

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ БИОХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ.
Н.М. ЭМАНУЭЛЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Демин

ДЕМИН Виктор Александрович

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ
МУАРОВЫХ И КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИАМАНОВ

Специальность:

1.4.4 – Физическая химия

Диссертация

На соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

проф., д.ф.-м.н. Чернозатонский Л.А.

Москва

2025

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ.....	16
1.1. УГЛЕРОДНЫЕ СТРУКТУРЫ.....	16
1.2. ГРАФЕН.....	19
1.3. ГРАФАН	23
1.3.1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГРАФАНА.....	28
1.3.2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФТОРИРОВАННОГО И ХЛОРИРОВАННОГО ГРАФАНА.....	30
1.4. АА- И АВ-БИСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН	33
1.5. ДИАМАНЫ НА ОСНОВЕ АА- И АВ-БИГРФАЕНА	35
1.6. ДИАМАНЫ НА ОСНОВЕ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА	38
1.7. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ДИАМАНА И ДИАМАНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ	42
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1	53
ГЛАВА 2 МЕТОДЫ РАСЧЕТА	55
2.1. ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ	55
2.2. ИСПОЛЬЗОВАННАЯ В РАБОТЕ МЕТОДИКА	58
2.3. ТЕСТОВЫЕ РАСЧЕТЫ	59
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2.....	60
ГЛАВА 3 ДИАМАНЫ НА ОСНОВЕ СВЕРНУТОГО БИСЛОЙНОГО ГРАФЕНА.....	61
3.1. СВЕРНУТЫЙ БИСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН.....	61
3.2. МУАРОВЫЕ ДИАМАНЫ. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА.....	65
3.3. ХЛОРИРОВАННЫЕ МУАРОВЫЕ ДИАМАНЫ	73
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3	74
ГЛАВА 4. АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ПЛЕНКИ ИЗ НЕСКОЛЬКИХ СВЕРНУТЫХ ГРАФЕНОВ.....	75
4.1. ДИАМАНЫ НА ОСНОВЕ МУАРОВОГО МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА. СТРУКТУРА И СХЕМА ИХ ФОРМИРОВАНИЯ.....	75
4.2. СВОЙСТВА ДИАМАНОВ НА ОСНОВЕ $\theta\theta\theta$ И $\theta\theta\theta\theta$ ГРАФЕНОВ	78
4.3. АЛМАЗОПОДОБНЫЙ КРИСТАЛЛ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА В УПАКОВКЕ $\theta\theta\theta\theta$	80
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4.....	81
ГЛАВА 5. КВАЗИКРИСТАЛЛ ДИАМАНА	82
5.1. КВАЗИКРИСТАЛЛ БИГРАФЕНА	82
5.2. МОЗАИКА ДИАМАНОВОГО КВАЗИКРИСТАЛЛА	84
5.2. ОЦЕНКА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ КВАЗИКРИСТАЛЛА ДИАМАНА. КЛАСТЕРЫ И АППРОКСИМАНТ	86
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5	90

ГЛАВА 6. ДИАМАНОПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ БИСЛОЯ ГРАФЕН/НИТРИД БОРА	91
6.1. СТРУКТУРА БИСЛОЯ ГРАФЕН/НИТРИД БОРА	91
6.2. ДИАМАНОПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ G/VN БИСЛОЯ	93
6.3. ЗОННЫЕ СТРУКТУРЫ ГИДРИРОВАННЫХ И ФТОРИРОВАННЫХ G/VN ДИАМАНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР	97
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	101
БЛАГОДАРНОСТИ	103
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	104

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

DFT – теория функционала электронной плотности

LDA – local density approximation – приближение локальной электронной плотности

GGA – generalized gradient approximation – обобщенное градиентное приближение

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

CVD – chemical vapor deposition – химическое осаждение из газовой фазы

FG - фторографен

PBE – Perdew, Burke, Ernzerhof - параметризация обменно-корреляционного функционала Пердью-Бюрка-Эрнзерхофа

DOS – density of states – плотность электронных состояний

GQC – Graphene QuasiCrystal – квазикристалл графена

DnQC – Diamane QuasiCrystal – квазикристалл диамана

rST – reconstructed Stampfli Tile- реконструированная мозаика Стампли

XPS, РФЭС – рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время огромное внимание исследователей привлекают различные двумерные материалы. В зависимости от структуры и состава они могут обладать широким спектром свойств, что может быть использовано в огромном количестве приложений. Например, наиболее исследуемый двумерный материал – графен – является бесщелевым полупроводником, его структурный аналог нитрид бора – диэлектрик, а дисульфид молибдена – полупроводник.

До 2004 года считалось, что двумерные монослойные материалы не могут существовать в свободном состоянии, когда были проведены первые эксперименты по отщеплению графена от кристалла графита группой А. Гейма и К. Новоселова [1]. За пионерские исследования уникальных свойств графена им была присуждена Нобелевская премия по физике в 2010 году [2].

Одна из ключевых задач современного материаловедения – определение зависимостей свойств материалов от его структуры. Так, внесение определенных дефектов в структуру графена может открывать запрещенную зону [3,4] или сделать его пьезоэлектриком [5], вырезание нанолент различной ориентации и ширины позволяет получать как полупроводниковые [6], так и металлические структуры [7], бислойный графен обладает запрещенной зоной в электрическом поле [8], а в определенной упаковке является сверхпроводником [9,10].

Функционализация поверхностей графена – один из очевидных способов изменения свойств. Полное покрытие поверхностей графена легкими атомами изменяет гибридизацию углеродов и, следовательно, проводимость с полуметаллической на диэлектрическую. Такой полностью функционализированный водородом монослой был назван «графан» [11].

Геометрия связей графана близка к алмазным, что и определяет его электронные свойства.

В 2009 году был предсказан алмазоподобный материал – диаман [12]. Он представляет собой малослойный графен, поверхности которого функционализированы атомами водорода и слои соединены ковалентными связями. С помощью квантово-химических методов были определены основные свойства диамана: запрещенная зона $E_g \sim 3$ эВ, а также твердость и хрупкость в сравнении с графеном. Таким образом, графан, диаманы и алмаз составляют ряд родственных структур с постепенно увеличивающейся толщиной от двумерного монослоя до трехмерного кристалла. Все они обладают запрещенной зоной и схожими электронными зонными структурами.

Первое экспериментальное наблюдение диаманоподобного материала относится к 2011 г. [13]. При воздействии давления на поверхность малослойного графена его верхние слои ковалентно соединяются, образуя структуру диамандол – диаман, одна из сторон которого пассивирована гидроксильными группами, а вторая – связана силами ван-дер-Ваальса с остальными слоями графена. В 2018-2019 г. диаманы были получены гидрированием [14–16] и фторированием бислойного графена [17], что было подтверждено такими методами, как спектроскопия комбинационного рассеяния, ИК-Фурье спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и др.

Основой для диаманов и диаманоподобных материалов в отмеченных теоретических и экспериментальных исследованиях являлся бислойный или малослойный графен в AA-, AB-, ABC- упаковках, то есть с несвернутыми слоями. Такие упаковки являются наиболее энергетически выгодными. Однако, слои графена могут быть повернуты на произвольный угол θ друг

относительно друга, образуя муаровый узор [18]. В настоящее время изучением ван-дер-Ваальсовых материалов со скрученными слоями занимается новое научное направление – твистроника. Исследование возможности существования муаровых диаманов, основой которых является свернутый графен, а также их свойств не проводилось.

Данная работа посвящена теоретическому исследованию новых двумерных углеродных материалов – диаманов, основанных на свернутых биграфенах и малослойных графенах.

Цель диссертационной работы.

Целью данной работы является систематическое исследование квантово-химическими методами структуры, стабильности и электронных свойств новых sp^3 -гибридизованных углеродных наноструктур - диамановых пленок на основе свернутого бислойного и малослойного графена, а также бислоя графен/нитрид бора в зависимости от угла поворота слоев и типа адатомов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Описать модели муаровых диаманов на основе бислойного свернутого графена.
- Получить и провести анализ их зонных структур и плотностей электронных состояний в зависимости от муарового угла
- Оценить энергетическую и динамическую стабильность диаманов на основе свернутых биграфенов.
- Построить модели диаманов на основе малослойного свернутого графена в специфических упаковках $0\theta00$ и $0\theta\theta$, а также получить их зонные структуры.

- Предложить схему их возможного получения.
- Построить алмазоподобный кристалл на основе графита со свернутыми слоями в специфической упаковке $0\theta\theta0$.
- Построить модели и детально описать мозаики квазикристаллического диамана на основе квазикристалла бислойного графена.
- Оценить величину запрещенной зоны квазикристаллического диамана с помощью расчетов кластеров и аппроксимантов.
- Построить и описать модели муаровых диаманоподобных структур на основе бислоя графен/нитрид бора с учетом несоразмерности исходных монослоев, провести анализ их зонных структур.

Научная новизна работы.

Приведенные результаты получены впервые:

- Построены модели диаманов на основе муаровых биграфенов с углами свертки $\theta = 21.8^\circ$, 27.8° и 29.4° .
- Фторированные муаровые диаманы имеют наибольшую запрещенную зону, которая достигает 4.5 эВ для структуры на основе биграфена с $\theta = 27.8^\circ$.
- На основе расчетов энергий образования и спектров фононных колебаний показана стабильность гидрированных, фторированных и Янус структур, функционализированных с одной стороны фтором, а с другой - водородом.
- Показано, что хлорирование не позволяет получить полностью sp^3 гибридизованную структуру муарового диамана.

- Построены модели алмазов на основе гидрированного малослойного графена со специфическими упаковками слоев $0\theta\theta$ и $0\theta\theta\theta$, где $\theta = 27.8^\circ$. Предложен метод их формирования.
- Рассмотрен случай алмазоподобного кристалла на основе графита со специфической упаковкой слоев $0\theta\theta\theta$, где $\theta = 27.8^\circ$.
- Впервые построена модель и мозаика квазикристалла алмаза. Показано, что квазикристалл имеет симметрию 6 порядка, а его мозаика состоит из шести элементов.
- Оценка запрещенной зоны, проведенная на основе расчетов кластеров и аппроксиманта, показала, что гидрированный и фторированный квазикристаллы имеют запрещенную зону 3.5 и 4.0 эВ, соответственно.
- Показана возможность существования алмазоподобных материалов на основе бислой графен/нитрид бора с учетом несоразмерности слоев, определены их электронные свойства, отличные от свойств их составляющих.

