

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

На правах рукописи

ВАРЛАМОВА ЛЮБОВЬ АЛЕКСАНДРОВНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ
КВАЗИДВУМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР ПРИ ХИМИЧЕСКИ
ИНДУЦИРОВАННОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

Специальность: 1.3.8
«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Сорокин Павел Борисович

Москва – 2025

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Новые двумерные углеродные материалы и их применение	12
1.1 Сверхтонкие углеродные пленки.....	12
1.2 Стабилизация диаманов.....	16
1.3 Механические свойства диаманов.....	17
1.4 Электронные свойства диаманов.....	21
1.5 Получение сверхтонких алмазных пленок	24
1.6 Химически индуцированный фазовый переход.....	27
Глава 2. Методы компьютерного моделирования материалов	34
2.1 Уравнения Хартри-Фока.....	34
2.2 Теория функционала плотности	36
2.2 Приближение сильной связи.....	41
2.3 Химические потенциалы	49
Глава 3. Влияние структурных дефектов на процессы нуклеации алмазной фазы	51
3.1 Нуклеация алмаза в биграфене	51
3.2 Нуклеация алмаза на вакансионных дефектах.....	54
3.3 Дефект Стоуна-Уэйлса и граница раздела.....	58
3.4 Выводы	60
Глава 4. Оксиды диаманов	62
4.1 Диаманты со смешанным покрытием.....	62
4.2 Стабильность смешанных диаманов.....	66
4.3 Образование янусовых диамановых структур на подложке	74

4.4 Миграция пассивирующих групп под действием электрического поля	78
4.5 Выводы	81
Глава 5. Формирование сверхтонкой алмазной пленки на поверхности металлов	84
5.1 Нуклеация диамана на металлической подложке	85
5.2 Образование алмазных пленок металлах под давлением	89
5.3 Формирование алмазной пленки между двумя поверхностями металлов	91
5.4 Выводы	95
Заключение.....	97
Благодарности.....	99
Список литературы	100

Введение

Современные достижения в области нанотехнологий и материаловедения открывают широкие перспективы для создания новых функциональных материалов. Одним из наиболее перспективных и активно развивающихся направлений является исследование двумерных (2D) материалов, свойства которых могут значительно отличаться или превосходить аналогичные показатели объемных материалов. Среди таких материалов особое место занимают углеродные наноструктуры, такие как графен, графан и алмаз, которые имеют потенциально широкий спектр применений в электронике, сенсорике, энергетике, медицине и других областях.

Получение [1] и последующее исследование [2,3] графена, привлекло внимание ученых к двумерным материалам благодаря его уникальной электронной структуре, высокой механической прочности и теплопроводности. Кроме того, различные аллотропы углерода в объемных фазах указывают на возможность существования их аналогов более низкой размерности, таких как атомарно тонкие sp^3 -гибридизованные углеродные пленки. Были предприняты попытки получения таких структур однако, в отличие от слоистого графита, сильная ковалентная C-C связь в алмазе не позволяет получить сверхтонкие алмазные пленки путем эксфолиации или стабилизировать такие пленки, полученные путем сжатия нескольких слоев графена [4–6]. При этом предложенные Чернозатонским и др. [7] гидрированные алмазоподобные углеродные пленки со структурой алмаза являются стабильными.

Синтез алмаза из биграфена при осаждении на него сторонних атомов был назван химически индуцированным фазовым переходом [5]. Этот процесс предполагает функционализацию поверхности графена атомами водорода [8,9], фтора [10–13] или других элементов, что приводит к изменению гибридизации углерода с sp^2 на sp^3 и образованию прочных

межслоевых связей. Однако синтез алмазана остается сложной задачей, поскольку требует преодоления значительных энергетических барьеров, связанных с нуклеацией алмазной фазы и стабилизацией полученной структуры.

Исследование двумерных алмазоподобных структур, таких как алмаз, имеет важное значение для развития современных технологий. Алмаз обладает рядом уникальных свойств, которые делают его перспективным материалом для применения в различных областях. Во-первых, высокая механическая жесткость и прочность алмазана [14–16] позволяют использовать его в качестве защитных покрытий для поверхностей, подверженных механическим нагрузкам и износу. Во-вторых, наличие запрещенной зоны и возможность регулирования ее ширины с помощью функционализации поверхности [17] или допирования [18] открывают новые возможности для создания полупроводниковых устройств, таких как транзисторы, диоды и сенсоры. В-третьих, алмаз демонстрирует высокую химическую инертность, что делает его устойчивым к воздействию агрессивных сред, что важно для применения в химической промышленности и защитных покрытиях. Наконец, недавние исследования продемонстрировали возможности использования алмазана в биомедицине [19].

Однако, несмотря на все преимущества, синтез алмазана остается сложной задачей. Основные трудности связаны с необходимостью преодоления высоких энергетических барьеров [20] при нуклеации алмазной фазы и стабилизации полученной структуры. Кроме того, процесс формирования алмазана существенным образом зависит от внешних условий, таких как давление, температура и тип пассивирующих групп. Поэтому исследование механизмов образования и стабилизации алмазана, а также разработка новых методов его синтеза являются актуальными задачами современного материаловедения.

Целью диссертационной работы является исследование процессов химически индуцированного фазового перехода в квазидвумерных углеродных наноструктурах. В рамках данной работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Изучить влияние топологических дефектов графена на процесс нуклеации алмазной фазы в нём в процессе химически индуцированного фазового перехода.

2. Исследовать возможность формирования сверхтонких алмазных пленок, пассивированных различными функциональными группами

3. Исследовать влияние различных пассивирующих групп и влияние прекурсора на термическую стабильность алмазов.

4. Исследовать влияние электрического поля на стабильность алмазовых кластеров в биграфене.

5. Исследовать возможность формирования сверхтонких алмазных пленок на поверхности металла.

Научная новизна

1. Впервые описан процесс нуклеации алмазной фазы в биграфене различной упаковки, содержащем точечные и дислокационные дефекты.

2. Впервые изучена стабильность свободновисящих сверхтонких алмазных пленок, покрытых смесью пероксидных, гидроксильных и водородных групп. Определены необходимые термодинамические параметры для формирования таких пленок и границы их стабильности.

3. Впервые теоретически описан процесс образования сверхтонкой алмазной пленки в случае использования $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и полиметилметакрилата в качестве источников пассивирующих групп.

4. Впервые исследовано влияние электрического поля на стабильность алмазоподобных кластеров в биграфене.

5. Впервые описан процесс формирования сверхтонкой алмазной пленки на поверхности металлов и исследованы термодинамические условия образования таких структур.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Вакансионные дефекты значительно снижают энергетический барьер присоединения атомов водорода к биграфену и делают начальные этапы процесса самопроизвольными, в то время как дефект Стоуна-Уэльса, несмотря на снижение барьера сорбции, все еще не может сделать процесс экзотермическим.

2. Граница раздела в графене, составленная из 5-7 дефектов при гидрировании способна трансформироваться в границу раздела диамантонсдейлит.

3. Возможно существование свободновисящих диамантовых пленок, пассивированных смесью пероксидных, гидроксильных и водородных групп практически в любом соотношении, однако существование «янусовых» структур диамана невозможно, кроме случая лонсдейлита, покрытого пероксидом и водородом с каждой из сторон соответственно.

4. Электрическое поле, приложенное параллельно плоскости биграфена с включенным диамантовым кластером, пассивированным пероксидными группами, способно значительно снизить стабильность такого кластера.

5. Использование поверхностей Ni (111) и Pt (111) в качестве подложки значительно снижает давление, необходимое для формирования на них сверхтонкой алмазной пленки.

6. Возможно сформировать диаман из биграфена, в случае использования в качестве источника водорода насыщенного раствора атомарного водорода в платине. Такой процесс термодинамически выгоден и не требует дополнительного приложения давления.

Практическая и теоретическая значимость данной работы заключается в детальном и постадийном исследовании процессов зарождения алмазной фазы в биграфене. В частности, в работе показано, что влияние точечных дефектов способно снизить энергию сорбции водорода только в рамках образования алмазного кластера второй координационной сферы. Однако, также было показано, что изменение прекурсора со водорода на газообразную воду позволит не только создавать алмазные пленки с варьируемыми электронными свойствами, но и значительно снизить необходимое для их синтеза давление. Кроме того, в работе была построена модель формирования sp^3 -гибридизованных углеродных пленок при использовании альтернативных источников пассивирующих групп, таких как лангасит, полиметилметакрилат или раствор атомарного водорода в платине и показана энергетическая выгода именно таких прекурсоров.

Также в работе предложен и альтернативный вариант синтеза алмазов на поверхностях металлов, в ходе которого необходимое для синтеза и сорбции водорода давление снижается в десять раз относительно свободновисящих пленок.

Таким образом данная работа помимо теоретического описания процессов нуклеации и определения энергетики и механизмов начальных процессов зарождения алмазной фазы в биграфене также предлагает возможные экспериментальные пути к удешевлению и упрощению синтеза сверхтонких алмазных пленок для их дальнейшего практического применения.

Обоснованность и достоверность приведенных в работе расчётов и выводов обусловлена использованием актуальных методов, хорошей согласованностью с результатами как экспериментальных, так и теоретических работ других научных групп, а также публикациями представленных данных в научных журналах, индексируемых в базах данных WoS/Scopus/РИНЦ.

Апробация:

1. 14-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 07.06.2022 - 09.06.2022, г. Москва, г. Троицк, Россия

2. 18-й Российский Симпозиум ФОАММ-2022 «Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования», 15.08.2022 - 26.08.2022, Новый Афон, Абхазия

3. Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2022»; и XIV симпозиум «Термодинамика и материаловедение», 10.10.2022 – 13.10.2022, Екатеринбург, Россия

4. Четвертая российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл», 14.08.2023 - 18.08.2023, Новосибирск, Россия

5. The 8th international workshop on electromagnetic properties of novel materials, 26.08.2024 – 30.08.2024, Москва, Россия

6. XIII Международная конференция молодых ученых «Менделеев2024», 02.09.2024-06.09.2024, Санкт-Петербург, Россия

7. XXIV Ежегодная молодежная конференция с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗы "Биохимическая физика", 18.10.2024 – 20.10.2024, Москва, Россия

8. Пятая российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл», 11.08.2025 - 15.08.2025, Новосибирск, Россия

Публикации. Результаты и выводы, приведенные в работе изложены в пяти статьях, список которых приведен ниже. Всего автором работы опубликовано тринадцать статей, индексируемых в WoS/Scopus/РИНЦ.

1. Varlamova L.A.; Erohin S.V.; Sorokin P.B. The Role of Structural Defects in the Growth of Two-Dimensional Diamond from Graphene. *Nanomaterials* 2022, 12 (22), 3983.

2. Varlamova L.A.; Erohin S.V.; Larionov K.V.; Sorokin P.B. Diamane Oxide. Two-Dimensional Film with Mixed Coverage and a Variety of Electronic Properties. *J. Phys. Chem. Lett.* 2022, 13 (49), 11383–11390.

3. Emelin E.V.; Cho H.D.; Korepanov V.I.; Varlamova L.A.; Erohin S.V.; Kim D.Y.; Sorokin P.B.; Panin G.N. Formation of Diamane Nanostructures in Bilayer Graphene on Langasite under Irradiation with a Focused Electron Beam. *Nanomaterials* 2022, 12 (24), 4408.

4. Emelin E.V.; Cho, H.D.; Korepanov V.I.; Varlamova L.A.; Klimchuk D.O.; Erohin S.V.; Larionov K.V.; Kim D.Y.; Sorokin P.B.; Panin G.N. Resistive Switching in Bigraphene/Diamane Nanostructures Formed on a $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ Substrate Using Electron Beam Irradiation. *Nanomaterials* 2023, 13 (22), 2978.

5. Varlamova L.A., Erohin S.V., Sorokin P.B. Formation of Ultrathin Diamond Films on Metal Substrates via Graphene–Metal Bonding. *J. Phys. Chem. Lett.* 2024, 15 (48), 11927–11931.

Структура и объем работы. Представленная диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объём диссертационной работы составляет 109 страниц и включает в себя 20 рисунков, список цитируемой литературы содержит 161 наименование.

Личный вклад автора. В диссертационной работе представлены результаты работы автора, проводимой с 2021 по 2024 годы. Формулирование задач, выбор метода исследования и непосредственно расчеты проводились автором совместно с научным руководителем д. ф-м. н. П.Б. Сорокиным. Тестирование параметров расчетов при численном моделировании проводился лично автором. Все теоретические результаты, описанные в главах три, четыре и пять получены лично автором, за исключением результатов, приведенных в разделе 4.4, которые были получены совместно с Д.О. Климчук, студентом под руководством д. ф-м. н. П.Б. Сорокина.

Также приведенные в четвертой главе экспериментальные результаты по синтезу алмазных пленок на подложке $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и покрытых слоем полиметилметакрилата получены группой Г.Н. Панина в лаборатории локальной диагностики полупроводниковых материалов Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка).

Глава 1. Новые двумерные углеродные материалы и их применение

Алмаз представляет собой материал с уникальными физико-химическими свойствами, включая рекордную твердость, механическую жесткость, теплопроводность при комнатной температуре, а также один из наиболее низких коэффициентов теплового расширения среди известных материалов. Кроме того, алмаз является радиационно стойким и химически инертным кристаллом, что делает его перспективным кандидатом для применения в электронных устройствах, функционирующих в экстремальных условиях. Однако, несмотря на всю привлекательность этих характеристик, объемные кристаллы обладают рядом особенностей, ограничивающих их применение, таких, как например малая гибкость и хрупкость. В то же время двумерные материалы способны не только наследовать свойства объемных аналогов, но и проявлять новые, обусловленные размерными эффектами. В связи с этим интерес представляет двумерный алмаз - диаман.

В контексте интенсивного развития исследований в области двумерных материалов, синтез и изучение двумерного алмаза привлекает все большее внимание. Предполагается, что его свойства позволят ему занять место среди наиболее перспективных наноматериалов, таких как графен, гексагональный нитрид бора (h-BN) и дисульфид молибдена (MoS_2). Однако, в отличие от указанных материалов, синтез двумерного алмаза сопряжен с существенными трудностями, обусловленными процессами графитизации, которые приводят к структурной нестабильности такого материала на атомарном уровне.

1.1 Сверхтонкие углеродные пленки

Графен — это двумерная аллотропная модификация углерода, в которой каждый атом связан ковалентными связями с тремя соседями.

Четвёртый электрон остаётся делокализованным, формируя кристаллический аналог ароматической системы аренов. Уникальная структура графена была предсказана теоретически ещё в XX веке: показано, что двумерная sp^2 -гибридизованная плёнка углерода может существовать, обладает высокой прочностью и характерной электронной структурой [21].

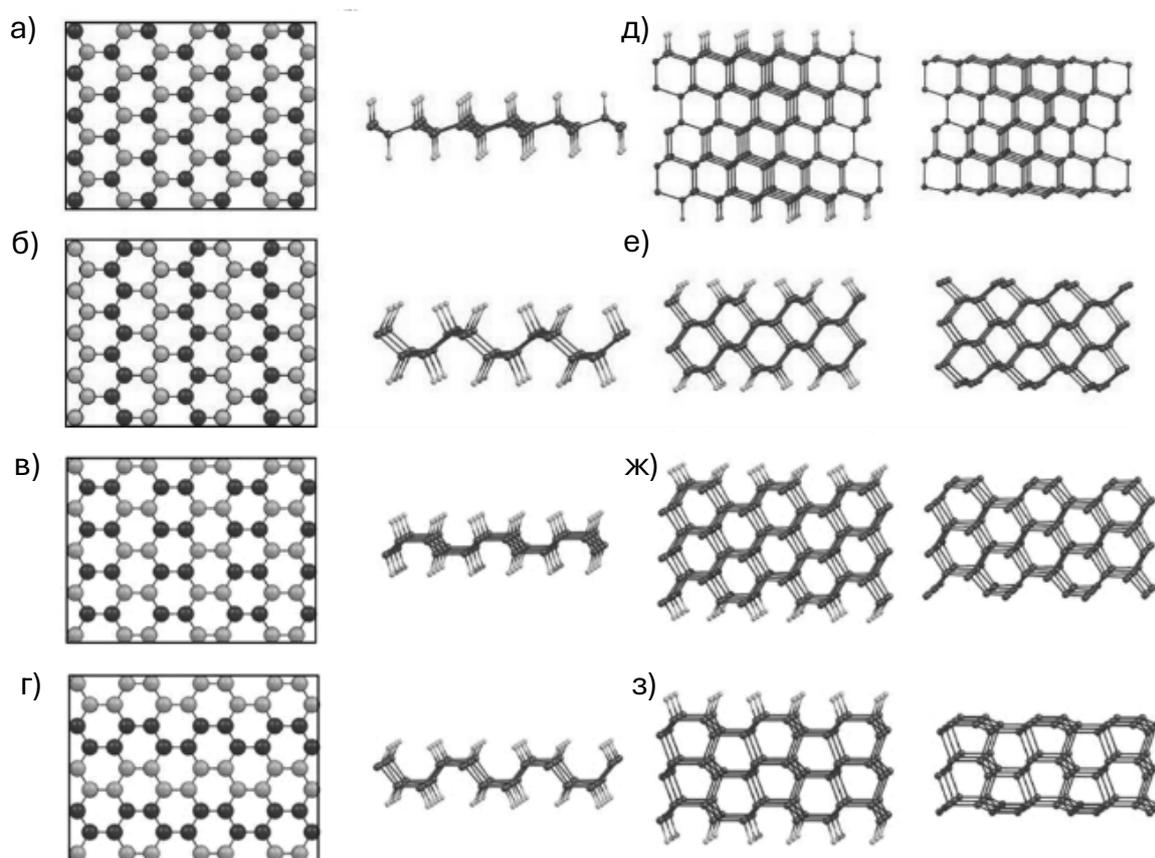
Впервые графен в виде свободной плёнки был получен в 2004 году А. Геймом и К.С. Новосёловым путем механического отшелушивания слоёв графита [22]. До этого графеновые фрагменты наблюдали при химических восстановительных процессах, но именно механическое получение позволило впервые исследовать физические свойства отдельного слоя.

Электронные и оптические свойства многослойных систем — биграфена и графита — определяются взаимной укладкой графеновых листов. Наиболее распространена упаковка Бернала (AB), характерная для графита и большинства образцов двухслойного графена. В этой конфигурации половина атомов второго слоя располагается над центрами гексагонов первого, что приводит к появлению эффективной массы носителей, возможности открытия запрещённой зоны и параболической дисперсии электронов вблизи центра зоны Бриллюэна.

AA-упаковка встречается редко и является менее стабильной: все атомы графеновых листов находятся строго друг над другом, что сохраняет линейную дисперсию, но изменяет плотность состояний и оптические характеристики материала. Возможна также промежуточная конфигурация — AA', при которой слои смещены на половину длины связи C–C. Такая упаковка может возникать под действием химических агентов или при фазовых переходах. Помимо этого, в графите возможна и ромбоэдрическая (ABC) упаковка.

Многослойный графен может существовать в конфигурациях AA', AA, AB и ABC с близкой энергией; существование каждой из них подтверждено экспериментально [23–25].

Если графен рассматривать как предельно тонкую sp^2 -гибридизованную плёнку, то его sp^3 -гибридизованным аналогом является графан — гидрированный графен. Его структура может быть описана как плоскость, образованная периодически связанными циклогексановыми кольцами. По аналогии с циклогексаном графан может существовать в разных конформациях, соответствующих различному расположению атомов водорода.



а-г) Схематическое изображение конформера «кресло1», «кресло2», «лодка1», «лодка2», соответственно. д,е) Сверхтонкие алмазные плёнки с поверхностями (111) соответствующие конформеру «кресло1» и с поверхностями (110) «кресло2», соответственно. ж,з) Сверхтонкие алмазные плёнки с поверхностями $(10\bar{1}0)$ соответствующие конформеру «лодка1» и с поверхностями $(\bar{2}110)$ «лодка2», соответственно.

Рисунок 1 - Схематическое изображение поверхностей конформеров графана и sp^3 -гибридизованных углеродных пленок

Существование стереомеров циклогексана определяет и возможные конформеры графана. Так, циклогексан в конфигурации «кресло» соответствует двум изомерам графана — «кресло1» и «кресло2» (рисунок 1а,б), а конформер «лодка» реализуется в виде графановых структур «лодка1» и «лодка2» (рисунок 1в,г) [26]. Эти структуры представляют собой первые члены ряда sp^3 -гибридизованных углеродных плёнок, различающихся кристаллографической ориентацией поверхности.

Особое внимание привлекают конформеры графана типа «кресло1». На схематическом изображении гидрированной поверхности такого конформера (рисунок 1а) видно, что атомы водорода чередуются по обе стороны плоскости. В многослойных системах подобное чередование позволяет сформировать и стабилизировать алмазную пленку с ориентацией (111) см. рисунок 1д. Наиболее тонкая из таких структур, содержащая межслоевые С–С связи, может быть получена путём гидрирования биграфена с АВ-упаковкой. Конформер графана «кресло2» характеризуется рядами атомов водорода, чередующимися по обе стороны плоскости вдоль кресельного направления (рисунок 1б). Такая конфигурация при гидрировании многослойного графена приводит к формированию алмазных плёнок с ориентацией поверхности (110) см. рисунок 1е.

Однако, не все конформеры графана инициируют образование плёнок со структурой кубического алмаза. Конфигурации «лодка1» и «лодка2» являются первыми членами ряда плёнок с лонсдейлитовой структурой. Это подчёркивает, что различное расположение атомов водорода на поверхности многослойного графена может вести как к формированию сверхтонких плёнок со структурой как кубического, так и гексагонального алмаза.

Формирование конкретного типа структуры также зависит от исходной упаковки графеновых слоёв. Так, химическое связывание слоёв АА'-упакованного графена приводит к образованию лонсдейлитовых

плёнок с поверхностью $(10\bar{1}0)$, см. рисунок 1ж. В случае ABC-упаковки формируются алмазные плёнки с ориентацией (111) , тогда как AA-упаковка также может быть использована для синтеза лонсдейлитовых структур с поверхностью (0001) .

1.2 Стабилизация алмазов

Алмаз может существовать в различных структурных модификациях, что напрямую влияет на его физико-химические свойства и термодинамическую стабильность. Основным фактором, ограничивающим стабильность алмаза, является процесс графитизации, обусловленный более низкой энергией образования графита по сравнению с алмазом. В объемных материалах алмаз хоть и метастабилен, но может сохранять свою структуру в течение геологических периодов благодаря существенному энергетическому барьеру перехода в графит. Однако при переходе к двумерным системам доминирующую роль начинают играть поверхностные эффекты, что делает невозможным описание их стабильности сверхтонких пленок с использованием классической фазовой диаграммы алмаз-графит, разработанной для объемных материалов [27]. В таких системах размерные эффекты существенно влияют на положение линии фазового равновесия, сдвигая её в сторону более высоких давлений.

Для алмазных пленок, лишенных пассивирующих групп (таких как атомы водорода, хлора, фтора, гидроксильных или пероксидных групп), смещение линии фазового равновесия приводит к увеличению давления фазового перехода графен-алмаз или даже к исчезновению области стабильности для сверхтонких алмазоподобных пленок. Например, непассивированные пленки с поверхностями (110) и (111) , состоящие из трех и пяти слоев соответственно, подвергаются реконструкции с образованием многослойного графена [4–6]. В то же время алмазные пленки с поверхностью (100) демонстрируют стабильность даже в случае

нескольких атомарных слоёв, хотя и подвергаются поверхностной реконструкции [4,28]. Таким образом, использование непассивированных алмазных пленок представляется малоперспективным.

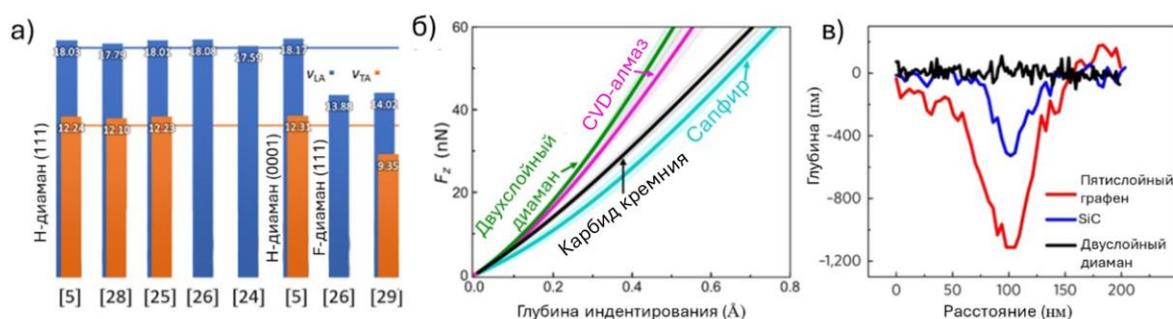
Тем не менее, теоретические исследования предсказывают, что ситуация кардинально меняется в случае пассивации таких пленок сторонними атомами или функциональными группами. Алмазы с гидрированной (Н-алмаз) и фторированной (F-алмаз) поверхностями обладают высокой стабильностью благодаря значительной энергии связи функциональных групп с поверхностью (~ 6 эВ [29]). Это обеспечивает их термическую стабильность даже при высоких температурах. Например, моделирование показывает, что структура бислоя Н-алмаза остается стабильной при температурах до 1000 К [29,30]. В то же время связывание атомов хлора с поверхностью алмаза характеризуется значительно меньшей энергией (~ 1 эВ), что ограничивает стабильность Cl-алмаза температурами порядка 500 К [29].

1.3 Механические свойства алмазов

Алмазные пленки, как двумерные структуры, наследуют ряд исключительных свойств от своего трёхмерного аналога — алмаза, что делает их перспективными материалами в области материаловедения и прикладных технологий. В частности, исключительная механическая жёсткость алмаза проявляется и в алмазе, однако точные оценки их номинальной жёсткости (выраженной в гигапаскалях) затруднены из-за сложности определения толщины пленок. В работах [30–34] были проведены расчеты упругих констант алмаза, включая нелинейные свойства [33], однако объективное сравнение механических характеристик пленок возможно только при одинаковом числе атомных слоёв.

Для критической оценки свойств алмазных пленок предлагается использовать «измеряемые величины», такие как скорость распространения

акустических волн. Эти параметры независимы от толщины пленки в рамках внутриплоскостного режима, что позволяет проводить прямые аналогии с трёхмерным алмазом [35–37]. Такой подход обеспечивает объективность сравнения, нивелируя сложность определения геометрических параметров пленок.



а) Скорости продольных v_{LA} (синие) и поперечных v_{TA} (оранжевые столбцы) акустических волн в кубическом диамане с гидрированной и фторированной поверхностью (111), а также в гексагональном диамане с гидрированной поверхностью (0001). Для сравнения значения для объемного материала [32] отмечены горизонтальными линиями, окрашенными в аналогичный цвет. б) Кривые зависимости силы от глубины вдавливания, полученные в экспериментах по наноиндентированию бислойного эпитаксиального графена на SiC (0001) и на других различных твердых материалах. Заштрихованные области представляют собой стандартные отклонения [14]. в) Профиль поперечного сечения остаточных углублений в двухслойном графене с алмазообразованием, SiC и пятислойном графене [15].

