

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЛОНСДЕЙЛИТА ИЗ ГРАФИТА

В. А. Грешняков, Е. А. Беленков\*

Челябинский государственный университет  
454001, Челябинск, Россия

Поступила в редакцию 1 сентября 2016 г.

В рамках метода теории функционала плотности выполнено исследование устойчивости и возможных путей экспериментального получения лонсдейлита — гексагонального  $2H$ -политипа алмаза. Установлено, что структурное превращение  $2H$ -политипа алмаза из орторомбического графита  $Cmmm$  должно происходить при давлении 61 ГПа, тогда как из гексагональной разновидности графита  $P6/mmm$  — при 56 ГПа. Величина высоты минимального потенциального барьера, отделяющего структурное состояние  $2H$ -политипа от графита, лишь на 0.003 эВ/ат. меньше соответствующей величины для кубического алмаза. Такая большая величина потенциального барьера свидетельствует о возможности устойчивого существования гексагонального алмаза при нормальных условиях. Кроме того, в данной работе выполнен анализ рентгеноструктурных и электронно-микроскопических данных по исследованию наноалмазов из метеоритных кратеров на предмет наличия  $2H$ -политипа алмаза. В результате анализа установлено, что в чистом виде политипы  $3C$  и  $2H$  не содержатся в углеродных материалах ударного происхождения, а структура образующихся кристаллов алмазная со случайной упаковкой слоев. Термин «лонсдейлит», употребляемый для обозначения углеродных материалов из метеоритных кратеров и кристаллов алмаза со структурой политипа  $2H$ , не имеет однозначного смысла, так как гексагональный политип алмаза не наблюдается в углероде, найденном в местах падения метеоритов.

DOI: 10.7868/S0044451017020092

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Лонсдейлит — это полиморфная разновидность углерода [1], называемая также гексагональным алмазом [2]. Кристаллическая структура лонсдейлита соответствует структуре  $2H$ -политипа алмаза [1]. Ранее сообщалось, что лонсдейлит формируется в местах падения достаточно крупных метеоритов [1, 3–7]. Однако недавние исследования показали, что  $2H$ -политип алмаза в породе из ударного кратера Бэрринджера не обнаружен [8]. Наноалмазы, обнаруженные в этом кратере, отнесены к политипу  $3C$  с наличием большой доли дефектов упаковки [8]. Ранее в работе Ханнемана с соавторами [3] было установлено, что если политип  $2H$  присутствует в минералах из ударных кратеров Бэрринджера и Гольпара, то его содержание не должно превышать 10–30 %.

В связи с этим становится неясным, что следует понимать под термином лонсдейлит. Если лонсдейлит — углеродная компонента минералов, содержащаяся в ударных кратерах, оставшихся от падения метеоритов, то тогда это должен быть преимущественно алмаз кубической модификации, а не гексагональной, как предлагалось авторами работы [1]. Если же лонсдейлит тождествен политипу  $2H$ , то в углеродных материалах, обнаруживаемых в местах падения метеоритов, он отсутствует или содержится в незначительных количествах. Возникают вопросы о возможности устойчивого существования гексагонального политипа  $2H$  и условий, в которых его можно получить.

Кроме того, необходим детальный анализ рентгеноструктурных и электронно-микроскопических данных, на основе которых делается заключение о политипном составе алмазоподобных материалов, т. е. о наличии или отсутствии в них политипа  $2H$ . Таким образом, в данной работе были выполнены исследования условий, в которых может существовать  $2H$ -политип алмаза, путей возможного синтеза этого политипа, а также анализ рентгеноструктур-

\* E-mail: belenkov@csu.ru

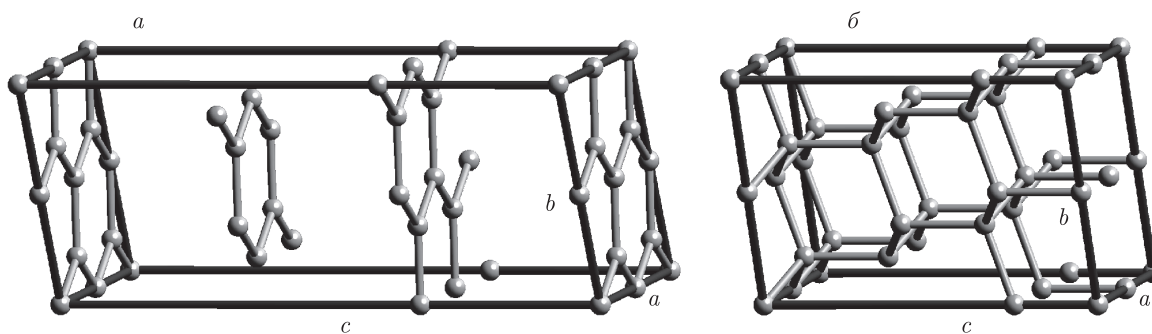


Рис. 1. Исходные тригональные элементарные ячейки  $3R$ -графита ( $a$ ) и кубического алмаза ( $b$ )

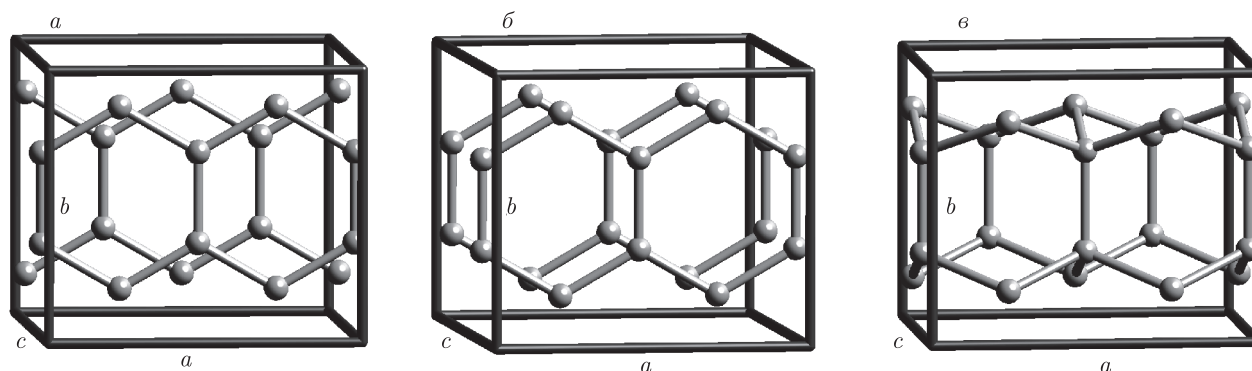


Рис. 2. Исходные орторомбические элементарные ячейки графитов  $Stmm$  ( $a$ ) и  $P6/mmm$  ( $b$ ), а также  $2H$ -политипа алмаза ( $c$ )

ных и экспериментальных данных, которые могли однозначно доказать наличие в алмазоподобных материалах политипа  $2H$ .