Основные методы исследования.

Представленные в диссертации результаты были получены с использованием теории функционала электронной плотности, реализованном в программном пакете VASP.

Основные научные положения, выносимые на защиту.

1. Гидрирование/фторирование муаровых биграфенов с углами свертки слоев $\theta = 21.8^\circ$, 27.8° и 29.4° приводит к образованию алмазов, структура которых существенно отличается от алмазов на основе биграфенов в AA- и AB-упаковках, что приводит к изменению ширины их запрещенной зоны, которая зависит от угла θ и типа адсорбированных атомов.

2. Гидрированные муаровые диаманы имеют энергию образования, сравнимую с энергией формирования алмаза, тогда как более устойчивые фторированные – ниже, чем алмаз, графен и графан.

3. Хлорирование бислойного муарового графена не приводит к получению полностью sp^3 гибридизованной структуры диамана.

4. Предложен механизм формирования диаманоподобной структуры из малослойного графена со специфическими упаковками слоев $0\theta\theta$ и $0\theta\theta\theta$, а также алмазоподобного кристалла из графита $0\theta\theta\theta$. Детально описана их структура и электронные свойства.

5. Гидрирование/фторирование квазикристалла биграфена приводит к межслоевому связыванию. Полученная диамановая структура описывается реконструированной схемой Стэмпли для двух наложенных гексагональных сеток, которая имеет симметрию шестого порядка. Оценочная величина ширины запрещенной зоны для гидрированного и фторированного квазикристаллов составляет 3.5 и 4.0 эВ, соответственно.

6. Исследована возможность использования бислоя графен/нитрид бора в качестве основы для диаманоподобной структуры. Моделирование проводилось на примере гидрированных и фторированных бислоев с учетом несоответствия решеток графена и нитрида бора. Показана высокая стабильность фторированных структур и наличие запрещенной зоны до 3.1 эВ.

Научная и практическая значимость работы.

Данная работа посвящена теоретическому исследованию новых двумерных углеродных материалов – диаманов, на основе свернутых би- и малослойных графенов, а также бислоев графен/нитрид бора. При адсорбции легких атомов на поверхности бислоя происходит образование межслоевых связей и, таким образом, все атомы углерода меняют гибридизацию с sp^2 на sp^3 .

Выбраны периодические бислойные графены, имеющие наименьшие суперячейки, которым соответствуют муаровые графены углами свертки $\theta = 21.8^\circ$ и 27.8° . На их основе были построены модели алмазов, показана их стабильность, определены их электронные свойства и предложены возможные приложения.

Для получения многослойных полностью sp^3 гибридизованных муаровых алмазов необходимо использовать графены в определенных упаковках 000 и 0000 . Подробно описана структура таких новых алмазов, проведено моделирование их свойств. При увеличении количества слоев исходного графена до бесконечности возможно получение нового алмазоподобного кристалла. В работе предложены методы их синтеза, а также возможные применения.

При $\theta = 30^\circ$ бислойный графен является квазикристаллом, обладающим экзотическими электронными свойствами [19–22]. Такой бислой также может быть основой для алмаза. В работе подробно описано соединение слоев и особенности структуры первого квазикристалла, состоящего из sp^3 гибридизованных атомов углерода. Также с помощью расчетов методом теории функционала электронной плотности произведена оценка электронных свойств - величины ширины запрещенной зоны квазикристалла - с помощью расчетов алмазовых кластеров и аппроксиманта – периодической структуры, которая в приближении близка к структуре квазикристалла.

Известно, что замена одного из слоев биграфена на структурный аналог – гексагональный нитрид бора приводит к образованию муаровой структуры G/BN даже без поворота слоев из-за различных параметров их решеток, отличающихся на величину 1.7%. Была получена зависимость количества атомов в муаровой G/BN ячейке от угла поворота слоев. На основе бислоя с

наименьшими ячейками были построены модели гидрированных и фторированных диаманоподобных структур. Расчеты зонных структур показали, что такие материалы, в отличие от муаровых биграфенов, имеют запрещенную зону до 3.1 эВ, меньшую, чем запрещенная зона диэлектрических кристаллов кубического или гексагонального нитрида бора. Это исследование открывает новый класс квазидвумерных кристаллических материалов, основой которых могут являться различные бислойные и малослойные материалы, к примеру нитриды бора и алюминия, силицен, также их комбинации.

Таким образом, предсказание новых материалов, описание их структуры, определение возможности существования, моделирование свойств и их изменение в зависимости от различных модификаций являются крайне полезными для будущего их экспериментального получения и применения.

Апробация работы.

Результаты, представленные в диссертации, докладывались на профильных российских и международных конференциях:

CMD2020GEFES - Condensed Matter in Madrid (Мадрид, Испания, 2020), XX ежегодная молодежная конференция с международным участием ИБХФ РАН-вузы и IV симпозиум «Современное материаловедение», (Москва, 2020), Ломоносов 2021 (Москва, 2021), NT21: International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (Хьюстон, США, 2021), XXXIII симпозиум «Современная химическая физика» (пос. Шепси, 2021), Четвертый Байкальский материаловедческий форум (Республика Бурятия, 2022), Четвертая российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл» (Новосибирск, 2023), 66-й Всероссийская научная конференция МФТИ (Долгопрудный, 2024), IV Международная конференция «Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы

развития» (Волгоград, 2024), Международная конференция Нанюуглерод и Алмаз (Санкт-Петербург, 2024), Конференция им. В.А. Фока по теоретической, квантовой и вычислительной химии (Великий Новгород, 2024).

Публикации автора по теме диссертации.

По материалам диссертации опубликовано 16 печатных работ: 5 научные статьи в журналах, рекомендованных ВАК России и 11 тезисов докладов.

Личный вклад соискателя.

Основные результаты диссертационного исследования получены автором лично, либо при его непосредственном участии. Обсуждение результатов проводилось совместно с научным руководителем. Основные положения диссертационной работы опубликованы в соавторстве с научным руководителем. Автором осуществлялись расчеты методами компьютерного моделирования и обоснование полученных результатов. Соискатель принимал активное участие во всех стадиях выполнения работ: постановка задачи, подготовка моделей, получение и обработка данных, презентация результатов и написание статей.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, 6 глав и заключения. Она изложена на 114 страницах машинописного текста, включает 49 рисунков и 5 таблиц. Список литературы насчитывает 120 наименований.

Работа состоит из введения, шести глав и заключения.

В **первой главе** содержится обзор литературы, посвященный многообразию углеродных структур, таких как графен и графан. Отдельный раздел посвящен теоретическим и экспериментальным исследованиям

диаманов и родственным им структурам, основой которых являются несвернутые двух- и малослойные графены.

Во **второй главе** описан метод DFT, являющийся основным для осуществления работы. Указано программное обеспечение, использованное для выполнения расчетов. Приведены параметры, которые преимущественно использовались для расчетов и результаты тестовых расчетов в сравнении с известной литературой.

Третья глава посвящена изучению структуры и свойств муаровых диаманов. Детально описана структура, электронные свойства, проведен анализ энергетической и динамической стабильности на примере диаманов на основе биграфенов с углами поворота слоев $\theta = 21.8^\circ$ и 27.8° . Рассмотрены случаи гидрированных, фторированных, хлорированных и Янус диаманов.

В **четвертой главе** предложены алмазоподобные структуры, которые возможно получить из 3- и 4-х слойных муаровых графенов и муарового графита в специфической упаковке слоев. Представлены модели структур, энергетические характеристики, зонные структуры и предложен способ их получения.

В **пятой главе** рассмотрен случай квазикристалла диамана - диамана на основе несоразмерного биграфена с углом $\theta = 30^\circ$. Приведена мозаика, описывающая структуру квазикристалла диамана. Проведена оценка величины запрещенной зоны гидрированного и фторированного квазикристалла с помощью расчетов кластеров и аппроксиманта - муарового диамана с $\theta = 29.4^\circ$.

В **шестой главе** представлены результаты моделирования диаманоподобных структур на основе муаровых бислоев графен/гексагональный нитрид бора. Модели построены с учетом несоразмерности параметров решеток исходных бислоев. Показано, что

гидрированные и фторированные бислой могут образовывать стабильные структуры, имеющие запрещенную зону от 2.0 до 3.1 эВ.

В заключении указаны возможные применения диаманоподобных материалов на основе муаровых структур и сформулированы основные выводы работы.

ГЛАВА 1. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

Первая глава посвящена разнообразию углеродных структур, связанному со способностью атома углерода находиться в разных гибридизациях. Приведено описание двумерных sp^2 -структур, таких как графен и двуслойный несвернутый графен, на основе которых возможно получение sp^3 -наноструктур – графана и алмаза. Обобщены сведения о последних теоретических и экспериментальных достижениях в областях получения, характеристики и исследований свойств двумерных углеродных sp^3 структур.

1.1. УГЛЕРОДНЫЕ СТРУКТУРЫ

Углерод является уникальным элементом. Более 95% всех известных химических соединений являются его соединениями. Уже существует более десяти миллионов соединений углерода, которым посвящен целый раздел химии – органическая химия. Основная причина многообразия – уникальные свойства элемента углерода.

Углерод - элемент четвертой группы Периодической системы химических элементов Менделеева с атомным номером $Z=6$. Электронная конфигурация углерода в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^2$. Два электрона полностью заполняют внутреннюю оболочку, остальные четыре – валентные – расположенные на внешней оболочке. Внутренняя оболочка не участвует в образовании каких-либо связей, а химические свойства любого элемента определяются электронной конфигурацией внешней оболочки. В основном состоянии углерод двухвалентен, но, поскольку он находится в середине четвертой группы, практически всегда четырехвалентен. В разных обстоятельствах его степень окисления бывает то +4, то -4.

Отличительная особенность углерода – способность его s - и p -валентных электронов образовывать гибридные электронные орбитали в

различных пропорциях. Этим объясняется многообразие его аллотропных форм и химических соединений (Рисунок 1.1) [23].

Основные модификации углерода:

1) sp^3 – гибридизация свойственна алмазу и алканам. При смешивании одной $2s$ - и всех трех $2p$ -орбиталей возникают четыре одинаковые орбитали, расположенные относительно друг друга под углами $109,5^\circ$. В этом случае атом углерода находится в центре тетраэдра и связан с другими атомами в вершинах тетраэдра ковалентными связями.

