

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

ВАРЛАМОВА ЛЮБОВЬ АЛЕКСАНДРОВНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ
КВАЗИДВУМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР ПРИ ХИМИЧЕСКИ
ИНДУЦИРОВАННОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

Специальность: 1.3.8
«Физика конденсированного состояния»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Сорокин Павел Борисович

Москва – 2025

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Современные достижения в области нанотехнологий и материаловедения стимулируют исследования двумерных (2D) материалов, свойства которых превосходят объемные аналоги. Получение графена [1] выявило его уникальные электронные и механические характеристики, и стимулировало поиск других двумерных углеродных пленок, в том числе и sp^3 -гибридизованных. Однако структура алмаза такова, что не позволяет, во-первых, отделять тонкие пленки методом эксфолиации, а во-вторых, такая механически отщепленная пленка будет склонна к графитизации. В качестве альтернативы таким пленкам может быть предложена алмазоподобная углеродная структура с поверхностью, стабилизированной за счет ее пассивации водородом, предложенная Чернозатонским и др. [2].

Синтез диамана основан на химически индуцированном фазовом переходе [3]. Этот процесс предполагает функционализацию поверхности графена гетероатомами или атомными группами, что приводит к изменению гибридизации углерода с sp^2 на sp^3 и образованию межслоевых связей.

Диаман демонстрирует высокую механическую жесткость и прочность [4–6], что позволяют предполагать его возможное использование в качестве защитных покрытий для поверхностей, подверженных механическим нагрузкам и износу. Также наличие запрещенной зоны и возможность регулирования ее ширины с помощью функционализации поверхности [7] или допирования [8] открывают возможности для создания полупроводниковых устройств. Кроме того, диаман демонстрирует высокую химическую инертность, что важно для применения в химической промышленности и защитных покрытиях.

Однако, несмотря на все преимущества, синтез диамана остается сложной задачей. Основные трудности связаны с необходимостью преодоления высоких энергетических барьеров [9] при нуклеации алмазной фазы и стабилизации полученной структуры. Кроме того, процесс формирования диамана существенным образом зависит от внешних условий, таких как давление, температура и тип пассивирующих групп. Поэтому исследование механизмов образования и стабилизации диамана, 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 работы был поставлен ряд следующих **задач**:

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 термодинамическую стабильность алмазов.
4. Исследовать влияние электрического поля на стабильность алмазных 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, составленная из 5-7 дефектов при гидрировании способна трансформироваться в границу раздела между алмазными структурами кубического и гексагонального алмаза.

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

4. Электрическое поле, приложенное параллельно плоскости биграфена с включенным алмазным 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 алмаз из биграфена, в случае использования в качестве источника водорода насыщенный раствор атомарного водорода в платине. Такой процесс термодинамически выгоден и не требует дополнительного приложения давления.

Практическая и теоретическая значимости работы заключается в детальном и поэтапном 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 так же 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.

Так же 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 так же предлагает возможные экспериментальные пути к удешевлению и упрощению синтеза сверхтонких алмазных пленок для их дальнейшего практического применения.

Методы исследований. Основными инструментами данной работы является теория функционала электронной плотности (ТФП), реализованная в программных пакетах VASP и Siesta и основанное на ней приближение сильной связи (DFTB), реализованное в программном пакете DFTB+. В четвертой главе для оценки температурной стабильности структур использованы химические потенциалы низкомолекулярных участников реакции.

Обоснованность и достоверность представленных результатов и выводов обусловлена актуальностью использованных в работе методов, а также обеспечивается согласием как с экспериментальными данными соавторов, так и с теоретическими и экспериментальными результатами других научных коллективов.

Апробация. Основные результаты работы представлены на следующих конференциях:

- 14-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 07.06.2022 - 09.06.2022, г. Москва, г. Троицк, Россия
- 18-й Российский Симпозиум ФОАММ-2022 «Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования», 15.08.2022 - 26.08.2022, Новый Афон, Абхазия
- Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2022»; и XIV симпозиум «Термодинамика и материаловедение», 10.10.2022 – 13.10.2022, Екатеринбург, Россия
- Четвертая российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл», 14.08.2023 - 18.08.2023, Новосибирск, Россия
- The 8th international workshop on electromagnetic properties of novel materials, 26.08.2024 – 30.08.2024, Москва, Россия

- XIII Международная конференция молодых ученых «Менделеев2024», 02.09.2024-06.09.2024, Санкт-Петербург, Россия
- XXIV Ежегодная молодежная конференция с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗы "Биохимическая физика", 18.10.2024 – 20.10.2024, Москва, Россия

Публикации. Материалы диссертации отражены в 5 статьях, опубликованных в рецензируемых зарубежных и отечественных журналах. Всего автором диссертации к настоящему моменту опубликовано 13 статей, все из них индексируемы в WoS/Scopus/РИНЦ.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 105 страниц, включающих в себя 19 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 155 наименований.

Личный вклад автора

В диссертационной работе представлены результаты работы автора, проводимой в 2021–2024 гг. Постановка задач и выбор метода исследования проводились автором совместно с научным руководителем д. ф-м. н. П. Б. Сорокиным. Тестирование параметров расчетов и непосредственно расчеты проводились 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.

Так же приведенные в четвертой главе экспериментальные результаты по синтезу диамановых 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 особочистых материалов РАН (г. Черноголовка).

Содержание работы

Глава 1. Новые двумерные углеродные материалы и их применение

Данная глава представляет собой литературный обзор. В первой части описываются перспективы применения двумерных алмазоподобных пленок, их механические и электронные свойства. Вторая часть главы посвящена методам синтеза таких структур. Отдельное внимание уделяется процессу химически индуцированного фазового перехода и перспективам преодоления энергетических барьеров в процессе нуклеации.

