Письма в ЖЭТФ, том 105, вып. 7, с. 411 – 418

Новые аллотропные формы углерода на основе фуллеренов C_{60} и C_{20} с особыми механическими характеристиками

Ю. А. Квашнина[a,b1)], *Д. Г. Квашнин*[c,d,e], *А. Г. Квашнин*[b,f], *П. Б. Сорокин*[a,c,d]

[a] *Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, 108840 Москва, Троицк, Россия*

[b] *Московский физико-технический институт (государственный университет), 141701 Долгопрудный, Россия*

[c] *Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 119049 Москва, Россия*

[d] *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119334 Москва, Россия*

[e] *Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова, 117997 Москва, Россия*

[f] *Сколковский институт науки и технологий, 143026 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 февраля 2017 г.

В работе рассмотрены новые аллотропные формы углерода, основанные на фуллеренах C_{60} и C_{20}. С помощью эволюционного алгоритма найдены наиболее стабильные углеродные соединения, изучены их кристаллическая структура (спектры рентгеновской дифракции), электронные (зонная структура) и механические (модули упругости, твердость) характеристики. Найдена фаза углерода, имеющая тетрагональную симметрию с механическими свойствами, близкими к свойствам кристалла алмаза и обладающая малой шириной запрещенной зоны.

DOI: 10.7868/S0370274X17070013

Введение. Углерод всегда привлекал к себе особое внимание исследователей, прежде всего, из-за своей уникальной способности образовывать структуры с различным типом гибридизации химических связей (sp-, sp^2-, и sp^3). На сегодняшний момент кристаллические формы углерода включают в себя графит, алмаз, гексагональный алмаз (лонсдейлит), нанотрубки, фуллерены и даже атомные цепочки (карбины) [1–7] с кардинально отличающимися друг от друга свойствами. Так, например, при нормальных условиях кубическая фаза алмаза является самым твердым материалом, в то время как графит – другой предельный случай углеродных аллотропных форм – является наименее твердым материалом в силу своей слоистой природы и наличия слабых ван дер ваальсовых сил между слоями.

Важно, что в отсутствии катализаторов, графит может быть трансформирован в фазу кубического алмаза посредством сжатия под давлением выше 15 ГПа и температуре выше 1300 К [8–11]. Существующие теоретические предсказания свидетельствуют о возможности снижения давления фазового перехода "нанографит-наноалмаз" посредством химически индуцированного фазового перехода, который приводит к формированию ультратонких алмазных пленок из исходного многослойного графена [12, 13]. С другой стороны, холодное сжатие графита при комнатной температуре приводит к образованию прозрачной и твердой фазы, с неизвестной структурой, отличающейся от гексагонального и кубического алмаза [3, 4, 6, 14–16]. Вышеописанные факты свидетельствуют об уникальности углеродных структур и о широких перспективах для их изучения.

Гибкость в сочетании с высокой прочностью связей С-С позволяет формировать сверх- и ультратвердые углеродные материалы. На сегодняшний день предсказано большое количество модификаций углерода, включающих в себя, в том числе, и комбинирование четырех-, пяти-, шести-, семи- и восьмичленных колец углерода [17–25]. В 1998 г. был синтезирован новый ультратвердый углеродный материал "тиснумит", демонстрирующий рекордные механические характеристики [26, 27]. В ряде теоретических работ проводилось исследование по предсказанию и расшифровке атомной структуры "тиснумита" [28, 29]. В работах [6] и [30] также был синтезирован ультратвердый углеродный материал путем сжатия графита и фуллерита соответственно. Недавно с помощью эволюционного алгоритма была предсказана новая аллотропная модификация углерода, названная М-углеродом [24], получено, что смесь графита и М-углерода после процедуры сжатия хорошо объяс-

1)e-mail: jakvashnina@gmail.com

няет спектр рентгеновской дифракции полученного в [6] материала.

Большое разнообразие экспериментально полученных и теоретически предсказанных фаз углерода свидетельствует о важности продолжения поиска новых углеродных фаз, например, имеющих механические характеристики, сопоставимые с алмазом, но при этом обладающих меньшей шириной запрещенной зоны, что необходимо для развития углеродной электроники. Действительно, алмазная электроника [31, 32] является перспективной областью из-за высокой подвижности носителей зарядов в реальных условиях [33–35]. Тот факт, что ультратвердые материалы, полученные в работах [26, 27, 30], содержат в своей основе полимеризованные фуллерены C_{60}, свидетельствует о том, что первоначальная структура из полимеризованных фуллеренов может быть использована как основа для создания новых аллотропных углеродных материалов при определенных внешних воздействиях. Их сверхвысокие механические характеристики также будут перспективны и для применения в углеродной электронике. Кроме того, материалы на основе полимеризованных фуллеренов C_{20} могут иметь сравнительно небольшую запрещенную зону, около 1.5 эВ и, благодаря наличию выразительных пиков электронной плотности около энергии Ферми, могут обладать сверхпроводящими свойствами [36].