2) sp^2 – гибридизация характерна для графена, графита, ароматических соединений и алкенов. При смешивании одной s - и двух p -орбиталей образуются три гибридные орбитали с осями, расположенными в одной плоскости и направленными к вершинам треугольника под углом 120° . Каждый атом соединяется с тремя другими такими же атомами, что образует сетку из гексагонов.

3) sp – гибридизация свойственна для линейно-цепочечного карбина и алкинов. Она возникает при смешивании одной s - и одной p -орбиталей. Образуются две равноценные sp -атомные орбитали, расположенные

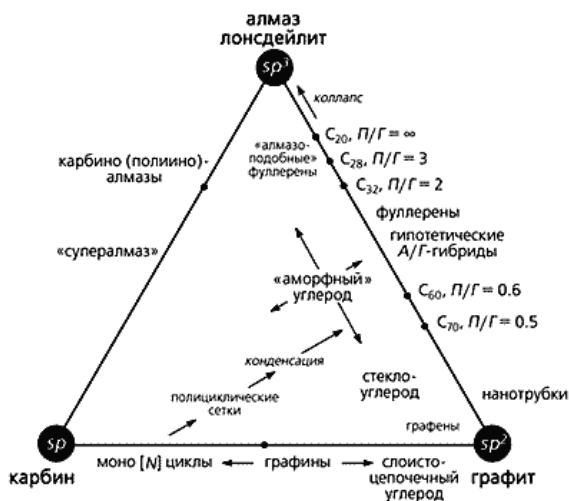


Рисунок 1.1 – Третьичная диаграмма аллотропных форм углерода. П/Г - соотношение количества пента- и гексагонов в структуре [23].

линейно под углом 180° и направленные в разные стороны от ядра атома углерода. Оставшиеся негибридные p -орбитали располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях.

4) Также существует множество переходных форм элементарного углерода, которые разделены на две группы:

а) Группа, включающая материалы из случайно организованных атомов углерода различной гибридизации, такие как алмазоподобный, аморфный, стеклообразный углерод, сажа и подобные материалы.

б) Группа, объединяющая промежуточные формы углерода с нецелой степенью гибридизации ($1 < n < 3$, $n \neq 2$). Степенью гибридизации $1 < n < 2$ обладают замкнутые углеродные моноциклы. Степенью $2 < n < 3$ – аллотропные формы углерода с замкнутой каркасной структурой, такие как углеродные нанотрубки, нанолуковицы и фуллерены.

1.2. ГРАФЕН

Графен – плоскость толщиной в один атом, состоящая из sp^2 гибридных углеродных атомов, упакованных в двумерную (2D) гексагональную кристаллическую решетку. Графен является основой для углеродных материалов других размерностей. Он может быть свернут в 0D – фуллерены, или 1D нанотрубки, а массив графеновых листов сложен в 3D графит (Рисунок 1.2) [24].

Теоретические исследования графена начались с 40-х годов XX века. Он широко использовался для описания свойств различных графитоподобных материалов [25,26]. Несмотря на то, что графен является составной частью трехмерного материала, считалось, что он не может существовать в свободном состоянии, а также формировать криволинейные структуры, такие как фуллерены, нанотрубки. Ландау и Пайерлс утверждали, что двумерные кристаллы термодинамически нестабильны и, следовательно, не могут

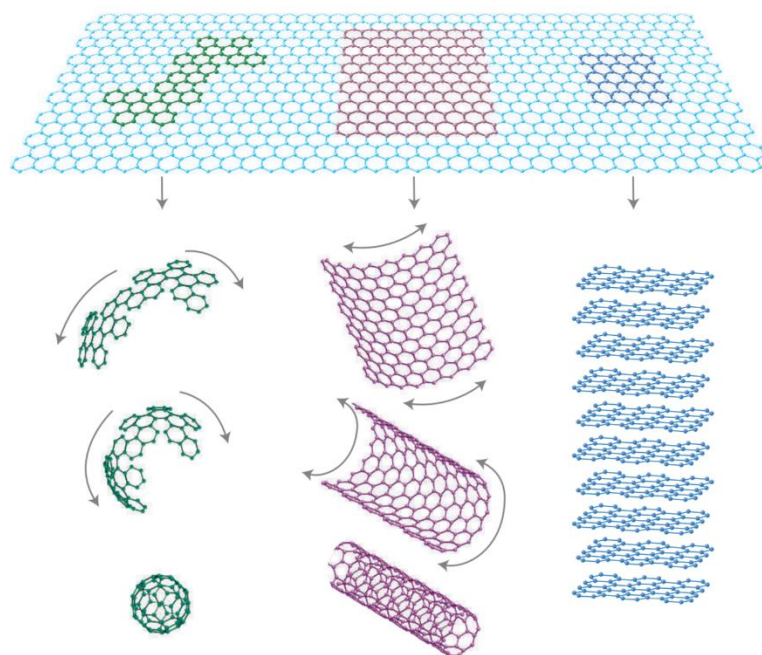


Рисунок 1.2 – Графен – основа для материалов различных размерностей [24].

существовать [27,28]. Термические флуктуации в низкоразмерных

кристаллических решетках должны приводить к такому смещению атомов, которое сравнимо с межатомными расстояниями при любой конечной температуре. Действительно, температура плавления тонких пленок быстро уменьшается с уменьшением толщины и пленка становится нестабильной (разделяется на островки или разрушается) при толщине, обычно, множества слоев [29,30]. По этой причине, монослои были известны только как составная часть 3D структур, обычно выращенных методом эпитаксии на поверхности монокристаллов с соответствующим параметром решетки [29,30]. Без такой 3D подложки 2D материалы предполагались невозможными для получения до 2004 года, когда графен был отщеплен от кристалла графита [31]. Далее были экспериментально получены многие другие двумерные кристаллы, такие как нитрид бора и некоторые дихалькогениды [32]. Такие 2D кристаллы могут быть получены на поверхностях некристаллических подложек [32,33], в растворах [31,34] или как подвешенные мембраны [35].

Существование таких кристаллов может быть согласовано с упомянутой теорией. Двумерные кристаллы стабилизируются наличием неровностей, то есть выходом из двумерия (Рисунок 1.2). Такие искривления вносят вклад в упругую энергию, таким образом компенсируя термические колебания [35].

Очевидно, что однослойный материал толщиной в один атом является двумерным кристаллом, в то же время 100 слоев должны рассматриваться как тонкая пленка 3D материала. Для случая с графеном было показано, что электронная структура изменяется с изменением количества слоев. Приблизительно при 10 слоях зонная структура становится аналогичной зонной структуре 3D графита [36]. Более того, только графен и, в хорошем

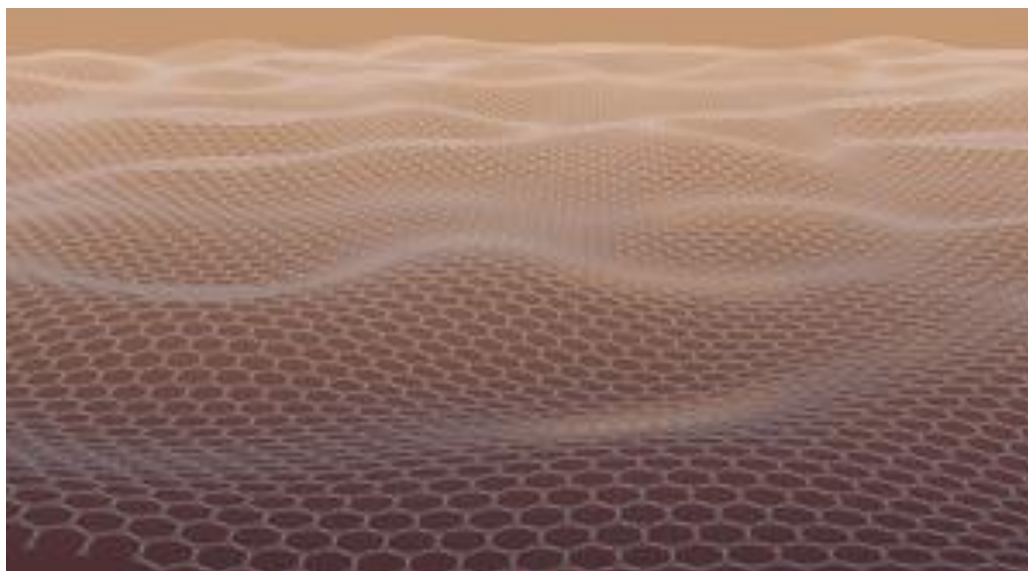


Рисунок 1.3 – Выход из двумерия стабилизирует монослойный графен [24].

приближении, бислойный графен имеют простой электронный спектр: они оба бесщелевые полупроводники (полуметаллы) с одним типом электронов и дырок. Для случаев 3-х и более слоев спектры усложняются наличием перекрываний валентной и проводящей зон. Отличия в зонной структуре позволяют разделить двумерные графены на три разные группы: однослойный, двуслойный и многослойные (3-10 слоев) графены. Структуры, имеющие более 10 слоев, где влиянием поверхности моно пренебречь, должны рассматриваться как тонкие пленки графита.

Первые попытки изолировать графен проводились методом химической эксфолиации. Графит был впервые интеркалирован в [37], таким образом графеновые плоскости были отделены друг от друга слоями внедренных атомов или молекул. Обычно это приводит к появлению нового 3D материала. Однако в некоторых случаях большие молекулы могут быть внедрены между атомными плоскостями обеспечивая большее разделение, что позволяет рассматривать такие структуры как изолированные графеновые слои, внедренные в 3D матрицу.

Помимо отщепления графеновых слоев от кристалла графита широко применяются такие методы синтеза, как химическое осаждение из газовой фазы, расслаивание графита с помощью интеркаляции графита, восстановление оксида графена и другие [38–40].

Двумерный кристалл графена является слоем одноатомной толщины, состоящий из sp^2 атомов углерода в плотно упакованной гексагональной решетке (Рисунок 1.4 а) с параметром $a = 2.46 \text{ \AA}$. Каждый атом графена образует три ковалентных связи длиной $l_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$. За сильное внутрислоевое связывание отвечают σ -орбитали, перпендикулярные плоскости графена, в то время как внеплоскостная π -орбиталь участвует во взаимодействиях с окружением, например, при связывании слоев графита.

Такая структура орбиталей приводит к уникальным свойствам графена. Огромная подвижность носителей заряда связана с зонной структурой графена. Графен – бесщелевой полуметалл, валентная и проводящая зоны которого соприкасаются в двух точках К и К' зоны Бриллюэна (Рисунок 1.4 б,в). Энергия электронов линейно зависит от их импульса и, значит, их поведение описывается уравнением Дирака и эффективная масса электронов равна нулю.