Глава 2. Методы компьютерного моделирования материалов

В данной главе приводятся основные сведения о методах компьютерного моделирования, использованных в диссертации. Представлены основные положения и теоретические выкладки, описывающие теорию функционала электронной плотности (DFT), описан метод приближения сильной связи (DFTB), основанный на приближении DFT. Так же, в разделе 2.3 описан метод вычисления химических потенциалов для двухатомных и трехатомных молекул как функции давления и температуры.

Глава 3. Влияние структурных дефектов на процессы нуклеации алмазной фазы

Рост алмазной фазы в многослойном графене имеет нуклеативный характер [10]. Для изучения этого процесса необходимо рассмотреть поэтапное формирование алмаза в графене путем последующего присоединения атомов водорода.

Гидрирование биграфена характеризуется значительно меньшей (1,9 эВ) энергией связи C-H на начальных стадиях нуклеации, чем в случае монослоя (2,8 эВ) поскольку энергия границы раздела sp^2 и sp^3 фаз значительно выше из-за несоответствия векторов решетки. В отличие от монослоя, где алмазное ядро стабилизируется после присоединения 16 атомов водорода, адсорбция идеальном биграфене энергетически невыгодна вплоть до образования крупных кластеров (>70 атомов C). Однако нуклеация алмазной фазы в биграфене инициируется уже при присоединении 6 атомов водорода (по 3 на слой), что изменяет гибридизацию углерода и формирует первую межслоевую связь C-C. При этом различные способы упаковки слоев графена определяют геометрию конечной алмазной пленки [11].

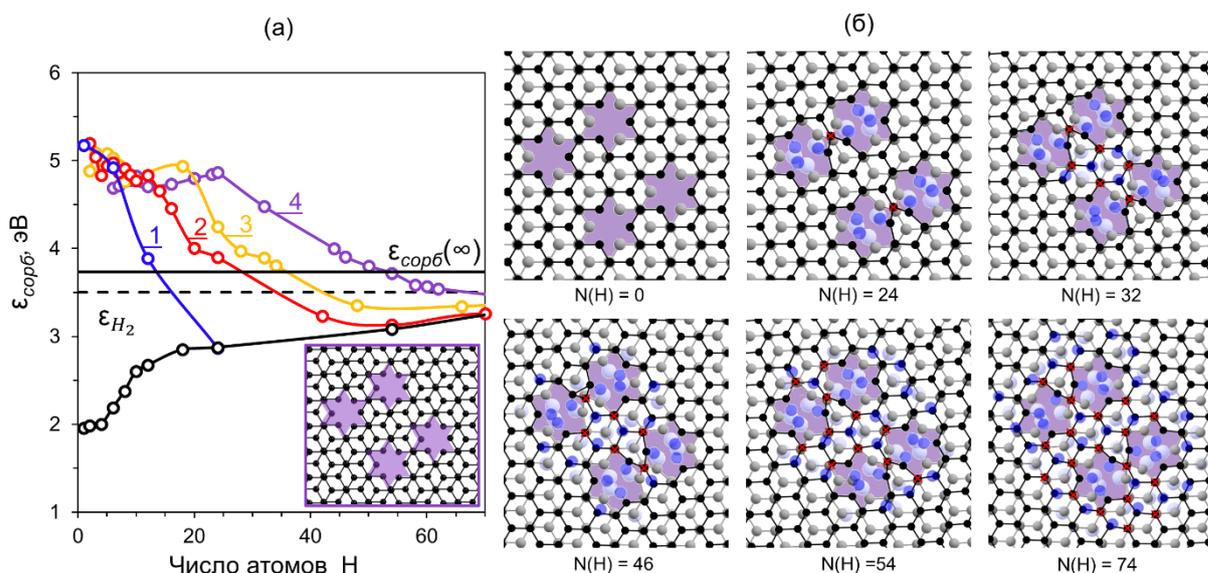
Моновакансия представляется очевидным и самым простым дефектом для начальных стадий процесса нуклеации. Важно отметить что возможность

формирования моновакансий, или же их агломератов хорошо изучена как точки зрения теории [12], так и экспериментально [13].

Высокая активность атомов углерода вблизи вакансии объясняется наличием оборванных связей и нарушением целостности сопряженной π -системы, что объясняет очень высокую энергию сорбции первых атомов водорода (5,2 эВ) и позволяет быстро сформировать алмазное ядро, причем связывание слоев происходит уже после адсорбции 3–4 атомов водорода. Первые три атома водорода в случае упаковки АВ пассивируют все свободные связи атомов вакансии. В случае упаковки АА' пассивируются только два из трех вакантных атомов, после чего третий атом водорода присоединяется к бездефектному соседнему графеновому листу, 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 ($10\bar{1}0$).

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 С-Н приближается к аналогичным значениям для идеального графена, нивелируя влияние вакансии. Сформированное ядро распространяется, сохраняя геометрию алмазной пленки (кубической для АВ, гексагональной для АА').

Кластеры близлежащих вакансий в АВ-биграфене также способствуют образованию алмаза. В отличие от моновакансии, скопления вакансий, создаваемые облучением низкоэнергетическими ионными пучками высокой плотности, обычно являются сквозными. Расположенные во второй координационной сфере друг относительно друга, они формируют подобие точечного дефекта. Это приводит к образованию между ними реактивной области, которая легко связывает атомы водорода и образует межслоевые связи.