Важность решения поставленных задач также связана с тем, что политипные разновидности формируются не только в углеродных алмазоподобных материалах, но и в Si, SiC, ZnS и других системах.

## 2. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Модельное исследование устойчивости и возможных путей получения лонсдейлита и других полиморфных разновидностей алмаза было выполнено в процессе расчета фазовых переходов «графит  $\leftrightarrow$  кубический алмаз (политип  $3C$ )», «графит  $\leftrightarrow$  гексагональный алмаз (политип  $2H$ )» и «графит  $\leftrightarrow$  алмазоподобные фазы». В качестве исходных структур были взяты кристаллы графита с различной упаковкой слоев. Выбор элементарных ячеек исходного графита и конечной алмазоподобной фазы выполнялся так, чтобы эти ячейки

относились к одинаковой сингонии и содержали одинаковое число углеродных атомов. Алмазоподобные фазы получались при сжатии структурных разновидностей графита вдоль кристаллографических осей  $c$ , которые перпендикулярны плоскостям графеновых слоев (рис. 1а, 2а, 2б). Поэтому модельные расчеты фазовых переходов заключались в нахождении геометрически оптимизированной структуры и полных энергий ряда переходных элементарных ячеек, имеющих различный параметр  $c$ . Для определения устойчивости полиморфных разновидностей алмаза были рассчитаны обратные структурные переходы их кристаллических решеток в графит при воздействии растягивающих напряжений вдоль направлений, перпендикулярно которым должно происходить расслаивание на графеновые слои.

Для апробации методики расчета было выполнено моделирование фазового перехода ромбоэдрического  $3R$ -графита (рис. 1а) в кубический алмаз (рис. 1б) при деформации их элементарных ячеек относительно осей  $c$ . Результаты этих расчетов были

сопоставлены с данными, которые были зафиксированы экспериментально в процессе этого фазового перехода [9–11].

Далее были рассчитаны структурные переходы графитов  $C_{tm}$  (рис. 2а) и  $P6/mmm$  (рис. 2б) в  $2H$ -политип алмаза (рис. 2в) в процессе сжатия элементарных ячеек этих графитов. При исследовании деструкции политипа  $2H$  его элементарная ячейка деформировалась по трем различным кристаллографическим осям —  $a$ ,  $b$  или  $c$  (рис. 2в). Кроме того, для сопоставления условий прямого и обратного структурных переходов гексагонального графита  $P6/mmm$  и политипа  $2H$  были выполнены расчеты перехода этого графита в четыре другие алмазоподобные  $L$ -фазы с эквивалентными позициями атомов [12–14]. Расчеты структурных характеристик и полных энергий фаз  $LA3$  (еще обозначается как  $bct C_4$  [15]),  $LA5$  ( $Y$ -углерод [16]) и  $LA6$  ( $Imma C$  [17]) в процессе фазового перехода были выполнены при различных деформациях их элементарных ячеек вдоль осей  $a$ , тогда как для фазы  $LA7$  деформация структуры выполнялась по оси  $b$ .

Расчеты кристаллических структур и энергетических характеристик углеродных соединений были выполнены методом теории функционала плотности (DFT) в программном пакете Quantum ESPRESSO [18]. При расчетах использовался функционал обменно-корреляционной энергии Педью–Зангера (PZ) [19] для приближения локальной плотности (LDA). Вычисления проводились только для валентных электронов. Влияние ионных остовов учитывалось по методу сохраняющего норму псевдопотенциала. Для интегрирования в зонах Бриллюэна использовались сетки  $10 \times 10 \times 10$  из  $k$ -точек, выбранные по схеме Монхорста–Пака [20]. Волновые функции раскладывались по усеченному базисному набору плоских волн. Значение отсечки кинетической энергии было принято равным 60 Ридберг. Геометрическая оптимизация структур углеродных фаз проводилась по методу сопряженных градиентов до тех пор, пока величина сил, действующих на атомы, и напряжений не станет меньше соответственно  $1 \text{ мэВ}/\text{Å}$  и  $0.2 \text{ ГПа}$ .

Для определения теплоты фазового перехода графита в алмазоподобные фазы при изотермическом сжатии была рассчитана разность их энтальпий в точке перехода ( $\Delta H = H_{diamond-like} - H_{graphite}$ ). Расчет энтальпии проводился из соотношения  $H = E_{total} + PV_{at}$ , где  $E_{total}$  — полная энергия,  $P$  — давление,  $V_{at}$  — объем, приходящийся на один атом. Поскольку энтальпия определяется с точностью до константы, значения энтальпии каж-

дой фазы рассчитывались относительно энтальпии фазы, имеющей наименьшее значение полной энергии, вычисленной при нулевом давлении (т. е. относительно кубического алмаза или  $2H$ -политипа алмаза).

Теоретические порошковые рентгенограммы углеродных фаз были рассчитаны по стандартной методике [21]. Профили дифракционных максимумов описывались функциями псевдо-Войгта и рассчитывались для дублетного излучения  $MoK_{\alpha}$ . Уширение дифракционных максимумов выбиралось для заданных значений средних размеров кристаллов в материалах.

Идентификация углеродных фаз, которые могут содержаться в алмазоподобных материалах из ударного кратера Бэрринджера, была осуществлена в результате сопоставления экспериментальной порошковой рентгенограммы, приведенной в работе [8], с теоретически рассчитанными фрагментами рентгенограмм различных политипов алмаза. Теоретические расчеты были выполнены для шестидесяти пяти политипов алмаза, в структурах которых периодичность чередования слоев изменялась от 2 до 21. Значения структурных параметров для расчетов подбирались так, чтобы добиться наилучшего соответствия экспериментально наблюдаемым картинам рентгеновской дифракции, поэтому значения длин связей для политипов изменялись в пределах от  $1.551 \text{ Å}$  до  $1.556 \text{ Å}$ , а углов между связями — от  $109.47^\circ$  до  $109.90^\circ$ . Средний размер областей когерентного рассеяния для теоретических расчетов подбирался из аналогичных соображений, так чтобы ширина главного дифракционного максимума на полувысоте составляла  $1.88^\circ$  [8]. Из 65 расчетных рентгенограмм политипов алмаза в данной работе приведены только шесть, которые лучше всего соответствуют экспериментальной рентгенограмме.