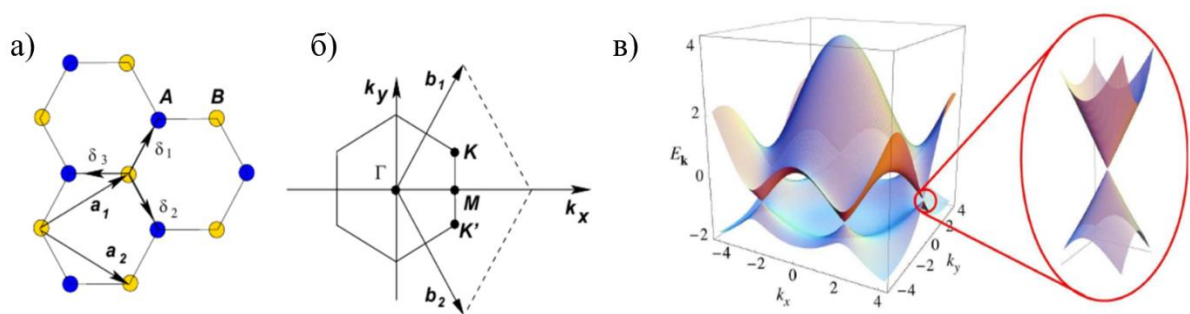


Рисунок 1.4 – Структура решетки графена, состоящей из двух взаимопроникающих треугольных решеток (a_1 и a_2 – вектора решетки); б) соответствующая зона Бриллюэна. Конусы Дирака расположены в К и К' точках; в) зонная структура.

Таким образом, при низких энергиях закон дисперсии линеен, т.е. скорость Ферми электронов в графене не зависит от энергии или импульса. Pz-орбитали атомов углерода формируют π и π^* -зоны, которые пересекаются в K и K' точках, образуя бесщелевой спектр с линейной дисперсией, который называется дираковским конусом. При допировании электронами или дырками графен становится металлом. Отсутствие щели между валентной и проводящей зонами это очень важный феномен и его причиной является симметрия между подрешетками. К примеру, в нитриде бора, где симметрия между подрешетками нарушена, открывается большая щель в спектре $E_g \sim 5$ эВ.

Помимо линейного закона дисперсии электрона графен обладает целым набором уникальных свойств. К примеру, модуль упругости графена составляет 1.1 ТПа, что в 100 раз больше, чем модуль упругости стали [41], теплопроводность равна 5000 Вт/(м·К) [42], что в 10 раз больше соответствующей величины меди, подвижность электронов графена равна $2 \cdot 10^5$ см²/(В·с) [43], что в 140 раз больше, чем у кремния. Совокупность свойств графена позволяет рассматривать его как перспективный материал для многих практических приложений.

1.3. ГРАФАН

Одной из главных проблем для использования графена в электронике считается отсутствие запрещенной зоны. Один из способов открытия запрещенной зоны – разрушение π -системы графена, к которой приводит адсорбция сторонних атомов, например, атомов водорода. Первая теоретическая работа по изучению гидрированного графена была опубликована в 2003 году [44]. Было показано, что частичная функционализация энергетически менее предпочтительна, чем полная, и

наиболее устойчивой является структура, в которой атомы водорода чередуются на обеих сторонах плоскости (Рисунок 1.5 а). Однако, интерес к подобным двумерным структурам появился только после экспериментов по отделению монослоев графена [1]. В 2007 была опубликована работа, посвященная двум конформерам полностью функционализированного графена, который был назван «графан» [11]. Структура наиболее энергетически выгодного конформера была названа «chair» - «кресло» (Рисунок 1.5 а). Все С-С связи структуры эквивалентны и соединяют углероды с присоединенными водородами на разных сторонах плоскости. Длина связи С-С составляет 1.52 Å, что близко к длине связи С-С алмаза 1.53 Å и существенно превышает 1.42 Å для sp^2 связи в графене. Конформер «boat» - «лодка» (Рисунок 1.5 б), в котором пары атомов водорода чередуются на обеих сторонах плоскости. Конформер «лодка» имеет два типа С-С связей. Первый тип соединяет углероды с водородами на разных сторонах и имеет длину 1.52 Å, второй – углероды с присоединенными водородами на одной стороне плоскости и имеет большую длину 1.56 Å за счет отталкивания водородов друг от друга. Связь С-Н длиной 1.1 Å одинакова для всех конформеров и обычна для углеводородных соединений.

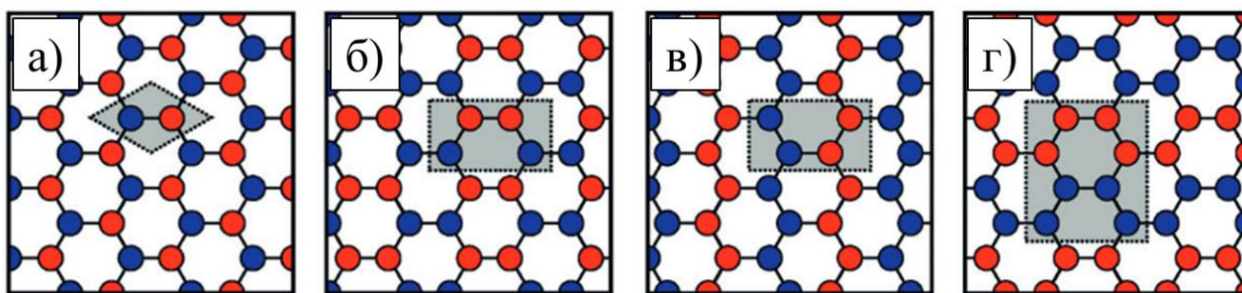


Рисунок 1.5 – Конформеры графана: а) – «кресло», б) – «лодка», в) – «стиральная доска», г) – «лодка2». Красным и синим показано, на верхнюю или нижнюю сторону поверхности адсорбированы атомы водорода, соответственно.

Также полная адсорбция возможна вдоль углеродных цепочек по направлениям «зиг-заг» (Рисунок 1.5 в) и «кресло» (Рисунок 1.5 г). В работах [45–48] были предложены еще несколько конформеров графана.

Стабильность по отношению к другим соединениям показывает энергия формирования $E_{\text{форм}}$ [11]. На Рисунок 1.6 показана зависимость $E_{\text{форм}}$ углеводородов в расчете на один атом от состава, где точка (0,0) соответствует E_f графита, а точка (0,1) – энергии E_f молекулы H_2 . Конформер графана «кресло» имеет меньшую на 0.055 эВ/атом E_f относительно конформера «лодка». Графан является наиболее стабильным среди соединений с соотношением $\text{C}:\text{H}=1$ и более стабильным, чем смесь циклогексена с графитом. Также показаны E_f соединений C_nH с $n=2-5$. Отрицательную энергию формирования имеет только соединение C_2H . В работе [47] показано, что и остальные рассмотренные конформеры графана обладают более низкой энергией, чем молекулы с $\text{C}:\text{H}=1$ (Рисунок 1.6). Отметим редко рассматриваемый конформер «tricycle», который является комбинацией структур «chair» и «stirrup» и имеет энергию 0.012 эВ/атом относительно конфигурации «chair» [48]. В работах [11,44,46–51] расчеты энергий конформеров графана проводились в рамках различных методов и программных пакетов, однако результаты существенно не различаются.

Поскольку структура любого конформера графана состоит из углеродов в sp^3 -гибридизации, то условно их можно представить, как тончайшие алмазы с адсорбированными атомами водорода. Они должны обладать запрещенной зоной и электронной зонной структурой, имеющей алмазоподобный вид.

Величина запрещенной зоны практически не зависит от конфигурации графана и варьируется в пределах 5%. Расчеты методом DFT в приближениях LDA и GGA показывают, что графан в конфигурации «лодка» имеет прямую

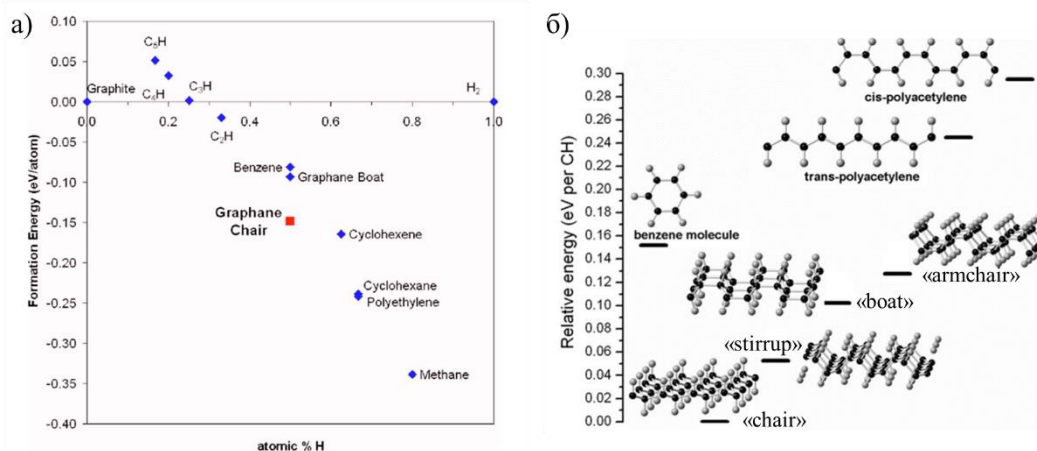


Рисунок 1.6 – а) - Энергия формирования в расчете на атом в зависимости от соотношения количества атомов С и Н в структуре [11]. Графан в конфигурации «кресло» наиболее стабильный углеводород с соотношением $C:H=1$. За ноль взяты энергии формирования графита и молекулярного водорода. б) – энергии формирования конформеров графена в расчете на единицу СН в сравнении со структурами состава СН. За ноль взята энергия формирования графана в конфигурации «chair» [48].