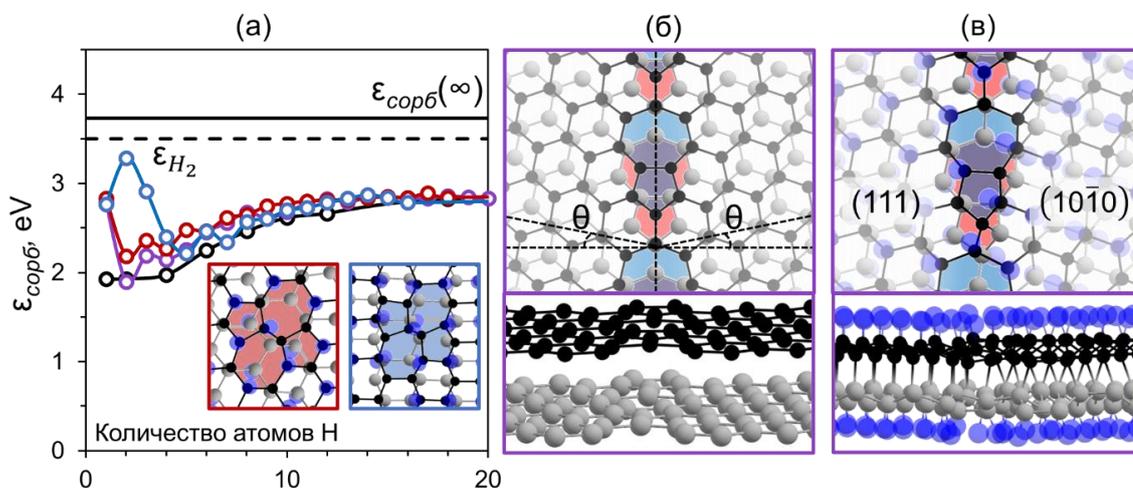
(а) Зависимость энергии сорбции ($\epsilon_{\text{сорб}}$) атомов водорода на биграфене со сквозной вакансией и агломератом сквозных вакансий. Энергия сорбции в случае полного покрытия отмечена горизонтальной сплошной линией, энергия связи в молекуле водорода – пунктирной горизонтальной линией; (б) схема сорбции атомов водорода на биграфене содержащем агломерат из четырех сквозных вакансий; красными крестиками отмечены межслоевые связи углерод-углерод

Рисунок 1 – Зависимость энергии сорбции атомов водорода на графене со сквозной вакансией и агломератом сквозных вакансий

Как показано на рисунке 1а, 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 1б). Как видно из рисунка 1а уже после гидрирования второй координационной сферы агломерата 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 $\epsilon_{\text{сорб}}(n)$ 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 1а соответственно.

Дефект Стоуна-Уэйлса, характерный для графена [20], также способствует алмазообразованию. Хотя начальная энергия связи С-Н здесь ниже, чем для вакансий, она превышает бездефектный случай. Смещение атомов пяти- и семиугольников из плоскости облегчает адсорбцию водорода и образование межслоевых связей. Дефект Стоуна-Уэйлса инициирует формирование как кубического (АВ-упаковка), так и гексагонального алмаза (АА'-упаковка), причем в АА' адсорбция на общих атомах 5/7-колец энергетически выгодна. Влияние дефекта на энергию адсорбции исчезает после гидрирования второй координационной сферы.

Будучи составной частью межзеренной границы в поликристаллическом графене, 5-7 дефект определяет ориентацию образующейся алмазной поверхности и симметрию результирующей алмазной пленки [14]. Это предполагает формирование поликристаллического диаманта из зерен разной геометрии. Более выгодная связь С-Н на границе приводит к первоначальному гидрированию границ зерен (например, при разориентации 11.5° , рисунок 2б), после чего фронт алмазообразования распространяется параллельно в обоих направлениях, следуя тенденциям идеального диаманта. Результатом является пленка из зерен кубического (поверхность (111)) и гексагонального (поверхность $(10\bar{1}0)$) 2D-алмазов (рисунок 2в).



(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 и (в) схема сорбции атомов водорода на биграфен содержащий границу раздела

Рисунок 2 - 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 [15]) и графена/графана ($1,01$ эВ/Å [16]).

Глава 4. Оксиды алмазов

Оксид графена, один из наиболее широко известных и хорошо изученных производных графена, представляет интерес для различных применений. Его структура может быть изображается в виде беспорядочно распределенных плоских ароматических (неокисленных) графеновых островков, отделенных друг от друга окисленными областями преимущественно содержащими эпоксидные (-O-) и гидроксильные (-OH) функциональные группы (модель Лерфа-Клиновски [17,18]). . Вероятно, это справедливо и для оксида алмаза, поэтому описание его структуры требует рассмотрения его как твердого раствора различных функциональных групп, как это было ранее предложено для оксида графена [19] . Однако, в отличие от гибкого монослоя, сочетание sp^2 - и sp^3 -фаз в бислое создает значительные структурные напряжения, что обуславливает необходимость изучения полностью функционализированных алмазных пленок.

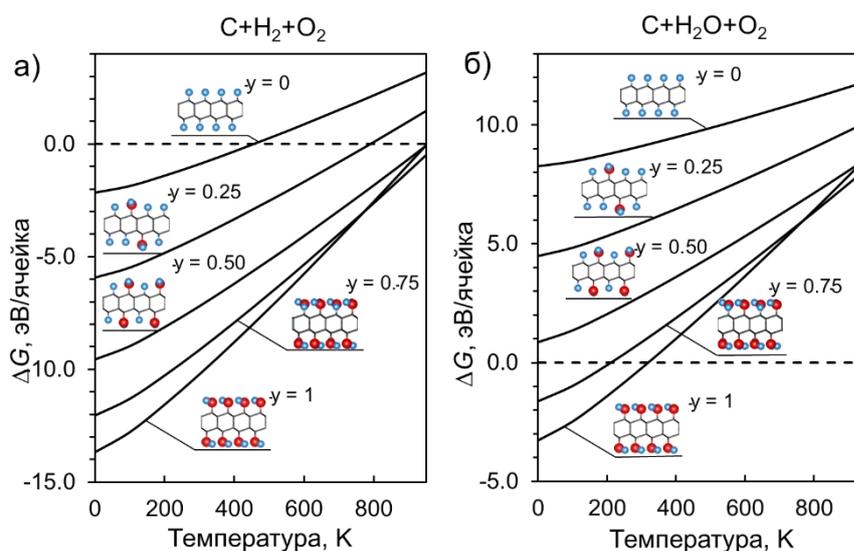
В работе изучаются структуры смешанного состава, т. е. содержащие различные комбинации водорода, кислорода и гидроксильных групп. Исследовались смешанные оксиды общей стехиометрии $[C_4O_x(OH)_{2y}]_m$, $[C_4H_{2x}(OH)_{2y}]_m$ или $[C_4O_xH_{2y}]_m$ ($0 \leq x \leq 1$ и $0 \leq (y = 1 - x) \leq 1$), чья стабильность оценивалась через энтальпию декомпозиции $\Delta H_{дек}$ относительно гомогенно пассивированных структур.