Рисунок 2 - Механические свойства двухслойного диамана

В работах [32,39–42] показано, что упругие константы диамана могут быть преобразованы в скорости акустических волн, исключая зависимость от толщины пленки через уравнение, описывающее внутриплоскостную динамику [43]. График, приведенный на рисунке 2а демонстрирует, что значения продольной (v_{LA}) и поперечной (v_{TA}) скоростей акустических волн в H-диамане коррелируют с его толщиной, тогда как в F-диаманах эти параметры существенно ниже по сравнению с гидрированными пленками, при этом двумерные упругие константы остаются сопоставимыми.

Теоретические исследования предсказывают, что легирование азотом должно увеличивать жёсткость алмазана, однако экспериментально реализация таких структур, как бислойные пленки с азотированными поверхностями (001) [44] и (110) [45] представляется проблематично из-за высокой энергией формирования. Однако, энергия образования таких структур намного выше, чем у других нитридов углерода, и предсказанная таким образом фаза не может быть сформирована при использовании графена или других нитридов углерода как прекурсоров и, при нормальных условиях, требует чрезвычайно высокого давления для их синтеза.

Экспериментальные данные [14–16] подтверждают исключительную механическую прочность алмазана. Модуль вдавливания бислойного алмазана, измеренный методом атомно-силовой микроскопии с модулированным наноиндентированием, составил 1079 ± 69 ГПа, что превышает аналогичные показатели SiC (498 ± 26 ГПа), сапфира (412 ± 36 ГПа) и даже CVD-алмаза (923 ± 78 ГПа) (рисунок 2б) [14]. Дополнительные исследования микротвердости, включающие топографическую съемку после вдавливания, не выявили остаточных деформаций, что указывает на твердость, сравнимую с алмазным индентором (рисунок 2в) [15].

Хотя продольная жёсткость алмазана близка к трёхмерному алмазу, его механические характеристики существенно зависят от толщины пленки. Моделирование [29,32,33,46,47] показало, что двумерные пленки могут подвергаться значительному растяжению и деформации в плоскости, в то время как жёсткость на изгиб бислойного алмазана ($41 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^2$) [48,49] на порядок превышает аналогичную величину для графена ($3.43 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^2$) [46]. При численном моделировании процесса вдавливания [35,50] было подтверждено, что критические деформации для алмазных пленок ниже, чем у графена, и их значения монотонно снижаются с увеличением толщины пленки.

Механическая прочность диамана определяется не только количеством sp^3 -связей (например, при переходе муарового биграфена в диаман [32,47,51]), но и типом функционализации поверхности. Так, расчеты показывают, что C1-диаман обладает меньшей прочностью по сравнению с H- и F-диаманами, что связано с меньшей энергией связи углеродного остова с пассивирующими атомами.

Так как алмаз является материалом с рекордной теплопроводностью (порядка 2.2×10^3 Вт/м·К при комнатной температуре) [52] интерес представляет и теплопроводность алмазоподобных пленок. Теоретические расчеты показывают, что теплопроводность гидрированного диамана достигает 2.0×10^3 Вт/м·К при комнатной температуре [51,53], превосходя большинство известных двумерных материалов. В таких пленках перенос тепла фононами осуществляется в гидродинамическом режиме даже при 300 К [54], что обусловлено доминированием внеплоскостных акустических фононных мод, обеспечивающих более 40% общей теплопроводности.

Экспериментально было подтверждено, что гидрированный диаман обладает чрезвычайно высокой теплопроводностью [55], что делает его перспективным для высокотемпературных применений. В то же время фторированные диаманы демонстрируют значительное снижение теплопроводности (до 82% по сравнению с гидрированным аналогом) из-за подавления акустических мод и усиления оптического фононного рассеяния [56].

Несмотря на это, фторированные и хлорированные диаманы обладают высокой термической стабильностью: моделирование методом молекулярной динамики (AMID) показало их устойчивость к нагреву до 1000 К и 500 К для фторированной и хлорированной пленок соответственно, тогда как гидрированные аналоги уступают в термической стабильности [29,43].

Дополнительные исследования с применением машинного обучения межатомных потенциалов позволили выявить основные механизмы, определяющие влияние функционализации на теплопроводность [57]. Так, при комнатной температуре теплопроводность гидрированных, фторированных и хлорированных алмазов последовательно уменьшается в этом ряду, а теплопроводность янусовых структур (C_4HF , C_4HCl , C_4FCl) занимает промежуточное положение между их не янусовыми аналогами.

При этом стоит отметить что геометрия пленки оказывает значительное влияние на этот параметр: алмаз с гексагональной структурой демонстрирует теплопроводность $\sim 2.24 \times 10^3$ Вт/мК, что на 15% выше, чем у кубического аналога при 300 К [58]. Это различие объясняется наличием таких пленках горизонтальной зеркальной симметрии [55].

Интересно, что графен характеризуется отрицательным тепловым расширением, тогда как полностью sp^3 -гибридизированный алмаз имеет положительный коэффициент. Это позволяет предположить, что при определенном муаровом угле частично гибридной пленки можно достичь нулевого теплового расширения в широком температурном диапазоне [49].

Хотя теплопроводность алмазов уступает объемному алмазу, их уникальное сочетание высокой теплопроводности и широкой полосы пропускания открывает широкие перспективы для применения в высокотемпературной электронике и других экстремальных условиях.

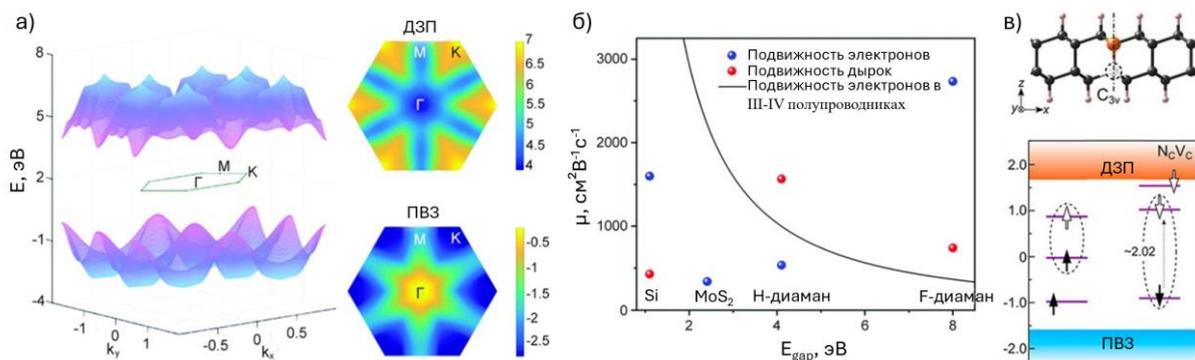
1.4 Электронные свойства алмазов

Наряду с механическими, особый интерес представляют электронные свойства алмаза. Однако, несмотря на ряд теоретических исследований, нет ясности даже в вопросе о ширине их запрещенной зоны. Так было предсказано [28–30,35,36,50,57,59–64], что алмазные пленки имеют ширину

запрещенной зоны в целом ниже, чем объемный алмаз; эта величина монотонно уменьшается согласно уравнению[6,62,64]:

$$E_{gap}(n) = E_{gap}^{\infty} + \frac{A}{n}, \quad (1)$$

где E_{gap}^{∞} и A - параметры подгонки кривой, а n - число слоев. Обратный тренд $\sim A/n$ можно было бы объяснить квантовым ограничением, однако, как ни странно, он не сходится к величине запрещенной зоны объемного алмаза, поскольку E_{gap}^{∞} в таких уравнениях различается; значения A также весьма расходятся для разных исследований. Отчасти это может быть вычислительным артефактом, связанным с известным систематическим занижением оценки ширины запрещенной зоны в рамках подходов DFT-PBE и DFT-LDA, используемых в большинстве исследований. Гибридный функционал HSE06 так же воспроизводит этот противоречивый результат, [29,57] в то время как использование коррекции GW дает монотонное уменьшение ширины запрещенной зоны для некоторых фторированных алмазных пленок, сходящейся к аналогичной объемной величине [34,37]. Примечательно, что самое раннее исследование [65] пленок алмаза с гидрированной (001) поверхностью, проведенное с использованием метода сильной связи, также показало аналогичное поведение.



а) 3D зонная структура и проекция зоны в первой зоне Бриллюэна для дна зоны проводимости (ДЗП) и потолка валентной зоны (ПВЗ) бислойного F-алмаза [34]. б) Корреляция между подвижностью носителей и шириной запрещенной зоны для F- и H-алмаза. Для сравнения приведены данные

кристаллических III-IV полупроводников [17] и монослоя MoS₂. Рассчитанные подвижности электронов и дырок обозначены красным и синим точками, соответственно [34]. в) Кристаллическая структура Н-диамана с NV-дефектом. Спиновые состояния дефектов вверх и вниз показаны стрелками ↑ и ↓, соответственно. Состояния выше уровня Ферми являются незанятыми и показаны незаполненными стрелками, а двухуровневые системы отмечены пунктирными эллипсами [66].

Рисунок 3 - Электронные свойства диамана

Зонная структура пленок также не до конца ясна, хотя большинство работ сходятся во мнении, что некоторые алмазные пленки должны демонстрировать прямую запрещенную зону несмотря на то, что в объемный алмаз является не прямозонным полупроводником (рисунок 3а), что указывает на переход от прямой к непрямой запрещенной зоне для пленок при некоторой толщине. Это обуславливается тем, что поверхностные состояния, чувствительные к реконструкции и пассивации, могут вносить свой вклад, но при этом быть трудно отделимы от объемного вклада пленки [67].

Эффективные массы носителей в диамане невелики [29,34,35,37], например, в F-диамане (111) масса электронов 0,5 m₀, а дырок — 0,4–1,0 m₀ [29,34,37]. Это обеспечивает высокую подвижность носителей заряда. Например, подвижность электронов в F-диамане (111) достигает 2732 см²V⁻¹s⁻¹ (рисунок 3), что в семь раз больше чем для III-IV полупроводников при экстраполяции до аналогичной ширины запрещенной зоны [34].

Гибкая структура диамана допускает легирование довольно широким диапазоном элементов, таких как азот [45,66,68], бор [68,69], фосфор [70], кремний [71] и сера [68] что позволяет варьировать его электронные свойства. Диаман сильно допированный бором может проявлять металлические свойства, или сохранить запрещенную зону, оставаясь полупроводником. Согласно прогнозам, температура сверхпроводящего перехода B-допированного диамана и алмаза сопоставима [69].

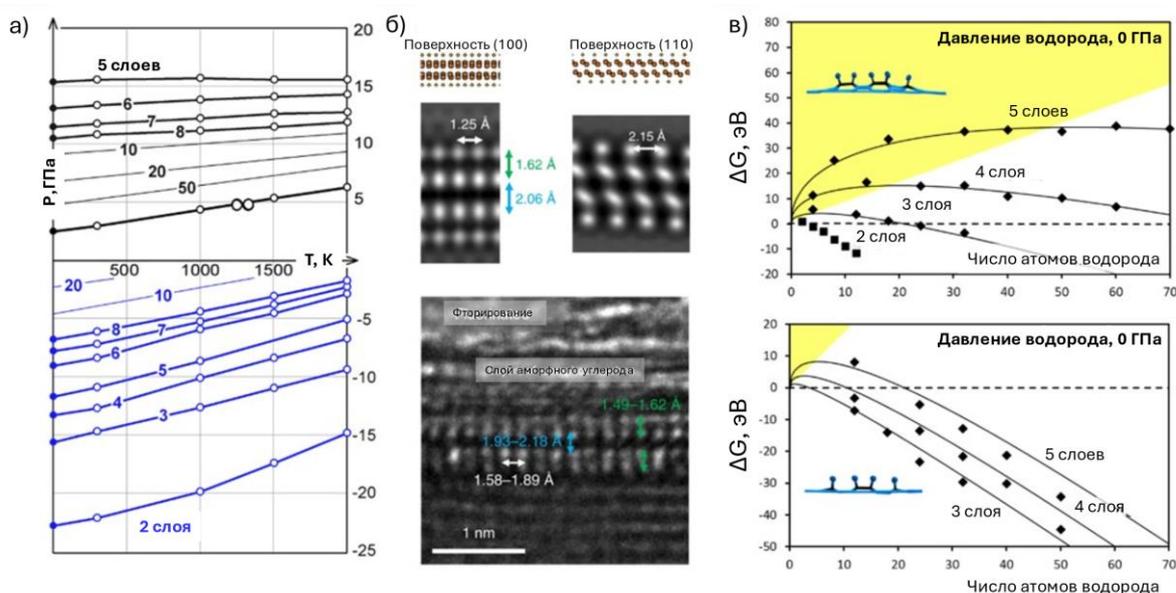
Поверхностная пассивация водородом позволяет модулировать легирование, сохраняя высокую подвижность носителей [15,16,38]. Помимо этого, отличительное свойство алмаза - смещение зон вверх, вызванное поляризацией атомов водорода на поверхности, что позволяет модулировать или переносить легирование акцепторами на внешнюю сторону пленки, сохраняя высокую подвижность носителей [72–74]. Это должно быть справедливо и для диамана, предлагая привлекательные возможности для реализации в полевых транзисторах и, при достаточном уровне легирования, даже в плазмонных устройствах [75].

NV-центры в диамане обладают преимуществами: низкое экранирование увеличивает скорость излучательного перехода до 1 ГГц (против 97 МГц в кристалле алмаза), а расположение дефекта в поверхностном слое упрощает выход фотонов (рисунок 3с). Это делает диаман привлекательным для однофотонных излучателей и когерентных устройств [66]. В то же время введение таких дефектов значительно уменьшает ширину запрещенной зоны, так для гидрированного диамана, с шириной запрещенной зоны порядка 3 эВ, она сужается до 1,06 эВ [76].

1.5 Получение сверхтонких алмазных пленок

Потенциально перспективные свойства алмазных нанопленок и, в частности, диамана делают их синтез приоритетной задачей, которая, однако, остается довольно сложной. Например, обычный CVD-синтез приводит к появлению дефектов уже на наноразмерном уровне, что не позволяет получить с его помощью монокристаллические алмазные пленки толщиной в несколько атомных слоев. В случае получения таких пленок не снизу, а сверху, очевидным базовым прекурсором для формирования алмазной пленки нанометровой толщины представляется несколько слоев графена. Однако в случае квазидвумерных структур, большую роль в возможности существования системы играет поверхность, недостаточная

стабильность которой может привести к процессу графитизации. Так прямое воздействие давления на графен не приведет к образованию стабильной алмазной пленки, несмотря на образование под давлением межслоевых связей. Термодинамический анализ показывает, что алмаз толщиной в несколько атомных слоев с неактивной поверхностью неустойчив и распадается на многослойный графен [4–6,77], поскольку поверхностная энергия алмаза значительно выше, чем у графена.



а) Фазовая диаграмма графена и алмазную пленку с неактивной (черные линии) и полностью гидрированной (синие линии) поверхностью для различного количества слоев [5]. б) Модельная атомная структура и изображение, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения, F-алмаза, полученного путем фторирования бислойного графена. в) Изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G(n)$ как функции числа n атомов водорода, хемосорбированных на поверхности графена, без внешнего давления (вверху) и при давлении 10 ГПа (внизу) [78].

Рисунок 4 - Химически индуцированный фазовый переход графен-алмаз и экспериментальное изображение F-алмаза

Оценка толщины h , определяющей возможность начала превращения графена в алмаз, имеет следующий вид [78]:

$$p > \left(\frac{\delta}{v}\right) + \left(\frac{\sigma}{v}\right)\frac{1}{h}, \quad (2)$$

где δ и σ - внутренняя энергия и поверхностный вклад, а v - уменьшение объема за счет образования алмаза. Для превращения в вакууме $\sigma > 0$, и, следовательно, давление, необходимое для образования алмазной структуры обратно пропорционально предполагаемой толщине и быстро растет при малых h , что видно из результатов первопринципных расчетов, приведенных на рисунке 4а [5].

Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [79–81], в которых прямое давление в ячейках алмазной наковальни индуцировало переход графеновой чешуйки в sp^3 -гибризованное состояние, при этом давление алмазообразования было значительно выше, чем в объемном случае, а после снятия давления наблюдалась графитизация сформированной алмазоподобной пленки.

В работе [79] была исследована структура графена имеющего несколько слоев под квазигидростатическим и негидростатическим давлением вплоть до 50 ГПа. Было продемонстрировано, что несколько слоев графена теряют дальний порядок при достижении критического межслоевого расстояния $\sim 2,8 \text{ \AA}$ (при давлениях выше $\sim 18 \text{ ГПа}$ соответственно). Измерения электронных и оптических свойств [80,81] показали, что меньшее количество слоев требует более высокого давления перехода. Было показано, что механически эксфолиированный графен толщиной в три, четыре, шесть и двенадцать слоев переходит в алмазную фазу при сжатии, наблюдаемая обратная зависимость между давлением и толщиной находится в полном соответствии с уравнением (2). Для бислоя такой переход не происходит [80,82], что было подробно исследовано в работе [82], в которой было доказано, что без химической модификации поверхности графена процесс образования алмазной фазы в таких тонких пленках невозможен. По оценкам, переход в бислоя графена в алмаз

требует колоссального давления, в диапазоне от 160 ГПа [80] до 240 ГПа [83], и является обратимым: снятие давления приведет к расслаиванию алмазной пленки и ее переходу в первоначальный биграфен.

1.6 Химически индуцированный фазовый переход

Несмотря на кажущуюся противоречивость экспериментальных данных, исключающих возможность синтеза ультратонких алмазоподобных пленок традиционными методами, это лишь подчеркивает необходимость разработки альтернативных стратегий, основанных на управлении поверхностными свойствами материала. Согласно уравнению (2), введение химически активных сорбентов способно инвертировать знак поверхностной энергии σ , что приводит к снижению критического давления фазового перехода для тонких пленок вплоть до достижения отрицательных значений. Данный эффект: по сути, снимает ограничение для толщины пленки $h < |\sigma|/\delta$, оцененной приблизительно как 10 нм, что соответствует примерно 30 слоям графена [78], в точном согласии с термодинамической оценкой полученной из первопринципных расчетов [5] (рисунок 4а).

Ключевым фактором, определяющим энергетику химически индуцированного фазового перехода, является изменение поверхностной энергии, достигаемое за счет функционализации углеродных пленок. Экспериментально установлено, что адсорбция атомов водорода [8,9,40,84], кислорода [85], фтора [10–13,37,84], хлора или иных функциональных групп на поверхность графена приводит к радикальному изменению его электронной структуры и механических свойств. Например, полное гидрирование монослоя графена с обеих сторон сопровождается переходом каждого атома углерода в четырехкоординированное sp^3 -гибризованное состояние с образованием графана — двумерного аналога алмаза [8,86,87]. Этот процесс, в отличие от превращения объемного графита в алмаз, протекает без приложения внешнего давления, что делает его уникальным

инструментом для синтеза «предельно тонких алмазных пленок» [88] чисто химическим путем. Таким образом, подход с использованием химии вместо/или вместе с давлением представляется наиболее перспективным, если не единственно возможным способом получения тончайших алмазных пленок.

Теоретическая основа данного подхода была высказана так: "Мы предполагаем, что диаман может быть образован из бислойного графена, помещенного в разрядную водородную плазму. В этом случае при соответствующих условиях (давление и температура газообразного водорода) атомы водорода хемосорбируются с обеих его сторон" [50]. Последующие исследования подтвердили, что последовательная хемосорбция атомов водорода [59] или фтора [31,89] на поверхности графена сопровождается самопроизвольным образованием межслоевых связей, что подтверждено как статическими DFT-расчетами [5,63,90], так и методами молекулярной динамики [91]. Однако успешная реализация перехода требует строгого контроля ориентации графеновых слоев: например, АВ-упаковки для синтеза пленок со структурой кубического алмаза или АА'-упаковки для пленок со структурой лонсдейлита [23–27].

Экспериментальные исследования демонстрируют, что даже при использовании высоких давлений превращение более двух слоев графена в алмаз часто остается частичным из-за структурного несоответствия между слоями [15,92–95], однако имеется и множество экспериментальных подтверждений соединения как минимум двух графеновых слоев [14–16,82,92–94,96–99]. Хотя в ряде работ [14–16,82,98,99] алмазообразование достигалось путем приложения высокого давления, однозначно имела место и поверхностная химическая активация. Например в работах [14–16] при комнатной температуре вдавливание бислойной эпитаксиальной графеновой пленки, выращенной на SiC(0001), вызывало ее обратимое превращение в алмазоподобную структуру при давлениях порядка одного -

десяти ГПа; было также показано, что процесс реализуется за счет химического связывания с подложкой, являясь еще одним проявлением химически индуцированного фазового перехода. Аналогичные результаты получены для систем, где фазовый переход индуцируется гидрированием [92–94] или фторированием [96,97,100] без значительного внешнего давления. В частности, в исследовании группы Руффа [96] обработка бислойного графена, выращенного на поверхности сплава CuNi(111), дифторидом ксенона (XeF_2) привела к формированию F-диамана — структуры с ярко выраженной sp^3 -гибридизацией. В случае фторирования бислойного графена на CuNi(111) наблюдается диффузия атомов фтора через графеновый слой и их последующая адсорбция на границе раздела с металлом, что указывает на возможность двусторонней модификации. Комбинация методов характеристики, включая просвечивающую электронную микроскопию (ТЕМ), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (XPS) и рамановскую спектроскопию, подтвердила высокую степень упорядоченности синтезированного материала. Наблюдаемые межслоевые и межатомные расстояния в областях со стехиометрией C_2F показали очень высокую согласованность с предсказаниями DFT-моделирования для F-диамана с ориентацией (111) (рисунок 4б).

Теоретический анализ механизма нуклеации sp^3 -фазы, проведенный в работе [78], выявил, что в бислойном графене алмазообразование протекает без барьеров, спонтанно, однако более толстые пленки имеют барьер нуклеации (рисунок 4с), причем с увеличением числа слоев, растет и барьер, что требует, соответственно, использования более высоких давлений для его преодоления. Важно отметить, что эти давления необходимы только для формирования сравнительно небольшого ядра, и поэтому в практической реализации могут применяться локально.

Как было указано выше, самым энергоемким этапом образования диамана является формирование первоначального sp^3 -гибридизованного кластера, что обусловлено химической инертностью графена, однако, структурные дефекты способны значительно повысить реакционную способность участка и стать центрами нуклеации, снижая энергетический барьер фазового перехода. Однако систематические исследования влияния дефектов на термодинамику процессов и результирующую геометрию пленки до сих пор отсутствуют.

Стоит отметить, что величина барьера нуклеации зависит от выбора пассивирующего агента. Например, при использовании гидразина (N_2H_4) расчетное давление составляет ~ 90 ГПа [83]. Помимо этого важно отметить, что, несмотря на успешный синтез диамана с помощью процессов гидрирования [101] и фторирования [96,102], в большинстве работ связывание графена происходит с помощью осаждения оксидных групп на его поверхности [82,103,104]. В экспериментах [48,82,98,99] показано, что гидроксильные группы, образующиеся на поверхности графена в присутствии воды, стабилизируют sp^3 -структуры при комнатной температуре и относительно низких давлениях. Эксперименты по КР спектроскопии при высоком давлении [82,98,99] с бислойным графеном, включая даже пятислойную пленку [99], с использованием воды в качестве среды передачи давления, показали образование межслойных углеродных связей, свидетельствующих об sp^3 гибридации атомов. Например, в работе [98] авторы подчеркивают, что «вода как среда передачи давления не только обеспечивает гидростатическое сжатие, но и способствует образованию ковалентных связей между углеродом и кислородсодержащими функциональными группами, что критически важно для стабилизации алмазной фазы». Вода в качестве стабилизирующей среды также использовалась в ранней демонстрации [48] процессов образования алмазной пленки в нескольких слоях графена при комнатной температуре,

и при сравнительно невысоких давлениях [99] где также предполагалось пассивирование поверхности графена гидроксильными группами.

В отличие от гидрированного и фторированного диамана, структура окисленного диамана до сих пор детально не изучена. Существует лишь ограниченное число работ, в которых предложены относительно простые модели [103,105,106]. Это препятствует дальнейшему анализу и интерпретации экспериментальных данных. Эти результаты позволяют рассуждать о возможности синтеза диаманов, пассивированных гидроксильными и/или кислородсодержащими группами, однако процессы формирования таких пленок нуждаются в более детальном изучении, в том числе методами атомного моделирования для лучшей экспериментальной верификации.

Более сложным представляется структурное согласование. Соединение слоев требует специфической ориентации слоев (упаковки АВ для кубических пленок и АА' для гексагональных), которая не всегда доступна, но потенциально достижима, если имеется возможность изменять ориентацию графеновых слоев в процессе химического связывания. Более того, именно изначальная упаковка определяет результирующую геометрию пленки, что выглядит особенно привлекательным, поскольку синтез лонсдейлита представляется технически сложным процессом, требующим не только более высоких давлений и температур, но и более «тонкой» настройки этих параметров чем кубический алмаз [107,108]. Образование такой уникальной структуры представляет большой интерес, поскольку механические свойства гексагонального алмаза, такие как твердость, превосходят кубический аналог.

Поскольку структурная согласованность между слоями остается критическим фактором, важную роль в снижении энергетических барьеров играют подложки с определенной кристаллографической ориентацией. Например, гексагональная поверхность Ni(111) способствует

формированию алмазных пленок с ориентацией (111) [83], тогда как платиновая подложка Pt(111) индуцирует формирование sp^3 -гибридной фазы при гидрировании в случае 1–4 слоев графена [109]. Металлические подложки, такие как Ir(111) [110,111] или Pt(111) [109], играют двойную роль: они не только стабилизируют алмазные фазы за счет пассивации одной из поверхностей, но и определяют геометрию формирующихся пленок.

Интересно, что наряду с металлами возможно использование и неметаллических подложек с различной морфологией, таких как шероховатый диоксид кремния (SiO_2) или гексагональный нитрид бора (h-BN), позволяет контролировать симметрию функционализации: в первом случае происходит двустороннее фторирование, во втором — модификация исключительно внешней поверхности графена [97].

Помимо вышеозначенных пунктов известно, что металлическая подложка также может стабилизировать диамант, обеспечивая пассивацию висящих углеродных связей на одной из поверхностей графена, в то время как противоположная поверхность модифицирована сторонними атомами. Способность металлической подложки образовывать связи с графеновым слоем должна облегчить процесс образования алмаза [112].

Перспективы развития данного направления связаны с интеграцией теоретического моделирования в процесс разработки новых методов управления структурой. Например, использование подложек с контролируемой морфологией или активное использование методов активации поверхности может существенно снизить энергетические затраты процесса и, как следствие, стоимость конечных пленок, повысив при этом их качество. Таким образом, химически индуцированный фазовый переход представляет собой не только фундаментальный интерес для понимания процессов фазовых переходов в двумерных системах, но и

перспективную платформу для создания инновационных углеродных наноматериалов.

