



بررسی پایداری و خواص ساختاری، مکانیکی و الکترونیکی دو ساختار رسانای جدید کربنی فوق سخت

سعید قربانعلی^{۱*}، اسماعیل زمین پیمان^۲

۱- گروه فیزیک، دانشگاه تفرش، تفرش، ایران

۲- گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قزوین، قزوین، ایران.

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۴۰۲/۰۳/۰۵

بازنگری: ۱۴۰۲/۱۰/۱۹

پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۲۳

ارائه آنلاین: ۱۴۰۲/۱۱/۰۳

کلمات کلیدی:

ساختارهای کربنی جدید

مواد فوق سخت

پایداری حرارتی

ضرایب الاستیک

خواص الکترونیکی

خلاصه: در این تحقیق، دو آلوتروپ کربن فوق سخت رسانای جدید $\alpha C28$ و $\beta C32$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی پیش‌بینی می‌شود. این ساختارهای چهار ضلعی پایدار متعلق به گروه فضایی MMM/P4 هستند. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی انجام گرفته تحت آنسامبل کانونیک به منظور بررسی پایداری حرارتی کریستال‌های کربنی جدید $\alpha C28$ و $\beta C32$ در دماهای ۳۰۰ و ۱۰۰۰ کلوین، پایداری حرارتی آنها را تایید می‌کند. به منظور بررسی پایداری مکانیکی و الکترونیکی این دو ساختار، ضرایب مکانیکی و نوارهای انرژی آنها محاسبه گردید. این آلوتروپ‌های کربن جدید از هیبریداسیون پیوندی sp^2 و sp^3 تشکیل شده است که نشان‌دهنده خواص مکانیکی عالی با سختی و یکبرز $45/7$ و $47/9$ گیگا پاسکال است. از دیگر خواص مکانیکی این کریستالها می‌توان به مدول حجمی ($284/9$ ، $265/8$)، مدول برشی ($254/7$ ، $273/5$) و مدول یانگ ($579/1$ ، $621/6$) اشاره نمود که تاییدی بر فوق سخت بودن این ساختارها دارد. نتایج مربوط به ساختار نوارهای الکترونیکی نشان می‌دهد که هر دو ساختار دارای خواص رسانایی می‌باشد. پهنای هر دو نوار رسانش و ظرفیت برای هر دو ساختار حدود $20 eV$ است. نتایج محاسبات نشان می‌دهد که $\alpha C28$ و $\beta C32$ می‌تواند در آینده به صورت آزمایشگاهی سنتز شوند تا کاربردهای بالقوه‌ای در وسایل مکانیکی و الکترونیکی خواهد داشت.

۱- مقدمه

کربن به عنوان یکی از مهم‌ترین عناصر تشکیل‌دهنده مواد فوق سخت^۱ دارای ساختار الکترون ظرفیت $2p^2 2s^2$ است که می‌تواند با انواع پیوندهای هیبریدی sp ، sp^2 و sp^3 آلوتروپ‌های جدید با خواص متفاوت را به وجود آورد. با توسعه صنعت و پیشرفت‌های مستمر در علم مواد، انواع ترکیبات جدید به نام مواد فوق سخت بر پایه کربن پدید آمده که به دلیل سختی بالا، مقاومت عالی در برابر خوردگی و مقاومت منحصر به فرد در دمای بالا، تقاضای جهانی برای استفاده از این قبیل مواد نیز در حال افزایش است. در میان آنها، معروفترین و پرکاربردترین ماده فوق سخت الماس می‌باشد که با توجه به کمبود آن در جهان و شرایط پیچیده برای سنتز آزمایشگاهی، جستجو برای مواد فوق سخت جدید توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است [۱-۳]. محققان آلوتروپ‌های کربن سه بعدی فوق سخت فراوانی را در سالیان اخیر گزارش کرده‌اند که می‌توان به برخی از آنها اشاره کرد:

کربن P [۴]، کربن Hcc [۵]، کربن TC [۶]، کربن M [۷]، کربن Occ [۸]، کربن t-C32 [۹]، کربن C14 [۱۰]، کربن bct-C4 [۱۱]، کربن bct- C5 [۱۲]، کربن tp176 [۲]، کربن C16-C24 [۱۳]، کربن Pmma- C24 [۱۴]، کربن Fmma-C80 [۱۵]، کربن OC48 [۱۶] و غیره.

انعطاف‌پذیری متنوع در هیبریداسیون پیوندی اتم‌های کربن، خواص الکترونیکی کاملاً متفاوتی را در مواد فوق سخت به وجود می‌آورد. ساختار الماس با انرژی گاف $5/47 eV$ به همراه ساختار کربن چند شکلی I-43d با انرژی گاف $7/25 eV$ با هیبریداسیون یک دست sp^3 به عنوان نارسانا شناخته شده‌اند [۱۷]. مواد فوق سختی مانند کربن پنج تایی C_{20} ، کربن Cm، کربن oI20، کربن C_{24} ، کربن C_{54} ، کربن C_{16} ، کربن $T-C_{56}$ و کربن oP8 از خود رفتار نیمه‌رسانا نشان می‌دهند [۱۸-۱۹]. پیوندهای کووالانسی سه بعدی در شبکه‌های کربنی، از یک سو منجر به تشکیل یک پیکرندی با سختی بالا شده و از سوی دیگر به دلیل ویژگی غیررسانایی کاربردهای الکترونیکی کربن‌های فوق سخت را محدود می‌کند. نتایج گزارش‌ها نشان می‌دهد اغلب ساختارهای تماماً sp^2 و ساختارهای ترکیبی

1 Superhard

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: s.ghorbanali@tafreshu.ac.ir

