕКЦІЇ ГУСТИНИ ЗАРЯДУ

На основі кристалохімічних перетворень з наведеними вище циклопропаноподібними C_3 , що містять алотропи [2–4], отримано новий алотроп C_8 , який структурно ідентифіковано в гексагональній системі, просторовій групі $P-62m$ (№ 189), і кваліфіковано як алотроп з невідомою топологією. Такий аналіз було отримано за допомогою програми TopCryst [24]. Структура є оригінальною і незадокументованою в базі даних вуглецевих алотропів SACADA [25]. Структура і розширена проекція ґратки (рис. 1, *a*) показують, що вона характеризується наявністю циклопропану C_3 , який з’єднує викривлені тетраедри. У табл. 1 наведено розраховані константи ґратки та внутрішні координати після повної необмеженої геометричної оптимізації. Міжатомні відстані вказують на те, що найменша з них міститься у фрагменті C_3 з $d(C_2-C_2) = 1,487 \text{ \AA}$. Така відстань є більшою, ніж у лінійних фрагментах пропадієну $C=C=C$, що зустрічаються в гібридних вуглецевих алотропах, таких як об’ємноцентрована тетрагональ C_{20} , і визначена як $d(C-C) = 1,30 \text{ \AA}$ [26]. Ця особлива складова структури може бути визначальним чинником високої густини $\rho = 3,22 \text{ г/см}^3$. Втім, таке густина є меншою за густину алмазу $\rho = 3,57 \text{ г/см}^3$. Усереднена енергія зв’язку атомів ($-1,95 \text{ еВ/ат.}$) є нижчою, ніж у алмазу ($-2,47 \text{ еВ}$), що дозволяє очікувати метастабільного алотропу. Зважаючи на оригінальність структури, її було опубліковано в базі даних CSD [27].

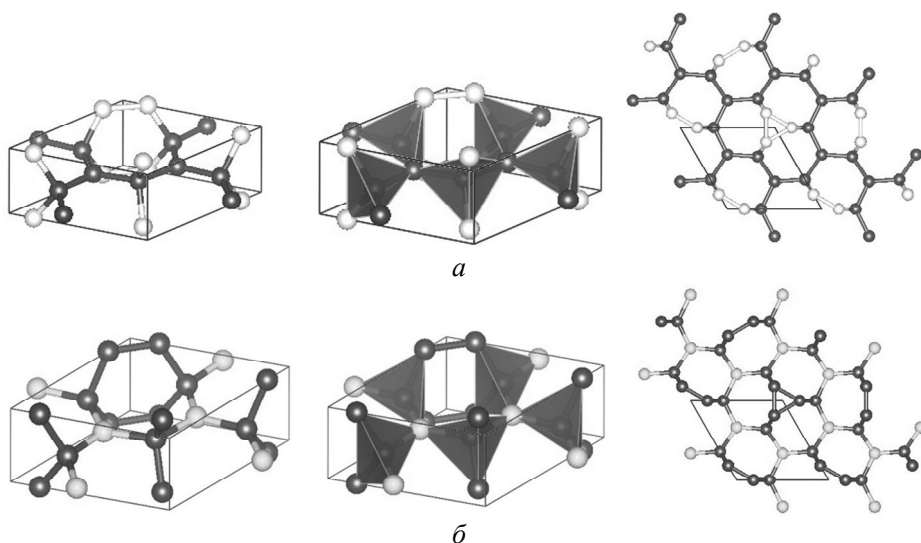


Рис. 1. Кулестрижневе і тетраедричне представлення гексагональних структур (ліворуч і посередині відповідно) та проекції на площину *a*, *b* ґраток $2 \times 2 \times 1$ (праворуч) для підкреслення ролі циклопропаноподібного циклу: *a* – C_8 (біла і темно-сіра сфери для двох вуглецевих центрів); *b* – C_6N_2 (темно-сіра і світло-сіра сфери для C і N відповідно).