Несмотря на значительный прогресс, многие ключевые задачи остаются нерешенными. Во-первых, необходимо найти способ снижения энергетических барьеров нуклеации sp^3 -фазы в многослойных системах, что требует разработки комбинированных подходов, сочетающих химическую функционализацию с приложением давления или нагревом. Во-вторых, отсутствие детальных структурных моделей для оксидов диамана затрудняет интерпретацию экспериментальных данных, таких как спектры комбинационного рассеяния или рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В-третьих, контроль ориентации слоев графена и распределения функциональных групп остается технологически сложной задачей, которую, потенциально, способно решить использование соответствующих подложек.

Глава 2. Методы компьютерного моделирования материалов

В случае теоретического, а не экспериментального исследования структуры или процесса, необходимо использовать методы, способные достаточно достоверно их описать, основываясь исключительно на электронном строении атомов и из предполагаемой конфигурации. Такими методами являются первопринципные методы (*ab initio*) или их приближения.

2.1 Уравнения Хартри-Фока

В основе квантово-механического описания любой атомной системы, будь то изолированный кластер или бесконечная периодическая структура лежит уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R), \quad (3)$$

где \hat{H} гамильтониан системы, включающий в себя кинетическую энергию движения ядер и электронов и потенциальную энергию притяжения электронов к ядрам, а также энергию межядерного и межэлектронного отталкивания. $\Psi(r, R)$ в этом уравнении – волновая функция системы, зависящая от координат всех электронов (r) и ядер (R) системы.

При дальнейшем рассмотрении способов решения уравнения (3) что ядра атомов по своей природе являются намного более массивными и, как следствие, значительно более медленными, в связи с чем можно предположить, что любое изменение конфигурации ядер влечет за собой мгновенное изменение электронной подсистемы. Такое приближение, предложенное М. Борном и Р. Оппенгеймером, позволяет представлять волновую функцию системы $\Psi(r, R)$ как функцию явно зависящую только от координат электронов $\Psi(r)$. Приближение Борна-Оппенгеймера безусловно имеет ряд ограничений, например оно не способно описывать

ряд сверхбыстрых реакций, однако вполне применимо к системам из сравнительно легких атомов и системам в невозбужденных состояниях.

Однако, даже в этом случае, когда гамильтониан, по сути, описывает взаимодействие всех электронов с неподвижной системой ядер, строгое аналитическое решение уравнения Шредингера для нескольких тел все еще не представляется возможным в рамках существующих методов. Для решения этой задачи Д.Р. Хартри было предложено приближение, в котором каждый электрон систем рассматривался как единственный, находящийся в усредненном поле ядер и других электронов системы. В таком случае все сложное межэлектронное и электрон-ядерное взаимодействие описывается функцией координат электрона:

$$\hat{V}_{ef}(\vec{r}_i) = e^2 \sum_{j \neq i}^n \int \frac{\Psi_j^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j. \quad (4)$$

В рамках того же приближения Хартри было предложено рассматривать волновую функцию системы как произведение одноэлектронных волновых функций:

$$\Psi = \varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_n(n). \quad (5)$$

С учетом этих приближений Хартри получил набор одноэлектронных уравнений:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \hat{V}_{ef} \right\} \varphi_i(i) = \varepsilon_i \varphi_i(i). \quad (6)$$

Однако такая форма одноэлектронных уравнений не удовлетворяет принципу Паули, согласно которому, полная волновая функция системы частиц с полуцелым спином должна быть антисимметрична относительно перестановки координат любой пары из них. Для решения задачи антисимметричности Фоком было предложено заменить представление (5)

для волновых функций иным и описывать полную волновую функцию в виде детерминанта Слейтера:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}. \quad (7)$$

Замена представления (5) на (7) дает полностью ассиметричную функцию и позволяет свести решение многочастичного уравнения Шредингера к решению n уравнений независимых частиц:

$$\hat{F}_i \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (8)$$

где \hat{F}_i – оператор Фока, отличающийся от гамильтониана тем, что вместо непосредственно взаимодействия электрона с ионным остовом и другими электронами он учитывает взаимодействие каждого электрона с усредненным полем остальных, ε_i – энергия электрона на i -орбитали.

Однако такое приближение все еще не учитывает корреляционные взаимодействия и очень плохо масштабируется (как N^4 от N – количества атомов в системе или базисных функций) на большие системы.

2.2 Теория функционала плотности

Теорема Томаса-Ферми - квантово-механическая теория электронной структуры системы многих тел, разработанная вскоре после открытия уравнения Шредингера. Она стоит отдельно от теории волновых функций, поскольку формулируется только в терминах электронной плотности, и поэтому рассматривается как предшественница современной теории функционала плотности (DFT). Согласно этой теореме любую многоатомную структуру можно представить в виде электронной жидкости с включенными в нее ядрами, при этом электроны в такой модели

полностью делокализованы и, значит, их волновые функции можно представить в виде простой комбинации плоских волн.

В случае такого предположения, для соблюдения условий равномерного распределения электронов и соблюдения принципа минимальной энергии при выполнении принципа Паули электроны в импульсном пространстве должны заполнить все состояния до квазиимпульса Ферми k_F . Плотность однородного электронного газа описывается следующим образом:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} (2\varepsilon_F)^{3/2}. \quad (9)$$

В рамках теоремы Томаса-Ферми можно выразить вклад кинетической энергии T , вклад Хартри, определяемый электростатическим кулоновским взаимодействием электронов E_{ee} и вклад, определяемый некоторым внешним потенциалом $V_{ex}(\vec{r})$:

$$T[\rho(\vec{r})] = \int t[\rho(\vec{r})] d^3r = C \int (\rho(\vec{r}))^{5/3} d\vec{r}, \quad (10)$$

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}',$$

$$E_{ex} = \int \rho(\vec{r})V_{ex}(\vec{r})d\vec{r}.$$

Минимизируя функционал полной энергии системы и соблюдая условия сохранения числа электронов постоянным в таком случае можно получить уравнение Томаса-Ферми [113,114]:

$$\frac{5}{3}C\rho(\vec{r})^{2/3} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ex}(\vec{r}) - \lambda = 0. \quad (11)$$

Причем в данном случае величину λ можно принять в качестве аналога химического потенциала системы. Если при этом принять:

$$\gamma = \left(\frac{3}{5c}\right)^{3/2}, \quad (12)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ex}(\vec{r}).$$

И выразить из выражения (11) величину электронной плотности $\rho(\vec{r})$ и подставить в полученное выражение принятые в (12) обозначения, получим:

$$\rho(\vec{r}) = \gamma \left(\lambda - V_{eff}(\vec{r})\right)^{3/2}. \quad (13)$$

Таким образом существует взаимно однозначное соответствие между электронной плотностью и внешним потенциалом.

Модель Томаса-Ферми корректна только в пределе бесконечного ядерного заряда. Использование этого приближения для реалистичных систем дает плохие количественные предсказания и даже не позволяет воспроизвести некоторые общие особенности плотности, такие как, например, структура орбиталей в атомах. Теория Томаса Ферми достаточно точно описывает некоторые качественные характеристики, такие как полная энергия атомов, однако в области химии и материаловедения, где рассматриваются валентные электроны, она малоприменима, поскольку не позволяет установить наличие химических связей.

Важно отметить, что выражение (12) сформулировано в терминах электронной плотности, а не волновых функций, как в уравнениях теории Хартри-Фока. Несмотря на свою простоту и недостатки, теория Томаса-Ферми позволяет сделать важный вывод: электронная плотность может полностью характеризовать систему. Так, комбинируя (12) и (11) можно определить внешний потенциал, проинтегрировав плотность по объёму - общее количество электронов. Таким образом, физическая система полностью определяется заданной электронной плотностью [115].

Свое дальнейшее развитие теория Томаса-Ферми получила в виде теории функционала плотности, разработанной Коном и Хоэнбергом [116]. Основная идея теории состоит в том, что все электронные свойства системы в основном невырожденном состоянии целиком определяются электронной плотностью в структуре, которая в свою очередь представляется суммой квадратов всех волновых функций электронов по их низшим занятым состояниям.

При этом в адиабатическом приближении система известного количества электронов описывается гамильтонианом, зависящим только от числа электронов и внешнего потенциала, в котором они находятся, а основное состояние системы определяется путем минимизации функционала энергии, зависящего от двух приведенных факторов.

Итак, плотность основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов во внешнем потенциале однозначно определяет этот потенциал с точностью до аддитивной константы [117]. А, поскольку, электронная плотность определяет не только внешний потенциал, но и число электронов в системе, с ее помощью можно получить полный гамильтониан и оператор числа частиц в системе. Из чего следует что электронная плотность неявно определяет все свойства системы, получаемые из гамильтониана путем решения уравнения Шредингера.

Таким образом, вся многоэлектронная система может быть представлена как комбинация одноэлектронных волновых функций. Гамильтониан этой системы определяется кинетической энергией отдельных электронов и некоторым эффективным потенциалом, который представляет собой сумму вкладов от электрон-электронного взаимодействия (V_{ee}), влияния внешнего усреднённого поля (V_{ext}) и обменного-корреляционного члена (V_{XC}), описывающего квантовые эффекты, исключая кулоновское отталкивание и кинетическую энергию отдельных электронов. Однако следует отметить, что последнее слагаемое

не может быть определено однозначно, и для его описания используются различные приближения. Наиболее простым подходом для описания обменного-корреляционного функционала является приближение локальной плотности (LDA) [118]. Обменно-корреляционный потенциал является вариационной производной функционала обменно-корреляционной энергии по электронной плотности. Для неоднородной системы значение обменно-корреляционного потенциала в точке, определяемой радиус-вектором r , определяется не только значением электронной плотности в этой точке, но и её вариацией по координате вблизи этой точки. В таком случае значение обменно-корреляционной энергии равно известному значению для многоэлектронного взаимодействия в однородном электронном газе:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (14)$$

Следующим этапом развития методов определения обменно-корреляционного функционала стало обобщенное градиентное приближение (GGA), в котором функционал и, как следствие, энергия, зависят не только от электронной плотности, но и от ее первой пространственной производной. В таком случае обменно-корреляционная энергия определяется как:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (15)$$

Таким образом в начале алгоритма на вход подаются псевдопотенциалы, координаты атомов, вектора периодической решетки и общее число электронов. Затем вычисляется начальное распределение электронной плотности, которое может быть получено из суперпозиции плотностей электронных оболочек невзаимодействующих атомов или на

основе полуэмпирических расчётов. Создаётся эффективный потенциал, и решаются уравнения Кона–Шэма.

Волновые функции определяют электронную плотность, которая может отличаться от плотности в приближённом гамильтониане. Эта плотность используется для вычисления нового приближённого гамильтониана и пересчёта волновых функций. Процесс повторяется до достижения заданного критерия сходимости гамильтониана. Найденные таким образом состояния и гамильтониан самосогласованы и описывают основное состояние системы.

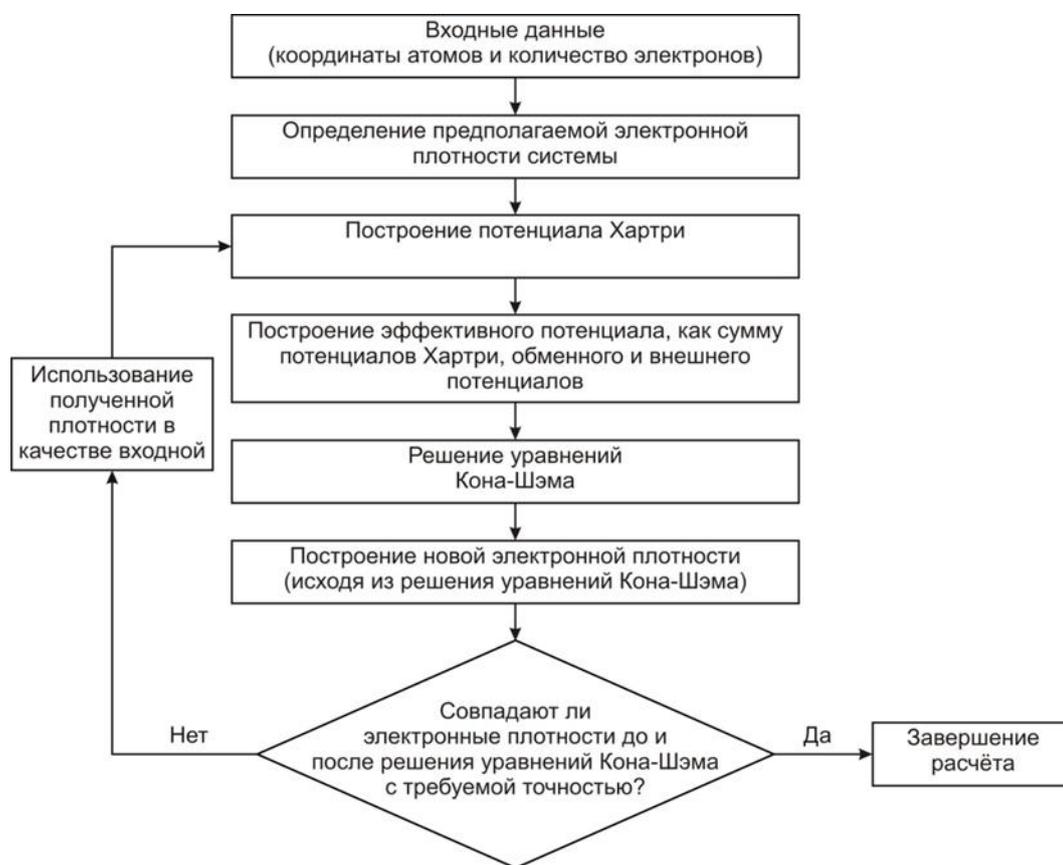


Рисунок 5 - Схема расчета электронной плотности методом DFT

2.2 Приближение сильной связи

Несмотря на все достоинства теории функционала плотности, время вычислений в рамках такого подхода зависит от количества атомов в системе $\sim N^3$. Поэтому для моделирования многомасштабных многостадийных процессов, таких как нуклеация алмазной фазы в

биграфене, необходимо использование менее ресурсозатратных и более масштабируемых методов, сохраняющих, однако, точность, близкую к точности DFT. Одним из таких подходов является приближение сильной связи.

Запишем выражение для полной энергии системы со взаимодействующими электронами:

$$E = T + E_{ext} + E_{ee} + E_{II}, \quad (16)$$

где T – кинетическая энергия системы, E_{ext} энергия внешних взаимодействий, включая электрон-ионные взаимодействия, E_{ee} и E_{II} энергия электрон-электронных и ион-ионных взаимодействий соответственно. Здесь член E_{II} содержит слагаемое вида $Z_I^v Z_J^v / |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|$, где Z_I^v – валентность атома I и вклад от внутренней электронной оболочки.

В случае DFT -подхода энергия системы - функционал электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, и тогда для системы невзаимодействующих электронов энергия может быть записана как:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s + E_{ext} + E_H + E_{xc} + E_{II}, \quad (17)$$

где T_s кинетическая энергия невзаимодействующей системы, E_H энергия Хартри, $E_{xc} = (T - T_s) + (E_{ee} - E_H)$ обменно-корреляционная энергия, складывающаяся из множества различных эффектов. Если расписать уравнение (17) подробнее, получим:

$$E[\rho] = \sum_a f_a \langle \psi_a | \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d^3 r'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right) | \psi_a \rangle + E_{xc}[\rho] + E_{II}. \quad (18)$$

Такое уравнение является точным. Теперь рассмотрим систему с электронной плотностью $\rho_0(\mathbf{r})$, состоящую из электронных плотностей свободных атомов. В такой электронной плотности отсутствует

перераспределение заряда, и такая плотность не соответствует минимуму энергии, однако она довольно близка к истинной электронной плотности, соответствующий минимуму $\rho_{min}(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho_0(\mathbf{r})$, причем $\delta\rho_0(\mathbf{r})$ сравнительно невелико. Тогда, если разложить энергию, соответствующую $\rho_0(\mathbf{r})$ в ряд до второго порядка по $\delta\rho_0(\mathbf{r})$, можно получить:

$$E[\delta\rho] \approx \sum_a f_a \langle \psi_a | \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + V_H[\rho_0] + V_{xc}[\rho_0] \right) | \psi_a \rangle + \quad (19)$$

$$\frac{1}{2} \iint' \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[\rho_0]}{\delta\rho\delta\rho'} + \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right) \delta\rho\delta\rho' - \frac{1}{2} \int V_H[\rho_0](\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}) + E_{xc}[\rho_0] +$$

$$E_{II} - \int V_{xc}[\rho_0](\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}) .$$

В таком случае линейных членов, зависящих от $\delta\rho_0(\mathbf{r})$ не остается. Первое слагаемое в уравнении (19) представляет собой энергию зонной структуры: $E_{BS}[\delta\rho] = \sum_a f_a \langle \psi_a | H[\rho_0] | \psi_a \rangle$, в гамильтониане которой по определению $H[\rho_0]$ не содержится вклада от перераспределения заряда. Второе слагаемое описывает энергетический вклад от перераспределения заряда, в основном эта энергия определяется кулоновской природой, однако также содержит в себе вклад корреляционно-обменного взаимодействия. Последние четыре слагаемых в уравнении (19) совместно называют энергией отталкивания E_{rep} , что объясняется значительным вкладом энергии взаимодействия ионного остова E_{II} .

Используя эти термины, энергию системы можно выразить как:

$$E[\delta\rho] = E_{BS}[\delta\rho] + E_{coul}[\delta\rho] + E_{rep}. \quad (20)$$

Очевидно, что наибольшую сложность представляет последнее слагаемое - E_{rep} , поскольку помимо очевидной силы отталкивания ионов на небольших расстояниях оно содержит в себе и обменно-корреляционную составляющую и может считаться ее аналогом для случая DFT, так как эмпирическим путем описывает комплекс сложных физических эффектов относительно простой функцией.

2.2.1 Вклад отталкивания

Для начала следует рассмотреть первое слагаемое в выражении для энергии отталкивания:

$$-\frac{1}{2} \int V_H[\rho_0](\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\rho d^3. \quad (21)$$

Это слагаемое определяется атомными объемами и интеграл представляет собой сумму по парам атомов с членами, зависящими только от атомных номеров, поскольку ρ_0 зависит исключительно от них. Поэтому можно представить интеграл в виде суммы членов по парам атомов, где каждое из слагаемых зависит только от порядкового номера элементов и расстояния между атомами, так как ρ_0 сферически симметрична для свободных атомов.

Аналогично ионно-ионное взаимодействие:

$$\frac{z_I^V z_J^V}{|R_J - R_I|} = \frac{z_I^V z_J^V}{R_{IJ}}, \quad (22)$$

зависит только от атомных номеров. Используя аналогичные рассуждения для остальных членов, энергия отталкивания может быть аппроксимирована как:

$$E_{rep} = \sum_{I < J} V_{rep}^{IJ}(R_{IJ}). \quad (23)$$

Для каждой пары атомов IJ имеется функция отталкивания V_{rep}^{IJ} , зависящая только от атомных номеров. Заметим, что E_{rep} содержит не только вклад парного взаимодействия атомов, но и собственные вклады каждого атома, однако они зависят только от n_0 и просто сдвигают полную энергию на постоянную величину.

Парные функции отталкивания V_{rep}^{IJ} получают путем их подгонки к результатам теоретических расчетов более высокого уровня.

2.2.3 Вклад перераспределения заряда

В принципе энергия атома, в котором содержится не соответствующее его стандартному состоянию количество электронов Δq , может быть определена следующим образом [118]:

$$E(\Delta q) \approx E_0 + \left(\frac{\delta E}{\delta \Delta q}\right) \Delta q + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta^2 E}{\delta \Delta q^2}\right) \Delta q^2 = E_0 - \chi \Delta q + \frac{1}{2} U \Delta q^2. \quad (24)$$

В данном случае отрицательный уклон величины $E(\Delta q)$ при отсутствии изменения заряда происходит из-за электроотрицательности χ , которую можно примерно представить выражением $\chi = (IE + EA)/2$, где IE – энергия ионизации, а EA – сродство к электрону. Положительная же кривизна $E(\Delta q)$ определяется величиной кулоновского отталкивания U , где $U \approx IE - EA$ и представляет собой удвоенную химическую жесткость атома. Электроотрицательность определяется преимущественно расположением электронных уровней атома относительно вакуума, в то время как эффекты искривления происходят в основном за счет влияния кулоновского взаимодействия.

Если рассмотреть энергию, из уравнения (19), можно утверждать, что она возникает из-за кулоновского и обменно-корреляционного взаимодействия из-за флуктуаций $\delta\rho(r)$ и включает в себя двойной интеграл по всему пространству, определяемому как сумма объемов каждого отдельного атома. Важно отметить, что фактически определить объем атома невозможно и эту величину можно рассматривать только численно, например Δq для любого атома системы будет определяться как интеграл изменения электронной плотности по его объему. В таком случае все изменение плотности $\delta\rho$ может быть представлено суммой вкладов от каждого из атомов системы. В итоге такое представление может быть

использовано для выражения двойного интеграла из уравнения (19) в сумму по всем атомным парам и интегрированию по их объему.

В случае, когда индексы атомов совпадают ($I=J$), выражение квадратично зависит от Δq_I , и, из уравнения (24) следует, что интеграл может быть аппроксимирован через величину U как $\frac{1}{2}U\Delta q_I^2$. В случае же когда индексы атомов различаются ($I \neq J$) и обменно-корреляционные вклады становятся пренебрежимо малы, поскольку пропорциональны в случае локальных функционалов $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$, выражение приобретает вид:

$$E_{coul}[\rho] = \frac{1}{2}\Delta q_I\Delta q_J \iint_{V_I V_J}' \frac{\delta\rho_I\delta\rho_J'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (25)$$

Строго говоря, что представляют собой функции $\delta\rho_I(r)$, неизвестно. Однако в предположении сферической симметрии можно сказать, что они показывают, как изменяется профиль плотности данного атома при зарядке. В качестве функции описывающей $\delta\rho_I(r)$ принимается, как правило, функция Гаусса [119] справедливая для большинства атомов. Далее интерпретируя уравнение (25) можно показать, что его решение сводится к зависимости энергетического вклада от расстояния между атомами и ширины на полувысоте для выбранной гауссовой функции. Рассматривая предельный случай, когда расстояние между двумя атомами стремится к нулю, можно связать параметр ширины на полувысоте с величиной U , а все решение уравнения свести к аналогичному решению для одного атома ($I=J$).

Следовательно, из абсолютной химической жесткости, предполагая только кулоновский вклад в энергию, возможно оценить направленность и величину перераспределения зарядов, и эти величины могут быть использованы для оценки кулоновских взаимодействий также между несколькими атомами. Постоянная Хаббарда и характеристики распределения добавочной плотности взаимоднозначно определяют друг друга, и, следовательно, для каждого элемента достаточно одного параметра

U_I , который является известной табличной величиной и определяет всю энергетику переноса заряда. Таким образом энергию, определяемую переносом заряда внутри системы, можно записать следующим образом:

$$E_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{IJ} \gamma_{IJ}(R_{IJ}) \Delta q_I \Delta q_J, \quad (26)$$

$$\gamma_{IJ}(R_{IJ}) = \begin{cases} U_I, & I = J \\ \frac{erf(C_{IJ}R_{IJ})}{R_{IJ}}, & I \neq J \end{cases}$$

2.2.4 Формализм сильной связи

В случае метода приближения сильной связи рассматриваются только валентные электроны каждого атома, в то время как все эффекты электронов внутренних оболочек определяются через энергию отталкивания E_{rep} . Поскольку такой формализм предполагает сильное связывание электронов, можно использовать минимальный локальный базис для разложения:

$$\psi_a(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu}^a \varphi_{\mu}(\mathbf{r}). \quad (27)$$

Минимальность в данном случае обеспечивается тем, что каждому угловому моменту присваивается только одна радиальная функция (одна для s, три для p и пять для d-состояний).

В таком случае энергия зонной структуры может быть выражена как:

$$E_{BS} = \sum_a f_a \sum_{\mu\nu} C_{\mu}^{a*} C_{\nu}^a H_{\mu\nu}^0, \quad (28)$$

где $H_{\mu\nu}^0 = \langle \varphi_{\mu} | H^0 | \varphi_{\nu} \rangle$. Формализм сильной связи заключается в том, что в качестве основных параметров метода принимаются сами матричные элементы $H_{\mu\nu}^0$. Это означает, что в этом подходе сами матричные элементы представляют собой просто числа.

Величина Δq_I , описывающая перераспределение заряда внутри системы, определяется с помощью анализа заселенностей по Малликену [120].

Исходя из этих определений можно записать финальное выражение для полной энергии системы в случае использования метода сильной связи:

$$E = \sum_a f_a \sum_{\mu\nu} C_\mu^{a*} C_\nu^a H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} \sum_{IJ} \gamma_{IJ}(R_{IJ}) \Delta q_I \Delta q_J + \sum_{I < J} V_{rep}^{IJ}(R_{IJ}). \quad (29)$$

Все слагаемые уравнения определены выше. Минимум этого выражения можно найти путем изменения $\delta(E - \sum_a \epsilon_a \{\varphi_a | \varphi_a\})$, где ϵ_a - неопределенные множители Лагранжа, нормирующие волновую функцию, тогда $\sum_\nu C_\nu^a (H_{\mu\nu} - \epsilon_a S_{\mu\nu}) = 0$ для всех a и μ , и где $S_{\mu\nu}$ - интеграл перекрывания орбиталей μ и ν . Это уравнение является аналогом уравнения Кона-Шэма для метода сильной связи.

Учитывая изменение внешнего потенциала на каждом атоме I из-за перераспределения заряда, можно сказать, что он изменяется на $\epsilon_I = \sum_K \gamma_{IK} \Delta q_K$, в таком случае $H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + h_{\mu\nu}^1 S_{\mu\nu}$, где, в свою очередь $h_{\mu\nu}^1 = \frac{1}{2} (\epsilon_I + \epsilon_J)$, $\mu \in I$; $\nu \in J$.

Это выражение предполагает разумную интерпретацию: флуктуации заряда смещают матричные элементы в $H_{\mu\nu}$ в результате воздействия усредненных электростатических потенциалов орбиталей μ и ν . Как и в уравнениях Кона-Шэма в DFT, расчет также должен проводиться самосогласованно: из заданного начального значения $\{\Delta q_I\}$ рассчитываются $h_{\mu\nu}^1$ и $H_{\mu\nu}$, затем получаются новые $\{C_\mu^a\}$ и, наконец, новые $\{\Delta q_I\}$, итерации продолжаются до достижения самосогласованности, по аналогии со схемой, приведенной на Рисунок 5.

2.3 Химические потенциалы

Описанные выше методы рассматривают состояния минимума энергии, то есть не учитывают температурных колебаний и энтропийного вклада в конфигурацию и стабильность системы. Однако, если полная энергия твердого тела изменяется с увеличением температуры относительно слабо, изменение этой же величины для газообразных веществ существенно. Поэтому в ряде случаев, вместо полной энергии, полученной методом DFT или DFTB необходимо рассматривать химический потенциал молекулы в заданных условиях.