مورد استفاده قرار گرفته است. در این مقاله، محاسبات با استفاده از روش موج تخت تقویت شده هسته ثابت با کمک کد شبیه‌سازی سیستم^۲ انجام گرفت [۲۷]، که در آن برای پارامترسازی و تغییر پتانسیل تبدیلی همبسته^۳ از تقریب شیب تعمیم یافته^۴ با تابع همبستگی کد پردو-بارک^۵ استفاده شده است [۲۸]. استفاده از امواج تخت در روش تابعی چگالی، حجم محاسبات بالایی را به همراه خواهد داشت، لذا بهره‌گیری از شبه پتانسیل‌هایی^۶ که بتواند خواص بلورها را توصیف کند، ضروری به نظر می‌رسد. الکترون‌های هسته تحت تاثیر تقریب هسته ثابت، با استفاده از شبه پتانسیل‌های ترولیر-مارتینز^۷ پایسته بهنجار قرار دارند. برای توصیف الکترون‌های لایه آخر از یک گروه مبنای پلاریزه شده، بهره برده شده و در تمام محاسبات از مجموعه پایه زتای-دوبل قطیده^۸ برای آنها استفاده شده است. آرامش مورد نیاز این مواد فوق‌سخت برای انجام محاسبات ساختار الکترونیکی از طریق یک برش مش فضای واقعی با انرژی قطع بسط 200 Ry تامین شده است. شاخص همگرایی^۹ برای ماتریس چگالی روی 10^{-5} تنظیم شده است و صاف کردن توابع پله‌ای فرمی در دمای الکترونیکی 300 کلین صورت گرفته است. روش شیب مزدوج با گستره تغییرات بیشینه نیرو هلمن-فاینمن $\text{eV}/\text{\AA}$ 10^{-3} و بیشینه استرس $\text{eV}/\text{\AA}^3$ 10^{-4} برای بهینه‌سازی مختصات استفاده می‌شود. برای نمونه‌گیری از منطقه اول بریلوئن، روش مونخورست-پک^{۱۰} از ابرسلول‌هایی با ابعاد $8 \times 8 \times 8$ برای محاسبات ساختار الکترونی بهره برده شده است. تمام محاسبات دینامیک مولکولی با نرم افزار لمپس^{۱۱} انجام شده و شرایط مرزی در تمام جهات متناوب انتخاب شده است. زمان کل شبیه‌سازی 10 پیکوثانیه با گام زمانی 1 فمتوثانیه بوده و برای کنترل دما و فشار استفاده از ترموستات و باروستات نوز-هوفر در محاسبات لحاظ گردیده است. در پایان خاطر نشان می‌گردد، پتانسیل مورد استفاده در اغلب ساختارهای کریستالی پایه کربنی ترسوف^{۱۲} می‌باشد که پتانسیل مناسبی برای بررسی پیوندهای کووالانسی است.

sp^2-sp^3 دارای خواص رسانا هستند که از جمله کربن‌های غیر فوق‌سخت می‌توان به گرافن، $K4$ ، $K6$ و کربن $T6$ و کربن‌های فوق‌سخت نیز می‌توان کربن $Fddd-C96$ ، کربن $oP-c24$ ، کربن $C5$ ، کربن $h-C63$ ، کربن $Cmcm-C24$ ، کربن $C14-diamond$ و کربن $CP-C20$ اشاره کرد [۲۰-۲۴]. در سالیان اخیر، یافتن مواد کربنی فوق‌سخت جدید با خواص مکانیکی عالی و مشخصه‌های الکترونیکی به موضوعی بسیار حیاتی برای محققان تبدیل شده است که اتفاقاً پیشرفت‌های مهمی نیز در این زمینه حاصل شده است. اخیراً آلوتروپ کربن سه بعدی با هیبریداسیون sp^2 و sp^3 شامل نانو نوارهای الماس بسیار نازک و پیوندهای $C=C$ توسط محققین به صورت تئوری پیش‌بینی شده‌اند که هیبریداسیون و ضرایب سختی این ساختارها، فوق‌سخت و رسانا بودنشان را تضمین می‌کند [۲۵-۲۶]. در سال ۲۰۲۲ ژانگ و همکارانش در جستجوی این مواد پایه کربنی توانستند در سال ۲۰۲۲ با روش نظریه تابعی چگالی سه ساختار فوق‌سخت رسانا دارای هیبریداسیون ترکیبی sp^2-sp^3 را با سختی های ۴۴، ۶۹ و ۷۷ گیگا پاسکال بدست بیاورند، که کاندیدای مناسبی برای کاربرد در وسایل الکترونیکی با فشار بالا هستند [۲۱].

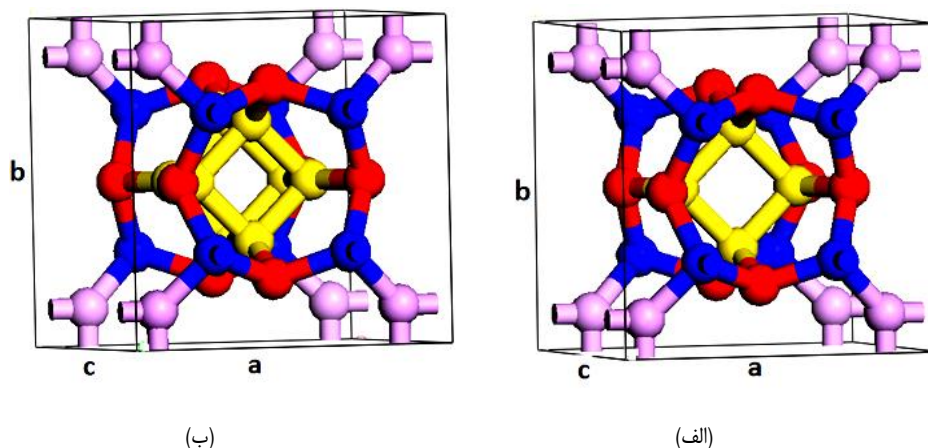
در این مطالعه، ما دو ساختار کربن مکعبی فوق‌سخت جدید با نام αC_{28} و βC_{32} پیشنهاد کردیم که خواص الکترونیکی و مکانیکی آن از طریق نظریه تابعی چگالی^۱ مورد بررسی قرار گرفته است. با جستجوهای فراوانی که در بانک‌های اطلاعاتی کربنی $SACADA$ و $RCSR$ و مقالات این حوزه صورت گرفت، بدیع و جدید بودن این دو ساختار برای نویسندگان محرز شد. ساختارهای کریستالی فوق از حلقه‌های کربنی ۴، ۵، ۶ و ۸ ضلعی و هیبریداسیون پیوند sp^2 و sp^3 تشکیل شده است. خواص ساختاری شبکه، خواص الکترونیکی، خواص الاستیک، خواص ناهمسانگردی الاستیک، پایداری گرمایی، دینامیکی و مکانیکی این ساختارها در این کار تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبات مکانیکی و ساختار الکترونیکی نشان داد که αC_{28} و βC_{32} هر دو رسانا هستند و سختی و یکریز این دو ساختار نیز به ترتیب $45/7$ و $47/9$ گیگا پاسکال می‌باشد و این نتایج دلالت بر ساختار فوق‌سخت این خانواده کربنی بدیع با کاربردهای متنوع دارد.

۲- روش محاسبات

در سال‌های اخیر، روش محاسباتی نظریه تابعی چگالی به عنوان یک ابزار نظری مهم برای پیش‌بینی خواص فیزیکی کریستال‌های جدید مختلف

- 2 SIESTA
- 3 potential exchange-correlation
- 4 Generalized Gradient Approximations (GGA)
- 5 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)
- 6 pseudopotentials
- 7 Troullier-Martins
- 8 Double zeta polarized (DZP)
- 9 convergence criterion
- 10 Monkhorst-Pack
- 11 Lammmps
- 12 Tersoff

1 Density functional theory (DFT)



شکل ۱. ساختارهای فوق سخت کربنی جدید. (الف) ساختار αC_{28} ، (ب) ساختار βC_{32}

Fig. 1. New superhard carbon structures. (a) αC_{28} , (b) βC_{32} .