Тип функционализации жестко связан с кристаллической фазой алмаза: алмазная пленка со структурой кубического алмаза (из АВ-графена) допускает только пассивацию атомами водорода или гидроксильными группами ($C_4H_{2x}(OH)_{2y}$), тогда как лонсдейлит (из АА'-графена) реализуем при пассивации всеми тремя видами групп: -H, -OH и -O-O-. Эпоксидные группы не рассматривались, поскольку не способны в достаточной мере изменить поверхностную энергию пленки что бы стабилизировать алмазную структуру. Расчеты подтвердили термодинамическую стабильность кубического алмаза

при всех соотношениях -Н/-ОН ($\Delta H_{дек} < 0$) и гексагонального диамана для большинства смешанных составов, за исключением структур $C_{16}O_2(OH)_6$ и $C_{16}O_3(OH)_5$, нестабильность которых может быть концентрацией гидроксильных групп, недостаточной для образования водородных связей, которые дополнительно стабилизируют остальные структуры ряда, но достаточно большой что бы внести в структуру механические напряжения, вызванные различными параметрами решетки для О- ОН- диаманов.

Так же было показано, что свободновисящие структуры янусового типа смешанного состава не стабильны и демонстрируют положительную энтальпию декомпозиции за исключением случая сочетания пероксидных и водородных групп. Такое поведение можно считать следствием очень маленькой разницы в эффективных радиусах пассивирующих атомов и групп, что значительно снижает механически напряжения в результирующей пленке.

Функционализация поверхности графена, необходимая для образования алмазной пленки (диамана), требует учета энергии диссоциации адсорбированных молекул-прекурсоров. Основными источниками кислорода для формирования оксида диамана являются газообразные вода (H_2O) и кислород (O_2), при этом газообразный водород (H_2) также может участвовать в реакциях. Стехиометрически простейший путь предполагает осаждение H_2 и O_2 на поверхность бислойного графена с последующим образованием функциональных групп. Однако экспериментально подтверждена реализуемость альтернативного пути образования алмазной пленки из биграфена в присутствии паров воды.



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

Оценить стабильность формирования алмазных пленок из различных прекурсоров как функцию температуры можно, рассчитав изменение свободной энергии Гиббса для таких структур, и учитывая изменение химического потенциала прекурсора. Полученные зависимости представлены на рисунке 3. Результаты расчета свидетельствуют о повышении температурной стабильности алмазных пленок с ростом концентрации гидроксильных (-ОН) групп. Гидрированный алмаз ($y = 0$) термодинамически стабилен лишь до ~ 400 К, тогда как пленки с $y \geq 0.50$ сохраняют стабильность до ~ 900 К, что объясняется дополнительной стабилизацией за счет межгрупповых водородных связей. Хотя реакции образования с использованием простых веществ (H_2 , O_2) демонстрируют более низкие энергии формирования, однако, помимо образования связей С-С между графеновыми слоями и энергии связывания поверхностных групп, энтальпия такого процесса включает в себя также энергию образования связей кислорода и водорода в гидроксильных группах.

Сравнение двух приведенных на рисунке 3 графиков показывает общую тенденцию к стабилизации алмазной пленки с увеличением доли гидроксильных групп на поверхности.

Экспериментально реализуемый путь с использованием газообразной воды (H_2O) как прекурсора, однако, энергетически невыгоден в стандартных условиях (рисунок 3б), что согласуется с необходимостью приложения высоких давлений, наблюдаемой экспериментально. Лишь стехиометрия $[C_4H(OH)]_m$ ($y=0.5$) потенциально осуществима с водой как единственным прекурсором; иные составы требуют дополнительных источников функциональных групп. Общая тенденция к стабилизации с ростом доли -ОН групп сохраняется для обоих путей, однако окончательная стабильность конкретной алмазной структуры определяется комплексом факторов, включающем, помимо химических потенциалов прекурсоров, и температуры еще и давление.

Известно, что давление способствует химически индуцированному фазовому переходу и приводит к увеличению диапазона термодинамической

стабильности алмазов, как это было продемонстрировано ранее для процесса гидрирования [3,10].