### 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРЯМЫХ И ОБРАТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ГРАФИТ–АЛМАЗ

В результате первого этапа DFT-расчетов были найдены значения равновесных параметров элементарных ячеек для исходных и конечных структур. Эти расчеты были выполнены для  $2H$ -графита ( $a = 4.930 \text{ Å}$  и  $c = 6.268 \text{ Å}$ ),  $3R$ -графита ( $a = 4.929 \text{ Å}$  и  $c = 9.583 \text{ Å}$ ), графитов  $C_{tm}$  ( $a = 4.265 \text{ Å}$ ,  $b = 4.931 \text{ Å}$  и  $c = 6.428 \text{ Å}$ ) и  $P6/mmm$  ( $a = 4.927 \text{ Å}$ ,  $b = 4.265 \text{ Å}$  и  $c = 6.746 \text{ Å}$ ). Также были определены параметры элементарных ячеек кубического алма-

за ( $a = 5.025 \text{ \AA}$  и  $c = 6.155 \text{ \AA}$ ), политапа  $2H$  ( $a = 4.155 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.329 \text{ \AA}$  и  $c = 4.998 \text{ \AA}$ ) и алмазоподобных фаз  $LA3$  ( $a = 4.353 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.353 \text{ \AA}$  и  $c = 5.002 \text{ \AA}$ ),  $LA5$  ( $a = 4.337 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.025 \text{ \AA}$  и  $c = 4.349 \text{ \AA}$ ),  $LA6$  ( $a = 4.176 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.900 \text{ \AA}$  и  $c = 5.079 \text{ \AA}$ ) и  $LA7$  ( $a = 4.944 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.807 \text{ \AA}$  и  $c = 4.391 \text{ \AA}$ ) при отсутствии внешних напряжений. Кроме параметров решеток для этих графитовых и алмазоподобных фаз были определены равновесные атомарные объемы и полные энергии (табл. 1).

На втором этапе DFT-расчетов проводилось моделирование прямых фазовых переходов трехкоординированных углеродных соединений в четырехкоординированные и обратных структурных преобразований. При одноосной деформации коэффициент относительного изменения элемента длины для графитов изменялся от 0.67 до 1.05, тогда как для алмазоподобных фаз этот коэффициент принимал значения в диапазоне от 0.92 до 1.16. Направления деформации структур углеродных фаз относительно кристаллографических осей элементарных ячеек наивысшей симметрии приведены в табл. 1.

Зависимости разностной полной энергии ( $\Delta E$ ) от атомарного объема ( $V_{at}$ ) для ромбоэдрического графита и кубического алмаза (политип  $3C$ ) приведены на рис. 3а. Полная энергия любой фазы может быть рассчитана с точностью до постоянного слагаемого. Поэтому для описания структурных переходов интерес представляют не абсолютные значения полной энергии, а разностная полная энергия, рассчитываемая как разница полных энергий конкретных структурных состояний и состояния с минимальной полной энергией. По графику, изображенному на рис. 3а, можно оценить высоту потенциального барьера ( $\Delta E_{G-D}$ ), который необходимо преодолеть для структурного перехода фазы, состоящей из трехкоординированных атомов ( $G$ -фаза), в фазу из четырехкоординированных атомов ( $D$ -фаза). Для структурного преобразования  $3R$ -графита в алмаз величина этого барьера составляет 0.216 эВ/ат. Это структурное превращение должно происходить в точке пересечения функций, описывающих зависимости  $\Delta E = f(V_{at})$  на рис. 3а, т. е. при  $V_{at} = 6.329 \text{ \AA}^3/\text{ат.}$ , что соответствует давлению 59.0 ГПа. Структурный переход графита в алмаз является фазовым переходом первого рода, при котором происходит скачкообразное уменьшение величины атомарного объема на  $0.89 \text{ \AA}^3/\text{ат.}$  Расчетное давление прямого фазового перехода (59.0 ГПа) хорошо объясняет результаты экспериментальных исследований перехода графита в алмаз для температур ниже комнатной [9–11]. Потенциальный барьер

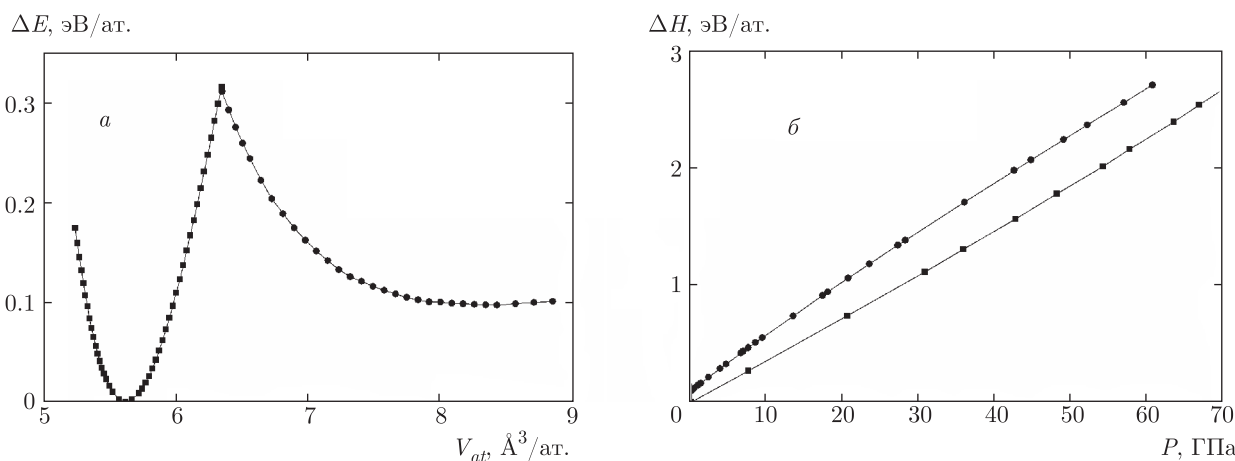
для обратного преобразования ( $\Delta E_{D-G}$ ) алмаза в графит составляет 0.313 эВ/ат. (рис. 3а). Величина растягивающего напряжения при этом преобразовании составляет 102 ГПа. На рис. 3б изображено изменение энтальпии ( $\Delta H$ ) углеродных фаз в зависимости от давления. Расчеты показали, что структурный переход  $3R$ -графита в кубический алмаз будет сопровождаться выделением энергии, величина которой составляет 0.61 эВ/ат.

Исследования возможных путей синтеза гексагонального алмаза (политип  $2H$ ) показали, что его структура может быть сформирована из двух метастабильных разновидностей графита —  $Cmmm$  и  $P6/mmm$ . Структурное преобразование графита  $Cmmm$  в  $2H$ -политип алмаза происходит в результате преодоления энергетического барьера в 0.241 эВ/ат. (рис. 4а) при атомарном объеме  $6.332 \text{ \AA}^3/\text{ат.}$ , когда давление достигает 61.0 ГПа. В ходе данного фазового перехода должна выделиться энергия 0.43 эВ/ат. (рис. 4б). Если в качестве предшественника использовать графит  $P6/mmm$ , то величина потенциального барьера немного увеличивается до 0.275 эВ/ат. (рис. 5а), тогда как давление фазового перехода понижается до 56.3 ГПа. Поскольку равновесной формой графита при атмосферном давлении является графит  $2H$ , графит  $P6/mmm$ , являющийся исходной структурой для получения политапа  $2H$ , может быть получен при особой комбинации напряжений, приложенных к исходному гексагональному графиту. Расчеты показали, что условия для преобразования графита  $2H$  в  $P6/mmm$  могут быть созданы приложением двух типов напряжений, которые вызывают сжатие структуры исходного  $2H$ -графита по оси  $[001]$  (49.8 ГПа) при сдвиговой деформации графеновых слоев по оси  $[100]$  (6.5 ГПа). Поэтому можно считать, что сначала из-за сдвиговых деформаций из графита  $2H$  образуется графит  $P6/mmm$ , а далее происходит фазовый переход в  $2H$ -политип алмаза. Величина давления структурного перехода графита в  $2H$ -политип алмаза ниже, чем рассчитанные значения давлений получения алмазоподобных фаз  $LA3$ ,  $LA5$ ,  $LA6$ ,  $LA7$  и кубического алмаза (табл. 1), поэтому формирование политапа  $2H$  из графита  $P6/mmm$  должно происходить раньше, чем формирование других полиморфных разновидностей алмаза. Разность энтальпий начальной и конечной фаз при формировании  $2H$ -политапа алмаза составляет  $\Delta H_{G-D} = -0.69$  эВ/ат. (рис. 5б).