جدول ۱. طول پیوند و پارامترهای سلول واحد (\AA)، گروه فضایی، چگالی (gr/cm^3) و حجم تعادلی محاسبه شده ($\text{\AA}^3/\text{atom}$)

Table 1. The atomic bond length and unit cell parameters (\AA), space group, density ρ (gr/cm^3) and calculated equilibrium volume V ($\text{\AA}^3/\text{atom}$).

ρ	V	c	b	a	C_4-C_4	C_3-C_4	C_3-C_3	C_2-C_3	C_1-C_2	C_1-C_1	گروه فضایی	کریستال
۳/۵۱۷	۵/۶۸			۳/۵۷						۱/۴۴ \AA	Fd-3M(227)	الماس
۲/۶۵۸	۷/۴۹۹	۵/۶۸	۶/۰۸	۶/۰۸	۱/۵۰	۱/۵۳	۱/۵۶	۱/۵۲	۱/۴۸	۱/۴۴	P4/MMM	αC_{28}
۲/۳۹۲	۸/۳۴۵	۷/۱۹	۶/۰۹	۶/۰۹	۱/۵۲	۱/۵۵	۱/۵۴	۱/۵۰	۱/۴۹	۱/۴۶	P4/MMM	βC_{32}

هشت وجهی تشکیل شده‌اند که پارامترهای شبکه آنها در فشار محیط برای ساختار αC_{28} برابر $a=6/0.1171 \text{\AA}$ ، $b=6/0.1171 \text{\AA}$ و $c=5/6.975 \text{\AA}$ و برای ساختار βC_{32} برابر $a=6/0.944 \text{\AA}$ ، $b=6/0.944 \text{\AA}$ و $c=7/1.90 \text{\AA}$ هستند که به طور کامل در جدول ۱ محاسبه گردیده است. علاوه بر این مکان‌های غیرمعادل کریستالوگرافی در موقعیت‌های اتمی وایکوف در جدول ۲ آورده شده است.

زوایای پیوندی کریستال‌های کربنی αC_{28} و βC_{32} نیز با توجه به هیبریداسیون‌های پیوندی متنوع، دارای مقادیر متفاوت هستند که در گستره ۹۰ تا ۱۳۵ درجه قرار می‌گیرد. پایداری دینامیکی، پایداری مکانیکی

۳- نتایج و بحث

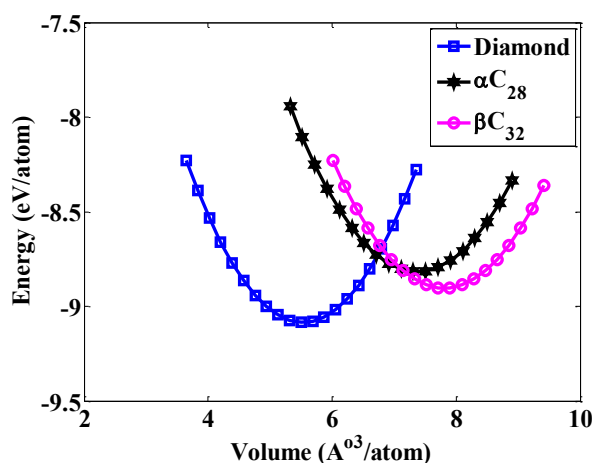
ساختارهای کربنی فوق سخت αC_{28} و βC_{32} پیشنهادی دارای تقارن چهارضلعی و گروه P4/MMM می‌باشند که در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. این ساختارها از ۴ نوع اتم کربن غیر معادل تشکیل شده‌اند که در شکل با رنگ‌های مختلفی مشخص شده‌اند.

این ساختارهای فوق سخت الماس گونه دارای هیبریداسیون تلفیقی sp^2 و sp^3 بوده که اتم‌های C_2 و C_3 (اتم‌های قرمز و بنفش) دارای پیوند sp^2 و اتم‌های C_1 و C_4 (اتم‌های زرد و آبی) دارای پیوند sp^3 می‌باشند. کریستال‌های مورد بررسی از حلقه‌های کربنی غیرمنتظم چهار، پنج و

جدول ۲. مکان‌های غیرمعادل کریستالوگرافی دو ساختار جدید مورد شبیه‌سازی در موقعیت‌های اتمی وایکوف

Table 2. In equivalent crystallographic positions of two new simulated structures in Wykoff atomic positions

موقعیت‌های اتمی وایکوف				کریستال
$8t(0/285.3, 0/285.09, 0/13663)$	$8t(0/210.4, 0/5, 0/25483)$	$4o(0/3147, 0/5, 0/5)$	$8t(0/117, 0/117, 0/198)$	αC_{28}
$8t(0/2841, 0/2841, 0/10791)$	$8t(0/11677, 0/11677, 0/1556)$	$8t(0/2046, 0/5, 0/20083)$	$8t(0/31743, 0/5, 0/38936)$	βC_{32}

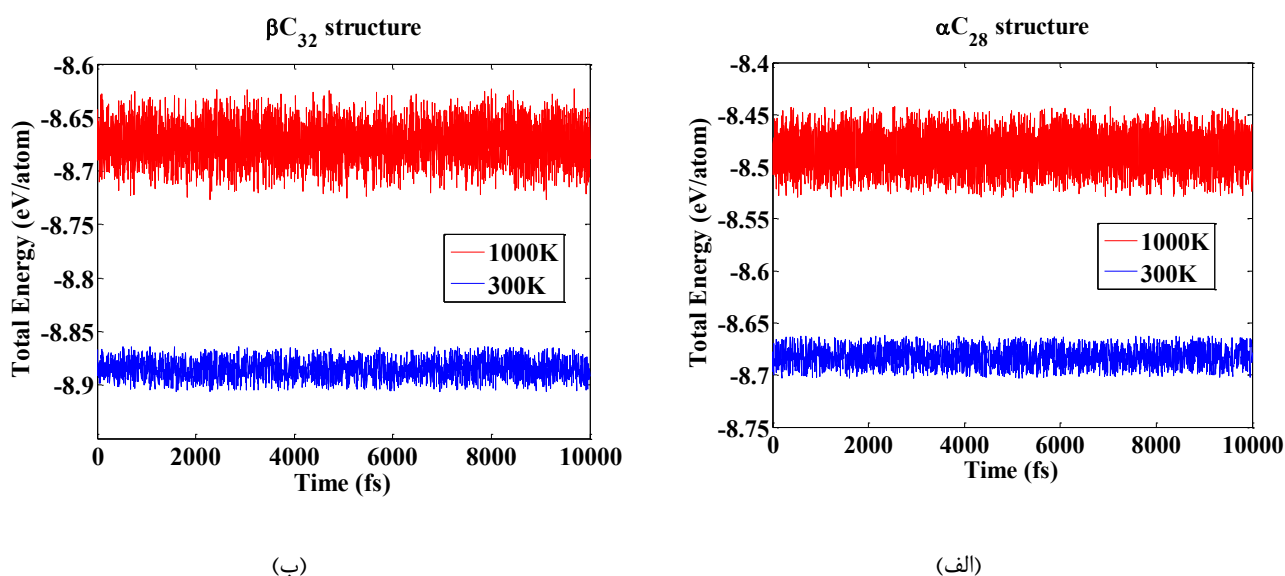


شکل ۲. نمودار انرژی بر هر اتم نسبت به حجم برای ساختار الماس در مقایسه با ساختارهای فوق سخت کربنی جدید βC_{32} و αC_{28}