В данной работе предсказаны и изучены новые сверхтвердые аллотропные формы углерода на основе кристаллов фуллерита с помощью эволюционного алгоритма и выполнено комплексное исследование их свойств. В первой части приведена расшифровка атомной структуры, пространственной группы симметрии и параметров ячейки новых материалов на основе углерода, а также предложена их классификация. Вторая часть работы посвящена комплексному исследованию механических свойств предложенных кристаллов, в частности, был рассчитан тензор упругости, оценены значения объемного модуля упругости и твердости по Виккерсу, проведено их сравнение с имеющимися данными по алмазу и фуллериту. Также были предсказаны электронные свойства рассматриваемых структур, отличные от ранее исследованных твердых углеродных фаз.

Методы исследования. Предсказание кристаллической структуры проводили методом классической молекулярной механики, объединенным с эволюционным алгоритмом предсказания кристаллических структур, реализованном в программном пакете USPEX [37–39]. Для эволюционного поиска в качестве исходных были использованы две структуры, предложенные М. О'Киффи (M. O'Keeffe) [40] и Л.А. Чернозатонским [41], основанные на 3D-полимеризованных фуллеренах C_{60}, и структура на основе полимеризации фуллеренов C_{20} [42], состоящие из 120 и 40 атомов в элементарной ячейке. В процессе поиска первое поколение структур генерировалось произвольным образом с количеством атомов в элементарной ячейке от 32 до 60. Среди первого поколения структур были 3 заранее заданные на основе фуллеренов C_{60} и C_{20} и 67 произвольно сгенерированных структур. Последующие поколения были получены из наиболее энергетически выгодных структур первого поколения с использованием операторов наследственности (40 %), мягкой трансформации (20 %) и превращения (20 %). Оставшиеся 20 % структур были получены с помощью генерирования структур случайных симметрий [37–39]. Оптимизацию атомной геометрии в процессе поиска проводили с использованием межатомного потенциала Бреннера-Стюарта [43] в программном пакете LAMMPS [44].

Электронную структуру и механические свойства самых стабильных соединений рассчитывали методом теории функционала электронной плотности (DFT) в рамках метода присоединенных плоских волн с применением периодических граничных условий, реализованного в программном пакете VASP [45, 46]. Обменно-корреляционный функционал был выбран в параметризации Пердью–Бурке–Эрнзенхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof, PBE) [47]. Энергия обрезания плоских волн была выбрана равной 500 эВ. Для обеспечения достаточной точности был выбран набор k-точек $8 \cdot 8 \cdot 8$ в первой зоне Бриллюэна исследуемых структур согласно схеме Монхроста–Пака [48]. Оптимизацию геометрии проводили до тех пор, пока силы, действующие на каждый атом, не становились менее, чем 0.01 эВ/Å.

Твердость предложенных структур была рассчитана с использованием двух моделей твердости: модель, предложенная Гао (Gao) и др. [49] (H_{G}) и Ченом (Chen) и др. [50] (H_{C}). В модели Чена твердость оценивается, исходя из объемного и сдвиговых модулей материала, что дает более точные результаты [50], в то время как модель Гао основана на том, что твердость ковалентного кристалла прямо пропорциональна количеству ковалентных связей в элементарной ячейке и ширине запрещенной зоны кристалла [49]. Объемный и сдвиговый модули рассчитывали из усреднения Фохта–Райса–Хилла [51].

Для корректного описания механических характеристик предсказанных материалов были проведены тестовые расчеты по определению структуры и