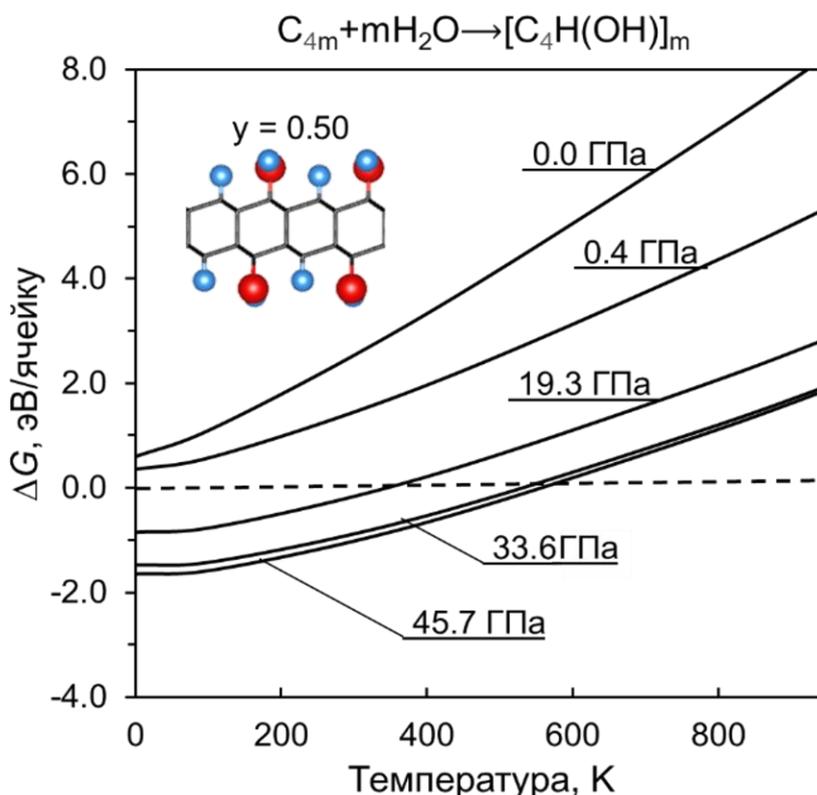


Рисунок 4 - Зависимость изменения энергии Гиббса смешанного алмаза $C_4H(OH)$ от температуры при различных давлениях

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 так же 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.

Термодинамическая устойчивость алмазовых пленок, полученных из биграфена и прекурсоров, требует учета возможного изменения состава газовой фазы, включая диспропорционирование воды или выделение побочных продуктов. Расчеты энергии Гиббса показали, что образование преимущественно гидрированных пленок (низкое содержание -ОН групп) из воды энергетически невыгодно. Однако для состава $C_4H_{3/2}(OH)_{1/2}$ ($y=0.25$) оно становится возможным при экстремальных условиях: сверхнизких

температурах ($T < 100$ К) и высоких давлениях ($P > 35$ ГПа). С ростом давления расширяется температурный диапазон устойчивости структур с более высоким содержанием -ОН групп ($y > 0.25$). Использование смеси воды с кислородом в качестве прекурсора радикально улучшает термодинамическую выгодность: образование пленок с высоким содержанием -ОН ($y > 0.75$) становится возможным даже при низких давлениях и температурах, причем повышение давления лишь расширяет область их стабильности. Важно подчеркнуть, что общая термодинамическая стабильность полностью пассивированной пленки не гарантирует легкости ее образования, так как процесс алмазообразования в биграфене носит нуклеативный характер, и его кинетика лимитируется высокими энергетическими барьерами начальных стадий.

Несмотря на термодинамическую нестабильность янусовых структур в свободновисящем диамане, его пероксидные и гидридные модификации обладают отрицательной энтальпией декомпозиции, что указывает на их относительную устойчивость. Эксперименты с бислойным CVD-графеном, расположенным на лангаситовой подложке и покрытым полиметилметакрилатом, показали, что облучение электронным пучком приводит к выделению атомарного кислорода из подложки и водорода из полимера. Изменения в спектрах комбинационного рассеяния и увеличение электрического сопротивления углеродной пленки свидетельствуют о локальном фазовом переходе и росте концентрации sp^3 -гибридизованных атомов, что может быть объяснено образованием алмазоподобной фазы[23].

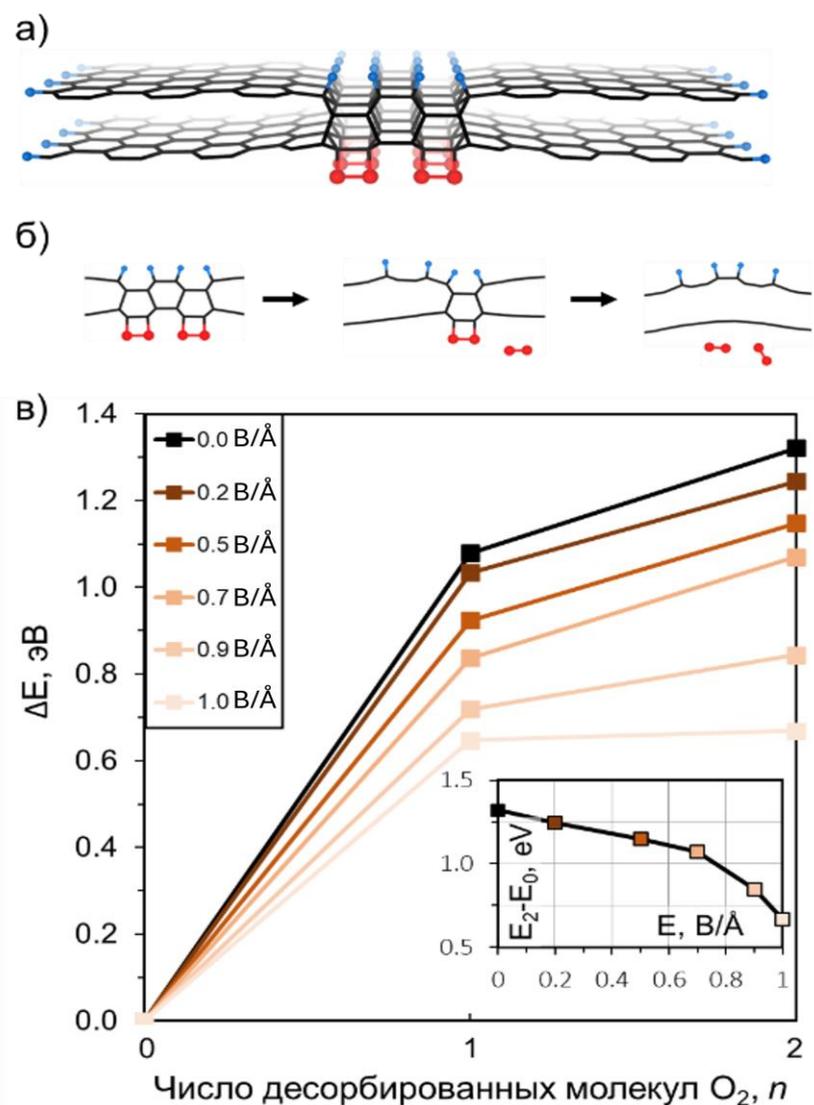
Была разработана модель гетероструктуры, состоящей из слоя лангасита, на котором сформирована алмазоподобная углеродная пленка, пассивированная, с одной стороны, атомами водорода. При релаксации атомной структуры отдельные поверхностные атомы кислорода из лангасита мигрируют и связываются с атомами углерода на границе раздела, образуя пероксидные группы, способствующие стабилизации структуры диамана. Итоговая конфигурация углеродной пленки с гексагональной решеткой показала высокую стабильность, что согласуется с экспериментальными данными о формировании алмазоподобной фазы под действием водорода и кислорода. В то же время попытка стабилизировать кубическую фазу алмаза с ориентацией (111) оказалась неудачной — в ходе релаксации такая структура частично графитизовалась, что объясняется неспособностью пероксидных групп обеспечить стабильность кубической решетки.