Fig. 2. The calculated energy per atom as a function of volume for the diamond structure compared to the new superhard carbon structures αC_{28} and βC_{32} .

است که نشان دهنده پایداری ترمودینامیکی مشابه آنهاست. به منظور بررسی پایداری حرارتی کریستال‌های کربنی αC_{28} و βC_{32} در دمای بالای صفر مانند ۳۰۰ و ۱۰۰۰ کلوین، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تحت آنسامبل کانونیک صورت پذیرفت. کریستال‌های جدید کربنی دارای ۱۴۳۳۶ اتم برای αC_{28} و ۱۶۳۸۴ اتم برای βC_{32} هستند. شکل ۳ (الف-ب) انرژی پتانسیل ساختارهای αC_{28} و βC_{32} را به صورت تابعی از زمان نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، افت و خیز انرژی در دمای ۳۰۰ K (اتاق) بسیار جزئی است و هیچ تغییر اساسی در پیکربندی اولیه سازه‌ها مشاهده نمی‌شود. اما نوسان انرژی در دمای ۱۰۰۰ K برای این کریستال‌ها بیش از ۳۰۰ کلوین می‌باشد و همین باعث به هم ریختگی جزئی جایگاه‌های اتمی در ابتدای شبیه‌سازی می‌شود، اما در نهایت پیکربندی به تعادل می‌رسد. در تمام مدت شبیه‌سازی، مقدار کل انرژی پتانسیل در دمای ۳۰۰ K و ۱۰۰۰ K

و ترمودینامیکی از معیارهای اساسی بررسی و نتیجه‌گیری در مورد پایداری یک ماده جدید می‌باشد. در شکل ۲، انرژی کل هر اتم بر حسب حجم برای الماس، αC_{28} و βC_{32} به نمایش درآمده است. روشن است که مقدار انرژی کل αC_{28} و βC_{32} به ترتیب دارای حداقل مقدار 8.117 eV/atom و 8.901 eV/atom می‌باشد که پارامترهای شبکه مربوط به کمینه انرژی متناسب با پارامترهای بهینه شده سلول هستند و در نتیجه می‌توان گفت کریستال‌های بهینه شده فوق سخت جدید، پایدار می‌باشند. در همین حال، حداقل انرژی αC_{28} و βC_{32} از مقدار مشابه در ساختار الماس با مقدار 9.083 eV/atom بیشتر است که نشان دهنده پایداری ترمودینامیکی کمتر آنها نسبت به الماس و همچنین گرافیت با مقدار 8.117 eV/atom، می‌باشد. همان گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، منحنی انرژی به عنوان تابعی از حجم برای کربن αC_{28} بسیار نزدیک منحنی مشابه به کربن βC_{32}



شکل ۳. افت و خیزهای انرژی نهایی ساختارهای فوق سخت کربنی جدید در دمای ۳۰۰ و ۱۰۰۰ کلوین. (الف) ساختار αC_{28} ، (ب) ساختار βC_{32}

Fig. 3. Total energy fluctuations of new superhard carbon structures at 300 and 1000 K. (a) αC_{28} , (b) βC_{32}

$$\frac{1}{B} = (S_{11} + S_{12} + S_{13})(l_1^2 + l_2^2) + (2S_{13} + S_{33})l_3^2 \quad (1)$$

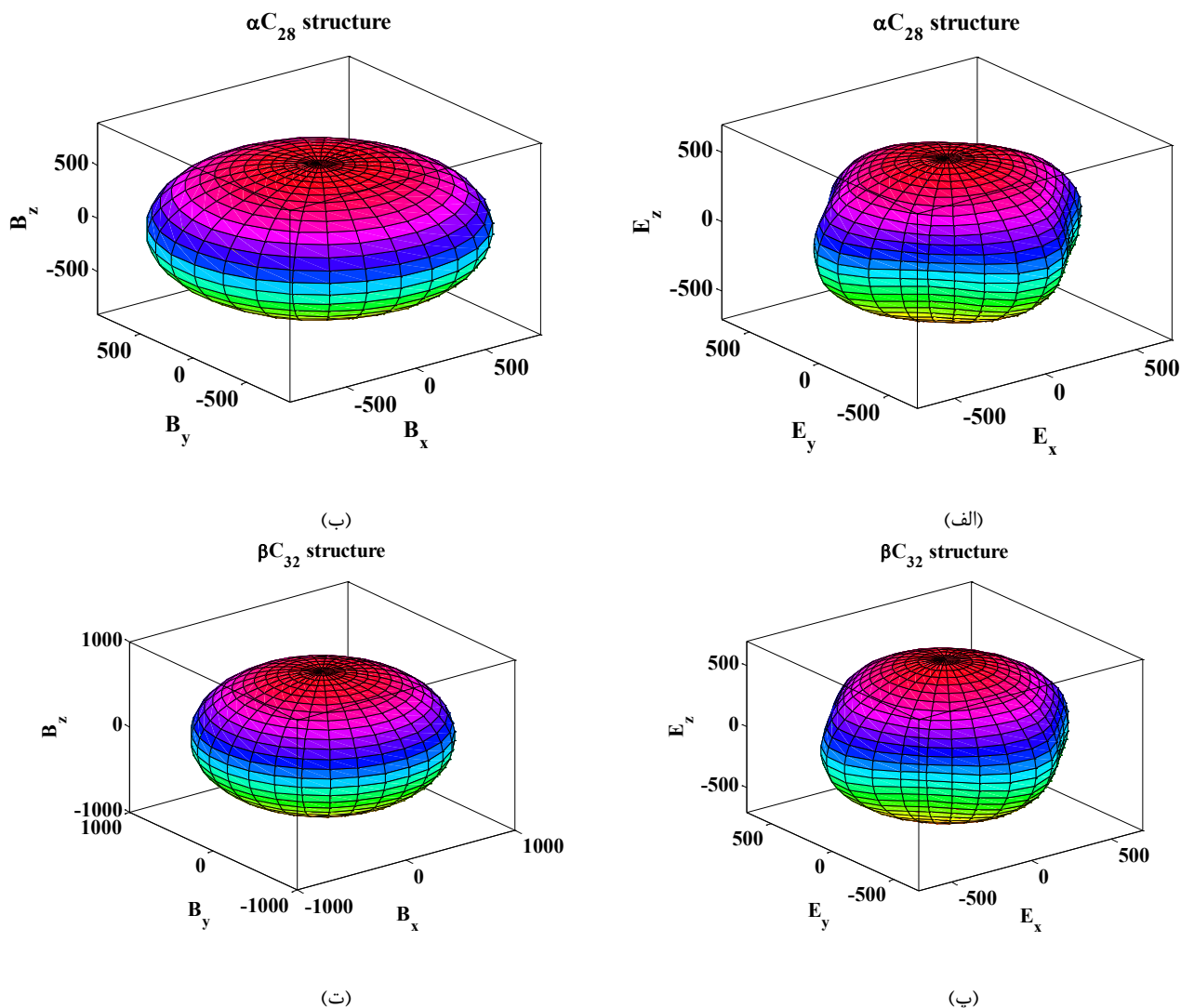
$$\frac{1}{E} = S_{11}(l_1^4 + l_2^4) + (2S_{13} + S_{44})(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2) + S_{33}l_3^4 + (2S_{12} + S_{66})l_1^2 l_2^2 \quad (2)$$