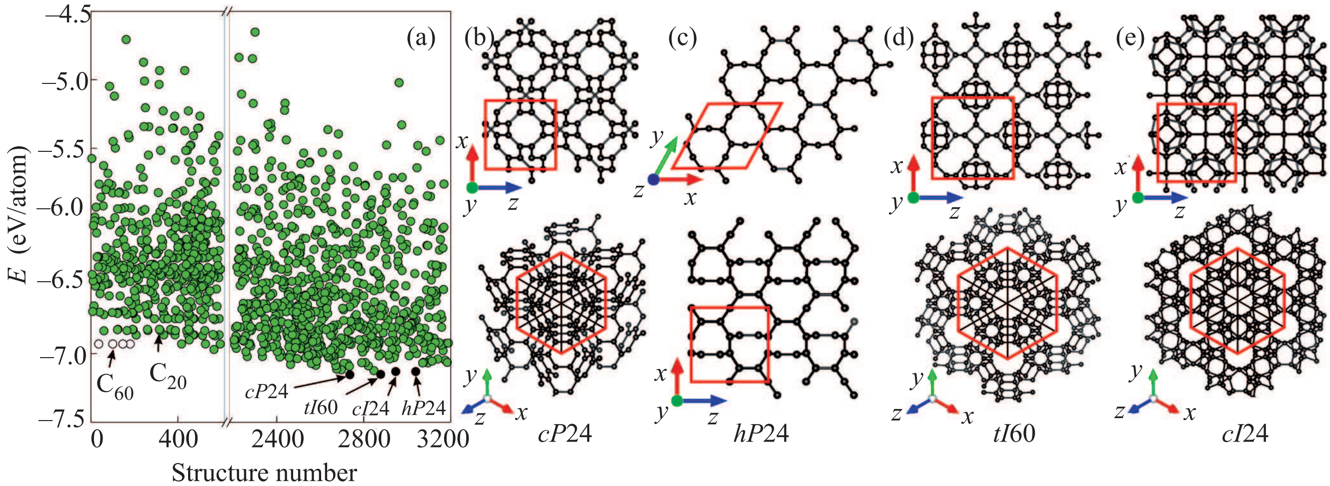

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Зависимость энергии от номера структуры. Черным выделены структуры с наименьшей энергией, исследуемые в работе. Белым цветом выделены исходные структуры на основе C_{60} и C_{20}. (b–e) – Атомные структуры предсказанных новых аллотропных форм углерода: $cP24$, $hP25$, $tI60$ и $cI24$, соответственно. Обозначения Пирсона каждой из фаз приведены под каждой структурой. Многоугольниками выделены рассматриваемые элементарные ячейки

Таблица 1. Атомная структура предсказанных кристаллических структур на основе фуллеритов

Структурные параметры	Углеродные структуры				
	$cP24$	$hP24$	$tI60$	$cI24$	Алмаз ($cF8$)
ρ, г/см^3	2.23	2.31	3.28	2.55	3.53
Группа симметрии	$Pn\bar{3}m$	$P6_3/mmm$	$I4/mmm$	$Im\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$
a, Å	6.20	6.43	8.37	7.55	3.562
b, Å	6.15	6.43	8.25	7.55	3.562
c, Å	6.23	5.85	8.41	7.55	3.562
V, Å^3/атом	9.38	8.64	6.19	7.81	5.64
$\langle$C-C$\rangle sp^3$, Å	–	–	1.568	1.472	1.532
$\langle$C-C$\rangle sp^2$, Å	1.463	1.478	–	1.643	–
Координаты неэквивалентных атомов (x, y, z)					
C1	(0.5000, 0.1633, 0.6633)	(0.1856, 0.3712, 0.1352)	(0.2500, 0.0000, 0.5000)	(0.0000, 0.2170, −0.3555)	(0.3750, 0.3750, 0.3750)
C2	–	(0.3930, 0.0000, 0.0000)	(0.0000, 0.1527, 0.3079)	(−0.3067, 0.0000, 0.0000)	

механических свойств алмаза. С помощью DFT-PBE погрешность, полученная в ходе расчета параметров решетки алмаза, составила 0.06 % (в сравнении с экспериментальными данными из работы [52]: $a_{\text{calc}} = 3.566$ Å и $a_{\text{exp}} = 3.568$ Å. Рассчитанные значения объемного модуля упругости и твердости по Виккерсу составили 432.3 ГПа, 93.5 ГПа (модель Гао) и 97.6 ГПа (модель Чена) соответственно, что находится в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными ($B_0 = 442$ ГПа [53] и $H_v = 96 \pm 5$ ГПа [54]). Рассчитанная ширина запрещенной зоны алмаза составила 4.5 эВ, что является ниже экспериментального значения (5.45 эВ [55]) в силу систематического занижения ширины запрещенной зоны, обусловленного особенностями метода DFT-PBE.

Определение кристаллической структуры. В процессе эволюционного поиска были рассмотрены более 3000 структур, состоящих из 120 и 40 атомов в элементарной ячейке (см. рис. 1a), среди которых самые низкоэнергетические (выделены красным цветом) были детально исследованы. Важно, что все рассматриваемые структуры в процессе поиска основаны на фазах полимеризованных молекул C_{60} (модели О'Киффи [40] и Чернозатонского [41]) и C_{20} [42]. Атомные структуры наиболее стабильных предсказанных соединений представлены на рис. 1b–d. Все предсказанные структуры в данной работе были классифицированы согласно символам Пирсона [56]. Красными линиями на рис. 1 выделены границы их элементарных ячеек. Детальная информация о симметрии и структурных параметрах приведена в табл. 1.