Химический потенциал молекулы может быть оценен исходя либо из экспериментальных табличных данных [121], либо из общих соображений термодинамики [122,123], тогда его можно выразить как:

$$\mu_{mol}(T, P) = U_{mol} - k_B T \ln \left(g \frac{k_B T}{P} \xi_{trans} \xi_{rot} \xi_{vib} \right). \quad (30)$$

где U_{mol} полная энергия молекулы, в данном случае рассчитанная в рамках подхода теории функционала плотности, k_B константа Больцмана, g степень вырожденности электронных уровней молекулы, ξ_{trans} , ξ_{rot} и ξ_{vibr} являются поступательными, вращательными и колебательными статистическими суммами, соответственно.

Поступательные, вращательные и колебательные статистические суммы для молекул O_2 H_2 могут быть определены по следующим формулам:

$$\xi_{trans} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (31)$$

$$\xi_{rot} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}, \quad I = m \left(\frac{r}{2} \right)^2, \quad (32)$$

$$\xi_{vib} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_b T}\right)}, \quad (33)$$

где m масса молекулы, h постоянная Планка, r длина связи в молекуле, σ параметр симметричности, одинаковый для O_2 и N_2 и равный 2. ν собственная частота колебаний, которая является табличной величиной [124].

Для молекулы H_2O статистическая сумма ξ_{trans} определяется по уравнению (31) но из-за того, что молекула H_2O нелинейна, функция ξ_{rot} значительно отличается от приведенной в уравнении. Классическое выражение для этой функции в высокотемпературном пределе приведено в работе [125]:

$$\xi_{rot} = \left(\frac{\pi k_B}{h}\right)^{3/2} \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{T^3}{ABC}} = \frac{5.34 \times 10^6}{\sigma} \sqrt{\frac{T^3}{ABC}}, \quad (34)$$

где A , B и C вращательные константы, выраженные в единицах МГц и определяемые методом вращательной спектроскопии [124].

Нелинейная молекула H_2O имеет три колебательных частоты и, как следствие, статистическая сумма может быть выражена как $\xi_{vib} = \xi_{vib_1} \xi_{vib_2} \xi_{vib_3}$, где ξ_{vib_i} рассчитаны согласно уравнению (31) для каждой частоты ν_i колебаний молекулы H_2O [124].

Глава 3. Влияние структурных дефектов на процессы нуклеации алмазной фазы

Алмазообразованию в бездефектном биграфене препятствует стабильная электронная π -система sp^2 -гибридизированного углерода. Однако наличие структурных дефектов может способствовать функционализации поверхности графенов за счет ее локального разрушения, и, как следствие увеличения реакционной способности. Кроме того, дефекты позволяют атомам графена легче выходить из плоскости листа, что способствует образованию межслоевых С-С связей и последующему формированию в пленке алмазоподобного кластера. В данной главе описано исследование влияния распространенных дефектов графена (одиночной вакансии и их агломерата, а также дефекта Стоуна-Уэйлса и границы раздела, составленной из 5-7 дефектов) на процесс нуклеации.

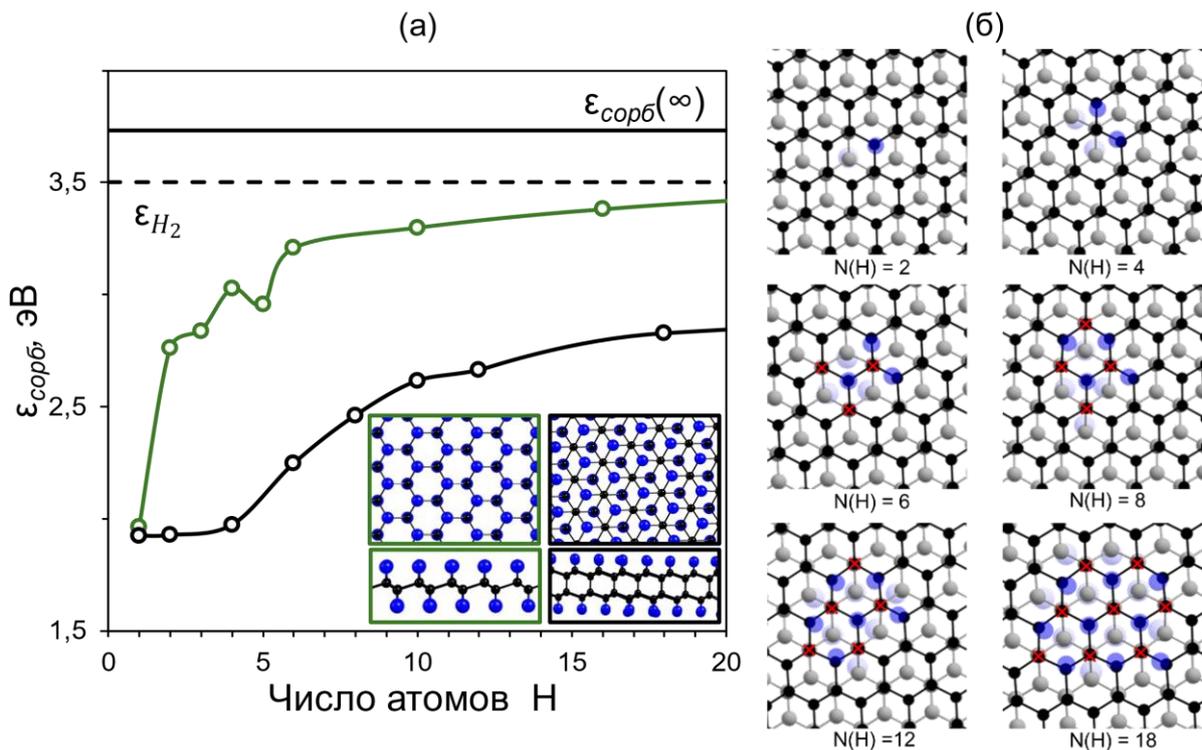
3.1 Нуклеация алмаза в биграфене

Рост алмазной фазы в многослойном графене имеет нуклеационный характер [78]. Это означает, что конечная структура полностью определяется на начальных этапах формирования алмазного ядра и продиктована изначальной упаковкой листов графена друг относительно друга, и также может определяться дефектами, которые могут являться точками начала нуклеации. Для изучения этого процесса необходимо рассмотреть поэтапное формирование алмаза в графене путем последующего присоединения атомов водорода. В описываемой работе рассматривались группы атомов водорода на графене, начиная с одного и далее вплоть до образования довольно больших кластеров. Для кластера из n хемосорбированных атомов водорода средняя энергия образования $\varepsilon_{сорб}(n)$ равна:

$$\varepsilon_{sorb}(n) = \frac{1}{n} (E_{gr} + n\varepsilon_H - E_{nH@gr}), \quad (35)$$

где E_{gr} - энергия монослоя или бислоя графеновой подложки, ε_H - энергия одного атома H, а $E_{nH@gr}$ - полная энергия гидрированной структуры.

На приведённом рисунке представлена зависимость энергии сорбции атомов водорода на углеродный субстрат и, как следствие, образования межслоевых связей в биграфене, рассчитанные по уравнению (35).



а) Зависимость энергии сорбции атомов водорода на графен (зеленая линия) и биграфен (черная линия) от количества присоединенных атомов. Энергия сорбции в случае полного покрытия отмечена горизонтальной сплошной линией, энергия связи в молекуле водорода – пунктирной горизонтальной линией. б) Схема сорбции атомов водорода на биграфен, красными крестиками отмечены межслоевые связи углерод-углерод.

Рисунок 6 - Сорбция атомов водорода на моно и бислоем бездефектного графена.

Моделирование роста алмазной фазы в монослое и бислое графена выявило принципиальное различие, несмотря на схожую тенденцию зависимости энергии образования от числа присоединенных атомов

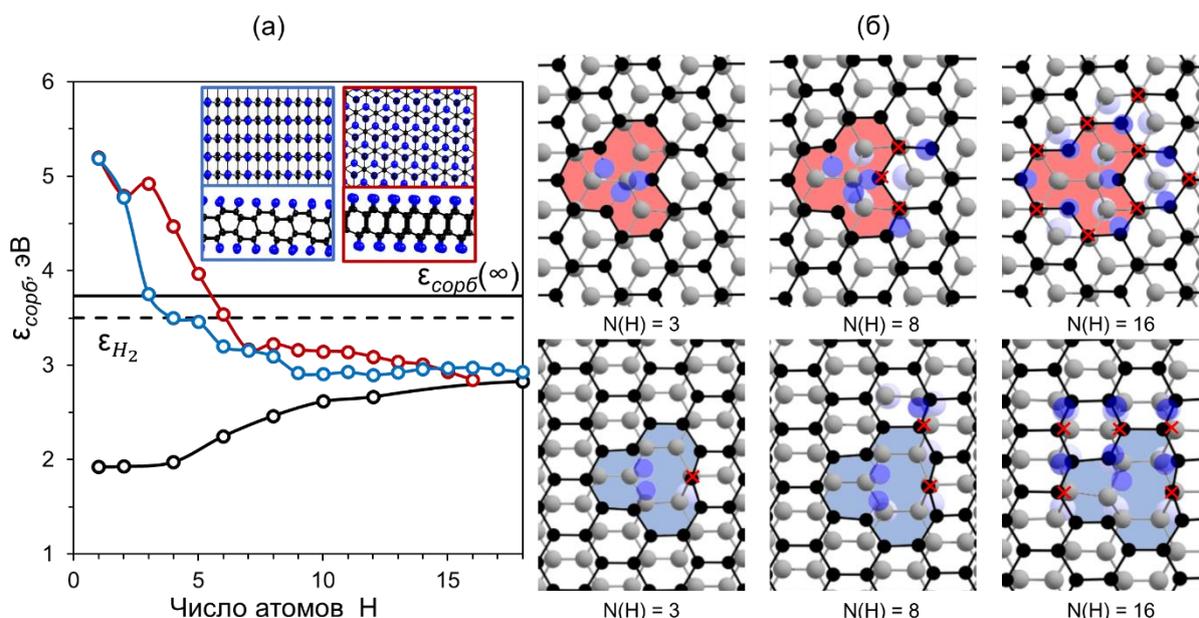
водорода [11]. Присоединение атомов водорода к бислою графена приводит к образованию межслоевых связей С-С за счет специфического расположения соседних гидрированных атомов углерода. Однако абсолютные значения энергии связи водорода на начальных стадиях зарождения достаточно сильно (на ~ 1 эВ) ниже, чем аналогичное значение для монослоя (рисунок 6а). Такую разницу в энергиях легко можно объяснить тем, что в случае гидрирования графена разницы в векторах решетки практически не возникает, в то время как для биграфена эта разница, и, как следствие, энергия границы раздела, существенны. Кроме того, такая разница энергий формирования свидетельствует о гораздо меньшей стабильности образующегося алмазного ядра, однако это не должно быть существенной проблемой в случае обработки графена водородной плазмой, поскольку нуклеация в любом случае протекает безбарьерно. Однако, если в качестве источника водорода используется молекулярная форма водорода (более доступная для эксперимента), ситуация кардинально меняется. Если сопоставить энергию образующихся связей С-Н на биграфене с энергией связи в молекуле H_2 (рисунок 6, горизонтальная пунктирная линия), то становится очевидным, что адсорбция водорода из молекулярной формы энергетически невыгодна вплоть до довольно больших размеров алмазного кластера, в частности, свыше 70 атомов в случае идеального бислойного графена. Действительно, энергия связи С-Н слабее, чем в случае молекулы H_2 для всех рассмотренных ступеней гидрирования с очень медленной тенденцией к росту до предельной величины полностью гидрированного случая (рисунок 6а, горизонтальная сплошная линия). Это неблагоприятно отличает процесс гидрирования биграфена от случая монослоя графена, где алмазное ядро становится стабильным уже после присоединения 16 атомов водорода [14].

Несмотря на более низкую энергию связей С-Н в бислойном графене, формирование алмазной фазы происходит практически сразу после

адсорбции 6 атомов водорода, по 3 на каждый слой (рисунок 6б). Этот процесс определяет изменение гибридизации атомов углерода в первой координационной сфере и образование первой С-С связи между слоями и геометрию образующего алмазного ядра. Поэтому важно точно определить или скорректировать структуру ядра на начальных стадиях образования алмаза. Более того, даже при одинаковом способе упаковки слоев графена можно сформировать алмазные пленки с различными поверхностями [126]. Если учесть при этом, что энергии формирования биграфена различной упаковки близки друг к другу [127], это может обеспечить контроль над конечной структурой алмазной пленки.

3.2 Нуклеация алмаза на вакансионных дефектах

Моновакансия представляется очевидным и самым простым дефектом для начальных стадий процесса нуклеации при осаждении на поверхность графена атомов водорода. Важно отметить что возможность формирования моновакансий, или же их агломератов хорошо изучена как со стороны теории [128], так и экспериментально [129]. Кроме того, важно отметить, что формирование таких дефектов не только возможно в принципе, но также довольно легко контролируется с помощью мощности и плотности излучающего пучка.



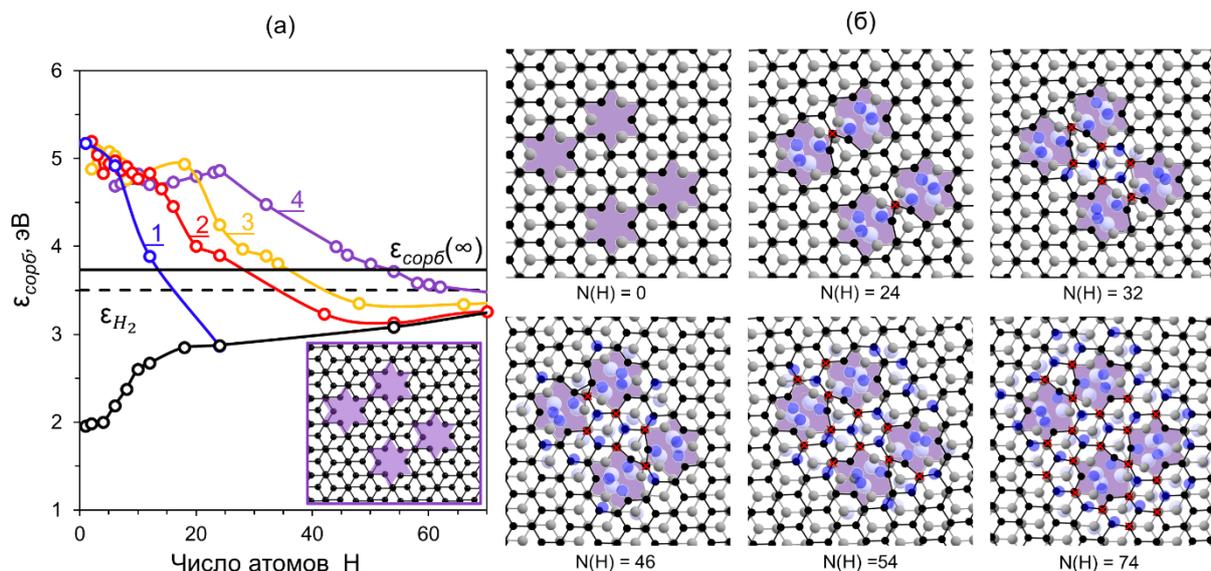
а) Энергия сорбции атомов водорода на бездефектный биграфен с упаковкой АВ (черный) и на биграфен имеющий упаковку АВ (красный) и АА' (синий) содержащий моновакансию. Энергия сорбции в случае полного покрытия отмечена горизонтальной сплошной линией, энергия связи в молекуле водорода – пунктирной горизонтальной линией. б) Схема сорбции атомов водорода на биграфен содержащий моновакансию АВ (верхняя панель) и АА' (нижняя панель) упаковки. Красными крестиками отмечены межслоевые связи углерод-углерод.

Рисунок 7 - Нуклеация алмаза на моновакансии в биграфене

Высокая активность атомов углерода вблизи вакансии объясняется наличием оборванных связей и нарушением целостности сопряженной π -системы, что объясняет очень высокую, порядка 5,2 эВ, энергию сорбции первых атомов водорода (рисунок 7а) и позволяет быстро и безбарьерно сформировать алмазное ядро, причем связывание слоев происходит уже после адсорбции 3-4 атомов водорода, после 6 для бездефектного случая. Первые три атома водорода в случае упаковки АВ пассивируют висячие связи атомов вакансий. В случае упаковки АА' пассивируются только два из трех вакантных атомов, после чего третий атом водорода присоединяется к бездефектному соседнему графеновому листу (рисунок 7б), что приводит к образованию первой межслоевой связи С-С. Этот эффект можно объяснить

искривлением дефектного графенового листа, которое изменяет межслоевое расстояние, что приводит к более быстрому формированию алмазного ядра, которое в дальнейшем приводит к образованию поверхности лонсдейлита ($10\bar{1}0$). Если принять во внимание, что упаковки AA' и AB имеют очень близкую энергию и могут встречаться в одной биграфеновой пленке, то можно сделать вывод о вероятности образования лонсдейлита через химически индуцированный фазовый переход вместо кубического алмаза, о котором сообщалось ранее для случая идеального биграфена [78].

Однако следует отметить, что уже после осаждения 5 атомов водорода энергия связывания становится ниже, чем аналогичная величина в молекуле водорода, а после осаждения 15 атомов водорода энергия связей C-H практически совпадает с величинами соответствующей зависимости (рисунок 7а), полученной для идеального графена, что свидетельствует о быстром затухании влияния активного центра на структуру графена. Присоединение такого количества атомов водорода формирует алмазное ядро достаточного размера, чтобы распространиться за пределы дефектной области биграфена, повторяя соответствующую схему расположения водорода для идеального случая и, следовательно, сохраняя геометрию соответствующей алмазной пленки (кубический и гексагональный алмаз для AB и AA' упакованного биграфена, соответственно).



а) Зависимость энергии сорбции атомов водорода на биграфен со сквозной вакансией и агломератом сквозных вакансий. Энергия сорбции в случае полного покрытия отмечена горизонтальной сплошной линией, энергия связи в молекуле водорода – пунктирной горизонтальной линией. б) Схема сорбции атомов водорода на биграфен содержащий агломерат из четырех сквозных вакансий, красными крестиками отмечены межслоевые связи углерод-углерод.

Рисунок 8 - Зависимость энергии сорбции атомов водорода на графен со сквозной вакансией и агломератом сквозных вакансий

Наличие нескольких близлежащих вакансий тоже может способствовать образованию алмаза. В отличие от моновакансии, расположенной в одном слое, скопление вакансий в двухслойном АВ-графене, который можно получить при облучении его низкоэнергетическими ионными пучками высокой плотности, будет скорее сквозным. В такой структуре дефекты расположены во второй координационной сфере друг относительно друга, как следствие, создают сами по себе подобие точечного дефекта. Это приводит к образованию между ними реактивной области, которая легко связывает атомы водорода и образует межслоевые связи. Как показано на рисунке 8а, рассматривался агломерат вакансий, отстоящих друг от друга примерно на 5 Å. После

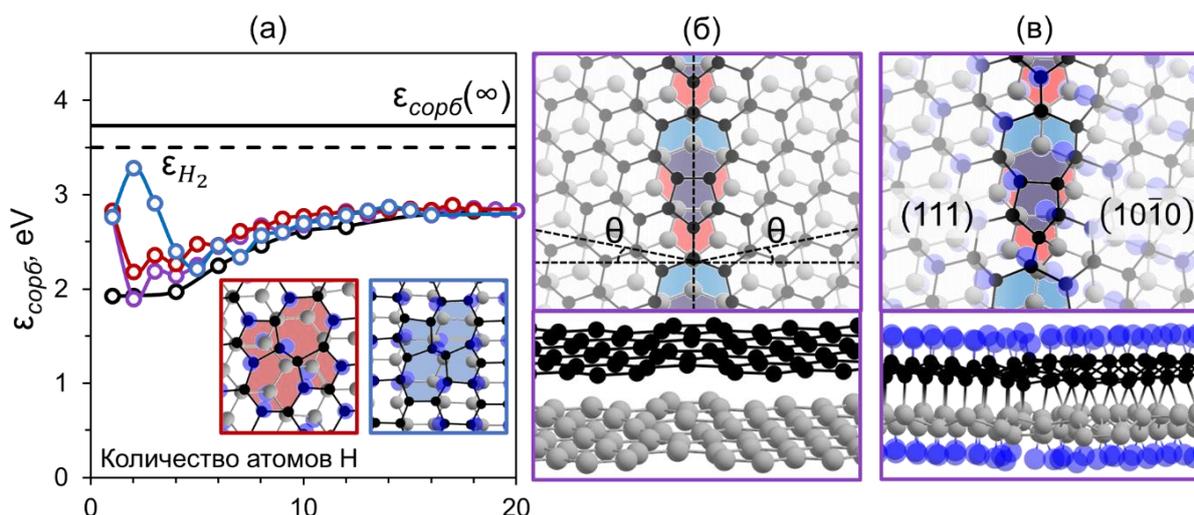
полной пассивации атомов в первой координационной сфере вакансии (энергия связи 4,6-4,9 эВ), пассивация происходит в области между вакансиями, образуя полностью гидрированную область. После этого водород адсорбируется на внешнем периметре агломерата, образуя фронт гидрирования, равномерно распространяющийся во всех направлениях (рисунок 8б). Как видно из рисунка 8а уже после гидрирования второй координационной сферы энергия связи С-Н эквивалентна соответствующему значению, полученному для идеального графена. Это также подтверждает локальное влияние дефектов на процессы фазовых переходов в бислойном графене. С увеличением числа близлежащих вакансий увеличивается реакционная область. Это приводит к смещению точки пересечения $\varepsilon_{sorb}(n)$ с ε_{H_2} от 15 атомов для 1 вакансии (синяя линия) до 65 атомов водорода для агломерата из 4 вакансий (фиолетовая линия), на рисунке 8а соответственно. Для последнего случая средняя энергия связи С-Н лишь незначительно отличается от энергии связи в молекуле водорода.

3.3 Дефект Стоуна-Уэйлса и граница раздела

В случае дефекта Стоуна-Уэйлса, обычно наблюдаемого в графене [20], энергия первоначально образующихся связей С-Н значительно ниже, чем в случае дефекта с вакансией. Тем не менее, она выше по сравнению с аналогичными величинами для бездефектного случая. Атомы пяти- и семиугольников смещены из плоскости, что способствует адсорбции водорода и образованию связей между графеновыми слоями. Адсорбция всего двух атомов водорода на обеих поверхностях биграфена приводит к образованию межслоевой связи. Дефект Стоуна-Уэйлса способствует алмазообразованию как в случае АВ, так и в случае АА' упаковки графена с образованием кубического и гексагонального алмаза, соответственно. В последнем случае присоединение первых атомов водорода приводит к увеличению энергии связи из-за общей энергетической выгоды

адсорбции водорода на атомах углерода, общих для 5- и 7-членных колец [130]. После адсорбции атомов водорода на второй координационной сфере влияние дефекта на энергию адсорбции практически исчезает, и характер энергии связи становится почти таким же, как в идеальном случае.

Следует отметить, что дефект Стоуна-Уэйлса является составной частью границы раздела в поликристаллическом графене, соединяющей графеновые домены с различной ориентацией [131]. Поскольку взаимное расположение листов графена определяет ориентацию поверхности и даже симметрию получаемой алмазной пленки [132], алмазообразование в поликристаллическом биграфене может привести к получению поликристаллического диамана, состоящему из зерен с различной геометрией. Наконец, поскольку связь С-Н на границе раздела более выгодна, чем в случае идеального биграфена, можно предположить, что осаждение водорода происходит сначала на атомах границы раздела и только затем распространяется в обоих направлениях, соединяя алмазные пленки разной ориентации в одну структуру. Такой случай был рассмотрен на примере поликристаллического бислойного графена с зернами, разориентированными на угол $11,5^\circ$ (рисунок 9б). Было обнаружено, что образование связей С-Н в такой структуре происходит так же, как и в случае дефекта Стоуна-Уэйлса, как показано на рисунке 9а (фиолетовая линия). Как и предполагалось, начальное гидрирование происходит через границу зерен, и далее фронт алмазообразования распространяется параллельно в обоих направлениях. Можно отметить, что тенденция изменения энергии в последней области близка к таковой для идеального диамана. Такой процесс в конечном итоге приводит к диамановой пленке, состоящей из зерен кубических и гексагональных 2D алмазов с поверхностями (111) и $(10\bar{1}0)$, соответственно, как показано на Рисунок 9в.



а) Зависимость энергии сорбции атомов водорода на биграфен с дефектом Стоуна- Уэйлса в случае упаковки АВ (красная линия), АА' (синяя линия), на биграфен с границей раздела (фиолетовая линия) от количества присоединенных атомов. Энергия сорбции в случае полного покрытия отмечена горизонтальной сплошной линией, энергия связи в молекуле водорода – пунктирной горизонтальной линией. б) Структура границы раздела. в) Схема сорбции атомов водорода на биграфен содержащий границу раздела.

Рисунок 9 - Алмазообразование в биграфене с дефектами 5-7

Таким образом, гидрирование представляется перспективным способом получения специфической двумерной алмазной структуры, сочетающей различные поверхности. Энергия границы раздела изученного соединения составляет $\sim 1,3$ эВ/Å, что лишь немного выше, чем у других рассмотренных двумерных углеродных межфазных границ, а именно графена ($< 0,4$ эВ/Å [131]) и графена/графана (1,01 эВ/Å [87]).

3.4 Выводы

В ходе исследования было обнаружено, что тип и концентрация структурных дефектов оказывают значительное влияние на начальные стадии образования алмаза, однако это влияние быстро ослабевает. Воздействие дефектов на прочность связи С-Н нивелируется уже на второй

координационной сфере. Агломерация вакансий, способная сформироваться при низкоэнергетическом ионном облучении биграфена, может значительно расширить реакционную зону, устраняя тем самым барьер нуклеации на начальных этапах формирования алмазного ядра. Влияние дефектов Стоуна-Уэйлса менее заметно, однако способствует гидрированию и сцеплению графеновых слоёв. Было обнаружено, что одномерный дефект (дислокация), составленная из 5-7 дефектов не только способствует образованию диамана, но и может привести к формированию двумерного алмаза, состоящего из химически связанных зёрен с различными кристаллографическими ориентациями. Таким образом, поликристаллический графен, наблюдаемый в экспериментах, способен образовывать специфические поликристаллы двумерного алмаза, обладающие различными поверхностями. Также было обнаружено, что гексагональные и кубические двумерные алмазы могут сосуществовать в одной плёнке, имея энергию границ зёрен, сопоставимую с аналогичными значениями для других двумерных углеродных структур.

Изложенные в данной главе результаты были представлены на 14-й международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» в 2022 году и опубликованы в журнале *Nanomaterials* (2022) [133].