Таблиця 1. Параметри кристалічної структури гексагональних систем: новий алотроп C_8 та похідна бінарна фаза C_6N_2

Просторова група $P-62m$ No. 189	C_8	C_6N_2
a , Å	4,805	4,656
c , Å	2,481	2,573
V , Å ³	49,62	48,35
Атомні позиції	C1 (2d) 2/3 1/3 1/2	N1 (2d) 2/3 1/3 1/2
	C2 (3f) 0,179, 0,0, 0,0	C1 (3f) 0,183, 0,0, 0,0
	C3 (3g) 0,358, 0,0, 1/2	C2 (3g) 0,357, 0,0, 1/2
Найкоротша відстань, Å	C2–C2 = 1,487	C2–C2 = 1,475
	C1–C2 = 1,511	C1–C2 = 1,522
	C1–C3 = 1,545	C1–N1 = 1,499
Густина ρ , гр/см ³	3,22	3,44
Енергія когезії, еВ/ат.	–1,95	–1,60

Повертаючись до бінарної похідної системи, було отримано субнітрид зі стехіометрією C_6N_2 з відповідними атомними позиціями, наведеними в табл. 1, для релаксованої структури з різними проекціями (див. рис. 1, б). Карбонітрид виявився менш когезійним, ніж алотроп. Однак цікавою особливістю була найбільша густина, що спостерігали в межах цієї серії, що, очевидно, була пов'язана з циклопропаноподібним блоком $C3$ з характеристикою $d(C2-C2) = 1,475$ Å. Для ілюстрації особливих характеристик, які вносить циклопропаноподібний блок $C3$, аналіз було розширено до якісної ілюстрації густини зарядів. Для візуалізації було використано розширені ґратки $2 \times 2 \times 1$, де світло-сірі об'єми представляють концентрації зарядів з темно-сірими зрізами на перетині площини. На рис. 2, а (алотроп C_8) видно концентрацію густини заряду навколо циклопропанового блоку $C3$, тоді як навколо атомів вуглецю, що належать до тетраедрів, виявлено світло-сірі об'єми, подібні до sp^3 . Відповідна особливість безперервності форми густини заряду характерна для всієї структури. На рис. 2, б густина заряду в C_6N_2 концентрується навколо N, що залежить від його іоноковалентного характеру, де електронегативність N більша електронегативності C, тобто $\chi(C) = 2,55$ менше за $\chi(N) = 3,04$. За цих спостережень стає зрозумілою хімія досліджуваних систем з очікуванням наявності різних електронних зонних структур.

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ПРУЖНИХ КОНСТАНТ

Аналіз механічної поведінки надалі проводили з урахуванням пружних властивостей. Розраховані набори пружних констант C_{ij} (i та j вказують напрямки), було отримано під час виконання скінченних викривлень ґратки (табл. 2). Усі значення C_{ij} є додатними, що свідчить про сигнальну стійкість алотропу і двох бінарних систем. За допомогою методу ELATE модулі всебічного стиску B і зсуву G було отримано через усереднення пружних констант за методом Фойгта, що дають B_V і G_V (див. табл. 2).

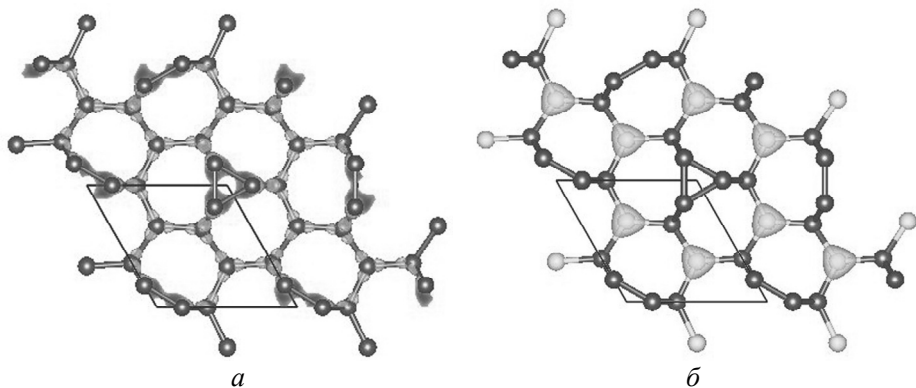


Рис. 2. Проекція густини заряду на площину a , b з світло-сірими сферами (ділянки в місцях перетину з площиною – темно-сірі), що відповідають ґраткам $2 \times 2 \times 1$; a – C_8 , b – C_6N_2 (темно-сіра та світло-сіра сфери).