Следует отметить, что структуры $cP24$ и $hP24$ (см. рис. 1b и c) полностью состоят из sp^2-гибридизованного углерода, а $tI60$ состоит из sp^3-гибридизованного углерода. Последняя рассматриваемая структура $cI24$ состоит из смеси sp^2 и sp^3 гибридизованных атомов углерода (см. рис. 1e). Важно отметить, что хотя полученные структуры основаны на полимеризованных молекулах C_{60} и C_{20}, они не состоят напрямую из фуллеренов, а некоторые из них имеют структуру цеолита, как можно видеть из рис. 1b, e, что потенциально позволяет говорить о их возможном использовании как адсорбентов или молекулярных сит. Структуры $cP24$ и $cI24$ имеют кубическую симметрию, а $hP24$ и $tI60$ обладают гексагональной и тетрагональной симметрией соответственно. Следует отметить, что такая пористая структура предложенных аллотропных форм приводит к меньшей, по сравнению с алмазом, плотности. На рис. 2 показаны рассчитанные спектры рентгеновской дифракции для предсказанных аллотропных форм углерода в сравнении с ранее изученными фазами фуллеритов [40, 41]. Для моделирования спектров рентгеновской дифракции использована длина волны Cu-Kα, равная 1.54 Å. Важно отметить, что спектры структур $cI24$ и $tI60$ наиболее схожи со спектрами фуллеритов. Характерные пики на 12° и 21° и схожесть со спектрами фуллеритов говорят о том, что структуры состоят из отдельных молекул, полимеризованных в кристалл. В самом деле, структура $tI60$ состоит из соединенных между собой молекул кубана посредством шестичленных углеродных колец, что также свидетельствует о структуре, подобной цеолиту. Отличие спектра структуры $hP24$ от спектров фуллеритов свидетельствует об отсутствии полимеризованных молекул в ее составе, что также видно из рис. 1c.

Для каждой из предсказанных структур были рассчитаны основные механические характеристики, такие как тензор упругости, объемный модуль упругости, модуль Юнга, сдвиговый модуль и коэффициент Пуассона. Используя полученные данные, можно

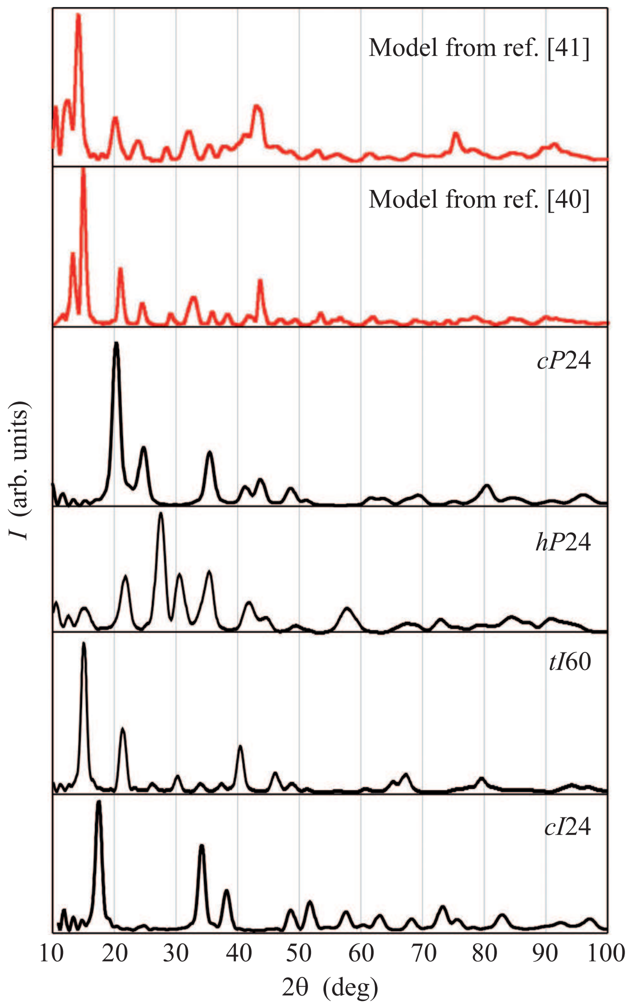

Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры рентгеновской дифракции для предсказанных аллотропных форм углерода и для ранее изученных структур (модели Чернозатонского и О'Киффи)

вычислить скорости распространения акустических волн:

$$v_{\mathrm{LA}} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}, \quad v_{\mathrm{TA}} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}, \tag{1}$$

где C_{11}, C_{12} – упругие константы, ρ – плотность. Кроме того, зная упругий тензор и основные характеристики материала, можно оценить температуру Дебая с помощью выражения [57]:

$$\vartheta_{\mathrm{D}} = \frac{h}{k_{\mathrm{B}}} \left[\frac{3n}{4\pi}\left(\frac{N_{\mathrm{A}}\rho}{M}\right)\right]^{\frac{1}{3}} v_m, \tag{2}$$

