

Получение, структура, свойства

УДК 541.16

А. Л. Ивановский (г. Екатеринбург, Россия)

Поиск сверхтвердого углерода: между графитом и алмазом

Представлен краткий обзор работ последних лет (2009–2012 гг.), направленных на поиски новых 3D (sp^3) аллотропных модификаций углерода с повышенной твердостью, выполненных с помощью методов компьютерного материаловедения. Обращено внимание на принципы построения структурных моделей, способы анализа стабильности и оценки микротвердости новых углеродных материалов.

Ключевые слова: новые 3D (sp^3) аллотропы углерода, структура, моделирование, стабильность, микротвердость.

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых сверхтвердых материалов (СТМ), микротвердость которых превышает условный предел ~ 40 ГПа, является одной из приоритетных задач современной физической химии и материаловедения. При этом углерод, два аллотропа которого (алмаз и гексагональный алмаз – лонсдейлит) являются самыми твердыми из известных материалов, относится к наиболее интенсивно исследуемым объектам.

Одно из направлений таких исследований связано с поиском различных конденсированных фаз наноаллотропов углерода (фуллеренов, нанотрубок, наноалмазов, графена и т. д. [1–14]), перспективных как СТМ.

Кроме того, в последние годы интенсивное развитие получили работы в области новых углеродных СТМ, которые могут быть получены при холодной барической обработке графита. Ожидается, что при его сжатии деформация графеновых sp^2 -листов способствует формированию между ними дополнительных прочных sp^3 C–C-связей и образованию новых 3D ($sp^2 + sp^3$) аллотропов углерода, промежуточных между графитом и алмазом. Можно ожидать также полной перестройки двухцентровых (sp^2) C–C-связей в трехцентровые (sp^3) C–C-связи и формирования 3D (sp^3) аллотропов.

Действительно, имеются многочисленные экспериментальные свидетельства о фазовых переходах в сжатом графите (в диапазоне давлений от 10 до 25 ГПа) и о формировании при этом новых аллотропов углерода [15–22], что проявляется, например, в значительных изменениях электросопротивления

[15], оптических характеристик [18, 19], а также в спектрах рентгеновской дифракции [16, 20–22]. Известны ранние (2004–2008 гг.) попытки моделирования таких “смешанных” 3D ($sp^2 + sp^3$) (графит/алмаз) структур, где одновременно присутствуют как двух- (sp^2), так и трехцентровые (sp^3) C–C-связи [23–25]. Работы в этом направлении продолжают и в настоящее время [26].

С другой стороны, в последние годы (2009–2012 гг.) достигнут значительный прогресс в моделировании большой группы новых кристаллических 3D (sp^3) аллотропов углерода (табл. 1), включающих исключительно атомы углерода в sp^3 -состоянии (как алмаз или лонсдейлит), которые могут быть получены из графита при его сжатии [27–47]. Эти аллотропы рассматриваются как перспективные СТМ [48].

Таблица 1. Кристаллические структуры новых аллотропов углерода

Аллотроп	Число атомов в ячейке	Тип структуры	Пространственная группа
М-углерод	8	моноклинная	$C2/m$
К ₄ -углерод	4	кубическая	$I4_132$
bct-C ₄ -углерод	8	тетрагональная	$I4/mmm$
W-углерод	16	орторомбическая	$Pnma$
C8-углерод*	16	орторомбическая	$Cmmm$
T-углерод	32	кубическая	$Fd3m$
S-углерод*	20 (24)	орторомбическая	$Cmcm$
H-углерод*	16	орторомбическая	$Pbam$
P-углерод	16	орторомбическая	$Pmmm$
mC12-углерод	12	моноклинная	$C2/c$
oC16-I-углерод	16	орторомбическая	$C222_1$
hP3-углерод	3	гексагональная	$P6_22$
tI12-углерод	12	тетрагональная	$I-42d$
tP12-углерод	12	тетрагональная	$P4_32_12$

* Используются также альтернативные обозначения: C8-углерод \equiv Z-углерод, S-углерод \equiv C-углерод и H-углерод \equiv R-углерод.

Важной составляющей упомянутых работ [27–48], наряду со “стандартной” информацией, получаемой в рамках компьютерных квантово-химических расчетов (структурные параметры, теоретические спектры рентгеновской дифракции, плотность, модули упругости, параметры электронной структуры и некоторые другие), являются попытки численных оценок микротвердости моделируемых 3D (sp^3) фаз. Это оказалось возможным в связи с быстрым развитием теоретических основ и способов моделирования такого сложного параметра материалов, каким является микротвердость [49–56].

В настоящей работе представлен краткий обзор работ последних лет (2009–2012 гг.), направленных на поиски новых 3D (sp^3) аллотропных модификаций углерода с повышенной твердостью, которые можно рассматривать как структуры, промежуточные между графитом и алмазом. При их обсуждении автор акцентирует внимание на способах поиска и построения кристаллической структуры этих аллотропов, определении устойчивости предложенных структур и оценках микротвердости предложенных новых углеродных материалов.

СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ НОВЫХ АЛЛОТРОПОВ УГЛЕРОДА

При построении исходных структурных моделей прогнозируемых 3D (sp^3) аллотропов углерода (см. табл. 1) используют несколько различных подходов.

Один из них предполагает “сборку” кристаллической решетки из определенных “базисных блоков”. Например, авторы [36] рассмотрели набор возможных 3D (sp^3) аллотропов углерода, содержащих в качестве базисных структурных элементов циклы C_4 или (и) C_8 (рис. 1). Так, аллотроп 1, известный также как bct- C_4 -углерод [31], можно представить как “стопки” из циклов C_4 , ковалентно-связанных вершинами. Аллотроп 2, известный также как суперкубан [7], состоит из ковалентно-связанных вершинами кубов C_8 . Аллотроп 3 состоит из кубов C_8 , соединенных через единичные sp^3 -атомы углерода, тогда как аллотроп 4 может быть представлен как состоящий из циклов C_4 , имеющих общие вершины. Наконец, аллотроп 5 включает все указанные структурные элементы.

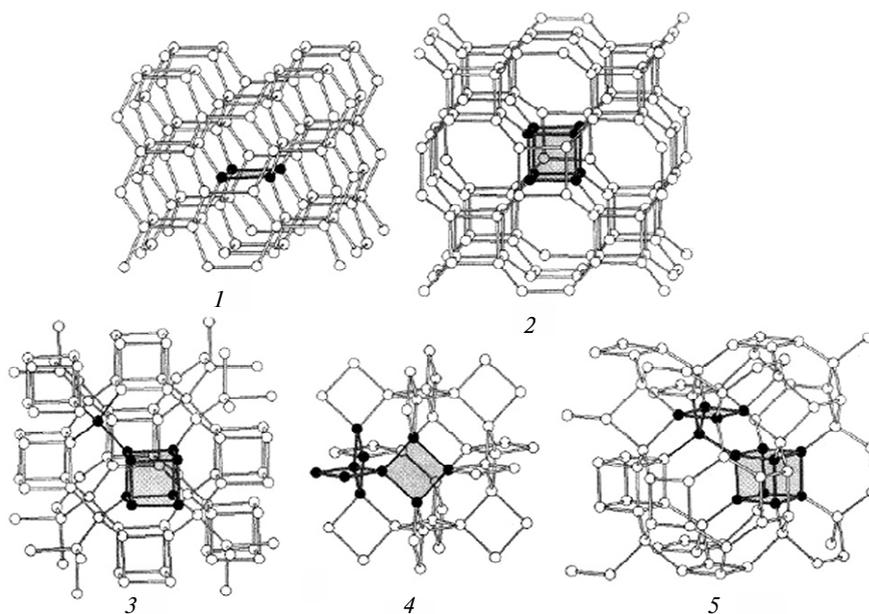


Рис. 1. Фрагменты структур новых аллотропов углерода, построенных с использованием базисных структурных элементов (выделены) – циклов C_4 или (и) кубов C_8 [36].