запрещенную зону $E_g = 3.7$ эВ. Энергетически наиболее стабильный конформер «кресло» имеет прямую запрещенную зону $E_g = 3.42$ эВ (Рисунок 1.6 а). Использование высокоточного метода функций Грина увеличивает значение до $E_g = 5.97$ эВ [52]. Рисунок 1.7 показывает сравнение

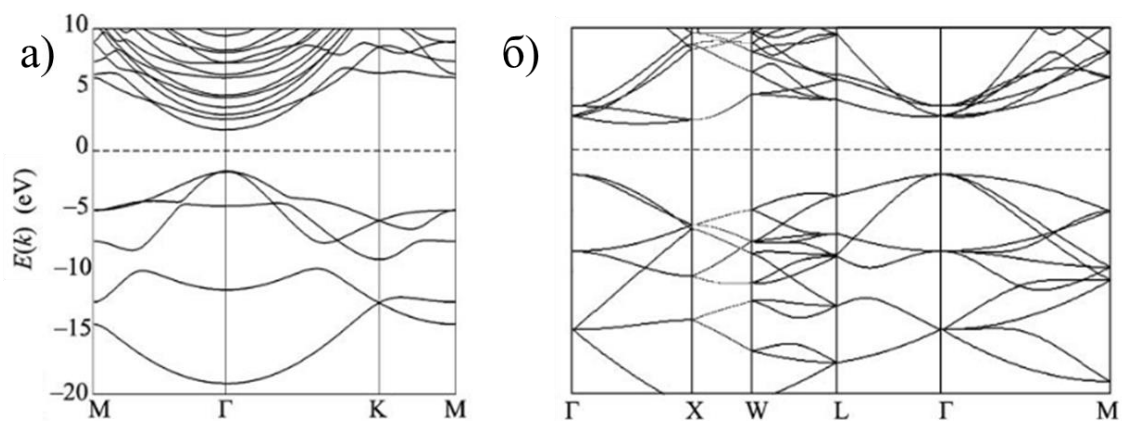


Рисунок 1.7 – Зонная структура конформера графана «кресло» (а) в сравнении с зонной структурой алмаза (б) [12].

электронных зонных структур графана и алмаза. Запрещенная зона алмаза имеет большую ширину $E_g = 4.19$ эВ, однако видно, что характер ветвей спектра вблизи точки Γ графана имеет алмазоподобный вид [12].

Для некоторых приложений требуются материалы, обладающие большей температурной стабильностью, чем графан. Например, фторирование графена приведет к его большей стабильности, чем гидрирование. Такой полностью фторированный аналог графана получил название фторографен или фторграфан. Структура конформеров фторграфана соответствует структуре конформеров графана. Наиболее энергетически выгодный конформер – «chair». Однако разница в энергиях между «chair» и остальными конформерами больше за счет отталкивания близлежащих атомов фтора. Например, разница энергий формирования гидрированных конформеров «boat» и «chair» $\Delta E_f = 0.055$ эВ, а фторированных - $\Delta E_f = 0.071$ эВ [50]. Длины связей наиболее выгодного конформера «chair»: C-C - 1.58 Å, C-F – 1.38 Å [50].

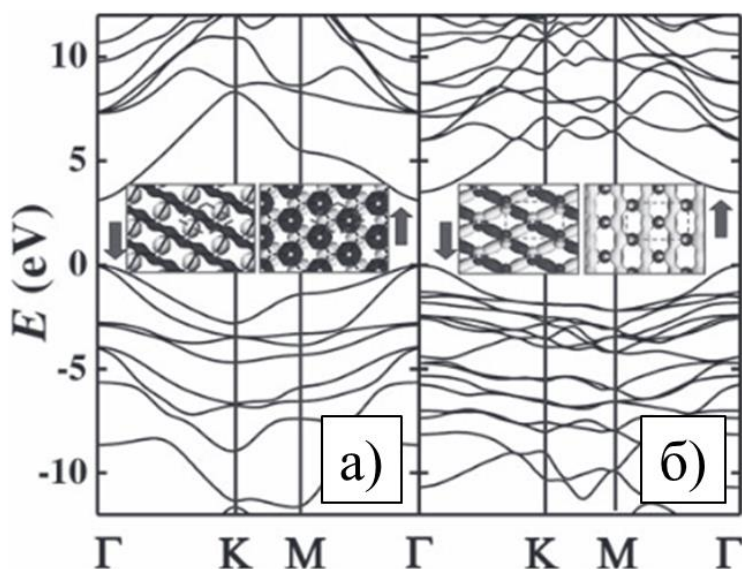


Рисунок 1.8 – Зонные структуры конформеров фторографена а) – «chair» и б) – «stirrup». Во вставках показаны плотности распределения заряда в обозначенных стрелками точках зонной структуры.

Фторированный графен также, как и графан обладает запрещенной зоной. На Рисунок 1.8 показаны зонные структуры конформеров «chair» и «stirrup», где видно, что π ветвь графена исчезает и верхом валентной зоны становится σ ветвь в точке Г. Величина запрещенной зоны первого конформера составляет $E_g = 3.10$ эВ, второго - $E_g = 3.50$ эВ [46]. Зонная структура фторографена также имеет алмазоподобный вид, как и зонная структура графана.

1.3.1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГРАФАНА

Методы синтеза графана делятся на два вида: «сверху вниз», когда макроскопический материал разделяется до необходимого, и «снизу-вверх», когда материал собирается из структур меньшего размера.

Популярным методом синтеза графана является гидрирование углеродных sp^2 -материалов. Гидрируются материалы, такие как графен, малослойный графен, оксид графена или углеродные нанотрубки при давлениях от 2 мбар до 100 бар.

Результаты первого эксперимента по синтезу графана были опубликованы в 2009 г. в работе [53]. Графен, полученный методом механической эксфолиации, был зафиксирован на подложке Si/SiO₂ или подвешивался на решетку ПЭМ. Далее образец помещался в плазму смеси водорода (10% H₂) и аргона под давлением 0.1 мбар на два часа. После двух часов достигалось насыщение и никаких изменений с образцом далее не происходило. Полученный образец был characterized методами КР-спектроскопии, ПЭМ и измерениями транспортных характеристик. Сравнение (Рисунок 1.9) пиков КР-спектров образцов на подложке и без подложки показывают, что первый покрыт водородом только с одной стороны, в то время как второй – с обеих. Далее образцы отжигали в течении суток при

температуре 450 °С в атмосфере аргона, что приводило к восстановлению проводимости и исчезновению пиков в спектрах, отвечающих за sp^3 связи.

В качестве основы для гидрирования при низком давлении может быть использован и CVD графен на медной подложке. Такой графен подвергался воздействию водородной плазмы высокой (13.56 МГц) и низкой (60.3 кГц) частоты при давлении 2 мбар и разных температурах (38, 108 и 208 °С). Эффективность гидрирования составила <10 at%.

Гидрированный однослойный и двухслойный графен были получены с помощью плазмы Ar-H₂ [54], полученной в системе реактивного ионного травления. Показано, что выбранные условия не приводят к повреждениям графенового листа, а степень гидрирования составила 0.05%, что может быть

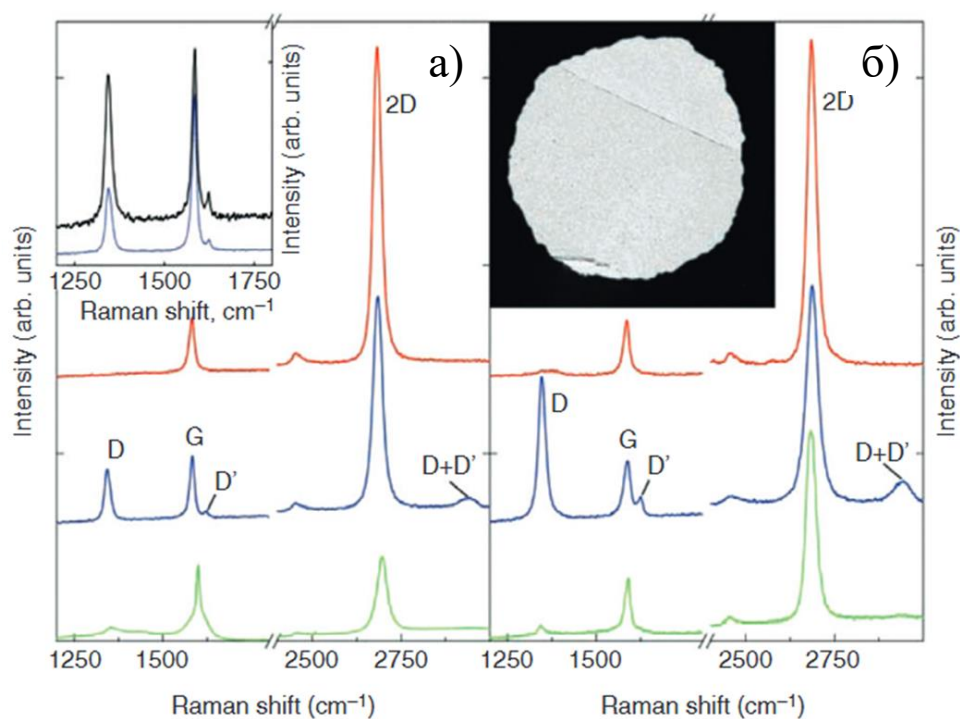


Рисунок 1.9 – Изменения в спектрах комбинационного рассеяния, связанные с гидрированием: а) – графена на подложке SiO₂, б) – графеновой мембраны. Красные, синие и зеленые кривые показывают спектры чистого, гидрированного и отожженного образцов, соответственно.

в дальнейшем улучшено. Гидрирование происходит за счет ионов водорода из плазмы.

Также для гидрирования графена используется высокое давление. Например, графен на Cu-фольге в алмазной ячейке исследовался под давлением 2.6–9 ГПа при разных температурах в присутствии молекулярного водорода [55]. Соотношение I_D/I_G КР-спектров при давлении 5 ГПа и температуре 200°C равно 3.7, что соответствует степени гидрирования в работе [53]. Уменьшение давления уменьшает соотношение I_D/I_G и, следовательно, степень гидрирования. Давление до 9 ГПа при комнатной температуре не приводит к образованию C-H связей.

1.3.2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФТОРИРОВАННОГО И ХЛОРИРОВАННОГО ГРАФАНА

Синтез фторированного графана может быть произведен методом «сверху-вниз», поскольку фторированный графит с заданной концентрацией фтора доступен в промышленных масштабах с середины 20-го века. Наличие атомов фтора, ковалентно связанных с графеновым скелетом, увеличивает межслоевое расстояние, и силы Ван-дер-Ваальса, удерживающие отдельные слои, становятся еще слабее по сравнению с графитом. Это означает, что механическое отслаивание фторографита должно быть менее энергозатратным по сравнению с синтезом графена. Механическое расслоение фторографита было первым методом, использованным для синтеза фторографена [56]. Также этот метод предлагает простую и масштабируемую процедуру синтеза фторографена (Рисунок 1.10). Например, в работе [57] фторированный графен с различным содержанием фтора получают из фторированного графита с помощью контролируемой химической реакции с этилендиамином и жидкофазной эксфолиации с N-метил-2-пирролидоном.