где h, k_{B}, N_{A} – постоянные Планка, Больцмана и число Авогадро соответственно, v_m – средняя скорость

Таблица 2. Рассчитанные значения объемного модуля упругости, сдвигового модуля, модуля Юнга, коэффициента Пуассона и основных констант упругости для предсказанных аллотропных форм углерода

Рассчитанные характеристики	Углеродные структуры				
	$cP24$	$hP24$	$tI60$	$cI24$	Алмаз ($cF8$)
B_0, ГПа	242.2	241.2	345.4	208.5	426.1
G, ГПа	113.8	110.2	404.5	151.2	527.9
Y, ГПа	295.2	286.9	872.8	365.3	1120.9
ν	0.37	0.29	0.105	0.15	0.1
C_{11}, ГПа	339.9	343.5	867.5	519.6	1053
C_{22}, ГПа	339.9	343.5	867.5	394.2	1053
C_{33}, ГПа	339.9	476.7	867.5	394.2	1053
C_{44}, ГПа	155.8	105.3	421.9	125.3	574
C_{55}, ГПа	155.8	113.5	421.9	107.3	574
C_{66}, ГПа	155.8	113.5	421.9	107.3	574
C_{12}, ГПа	199.6	140.4	102.6	117.1	126.7
C_{13}, ГПа	199.6	186.2	102.6	117.1	126.7
C_{23}, ГПа	199.6	186.2	102.6	151.3	126.7
v_{LA}, км/с	12.19	12.64	16.41	14.27	17.28
v_{TA}, км/с	6.63	5.75	10.91	9.14	11.46
ϑ_D, К	915	1073	1933	1506	2290

распространения акустической волны, вычисляемая как

$$v_m = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{v_{\mathrm{TA}}^3} - \frac{1}{v_{\mathrm{LA}}^3}\right)\right]^{-3}. \qquad (3)$$

Для расчета упругого тензора каждую структуру подвергали соответствующей деформации, и на каждом шаге проводили оптимизацию геометрии. Полученные зависимости упругой энергии от деформации материала дают возможность оценивать упругие постоянные материала, а затем находить остальные характеристики материала, такие как объемный и сдвиговый модули, модуль Юнга и коэффициент Пуассона. Все полученные данные приведены в табл. 2.

Среди всех предсказанных структур наибольшим значением объемного модуля упругости ($B_0 = 345.4$ ГПа) обладает структура $tI60$ (см. рис. 1d), состоящая из соединенных между собой молекул кубана посредством шестичленных углеродных колец. Она же имеет и наибольшее значение упругой константы C_{11}, равное 867.5 ГПа, что на 185.5 ГПа меньше, чем у алмаза (см. табл. 2). Стоит отметить, что упругие модули данного соединения, близкие к алмазу, напрямую связаны с его высокой плотностью, которая является наибольшей среди предсказанных структур. Также следует отметить, что сдвиговый модуль упругости $tI60$ также, как и у алмаза, больше его объемного модуля упругости, а коэффициент Пуассона практически равен алмазному. Близкими значениями обладают α-SiO_2 и различные силикаты на основе магния и кальция [58].

Рассчитанные значения скоростей распространения продольных и поперечных акустических волн свидетельствуют о схожести структуры $tI60$ с алмазом. Скорости составили 16.41 и 10.91 км/с для продольных и поперечных акустических волн соответственно. Температура Дебая для соединения $tI60$ также близка к алмазной (1933 и 2290 К для $tI60$ и алмаза соответственно). Остальные предсказанные структуры демонстрируют сравнительно близкие механические характеристики. Все данные по исследованию механических свойств представлены в табл. 2 и сравнены с механическими характеристиками алмаза.

Помимо объемного модуля упругости, еще одной важнейшей механической характеристикой материала является его способность сопротивляться проникновению индентора внутрь материала, называемой твердостью. Твердость – интегральная характеристика материала и, обычно, в экспериментах определяется как отношение нагрузки на поверхность образца к площади индентора, и не может быть рассчитана напрямую с помощью *ab initio* расчетов. В последнее время развивается большое количество эмпирических приближений, позволяющих оценивать твердость многокомпонентных кристаллов [49, 50, 59]. В данной работе использованы два метода, предложенные Гао и др. [49] и Ченом и др. [50]. Первый метод позволяет проводить оценки