Глава 4. Оксиды диаманов

Возможность мягкого окисления sp^2 -гибридизированного углерода открывает возможность получения оксида графена (ОГ), одного из старейших и наиболее подробно изученных производных графена. Стоит отметить, что широко распространенный метод синтеза Хаммерса [134] был разработан более 50 лет назад, в то время как метод Бруди [135] известен уже более полутора веков. Относительно недорогой и широко доступный ОГ является привлекательным материалом для различных применений в сенсорике, энергетике, двумерной электронике и оптоэлектронике [136–138], фотокатализе и мемристорах [139].

Оксид графена представляет собой монослойный материал, дальнейшее развитие которого может быть связано с изучением более сложной двумерной структуры, такой как бислойный оксид графена. Основная проблема заключается в том, что оксид графена (как и оксид диамана) можно рассматривать как двумерный твердый раствор различных функциональных групп, статистически распределенных по поверхности графена. Одна из наиболее широко используемых структурных моделей ОГ была предложена Лерфом и Клиновски [140,141] где ОГ изображается в виде беспорядочно распределенных плоских ароматических (неокисленных) графеновых островков, отделенных друг от друга окисленными областями преимущественно содержащими эпоксидные (-O-) и гидроксильные (-ОН) функциональные группы. Вероятно, это справедливо и для оксида диамана, поэтому описание его структуры требует рассмотрения его как твердого раствора различных функциональных групп, как это было ранее предложено для оксида графена [138].

4.1 Диаманы со смешанным покрытием

Следует отметить, что структура монослойного оксида графена представляет собой сочетание как окисленных, так и неокисленных участков графена. Это объясняется высокой гибкостью графеновой

решетки, позволяющей ей включать как окисленную sp^3 -фазу, так и чистую sp^2 -структуру. Однако в случае двухслойной структуры, содержащей как трех- так и четырех-координированные атомы углерода, в отличие от монослоя, сосуществование биграфена и алмазной пленки приводит к значительным напряжениям в структуре, обусловленным сильным механическим искажением на границе раздела этих фаз. Поэтому далее рассматриваются структуры оксида диамана с поверхностью, полностью покрытой функциональными группами.

В работе изучаются структуры смешанного состава, т. е. содержащие различные комбинации водорода, кислорода и гидроксильных групп.

В общем случае стехиометрия оксида диамана смешанного состава может быть представлена как $[C_4O_x(OH)_{2y}]_m$, $[C_4H_{2x}(OH)_{2y}]_m$ или $[C_4O_xH_{2y}]_m$, где m - целое число, $0 \leq x \leq 1$ и $0 \leq (y = 1 - x) \leq 1$. Из полных энергий таких оксидов E_{mix} приведенных на атом углерода, были найдены значения энтальпии декомпозиции ΔH_{dec} смешанного оксида диамана из однородно функционализированных структур E_A и E_B согласно уравнению:

$$\Delta H_{dec} = E_{mix} - xE_A - yE_B. \quad (36)$$

Существует три возможных кислородсодержащих группы, которые были обнаружены на оксиде графена и при этом обладают достаточно небольшими размерами, чтобы без стерических затруднений полностью покрыть поверхность углеродной пленки: эпоксидная, пероксидная и гидроксильная. В случае диамана тип функционализации кислорода жестко сопряжен со структурой алмазной пленки. Действительно, путем химически индуцированного фазового перехода можно сформировать диаман с эпоксидными и пероксидными группами только в случае образования лонсдейлитовой пленки из бислойного графена с упаковкой AA', в то же время графена с упаковкой AB может быть функционализирован только одновалентными группами (гидроксидной или водородом). Таким образом,

был рассмотрен только один возможный смешанный алмазный оксид с кубической структурой, представленный как $C_4H_{2x}(OH)_{2y}$, и три возможных алмаза с гексагональной структурой, а именно $C_4H_{2x}(OH)_{2y}$, $C_4O_x(OH)_{2y}$ и $C_4O_xH_{2y}$. Кроме того, было установлено, что эпоксидная группа не может в достаточной мере изменить поверхностную энергию графена и стабилизировать конечную структуру алмаза, поэтому в дальнейшем алмазы, частично или целиком стабилизированные эпоксидными группами так же не рассматривались.

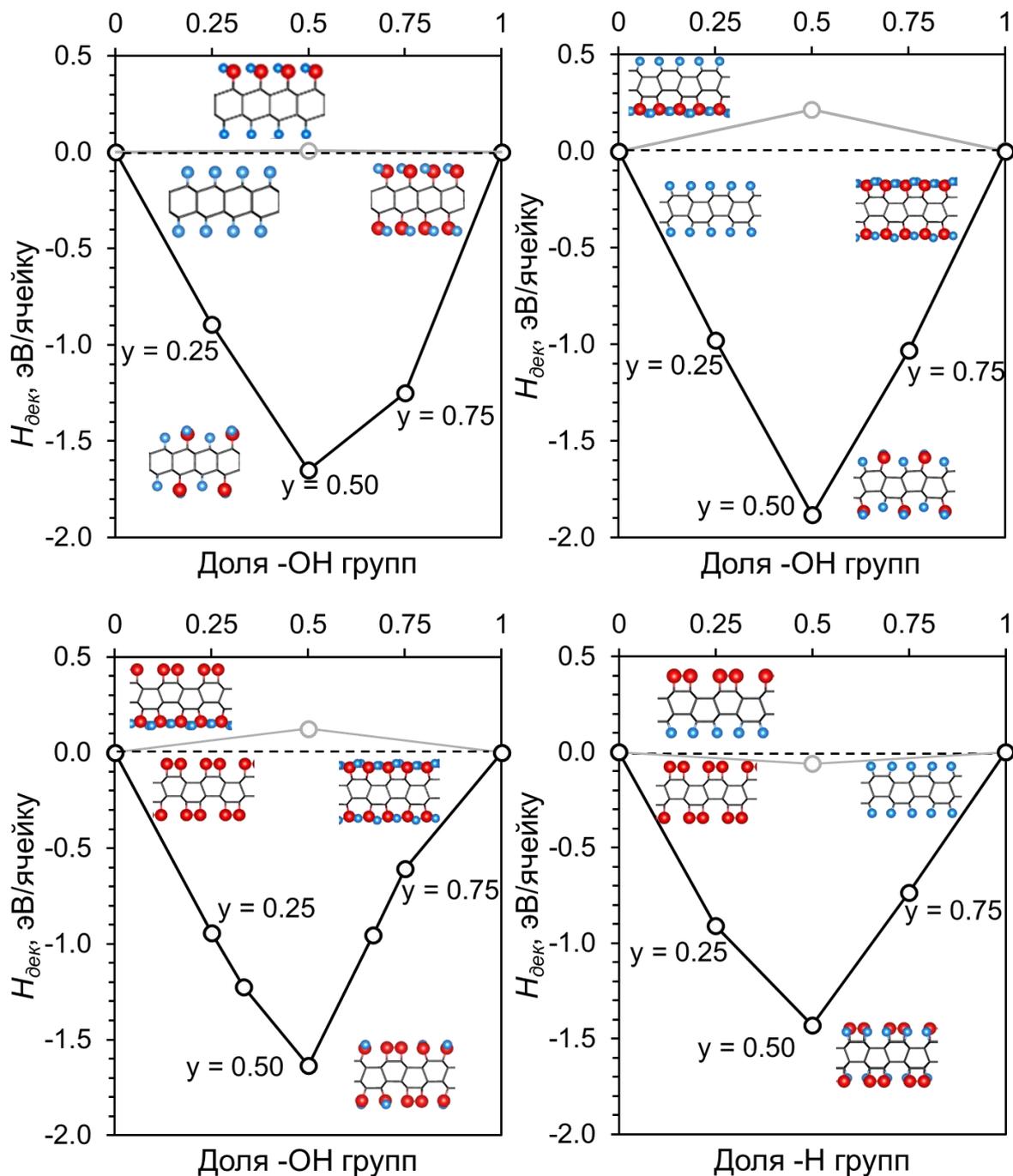


Рисунок 10 - Энтальпии декомпозиции смешанных оксидов алмазов

Зависимость ΔH_{dec} от доли -ОН-групп (γ) в смешанном алмазовом оксиде с кубической структурой представлена на рисунке 10. Образование алмаза возможно либо при пассивации водородом или гидроксильными группами, либо их смесью в рассматриваемых соотношениях. В случае гексагонального алмаза было установлено, что все рассмотренные

сочетания функциональных групп (-Н, -ОН, -О-О-) термодинамически стабильны, за исключением структур $C_{16}O_2(OH)_6$ и $C_{16}O_3(OH)_5$. Этот факт можно объяснить недостаточной концентрацией гидроксильных групп и их удаленностью друг от друга, что не позволяет образовывать водородные связи, которые дополнительно стабилизируют остальные структуры ряда. Кроме того, наши расчеты показывают, что свободновисящие структуры янусового типа смешанного состава не стабильны и демонстрируют положительную энтальпию декомпозиции за исключением случая сочетания пероксидных и водородных групп, что представлено на приведенных графиках. Такое поведение можно считать следствием очень маленькой разницы в эффективных радиусах пассивирующих атомов и групп, что значительно снижает напряжения, возникающие с одной из сторон пленки во всех остальных случаях.

4.2 Стабильность смешанных диаманов

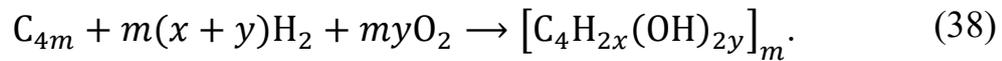
Функционализация поверхности графена требует разрушения исходных адсорбирующих молекул, что должно быть учтено при расчете энергии формирования алмазной пленки. В случае оксида диамана наиболее распространенными источниками кислорода являются газообразные вода и кислород. Следует отметить, что газообразный водород также может участвовать в реакции.

Первым и очевидным фактором оценки энергетической возможности существования системы является оценка энтальпии ее образования. Поскольку $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, однако, поскольку в подходе DFT расчет энергии проводится при нулевой температуре, можно говорить об изменении энтальпии как об изменении функции Гиббса, так как второе слагаемое в уравнении формально обращается в ноль. В таком случае можно упрощенно записать:

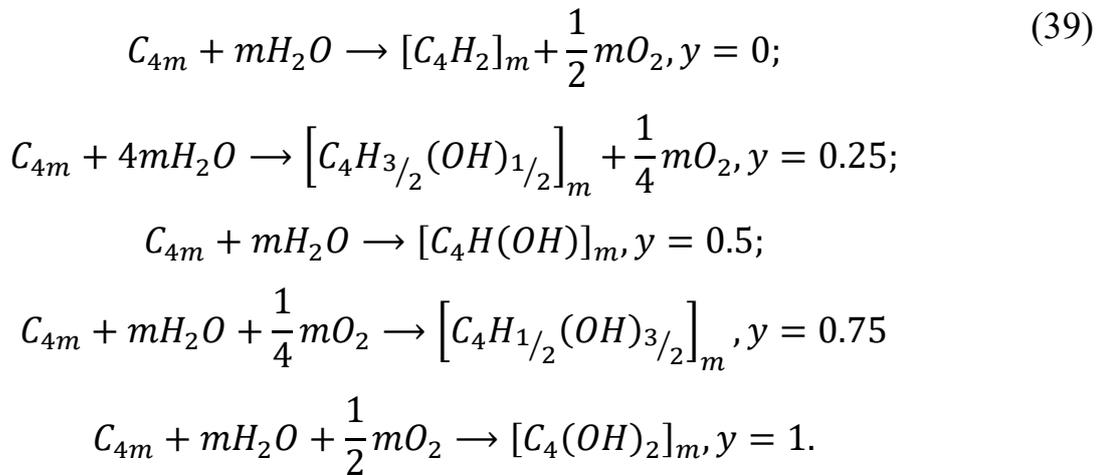
$$\Delta G = \Delta H = E_{prod} - E_{react}, \quad (37)$$

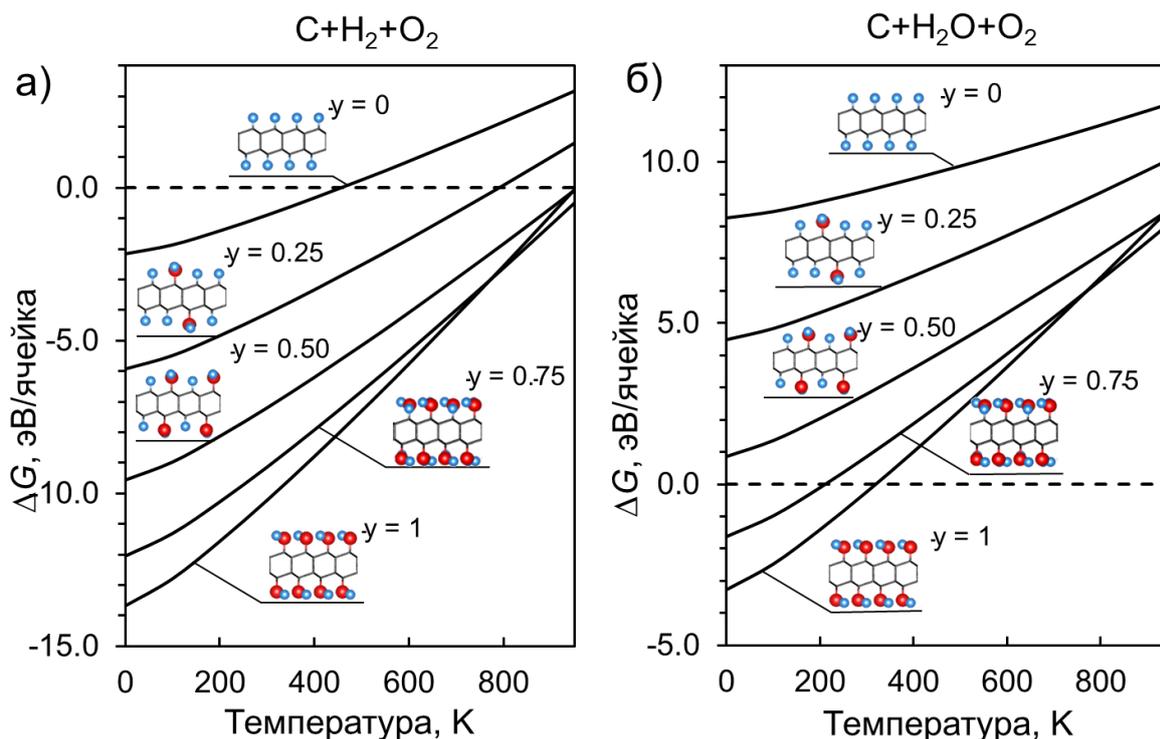
где под E_{prod} подразумевается сумма DFT-энергий алмазной пленки и побочных соединений, а под E_{react} – сумма энергий биграфена и необходимого количества прекурсоров.

Были рассмотрены различные реакции образования оксида диамана в зависимости от выбора прекурсора. С точки зрения стехиометрии наиболее простой реакцией является осаждение молекулярного водорода и кислорода на поверхность бислойного графена с образованием различных групп:



Однако из экспериментов очевидно, что реакция образования алмазной пленки из биграфена в присутствии паров воды может быть описана и иным образом:





а) Изменение энергии Гиббса при формировании оксидов алмазов из смеси простых веществ. б) Изменение энергии Гиббса при формировании оксидов алмазов из газообразной воды с выделением или поглощением кислорода.

Рисунок 11 - Изменение энергии Гиббса образования оксидов алмазов в зависимости от используемых прекурсоров

Полученные из выражения (37) значения ΔG соответственно с уравнением (38) описывают энергию формирования оксидов алмазов из простых веществ. Полученные зависимости представлены на рисунке 11а. Из приведенных графиков можно сделать вывод, что температурная стабильность системы повышается с увеличением концентрации -ОН групп. Образование гидрированного алмаза ожидается только до 400 К, при более высокой температуре сорбция атомов на поверхности становится энергетически невыгодной. Пленки алмаза с $y = 0.50$ и более высокой концентрацией -ОН групп на поверхности стабильны до ~ 900 К. Такой рост термодинамической стабильности с увеличением доли -ОН можно

объяснить способностью гидроксильных групп координироваться друг с другом, образуя водородные связи и дополнительно стабилизируя алмазные структуры.

Энергии образования, приведенные на рисунке 11а кажутся более привлекательными, в сравнении с представленными на рисунке 11б результатами расчетов для реакций (39). Преимуществом использования простых веществ является отсутствие побочных продуктов реакции. Однако, помимо образования связей С-С между бислойными графеновыми слоями и энергии связывания поверхностных групп, энтальпия такого процесса включает в себя также энергию образования связей кислорода и водорода в гидроксильных группах. Последнее не позволяет использовать такую энтальпию реакции в качестве критерия возможности образования алмаза. Кроме того, в экспериментальных работах в качестве прекурсора обычно используют не потенциально взрывоопасную смесь кислорода и водорода, а газообразную воду [82,103,104].

Сравнение двух приведенных на рисунке 11 графиков показывает общую тенденцию к стабилизации алмазной пленки с увеличением доли гидроксильных групп на поверхности.

Однако использование воды в качестве прекурсора делает эти процессы энергетически невыгодными в стандартных условиях. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными, согласно которым алмазная пленка может быть получена при использовании воды в качестве среды передачи и источника пассивирующих групп только при высоких давлениях [84,132,142]. Использование только воды в качестве прекурсора возможно только в случае $[C_4H(OH)]_m$ ($y = 0.5$), тогда как другие стехиометрии требуют дополнительного источника пассивирующих групп или образования дополнительных низкомолекулярных продуктов реакции.

Однако, очевидно, что сторонние факторы среды значительно влияют на направление протекания химических процессов и их энергетические эффекты.

Учитывая энтальпию бислоя графена и диамана, зависимость химического потенциала прекурсоров от температуры и давления, можно оценить диапазон стабильности соответствующих диамановых структур согласно уравнению:

$$\Delta G(T, P) = \Delta U(P) + P\Delta V - \mu_{mol}(T, P), \quad (40)$$

где $\Delta U(P)$ и ΔV - разница между внутренней энергией и объемом диамана и бислоя графена, приведенные на атом углерода, соответственно. Объем пленки оценивается без учета объема функциональных групп как сумма объемов на атом углерода в соответствующих объемных состояниях: графит - для бислоя графена и алмаз - для диамана. Способ расчета химического потенциала молекул прекурсоров приведен в главе методы.

Энтропийным членом для углеродных структур в данном случае можно пренебречь, поскольку он является малой величиной по сравнению с $\Delta U(P)$, $P\Delta V$ и μ_{mol} . Порядок величины изменения энтропии углерода можно оценить по уравнению, предложенному в работе [143]:

$$P(T, h) = P_0 + C_1 T + \frac{C_2 T + C_3}{h}, \quad (41)$$

где P_0 – давление перехода объемного графита в алмаз и которое составляет 2,36 ГПа при абсолютном нуле, C_1 , C_2 и C_3 универсальные коэффициенты, полученные путем аппроксимации для пленок различной толщины, T – температура в кельвинах а h – толщина углеродной пленки. Для случая фазового перехода водородного диамана изменение энтропии может быть выражено как $C_1 \Delta V T$, причем $C_1 = 0,002$ ГПа/К. Таким образом, при температуре порядка 100 К эта величина примерно в десять раз меньше, чем соответствующие $\Delta U(P)$, $P\Delta V$ и μ_{mol} при давлении порядка 1 ГПа. В

диапазоне же более высоких температур и давлений наиболее значимым является вклад изменения химического потенциала прекурсоров (μ_{mol}), который составляет более одного эВ на молекулу. Кроме того, при относительно низких давлениях этот член μ_{mol} увеличивается еще больше и препятствует образованию алмазана. В то же время при низкой температуре и высоком давлении энтальпийный член ($P\Delta V$) начинает играть основную роль и благоприятствует фазовому переходу, поскольку энтальпия формирования составляет в таком случае порядка 0,5 эВ на формульную единицу алмазана. Член внутренней энергии ($\Delta U(P)$) равен разности энергий DFT, и, поэтому он не зависит от температуры и слабо зависит от давления. Кроме того, $\Delta U(P)$ включает в себя и DFT энергию молекул и поэтому существенно зависит от прекурсоров (от 1,0 эВ до 0,1 эВ), способствующих образованию алмазана.

Как уже было показано ранее, в случае использования в качестве прекурсора газообразной воды, без сторонних прекурсоров и побочных продуктов реакции возможно получить только смешанную гидрид-гидроксильную алмазную пленку $C_4H(OH)$. Результаты расчета изменения энергии Гиббса по уравнению (40) для различных температур и давлений приведены на рисунке 12.

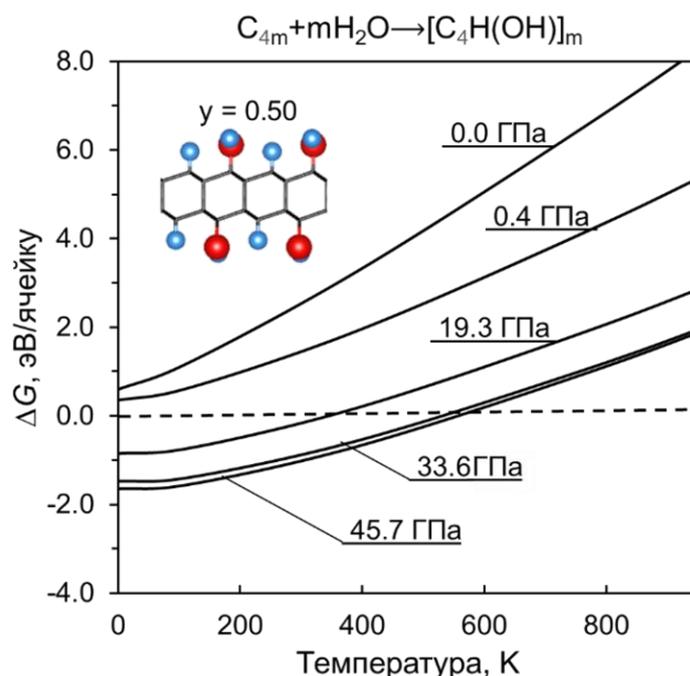
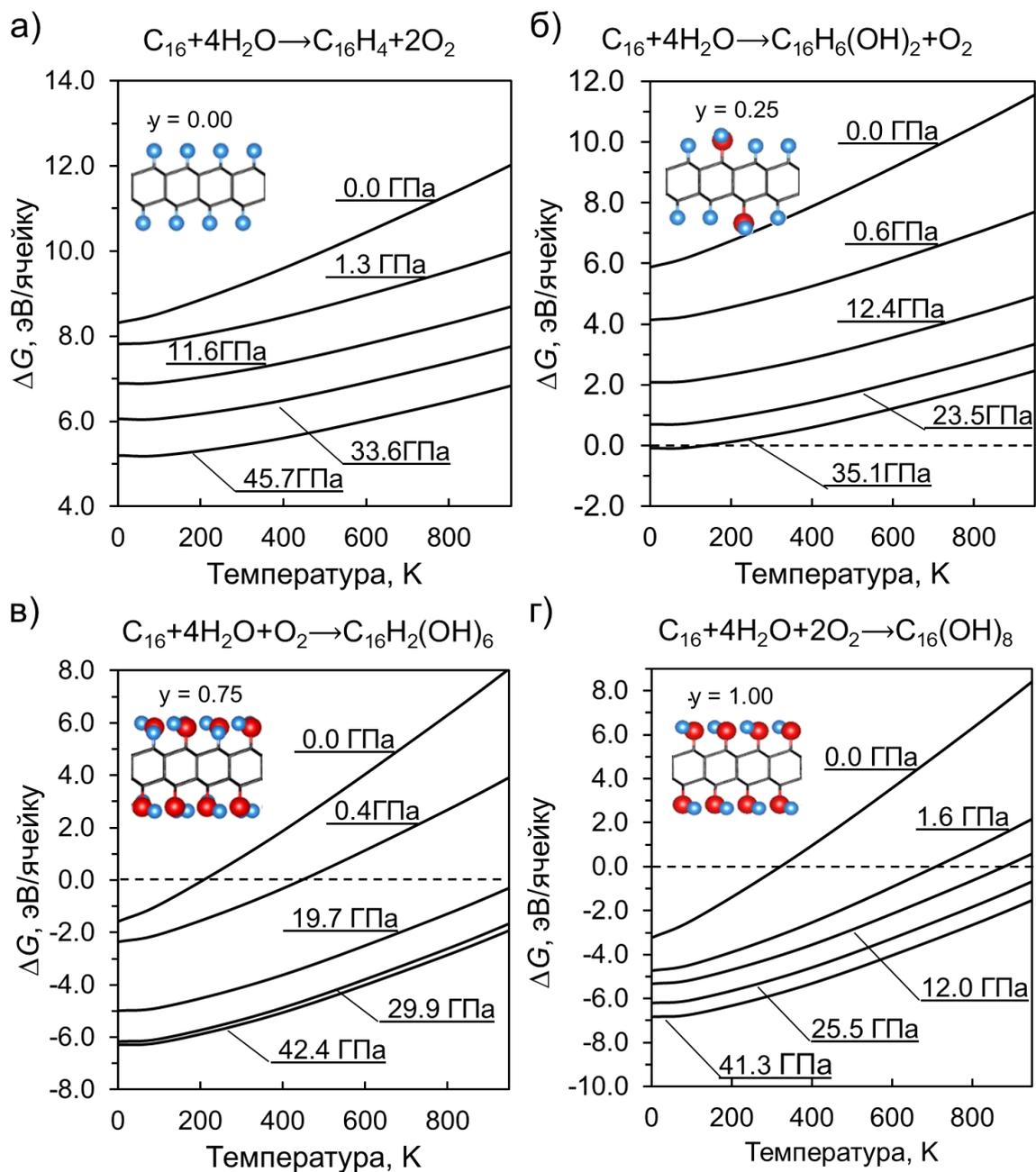


Рисунок 12 - Зависимость изменения энергии Гиббса смешанного диамана $C_4H(OH)$ от температуры при различных давлениях

Показано, что давление способствует химически индуцированному фазовому переходу и приводит к увеличению диапазона термодинамической стабильности диаманов, как это было продемонстрировано ранее для процесса гидрирования [5,78]. Это хорошо согласуется со литературными экспериментальными данными [82,103,104]. Таким образом, если при обычных условиях стехиометрия $C_4H(OH)$ неблагоприятна, то применение давлений порядка 19 ГПа делает изменение энергии Гиббса отрицательным, то есть делает алмазоподобную пленку энергетически более выгодной и термодинамически стабильной вплоть до давления порядка 300 К. Стоит отметить, что при дальнейшем повышении давления до 33 ГПа диапазон стабильности увеличивается до 600 К, однако дальнейшее увеличение давление не влечет за собой практически никаких изменений в энергии Гиббса.

Несмотря на всю привлекательность использования только одного прекурсора и исключения возможности получения побочных продуктов,

необходимо учитывать возможность изменения состава газовой смеси – прекурсора или выделения побочных продуктов из-за реакции диспропорционирования воды, поэтому в работе была рассмотрена и энергия Гиббса, и термодинамическая устойчивость для пленок, полученных в ходе тех реакций из (39), в которых помимо воды поглощается или выделяется молекулярный кислород O_2 .