Высокое удельное сопротивление модифицированных областей углеродной пленки определяется формированием полупроводниковой алмазоподобной фазы, о чём также свидетельствуют расчёты плотности электронных состояний. Ширина запрещённой зоны составила около 0,7 эВ, что ниже теоретического значения для идеального алмаза (>3 эВ), вероятно, из-за наличия неактивированных атомов углерода на границе раздела. Полученные данные позволяют предположить, что облучение электронным пучком приводит к контролируемому формированию алмазоподобных областей в бислойном графене. Низкая концентрация sp^3 -гибридизованных атомов углерода указывает на локализованный характер фазового перехода, который может быть связан как с несовершенством укладки графеновых слёв, так и с дефектами, возникающими при синтезе и переносе материала.

Для изучения отклика структур, полученных таким способом, на внешнее воздействие была рассмотрена упрощённая модель — бислойная гетероструктура графен/алмаз/графен в виде наноленты, не взаимодействующая с подложкой или полимером (рисунок 5а). Предварительные расчёты показали, что минимальная термодинамически стабильная ширина ленты составляет около 1 нм (четыре атомных слоя в плоскости). Более узкие ленты оказались нестабильными и переходили обратно в графеновое состояние.

Стабильность алмазного кластера напрямую зависит от прочности связей между углеродом и пассивирующими атомами: разрушение этих связей приводит к изменению поверхностной энергии и последующей графитизации. При этом связь С–О является более полярной по сравнению с С–Н, что делает её более чувствительной к воздействию внешнего электрического поля.

Энергетический барьер разрушения алмазного кластера определялся как разница энергий между исходной структурой и структурой с одной или двумя десорбированными пероксидными группами (рисунок 5б). Установлено, что с увеличением ширины ленты этот барьер возрастает от 0,66 эВ/ O_2 до 2,38 эВ/ O_2 , однако характер отклика на электрическое поле остаётся неизменным для всех размеров. Это позволяет ограничить дальнейшие исследования анализом минимальной стабильной структуры.



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. в) 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 5 - Расщепление янусовой алмазоподобной углеродной пленки под действием наложенного электрического поля

Как следует из полученных данных, энергетический барьер расщепления алмазоподобной структуры снижается с увеличением приложенного электрического поля. В отсутствие внешнего поля этот барьер, обусловленный

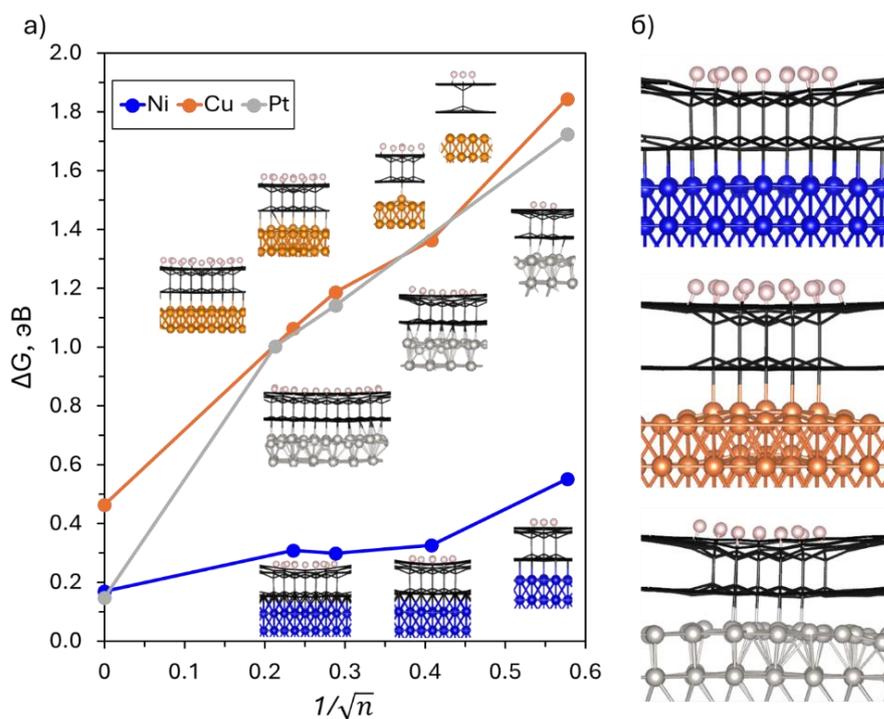
десорбцией кислорода, остаётся относительно высоким, однако уже при напряжённости $0,2 \text{ эВ/Å}$ наблюдается его заметное уменьшение, а при $1,0 \text{ эВ/Å}$ — снижение почти вдвое. Такой выраженный отклик связей C–O на электрическое поле связан с их значительной полярностью. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования электрического поля для управления фазовым состоянием и проводящими свойствами гибридных графен-алмазных систем.