در این معادلات ماتریس S معکوس ماتریس ثابت های الاستیک (C_{ij}) و تمام l ها، کسینوسهای هادی نسبت به محورهای مختصات کریستال می باشد که از روی ضرایب میلر برای جهات مختلف محاسبه شده اند.

همانگونه که از شکل پیداست، با توجه به مقادیر مدول یانگ محاسبه شده، این دو کریستال های جدید غیرهمسانگرد می باشد. مدول یانگ αC_{28} برای راستای محورهای a ، b و c به ترتیب 620 GPa ، 620 GPa و 590 GPa است که میانگین آن را در تمام جهات می توان حدود 590 GPa در نظر گرفت. مدول حجمی αC_{28} برای راستای محورهای a ، b و c به

حول یک مقدار ثابت در نوسان است، بنابراین این فازهای کریستالی جدید پایداری حرارتی خوبی در گستره دماهای اشاره شده دارند.

برای تعیین پایداری مکانیکی، مقادیر ثابت های الاستیک مستقل C_{11} ، C_{12} ، C_{13} ، C_{33} ، C_{44} و C_{66} مربوط به کریستال های کربنی αC_{28} و βC_{32} محاسبه و نتایج بدست آمده در جدول ۳ لیست شده است. در فشار محیط، برای پایداری مکانیکی دو کریستال چهار ضلعی متعام مورد بررسی، شش عنصر ثابت الاستیک مستقل غیر صفر باید از معادلات بورن تبعیت کنند [۲۹]: $2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12} + C_{11} > C_{12}, C_{66} > 0, C_{44} > 0$ با اطلاعات جدول ۳، مولفه های ثابت الاستیک αC_{28} و βC_{32} با معادلات ذکر شده بورن مطابقت دارند که می توان نتیجه گرفت ساختارهای پیش بینی شده در فشار محیط از نظر مکانیکی پایدار است. با در نظر گرفتن این موضوع که در جامدات تک بلوری، خواص فیزیکی تابع جهت هستند، می توان مدول یانگ (E) و مدول حجمی (B) را بر حسب جهات مختلف بر اساس معادلات (۲ و ۱) رسم کرد [۳۰]. شکل ۴ نحوه تغییرات E و B کریستال های کربنی αC_{28} و βC_{32} در سه جهت اصلی نمایش می دهد.



شکل ۴. الف) مدول یانگ برای αC_{28} ب) مدول حجمی برای αC_{28} پ) مدول یانگ برای βC_{32} ت) مدول حجمی برای βC_{32} بر حسب جهت.

Fig. 4. The directional dependence of (a) Young's modulus for αC_{28} , (b) Bulk modulus for αC_{28} , (c) Young's modulus for βC_{32} , (d) Bulk modulus for βC_{32} .

یانگ تقریباً صلیب گونه و تصویر مربوط به مدول حجمی بیضی گون است. با فرض آنکه این جامدات بتوانند ساختار پلی کریستال ایجاد کنند، آنگاه جامد همسانگرد شده و خواص آنها دیگر وابسته به جهت نخواهد بود. در این حالت می توان خواص مکانیکی شامل مدول حجمی (B)، مدول برشی (G)، مدول یانگ (E)، ضریب پواسون را از تقریب ویگت-رس-هل^۱ بر اساس معادلات (۳-۸) را محاسبه کرد [۳۱]:

ترتیب 900 GPa ، 600 GPa و 600 GPa است که میانگین این کمیت در تمام جهات برابر 800 GPa می باشد. از طرفی مدول یانگ βC_{32} برای راستای محورهای a ، b و c به ترتیب 660 GPa ، 660 GPa و 640 GPa در 600 است که میانگین آن را در تمام جهات می توان حدود 640 GPa در نظر گرفت. به همین ترتیب مدول حجمی αC_{28} برای راستای محورهای a ، b و c به ترتیب 910 GPa ، 910 GPa و 700 GPa است که میانگین این کمیت در تمام جهات برابر 840 GPa می باشد. شکل مربوط به مدول

1 Voigt-Reuss-Hill (VRH)

جدول ۳. مقادیر ضرایب الاستیک (Cij)، مدول حجمی (B)، مدول یانگ (E)، نسبت پواسون (ν) محاسبه شده

Table 3. Calculated values of elastic coefficients (Cij), bulk modulus (B), Young's modulus (E), Poisson's ratio (ν).

H_V	B/G	ν	E (GPa)	G (GPa)	B (GPa)	C_{13}	C_{12}	C_{66}	C_{44}	C_{33}	C_{11} (GPa)	کریستال
		۰/۰۷	۱۱۱۶	۵۲۲	۴۳۱		۱۲۰/۱		۵۶۶/۷		۱۰۵۶/۲	الماس
۴۵/۷	۱/۰۴۴	۰/۱۳۶	۵۷۹/۱	۲۵۴/۷	۲۶۵/۸	۵۶	۱۶۲	۱۹۳	۲۸۱	۵۳۵	۶۷۲	αC_{28}
۴۷/۹	۱/۰۴۲	۰/۱۳۵	۶۲۱/۶	۲۷۳/۵	۲۸۴/۹	۷۵	۱۲۵	۲۲۳	۲۸۶	۶۲۷	۶۹۷	βC_{32}

دهنده کشش حجمی و مقاومت فشاری قوی آنهاست. ماهیت شکننده/شکل پذیر کریستال ها از نسبت مدول حجمی به مدول برشی برآورد می شود [۳۲]. مطابق نتایج به دست آمده برای نسبت B/G متعلق به αC_{28} و βC_{32} می توان نتیجه گرفت این دو ساختار دارای مشخصه شکنندگی بوده و شرط $B/G > 1/75$ برای آنها برآورده می شود. سختی و یکرزش را می توان با فرمول تجربی مدل چن [۳۳]:

$$H_V^{Chen} = 2(k^2 G)^{0.585} - 3 \quad (۸)$$

محاسبه کرد که در اینجا $k=G/B$ است.