Таблиця 2. Константи пружності C_{ij} , ГПа, і значення Фойгта модулів всебічного стиску B_V , ГПа, і зсуву G_V , ГПа та твердості за Віккерсом H_V , ГПа, вуглецевих алотропів

Алотроп і бінарна фаза	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B_V	G_V	H_V (Tian)	H_V (Chen)
C_8	923	190	72	883	367	345	377	371	60	60
C_6N_2	953	229	61	980	362	262	303	289	48	49

Твердість за Віккерсом H_V було розраховано за двома моделями мікроскопічної теорії твердості згідно з Тянь та ін. [19] і Чен та ін. [20], сформульованими у такий спосіб:

$$H_V = 0,92(G_V/B_V)^{1,137} G_V^{0,708} [19];$$

$$H_V = 2(G_V^3/B_V^2)^{0,585} - 3 [20].$$

Розраховані значення твердості за двома моделями наведено в останніх двох стовпчиках табл. 2, де показано близькі значення.

C_8 має найбільші модулі всебічного стиску та зсуву: $B_V = 377$ ГПа та $G_V = 371$ ГПа. Ці значення залишаються нижчими за прийняті для алмазу: $B_V = 445$ ГПа і $G_V = 550$ ГПа [28]. Відповідні значення твердості за Віккерсом (H_V) чітко показують більшу твердість C_8 з $H_V = 60$ ГПа, отриману за допомогою двох моделей, що дозволяють стверджувати про надтверду поведінку алотропу. Це також спостерігали для C_6N_2 , хоча і з меншим значенням твердості, але з близькими значеннями, отриманими за двома моделями: 48 і 49 ГПа, що можна пояснити великою щільністю субнітриду, близькою до C_8 (див. табл. 1).

ДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОНОНІВ

Відповідний критерій фазової стабільності впливає з властивостей фононів. Фонони є квантами коливань; їхня енергія квантується постійною Планка h , яку використовують в скороченій формі $\hbar$ ($\hbar = h/2\pi$), що дає фононам енергію $E = \hbar\omega$, де ω – частота.

На рис. 3 показано фононні смуги, які розвиваються у горизонтальному напрямку вздовж головних ліній гексагональної зони Бріллюена (взаємний k -простір), у вертикальному напрямку відкладено частоту ω у терагерцах (ТГц). Існують 3N-3 оптичні моди, що проявляються за вищих енергій, ніж три акустичні моди, які починаються від нульової енергії ($\omega = 0$) в точці Γ , центрі зони Бріллюена, і досягають декількох терагерц. Вони відповідають модам жорсткої зміни ґратки кристала (двох поперечних і однієї поздовжньої). Решта смуг відповідають оптичним модам і досягають максимуму за $\omega \sim 45$ ТГц. На обох зображеннях усі частоти позитивні, що дозволяє стверджувати, що обидві системи є динамічно стабільними. Існує близька схожість між зображеннями на рис. 3, *a* і *б*, що стосуються C_8 і C_6N_2 , обидві показують одну смугу на частоті ~ 60 ТГц, і це є сигнатурою циклопропану C_3 в обох системах. Друга за частотою смуга знаходиться на рівні 39 ТГц, що близько до значення, яке спостерігали для алмазу на рівні 40 ТГц за допомогою раманівської спектроскопії [29].