а-г) Зависимость изменения энергии Гиббса для алмазов с $y = 0; 0,25; 0,75$ и 1 , соответственно.

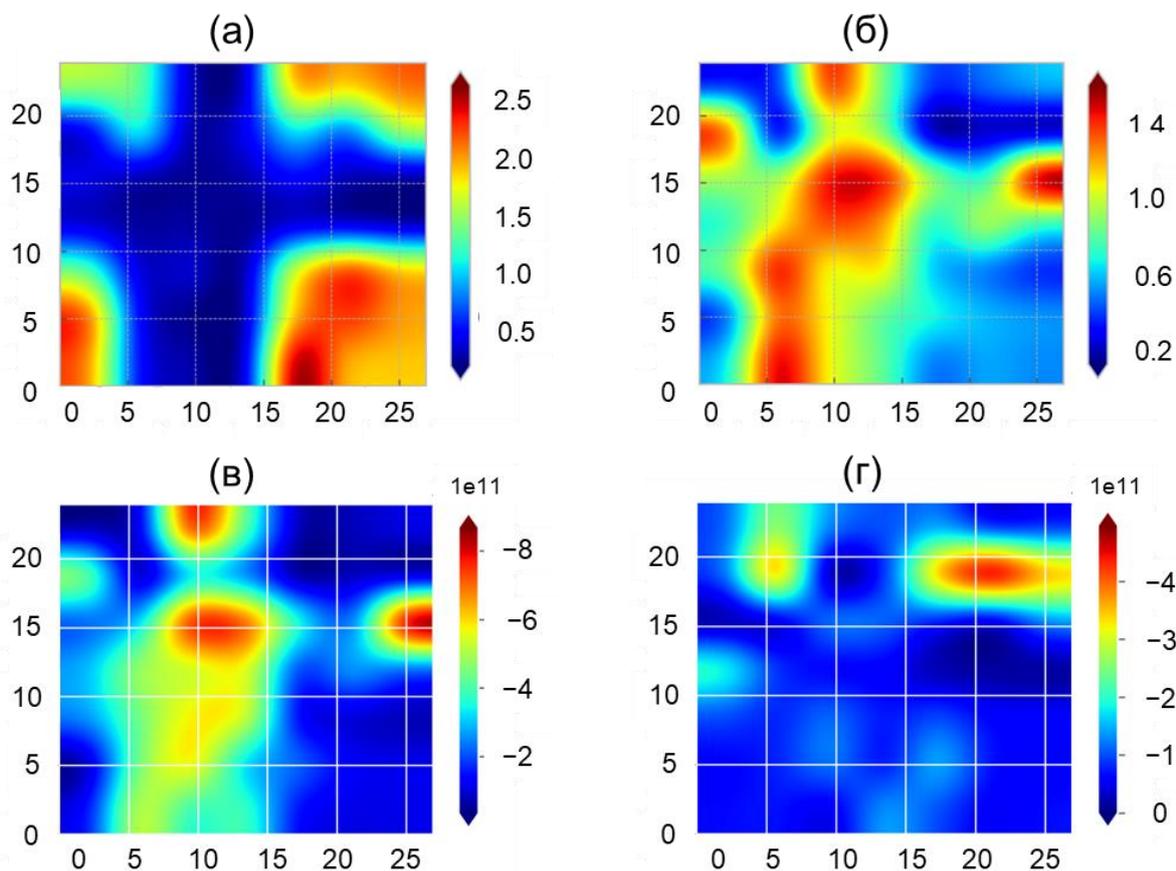
Рисунок 13 - Зависимость изменения энергии Гиббса смешанных алмазов от температуры при различных давлениях

Как видно из приведенных графиков, диспропорционирование воды на водород и кислород энергетически невыгодно и получение преимущественно гидрированных алмазоподобных пленок из биграфена и воды практически невозможно (рисунок 13а), однако, как видно из рисунка 13б, при низкой температуре ($T < 100$ К) и высоком давлении ($P > 35$ ГПа) возможно образование пленки $C_4H_{3/2}(OH)_{1/2}$ ($y = 0,25$). Таким образом, с ростом давления расширяется и температурный диапазон устойчивости структур с $y > 0,25$. Радикально ситуация меняется в случае, когда в качестве прекурсора предполагается использование смеси газообразной воды с кислородом. Образование пленок с $y > 0,75$ становится энергетически выгодным даже в отсутствие давления и при сверхнизких температурах, а последующее увеличение давления ведет только к расширению диапазона температурной стабильности таких структур. Однако, важно отметить, что поскольку процесс алмазообразования в биграфене носит нуклеативный характер, общая термодинамическая стабильность полностью пассивированной пленки не тождественна безбарьерному протеканию процесса, так как в такой оценке не учитываются энергетические эффекты первых, лимитирующих стадий реакции.

4.3 Образование янусовых алмазных структур на подложке

Несмотря на то, что существование янусовых структур в свободновисящем алмазе практически невозможно, структура пероксида/гидрида алмаза все же характеризуется отрицательной энтальпией декомпозиции. Подобные теоретические выводы были подтверждены в рамках экспериментальной работы группы Г.Н. Панина [144,145]. В данных работах представлены исследования бислойного CVD-графена, перенесенного на лангаситовую подложку и покрытого слоем

полиметилметакрилата (ПММА). Полученная гетероструктура была облучена сфокусированным электронным пучком, в результате чего из объема лангасита выделялся атомарный кислород, а из полиметилметакрилата – водород.

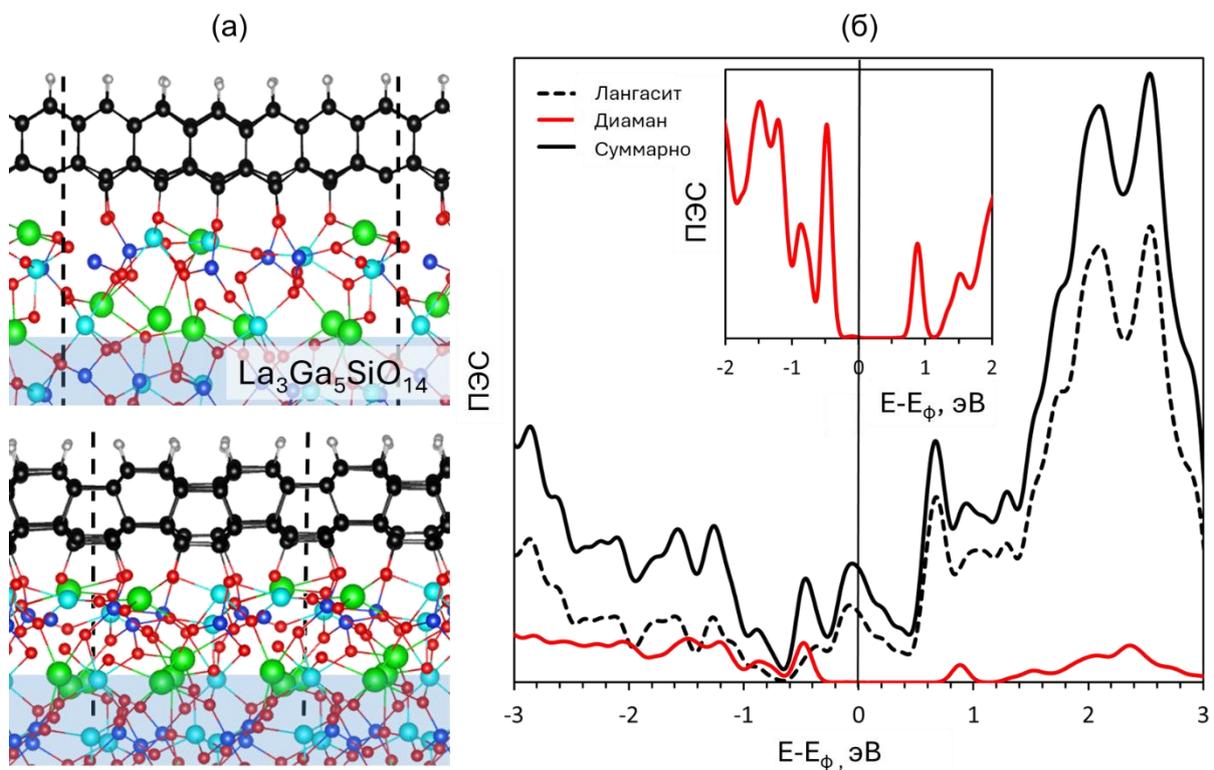


а,б) Картированное соотношение интенсивностей 2D/G и D/G рамановских пиков бислойного графена после его локального облучения сфокусированным электронным пучком. в,г) Картированное распределение плотности sp^3 дефектов (на $см^{-2}$), рассчитанное по D и D' пикам соответственно.

Рисунок 14 - Результаты спектроскопии КР биграфена, после его облучения сфокусированным электронным пучком

Изменения в спектрах комбинационного рассеяния (рисунок 14а,б) и увеличение электрического сопротивления биграфена после его облучения свидетельствуют о локальном фазовом переходе, что подтверждается увеличением концентрации sp^3 -гибридизованных атомов в облученной

области (рисунок 14в,г), и может объясняться процессом формирования алмазоподобной фазы в биграфене. Полученные результаты могут быть объяснены в рамках теории химически индуцированного фазового перехода бислойного графена в диаман, при котором источником пассивирующих групп выступают атомы водорода, выделяющиеся из ПММА и кислорода из лангасита, соответственно, выделяющиеся за счет эффекта "knock-on" при облучении экспериментальной гетероструктуры электронным пучком. В данном случае графен с одной стороны связывался с атомами водорода, а с другой - кислорода, образуя янусовую диамановую структуру.



а) Атомная модель алмазной пленки с поверхностью $(10\bar{1}0)$, одна сторона которой пассивирована атомами водорода, а другая связана с атомами кислорода подложки. Углерод, водород, кислород, лантан, галлий и кремний обозначены черным, серым, красным, зеленым, голубым и синим цветами соответственно. Элементарная ячейка изображена пунктирными линиями. Замороженная область отмечена синим цветом. б) Плотность электронных состояний модельной гетероструктуры и парциальная плотность электронных состояний алмазоподобной пленки (на врезке); уровень Ферми сдвинут к нулю.

Рисунок 15 - Модельная гетероструктура лангасит/диаман и плотности электронных состояний в ней

В рамках представленной работы была разработана соответствующая модель, представляющая собой слой лангасита, на котором расположена алмазоподобная пленка, пассивированная с одной стороны атомами водорода. Нижняя часть слоя лангасита зафиксирована в соответствии с равновесной структурой идеального объемного образца (рисунок 15а). В процессе релаксации атомной структуры некоторые поверхностные атомы кислорода из лангасита смещаются и соединяются с атомами углерода на границе раздела, образуя пероксидные группы и стабилизируя геометрию алмаза. Конечная структура углеродной пленки со структурой гексагонального алмаза продемонстрировала высокую стабильность, что подтверждает экспериментальное предположение об алмазообразовании путем обработки атомами водорода и кислорода в эксперименте. Следует отметить, что кубическая структура алмазной пленки с поверхностью (111) в ходе релаксации геометрии не была стабилизирована и частично графитизовалась. Это можно объяснить тем, что кислород в таких условиях связывается в пероксидные группы, которые, как указывалось ранее, не могут стабилизировать пленку со структурой кубического алмаза в силу ее геометрии.

Наблюдаемое в эксперименте высокое удельное сопротивление областей облученной углеродной пленки также подтверждает гипотезу о формировании алмаза и подтверждается рассчитанной плотностью электронных состояний (рисунок 15б), где сформированный алмаз демонстрирует ширину запрещенной зоны порядка 0,7 эВ (кроме того следует учитывать систематическое занижение оценок в рамках подхода GGA-PBE). Таким образом, облучение приводит к контролируемому формированию алмазоподобных областей с некоторой шириной запрещенной зоны в проводящем двухслойном графене. Меньшее значение

ширины запрещенной зоны (по сравнению с идеальным алмазом, ширина запрещенной зоны которого превышает 3 эВ [146]) можно объяснить наличием на границе раздела атомов углерода с ненасыщенными связями, не связанными с кислородом, что является следствием недостаточного насыщения кислородом лангаситовой подложки в рамках моделирования.

Следует отметить, что низкая плотность sp^3 -гибридизованных атомов углерода, наблюдаемая в модифицированном биграфене, указывает на образование алмазового кластера в облученной области. Вероятно, это связано с неоптимальной укладкой атомов углерода в двух функционализированных графеновых слоях, которая определяется наличием угла поворота между двумя слоями [147]. Другими возможными причинами являются структурные дефекты, возникающие при CVD-выращивании графена и при процессе переноса бислоя графена на подложку.

4.4 Миграция пассивирующих групп под действием электрического поля

В разделе 4.3 данной работы была продемонстрирована возможность образования алмазоподобных областей в бислойном графене, покрытом ПММА, на поверхности $La_3Ga_5SiO_{14}$. В процессе релаксации после облучения электронным пучком атомы водорода выделялись из полимера, а поверхностные атомы кислорода лангасита смещались и образовывали связи с атомами углерода в форме пероксидных групп на границе раздела, тем самым стабилизируя геометрию углеродной алмазоподобной пленки. Как было показано выше, такая структура представляет собой гексагональную алмазовую пленку с поверхностью $(10\bar{1}0)$, которая демонстрирует высокую стабильность. Этот результат подтверждает как экспериментальными данными, так и результатами теоретического моделирования.

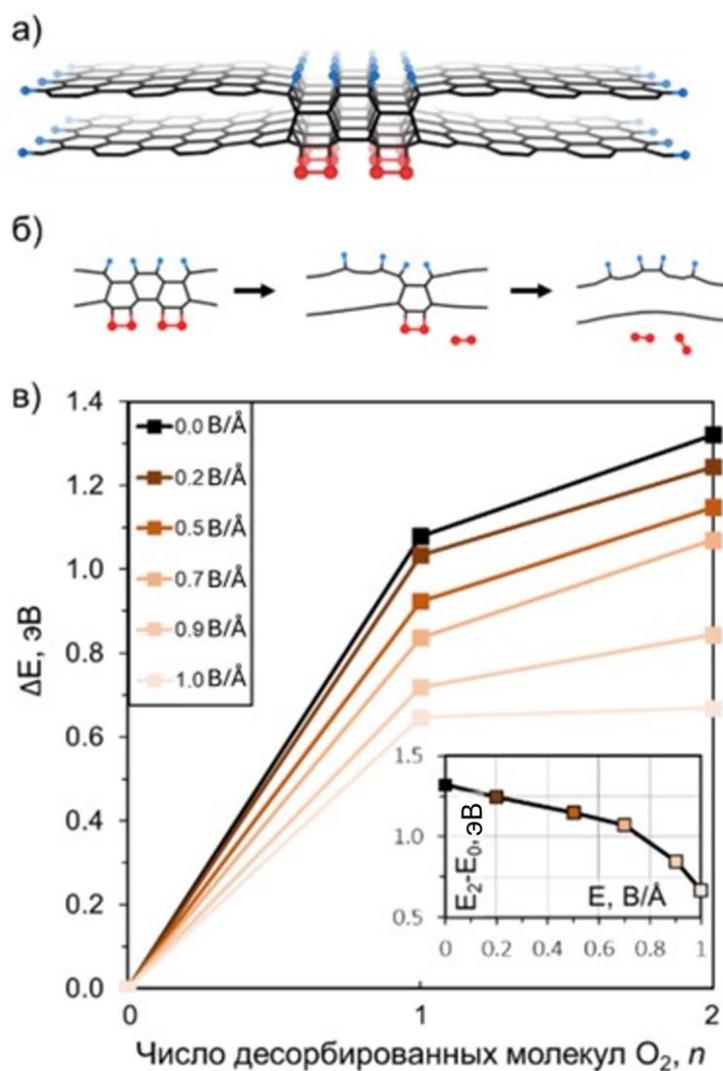
Одним из важных вопросов в дальнейшем изучении таких пленок является вопрос об их реакции на наложенное электрическое поле. Для упрощения модели рассматривалась только углеродная структура, не связанная ни с подложкой лангасита, ни с ПММА, а только с атомами кислорода в виде пероксидных групп, с одной стороны, и атомами водорода другой. Эта упрощенная модель представляла собой бислойную гетероструктуру графен/алмаз/графен, периодичную вдоль только одной оси, образуя, таким образом, структуру, похожую на ленту, как показано на рисунке 16а. Результаты предварительных расчетов показали, что алмазоподобная нанолента с шириной 1 нм (состоящая из четырех атомных слоев, лежащих в плоскости пленки) является минимальной термодинамически стабильной. Более узкие ленты нестабильны и расслаиваются на бислойный графен с сорбированными на нем атомами, не образуя межслоевых связей.

Стабильность диамановой пленки или кластера со структурой гексагонального алмаза напрямую связана с прочностью связей пассивирующих групп с поверхностью, поскольку именно разрушение этих связей и десорбция гетероатомов ведет к изменению поверхностной энергии пленки и дальнейшей графитизации. Не смотря на то, что в предложенной янусовой структуре обе связи, и С-Н и С-О – полярные, однако разница в электроотрицательности по Полингу в первом случае составляет $0,25 \text{ эВ}^{1/2}$, а во втором $0,89 \text{ эВ}^{1/2}$ [148], что делает именно связь углерода с кислородом более полярной и, как следствие, более подверженной воздействию электрического поля.

Энергетический барьер расщепления алмазного кластера ΔE в данной работе определялся как разность энергий между исходной структурой (E_0) и структурой с одной (E_1) или двумя (E_2) отщепленными пероксидными группами/молекулами кислорода. Процесс последовательного разрушения

алмазного кластера путем вытеснения и десорбции пероксидных групп схематически подставлен на рисунке 16б.

С увеличением ширины ленты увеличивается и энергетический барьер для полного расщепления sp^3 -гибридизованного кластера (с 0,66 эВ/ O_2 для минимальной стабильной ленты до 2,38 эВ/ O_2 для бесконечной алмазной пленки). Однако характер отклика на электрическое поле качественно не изменяется для лент разной ширины, что позволяет сосредоточить внимание на изучении только структуры минимального размера.



а) Бислойная графеновая лента с алмазной областью, пассивированной атомами водорода с одной стороны (синий) и пероксидными группами с другой стороны (красный). б) Стадии отщепления атомов кислорода:

начальная структура, отщепление первой и второй молекулы кислорода соответственно. с) Зависимость барьера расщепления алмаза, от количества десорбированных молекул при различных напряженностях приложенного электрического поля. На врезке зависимость барьера расщепления для десорбции двух молекул кислорода от напряжения приложенного электрического поля.

Рисунок 16 - Расщепление янусовой алмазоподобной углеродной пленки под действием наложенного электрического поля

Как видно из приведенного графика, энергетический барьер расщепления уменьшается с увеличением величины приложенного электрического поля, как показано на рисунке 16в. В отсутствие электрического поля барьер расщепления, обусловленный десорбцией кислорода, относительно высок. Однако даже небольшое электрическое поле в $0,2 \text{ эВ/Å}$ снижает барьер, а поле в $1,0 \text{ эВ/Å}$ уменьшает его почти вдвое. Такой значительный отклик связей С-О на электрическое поле объясняется их высокой полярностью. На основании этих результатов можно сделать вывод, что эффективное управление проводящими свойствами гибридных графен/диамановых материалов может быть достигнуто путем приложения электрического напряжения.

4.5 Выводы

Были исследованы энергетически выгодные структуры алмазов с полным покрытием поверхности водородом, гидроксильными и пероксидными функциональными группами. Было показано, что эпоксидные группы неспособны стабилизировать алмазовую пленку. Был изучен термодинамический диапазон стабильности окисленных алмазов в зависимости от внешнего давления и химического окружения, определяемый выбором и составом прекурсора. В частности, было обнаружено, что единственный используемый на практике источник кислорода, H_2O , требует применения давления для образования стабильного

окисленного диамана, что находится в полном соответствии с экспериментальными данными.

При облучении локальной области слоистой структуры $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ /бислойный графен/ПММА сфокусированным электронным пучком водород выделяется из деструктурированного полимера с одной стороны, а кислород выходит из подложки LGS с другой стороны, образуя устойчивые связи с графеном. Это приводит к формированию алмазоподобных кластеров в области облучения биграфена за счет реализации процесса химически индуцированного фазового перехода, что согласуется как с экспериментальными данными, так и с результатами квантово-химического моделирования.

Стабильность алмазной пленки тесно связана с прочностью связей С-О и С-Н, а десорбция пассивирующих атомов/групп ведет к расщеплению алмазной пленки. Было показано, что при приложении достаточно сильного электрического поля к латеральной наноструктуре биграфен/диаман/биграфен происходит миграция кислородных групп, и их десорбция с поверхности. Этот процесс приводит к разрыву межслоевых sp^3 -углеродных связей. Изменение конфигурации углеродных связей и нарушение структуры диамана играют решающую роль в процессе графитизации алмазного кластера, позволяя системе проявлять различные электрические свойства и претерпевать обратимые переходы между резистивным и проводящим состояниями.

Результаты, приведенные в данной главе представлены на конференциях: 18-й Российский Симпозиум ФОАММ-2022 «Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования»; Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2022»; и XIV симпозиум «Термодинамика и материаловедение»; Четвертая российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл»; XIII Международная конференция молодых ученых

«Менделеев2024». Результаты, изложенные в разделе 4.1 и 4.2 опубликованы в журнале *The Journal of Physical Chemistry Letters* в 2022 году [67], результаты из раздела 4.3 и 4.4 в журнале *Nanomaterials* в 2022 и 2023 годах соответственно [144,145].

Глава 5. Формирование сверхтонкой алмазной пленки на поверхности металлов

Поскольку соединение графеновых слоев с последующим формированием алмаза происходит за счет адсорбции атомов на обе поверхности пленки, формирование алмазоподобной структуры на металлической подложке, с которой одна из поверхностей образует химическую связь, представляется потенциально возможным.

Такие структуры могут обеспечить химически инертное защитное покрытие с высокой механической жесткостью. Такая пленка представляется намного более эффективной в сравнении с графеном, который рассматривался в качестве защитного покрытия [149,150], поэтому формирование ультратонкой алмазной пленки на металлической поверхности представляется очень перспективным.

Графен, имеющий толщину в один атомный слой, требует безупречного структурного качества для эффективного нанесения покрытия. Любой структурный дефект может привести к окислению [151,152], а увеличение числа углеродных слоев не снимает эту проблему, поскольку молекулы кислорода все равно могут интеркалировать между графеновыми листами [149]. В то же время алмазная пленка, в которой слои соединены прочными ковалентными связями, лишена этого недостатка, а структурные дефекты исходного графена в случае химически индуцированного фазового перехода могут даже послужить центрами нуклеации, как было показано в главе 3 данной работы. Более того, 2D-алмаз демонстрирует исключительную химическую инертность [153], а с увеличением толщины пленки возрастает и его механическая жесткость, что делает такое покрытие привлекательным [154].

Предполагается, что многослойный графен, выращенный на металлической поверхности, при обработке водородом или фтором

способен превратиться в алмазную пленку. Теоретическое моделирование биграфена на поверхностях кобальта, никеля и меди демонстрирует возможность реализации такого метода синтеза [155], и возможность снижения барьеров нуклеации за счет необходимости пассивации только одной стороны пленки.

Помимо использования подложки для пассивации одной поверхности биграфена, можно предположить, что соединение произойдет и в случае, если оба графеновых листа будут связаны с металлом. Этот подход относительно легко реализовать экспериментально, однако ему должно предшествовать моделирование, которое позволит оценить стабильность такой связанной структуры, а также энергетические барьеры образования диамана при таких условиях.

В данной главе описывается формирование алмазной фазы в бислойном графене на металлических подложках, в качестве которых рассмотрены металлы со структурным типом меди и с поверхностью (111), на которых проводится CVD синтез графена [156–158], кроме того, дополнительным критерием отбора металлов служила минимальная разница в векторах решетки между биграфеном и соответствующим металлом. По данным критериям были отобраны три металла: никель, медь и платина. Также был рассмотрен процесс формирования диамана из биграфена в случае использования в качестве источника водорода его раствор в платине.

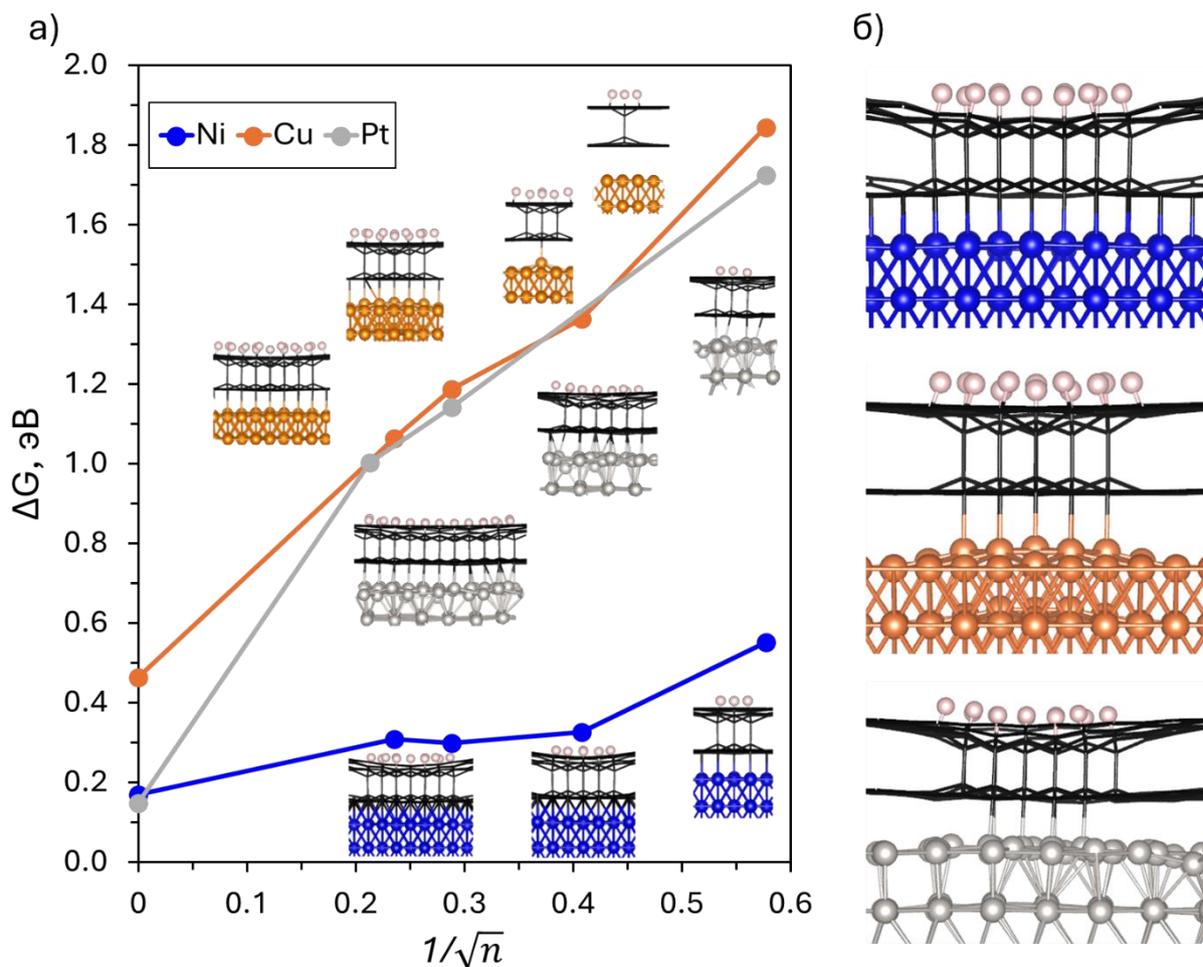
5.1 Нуклеация диамана на металлической подложке

Чтобы определить барьер нуклеации алмазной фазы, было рассчитано изменение свободной энергии Гиббса в зависимости от числа присоединенных атомов водорода, обозначаемого как n , которое пропорционально размеру ядра. Разность свободных энергий Гиббса $\Delta G(n)$ может быть описана тем же уравнением, которое используется в случае ее

определения для свободновисящих пленок биграфена [159]. Такое уравнение будет иметь вид:

$$\Delta G(n) = \frac{1}{n} \left(E_{di}(n) - E_{me@blg} - \frac{1}{2}nE_{H_2} \right), \quad (42)$$

где E_{di} , $E_{me@blg}$ и E_{H_2} полные энергии из расчета DFT, в данном случае сформированного на соответствующем металле диамана, биграфена, расположенного на этом же металле и изолированной молекулы водорода соответственно. Следует отметить, что процесс гидрирования графена атомарным водородом всегда энергетически выгоден, однако разрыв связи в молекуле H_2 требует существенных затрат энергии, что кардинально меняет энергетическую природу процесса, который становится эндотермическим, из-за смены прекурсора.