Анализы просвечивающей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии показывают, что полученные листы FG обладают латеральным размером до 5 мкм и сверхтонкой толщиной (1.8–4.0 нм). Химические характеристики показывают, что соотношение C/F можно легко настроить, регулируя температуру реакции с этилендиамином, что приводит к дефторированию, а также замещению небольшого количества атомов фтора алкилиденовыми аминогруппами. Данный метод с использованием других растворителей, ионных жидкостей и различными температурами широко применяется для получения фторированного графена [58].

Сообщения о синтезе графена, покрытого другими галогенами встречаются существенно реже. Главная причина – больший, чем у фтора, радиус атомов и уменьшение электроотрицательности, что приводит к меньшей их стабильности и низкой концентрацией галогенов на поверхности. Например, эксфолиация оксида графена в атмосфере хлора, брома и йода

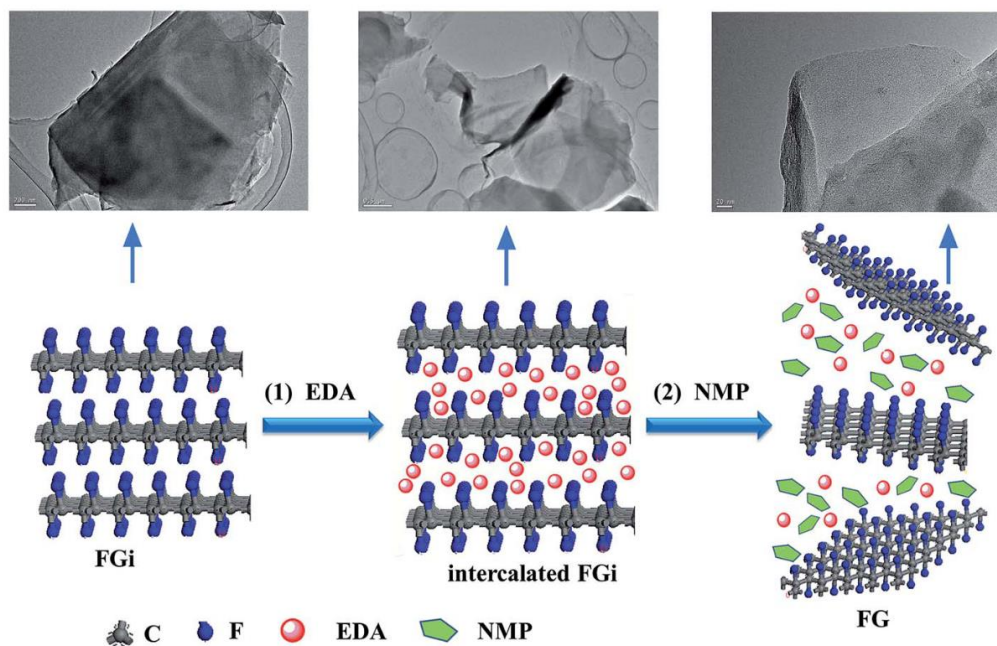


Рисунок 1.10 – Фторированный графит (1) интеркалируют этилендиамином (2) и проводят жидкофазную эксфолиацию с добавлением N-метил-2-пирролидоном.

приводит к концентрации галогенов не более 2 ат.% [59]. Хлорирование чешуек оксида графена на подложке SiO_2/Si с использованием смеси Cl_2/N_2 при облучении ксеноном приводит к концентрации хлора, достигающей 8 ат.% [60]. В статье [61] показано, что достигается 56 массовых % хлора или брома в малослойном графене при УФ-облучении в среде жидких галогенов.

1.4. АА- И АВ-БИСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН

Один из способов изменения свойств графена – использование его в «сэндвич» гетероструктурах. Самая простая гетероструктура – бислойный графен. Слои расположены на расстоянии $\sim 3.3 \text{ \AA}$ и связаны силами Ван-дер Ваальса. Два слоя расположены таким образом, что атомы одного слоя находятся над атомами второго, образуя АА-упаковку слоев. Не удивительно, что многие свойства бислойного графена аналогичны свойствам однослойного графена. В том числе превосходная электропроводность при комнатной температуре до $40000 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, механическая прочность и гибкость, модуль Юнга достигает 0.8 ТПа, прозрачность с пропусканием белого света до 95%, непроницаемость для газов и возможность химической функционализации. Таким образом, наряду с монослойным графеном, бислойный графен имеет перспективы широкого спектра применений, включая прозрачные и гибкие электроды для сенсорных экранов, высокочастотные транзисторы, термоэлектрические приборы, фотодетекторы, батареи и композитные материалы.

Также стоит отметить, что бислойный графен имеет особенности, отличающие его от монослойного графена. Так, он является наитончайшим материалом, который может быть интеркалирован. Зонная структура также не имеет запрещенной зоны между валентной зоной и зоной проводимости, однако при низких энергиях ее поведение квадратично, а не линейно, как в графене.

Электронные свойства двухслойного графена интересны. Хотя он сохраняет несколько характеристик своего однослойного аналога, есть и ключевые отличия. В частности, двухслойный графен демонстрирует существование точек Дирака в первой зоне Бриллюэна. В двухслойном графене с укладкой АА из-за полного выравнивания атомов углерода

существует более сильная межслоевая связь. Однако это не приводит к открытию запрещенной зоны, и электронные свойства во многом напоминают свойства однослойного графена. Напротив, двухслойный графен с АВ укладкой демонстрирует более сложное электронное поведение. Особенности упаковки Берналла приводят к нарушению инверсионной симметрии, в результате чего может открываться электронная запрещенная зона в присутствии электрического поля (Рисунок 1.11). Эта настраиваемая запрещенная зона отсутствует в монослойном графене и имеет значение для потенциальных электронных и оптоэлектронных приложений.

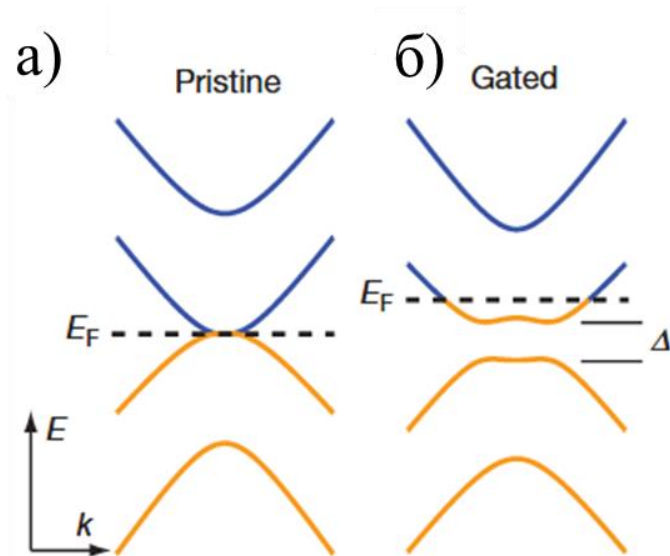


Рисунок 1.11 – Электронная структура АВ-биграфена не имеет запрещенной зоны (слева). В присутствии электрического поля открывается запрещенная зона и сдвигается уровень Ферми (справа).

1.5. ДИАМАНЫ НА ОСНОВЕ АА- И АВ-БИГРФАЕНА

В 2009 г. в работе [12] была предложена структура, которая может быть получена из бислойного графена путем его помещения в водородную плазму, по аналогии с образованием графана из графена [53]. В новой слоистой CH_2 структуре каждый углеродный атом sp^3 гибридизован, причем С атомы одной подрешетки ковалентно связаны с атомами водорода, а второй – образуют межслоевые С-С связи. Такая структура может быть представлена как тончайший алмаз и была названа «диаман» по аналогии с другими углеводородами, такими как алкены и алканы, графен и графан.

Гидрирование мембраны бислойного графена в наиболее энергетически выгодной упаковке АВ (Рисунок 1.12 а) в соответствующих условиях приводит к адсорбции атомов водорода на внешние поверхности мембраны. Поскольку в АВ-биграфене один слой смещен относительно второго на половину периода, то предпочтительными для адсорбции водорода являются углероды, которые расположены над центрами гексагонов второго слоя (Рисунок 1.12 б). Эти углероды имеют большую амплитуду колебаний, чем углероды, расположенные над углеродами второго слоя, что приводит к большей вероятности образования С-Н связи. После ее образования, по причине изменения гибридизации на sp^3 , С атом выходит из плоскости графена, а соседние три приближаются ко второму слою. Атомы углерода нижнего слоя ведут себя также. Сближение атомов углерода из разных слоев приводит к образованию межслоевых ковалентных связей и, таким образом, зародыша диамана (Рисунок 1.12в).

На примере суперячеек биграфена 2×2 , 3×3 и 4×4 был показан последовательный процесс адсорбции атомов водорода [62]. Первый водород связывается с углеродом В (Рисунок 1.12 б), второй водород – с углеродом второго слоя А', следующий – с соседним В углеродом. Оптимальный путь

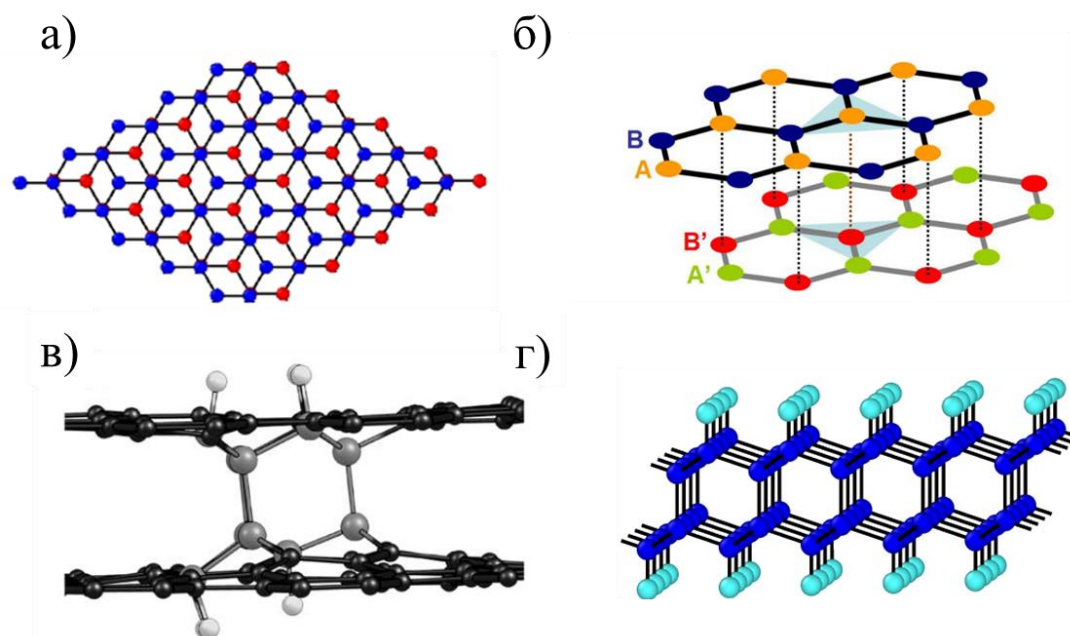


Рисунок 1.12 – Вид сверху (а) и сбоку (б) на АВ-биграфен, при адсорбции атомов водорода на который образуется зародыш диамана (в) [12], и, когда все поверхности будут гидрированы – диаман (г).