Сходный подход недавно использован для построения широкой серии новых аллотропов углерода, промежуточных между алмазом и графитом [47]. Авторы исходили из того факта, что многие предложенные ранее 3D (sp^3) аллотропы можно представить как искаженные графеновые листы, соединенные различными углеродными циклами C_n . Так, кристаллы bct- C_4 -углерода и Z-углерода можно описать как последовательность четных C_4 и C_8 циклов, а кристаллы W-углерода и M-углерода – как последовательность нечетных C_5 и C_7 циклов. Выполнен анализ [47] возможности одновременного присутствия в структуре четных (4, 8) и нечетных (5, 7) углеродных циклов, а также гексагонов C_6 , и предложено семейство аллотропов, включающих, например, комбинации циклов $4 + 8 + 6$, $4+8+5+7$ и т. д., см. также [42, 57]. Примеры простейших из них: S-углерод и P-углерод, составленные из циклов $8+5$ и $8+5+4$ соответственно (рис. 2).

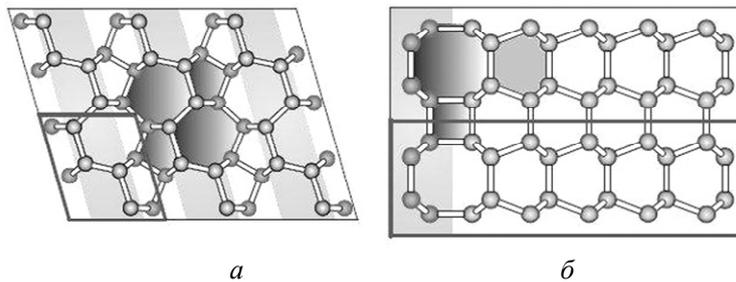


Рис. 2. Фрагменты структур новых аллотропов углерода: S-углерод (а) и P-углерод (б), включающих комбинации C_n циклов: $8 + 5$ и $8 + 5 + 4$ соответственно [47]; выделены элементарные ячейки.

Еще один подход к выбору возможных структур новых аллотропов основан на так называемом методе замещений [53], который иногда называют методом химических аналогий [44]. В этом случае предполагается, что новые системы данного состава могут иметь ту же кристаллическую структуру, что и стабильные фазы иного химического состава. Наиболее известный пример успешного применения этого метода – прогноз сверхтвердого нитрида углерода β - C_3N_4 , который был “сконструирован” из фазы β - Si_3N_4 при замещении $Si \rightarrow C$ [58–61]. В нашем случае этот метод применен [44] для прогноза трех новых аллотропов: гексагонального $hP3$ -углерода и тетрагональных кристаллов $tI12$ -углерода и $tP12$ -углерода (рис. 3). В качестве их структурных прототипов использованы соответственно β -кварц, кеатит и фаза высокого давления SiS_2 , в кристаллических решетках которых составляющие их атомы заменены на атомы углерода.

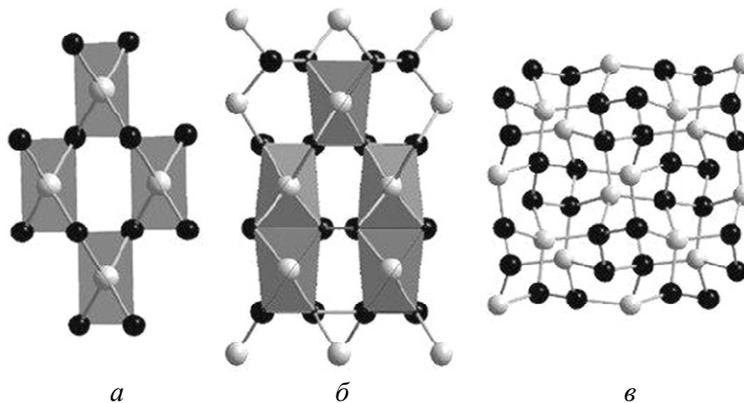


Рис. 3. Фрагменты структур новых аллотропов углерода, построенных с использованием метода химических аналогий: гексагонального $hP3$ -углерода (а), тетрагональных кристаллов $tI12$ -углерода (б) и $tP12$ -углерода (в), за структурные прототипы которых взяты β -кварц, кеатит и фаза высокого давления SiS_2 соответственно [44]; выделены неэквивалентные атомы углерода (темные и светлые).

Ряд иных успешно применяемых приемов построения нестандартных структур 3D (sp^3) углерода (использующих, например, метод молекулярной динамики или так называемый метод “эволюционной метадинамики”) описан в [39, 48, 62].

Имеющиеся структурные данные (параметры решетки и атомные координаты) для предложенных 3D (sp^3) аллотропов суммированы в табл. 2 и 3.

Обратим внимание, что единая система обозначений этих аллотропов в настоящее время отсутствует, и в оригинальных работах для одних и тех же аллотропов иногда используются альтернативные обозначения (см. табл. 1).

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки, объем ячейки и плотность новых аллотропов углерода

Аллотроп	Параметры решетки			V, Å ³ /атом	ρ, г/см ³
	a, Å	b, Å	c, Å		
М-углерод	9,089 ¹ ; 9,093– 9,194 ¹⁵	2,496 ¹ ; 2,498– 2,525 ¹⁵	4,104 ¹ ; 4,108– 4,151 ¹⁵	5,78 ¹ ; 5,745– 5,991 ² ; 5,77 ⁵ ; 6,06 ¹⁶	3,45 ⁹ ; 3,443– 3,333 ¹⁵
К ₄ -углерод	4,063 ⁴	–	–	8,445–8,775 ² ; 8,763–8,502 ³ ; 8,39 ⁴	
всt-C ₄ -углерод	4,329 ⁵ ; 4,372 ⁶ ; 4,351 ¹⁰	–	2,483 ⁵ ; 2,506 ⁶ ; 2,502 ¹⁰	5,82 ⁵ ; 5,83 ⁷ ; 5,921 ¹⁰ ; 6,11 ¹⁶	3,35 ⁹ ; 3,369 ¹⁰
W-углерод	8,979 ⁷	2,496 ⁷	4,223 ⁷	5,76 ⁷	
C8-углерод	8,674 ⁸ ; 8,668 ¹³	4,209 ⁸ ; 4,207 ¹³	2,487 ⁸ ; 2,286 ¹³	5,68 ⁸ ; 5,67 ¹³	3,51 ⁸
T-углерод	7,52–7,45 ⁹	–	–		1,50–1,54 ⁹
S-углерод	2,496–2,523 ¹⁵	11,293–11,385 ¹⁵	4,857–4,899 ¹⁵	5,70 ¹⁷	3,489– 3,399 ¹⁵
H-углерод	7,874–7,792 ¹⁵ ; 7,789 ²¹	4,757–4,807 ¹⁵ ; 4,775 ²¹	2,497–2,524 ¹⁵ ; 2,496 ²¹		3,440– 3,339 ¹⁵ ; 3,44 ²¹
P-углерод	8,665 ²¹	2,488 ²¹	4,216 ²¹		3,51 ²¹
mC12-углерод	3,424 ¹⁶	8,522 ¹⁶	3,701 ¹⁶	5,91 ¹⁶	
oC16-I-углерод	6,670 ¹⁶	5,561 ¹⁶	2,512 ¹⁶	5,82 ¹⁶	
hP3-углерод	2,605 ¹⁸	–	2,801 ¹⁸	5,49 ¹⁸	
tI12-углерод	2,705 ¹⁸	–	8,989 ¹⁸	5,48 ¹⁸	
tP12-углерод	3,790 ¹⁸	–	4,661 ¹⁸	5,64 ¹⁸	

Примечание. Сноски ^{1–21} соответствуют литературным ссылкам: ¹ – [27]; ² – [28]; ³ – [29]; ⁴ – [30]; ⁵ – [31]; ⁶ – [32]; ⁷ – [33]; ⁸ – [34]; ⁹ – [35]; ¹⁰ – [36]; ¹¹ – [37]; ¹² – [38]; ¹³ – [39]; ¹⁴ – [40]; ¹⁵ – [41]; ¹⁶ – [42]; ¹⁷ – [43]; ¹⁸ – [44]; ¹⁹ – [45]; ²⁰ – [46]; ²¹ – [47].

УСЛОВИЯ СТАБИЛЬНОСТИ НОВЫХ АЛЛОТРОПОВ

Предложенные к настоящему времени модели структур аллотропов (см. табл. 1) нуждаются в проверке их стабильности, определяющей принципиальную возможность синтеза этих материалов. В рамках принятых для вычислительного материаловедения стандартов их определяют несколькими (часто взаимодополняющими) способами.