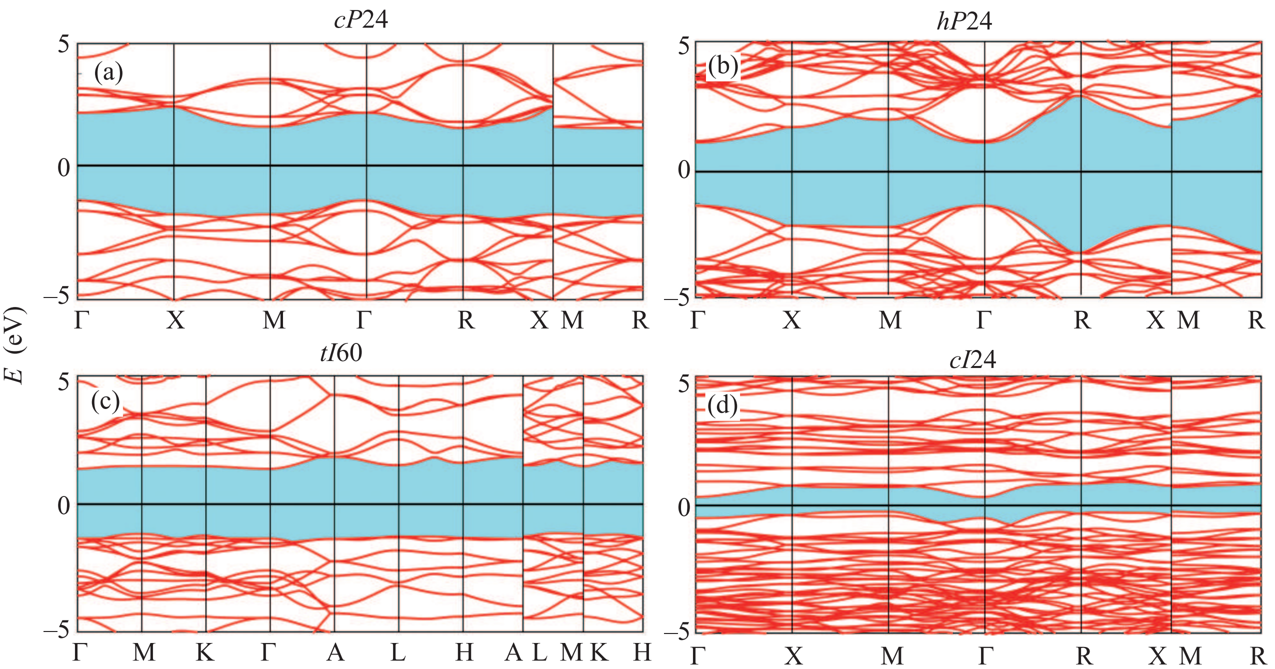

Рис. 3. (Цветной онлайн) Электронные свойства предсказанных новых аллотропных форм углерода

твердости по Виккерсу, основываясь только на данных, полученных из оптимизации атомной геометрии структуры, в предположении о неполярности химических связей в материале [49]. В основе этого метода лежит уравнение $H_G = 556\frac{N_a}{d^{2.5}}$, где d и N_a – длина связи (в ангстремах) и количество ковалентных связей на единицу объема. Оценка твердости методом Чена проводится исходя из рассчитанных сдвиговых и объемных модулей материалов с помощью уравнения $H_C = 2(k^2G)^{0.585} - 3$, где $k = G/B_0$. Предполагается, что модель Чена более корректно описывает различные материалы, вследствие того, что она основана на значениях их упругих констант.

В табл. 3 представлены значения твердости для предсказанных аллотропных форм углерода, рассчитанные с использованием моделей Гао [49] и Чена [50]. Было получено, что структура $tI60$ демонстрирует наивысшее значение твердости (81.2 и 77.6 ГПа, рассчитанные методами Гао и Чена соответственно) по сравнению с остальными рассматриваемыми фазами, но, тем не менее, не превышающее твердость алмаза.

Таблица 3. Значения твердости, рассчитанные с использованием моделей Гао [49] и Чена [50] для предсказанных новых аллотропных форм углерода в сравнении с алмазом

Значения твердости	Углеродные структуры				
	$cP24$	$hP24$	$tI60$	$cI24$	Алмаз ($cF8$)
H_G, ГПа	50.8	62.1	81.2	33.6	93.5
H_C, ГПа	9.5	10.2	77.6	29.9	97.6

Метод Гао предсказывает наименьшую твердость у $cP24$ и $cI24$, в то время как метод Чена свидетельствует о том, что структуры $cP24$ и $hP24$ должны обладать наименьшей твердостью, поскольку имеют наименьшие значения сдвигового модуля, вносящего основной вклад в оценку твердости.