гидрирования $ВА'ВА'ВА'$ – поочередная адсорбция атомов водорода на верхний и нижний слои. Присоединение каждого атома водорода уменьшает межслоевое расстояние и энергию связывания в расчете на атом Н. Межслоевая С-С связь образуется в ячейке 2×2 уже после адсорбции трех атомов Н, в ячейках 3×3 и 4×4 – после адсорбции четырех Н.

Процесс образования диамана из АА-бислойного графена аналогичен. Энергетически предпочтительнее, когда атомы водорода образуют связи с атомами углерода из одной подрешетки, таким образом, углероды одной подрешетки образуют межслоевые связи, а второй – связи С-Н. Расположение водородов на поверхности таких диаманов соответствует расположению водородов на наиболее энергетически выгодном графене типа «chair».

Отметим, что теоретически в качестве первого слоя диамана можно рассматривать любой из конформеров графана. Заменив С-Н связи с одной стороны графана на С-С' (С и С' обозначают атомы в первом и втором слоях, соответственно) связи с таким же «отзеркаленным» полугидрированным графаном. Таким образом можно получить диамановые 2D слои с соотношением С:Н=2. В работах [63,64] представлено моделирование диаманов – лонсдейлитовых пленок на основе АА-бислойного графена, покрытие водородом которых соответствует графанам «chair», «boat» и «armchair». Было показано, что гидрирование таких бислойных графенов должно приводить к безбарьерному фазовому переходу в диаманы при температурах 300-2000 К.

Методом DFT были определены геометрические параметры энергетически наиболее стабильных конфигураций диаманов (покрытие поверхности типа «chair») и проведено сравнение с другими sp^3 углеродными материалами, такими как графан и алмаз [12]. С-Н связи имеют обычную для углеводородов длину 1.11-1.12 Å. Межслоевые связи С-С' в АВ диамане равны 1.52 Å, в АА связи длиннее и равны 1.58 Å, поскольку АВ упаковка является более плотной и межслоевое расстояние в исходном биграфене меньше. Остальные С-С связи в диаманах практически одинаковые и составляют 1.51-1.53 Å. Длины С-С связей близки к длине связей в объемном алмазе 1.54 Å [12].

Изменение гибридизации при адсорбции атомов приводит и к изменению электронных свойств. Из-за разрушения π -системы графена, открывается большая запрещенная зона. В работе [65] были рассчитаны запрещенные зоны диаманов с различными типами адсорбированных атомов, в том числе с Янус структурой, когда верхний и нижний слои биграфена покрыты разными сортами атомов (Рисунок 1.13). Методы HSE06 (PBEsol)

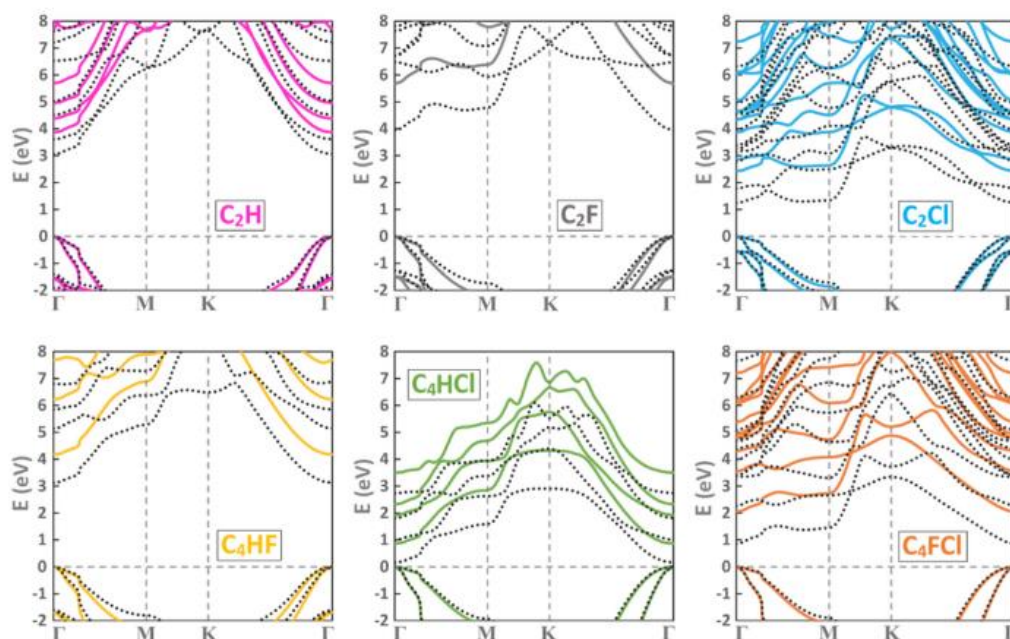


Рисунок 1.13 – Электронные зонные структуры диаманов C_2H , C_2F , C_2Cl , C_4HF , C_4HCl и C_4FCl , полученные методами HSE06 (сплошные линии) и PBEsol (пунктирные линии) [65].

показали значения 3.86 (3.06), 5.68 (3.95), 2.42 (1.24), 4.17 (3.12), 0.86 (0.16) и 2.05 (0.85) эВ для C_2H , C_2F , C_2Cl , C_4HF , C_4HCl и C_4FCl диаманов, соответственно. Запрещенные зоны прямые, минимальная разница между зоной проводимости и валентной зоной соответствует Γ -точке зонной структуры.

1.6. ДИАМАНЫ НА ОСНОВЕ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА

Малослойный графен является промежуточным sp^2 материалом между наитончайшей углеродной структурой монослойного графена (Рисунок 1.14 а) и бесконечнослойной кристаллической структурой графита. Аналогично, место промежуточных sp^3 материалов между двумерным графаном и кристаллическим алмазом занимают диаманы на основе бислойного и малослойного графена (Рисунок 1.14 b) [66]. В работе было

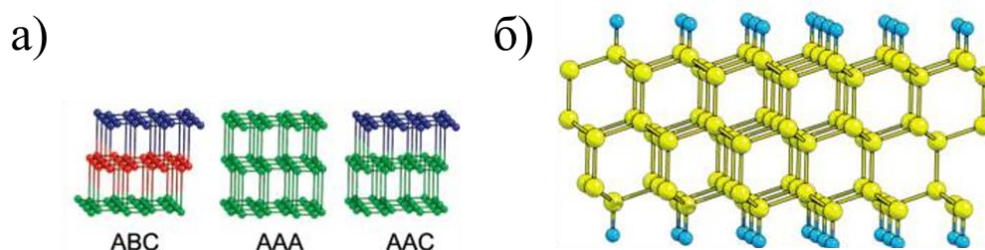


Рисунок 1.14 – Структура трехслойных ABC, AAA и AAC графенов (a) и ABC диамана (b).

показано, что при использовании в качестве основы алмазов трехслойных графенов в разных упаковках получаются различные структуры, отличающиеся между собой стабильностью, электронными и механическими свойствами.

Диаманы с алмазной упаковкой АВ и ABC типа имеют наименьшие энергии формирования по сравнению с алмазами на основе графенов с другими упаковками, однако разница между ними составляет менее 0.02 эВ/атом, что говорит о возможности существования алмазов на основе графенов в любой упаковке. Двуслойные алмазы менее стабильны, чем графан, и более стабильны, чем графен. Трехслойные имеют энергию выше, чем графен. Энергия структур стремится линейно к энергии кристаллического алмаза (Рисунок 1.15 а).

Зонные структуры алмазов и графана похожи – все имеют широкую и прямую запрещенную зону. При увеличении толщины алмазовой пленки величина запрещенной зоны должна стремиться к запрещенной зоне алмаза, однако на зависимости E_g от концентрации С и Н видно (Рисунок 1.15 б), что она немонотонна и должна иметь минимум при каком-то количестве слоев исходного графена. Немонотонность объясняется поверхностными состояниями и эффектом квантового ограничения. С увеличением толщины алмаза вклад электронов из объема пленки увеличивается, и величина

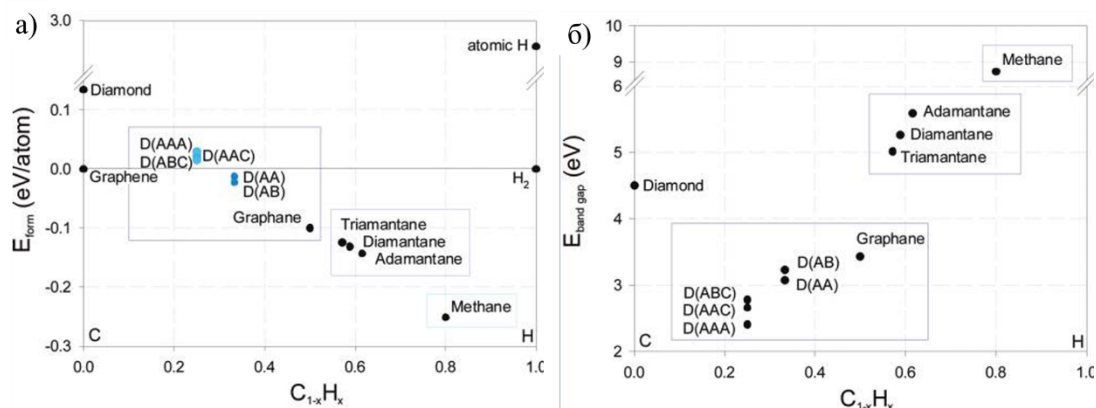


Рисунок 1.15 – Зависимости энергии формирования (а) и величины запрещенной зоны (б) sp^3 гибридизованных углеродных структур от концентрации атомов С и Н.