Стартовой процедурой, как правило, является энергетическая релаксация решетки, позволяющая определять равновесные позиции атомов и параметры решетки. Сразу отметим, что расчет зависимостей типа $E-V$ (рис. 4) позволяет не только определить параметры структуры, но и рассчитать (например, по уравнению Мурнагана) модули всестороннего сжатия B и их первые производные (по давлению) B' , а также оценить относительную энергетическую устойчивость рассматриваемых фаз. Например, приведенные на рис. 4 фазы

кристаллического углерода располагаются в следующий ряд (по уменьшению их стабильности): графит > алмаз > C₁₃₆ > C₄₆ > C₄₀ > М-углерод > C₆₀. Разница их полных энергий относительно наиболее устойчивого аллотропа – графита – составляет соответственно 0,133, 0,207, 0,239, 0,260, 0,295, 0,387 эВ/атом [45].

Таблица 3. Атомные координаты новых аллотропов углерода

Аллотроп	Тип позиции	Атомные координаты		
		x	y	z
М-углерод ¹	4i	0,4428	0,5	0,1206
	4i	0,4419	0	0,3467
	4i	0,2858	0,5	0,9406
	4i	0,2715	0	0,4149
всt-C ₄ -углерод ⁵	8h	0,1804	0,1804	0
W-углерод ⁷	4c	0,1952	0,75	0,0755
	4c	0,1895	0,25	0,3010
	4c	0,5207	0,25	0,0914
	4c	0,4633	0,25	0,4316
C8-углерод ⁸	8q	0,1667	0,8150	0,5
	8p	0,0890	0,3150	0
Т-углерод ⁹	32e	0,0706	0,0706	0,0706
S-углерод ¹⁷	8f	0	0,8680	-0,4820
	8f	0	0,4420	-0,4210
	4c	0	0,7780	-0,25
	4c	0	0,2000	-0,25
H-углерод ²¹	4g	0,6731	0,9630	0
	4g	0,8435	0,8087	0
	4g	0,9546	0,8613	0,5
	4g	0,5704	0,8926	0,5
	4f	0,5357	0,25	0,4322
P-углерод ²¹	4f	0,2077	0,25	0,4348
	4f	0,0414	0,25	0,5625
	4f	0,7151	0,25	0,4343
mC12-углерод ¹⁶	4e	0	0,8028	0,75
	8f	0,8466	0,9199	0,9594
	4a	0,4321	0,5	0
oC16-I-углерод ¹⁶	4b	0,5	0,0820	0,25
	8c	0,8170	0,7630	0,1196
hP3-углерод ¹⁸	3c	0,5	0	0
tI12-углерод ¹⁸	4a	0	0	0
	8d	0,8333	0,25	0,6250
tP12-углерод ¹⁸	4a	0,0756	0,0756	0
	4d	0,1668	0,3793	0,2171

Примечание. Сноски ¹⁻²¹ см. табл. 2.

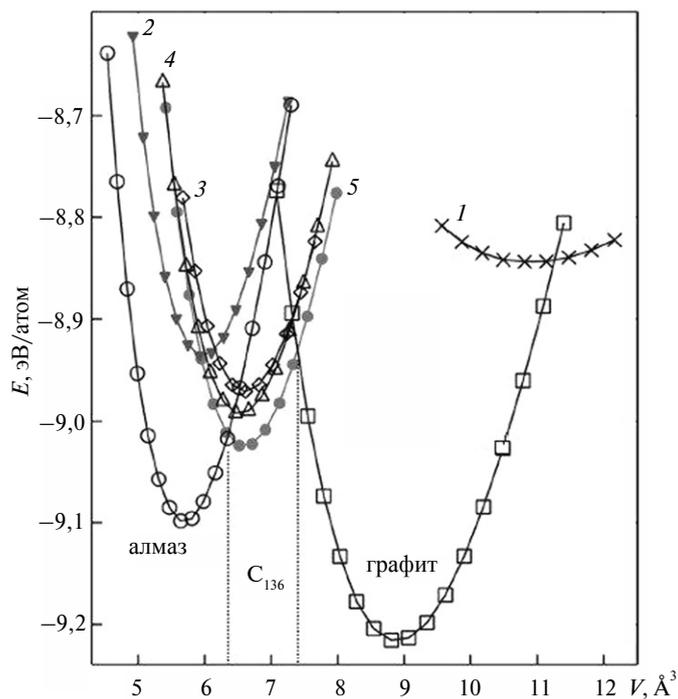


Рис. 4. Зависимость полной энергии от объема элементарной ячейки для серии аллотропов углерода – полимеризованный C_{60} (1), М-углерод (2), кристаллы: гексагональный C_{46} (3), простой кубический C_{46} (4) и гранецентрированный кубический C_{136} (5) в сравнении с алмазом и графитом [45].

Об устойчивости предложенных аллотропов часто судят по критерию упругой стабильности кристаллов (известного также как критерий Борна), основанного на расчетах независимых коэффициентов упругости C_{ij} [55]. Так, для кубических кристаллов таким критерием их механической стабильности является выполнение соотношений: $C_{11} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$, для гексагональных кристаллов: $C_{11} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$, $(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2 > 0$. Соответствующие соотношения для кристаллов других типов симметрии приводятся, например, в [63]. Для обсуждаемых аллотропов углерода этот подход позволил выяснить [28], что кубический K_4 -углерод – механически нестабилен ($C_{11} < C_{12}$), и его синтез, вероятнее всего, будет весьма затруднен. Все остальные приведенные в табл. 1 аллотропы углерода удовлетворяют критерию механической стабильности.

Еще одно – динамическое – условие стабильности (согласно которому критерием устойчивости решетки является условие действительности всех частот нормальных колебаний атомов для всех волновых векторов k внутри зоны Бриллюэна: $\omega^2(k) > 0$) тестируют при расчетах фононного спектра предлагаемых аллотропов. В качестве примера на рис. 5 приведен фононный спектр K_4 -углерода, для которого указанное условие нарушено – появляется ряд мнимых зон $\omega^2(k) < 0$. Наоборот, в рамках этого подхода Т-углерод (для которого все зоны $\omega^2(k) \geq 0$ (см. рис. 5.)) относят [35] к динамически стабильным фазам.

Отметим также, что важным этапом определения относительной устойчивости аллотропов, тесно связанным с проблемой их стабилизации, являются расчеты энергетических барьеров фазовых переходов между различными аллотропными модификациями углерода при различных условиях, например

в зависимости от давления. Так, в [37] проведено моделирование структурно-го механизма фазового перехода графит \rightarrow (алмаз, bct-C₄-углерод, М-углерод) при приложении внешнего давления $p = 20$ ГПа (рис. 6). Энергетические барьеры таких структурных перестроек (которые определяются энергией максимально деформированных графеновых листов – до момента образования новых sp^3 С–С-связей между ними) составляют $\sim 0,15, 0,13$ и $0,28$ эВ/атом соответственно.

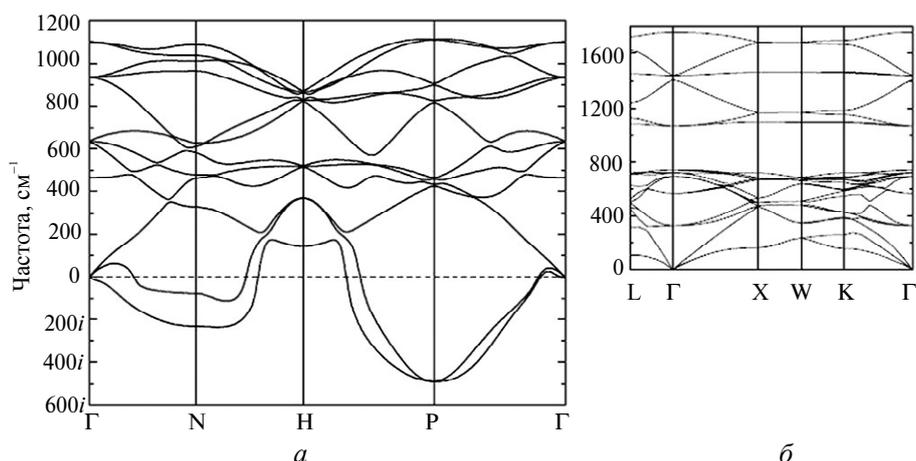


Рис. 5. Фононные зоны К₄-углерода (а) с набором мнимых фононных зон, свидетельствующих о динамической нестабильности этой фазы [46], и фононные зоны стабильного Т-углерода (б) [35].