Для всех соединений было проведено исследование их электронной зонной структуры и ширины запрещенной зоны (рис. 3). Получено, что предсказанные структуры имеют ширину запрещенной зоны около 2.5 эВ, за исключением структуры $cI24$, запрещенная зона которой составляет 0.53 эВ (принимая во внимание систематическое занижение запрещенной зоны с помощью DFT-PBE). Только соединение $tI60$ имеет прямую запрещенную зону, равную 2.42 эВ, в которой потолок валентной зоны и дно зоны проводимости находятся в Г-точке (см. рис. 3c). У остальных рассмотренных структур запрещенная зона непрямая. Относительно небольшое значение запрещенной зоны и прямой переход позволяют сделать вывод о возможности применения данных предсказанных аллотропных углеродных модификаций в электронике.

Выводы. С помощью эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур на основе эмпирического потенциала было проведено предсказание четырех новых аллотропных устойчивых фаз углерода на основе полимеризованных молекул C_{60} и C_{20}. С помощью теории функционала электронной плотности были изучены атомная структура, механические и электронные свойства предсказанных фаз. Была предсказана новая стабильная сверхтвердая фаза углерода $tI60$, имеющая пространственную группу симметрии $I4/mmm$ с объемным модулем, равным 345.4 ГПа, которая может быть принципиально получена наряду с М-фазой углерода [6] посредством холодного сжатия смеси графита и фуллеренов C_{60}. Все исследованные структуры имеют прямую запрещенную зону < 2.5 эВ, что говорит об их потенциальном применении в электронике.

Авторы благодарны за обсуждение полученных результатов проф. д.ф.-м.н. Л.А. Чернозатонскому. Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ: проект 14.583.21.0005 (#RFMEFI58314X0005). Расчеты выполнены с использованием ресурсов межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

1. A. M. Sladkov and Y. P. Kudryavtsev, Russ. Chem. Rev. **32**, 229 (1963).
2. H. K. Mao and R. J. Hemley, Nature **351**, 721 (1991).
3. W. U. A. T. Yagi, Science **252**, 1542 (1991).
4. T. Yagi, W. Utsumi, M. Yamakata, T. Kikegawa, and O. Shimomura, Phys. Rev. B **46**, 6031 (1992).
5. J. R. Patterson, A. Kudryavtsev, and Y. K. Vohra, Appl. Phys. Lett. **81**, 2073 (2002).
6. W. L. Mao, H. Mao, P. J. Eng, T. P. Trainor, M. Newville, C. Kao, D. L. Heinz, J. Shu, Y. Meng, and R. J. Hemley, Science **302**, 425 (2003).
7. W. Utsumi, T. Okada, T. Taniguchi, K. Funakoshi, T. Kikegawa, N. Hamaya, and O. Shimomura, J. Phys. Condens. Matter **16**, S1017 (2004).
8. R. B. Aust and H. G. Drickamer, Science **140**, 817 (1963).
9. R. Clarke and C. Uher, Adv. Phys. **33**, 469 (1984).
10. T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, and H. Sumiya, Nature **421**, 599 (2003).
11. H. Sumiya and T. Irifune, J. Mater. Res. **22**, 2345 (2007).
12. A. G. Kvashnin, L. A. Chernozatonskii, B. I. Yakobson, and P. B. Sorokin, Nano Lett. **14**, 676 (2014).
13. A. G. Kvashnin and P. B. Sorokin, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 541 (2014).
14. M. Hanfland, K. Syassen, and R. Sonnenschein, Phys. Rev. B **40**, 1951 (1989).
15. Y. X. Zhao and I. L. Spain, Phys. Rev. B **40**, 993 (1989).
16. K. J. Takano, H. Harashima, and M. Wakatsuki, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L860 (1991).
17. A. R. Oganov and C. W. Glass, J. Chem. Phys. **124**, 244704 (2006).
18. S. E. Boulfelfel, A. R. Oganov, and S. Leoni, Sci. Rep. **2**, 471 (2012).
19. Y. Wang, J. E. Panzik, B. Kiefer, and K. K. M. Lee, Sci. Rep. **2**, 520 (2012).
20. Q. Li, Y. Ma, A. R. Oganov, H. Wang, H. Wang, Y. Xu, T. Cui, H.-K. Mao, and G. Zou, Phys. Rev. Lett. **102**, 175506 (2009).
21. J.-T. Wang, C. Chen, and Y. Kawazoe, Phys. Rev. Lett. **106**, 75501 (2011).
22. C. He, L. Sun, C. Zhang, X. Peng, K. Zhang, and J. Zhong, Solid State Commun. **152**, 1560 (2012).
23. F. Tian, X. Dong, Z. Zhao, J. He, and H.-T. Wang, J. Phys. Condens. Matter **24**, 165504 (2012).
24. D. Selli, I. A. Baburin, R. Martoňák, and S. Leoni, Phys. Rev. B **84**, 161411 (2011).
25. Yu. A. Kvashnina, A. G. Kvashnin, and P. B. Sorokin, J. Appl. Phys. **114**, 183708 (2013).
26. V. D. Blank, S. G. Buga, G. A. Dubitsky, N. R. Serebryanaya, M. Y. Popov, and B. Sundqvist, Carbon **36**, 319 (1998).
27. V. Blank, M. Popov, G. Pivovarov, N. Lvova, K. Gogolinsky, and V. Reshetov, Diam. Relat. Mater. **7**, 427 (1998).
28. Yu. A. Kvashnina, A. G. Kvashnin, M. Y. Popov, B. A. Kulnitskiy, I. A. Perezhogin, E. V. Tyukalova, L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, and V. D. Blank, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 2147 (2015).
29. Yu. A. Kvashnina, A. G. Kvashnin, L. A. Chernozatonskii, and P. B. Sorokin, Carbon **115**, 546 (2017).
30. L. Wang, B. Liu, H. Li, W. Yang, Y. Ding, S. V. Sinogeikin, Y. Meng, Z. Liu, X. C. Zeng, and W. L. Mao, Science **337**, 825 (2012).
31. C. J. H. Wort and R. S. Balmer, Mater. Today **11**, 22 (2008).
32. P. Ashcheulov, J. Šebera, A. Kovalenko, V. Petrák, F. Fendrych, M. Nesládek, A. Taylor, Z. V. Živcová, O. Frank, L. Kavan, M. Dračínský, P. Hubík, J. Vacík, I. Kraus, and I. Kratochvílová, Eur. Phys. J. B **86**, 443 (2013).
33. L. Reggiani, S. Bosi, C. Canali, F. Nava, and S. F. Kozlov, Phys. Rev. B **23**, 3050 (1981).
34. J. Pernot, C. Tavares, E. Gheeraert, E. Bustarret, M. Katagiri, and S. Koizumi, Appl. Phys. Lett. **89**, 122111 (2006).
35. J.-H. Seo, H. Wu, S. Mikael, J. P. Blanchard, G. Venkataramanan, W. Zhou, S. Gong, D. Morgan, and Z. Ma, J. Appl. Phys. **119**, 205703 (2016).
36. S. Okada, Y. Miyamoto, and M. Saito, Phys. Rev. B **64**, 245405 (2001).
37. C. W. Glass, A. R. Oganov, and N. Hansen, Comput. Phys. Commun. **175**, 713 (2006).
38. A. R. Oganov and C. W. Glass, J. Chem. Phys. **124**, 244704 (2006).