а) Зависимость энергии формирования алмазного кластера на металле от количества осажденных атомов водорода. б) Структуры алмазных кластеров ($n=18$ для никеля и меди, $n=22$ для платины).

Рисунок 17 - Формирование алмазного кластера в биграфене на металлических подложках

Результаты расчетов разности свободных энергий Гиббса для кластеров разных размеров, образующихся на трех рассматриваемых подложках при нулевом давлении, представлены на рисунке 17а. Из рисунка видно, что с увеличением размера кластера диамана энергия, необходимая для его образования, последовательно уменьшается. Однако даже в случае полного превращения биграфена в диаман этот процесс все еще энергетически невыгоден.

Можно предположить, что эта реакция является эндотермической из-за того, что параметры решетки металла и биграфена, а также образующегося впоследствии алмаза, неодинаковы. Из рисунка 17а видно, что на первых стадиях нуклеации никелевая подложка значительно выигрывает по энергии в сравнении с двумя другими подложками, и это делает ее наиболее подходящей для формирования двумерного алмаза. Параметры решетки алмаза и поверхности Ni(111) очень близки (2,52 Å и 2,49 Å соответственно), что позволяет подложке стабилизировать алмазное ядро практически без искажений.

Изначально графен прочно связывается с никелем [156], в результате чего каждый второй атом углерода образует связи со всеми поверхностными атомами металла (длина связи 2,1 Å). Оставшиеся атомы углерода способны химически связаться с соответствующими атомами второго графенового листа. Благодаря этому взаимодействию уже первые три атома водорода, адсорбированные на верхней поверхности графена, вносят значительный вклад в поверхностную энергию, что приводит к образованию трех стабильных связей углерод-углерод между двумя слоями.

Распространенность и выгодность расположения графена на поверхности Ni(111) и наличие метода синтеза однородного бислоя с упаковкой АВ позволяют предположить возможность формирования большой латеральной алмазной пленки путем обработки синтезированного на никеле биграфена водородом при сравнительно невысоких температурах и давлениях.

В случае других выбранных металлов прямое осаждение водорода на внешнюю поверхность биграфена значительно менее выгодно. Это обусловлено более слабым связыванием графена с этими металлическими подложками, что объясняется большим несоответствием параметров решеток и химией взаимодействия самих элементов. Несовпадение решетки с графеном для Cu (3 %) и Pt (6 %) приводит к тому, что атому углерода

нижнего листа графена не могут связаться со всеми атомами поверхности без ее перестройки (рисунок 176). Поэтому, графен, прилегающий к металлической подложке, не связан с ней химически и находится на расстоянии порядка 3 \AA ($3,0 \text{ \AA}$ для меди и $3,1 \text{ \AA}$ для платины), что говорит о слабом Ван-дер-Ваальсовом взаимодействии. Только атомы sp^3 -гибридизованного углерода из алмазного кластера химически связываются с металлом, вызывая выпячивание нижележащих металлических атомов в случае меди или перестроения самой поверхности в случае платины, что требует значительных затрат энергии и, как следствие, усложняет процесс нуклеации.

Это подтверждается так же тем, что энергии связи для биграфена и диамана с поверхностью никеля близки по значению, а аналогичные величины для поверхностей меди и платины различаются в разы. Однако стоит отметить, что для бесконечного периодического диамана энергия связи с никелевой и платиновой подложкой практически идентичны, хотя причины этого различны. На платине и графен, и диаман являются довольно напряженными структурами из-за большой разницы в векторах решетки, тогда как на никеле обе структуры практически не искажены.

5.2 Образование алмазных пленок металлах под давлением

Как было показано ранее, в стандартных условиях распад молекулы водорода, присоединение ее атомов к графену и соединение графеновых слоев (химически индуцированный фазовый переход) не может происходить спонтанно в равновесных условиях. Одним из способов смещения химического равновесия в системе молекулярный водород – биграфен на металлической подложке может выступать давление.

Зависимость изменения энергии Гиббса от давления была рассчитана для случая полностью гидрированных пленок с энергией E_{di}^{∞} с помощью следующего уравнения:

$$\Delta G(P) = \frac{1}{n} \left(E_{di}^{\infty}(P) - E_{me@blg}(P) - \frac{1}{2} E_{H_2} + P\Delta V \right), \quad (43)$$

где ΔV определяется как разница между внутренней энергией и объемом диаманта и бислойного графена, приведенное на число атомов углерода, соответственно, и, в случае подхода DFT, абсолютная температура T принималась равной нулю. Давление рассматривалось как одноосное сжатие в направлении, нормальном к поверхности углеродной пленки.

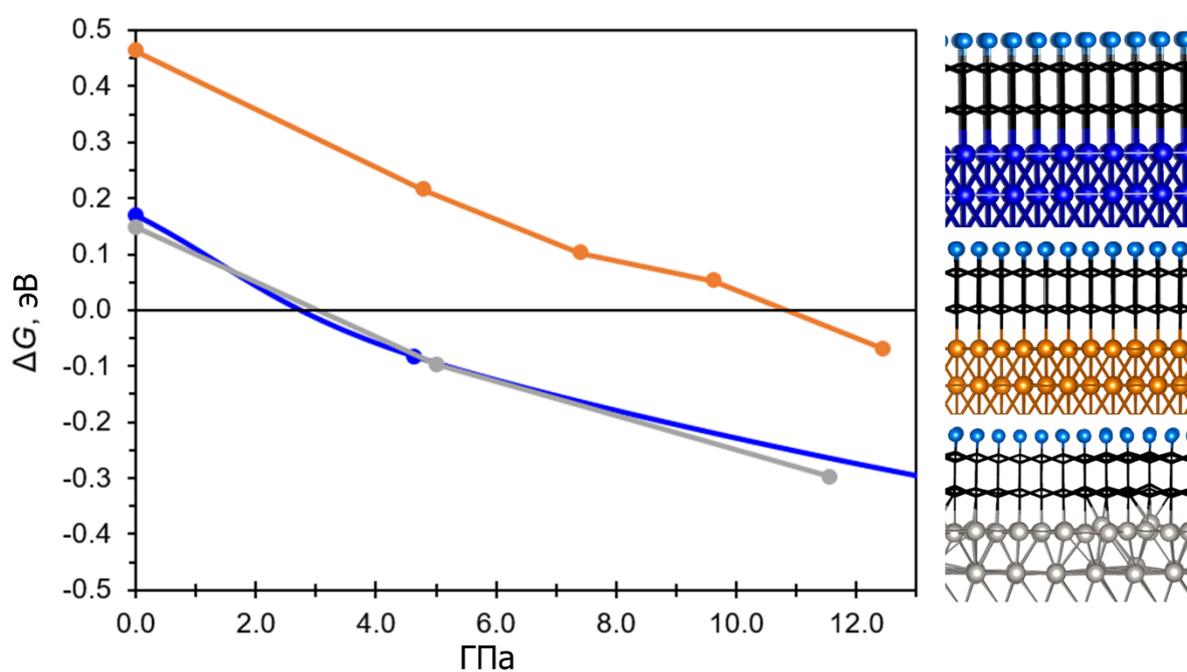


Рисунок 18 - Зависимость изменения энергии Гиббса формирования диамановой пленки на поверхности металлов от давления

Как видно из графика, приведенного на рисунке 18, приложение давления может способствовать процессу химически индуцированного фазового перехода на подложках Ni (111) и Pt (111). Примечательно, что переход происходит спонтанно при давлении - 3 ГПа, что значительно выгоднее чем аналогичная величина - 40 ГПа для свободновисящих пленок [146]. Кроме того, тангенс угла наклона для всех трех графиков очень близок, что указывает на то, что основной эффект давления заключается в

сближении двух графеновых листов, а не в значительном влиянии на взаимодействие металла и графена.

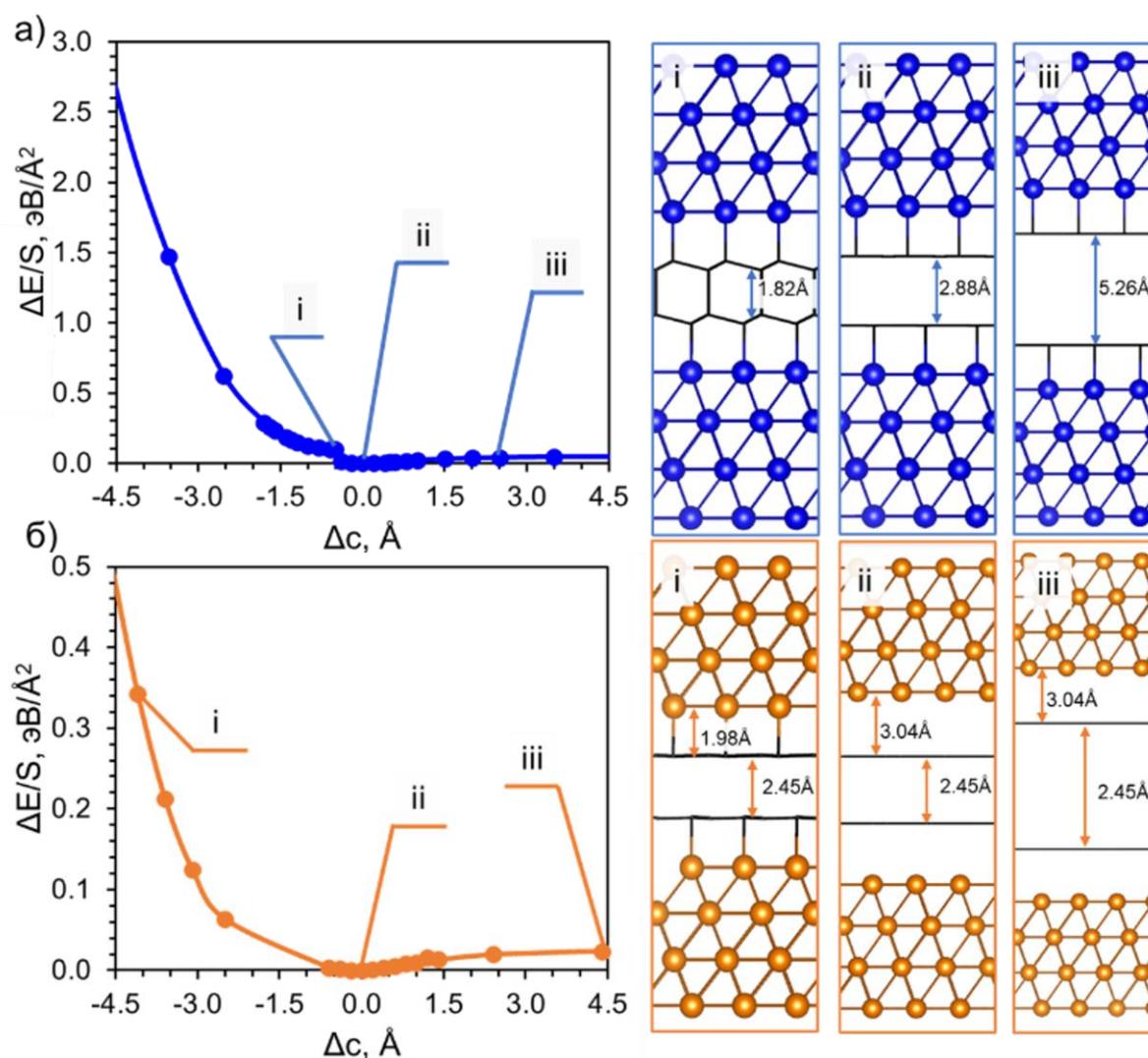
5.3 Формирование алмазной пленки между двумя поверхностями металлов

Альтернативный подход к получению двумерной алмазной пленки предполагает приложение внешнего давления для сближения графеновых слоев на двух металлических поверхностях. Такое уменьшение межслоевого расстояния способствует образованию связей между графеновыми слоями. Эти соединения зависят от наличия связей углерода с металлом, которые могут обеспечить достаточную химическую активность графенового листа для образования углерод-углеродных межслоевых связей.

Это предположение было применено применительно ко всем трем рассматриваемым металлам. Однако, как показали результаты моделирования, сближение поверхностей как Ni, так и Cu не приводит к образованию стабильной алмазной пленки, о чем свидетельствует увеличение энергии системы (рисунок 19). Образование алмаза в структуре с никелем происходит очень быстро при сближении графеновых слоев ($\Delta c = -0,5 \text{ \AA}$), в результате чего длина связи C-C в образовавшейся алмазной пленке на 14% превышает равновесное значение. Такое структурное преобразование можно объяснить сильной химической связью графена с подложкой. Жесткая связь C-Ni ($2,06 \text{ \AA}$) не позволяет компенсировать напряжение от сжатия ячейки за счет изменения расстояния между металлом и графеном.

Для меди энергия последовательно увеличивалась без признаков образования стабильной алмазной пленки, как показано на Рисунок 19б. Химическое связывание с подложкой происходит при значительном изменении высоты ячейки. Слабая связь C-Cu легко сжимается в широком

диапазоне (от 3,04 Å в равновесном состоянии до 1,98 Å, как показано на рисунке 19б i, ii). Это различие в характере взаимодействия графена и подложки объясняет, почему в одних случаях алмазная пленка легко формируется при сжатии, а в других этот процесс не происходит на всем наблюдаемом диапазоне сжатия. Кроме того, этим же объясняется значительное пятикратное различие в изменении энергии, необходимой для сжатия структур с никелем и медью соответственно.



а) Зависимость энергии структуры металл/биграфен/металл от расстояния между графеновыми слоями для случая никеля. б) Зависимость энергии структуры металл/биграфен/металл от расстояния между графеновыми слоями для случая меди. За ноль принята энергия равновесной структуры металл/биграфен/металл. Избранные атомные структуры показаны справа и обозначены соответственно с точками на графиках.

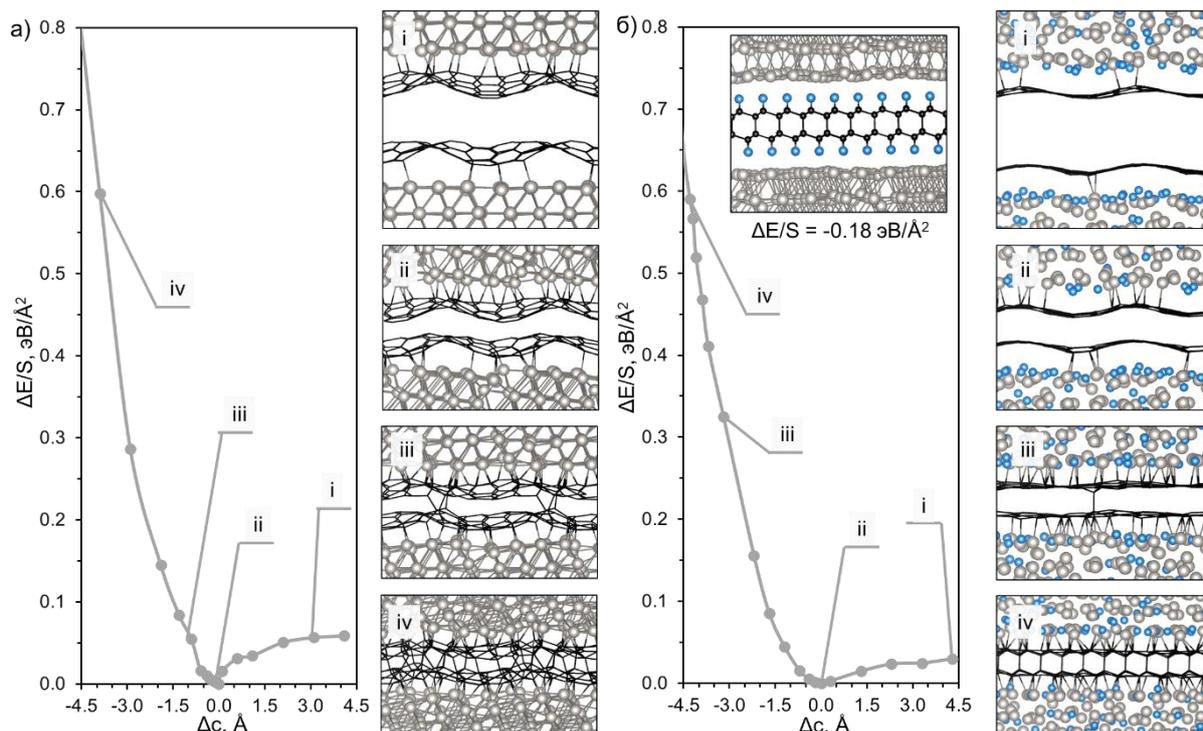
Рисунок 19 - Формирование алмазоподобной углеродной пленки между двух металлических пластин

Случай платины аналогичен случаям никеля и меди в том, что сближение слоев не приводит к образованию стабильной алмазной пленки (рисунок 20a), однако имеются и отличия. Из-за большой разницы в векторах кристаллической решетки сближение слоев друг с другом приводит к искривлению графена, с частичным образованием межслоевых углерод-углеродных связей в областях наибольшего сближения даже при относительно небольшом сжатии. Однако, несмотря на сравнительную простоту нуклеации, из-за искривления поверхностей изначального графена результирующая алмазная структура очень дефектна и скорее может называться не алмазной, а sp^3 -гибридизованной углеродной пленкой (рисунок 20a iv).

Однако, в отличие от никеля и меди, платина может служить еще и источником атомарного водорода, способного адсорбироваться на поверхности графеновых слоев безбарьерно и облегчать их связывание. Поэтому была изучена энергетика такой реакции в системе, где биграфен располагался не между двумя слоями платины, а между двумя слоями раствора водорода в платине. Было проведено сравнение двух случаев: один, когда биграфен помещен между двумя платиновыми поверхностями с концентрацией водорода 0,27 мас.% (что даже не является экспериментальным пределом насыщения платины 0,31 мас.% [160], рисунок 20б ii), и другой, когда гидrogenизированная алмазная пленка помещена между двумя чистыми платиновыми поверхностями, сохраняя формальную стехиометрию обеих систем для прямого энергетического сравнения (рисунок 20б, вставка). Выигрыш в энергии конечной структуры по сравнению с исходной (рисунок 20б ii) составляет $0,18 \text{ эВ}/\text{Å}^2$, что говорит о термодинамической выгодности реакции выделения водорода, его присоединения к поверхности графена и последующем связывании между

графеновыми слоями. Такому процессу может способствовать простое нагревание, поскольку растворимость атомарного водорода в платине сильно зависит от температуры и значительно уменьшается при ее повышении [160]. Более того, присоединение атомов водорода к биграфену из немолекулярной формы энергетически выгодно на всех стадиях [159].

Присутствие водорода в платине также несколько облегчает прямое присоединение графеновых слоев при их сближении, хотя и не приводит к образованию стабильной алмазной пленки. Как видно из энергетического профиля на рисунке 20, процесс формирования алмазной пленки очень похож на процесс формирования пленки при сжатии чистой платиной, однако средние значения энергии ниже, а полученная пленка содержит меньше структурных дефектов. Такое поведение можно легко объяснить, во-первых, уменьшением разницы в векторах решетки, поскольку растворение водорода вызывает «разбухание» платины, и, во-вторых, уменьшением кристалличности и, соответственно, большей подвижностью атомов в подложке, что способствует более эффективному связыванию углерода металла. Менее дефектная алмазная структура конечной пленки в этом случае объясняется уменьшением корругированности углеродных слоев, что также объясняется лучшим совпадением векторов решетки по сравнению со случаем с платиной.



а) Зависимость энергии структуры металл/биграфен/металл от расстояния между графеновыми слоями для чистой платины. За ноль принята энергия равновесной структуры. Избранные атомные структуры показаны справа и обозначены соответственно с точками на графиках. б) Зависимость энергии структуры металл/биграфен/металл от расстояния между графеновыми слоями для раствора водорода в платине. За ноль принята энергия равновесной структуры. Избранные атомные структуры показаны справа и обозначены соответственно с точками на графиках. На вставке показана алмазная пленка, функционализированная водородом, выделяющимся из платины. Представленное понижение энергии относится к равновесному значению на графике.

Рисунок 20 - Зависимость энергии структуры металл/биграфен/металл от расстояния между графеновыми слоями

5.4 Выводы

В данной главе был рассмотрен процесс химически индуцированного фазового перехода биграфена, расположенного на ряде металлов, в диаман. В качестве подложек рассматривались металлы со структурным типом меди, а именно никель, медь и платина. Было показано, что нуклеация

диамана из бислойного графена сильно зависит от подложки, причем никель оказывается наиболее благоприятным из-за почти полного совпадения векторов его кристаллической решетки с алмазом. Сильная химическая связь между никелем и графеном способствует образованию стабильного диамана с минимальными энергетическими барьерами, в то время как для меди и платины, где разница векторов решеток намного больше, а связь углерода с металлом наоборот слабее, такие процессы представляются энергетически невыгодными.

Теоретические расчеты показали, что хотя спонтанные химически индуцированные фазовые переходы невозможны в стандартных условиях, применение сравнительно небольшого внешнего давления значительно снижает барьер для образования диамана на никеле и платине, что открывает потенциальный путь для синтеза.

Примечательно, что платина, помимо того, может быть использована и в качестве источника водорода, который может выходить из раствора металла при нагревании и сорбироваться на биграфене, изменяя его поверхностную энергию и индуцируя связывание углеродных слоев.

Полученные результаты свидетельствуют о важности выбора подложки и внешних условий для успешного синтеза ультратонких алмазных пленок. Результаты этого исследования позволяют разработать новые защитные покрытия и другие приложения, в которых исключительные свойства алмаза могут быть реализованы.

Приведенные в данной главе результаты были представлены на конференциях The 8th international workshop on electromagnetic properties of novel materials и XXIV Ежегодная молодежная конференция с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗы "Биохимическая физика". Результаты были опубликованы в журнале The Journal of Physical Chemistry Letters (2024) [161].

Заключение

1. Вакансионные дефекты играют ключевую роль в снижении энергетического барьера присоединения атомов водорода к биграфену, делая начальные этапы процесса самопроизвольными. Это связано с тем, что агломерация вакансий, формирующаяся при низкоэнергетическом ионном облучении, расширяет реакционную зону и устраняет барьер нуклеации, способствуя гидрированию. В то же время дефекты Стоуна-Уэйлса, хотя и снижают барьер сорбции водорода, не способны сделать процесс экзотермическим, хотя энергия связи C-H и возрастает в сравнении с бездефектным случаем.

2. Граница раздела, образованная из 5-7 дефектов, при гидрировании способна трансформироваться в границу раздела между кубическими и гексагональными алмазными пленками. Энергетически формирование такой границы практически эквивалентно образованию бездефектного алмаза, а энергия границы раздела таких химически связанных sp^3 -гибридизованных пленок сопоставима с аналогичной величиной для других двумерных углеродных структур и составляет 1,3 эВ/Å.

3. Было продемонстрировано, что свободновисящие алмазные пленки могут существовать при пассивации смесью пероксидных, гидроксильных и водородных групп практически в любом соотношении. Однако формирование янусовых (асимметрично функционализированных с двух сторон) алмазоподобных структур невозможно, за исключением уникального случая пленки со структурой гексагонального алмаза, одна сторона которой покрыта пероксидными группами, а другая — водородом.

4. Приложение электрического поля, направленного параллельно плоскости биграфена, содержащего алмазовый кластер, пассивированный пероксидными группами, приводит к значительному

снижению стабильности sp^3 -гибридизованного участка, поскольку при этом уменьшается энергия связи углеродной пленки со сторонними атомами. В результате чего облегчается процесс десорбции пассивирующих групп происходит десорбция функциональных групп, что вызывает разрыв межслоевых связей и последующую графитизацию алмазного кластера. Такой процесс сопровождается обратимыми изменениями электронных свойств системы, включая переходы между полупроводниковым и проводящим состояниями.

5. Использование поверхностей Ni (111) и Pt (111) в качестве подложек значительно снижает давление, необходимое для формирования сверхтонкой алмазной плёнки благодаря тому, что такая поверхность изоструктурна алмазу. Никель, в частности, демонстрирует почти полное совпадение параметров кристаллической решётки с алмазом, что минимизирует энергетические барьеры нуклеации и роста плёнки. Возможность образование связей металла с углеродом способно снизить давление фазового перехода из sp^2 в sp^3 -гибридизованное состояние с 40 ГПа до 3 ГПа.

6. Алмаз может быть синтезирован из биграфена при использовании насыщенного раствора атомарного водорода в платине в качестве источника пассивирующих групп. Такой процесс является термодинамически выгодным, поскольку платина не только обеспечивает необходимое количество водорода для гидрирования, но и способствует снижению энергетических барьеров фазового перехода. Это позволяет осуществлять синтез без дополнительного приложения внешнего давления, что делает метод энергетически эффективным и перспективным для создания ультратонких алмазных плёнок.

Благодарности

Выражаю глубокую признательность моему научному руководителю, доктору физико-математических наук Сорокину Павлу Борисовичу, а также коллективу лаборатории цифрового материаловедения за их неизменное терпение, конструктивные обсуждения и постоянную поддержку на всех этапах работы.