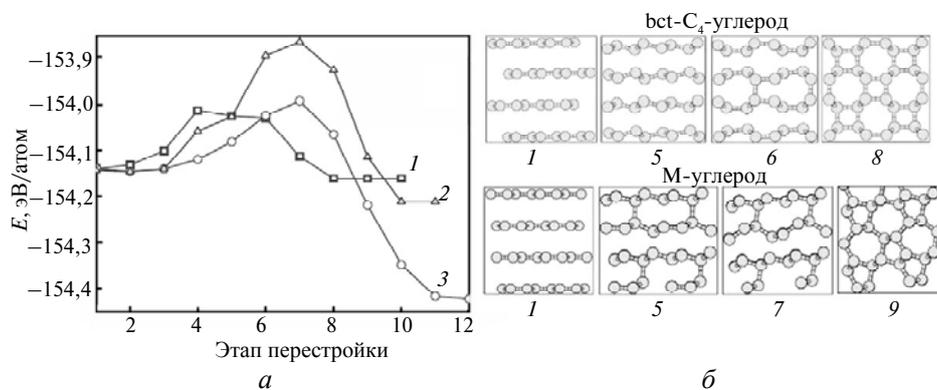


Рис. 6. Энергетические барьеры фазового перехода (при $p = 20$ ГПа) графит \rightarrow bct-C₄-углерод (1), графит \rightarrow М-углерод (2) и графит \rightarrow алмаз (3) [37] (а); атомные структуры на различных этапах структурных перестроек: графит \rightarrow bct-C₄-углерод и графит \rightarrow М-углерод [76] (б).

МИКРОТВЕРДОСТЬ НОВЫХ АЛЛОТРОПОВ УГЛЕРОДА

В большинстве обсуждаемых работ выполнен прогноз достаточно широкого набора свойств предлагаемых аллотропов. Среди них: структурные параметры, теоретические спектры рентгеновской дифракции, плотность, модули упругости, энергии формирования, сведения об электронной структуре (ширина запрещенной зоны, зонная структура, распределение плотностей электронных состояний), параметры химической связи – например, заселенности перекрывания орбиталей. Некоторые из этих данных суммированы в табл. 1–5.

Таблица 4. Модули всестороннего сжатия, сдвига, Юнга и микротвердость (по Виккерсу) новых аллотропов углерода

Аллотроп	B , ГПа	G , ГПа	Y , ГПа	H_V , ГПа
М-углерод	431,2 ¹ ; 422–431 ² ; 438,7 ⁷ ; 432,4 ⁸ ; 415 ¹¹ ; 400 ¹⁴ ; 447–431 ¹⁵	474–453 ² ; 468 ¹¹ ; 446 ¹⁴	1041–991 ²	83,1 ¹ ; 93,5 ⁸ ; 91,5 ⁹ ; 77,6 ¹⁴ ; 82,7 ¹⁶
К ₄ -углерод	249–267 ³ ; 273 ⁴			
bct-C ₄ углерод	428,7 ⁵ ; 396 ⁶ ; 433,7 ⁷ ; 431,2 ⁸ ; 487 ¹⁰ ; 414 ¹¹ ; 404 ¹⁴	423 ⁶ ; 427 ¹¹ ; 421 ¹⁴	935 ⁶	~ 88 ⁶ ; 92,9 ⁸ ; 92,2 ⁹ ; 68,9 ¹⁴ ; 82,0 ¹⁶
W-углерод	444,5 ⁷ ; 431,4 ⁸ ; 403 ¹⁴ ; 468–447 ¹⁵	451 ¹⁴		93,8 ⁸ ; 78,5 ¹⁴ ; 83,1 ¹⁶
C8-углерод	444,1 ⁸ ; 497–464 ¹⁵			95,1 ⁸
T-углерод	169–175 ⁹ ; 169 ¹²	70 ¹²		61,1–63,7 ⁹ ; 40,5– 61,1 ¹²
S-углерод	486,3–468,5 ¹⁵ ; 427,8 ¹⁷			
H-углерод	466,9–445,9 ¹⁵ ; 434,2 ²¹	462,4 ²¹		75,0 ²¹
P-углерод	449,1 ²¹	485,0 ²¹		78,5 ²¹
mC12-углерод	399,5 ¹⁶			84,4 ¹⁶
oC16-I-углерод	411,0 ¹⁶			85,8 ¹⁶
hP3-углерод	432,7 ¹⁸			87,6 ¹⁸
hI2-углерод	425,0 ¹⁸			87,2 ¹⁸
hP12-углерод	396,0 ¹⁸			88,3 ¹⁸

Примечание. Сноска ^{1–21} см. табл. 2.

Таблица 5. Величина запрещенной зоны и давление стабилизации новых аллотропов углерода

Аллотроп	ΔE , эВ	Давление стабилизации новой фазы, ГПа
М-углерод	3,6 ¹ ; 3,56 ^{7,9} ; 3,53–3,49 ¹⁵	графит → М: 13,4 ¹ ; 20,5 ²
К ₄ -углерод (sp^2)	металл ^{2–4}	
bct-C ₄ углерод	2,56–3,78 ⁵ ; 2,55 ⁶ ; 2,58 ⁷ ; 2,47 ⁹	графит → bct-C ₄ : 18,6 ⁵
W-углерод (sp^3)	4,39 ⁷ ; 3,45–3,35 ¹⁵	графит → W-углерод: 12,3 ⁷
C8-углерод (sp^3)	3,12 ⁸ ; 3,41–3,27 ¹⁵	графит → C8-углерод: 9,3 ГПа ⁸ ; 9,87 ¹³
T-углерод	3,0 ⁹	
S-углерод	4,45–4,32 ¹⁵ ; 4,34 ¹⁷	графит → S-углерод: 5,9 ¹⁵ ; 6,5 ¹⁷
H-углерод	4,46–4,51 ¹⁵	графит → H-углерод: 10,1 ¹⁵
mC12-углерод	2,82 ¹⁶	графит → mC12-углерод: 19,7 ¹⁶
oC16-I-углерод	4,5 ¹⁶	графит → oC16-I-углерод: 23,4 ¹⁶
hP3-углерод	2,0 ¹⁸	
hI2-углерод	4,1 ¹⁸	
hP12-углерод	5,4 ¹⁸	

Примечание. Сноска ^{1–21} см. табл. 2.

В контексте же настоящего обзора обсудим более подробно оценки микротвердости предложенных материалов.

Как известно, микротвердость (которую измеряют при вдавливании индентора в материал) является сложным макроскопическим параметром, который описывает пластическую деформацию образца. Измеряемая микротвердость H_V зависит от конкретных характеристик образца – таких как размеры и морфология зерна, концентрация и типы примесей и дефектов, а также от числа циклов нагружения, температуры и ряда других факторов, что часто приводит к заметному разбросу при измерениях микротвердости и чрезвычайно усложняет задачу численного моделирования этого параметра.

Тем не менее, в последние годы предпринимаются значительные усилия для развития методов численных оценок H_V в рамках вычислительных методов компьютерного материаловедения, основанных на таких параметрах материалов, как энергия когезии, ширина запрещенной зоны, электроотрицательность, модули упругости, энергии сдвига и т. д. Описание этих подходов можно найти в [49–56].

Сейчас в практике теоретического прогноза микротвердости новых материалов наиболее широкое применение получили два основных подхода.