Для оценки устойчивости  $2H$ -политапа алмаза по сравнению с кубическим алмазом и другими алмазоподобными фазами были исследованы обрат-

**Таблица 1.** Пространственные группы, атомарные объемы при отсутствии давления ( $V_0$ ), полные энергии ( $E_{total}$ ) и направления деформации  $[hkl]$  кристаллических решеток углеродных фаз, а также энергетические барьеры ( $\Delta E_{G-D}$ ) и давления ( $P$ ) фазовых переходов графита ( $G$ ) в алмазоподобные фазы ( $D$ )

Фаза	Пр. группа	$V_0$ , $\text{\AA}^3/\text{ат.}$	$E_{total}$ , эВ/ат.	$[hkl]$	$\Delta E_{G-D}$ , эВ/ат.	$\Delta E_{D-G}$ , эВ/ат.	$P_{G-D}$ , ГПа
$2H - G$	$P6_3/mmc$	8.249	-157.780	[001]	-	-	-
$3R - G$	$R\bar{3}m$	8.402	-157.783	[001]	-	-	-
$Cmmm - G$	$Cmmm$	8.450	-157.780	[001]	-	-	-
$P6/mmm - G$	$P6/mmm$	8.859	-157.764	[001]	-	-	-
$3C - D$	$Fd\bar{3}m$	5.609	-157.880	[111]	0.216	0.313	59.0
$2H - D$	$P6_3/mmc$	5.619	-157.850	[100]	0.241	0.310	61.0
				[001]	0.275	0.361	56.3
				[110]	-	0.383	-
$IA3 - D$	$I4/mmm$	5.963	-157.636	[100]	0.292	0.164	58.8
$LA5 - D$	$Cmca$	5.923	-157.624	[100]	0.294	0.154	59.0
$LA6 - D$	$Imma$	6.496	-157.403	[100]	> 0.55	-	> 160
$LA7 - D$	$Cmcm$	6.521	-157.349	[010]	> 0.55	-	> 160



**Рис. 3.** Графики зависимостей разностной полной энергии ( $\Delta E$ ) от атомарного объема ( $V_{at}$ ) (а) и энтальпии ( $\Delta H$ ) от давления ( $P$ ) (б) для  $3R$ -графита (●) и кубического алмаза (■)

ные структурные переходы, заключающиеся в одноосном растяжении его структуры до полного преобразования в графит. Для растяжения были выбраны оси, параллельные направлениям [100], [110] и [001]. В силу симметрии кристаллической решетки поли типа  $2H$ , направления [100] и [110] имеют еще по два эквивалентных направления деформации, поэтому фактически было рассмотрено семь направ-

лений растяжения. Величины потенциальных барьеров деструкции поли типа  $2H$  при его растяжении соответственно по осям [001] и [110] составляют 0.361 и 0.383 эВ/ат. (рис. 5а). Значение  $\Delta E_{D-G}$  барьера, который необходимо преодолеть для перехода поли типа  $2H$  в графит  $Cmmm$  при напряжении 112 ГПа, равно 0.310 эВ/ат. (рис. 4а). Минимальное значение  $\Delta E_{D-G}$  для поли типа  $2H$  значительно

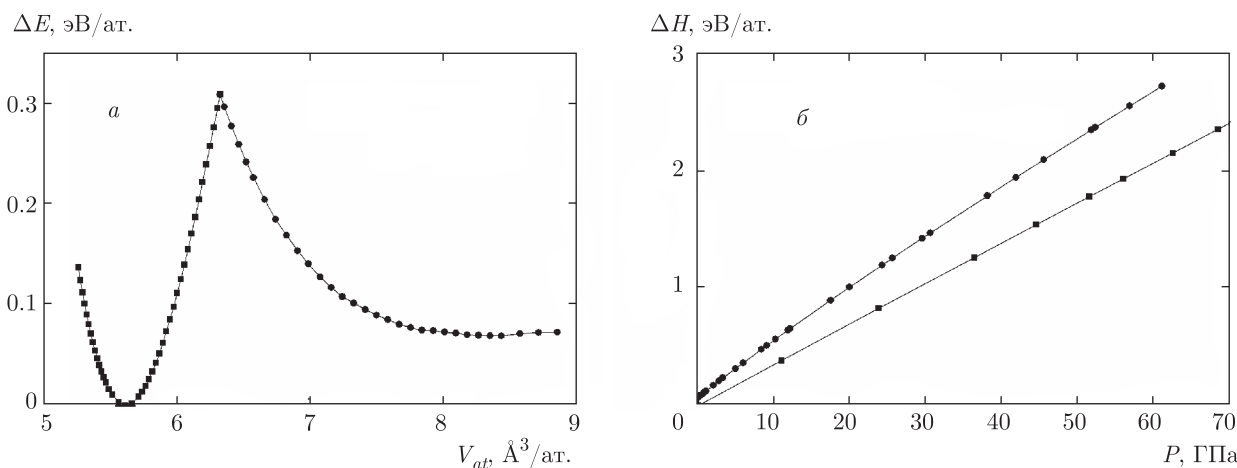


Рис. 4. Графики зависимостей разностной полной энергии от атомарного объема (а) и энтальпии от давления (б) для *Cmmm*-графита (●) и 2*H*-политипа алмаза по оси [100] (■)