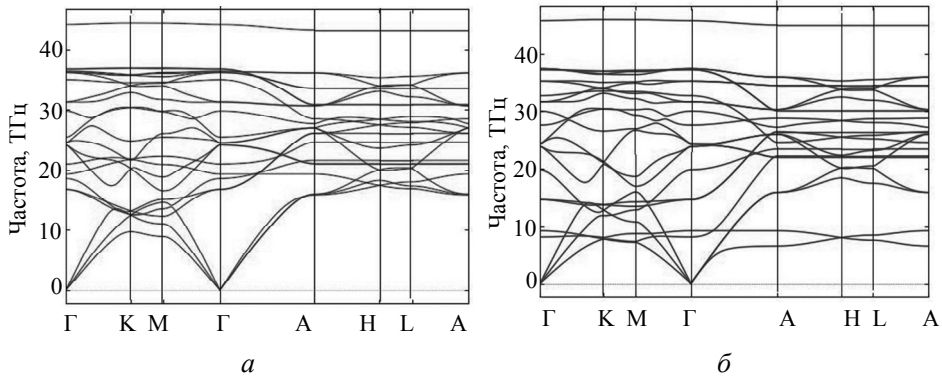


Рис. 3. Фононні зонні структури C_8 (*a*) та C_6N_2 (*б*) вздовж головних напрямків гексагональної зони Бріллюена.

ЕЛЕКТРОННІ ЗОННІ СТРУКТУРИ ТА ГУСТИНА СТАНІВ

З використанням параметрів кристалічної структури, наведених у табл. 1, для трьох систем було отримано електронну зонну структуру за допомогою методу розширеної сферичної хвилі всіх електронів, що базується на методі ТФГ [23]. На рис. 4 видно, що смуги розвиваються вздовж основних напрямків примітивної гексагональної зони Бріллюена. Для алотропу C_8

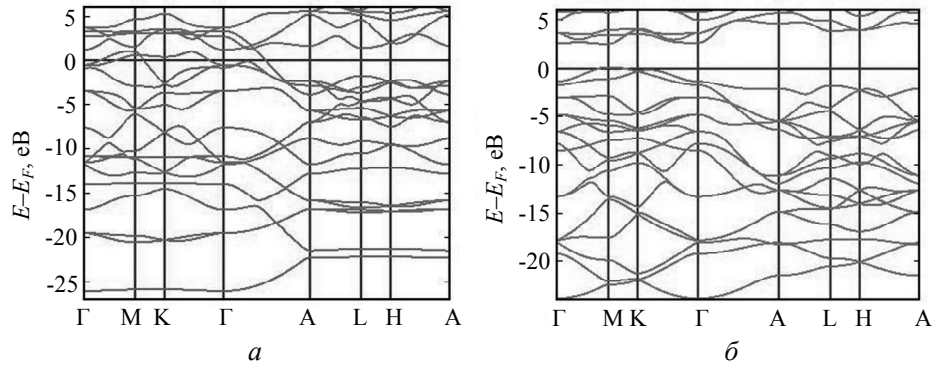


Рис. 4. Електронні зонні структури C_8 (*a*) та C_6N_2 (*б*) вздовж головних напрямків гексагональної зони Бріллюена.

(див. рис. 4, а), спостерігали безперервний розвиток смуг вздовж енергетичної осі, система є металічною з нульовою енергією на рівні Фермі E_F . Навпаки, C_6N_2 (див. рис. 4, б) має енергетичну щілину, близьку до ~ 3 еВ, так що нульова енергія знаходиться у верхній частині валентної зони E_V . Різницю між електронними структурами цих двох систем можна оцінити за графіками густини заряду, де C_8 має безперервну густину заряду, тоді як бінарна система – локалізовану.

ВИСНОВКИ

На основі кристалохімії та кількісних оцінок фізичних властивостей в рамках квантово-механічної теорії функціонала густини запропоновано новий вуглецевий алотроп C_8 , що характеризується C3-циклопропан подібними структурними елементами. В подальшому C_8 було використано як шаблон для розробки оригінальної бінарної системи C_6N_2 .

Як C_8 , так і C_6N_2 виявилися когезійними і стабільними як механічно (пружні константи та їхні комбінації), так і динамічно (фононні зонні структури), що мали водночас близькі високі значення густини і твердості: $H_V(C_8) = 60$ ГПа та $H_V(C_6N_2) = 49$ ГПа.

Дослідження електронної зонної структури виявило електропровідну поведінку алотропу завдяки делокалізованій густині заряду по всій структурі та ізолюючу для C_6N_2 з $E_{gap} \sim 3$ еВ, що характеризується локалізацією зарядів навколо електронегативного азоту.