Первый использует эмпирические коррелятивные зависимости H_V от различных параметров упругости, которые можно получить в рамках теоретических расчетов: модулей сжатия (B), сдвига (G), Юнга (Y), отношения Пуассона (ν) и индекса Пуга ($k = G/B$) [64–68]. К таким зависимостям относятся

$$H_V = 0,1475G \quad [64]; \quad (1)$$

$$H_V = 0,0607Y \quad [64]; \quad (2)$$

$$H_V = 0,1769G - 2,899 \quad [65]; \quad (3)$$

$$H_V = 0,0636Y \quad [66]; \quad (4)$$

$$H_V = (1 - \nu)Y/[6(1 + \nu)] \quad [67]; \quad (5)$$

$$H_V = 0,0963B \quad [64]; \quad (6)$$

$$H_V = 2(k^2G)^{0,585} - 3 \quad [68]. \quad (7)$$

Отметим, что все они используют два основных параметра упругости: B и G . Так, зависимости (1), (2) и (6) представляют собой прямые корреляции $H_V \sim (B, G)$. Во всех других случаях – (3), (4), (5) и (7) – входящие в уравнения параметры упругости – Y , ν и k – могут быть выражены через модули B и G как $Y = 9BG/(3B + G)$, $\nu = (3B - 2G)/2(3B + G)$ и $k = G/B$ [55].

Как показала практика, использование таких простых корреляций оказывается полезным для определения тенденций изменения H_V для серий подобных соединений, и в ряде случаев их применение может стать удачным приемом при поиске новых твердых материалов в зависимости от их состава (стехиометрии), структуры, типа легирования и эффектов внешнего давления.

Вместе с тем, необходимо учитывать, что такого рода корреляции далеки от универсальности, а их фундаментальный недостаток связан с различной природой сопоставляемых (1)–(7) упругих характеристик кристалла (B , G , Y , ν , k и т. д.) и микротвердости, отражающей процесс неупругой деформации материала.

В рамках второго подхода используют полуэмпирические схемы, где привлекаются данные по параметрам электронной структуры и химической связи

исследуемых материалов, получаемых при их квантово-химических расчетах. Наиболее популярная из таких схем развита в [69–71]. В рамках этой схемы постулируется [69], что микротвердость H_V для ковалентных кристаллов с направленными связями может быть рассчитана как

$$H_V = AN_a E_h, \quad (8)$$

где E_h – ковалентная энергетическая щель; N_a – число ковалентных связей на единицу объема; A – коэффициент пропорциональности. В свою очередь, $E_h = 39,74/d^{2,5}$, где d – длина связи, Å; коэффициент $A = 14$ для кристаллов, составленных из sp -атомов, $N_a = (N_e/2)^{2/3}$, а N_e – плотность валентных электронов, Å⁻³, приходящихся на одну связь (т. е. заселенность связи). При численных оценках H_V входящие в уравнение (8) d и N_e получают, проводя квантово-химический расчет исследуемого материала. Для материалов с ионными и металлическими компонентами межатомных связей предложены [70, 71] модификации выражения (8).

Другая полуэмпирическая схема [72] использует силы межатомных связей S_{ij} , которые также оценивают с привлечением квантово-химических расчетов. В этой схеме значения S_{ij} между атомами i и j определены как

$$S_{ij} = \sqrt{e_i e_j} / (d_{ij} n_{ij}).$$

Здесь $e_i = Z_i/R_i$; Z_i – число валентных электронов атома i ; R_i – радиус сферы атома i , которая включает ровно Z_i электронов, n_{ij} – число связей между атомами i и j , расположенными на расстоянии d_{ij} . Далее, постулируя пропорциональность между H_V и силами межатомных связей S_{ij} и их числом Ω в объеме ячейки, микротвердость (для простых веществ типа алмаза) оценивают как

$$H_V = (C/\Omega) \sqrt{e_i e_j} / (d_{ij} n_{ij}). \quad (9)$$

Отметим, что расчеты по схемам (8) и (9) микротвердости, например алмаза, приводят к достаточно близким значениям: $H_V \approx 97,7$ и $90,4$ ГПа соответственно.

В последние годы получил развитие еще один метод [62, 73] численной оценки микротвердости (по Кнупу, H_K), использующий электроотрицательность χ , которая коррелирует с энергией связи ($\eta \sim \chi/r^3$, где r – атомный радиус [73]). В рамках этой модели микротвердость H_K материала с ковалентным типом связи оценивают как

$$H_K = p N_v X_{ab} + q. \quad (10)$$

Здесь $N_v = N/V$; V – объем элементарной ячейки; N – число ковалентных связей в ячейке; $X_{ab} = \left(\frac{\chi_a}{CN_a} \cdot \frac{\chi_b}{CN_b} \right)^{1/2}$; χ_i и CN_i – электроотрицательность и координационное число атома i ; p и q – константы (например, для алмаза $p = 423,8$ ГПа·Å³ и $q = -3,4$ ГПа). Модификация выражения (10) с учетом топологии связей проведена в [62]. Тестовые расчеты микротвердости алмаза по схеме (10) приводят к достаточно близким значениям: $H_K \approx 91,2$ [73] и $89,7$ [62] ГПа.

Приводимые в табл. 4 численные оценки микротвердости для новых 3D (sp^3) аллотропов приводят к следующим выводам.

Для всех изученных аллотропов H_V лежит в интервале от 75 до 95 ГПа. Таким образом, эти 3D (sp^3) аллотропы образуют группу новых сверхтвердых

материалов со значениями микротвердости, промежуточными между H_V двух наиболее известных сверхтвердых материалов: алмаза ($H_V^{\text{алмаз}} \approx 96$ ГПа) и кубического BN ($H_V^{\text{BN}} \approx 66$ ГПа) (рис. 7). Исключение составляет Т-углерод, структуру которого можно описать как кристаллическую решетку алмаза, в узлах которой все атомы углерода заменены на тетраэдры C_4 . В этом отношении Т-углерод можно рассматривать как “промежуточную” систему – между “обычным” алмазом и группой так называемых гипералмазов, которые представляют собой алмазоподобные кристаллы из фуллеренов C_n [5–7, 74, 75].

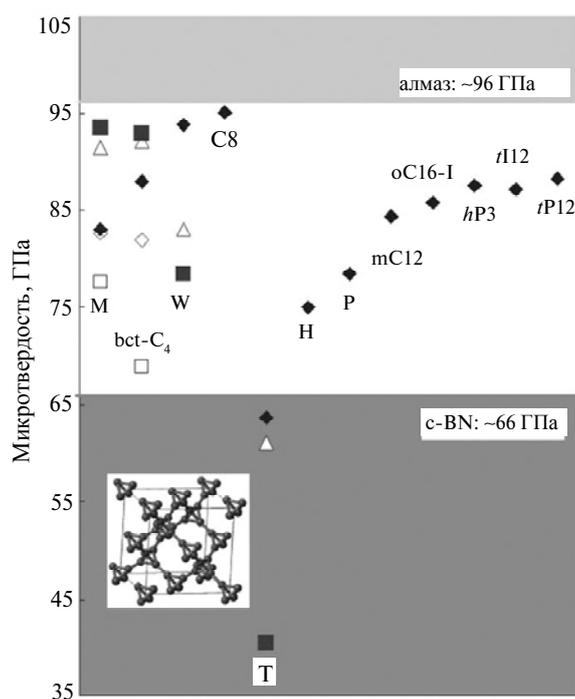


Рис. 7. Оценки микротвердости новых 3D (sp^3) аллотропов углерода по данным различных теоретических расчетов (см. табл. 4) в сравнении с двумя наиболее сверхтвердыми материалами: алмазом и кубическим нитридом бора. Показан фрагмент структуры Т-углерода, микротвердость которого меньше, чем для c-BN.

Отметим также, что при анализе получаемых численных величин H_V для 3D (sp^3) аллотропов (см. рис. 7) следует принимать во внимание как метод расчета фундаментальных параметров кристалла (постоянных решетки, модулей упругости и т. д.), так и схему оценки микротвердости, основанную на этих данных.

Роль метода можно наглядно проиллюстрировать на примере алмаза. Так, в рамках зонного *ab initio* метода проекционных присоединенных волн (пакет VASP – Vienna ab initio simulation package) в приближениях локальной электронной плотности (LDA) и обобщенной градиентной аппроксимации обменно-корреляционного потенциала (GGA) получены [35] значения (оценка по схеме [69]) микротвердости алмаза, отличающиеся на 5,3 ГПа. При этом данные значения (~ 93,7 и 99,0 ГПа соответственно) оказываются больше или меньше экспериментального – $H_V^{\text{алмаз}} \approx 96$ ГПа [35].