39. A. R. Oganov, Y. Ma, A. O. Lyakhov, M. Valle, and C. Gatti, Rev. Mineral. Geochem. **71**, 271 (2010).
40. M. O'Keeffe, Nature **352**, 674 (1991).
41. L. Chernozatonskii, N. Serebryanaya, and B. Mavrin, Chem. Phys. Lett. **316**, 199 (1999).
42. H. Zhu, J. Li, N. Xu, Y. Han, Y. Meng, Y. Lin, X. Zhang, and Z. Jiang, Diam. Relat. Mater. **55**, 139 (2015).
43. S. J. Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison, J. Chem. Phys. **112**, 6472 (2000).
44. S. Plimpton, J. Comp. Phys. **117**, 1 (1995).
45. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
46. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
47. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
48. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
49. F. Gao, J. He, E. Wu, S. Liu, D. Yu, D. Li, S. Zhang, and Y. Tian, Phys. Rev. Lett. **91**, 15502 (2003).
50. X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, and Y. Li, Intermetallics **19**, 1275 (2011).
51. A. Filippetti and N. A. Hill, Phys. Rev. Lett. **85**, 5166 (2000).
52. V. D. Blank, V. V. Aksenenkov, M. Y. Popov, S. A. Perfilov, B. A. Kulnitskiy, Y. V. Tatyanin, O. M. Zhigalina, B. N. Mavrin, V. N. Denisov, A. N. Ivlev, V. M. Chernov, and V. A. Stepanov, Diam. Relat. Mater. **8**, 1285 (1999).
53. M. L. Cohen, Phys. Rev. B **32**, 7988 (1985).
54. R. A. Andrievski, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. **19**, 447 (2001).
55. K. E. Spear and J. P. Dismukes, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*, Wiley, N.Y. (1994).
56. W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press Ltd., U.K. (1967).
57. P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, and O. Eriksson, J. Appl. Phys. **84**, 4891 (1998).
58. G. N. Greaves, A. L. Greer, R. S. Lakes, and T. Rouxel, Nat. Mater. **10**, 823 (2011).
59. A. O. Lyakhov and A. R. Oganov, Phys. Rev. B **84**, 92103 (2011).