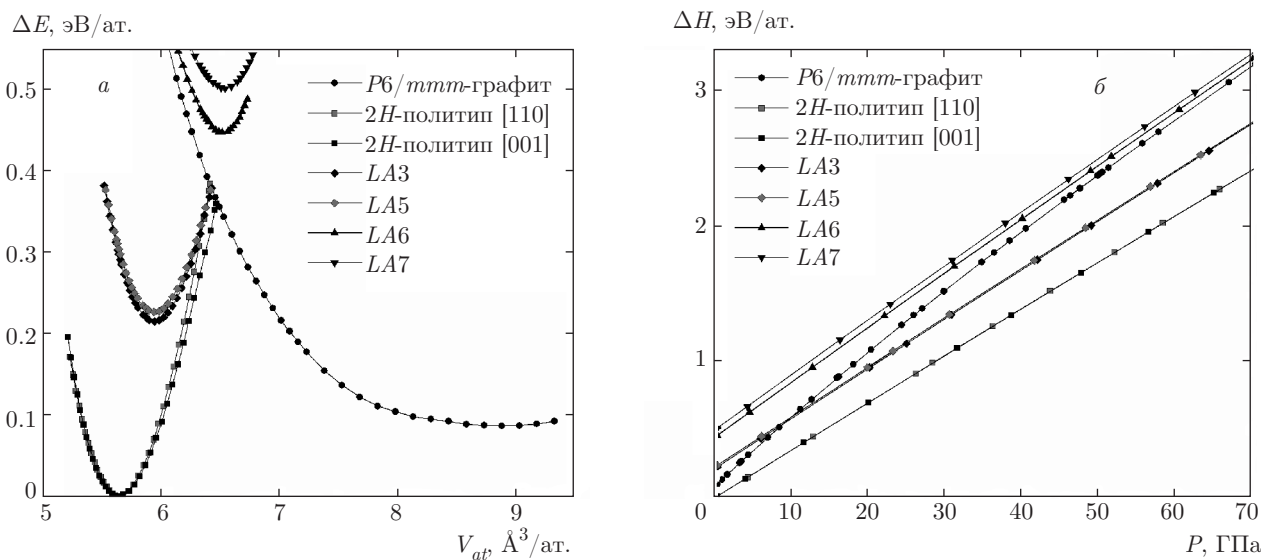
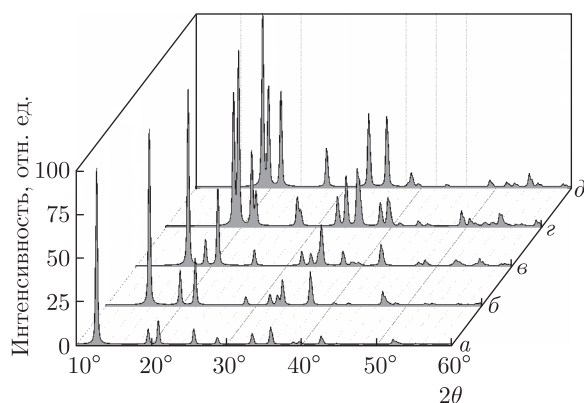


Рис. 5. Зависимости разностной полной энергии от атомарного объема (а) и энтальпии от давления (б) для *P6/mmm*-графита, 2*H*-политипа алмаза и алмазоподобных фаз

превосходит соответствующие значения энергетических барьеров для алмазоподобных *L*-фаз (табл. 1), что указывает на его большую термическую стабильность по сравнению со всеми алмазоподобными фазами с эквивалентными позициями атомов. Фазы *LA6* и *LA7* при растяжении сначала должны преобразовываться не в графит, а в гибридные *sp<sup>3</sup>-sp<sup>2</sup>*-фазы, поэтому энергетические барьеры их преобразования не приведены в табл. 1. Величина потенциального барьера для перехода политипа 2*H* в графит всего лишь на 0.003 эВ/ат. меньше со-

ответствующей величины для кубического алмаза. Поскольку фазовое превращение алмаза в графит при нормальном давлении наблюдается при температурах выше 1200 °С [22], учитывая теоретически рассчитанную высоту барьера  $\Delta E_{D-G}$ , можно оценить температуру структурного перехода политипа 2*H* в графит, которая будет составлять примерно 1180 °С. Аналогичные оценки температур фазовых переходов фаз *LA3* и *LA5* в графит показывают, что они должны происходить в диапазоне температур от 590 °С до 620 °С. Эти оценки хорошо коррелируют



**Рис. 6.** Порошковые рентгенограммы модельного фазового перехода ромбоэдрического графита в  $2H$ -политип алмаза (средний размер кристаллитов —  $500 \text{ \AA}$ ):  $a$  —  $3R$ -графит при нормальном давлении;  $b$  —  $3R$ -графит при  $P = 26.5 \text{ ГПа}$ ;  $c$  — графит  $Cmmm$  при  $P = 51.7 \text{ ГПа}$ ;  $d$  —  $2H$ -политип алмаза, соответственно при давлении  $61.3 \text{ ГПа}$  и при нормальном давлении

с температурами деструкции циклобутана ( $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [23] и тетраостерана ( $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [24], содержащих наиболее напряженные углеродные звенья этих фаз.

Поскольку полиморфные превращения чаще всего изучаются экспериментально методами рентгеноструктурного анализа, были выполнены теоретические расчеты рентгенограмм при структурном переходе  $3R$ -графита в  $2H$ -политип алмаза при одноосном «холодном» сжатии, которые можно было бы сопоставлять с экспериментами. Результаты этих расчетов приведены на рис. 6. Четыре первые рентгенограммы характеризуют фазовый состав на основных этапах этого структурного превращения. При сжатии графита главный максимум  $003$  сильно смещается в область больших углов дифракции и происходит значительное увеличение интенсивностей вторичных дифракционных максимумов (рис. 6а, 6б). При давлении  $51 \text{ ГПа}$  и воздействии напряжения сдвига по направлению  $[100]$  происходит изменение упаковки графита с  $ABC$  на  $AB$ , соответствующей орторомбическому графиту. При этом исходный максимум  $003$  преобразуется в максимум с индексами  $002$ , и появляются новые вторичные дифракционные максимумы (рис. 6в). Когда давление достигает  $61 \text{ ГПа}$ , происходит фазовый переход графита  $Cmmm$  в  $2H$ -политип алмаза, сопровождающийся появлением дополнительных максимумов высокой интенсивности (рис. 6г). При полной декомпрессии сингония политипа  $2H$  изменяется с орторомбической на гексагональную, в результате чего на дифракционной картине большинство максимумов

смещается в область малых углов, и в диапазоне углов  $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$  примерно половина пиков исчезает (рис. 6д).

Таким образом, в результате модельных расчетов установлено, что при сжатии кристаллов графита в определенных кристаллографических направлениях можно получить политип  $2H$ , причем этот политип должен устойчиво существовать при нормальных условиях. Однако вопрос о том, может ли такой политип образовываться при детонационном синтезе и в ударных кратерах, образующихся при падении метеоритов, остается открытым.