Второй упомянутый фактор – схема оценки собственно микротвердости данного аллотропа. Для иллюстрации важности учета этого фактора на рис. 8 приведены оценки H_V пяти новых 3D (sp^3) аллотропов углерода и алмаза, проведенных автором по различным коррелятивным зависимостям $H_V \sim (B, G)$ с использованием рассчитанных (и полученных экспериментально для алмаза) [31, 40, 47] величин модулей B и G . Наилучшее согласие с экспериментом (для алмаза) получено для корреляций типа $H_V \sim G$ (7) [68] и (3) [65]. Гораздо худшее согласие с экспериментом дают корреляции типа $H_V \sim Y$ (2) [64], тогда как корреляция $H_V \sim B$ (1) [64] недооценивает H_V более чем в два раза.

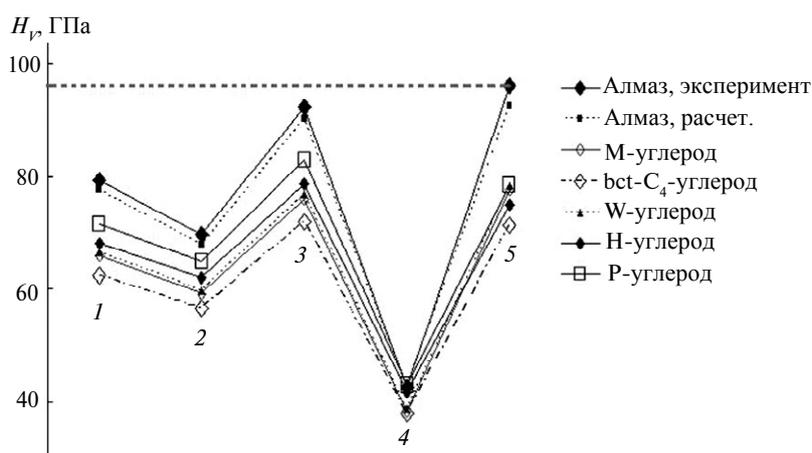


Рис. 8. Сравнительные оценки микротвердости аллотропов углерода по различным коррелятивным зависимостям $H_V \sim (B, G)$: 1 – (1), 2 – (2), 3 – (3), 4 – (6), 5 – (7), с использованием экспериментальных (для алмаза [40]) и рассчитанных модулей B и G [31, 40, 47]; штриховая линия – H_V алмаза (96 ГПа) по данным эксперимента [35].

Еще раз отметим, что проводимые оценки H_V базируются на результатах, получаемых в квантово-химических расчетах, что позволяет выполнять теоретический прогноз микротвердости новых аллотропов углерода с гипотетическими структурами. Другим важным преимуществом таких схем является возможность прогноза изменения микротвердости материалов при их различных деформациях, например при сжатии, что можно непосредственно моделировать в рамках квантово-химических расчетов. В качестве примера в табл. 6 приведены оценки (по уравнению (6)) изменения микротвердости серии предложенных аллотропов [40] при повышении давления (до 15 ГПа) – с ростом p твердость этих материалов увеличивается, причем увеличение H_V для разных аллотропов заметно отличается, составляя для bct- C_4 -углерода $\sim 0,5$ ГПа, для W-углерода $\sim 1,1$ ГПа и для М-углерода $\sim 0,8$ ГПа.

Таблица 6. Изменение микротвердости новых аллотропов углерода с ростом внешнего давления p [36]

	bct- C_4 -углерод		W-углерод		М-углерод	
p , ГПа	0	15	0	15	0	15
H_V , ГПа	68,9	69,4	78,5	79,6	77,6	78,4

Примечание. Все оценки микротвердости новых аллотропов [40] проведены по уравнению (6) [64].

СТАБИЛИЗАЦИЯ НОВЫХ АЛЛОТРОПОВ УГЛЕРОДА

Выполнение критериев стабильности подразумевает, что конкретная гипотетическая фаза, в принципе, может существовать. Однако возможности ее реального синтеза (из “прекурсоров” – например, графита или углеродных нанотрубок) будут определяться многими факторами, включая как термодинамические, так и кинетические, связанные, в том числе, с упомянутым ранее энергетическим барьером фазового перехода.

Поэтому в большинстве работ, посвященных теоретическому моделированию новых 3D (sp^3) аллотропов углерода, проводятся оценки их энтальпии. Поскольку подразумевается, что эти фазы могут возникнуть при холодной барической обработке графита, то рассчитывают, как правило, изменение энтальпии данного аллотропа относительно графита как $\Delta H = E_{\text{tot}}^{3D} - E_{\text{tot}}^{\text{граф}}$, где E_{tot}^{3D} и $E_{\text{tot}}^{\text{граф}}$ – полные энергии кристаллов данного 3D аллотропа и графита. При такой формулировке условие $\Delta H > 0$ означает, что при p и T равными нулю моделируемая фаза нестабильна (по отношению к графиту) и наоборот.

Как показали имеющиеся данные, для всех рассмотренных новых 3D (sp^3) аллотропов $\Delta H > 0$, т. е. их стабилизация возможна лишь при определенных внешних условиях.

В настоящее время в качестве основного приема стабилизации этих материалов рассматривается [41, 76] приложение внешнего давления (см. табл. 5). В качестве примера на рис. 9 приведены рассчитанные [41] зависимости изменения энтальпии серии новых аллотропов от давления. Видно, что при приложении определенного давления достигается условие $\Delta H < 0$, т. е. стабилизация этих 3D (sp^3) фаз вполне возможна. Вместе с тем, для каждой фазы существует критическое давление стабилизации $p^{\text{крит}}$, в зависимости от которого эти фазы можно расположить в следующий ряд (по возрастанию $p^{\text{крит}}$): S < Z < H < W < M, т. е. в данной серии аллотропов минимальное давление требуется для стабилизации S-углерода, максимальное – для M-углерода [41]. Фактически подобные оценки дают представление о возможностях направленного получения конкретного аллотропа углерода при регулировании приложенного внешнего давления. В [43] как аллотроп с минимальной энтальпией ΔH (т. е. минимальным $p^{\text{крит}}$) также определен S-углерод (называемый авторами [43] C-углеродом).

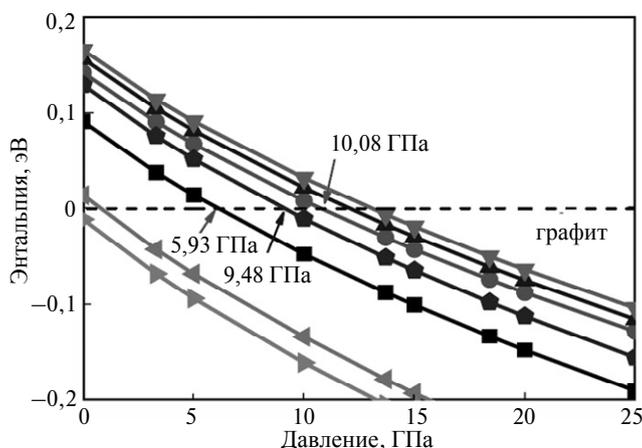


Рис. 9. Зависимость энтальпии ΔH от внешнего давления (в пересчете на атом) для серии 3D (sp^3) аллотропов углерода (относительно графита) [41]: S-углерод (■), H-углерод (●), Z-углерод (◆), W-углерод (▲), M-углерод (▼), лонсдейлит (◄), алмаз (►).

Разумеется, формирование и стабилизация 3D (sp^3) аллотропов может зависеть также от температуры. Однако для рассматриваемых материалов такие оценки пока отсутствуют.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние годы (2009–2012 гг.) предложена серия кристаллических 3D (sp^3) аллотропов углерода, “промежуточных” между графитом и алмазом, получение которых возможно при холодной барической обработке графита. Эти 3D (sp^3) аллотропы образуют группу новых сверхтвердых материалов с микротвердостью, промежуточной между H_V двух наиболее сверхтвердых материалов – алмаза и кубического BN. Постановка систематических работ по синтезу предложенных фаз, несомненно, будет иметь важное значение для создания новых углеродных СТМ.