با توجه به اعداد داخل جدول ۳ می توان گفت که این کریستال ها در رده سخت قرار می گیرند. برای بررسی خواص الکتریکی، ساختار نواری این کریستال ها در نقاط متقارن محاسبه شده که در شکل ۵ نمایش داده شده است (سطح فرمی در صفر قرار دارد).

همان گونه که در شکل مشاهده می شود، هر دو ساختار رسانا هستند و هیچ شکاف انرژی بین نوار رسانش و ظرفیت وجود ندارد. در ادامه چگالی حالات الکترونی این دو کریستال نیز محاسبه شد که نتایج مربوطه در شکل ۶ آورده شده است (در اینجا هم فرض شده که انرژی فرمی در صفر است). این شکل هم نشان داده که هر دو ساختار رسانا هستند و هیچ شکاف انرژی بین حالات ظرفیت و رسانش نیست. پهنای هر دو نوار رسانش و ظرفیت برای هر دو ساختار حدود ۲۰ eV است.

در پایان برای اطمینان از برقراری پیوند و تشکیل هیبریداسیون بین

$$B_V = \left(\frac{1}{9}\right) [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad (۳)$$

$$B_R = \frac{Q_1}{Q_2}, \quad B = \frac{(B_V + B_R)}{2}$$

$$G_V = \left(\frac{1}{30}\right) [Q_2 + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}] \quad (۴)$$

$$G_R = 15 \left\{ \left[\frac{18B_V}{Q_1} \right] + [6 / (C_{11} - C_{12})] + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right\}^{-1} \quad (۵)$$

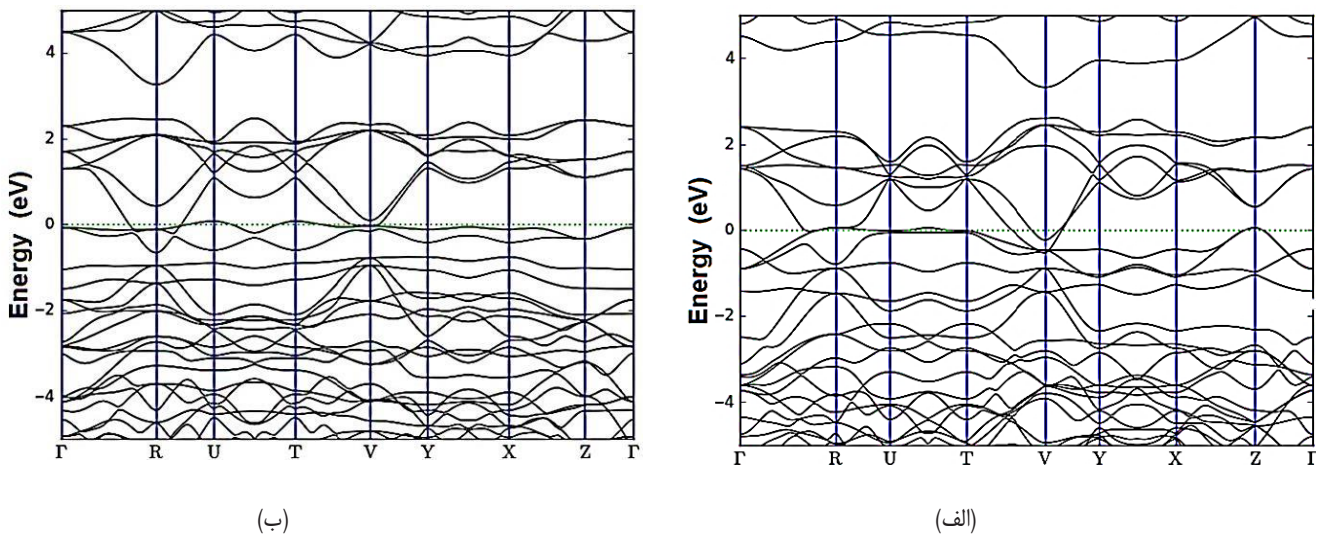
$$G = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad (۶)$$

با مقادیر $Q_2 = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$ و $Q_1 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$ مدول یانگ و نسبت پواسون برای ساختارهای چهارگوش کربنی عبارتند از:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (۷)$$

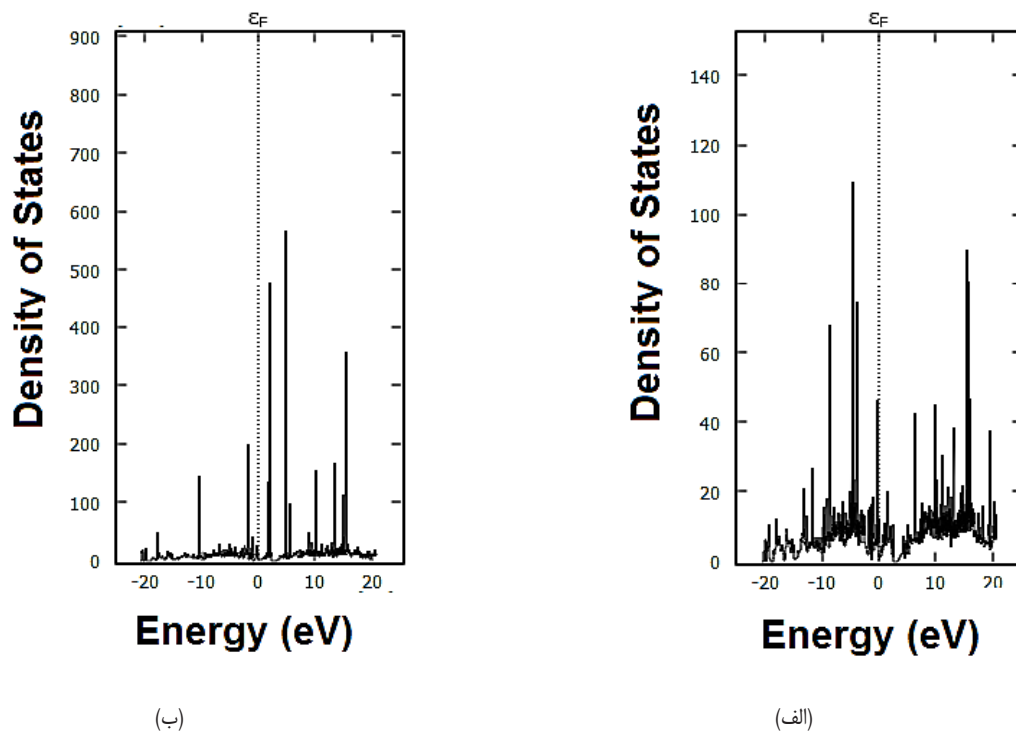
$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}$$

همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده است، مدول حجمی این کریستال ها برابر ۲۶۵/۸ و ۲۸۴/۹ گیگا پاسکال است که این مقدار نشان



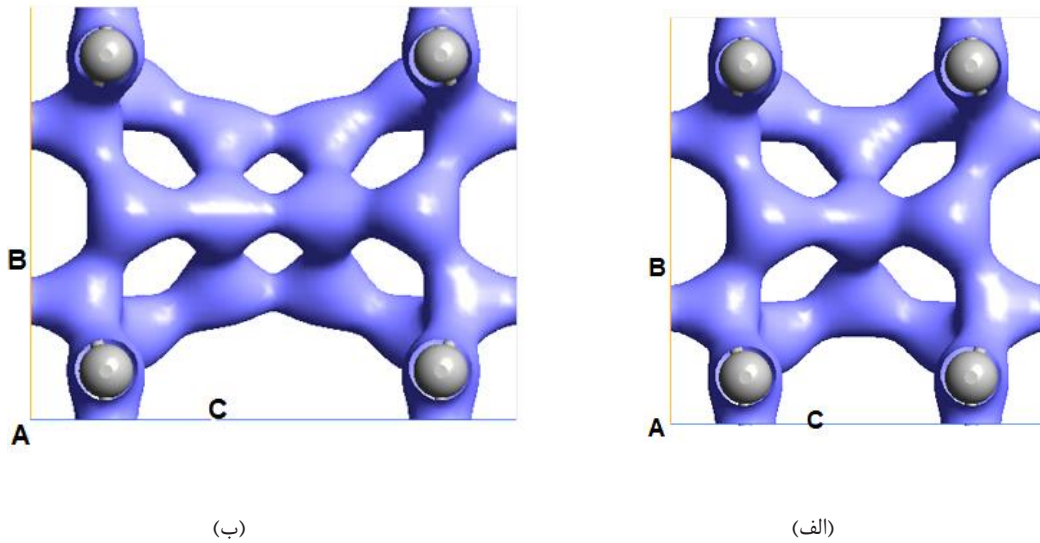
شکل ۵. ساختار نواری کریستال‌های کربنی جدید. (الف) ساختار α C28، (ب) ساختار β C32

Fig. 5. Electronic band structures of new carbon crystals. (a) α C28, (b) β C32



شکل ۶. چگالی حالات الکترونی برای کریستال‌های کربنی جدید. (الف) ساختار α C28، (ب) ساختار β C32

Fig. 6. Density of electron states (DOS) for new carbon crystals. (a) α C28, (b) β C32



شکل ۷. چگالی ابر الکترونی برای کریستال‌های کربنی جدید. (الف) ساختار αC_{28} ، (ب) ساختار βC_{32}

Fig. 7. Electron density of new carbon crystals. (a) αC_{28} , (b) βC_{32}

و مکانیکی که به ترتیب توسط بررسی محاسبه انرژی و ثابت‌های الاستیک انجام گرفته است، پایدار می‌باشند. سپس نتایج حاصل از محاسبات مدول یانگ، مدول حجمی و مدول برشی تایید کردند که این ساختارها در زیرگروه کربن‌های فوق سخت قرار می‌گیرند. در پایان چگالی حالات الکترونی این دو کریستال نیز محاسبه شد و نتایج مربوطه رسانا بودن هر دو ساختار را تایید نمودند، یعنی هیچ شکاف انرژی بین حالات ظرفیت و رسانش وجود ندارد. وجود ابر الکترونی بین اتم‌ها نشان از وجود پیوند کووالانسی بین آنها و در نهایت تشکیل ساختار کریستالی فوق سخت جدید کربنی با خواص جالب می‌باشد.

۵- تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق حمایت خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

۶- تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

اتم‌های کربن، به بررسی و محاسبه چگالی ابر الکترونها در فضای داخلی سلول واحد پرداخته شد که نتایج حاصل از محاسبات در شکل ۷ به نمایش درآمده است. همانگونه که شکل نشان می‌دهد، پیوندهای مربوطه تشکیل شده و الکترون‌ها نیز در اطراف پیوندهای اتمی گسترش یافته‌اند. به عبارت دیگر، ابر الکترونی موجود ناشی از الکترون‌هایی می‌باشد که اتم‌ها به اشتراک گذاشته‌اند و سبب ایجاد پیوند کووالانسی بین آنها و در نهایت سبب تشکیل ساختار کریستالی فوق سخت جدید کربنی با خواص منحصر به فرد گردیده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق بر پایه محاسبات تابعی چگالی، دو ساختار فوق سخت کربنی جدید که دارای خواص فلزی نیز می‌باشند، پیش بینی شدند. با جستجوهای فراوانی که در دیتابیس‌های کربنی SACADA و RCSR صورت گرفت، بدیع و جدید بودن آن برای نویسندگان محرز شد [۳۴-۳۵]. خواص ساختاری، مکانیکی، ناهمسانگردی الاستیکی، الکترونیکی و ترمودینامیکی این کریستال‌های کربنی به طور نظام‌مند مورد بررسی قرار گرفتند. در ابتدا مشخص شد ساختارهای αC_{28} و βC_{32} از نظر ترمودینامیکی