#### 4. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИТИПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ МЕТЕОРИТНОГО КРАТЕРА

Политип алмаза  $2H$  был искусственно получен при длительном воздействии на графит высокими давлениями и температурами [2]. Вероятно, условия для формирования алмазов могут возникать при падении метеоритов на поверхность планет, содержащую углеродные материалы с графитоподобной структурой, однако время, в течение которого эти условия сохраняются, должно быть очень малым, сопоставимым с временами формирования детонационных наноалмазов [25]. В связи с этим неясно, какие полиморфные разновидности алмаза должны формироваться при таких ударных воздействиях на графит. Первоначальное сообщение об углеродных фазах, обнаруженных в метеоритных кратерах Бэрринджера и Гоальпара, содержало информацию о наличии  $2H$ - и  $3C$ -политипов алмаза, при этом количество политипа  $2H$  составляло от  $10\%$  до  $30\%$  [3]. Тем не менее в следующей работе [1] углеродные материалы из кратера Бэрринджера были идентифицированы как  $2H$ -политип алмаза и было предложено называть их лонсдейлитом. После этого точка зрения о том, что углеродные материалы, обнаруживаемые в метеоритных кратерах и остатках метеоритов на поверхности Земли, должны быть лонсдейлитом ( $2H$ -политипом алмаза), стала общепринятой [22, 26]. Однако в результате исследований, проведенных в последние годы, политип  $2H$  не был обнаружен в минералах с мест падения метеоритов [8, 27]. Противоречивые выводы о наличии или отсутствии гексагонального алмаза в этих минералах основываются на результатах рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. Поэтому необходим детальный анализ дифракционных картин для того, чтобы сделать однозначные

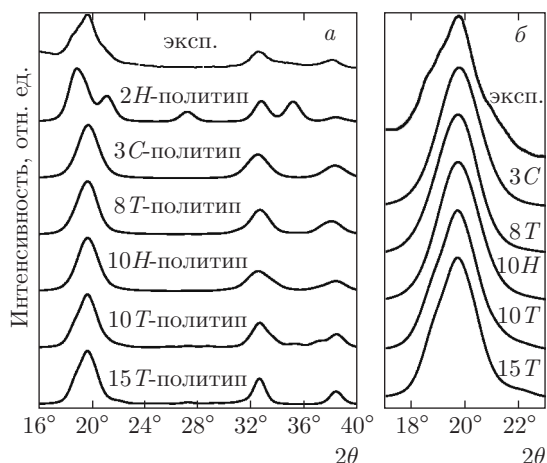


Рис. 7. Экспериментальная порошковая рентгенограмма углеродной фазы из кратера Бэрринджера [8] и расчетные рентгенограммы политипов алмаза (а) и главные дифракционные максимумы этих фаз (б)

и обоснованные заключения о наличии или отсутствии  $2H$ -политипа алмаза в углеродных материалах.

Однозначно идентифицировать  $2H$ -политип алмаза в углеродных материалах можно в случае выполнения следующих трех критериев:

1) на рентгенограммах и электронограммах должны присутствовать характерные для политипа  $2H$  дифракционные максимумы 102 ( $d_{102} \approx 1.50 \text{ \AA}$ ) и 103 ( $d_{103} \approx 1.17 \text{ \AA}$ ) [2]), которые на дифрактограммах других политипов отсутствуют или интенсивность которых слишком мала [28];

2) наиболее интенсивный дифракционный максимум должен быть суперпозицией трех максимумов 100, 002 и 101, характерных для  $2H$ -политипа алмаза, поэтому его форма должна обладать характерной асимметрией (рис. 7а);

3) гексагональность ( $Hex$ ) алмазной структуры для политипа  $2H$  должна составлять 100% — ее можно определить по наличию характерной упаковки на трансмиссионных электронно-микроскопических (ТЭМ) изображениях высокого разрешения.

Гексагональность — это доля гексагональных слоев, выраженная в процентах. Слой является гексагональным, если два соседних слоя являются зеркально симметричными относительно него. Для политипа  $2H$  гексагональность равна 100%, для политипа  $3C$  —  $Hex = 0$ , для политипа  $4H$  —  $Hex = 50\%$  и т. д.

Проанализируем, выполнялись ли три указанных выше критерия для углеродных материалов из ударных кратеров, изученных в работах [1, 3–8], в

которых было сделано заключение о наличии или отсутствии политипа  $2H$ . Бесспорным доказательством наличия политипа  $2H$  должно быть одновременное выполнение трех критериев. Если хотя бы один критерий не будет выполнен, то это свидетельствует об отсутствии политипа  $2H$  или его наличии в очень незначительных количествах. Результаты выполненного анализа приведены в табл. 2.

*Выполнение первого критерия.* В работе [1] на дебаеграмме для алмазоподобного материала из кратера Бэрринджера зафиксированы максимумы 102 и 103, соответствующие политипу  $2H$ . Однако в работах [3–8] на рентгенограммах и электронограммах от поликристаллических углеродных материалов из кратеров Бэрринджера, Гоальпара, Попигай и озера Кьюитзю эти дифракционные максимумы не наблюдаются. Некоторые дифракционные максимумы, характерные для  $2H$ -политипа алмаза, также наблюдаются на точечных электронограммах. Так, на электронной дифрактограмме от локальной области кристаллита наноалмаза из кратера Бэрринджера зафиксирован максимум с  $d \approx 1.51 \text{ \AA}$ , который отсутствует на порошковой рентгенограмме от поликристаллического материала из этого же кратера [8]. Появление этого дифракционного максимума на электронограмме может быть обусловлено тем, что электронный пучок сканировал очень небольшую область, в которой имелись дефекты упаковки, приводящие к появлению этого рефлекса [8]. Сканирование больших объемов материала рентгеновским излучением не дает подобного дифракционного максимума из-за отсутствия политипа  $2H$ . Вообще, по электронограмме отдельного нанокристалла нельзя однозначно сделать заключение о присутствии политипа  $2H$ , так как при индентификации таких дифрактограмм наблюдаемым дифракционным рефлексам произвольно могут быть приписаны различные индексы Миллера. Так, например, в работе [5] основные рефлексы на электронограмме от алмазоподобного нанокристалла были определены как рефлексы 100, 101, 112 и 202 для политипа  $2H$ , однако эти рефлексы могут соответствовать рефлексам 100, 102, 114 и 204 для политипа  $4H$  и т. д. Из проведенного анализа следует, что на большинстве рентгеновских и электронных дифрактограмм от углеродных материалов из ударных кратеров максимумы для  $d_{102}$  и  $d_{103}$ , соответствующие  $2H$ -политипу алмаза, отсутствуют [3–8], в то время как в искусственных алмазах с  $2H$ -структурой они обязательно присутствуют [2].