Отмеченные прогностические успехи, по мнению автора, явились закономерным следствием двух основных факторов. Во-первых, в результате интенсивных исследований различных наноаллотропов углерода (фуллеренов, нанотрубок, наноалмазов, графена и т. д.) накоплен огромный опыт компьютерного моделирования углеродных структур и их свойств, в том числе механических. Во-вторых, в последние годы быстро развивались теоретические основы и способы моделирования такого сложного параметра, как микротвердость.

Наряду с рассмотренными 3D (sp^3) аллотропами, обсуждается возможность получения новых аморфных сверхтвердых углеродных материалов (так называемых аморфных алмазов) при сжатии стеклоуглерода, когда двухцентровые (sp^2) связи трансформируются в трехцентровые (sp^3) C–C-связи [77]. Очевидно, еще одна серия новых (sp^3) или “смешанных” ($sp^2 + sp^3$) аллотропов углерода (которые иногда называют “углеродными нанопенами” [25]), “промежуточных” между графитом и алмазом, может быть получена также при барической обработке ансамблей углеродных нанотрубок.

Представлено короткий огляд робіт останніх років (2009–2012 рр.), що спрямовані на пошуки нових 3D (sp^3) алотропних модифікацій вуглецю з підвищеною твердістю і виконаних за допомогою методів комп'ютерного матеріалознавства. Звернено увагу на принципи побудови структурних моделей, способи аналізу стабільності і оцінки микротвердості нових вуглецевих матеріалів.

Ключові слова: нові 3D (sp^3) алотропи вуглецю, структура, моделювання, стабільність, микротвердість.

A brief review has been presented of the recent studies aimed at searching for new 3D (sp^3) carbon allotropes of increased hardness and carried out using computational approaches. The principles of the construction of structural models, methods of the analysis of stability and assessments of microhardness of novel carbon materials have been considered.

Keywords: new 3D (sp^3) carbon allotropes, structure, modeling, stability, microhardness.

1. Zhang X. W., Zou Y. J., Yan H., Chen G. H. Research progress for novel superhard materials of B–C–N system // J. Inorgan. Mater. – 2000. – **15**, N 4. – P. 577–583.
2. Popov M., Koga Y., Fujiwara S. et al. Carbon nanocluster-based superhard materials // New Diamond Frontier Carbon Technol. – 2002. – **12**, N 4. – P. 229–260.
3. Brazhkin V., Lyapin A. Hard carbon phases prepared from fullerite C_{60} under high pressure // Ibid. – 2004. – **14**, N 5. – P. 259–278.
4. Dubrovinskaja N., Dubrovinsky L., Langenhorst F. et al. Nanocrystalline diamond synthesized from C_{60} // Diamond Relat. Mater. – 2005. – **14**, N 1. – P. 16–22.

5. *Ivanovskii A. L.* Assemblies of carbon and boron-nitrogen nanotubes and fullerenes: structure and properties // *Russ. J. Inorgan. Chem.* – 2008. – **53**, N 14. – P. 2083–2102.
6. *Ивановский А. Л.* Гипералмазы // *Ж. неорган. химии.* – 2008. – **53**, № 8. – С. 1368–1376.
7. *Покропивный В. В., Ивановский А. Л.* Новые наноформы углерода и нитрида бора // *Успехи химии.* – 2008. – № 10. – С. 899–937.
8. *Куракевич А. А.* Сверхтвердые фазы простых веществ и двойных соединений системы В—С—N—O: от алмаза до последних результатов (обзор) // *Сверхтв. материалы.* – 2009. – № 3. – С. 3–25.
9. *Ивановская В. В., Ивановский А. Л.* Моделирование новых сверхтвердых углеродных материалов на основе фуллеренов и нанотрубок // *Там же.* – 2010. – № 2. – С. 3–29.
10. *Zhou R. L., Liu R., Li L. et al.* Carbon nanotube superarchitectures: an *ab initio* study // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – **115**, N 37. – P. 18174–18185.
11. *Enyashin, A. N., Ivanovskii, A. L.* Graphene allotropes // *Phys. Stat. Sol. B.* – 2011. – **248**, N 8. – P. 1879–1883.
12. *Brazhkin V. V., Lyapin A. G.* Hard and superhard carbon phases synthesized from fullerites under pressure // *Сверхтв. материалы.* – 2012. – N 6. – С. 75–105.
13. *Zhao Z. C., Zhou X. F., Hu M. et al.* High-pressure behaviors of carbon nanotubes // *Там же.* – 2012. – N 6. – С. 40–57.
14. *Ivanovskii A. L.* Graphene-based and graphene-like materials // *Russ. Chem. Rev.* – 2012. – **81**, N 7. – P. 571–605.
15. *Bundy F. P., Kasper J. S.* Hexagonal diamond – a new form of carbon // *J. Chem. Phys.* – **46**, N 9. – P. 3437–3447.
16. *Mao W. L., Mao H. K., Eng P. J. et al.* Bonding changes in compressed superhard graphite // *Science.* – 2003. – **302**, N 5644. – P. 425–427.
17. *Hanfland M., Syassen K., Sonnenschein R.* Optical reflectivity of graphite under pressure // *Phys. Rev. B.* – 1989. – **40**, N 3. – P. 1951–1954.
18. *Hanfland M., Beister H., Syassen K.* Graphite under pressure: equation of state and first-order Raman modes // *Ibid.* – 1989. – **39**, N 17. – P. 12598–12603.
19. *Utsumi W., Yagi T.* Light-transparent phase formed by room-temperature compression of graphite // *Science.* – 1991. – **252**, N 5012. – P. 1542–1544.
20. *Zhao Y. X., Spain I. L.* X-ray diffraction data for graphite to 20 GPa // *Phys. Rev. B.* – 1989. – **40**, N 2. – P. 993–997.
21. *Yagi T., Utsumi W., Yamakata M. et al.* High-pressure *in situ* x-ray-diffraction study of the phase transformation from graphite to hexagonal diamond at room temperature // *Ibid.* – 1992. – **46**, N 10. – P. 6031–6039.
22. *Wang T., Lee K. K. M.* From soft to superhard: fifty years of experiments on cold-compressed graphite // *Сверхтв. материалы.* – 2012. – N 6. – С. 25–39.
23. *Ribeiro F. J., Tangney P., Louie S. G., Cohen M. L.* Structural and electronic properties of carbon in hybrid diamond-graphite structures // *Phys. Rev. B.* – 2005. – **72**, N 21, art. 214109.
24. *Ribeiro F. J., Tangney P., Louie S. G., Cohen M. L.* Hypothetical hard structures of carbon with cubic symmetry // *Ibid.* – 2006. – **74**, N 17, art. 172101.
25. *Kuc A., Seifert G.* Hexagon-preserving carbon foams: properties of hypothetical carbon allotropes // *Ibid.* – 2006. – **74**, N 21, art. 214104.
26. *Xu B., Wang L. M., Zhou X. F. et al.* Three dimensional carbon-nanotube polymers // *ACS NANO.* – 2011. – **5**, N 9. – P. 7226–7234.
27. *Li Q., Ma Y., Oganov A. R. et al.* Superhard monoclinic polymorph of carbon // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – **102**, N 17, art. 175506.
28. *Liang Y., Zhang W., L. Chen L.* Phase stabilities and mechanical properties of two new carbon crystals // *Europhys. Lett.* – 2009. – **87**, art. 56003.
29. *Itoh M., Kotani M., Naito H. et al.* New metallic carbon crystal // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – **102**, N 5, art. 055703.
30. *Rignanese G. M., Charlier J. C.* Hypothetical three-dimensional all- sp^2 carbon phase // *Phys. Rev. B.* – 2008. – **78**, N 12, art. 125415.
31. *Umamoto K., Wentzcovitch R. M., Saito S., Miyake T.* Body-centered tetragonal C_4 : a viable sp^3 carbon allotrope // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – **104**, N 12, art. 125504.
32. *Xu Y., Gao F., Hao X.* Theoretical hardness and ideal tensile strength of bct- C_4 // *Phys. Stat. Sol. (RRL).* – 2010. – **4**, N 8–9. – P. 200–202.
33. *Wang J. T., Chen C., Kawazoe Y.* Low-temperature phase transformation from graphite to sp^3 orthorhombic carbon // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – **106**, N 7, art. 075501.