- Body-Centered Tetragonal C 4: A Viable s p 3 Carbon Allotrope, *Physical review letters*, 104(12) (2010) 125504.
- [12] C. Zhang, Y. Cao, Y. Liu, H.-J. Hu, Z.G. Yu, Y.-W. Zhang, Bct-C5: A new body-centered tetragonal carbon allotrope, *Diamond and Related Materials*, 119 (2021) 108571.
- [13] Q. Fan, H. Liu, L. Jiang, X. Yu, W. Zhang, S. Yun, Two orthorhombic superhard carbon allotropes: C16 and C24, *Diamond and Related Materials*, 116 (2021) 108426.
- [14] Q. Fan, H. Liu, R. Yang, X. Yu, W. Zhang, S. Yun, An orthorhombic superhard carbon allotrope: Pmma C24, *Journal of Solid State Chemistry*, 300 (2021) 122260.
- [15] W. Tong, Q. Wei, B. Wei, M. Hu, L. Li, M. Zhang, X. Zhu, Orthorhombic Fmmm-C80: A new superhard carbon allotrope with direct band gap, *Computational Materials Science*, 198 (2021) 110689.
- [16] Q. Wei, X. Yang, B. Wei, M. Hu, W. Tong, R. Yang, H. Yan, M. Zhang, X. Zhu, R. Yao, Orthorhombic carbon oC48: A new superhard carbon allotrope, *Solid State Communications*, 319 (2020) 113994.
- [17] C. He, X. Shi, S.J. Clark, J. Li, C.J. Pickard, T. Ouyang, C. Zhang, C. Tang, J. Zhong, Complex low energy tetrahedral polymorphs of group IV elements from first principles, *Physical Review Letters*, 121(17) (2018) 175701.
- [18] L. Zhou, C. Chai, W. Zhang, Y. Song, Z. Zhang, Y. Yang, oI20-carbon: A new superhard carbon allotrope, *Diamond and Related Materials*, 113 (2021) 108284.
- [19] W. Zhang, C. Chai, Q. Fan, Y. Song, Y. Yang, Penta-C20: a superhard direct band gap carbon allotrope composed of carbon pentagon, *Materials*, 13(8) (2020) 1926.
- [20] X. Zhu, H. Yan, X. Wang, M. Zhang, Q. Wei, h-C63: A new hexagonal superhard metallic carbon allotrope, *Results in Physics*, 15 (2019) 102738.
- [21] Q. Wei, H. Yuan, W. Tong, M. Zhang, Three new orthorhombic superhard metallic carbon allotropes, *Diamond and Related Materials*, 121 (2022) 108731.
- [22] H. Su, Z. Lai, E. Kan, X. Zhu, CP-C20, a new metallic
- [1] M. Xing, X. Li, An orthorhombic carbon allotrope with a quasi-direct band gap and superhard, *Diamond and Related Materials*, 131 (2023) 109592.
- [2] Q. Fan, C. Li, R. Yang, X. Yu, S. Yun, A larger-cell tetragonal carbon allotrope tP176 carbon with superhardness, *Materials Letters*, 326 (2022) 132925.
- [3] P. Ying, Z. Li, S. Chen, H. Li, Y. Gao, J. He, C. Liu, First-principles study on stability, electronic and mechanical properties of 4⁺3T175 carbon allotrope, *Computational Materials Science*, 219 (2023) 111956.
- [4] Y. Pan, C. Xie, M. Xiong, M. Ma, L. Liu, Z. Li, S. Zhang, G. Gao, Z. Zhao, Y. Tian, A superhard sp³ microporous carbon with direct bandgap, *Chemical Physics Letters*, 689 (2017) 68-73.
- [5] S. Ghorbanali, E. Zaminpayma, H. Mobarakinia, Two orthorhombic superhard carbon allotropes: Hcc-C14 and DHcc-C20, *Diamond and Related Materials*, 126 (2022) 109065.
- [6] Y. Zhou, X. Chen, S.-L. Liu, L.-H. Gan, Three tetragonal superhard sp³ carbon allotropes, *Solid State Communications*, 323 (2021) 114095.
- [7] Q. Li, Y. Ma, A.R. Oganov, H. Wang, H. Wang, Y. Xu, T. Cui, H.-K. Mao, G. Zou, Superhard monoclinic polymorph of carbon, *Physical review letters*, 102(17) (2009) 175506.
- [8] S. Ghorbanali, E. Zaminpayma, H. Mobarakinia, Stability, mechanical and electronic properties of Occ carbon allotropes: Four new tetragonal 3D superhard carbon crystals, *Diamond and Related Materials*, (2023) 109838.
- [9] J.-T. Wang, C. Chen, Y. Kawazoe, Low-temperature phase transformation from graphite to s p 3 orthorhombic carbon, *Physical review letters*, 106(7) (2011) 075501.
- [10] X. Yang, C. Lv, S. Liu, J. Zang, J. Qin, M. Du, D. Yang, X. Li, B. Liu, C.-X. Shan, Orthorhombic C14 carbon: A novel superhard sp³ carbon allotrope, *Carbon*, 156 (2020) 309-312.
- [11] K. Umemoto, R.M. Wentzcovitch, S. Saito, T. Miyake,

- simple analytic model and a challenge, *Physical Review A*, 23(6) (1981) 2785.
- [29] F. Mouhat, F.-X. Coudert, Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems, *Physical review B*, 90(22) (2014) 224104.
- [30] X. Liu, Q. Feng, B. Tang, J. Zheng, Z. Zheng, W. Zhou, J. Tian, J. Wang, First-principles calculations of mechanical and thermodynamic properties of tetragonal Be 12 Ti, *RSC advances*, 9(10) (2019) 5302-5312.
- [31] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5) (1952) 349.
- [32] S. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367) (1954) 823-843.
- [33] X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li, Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses, *Intermetallics*, 19(9) (2011) 1275-1281.
- [34] R. Hoffmann, A.A. Kabanov, A.A. Golov, D.M. Proserpio, Homo citans and carbon allotropes: For an ethics of citation, *Angewandte Chemie International Edition*, 55(37) (2016) 10962-10976.
- cubic carbon allotrope with an sp² network, *Journal of Solid State Chemistry*, 283 (2020) 121136.
- [23] S. Zhang, Q. Wang, X. Chen, P. Jena, Stable three-dimensional metallic carbon with interlocking hexagons, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(47) (2013) 18809-18813.
- [24] Q. Fan, H. Liu, L. Jiang, W. Zhang, Y. Song, Q. Wei, X. Yu, S. Yun, Three-dimensional metallic carbon allotropes with superhardness, *Nanotechnology Reviews*, 10(1) (2021) 1266-1276.
- [25] X. Wu, X. Shi, M. Yao, S. Liu, X. Yang, L. Zhu, T. Cui, B. Liu, Superhard three-dimensional carbon with metallic conductivity, *Carbon*, 123 (2017) 311-317.
- [26] Y. Liu, X. Jiang, J. Fu, J. Zhao, New metallic carbon: Three dimensionally carbon allotropes comprising ultrathin diamond nanostripes, *Carbon*, 126 (2018) 601-610.
- [27] E. Artacho, E. Anglada, O. Diéguez, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, R.M. Martin, P. Ordejón, J.M. Pruneda, D. Sánchez-Portal, The SIESTA method; developments and applicability, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(6) (2008) 064208.
- [28] J. Perdew, E. McMullen, A. Zunger, Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions: a

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

S. Ghorbanali, E. Zaminpayma, *Investigating of the stability and structural, mechanical and electronic properties of two new superhard conductive carbon structures*, *Amirkabir J. Mech Eng.*, 55(10) (2024) 1207-1218.

DOI: 10.22060/mej.2024.22431.7617