Глава 5. Формирование сверхтонкой алмазной пленки на поверхности металлов

Формирование ультратонких алмазных пленок (диамана) на металлических подложках (Ni, Cu, Pt) представляет перспективный метод создания химически инертных защитных покрытий с высокой механической жесткостью, превосходящих графеновые аналоги, уязвимые к окислению через дефекты и интеркаляцию кислорода [143–146]. Теоретическое моделирование подтверждает возможность фазового перехода биграфена в алмаз под воздействием водорода или фтора на таких подложках, где металл пассивирует одну поверхность, снижая энергетические барьеры нуклеации.

Барьер нуклеации алмазной фазы (диамана) на металлических подложках (Ni, Cu, Pt) оценивался расчетом изменения свободной энергии Гиббса $\Delta G(n)$ в зависимости от числа адсорбированных атомов водорода n (пропорционально размеру ядра). Расчеты методом DFT показали, что процесс образования диамана эндотермичен для всех подложек даже при полном превращении (рисунок 6а), что обусловлено затратами энергии на диссоциацию H_2 .

Никелевая подложка Ni(111) демонстрирует наиболее благоприятную энергию на начальных стадиях нуклеации (рисунок 6а). Это объясняется близким совпадением параметров решетки алмаза (2.52 Å) и Ni(111) (2.49 Å), а также благодаря тому, что графен прочно связывается с никелем [24], в результате чего каждый второй атом углерода образует связи со всеми поверхностными атомами металла (длина связи $2,1 \text{ Å}$). 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.



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 6 - Формирование алмазного кластера в биграфене на металлических подложках

Напротив, для меди и платины наблюдаются значительно большие энергии формирования алмазных кластеров. 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 6б). Поэтому, графен, прилегающий к металлической подложке, не связан с ней химически и находится на расстоянии порядка 3 Å (3,0 Å для меди и 3,1 Å 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.

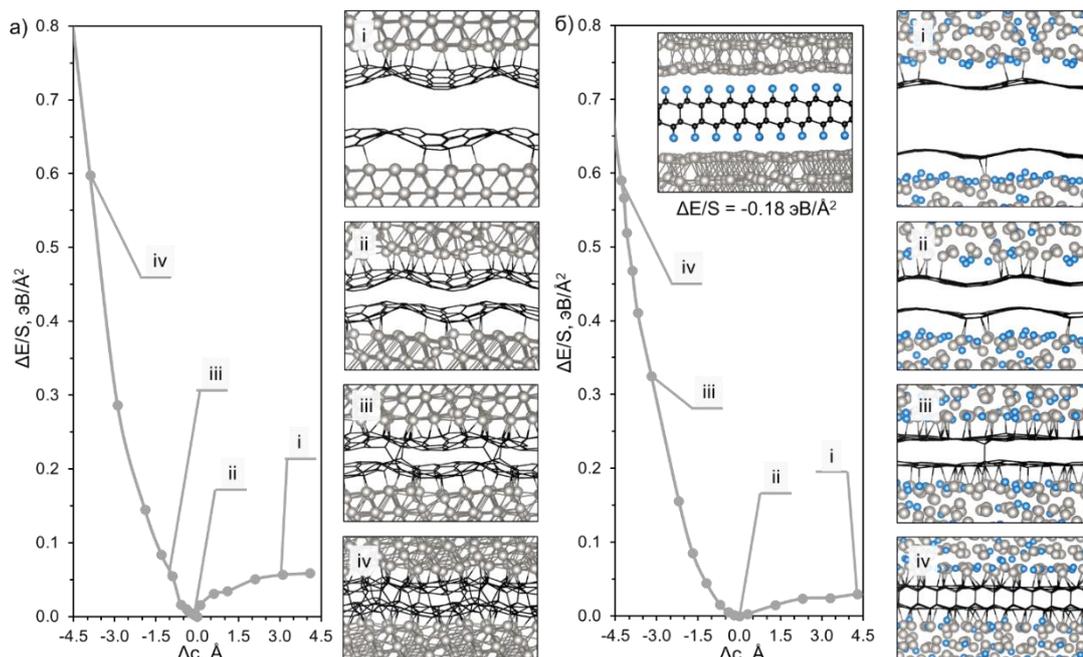
Поскольку процесс нуклеации алмаза в биграфене не является самопроизвольным, была рассчитана зависимость изменения энергии Гиббса от давления для случая полностью гидрированных пленок, причем давление рассматривалось как одноосное сжатие в направлении, нормальном к поверхности углеродной пленки.

В случае платины сближение графеновых слоев вызывает значительное искривление графена образование сильно дефектной sp^3 -гибридизованной углеродной пленки (рисунок 7а). Однако, в отличие от никеля и меди, платина так же 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.% (рисунок 7б-ii), и другой, когда гидрированная алмазная пленка помещена между двумя чистыми платиновыми поверхностями, сохраняя формальную стехиометрию обеих систем для прямого энергетического сравнения (рисунок 7б, вставка). Выигрыш в энергии конечной структуры по сравнению с исходной составляет $0,18 \text{ эВ}/\text{\AA}^2$, что говорит о термодинамической выгодности такой реакции.