Список литературы

1. Novoselov K.S. et al. Two-dimensional atomic crystals // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2005. Vol. 102, № 30. P. 10451–10453.
2. Novoselov K.S. et al. A roadmap for graphene // *Nature*. 2012. Vol. 490, № 7419. P. 192–200.
3. Cooper D.R. et al. Experimental Review of Graphene // *ISRN Condens. Matter Phys.* 2012. Vol. 2012. P. 1–56.
4. Li L., Zhao X. Transformation between Different Hybridized Bonding Structures in Two-Dimensional Diamond-Based Materials // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115, № 45. P. 22168–22179.
5. Kvashnin A.G. et al. Phase diagram of quasi-two-dimensional carbon, from graphene to diamond // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 2. P. 676–681.
6. Qiu D. et al. Structural and electronic properties of two-dimensional (110) diamond nanofilms by first-principles calculations // *Diam. Relat. Mater.* 2018. Vol. 84. P. 55–61.
7. Chernozatonskii L.A. et al. Diamond-like C₂H nanolayer, diamane: Simulation of the structure and properties // *JETP Lett.* 2009. Vol. 90, № 2. P. 134–138.
8. Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 75, № 15. P. 153401.
9. Elias D.C. et al. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane // *Science*. 2009. Vol. 323, № 5914. P. 610–613.
10. Nair R.R. et al. Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon // *Small*. 2010. Vol. 6, № 24. P. 2877–2884.
11. Robinson J.T. et al. Properties of Fluorinated Graphene Films // *Nano Lett.* 2010. Vol. 10, № 8. P. 3001–3005.
12. Zbořil R. et al. Graphene Fluoride: A Stable Stoichiometric Graphene Derivative and its Chemical Conversion to Graphene // *Small*. 2010. Vol. 6, № 24. P. 2885–2891.
13. Ribas M.A. et al. Patterning nanoroads and quantum dots on fluorinated graphene // *Nano Res.* 2011. Vol. 4, № 1. P. 143–152.
14. Cellini F. et al. Epitaxial two-layer graphene under pressure: Diamene stiffer than Diamond // *FlatChem*. 2018. Vol. 10. P. 8–13.
15. Gao Y. et al. Ultrahard carbon film from epitaxial two-layer graphene // *Nat. Nanotechnol.* 2018. Vol. 13, № 2. P. 133–138.
16. Cellini F. et al. Layer dependence of graphene-diamene phase transition in epitaxial and exfoliated few-layer graphene using machine learning // *2D Mater.* 2019. Vol. 6, № 3. P. 035043.

17. Wang J. et al. Inverse relationship between carrier mobility and bandgap in graphene // *J. Chem. Phys.* 2013. Vol. 138, № 8. P. 084701.
18. Fyta M. Nitrogen-Vacancy Centers and Dopants in Ultrathin Diamond Films: Electronic Structure // *J. Phys. Chem. C.* 2013. Vol. 117, № 41. P. 21376–21381.
19. Zhang Z.-W. et al. Advances in the two-dimensional layer materials for cancer diagnosis and treatment: unique advantages beyond the microsphere // *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2023. Vol. 11. P. 1278871.
20. Erohin S.V. et al. Nano-Thermodynamics of Chemically Induced Graphene–Diamond Transformation // *Small.* 2020. Vol. 16, № 47. P. 2004782.
21. Wallace P.R. The Band Theory of Graphite // *Phys. Rev.* 1947. Vol. 71, № 9. P. 622–634.
22. Novoselov K.S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science.* 2004. Vol. 306, № 5696. P. 666–669.
23. Lee J.-K. et al. The growth of AA graphite on (111) diamond // *J. Chem. Phys.* 2008. Vol. 129, № 23. P. 234709.
24. Cong C. et al. Raman Characterization of ABA- and ABC-Stacked Trilayer Graphene // *ACS Nano.* 2011. Vol. 5, № 11. P. 8760–8768.
25. Lui C.H. et al. Observation of an electrically tunable band gap in trilayer graphene // *Nat. Phys.* 2011. Vol. 7, № 12. P. 944–947.
26. Wen X.-D. et al. Graphane sheets and crystals under pressure // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2011. Vol. 108, № 17. P. 6833–6837.
27. Bundy F.P. et al. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 // *Carbon.* 1996. Vol. 34, № 2. P. 141–153.
28. Sun Z. et al. Structural and electronic properties of two-dimensional atomically thick (100) diamond nanofilms by first-principles calculations // *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 125, № 21. P. 215301.
29. Mortazavi B. et al. First-principles investigation of mechanical, electronic and optical properties of H-, F- and Cl-diamane // *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 528. P. 147035.
30. Pakornchote T. et al. Phase stabilities and vibrational analysis of hydrogenated diamondized bilayer graphenes: A first principles investigation // *Carbon.* 2019. Vol. 146. P. 468–475.
31. Sivek J. et al. First-Principles Investigation of Bilayer Fluorographene // *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116, № 36. P. 19240–19245.
32. Machado A.S., Maroudas D., Muniz A.R. Tunable mechanical properties of diamond superlattices generated by interlayer bonding in twisted bilayer graphene // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 103, № 1. P. 013113.
33. Niraula P.R., Cao T., Bongiorno A. Mechanical properties of sp³-bonded carbon and boron nitride 2D membranes: A first principles study // *Comput. Mater. Sci.* 2020. Vol. 179. P. 109635.

34. Cheng T., Liu Z., Liu Z. High elastic moduli, controllable bandgap and extraordinary carrier mobility in single-layer diamond // *J. Mater. Chem. C*. 2020. Vol. 8, № 39. P. 13819–13826.
35. Kvashnin A.G., Sorokin P.B. Lonsdaleite Films with Nanometer Thickness // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 3. P. 541–548.
36. Chernozatonskii L.A. et al. Influence of Size Effect on the Electronic and Elastic Properties of Diamond Films with Nanometer Thickness // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115, № 1. P. 132–136.
37. Kvashnin A.G. et al. Features of Electronic, Mechanical, and Electromechanical Properties of Fluorinated Diamond Films of Nanometer Thickness // *J. Phys. Chem. C*. 2017. Vol. 121, № 51. P. 28484–28489.
38. Telichko A.V. et al. Diamond's third-order elastic constants: ab initio calculations and experimental investigation // *J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52, № 6. P. 3447–3456.
39. Pakornchote T. et al. Phase stabilities and vibrational analysis of hydrogenated diamondized bilayer graphenes: A first principles investigation // *Carbon*. 2019. Vol. 146. P. 468–475.
40. Chernozatonskii L.A. et al. Influence of Size Effect on the Electronic and Elastic Properties of Diamond Films with Nanometer Thickness // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115, № 1. P. 132–136.
41. Cheng T., Liu Z., Liu Z. High elastic moduli, controllable bandgap and extraordinary carrier mobility in single-layer diamond // *J. Mater. Chem. C*. 2020. Vol. 8, № 39. P. 13819–13826.
42. Kvashnin A.G. et al. Features of Electronic, Mechanical, and Electromechanical Properties of Fluorinated Diamond Films of Nanometer Thickness // *J. Phys. Chem. C*. 2017. Vol. 121, № 51. P. 28484–28489.
43. Sorokin P.B., Yakobson B.I. Two-Dimensional Diamond—Diamane: Current State and Further Prospects // *Nano Lett.* 2021. Vol. 21, № 13. P. 5475–5484.
44. Pakornchote T. et al. Roles of nitrogen substitution and surface reconstruction in stabilizing nonpassivated single-layer diamond // *Phys. Rev. B*. 2020. Vol. 102, № 7. P. 075418.
45. Pakornchote T. et al. Modifying Electronic and Elastic Properties of 2-Dimensional [110] Diamond by Nitrogen Substitution // *C*. 2021. Vol. 7, № 1. P. 8.
46. Wu Y.-C. et al. Mechanical Properties of a Single-Layer Diamane under Tension and Bending // *J. Phys. Chem. C*. 2021. Vol. 125, № 1. P. 915–922.
47. Muniz A.R., Machado A.S., Maroudas D. Mechanical behavior of interlayer-bonded nanostructures obtained from bilayer graphene // *Carbon*. 2015. Vol. 81. P. 663–677.
48. Barboza A.P.M. et al. Room-Temperature Compression-Induced Diamondization of Few-Layer Graphene // *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23, № 27. P. 3014–3017.

49. Muniz A.R., Fonseca A.F. Carbon-Based Nanostructures Derived from Bilayer Graphene with Zero Thermal Expansion Behavior // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119, № 30. P. 17458–17465.
50. Chernozatonskii L.A. et al. Diamond-like C₂H nanolayer, diamane: Simulation of the structure and properties // *JETP Lett.* 2009. Vol. 90, № 2. P. 134–138.
51. Zhu L., Li W., Ding F. Giant thermal conductivity in diamane and the influence of horizontal reflection symmetry on phonon scattering // *Nanoscale*. 2019. Vol. 11, № 10. P. 4248–4257.
52. Wort C.J.H., Balmer R.S. Diamond as an electronic material // *Mater. Today*. Elsevier BV, 2008. Vol. 11, № 1–2. P. 22–28.
53. Hu Y. et al. The important role of strain on phonon hydrodynamics in diamond-like bi-layer graphene // *Nanotechnology*. 2020. Vol. 31, № 33. P. 335711.
54. Muñoz E., Lu J., Yakobson B.I. Ballistic Thermal Conductance of Graphene Ribbons // *Nano Lett.* 2010. Vol. 10, № 5. P. 1652–1656.
55. Zhu L., Zhang T. Suppressed thermal conductivity in fluorinated diamane: Optical phonon dominant thermal transport // *Appl. Phys. Lett.* 2019. Vol. 115, № 15. P. 151904.
56. Zhang T., Zhu L. Sensitively tuning the thermal conductivity of diamane via engineering the mass of functional groups // *Nanotechnology*. 2020. Vol. 31, № 43. P. 435409.
57. Raeisi M. et al. High thermal conductivity in semiconducting Janus and non-Janus diamanes // *Carbon*. 2020. Vol. 167. P. 51–61.
58. Chen M., Muniz A.R., Maroudas D. Formation and Mechanical Behavior of Nanocomposite Superstructures from Interlayer Bonding in Twisted Bilayer Graphene // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. Vol. 10, № 34. P. 28898–28908.
59. Leenaerts O., Partoens B., Peeters F.M. Hydrogenation of bilayer graphene and the formation of bilayer graphane from first principles // *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 80, № 24. P. 245422.
60. Samarakoon D.K., Wang X.-Q. Tunable Band Gap in Hydrogenated Bilayer Graphene // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4, № 7. P. 4126–4130.
61. Yuan L. et al. Diamondization of chemically functionalized graphene and graphene–BN bilayers // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol. 14, № 22. P. 8179.
62. Li J. et al. Structure, magnetic, and electronic properties of hydrogenated two-dimensional diamond films // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 102, № 7. P. 073114.
63. Zhu L. et al. Formation and electronic properties of hydrogenated few layer graphene // *Nanotechnology*. 2011. Vol. 22, № 18. P. 185202.

64. Sun Z. et al. Modulated band structures of two-dimensional atomically thick (100) diamond nanofilms with surface functionalization // *Diam. Relat. Mater.* 2020. Vol. 101. P. 107641.
65. Nishida M. Calculations of the electronic structure of diamond (001) ultrathin films // *Philos. Mag. Lett.* 2007. Vol. 87, № 6. P. 441–449.
66. Gupta S., Yang J.-H., Yakobson B.I. Two-Level Quantum Systems in Two-Dimensional Materials for Single Photon Emission // *Nano Lett.* 2019. Vol. 19, № 1. P. 408–414.
67. Varlamova L.A. et al. Diamane Oxide. Two-Dimensional Film with Mixed Coverage and a Variety of Electronic Properties // *J. Phys. Chem. Lett.* American Chemical Society, 2022. P. 11383–11390.
68. Fyta M. Nitrogen-Vacancy Centers and Dopants in Ultrathin Diamond Films: Electronic Structure // *J. Phys. Chem. C.* 2013. Vol. 117, № 41. P. 21376–21381.
69. Niu C. et al. Boron-dopant enhanced stability of diamane with tunable band gap // *J. Phys. Condens. Matter.* 2020. Vol. 32, № 13. P. 135503.
70. Li J. et al. First-principles calculations for Li, P dopants and vacancy defect in ultra-thin hydrogenated diamond nanofilms: Structural, electronic and optical properties // *Diam. Relat. Mater.* 2019. Vol. 99. P. 107526.
71. Qiu D. et al. Electronic structures of two-dimensional hydrogenated bilayer diamond films with Si dopant and Si-V center // *Results Phys.* 2019. Vol. 13. P. 102240.
72. Crawford K.G. et al. Diamond Field-Effect Transistors With V_2O_5 -Induced Transfer Doping: Scaling to 50-nm Gate Length // *IEEE Trans. Electron Devices.* 2020. Vol. 67, № 6. P. 2270–2275.
73. Shah P.B. et al. Charge Trapping Analysis of High Speed Diamond FETs // *MRS Adv.* 2017. Vol. 2, № 41. P. 2235–2240.
74. Kouser S., Gupta S., Yakobson B.I. Dual Role of Adsorbent and Non-monotonic Transfer p-Doping of Diamond // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. Vol. 13, № 3. P. 4676–4681.
75. Shur M. et al. p-Diamond as candidate for plasmonic terahertz and far infrared applications // *Appl. Phys. Lett.* 2018. Vol. 113, № 25. P. 253502.
76. Zhang H. et al. The adsorption behavior of perfluorooctane sulphonate on diamane regulated by strain // *Chemosphere.* 2024. Vol. 362. P. 142581.
77. Li H. et al. Layer number-dependent structural evolution of two-dimensional diamond films // *Chem. Phys. Lett.* 2012. Vol. 550. P. 130–133.
78. Erohin S.V. et al. Nano-thermodynamics of chemically induced graphene-diamond transformation // *Small.* 2020. Vol. 16, № 47. P. 2004782.
79. Clark S.M. et al. Few-layer graphene under high pressure: Raman and X-ray diffraction studies // *Solid State Commun.* 2013. Vol. 154. P. 15–18.
80. Ke F. et al. Synthesis of Atomically Thin Hexagonal Diamond with Compression // *Nano Lett.* American Chemical Society, 2020. Vol. 20, № 8. P. 5916–5921.

81. Ke F. et al. Large bandgap of pressurized trilayer graphene // Proc. Natl. Acad. Sci. 2019. Vol. 116, № 19. P. 9186–9190.
82. Tao Z. et al. Raman spectroscopy study of sp² to sp³ transition in bilayer graphene under high pressures // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 2020. Vol. 116, № 13. P. 133101.
83. Horbatenko Y. et al. Synergetic interplay between pressure and surface chemistry for the conversion of sp²-bonded carbon layers into sp³-bonded carbon films // Carbon. 2016. Vol. 106. P. 158–163.
84. Tiwari S.K. et al. Progress in Diamanes and Diamanoids Nanosystems for Emerging Technologies // Adv. Sci. 2022. Vol. n/a, № n/a. P. 2105770.
85. Mathkar A. et al. Controlled, Stepwise Reduction and Band Gap Manipulation of Graphene Oxide // J. Phys. Chem. Lett. 2012. Vol. 3, № 8. P. 986–991.
86. Sluiter M.H.F., Kawazoe Y. Cluster expansion method for adsorption: Application to hydrogen chemisorption on graphene // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68, № 8. P. 085410.
87. Lin Y., Ding F., Yakobson B.I. Hydrogen storage by spillover on graphene as a phase nucleation process // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 78, № 4. P. 041402(R)(4).
88. Muñoz E. et al. The ultimate diamond slab: GraphAne versus graphEne // Diam. Relat. Mater. 2010. Vol. 19, № 5–6. P. 368–373.
89. Colin M. et al. F-Diamane-Like Nanosheets from Expanded Fluorinated Graphite // Appl. Surf. Sci. 2022. P. 152534.
90. Antipina L.Y., Sorokin P.B. Converting Chemically Functionalized Few-Layer Graphene to Diamond Films: A Computational Study // J Phys Chem C. 2015. Vol. 119, № 5. P. 2828–2836.
91. Paul S., Momeni K. Mechanochemistry of Stable Diamane and Atomically Thin Diamond Films Synthesis from Bi- and Multilayer Graphene: A Computational Study // J. Phys. Chem. C. 2019. Vol. 123, № 25. P. 15751–15760.
92. Piazza F. et al. Low temperature, pressureless sp² to sp³ transformation of ultrathin, crystalline carbon films // Carbon. 2019. Vol. 145. P. 10–22.
93. Piazza F. et al. Towards a better understanding of the structure of diamanoïds and diamanoïd/graphene hybrids // Carbon. 2020. Vol. 156. P. 234–241.
94. Piazza F. et al. Raman evidence for the successful synthesis of diamane // Carbon. 2020. Vol. 169. P. 129–133.
95. Geng P., Branicio P.S. Atomistic insights on the pressure-induced multi-layer graphene to diamond-like structure transformation // Carbon. 2021. Vol. 175. P. 243–253.
96. Bakharev P.V. et al. Chemically induced transformation of chemical vapour deposition grown bilayer graphene into fluorinated single-layer diamond // Nat. Nanotechnol. 2019. Vol. 15. P. 59–66.

97. Son J. et al. Tailoring Single- and Double-Sided Fluorination of Bilayer Graphene via Substrate Interactions // *Nano Lett.* 2021. Vol. 21, № 2. P. 891–898.
98. Martins L.G.P. et al. Raman evidence for pressure-induced formation of diamondene // *Nat. Commun.* 2017. Vol. 8, № 1. P. 96.
99. Pimenta Martins L.G. et al. Hard, transparent, sp³-containing 2D phase formed from few-layer graphene under compression // *Carbon.* 2021. Vol. 173. P. 744–757.
100. Chen X. et al. Liquid-phase exfoliation of F-diamane-like nanosheets // *Carbon.* 2021. Vol. 175. P. 124–130.
101. Piazza F. et al. Low temperature, pressureless sp² to sp³ transformation of ultrathin, crystalline carbon films // *Carbon.* 2019. Vol. 145. P. 10–22.
102. Chen X. et al. Liquid-Phase Exfoliation of F-Diamane-Like Nanosheets // *Carbon.* 2021. Vol. 175. P. 124–130.
103. Barboza A.P.M. et al. Room-Temperature Compression-Induced Diamondization of Few-Layer Graphene // *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23, № 27. P. 3014–3017.
104. Pimenta Martins L.G. et al. Hard, transparent, sp³-containing 2D phase formed from few-layer graphene under compression // *Carbon.* 2021. Vol. 173. P. 744–757.
105. Sun Z. et al. Structural and electronic properties of two-dimensional atomically thick (100) diamond nanofilms by first-principles calculations // *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 125, № 21. P. 215301.
106. Liu Y.N. et al. Structural, Electronic, and Mechanical Properties of 2D Oxidized Diamond (100) Nanofilms // *Adv. Theory Simul.* 2021. Vol. 4, № 10. P. 2100165.
107. Chen D. et al. General approach for synthesizing hexagonal diamond by heating post-graphite phases // *Nat. Mater.* 2025. Vol. 24, № 4. P. 513–518.
108. Yuan X. et al. Direct synthesis of millimeter-sized hexagonal diamond from graphite // *Sci. Bull.* 2025. Vol. 70, № 8. P. 1257–1263.
109. Rajasekaran S. et al. Interlayer Carbon Bond Formation Induced by Hydrogen Adsorption in Few-Layer Supported Graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2013. Vol. 111, № 8. P. 085503.
110. Feibelman P.J. Pinning of graphene to Ir(111) by flat Ir dots // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77, № 16. P. 165419.
111. N'Diaye A.T. et al. Two-Dimensional Ir Cluster Lattice on a Graphene Moiré on Ir(111) // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97, № 21. P. 215501.
112. Odkhuu D. et al. Conversion of multilayer graphene into continuous ultrathin sp³-bonded carbon films on metal surfaces // *Sci. Rep.* 2013. Vol. 3, № 1. P. 3276.
113. Thomas L.H. The calculation of atomic fields // *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* 1927. Vol. 23, № 5. P. 542–548.

114. Jones R.O., Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects // *Rev. Mod. Phys.* 1989. Vol. 61, № 3. P. 689–746.
115. Kohn W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals // *Rev. Mod. Phys.* 1999. Vol. 71, № 5. P. 1253–1266.
116. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* 1965. Vol. 140, № 4A. P. A1133–A1138.
117. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136, № 3B. P. B864–B871.
118. Parr R.G., Yang W. Density-Functional Theory of the Electronic Structure of Molecules // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1995. Vol. 46, № 1. P. 701–728.
119. Bernstein N., Mehl M.J., Papaconstantopoulos D.A. Nonorthogonal tight-binding model for germanium // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 66, № 7. P. 075212.
120. Mulliken R.S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I // *J. Chem. Phys.* 1955. Vol. 23, № 10. P. 1833–1840.
121. Chase M.W. JANAF thermochemical tables // JANAF thermochemical tables. 1986.
122. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Statistical Physics*. Elsevier, 2013. Vol. 5. 564 p.
123. Dong J., Zhang K., Ding F. Hydrogenation of bilayer graphene: A small twist makes a big difference // *Nano Res.* 2015. Vol. 8, № 12. P. 3887–3897.
124. Johnson R. Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database 101. National Institute of Standards and Technology, 2002.
125. Gordy W., Cook R.L. *Microwave molecular spectra*. 3rd ed. New York: Wiley, 1984. 929 p.
126. Kvashnin A.G., Sorokin P.B. Lonsdaleite films with nanometer thickness // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 3. P. 541–548.
127. Reguzzoni M. et al. Potential energy surface for graphene on graphene: Ab initio derivation, analytical description, and microscopic interpretation // *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 86, № 24. P. 245434(7).
128. Lehtinen O. et al. Effects of ion bombardment on a two-dimensional target: Atomistic simulations of graphene irradiation // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 81, № 15. P. 153401.
129. Kotakoski J. et al. From Point Defects in Graphene to Two-Dimensional Amorphous Carbon // *Phys. Rev. Lett.* 2011. Vol. 106, № 10. P. 105505.
130. Duplock E.J., Scheffler M., Lindan P.J.D. Hallmark of Perfect Graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 92, № 22. P. 225502.
131. Liu Y., Yakobson B.I. Cones, Pringles, and Grain Boundary Landscapes in Graphene Topology // *Nano Lett.* 2010. Vol. 10, № 6. P. 2178–2183.
132. Sorokin P.B., Yakobson B.I. Two-Dimensional Diamond—Diamane: Current State and Further Prospects // *Nano Lett.* 2021. Vol. 21, № 13. P. 5475–5484.

133. Varlamova L.A., Erohin S.V., Sorokin P.B. The Role of Structural Defects in the Growth of Two-Dimensional Diamond from Graphene // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12, № 22. P. 3983.
134. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80, № 6. P. 1339–1339.
135. Brodie B.C. On the atomic weight of graphite // *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 1859. Vol. 149. P. 249–259.
136. *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications* / ed. Dimiev A.M., Eigler S. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2016.
137. Li F. et al. Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications // *Nano Energy*. 2015. Vol. 16. P. 488–515.
138. Khabibrakhmanov A.I., Sorokin P.B. Electronic properties of graphene oxide: nanoroads towards novel applications // *Nanoscale*. The Royal Society of Chemistry, 2022. Vol. 14, № 11. P. 4131–4144.
139. Panin G.N., Kapitanova O.O. Photomemristive Heterostructures based on Two-Dimensional Crystals // *Adv. Mater. Lett.* Vol. 10, № 7. P. 470–475.
140. He H. et al. A new structural model for graphite oxide // *Chem. Phys. Lett.* 1998. Vol. 287, № 1–2. P. 53–56.
141. Lerf A. et al. Structure of Graphite Oxide Revisited ¹ // *J. Phys. Chem. B*. 1998. Vol. 102, № 23. P. 4477–4482.
142. Lavini F., Rejhon M., Riedo E. Two-dimensional diamonds from sp²-to-sp³ phase transitions // *Nat. Rev. Mater.* Nature Publishing Group, 2022. P. 1–19.
143. Kvashnin A.G. et al. Phase Diagram of Quasi-Two-Dimensional Carbon, From Graphene to Diamond // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 2. P. 676–681.
144. Emelin E.V. et al. Formation of Diamane Nanostructures in Bilayer Graphene on Languisite under Irradiation with a Focused Electron Beam // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12, № 24. P. 4408.
145. Emelin E.V. et al. Resistive Switching in Bigraphene/Diamane Nanostructures Formed on a La₃Ga₅SiO₁₄ Substrate Using Electron Beam Irradiation // *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13, № 22. P. 2978.
146. Varlamova L.A. et al. Diamane Oxide. Two-dimensional Film with Mixed Coverage and Variety of Electronic Properties // *J. Phys. Chem. Lett.* 2022.
147. Muniz A.R., Maroudas D. Opening and tuning of band gap by the formation of diamond superlattices in twisted bilayer graphene // *Phys. Rev. B*. 2012. Vol. 86, № 7. P. 075404(11).
148. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 87. ed., 2006–2007 / ed. Lide D.R., CRC Press. Boca Raton, Fla.: CRC, Taylor & Francis, 2006.
149. Yang X. et al. 2D graphene and h-BN layers application in protective coatings // *Corros. Rev. De Gruyter*, 2021.
150. Zhang Y. et al. Graphene-like two-dimensional nanosheets-based anticorrosive coatings: A review // *J. Mater. Sci. Technol.* 2022.

151. Kvashnin A.G. et al. Estimation of graphene surface stability against the adsorption of environmental and technological chemical agents: Estimation of graphene surface stability against chemical agents // *Phys. Status Solidi B*. 2017. Vol. 254, № 6. P. 1600702.
152. Li T., Yarmoff J.A. Defect-induced oxygen adsorption on graphene films // *Surf. Sci.* 2018. Vol. 675. P. 70–77.
153. Kaya S. et al. Reactivity of diamanes against oxidation: A DFT study // *Chem. Phys.* 2023. Vol. 571. P. 111916.
154. Kvashnin A.G. et al. Features of Electronic, Mechanical, and Electromechanical Properties of Fluorinated Diamond Films of Nanometer Thickness // *J. Phys. Chem. C*. 2017. Vol. 121, № 51. P. 28484–28489.
155. Odkhuu D. et al. Conversion of multilayer graphene into continuous ultrathin sp³-bonded carbon films on metal surfaces // *Sci. Rep.* 2013. Vol. 3. P. 3276.
156. Bianchini F. et al. Atomic Scale Identification of Coexisting Graphene Structures on Ni(111) // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 3. P. 467–473.
157. Li X. et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils // *Science*. 2009. Vol. 324, № 5932. P. 1312–1314.
158. Gao L. et al. Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum // *Nat. Commun.* 2012. Vol. 3, № 1. P. 699.
159. Lin Y., Ding F., Yakobson B.I. Hydrogen storage by spillover on graphene as a phase nucleation process // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 78, № 4. P. 041402.
160. Zubovich J. *Inorganic chemistry. Textbook for Technological Specialties of Higher Education Institutions*. Higher School Publishing House. Moscow, 1989. 431 p.
161. Varlamova L.A., Erohin S.V., Sorokin P.B. Formation of Ultrathin Diamond Films on Metal Substrates via Graphene–Metal Bonding // *J. Phys. Chem. Lett.* 2024. Vol. 15, № 48. P. 11927–11931.