*Выполнение второго критерия.* При исследовании поликристаллических углеродных материалов



**Таблица 2.** Выполнение критериев присутствия 2H-политипа алмаза в углеродных материалах из метеоритных кратеров («+» — критерий выполнен, «-» — критерий не выполнен, «x» — информация отсутствует)

Год	Работа	Место сбора минералов	Критерии		
			1	2	3
1967	[3]	кратеры Бэрринджера и Гоальпара	–	+	×
1967	[1]	кратер Бэрринджера	+	×	×
2003	[4]	кратер Попигаи (попигаийский)	–	+	×
2012	[5]	озеро Кьюитзио, образовавшееся в кратере от падения метеорита	–	–	–
2013	[6]	кратер Гоальпара	–	+	×
2014	[8]	кратер Бэрринджера	±	+	–
2015	[7]	кратер Попигаи	–	+	×
2016	[30]	кратер Попигаи	–	×	–

из ударных кратеров методами рентгеноструктурного анализа было установлено, что главный дифракционный максимум на рентгенограммах сильно «размыт» и имеет асимметричную форму [3, 4, 6–8]. Однако для извлеченных из этих материалов наноалмазов, очищенных от графита, нельзя разложить главный максимум только на три компонента 2H-политипа алмаза 100, 002 и 101 [3]. Для удовлетворительного разложения асимметричного максимума принимается допущение о присутствии в образцах еще политипа 3C, дифракционный максимум 111 которого вносит основной вклад в суммарный дифракционный максимум [3].

При этом корректно объяснить особенности формы главного дифракционного максимума можно не только в предположении о смеси кристаллов политипов 2H и 3C, но и при допущении о наличии в образцах всего лишь одного политипа с промежуточной гексагональностью [27]. Проиллюстрировать это можно сопоставлением экспериментальной порошковой рентгенограммы поликристаллического алмазоподобного материала из кратера Бэрринджера [8] и расчетных рентгенограмм различных политипов алмаза. Структурные параметры политипов алмаза, использованные для расчета таких рентгенограмм, приведены в табл. 3. На рис. 7а представлены экспериментальная [8] и шесть теоретических порошковых рентгенограмм политипных разновидностей алмаза. Рентгенограммы политипов 3C, 8T, 10H, 10T и 15T наилучшим образом соответствуют экспериментальной рентгенограмме по

числу основных дифракционных максимумов и их интенсивности (рис. 7а). Однако только для тригональных политипов 10T и 15T форма профиля главного дифракционного максимума близка к форме экспериментального максимума (рис. 7б). В результате выполненного анализа рентгеноструктурных данных установлено, что главный асимметричный дифракционный максимум для наноалмазов из кратера Бэрринджера может быть интерпретирован как совокупность дифракционных максимумов для одного или нескольких политипов алмаза с гексагональностью около 40%. Следовательно, подбирая политипы и их процентное соотношение, можно добиться хорошего соответствия экспериментальных и теоретических рентгенограмм для ударных наноалмазов, но при этом однозначно доказать присутствие того или иного политипа невозможно.

*Выполнение третьего критерия.* Для исследования упаковки слоев в алмазоподобных нанокристаллах используются трансмиссионные электронные микроскопы высокого разрешения [5, 8, 29]. Подобные ТЭМ-изображения от алмазоподобных материалов из ударных кратеров были получены в работах [5, 8, 30]. Их анализ показывает, что 100-процентная гексагональность в ударных наноалмазах не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии политипа 2H. Например, для наноалмаза из кратера Бэрринджера гексагональность, определенная по ТЭМ-изображению [8], составляет примерно 36% (12 слоев из 34 «дефектно» упакованы). Имеется множество политипов с такой гексагонально-

Таблица 3. Структурные характеристики политипов алмаза, использованные для построения модельных рентгенограмм

Политип	Пр. группа	$a$ , Å	$c$ , Å	$Z$ , ат.	$Hex$ , %	Упаковка слоев	$D$ , Å
2H	$R\bar{6}_3/mmc$	2.518	4.189	4	100	AB	40.0
3C	$Fd\bar{3}m$	3.590	3.590	8	0	ABC	24.8
8T	$R\bar{3}m1$	2.537	16.65	16	25	ABABCBAB	33.0
10H	$R\bar{6}_3/mmc$	2.531	20.74	20	20	ABACBACBAC	30.6
10T	$R\bar{3}m1$	2.527	20.79	20	40	ABABCBABCBAB	43.4
15T	$R\bar{3}m1$	2.528	31.19	30	40	ABABCBAB ABABCBABCBAB	50.0

стью (11T, 23T, 28T и т. д.), но это не политипы 3C или 2H.

Таким образом, по совокупности выполнения трех критериев можно сделать вывод о том, что 2H-политип алмаза должен отсутствовать в углеродных материалах из ударных кратеров. Наличием только политипа 3C, как предполагается в работе [8], также нельзя объяснить экспериментальные данные. Вероятнее всего, углеродные материалы из метеоритных кратеров представляют собой алмазы со случайной упаковкой слоев.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных в данной работе модельных расчетов установлено, что 2H-политип алмаза устойчив до температур около 1200 °C и может быть получен из графита в результате сжатия при давлениях 56–61 ГПа, близких к давлениям, необходимым для формирования политипа 3C. Также установлено, что политип 2H может быть получен из структурных разновидностей графита при меньших давлениях, необходимых для формирования наиболее устойчивых алмазоподобных фаз с эквивалентными позициями атомов.

Анализ различных экспериментальных рентгеноструктурных и электронно-микроскопических данных для наноалмазов из метеоритных кратеров показал отсутствие 2H-политипа алмаза в минералах из этих кратеров. Невозможность образования политипа 2H при ударных воздействиях можно объяснить отсутствием строгого упорядочения слоев в исходном графите. Разупорядочение графеновых слоев возникает из-за неоднородности напряжений при ударных воздействиях. Поэтому образующийся

алмаз содержит огромное количество дефектов упаковки, а формирование чистых политипов, например 3C или 2H, становится практически невозможным. Наноалмазы с неупорядоченной упаковкой слоев можно рассматривать как дефектные кристаллы 3C или 2H, поэтому материалы, обозначаемые термином лонсдейлит, должны быть дефектными алмазами со случайным порядком упаковки слоев.

Количество политипов, существование которых возможно для углеродных алмазоподобных соединений, практически не ограничено. Политипы отличаются друг от друга не только количеством слоев при описании политипа с точки зрения гексагональной (или тригональной) элементарной ячейки, но также существуют структурные разновидности политипов при одинаковом количестве слоев в элементарной ячейке, различающиеся порядком их чередования и гексагональностью [31]. Единственная изоморфная разновидность политипов существует, если число слоев в элементарной ячейке не превышает пяти. Например, для политипа с шестью слоями в элементарной ячейке существуют две структурные разновидности, для одной из которых чередование слоев ABABAC и гексагональность 66.7%, а для второй — упаковка ABACBC и гексагональность 33.3%. С увеличением числа слоев в элементарной ячейке число изоморфных разновидностей быстро увеличивается (для 10 слоев число структурных разновидностей уже равно 18, при этом их гексагональность изменяется от 20% до 80% [31]). Штрих-рентгенограммы различных структурных разновидностей политипов существенно отличаются друг от друга, однако наиболее интенсивные дифракционные максимумы на рентгенограммах располагаются при

близких углах дифракции, в результате для нанокристаллических образцов эти максимумы сильно размыты и при перекрытии формируются суммарные дифракционные максимумы, так что итоговая рентгенограмма становится похожей на дифрактограммы других политипов и, в первую очередь, политипа 3С (см. рис. 7). Поэтому для нанокристаллических алмазов нельзя однозначно идентифицировать политипный состав. Попытки определить политипный состав в результате разделения сложносоставных дифракционных максимумов на компоненты не имеют большого смысла и не могут служить достоверными доказательствами, потому что для корректного разделения на компоненты необходимо допускать существование не только двух основных политипов 2Н и 3С, но и сотен других политипов. В этом случае дифракционные максимумы можно разделить сотнями различных способов с одинаковой точностью без однозначного критерия выбора единственного правильного варианта из этих способов разделения.