Как продемонстрировали результаты моделирования, 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 [25]. 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.

Альтернативный подход к формированию двумерной алмазной пленки предполагает сближение графеновых слоев на металлических подложках под действием внешнего давления. Моделирование показало, что для подложек никеля и меди этот процесс термодинамически невыгоден. В случае никеля быстро образуется напряженная алмазная структура с растянутыми на 14% от равновесной длины. Причиной этого является наличие жесткой связи C-Ni (2.06 \text{\AA}). В то же время в случае медной подложки наблюдается лишь сжатие

слабой ван-дер-ваальсовой связи C-Cu (3.04 Å) до практически химического связывания (1.98 Å), при этом фазовый переход не происходит.



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

Заключение

Вакансионные дефекты существенно снижают энергетический барьер гидрирования биграфена, обеспечивая самопроизвольность начальных стадий процесса. В отличие от дефектов Стоуна-Уэйлса, они устраняют барьер нуклеации, делая гидрирование экзотермическим.

Граница раздела, составленная из 5-7 дефектов при гидрировании трансформируется в границу раздела между кубическими и гексагональными алмазными фазами. Энергетика формирования такой границы сопоставима с бездефектными структурами, а величина энергии границы раздела сопоставима с аналогичными величинами для других двумерных углеродных структур и составляет 1,3 эВ/Å.

Свободнолежащие алмазные плёнки стабильны при пассивации смесью кислородсодержащих функциональных групп и атомов водорода, однако существование янусовых структур возможно только для гексагонального алмаза с комбинацией пероксидных и водородных групп.

Электрическое поле, приложенное параллельно плоскости биграфена, снижает стабильность sp^3 -гибридизованных кластеров, инициируя десорбцию пероксидных пассивирующих групп, графитизацию и обратимые изменения электронных свойств.

Использование подложек Ni (111) и Pt (111) снижает давление синтеза алмаза благодаря соответствию их структуры и векторов решетки алмазной пленке. Никель, в частности, минимизирует энергетические барьеры, уменьшая необходимое давление с 40 ГПа до 3 ГПа.

Синтез алмаза из биграфена возможен без внешнего давления при использовании раствора атомарного водорода в платине, в качестве источника пассивирующих групп.

Публикации по теме диссертации

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, 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 La₃Ga₅SiO₁₄ 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, 11927–11931.

Список цитируемой литературы

1. Novoselov K.S. et al. Two-dimensional atomic crystals // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2005. Vol. 102, № 30. P. 10451–10453.
2. 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.
3. 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.
4. Cellini F. et al. Epitaxial two-layer graphene under pressure: Diamene stiffer than Diamond // *FlatChem*. 2018. Vol. 10. P. 8–13.
5. Gao Y. et al. Ultrahard carbon film from epitaxial two-layer graphene // *Nature Nanotech.* 2018. Vol. 13, № 2. P. 133–138.
6. 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.
7. Wang J. et al. Inverse relationship between carrier mobility and bandgap in graphene // *The Journal of Chemical Physics*. 2013. Vol. 138, № 8. P. 084701.
8. Fyta M. Nitrogen-Vacancy Centers and Dopants in Ultrathin Diamond Films: Electronic Structure // *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117, № 41. P. 21376–21381.
9. Erohin S.V. et al. Nano-Thermodynamics of Chemically Induced Graphene–Diamond Transformation // *Small*. 2020. Vol. 16, № 47. P. 2004782.
10. Erohin S.V. et al. Nano-thermodynamics of chemically induced graphene-diamond transformation // *Small*. 2020. Vol. 16, № 47. P. 2004782.
11. Kvashnin A.G., Sorokin P.B. Lonsdaleite films with nanometer thickness // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 3. P. 541–548.
12. 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.
13. Kotakoski J. et al. From Point Defects in Graphene to Two-Dimensional Amorphous Carbon // *Phys. Rev. Lett.* 2011. Vol. 106, № 10. P. 105505.
14. Sorokin P.B., Yakobson B.I. Two-Dimensional Diamond—Diamane: Current State and Further Prospects // *Nano Lett.* 2021. Vol. 21, № 13. P. 5475–5484.
15. Liu Y., Yakobson B.I. Cones, Pringles, and Grain Boundary Landscapes in Graphene Topology // *Nano Letters*. 2010. Vol. 10, № 6. P. 2178–2183.

16. Lin Y., Ding F., Yakobson B.I. Hydrogen storage by spillover on graphene as a phase nucleation process // *Physical Review B*. 2008. Vol. 78, № 4. P. 041402(R)(4).
17. He H. et al. A new structural model for graphite oxide // *Chemical Physics Letters*. 1998. Vol. 287, № 1–2. P. 53–56.
18. Lerf A. et al. Structure of Graphite Oxide Revisited ¹ // *J. Phys. Chem. B*. 1998. Vol. 102, № 23. P. 4477–4482.
19. 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.
20. Barboza A.P.M. et al. Room-Temperature Compression-Induced Diamondization of Few-Layer Graphene // *Advanced Materials*. 2011. Vol. 23, № 27. P. 3014–3017.
21. 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.
22. 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.
23. Emelin E.V. et al. Formation of Diamane Nanostructures in Bilayer Graphene on Langasite under Irradiation with a Focused Electron Beam // *Nanomaterials*. MDPI AG, 2022. Vol. 12, № 24. P. 4408.
24. Bianchini F. et al. Atomic Scale Identification of Coexisting Graphene Structures on Ni(111) // *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2014. Vol. 5, № 3. P. 467–473.
25. Varlamova L.A. et al. Diamane Oxide. Two-dimensional Film with Mixed Coverage and Variety of Electronic Properties // *J. Phys. Chem. Lett.* 2022. Vol. 13. P. 11383–11390.