S. F. Matar

Lebanese German University (LGU), Sahel Alma, Jounieh, Lebanon

Super-hard novel C_8 allotrope and derived subnitride C_6N_2
with cyclopropane-like C3 building units. Crystal chemistry
and first principles investigations

A novel carbon allotrope, hexagonal C_8 , is proposed from crystal chemistry and quantum density functional theory (DFT) investigations of the ground state structures and pertaining physical properties. The structure possessing an unknown topology with 3,4²-c net exhibits corner sharing tetrahedra connected by cyclopropane-like C3. C_8 was subsequently used as a template to devise original binary subnitride C_6N_2 . Both the allotrope and the binary phase were found cohesive and stable mechanically (elastic constants and their combinations) and dynamically (phonons band structures) whilst presenting large hardness: $H_V(C_8) = 60$ GPa, and $H_V(C_6N_2) = 49$ GPa. The electronic band structure reveals conductive behavior for the allotrope and insulating one for C_6N_2 with $E_{gap} \sim 3$ eV.

Keywords: carbon, carbonitride, cyclopropane moiety, hardness, DFT, phonons, topology.

1. Matar S.F. Tailoring body center tetragonal allotropes C_x ($x = 8, 12, 16, 20$) with $C(sp^3)$ and hybrid $C(sp^3)/C(sp^2)$: Crystal chemistry and ab initio investigations of the physical properties. *Diam. Relat. Mater.* 2024. Vol. 148, art. 111442.
2. Schultz P. A., Leung K., Stechel E.B. Small rings and amorphous tetrahedral carbon. *Phys. Rev. B* 1999. Vol. 59, art. 733.
3. Bucknum M.J., Wen B., Castro E.A. Trigohegonite. *J. Math. Chem.* 2010. Vol. 48. P. 816–826.
4. Matar S.F. Ultra-hard hexagonal C_{12} with C3 cyclopropane-like moiety from first principles. *Comput. Mater. Sci.* 2023. Vol. 230, art. 112506.
5. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* 1964. Vol. 136. P. 864–871.
6. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A* 1965. Vol. 140. P. 1133–1138.

7. 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.
8. Mattesini M., Matar S.F. Density-functional theory investigation of hardness, stability, and electron energy-loss spectra of carbon nitrides with $C_{11}N_4$ stoichiometry. *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 65, art. 075110.
9. 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.
10. Kresse G., Joubert J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave. *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 59. P. 1758–1775.
11. Blöchl P.E. Projector augmented wave method. *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 50. P. 17953–17979.
12. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett*. 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
13. Heyd J., Scuseria G.E., Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 124, art. 219906.
14. Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A., Vetterling W.T. *Numerical Recipes*, 2nd ed., Cambridge University Press: New York, USA, 1986.
15. Blöchl P.E., Jepsen O., Anderson O.K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 49. P. 16223–16233.
16. Methfessel M., Paxton A.T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B*. 1989. Vol. 40. P. 3616–3621.
17. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*. 1976. Vol. 13. P. 5188–5192.
18. 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.
19. Tian Y., Xu B., Zhao Z. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2012. Vol. 33. P. 93–106.
20. Chen X.-Q., Niu H., Li D., Li Y. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics*. 2011. Vol. 19, art. 1275.
21. Togo A., Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater*. 2015. Vol. 108. P. 1–5.
22. 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.
23. Eyert V. Basic notions and applications of the augmented spherical wave method. *Int. J. Quantum Chem*. 2000. Vol. 77. P. 1007–1031.
24. Shevchenko A.P., Shabalin A.A., Karpukhin I.Yu., Blatov V.A. Topological representations of crystal structures: generation, analysis and implementation in the TopCryst system. *Sci. Technol. Adv. Mater*. 2022. Vol. 2. P. 250–265.
25. SACADA database (Samara Carbon Allotrope Database). www.sacada.info
26. 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.
27. Matar S.F. C_8 –SG189 published, CSD Communication N 2358947, 25/5/2024.
28. 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.
29. Krishnan R.S. Raman spectrum of diamond. *Nature*. 1945. Vol. 155, art. 171.

Надійшла до редакції 31.07.24

Після доопрацювання 14.08.24

Прийнята до опублікування 14.08.24