Политипы с идеальной структурой, по-видимому, могут быть получены в процессе эпитаксиального роста алмазных кристаллов на подложке с определенной морфологией [32]. Другой способ синтеза может заключаться в росте кристаллитов посредством винтовых дислокаций, когда к зародышу, содержащему винтовую дислокацию, из газовой или жидкой фазы углерод присоединяется по атомно. Подобным образом были получены политипы карбида кремния [33]. Однако такой механизм не может реализовываться при образовании алмазоподобных материалов в местах падения метеоритов на поверхность Земли.

Кроме того, в процессе изотермического сжатия графита кроме кубического алмаза и его политипов могут получаться другие алмазоподобные фазы, которые не являются политипными разновидностями алмаза [16,17,34,35]. Поэтому алмазоподобные материалы могут иметь очень сложный фазовый состав, что должно дополнительно усложнять возможность идентификации политипов алмаза. Таким образом, невозможно точно определять политипный состав кристаллов алмаза, полученных в результате ударных воздействий на графит.

Термин лонсдейлит был введен в работе [1] для наименования углеродной компоненты в минералах, извлеченных из метеоритных кратеров. В этой же работе утверждалось, что лонсдейлит — это 2Н-политип алмаза. В данной работе установлено, что алмазоподобные материалы из метеоритных кратеров являются дефектными алмазами со случайным

чередованием упаковки слоев, и их структура не тождественна структуре политипа 2Н. Моделирование условий, при которых 2Н-политип алмаза формируется из графита, показало, что этот процесс возможен в результате статического сжатия графита при высоких давлениях. Экспериментально политип 2Н был получен в таких условиях [2]. При ударных воздействиях на графит должны формироваться алмазные кристаллы со случайной упаковкой слоев и получить чистый политип 2Н таким способом нельзя. В связи с этим, становится непонятно, что следует понимать под термином лонсдейлит. Если лонсдейлит — это углеродная компонента минералов, образовавшихся в метеоритных кратерах, то с кристаллографической точки зрения лонсдейлит — не политип 2Н, а дефектный алмаз со случайной упаковкой слоев. С другой стороны, если считать, что лонсдейлит тождествен политипу 2Н, то в углеродных материалах из ударных кратеров лонсдейлит отсутствует. Таким образом, термин лонсдейлит не имеет однозначного смысла, и его использование, по-видимому, необходимо прекратить.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00030 мол\_а.

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. Frondel and U. B. Marvin, *Nature* **214**, 587 (1967).
2. F. P. Bundy and J. S. Kasper, *J. Chem. Phys.* **46**, 3437 (1967).
3. R. E. Hanneman, H. M. Strong, and F. P. Bundy, *Science* **155**, 995 (1967).
4. A. El Goresy, L. S. Dubrovinsky, P. Gillet et al., *C. R. Geosci.* **335**, 889 (2003).
5. I. Israde-Alcantara, J. L. Bischoff, G. Dominguez-Vazquez et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **109**, E738 (2012).
6. Y. Nakamuta and S. Toh, *Am. Mineral.* **98**, 574 (2013).
7. H. Ohfuji, T. Irifune, K. D. Litasov et al., *Sci. Rep.* **5**, 14702 (2015).
8. P. Nemeth, L. A. J. Garvie, T. Aoki et al., *Nat. Comm.* **5**, 5447 (2014).
9. А. Ф. Гончаров, И. Н. Макаренко, С. М. Стишов, *ЖЭТФ* **96**, 670 (1989).

10. F. P. Bundy, W. A. Bassett, M. S. Weathers et al., *Carbon* **34**, 141 (1996).
11. Y. Wang, J. E. Panzik, B. Kiefer et al., *Sci. Rep.* **2**, 520 (2012).
12. E. A. Belenkov, M. M. Brzhezinskaya, and V. A. Greshnyakov, *Diam. Related Mater.* **50**, 9 (2014).
13. Е. А. Беленков, В. А. Грешняков, *ЖЭТФ* **146**, 116 (2014).
14. Е. А. Беленков, В. А. Грешняков, *ФТТ* **57**, 192 (2015).
15. P. A. Schultz, K. Leung, and E. B. Stechel, *Phys. Rev. B* **59**, 733 (1999).
16. Q. Zhu, Q. Zeng, and A. R. Oganov, *Phys. Rev. B* **85**, 201407(R) (2012).
17. C. Cheng, Z.-L. Lv, Y. Cheng et al., *Diam. Related Mater.* **43**, 49 (2014).
18. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al., *J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 395502 (2009).
19. J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
20. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
21. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев, *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия*, Металлургия, Москва (1982).
22. H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes: Properties, Processing and Applications*, Noyes, Park Ridge (1993).
23. F. Kern and W. D. Walters, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **38**, 937 (1952).
24. H.-M. Hutmacher, H.-G. Fritz, and H. Musso, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* **14**, 180 (1975).
25. В. Ю. Долматов, *Успехи химии* **76**, 375 (2007).
26. А. В. Курдюмов, В. Г. Малоголовец, Н. В. Новиков, А. Н. Пилянкевич, Л. А. Шульман, *Полиморфные модификации углерода и нитрида бора: справочник*, Металлургия, Москва (1994).
27. C. G. Salzmann, B. J. Murray, and J. J. Shephard, *Diam. Related Mater.* **59**, 69 (2015).
28. P. D. Ownby, Xi Yang, and J. Liu, *J Am. Ceram. Soc.* **75**, 1876 (1992).
29. Е. М. Байтингер, Е. А. Беленков, М. М. Бржезинская, В. А. Грешняков, *ФТТ* **54**, 1606 (2012).
30. V. K. Kis, T. Shumilova, and V. Masaitis, *Phys. Chem. Minerals* (2016). doi: 10.1007/s00269-016-0825-6.
31. Е. А. Беленков, Э. Н. Агалямова, *Вестник Челябинского государственного университета* **24** (162), *Физика* **5**, 13 (2009).
32. Y. Lifshitz, X. F. Duan, N. G. Shang et al., *Nature* **412**, 404 (2001).
33. А. Верма, П. Кришна, *Полиморфизм и политипизм в кристаллах*, Мир, Москва (1969).
34. I. A. Baburin, D. M. Proserpio, V. A. Saleev, and A. V. Shipilova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 1332 (2015).
35. В. А. Грешняков, Е. А. Беленков, *ЖТФ* **86**, 20 (2016).