34. Zhao Z., Xu B., Zhou X. F. et al. Novel superhard carbon: C-centered orthorhombic C8 // Ibid. – 2011. – **107**, N 21, art. 215502.
35. Sheng X. L., Yan Q. B., Ye F. et al. T-carbon: a novel carbon allotrope // Ibid. – 2011. – **106**, N 15, art. 155703.
36. Еняшин А. Н., Бамбуров В. Г., Ивановский А. Л. Стабильность, структурные, упругие и электронные свойства 3D (sp^3) аллотропов углерода по данным DFTB расчетов // Доклады РАН. Сер. физ. химия. – 2012. – **442**, № 1. – С. 63–66.
37. Zhou X. F., Qian G. R., Dong X. et al. *Ab initio* study of the formation of transparent carbon under pressure // Phys. Rev. B. – 2010. – **82**, N 13, art. 134126.
38. Chen X. Q., Niu H., Franchini C. et al. Hardness of T-carbon: density functional theory calculations // Ibid. – 2011. – **84**, N 12, art. 121405(R).
39. Amsler M., Flores-Livas J. A., Lehtovaara L. et al. Crystal structure of cold compressed graphite // Phys. Rev. Lett. – 2012. – **108**, N 6, art. 065501.
40. Niu H., Wei P., Sun Y. et al. Electronic, optical, and mechanical properties of superhard cold-compressed phases of carbon // Appl. Phys. Lett. – 2011. – **99**, N 3, art. 031901.
41. He C., Sun L. Z., Zhang C. X. et al. New superhard carbon phases between graphite and diamond // Solid State Commun. – 2012. – **152**, N 16. – P. 1560–1563.
42. Selli R., Baburin I. A., Martonak R., Leoni S. Superhard sp^3 carbon allotropes with odd and even ring topologies // Phys. Rev. B. – 2011. – **84**, N 16, art. 161411(R)
43. Li D., Bao K., Tian F. et al. Lowest enthalpy polymorph of cold-compressed graphite phase // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – **14**. – P. 4347–4350.
44. Zhu Q., Oganov A. R., Salvado M. A. et al. Denser than diamond: *ab initio* search for superdense carbon allotropes // Phys. Rev. B. – 2011. – **83**, N 19, art. 193410.
45. Wang J. T., Chen C., Wang D. S. et al. Phase stability of carbon clathrates at high pressure // J. Appl. Phys. – 2010. – **107**, N 6, art. 063507.
46. Yao Y., Tse J. S., Sun J. et al. Comment on “New metallic carbon crystal” // Phys. Rev. Lett. – 2009. – **102**, N 22, art. 229601.
47. Niu H., Chen X. Q., Wang S. et al. Families of superhard crystalline carbon allotropes induced via cold-compressed graphite and nanotubes // arXiv:1203.2998 (2012)
48. Boulfelfel S. E., Q. Zhu Q., Oganov A. R. Novel sp^3 forms of carbon predicted by evolutionary metadynamics and analysis of their synthesizability using transition path sampling // Сверхтв. материалы. – 2012. – № 6. – С. 12–24.
49. Муханов В. А., Куракевич А. А., Соложенко В. Л. Взаимосвязь твердости и сжимаемости веществ с их строением и термодинамическими свойствами // Там же. – 2008. – № 6. – С. 10–22.
50. Gao F. M., Gao L. H. Microscopic models of hardness // Там же. – 2010. – № 3. – С. 9–32.
51. Oganov A. R., Lyakhov A. O. Towards the theory of hardness of materials // Там же. – 2010. – № 3. – P. 3–8.
52. Mukhanov V. A., Kurakevych O. O., Solozhenko V. L. Thermodynamic model of hardness: particular case of boron-rich solids // Там же. – 2010. – № 3. – P. 33–45.
53. Li Q., Wang H., Ma Y. M. Predicting new superhard phases // Там же. – 2010. – № 3. – С. 66–81.
54. Ивановский А. Л. Поиск новых сверхтвердых и несжимаемых материалов на основе высших боридов s, p, d-металлов // Там же. – 2011. – № 2. – С. 3–21.
55. Ivanovskii A. L. Mechanical and electronic properties of diborides of transition 3d-5d metals from first principles: toward search of novel superhard and incompressible materials // Progr. Mater. Sci. – 2012. – **57**, N 1. – P. 184–228.
56. Tian Y., Xu B., Zhao Z. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals // Int. J. Refract. Metals Hard Mater. – 2012. – **33**, N 1. – P. 93–106.
57. He Ch., Sun L. Z., Zhong J. Prediction of superhard carbon allotropes from the segment combination method // Сверхтв. материалы. – 2012. – № 6. – С. 58–74.
58. Sharma A. K., Narayan J. Synthesis and processing of superhard carbon nitride solids // Intern. Mater. Rev. – 1997. – **42**, N 4 – P. 137–154.
59. Badding J. V. Solid-state carbon nitrides // Adv. Mater. – 1997. – **9**, N 11. – P. 877–890.
60. Enyashin A. N., Ivanovskii A. L. Structural models and electronic properties of cage-like C_3N_4 molecules // Diamond Relat. Mater. – 2005. – **14**, N 1. – P. 1–5.
61. Goglio G., Foy D., Demazeau G. State of art and recent trends in bulk carbon nitrides synthesis // Mater. Sci. Eng. R. – 2008. – **58**, N 6. – P. 195–227
62. Lyakhov A. O., Oganov A. R. Evolutionary search for superhard materials: methodology and applications to forms of carbon and TiO_2 // Phys. Rev. B. – 2011. – **84**, N. 9. – art. 092103.

63. Wu Z. J., Zhao E. J., Xiang H. P. et al. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles // *Ibid.* – 2007. – **76**, N 5, art. 054115.
64. Jiang X., Zhao J., Jiang X. Correlation between hardness and elastic moduli of the covalent crystals // *Comput. Mater. Sci.* – 2011. – **50**, N 7. – P. 2287–2290.
65. Teter D. M. Computational alchemy: the search for new superhard materials // *MRS Bull.* – 1998. – **23**, N 1. – P. 22–27.
66. Jiang X., Zhao J., Wu A. et al. Mechanical and electronic properties of B₁₂-based ternary crystals of orthorhombic phase // *Phys.: Condens. Matter.* – 2010. – **22**, N 31, art. 315503.
67. Miao N., Sa B., Zhou J., Sun Z. Theoretical investigation on the transition-metal borides with Ta₃B₄-type structure: a class of hard and refractory materials // *Comput. Mater. Sci.* – 2011. – **50**, N 4. – P. 1559–1566.
68. Chen X. Q., Niu H., Li D., Li Y. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses // *Intermetallics.* – 2011. – **19**, N 9. – P. 1275–1281.
69. Gao F., He J., Wu E. et al. Hardness of covalent crystals // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – **91**, N 1, art. 015502.
70. Gao F. Theoretical model of intrinsic hardness // *Phys. Rev. B.* – 2006. – **73**, N 13, art. 132104.
71. Guo X., Li L., Liu Z. et al. Hardness of covalent compounds: roles of metallic component and *d* valence electrons // *J. Appl. Phys.* – 2009. – **104**, N 2, art. 023503.
72. Simunek A., Vackar J. Hardness of covalent and ionic crystals: first-principle calculations // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – **96**, N 8, art. 085501.
73. Li K., Wang X., Zhang F., Xue D. Electronegativity identification of novel superhard materials // *Ibid.* – 2008. – **100**, N 22, art. 235504.
74. Enyashin A. N., Ivanovskii A. L. Structural, electronic, cohesive, and elastic properties of diamondlike allotropes of crystalline C₄₀ // *Phys. Rev. B.* – 2008. – **77**, N 11, art. 113402.
75. Enyashin A. N., Ivanovskii A. L. Structural, electronic and elastic properties of ultra-light diamond-like crystalline allotropes of carbon-functionalized fullerenes C₂₈ // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – **473**, N 1–3. – P. 108–110.
76. Zhou X. F., Qian G. R., Dong X. et al. *Ab initio* study of the formation of transparent carbon under pressure // *Phys. Rev. B.* – 2010. – **82**, N 13, art. 134126.
77. Lin Y., Zhang L., Mao H. K. et al. Amorphous diamond: a high-pressure superhard carbon allotrope // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – **107**, N 17, art. 175504.