запрещенной зоны стремится к значению алмаза. Расчет фононных спектров показал динамическую стабильность всех диаманов.

В работе [67] показана схема формирования (Рисунок 1.16) малослойного диамана:

- (1) Гидрирование половины числа атомов С внешних слоев графена.
- (2) Другая половина атомов образует связи С–С с половиной атомов С во втором внутреннем слое.
- (3) Половина атомов С второго внутреннего слоя образует связи С–С с атомами С в третьем внешнем слое.
- (4) Повторение шага 3 в следующих слоях, пока все атомы С не превратятся в sp^3 -гибридизованные атомы.

Фазовая диаграмма (Р,Т,н) (Рисунок 1.17) для чистых и гидрированных графенов с количеством слоев n была получена в работе [68]. Большое давление фазового перехода от чистого многослойного графена к алмазным пленкам (Рисунок 1.17 а-в) затрудняет процесс межслоевого связывания и

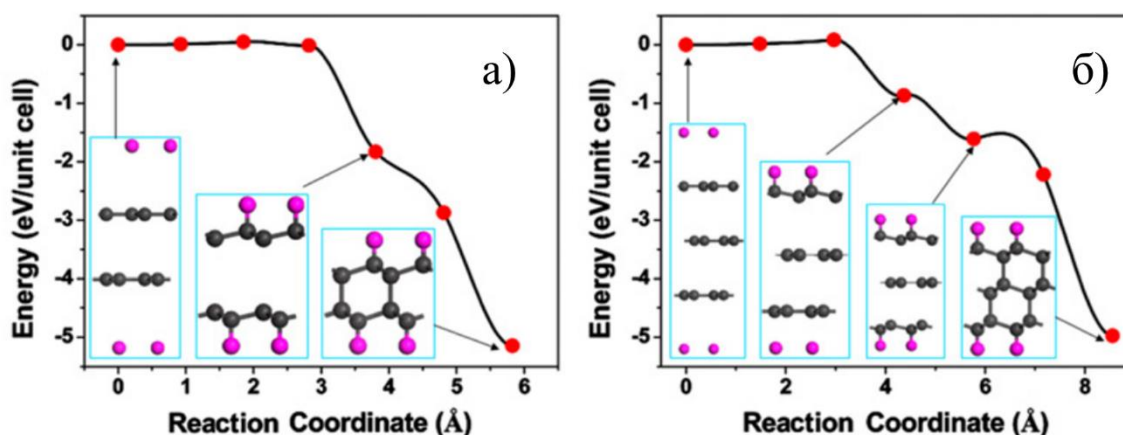


Рисунок 1.16 – Процесс гидрирования бислойного (а) и трехслойного (б) графенов, приводящий к образованию алмазоподобной структуре диамана.

требует присутствия катализатора. Химическое связывание с атомами катализатора приводит к изменению химической активности атомов графена и облегчает химическую реакцию. Такой эффект может быть достигнут путем химического связывания поверхностных графеновых слоев многослойной графеновой пленки с адатомами.

Фазовая диаграмма перехода от гидрированного многослойного графена к гидрированной алмазной пленке представлена на Рисунок 1.17 г-е. Связь графена с химически адсорбированными атомами водорода слабее, чем связи соответствующей алмазной пленки, поэтому переход может происходить спонтанно, а формальное давление перехода для этого случая отрицательно. Это означает, что адсорбция адатомов на поверхности графена приведет к спонтанному переходу в sp^3 -гибридизированную алмазную пленку.

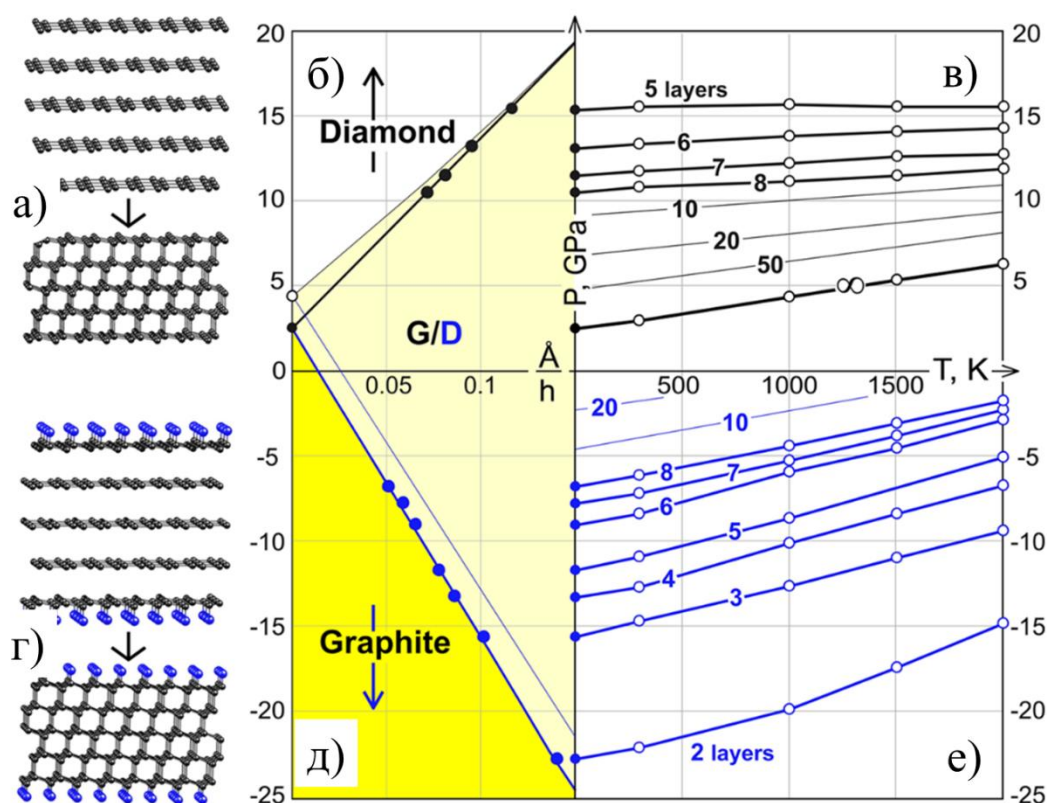


Рисунок 1.17 – Атомные структуры чистого (а) и гидрированного (г) пятислойного графена. Фазовая диаграмма (P,T,h) для чистых (б,в) и гидрированных графенов (д,е) с количеством слоев n.

1.7. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ДИАМАНА И ДИАМАНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Первые результаты экспериментов, посвященных синтезу диаманоподобных материалов, были опубликованы в 2011 г. [13]. Зондом сканирующего микроскопа продавливались образцы моно-, би- и малослойного графенов под напряжением V и температурой T (Рисунок 1.18 а,б). Образцы располагались в воде на подложке SiO_2 . молекулы воды покрывали графеновые поверхности. Приложенного давления щупом недостаточно, чтобы наблюдать изменения свойств монослойного графена.

Отклик EFM для него не изменяется до 600 нН, в то время как для би- и малослойных образцов наблюдается снижение (Рисунок 1.18 в). Инжекция зарядов уменьшается, что может рассматриваться как открытие запрещенной зоны. Также было показано, что отклик практически не изменяется при двухчасовом прогреве образцов при температуре 120°C, что говорит о важности присутствия воды в процессе образования алмазоподобной структуры. Результаты экспериментов соответствуют предложенной модели: молекулы воды распадаются с образованием молекул H_2 и OH , гидроксильная группа образует связи с верхним слоем би- и малослойного графена, далее образуются межслоевые $C - C$ связи. Такая структура, состоящая из двух и более слоев графена, верхний из которых покрыт OH группами была названа диамондол (Рисунок 1.18 г).

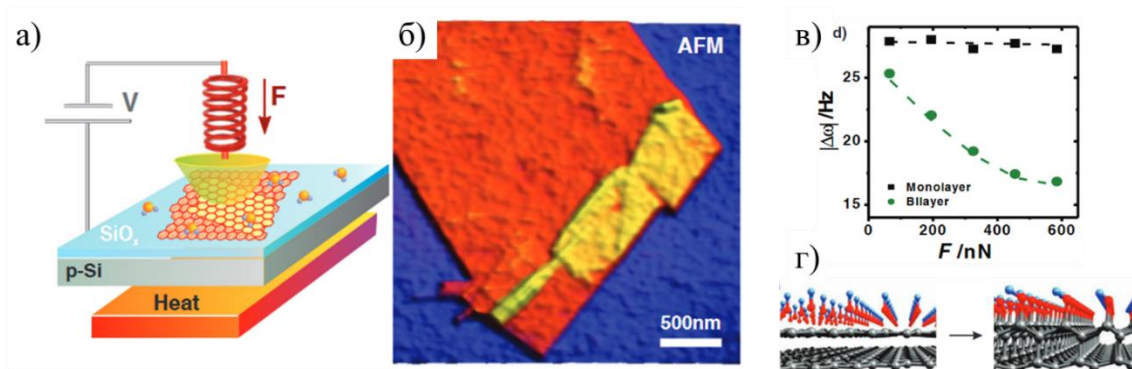


Рисунок 1.18 – а) - схема экспериментальной установки: щуп сканирующего зондового микроскопа давит на графеновые слои, расположенные в воде на подложке SiO_x . б) – изображение атомно-силового микроскопа моно- и бислойного графена (красный и желтый, соответственно) на подложке SiO_x (фиолетовый). в) – зависимость изменения EFM отклика от приложенной силы для моно- и бислойного образцов (черная и зеленая кривые, соответственно). г) – модель полученной алмазоподобной структуры – диамондола.

В работе [69] также был получен алмазоподобный материал – диамонден - бислойный графен с различной односторонней функционализацией гидроксильными группами или водородами. Бислойный графен на тефлоновой подложке помещался в алмазную наковальню, позволяющую создавать давление до ≈ 15 ГПа с использованием воды в качестве среды для передачи давления. Далее измерялась эволюция G пика Рамановского спектра с изменением давления от 0 до 13.4 ГПа и обратно. При увеличении давления наблюдается уширение G пика, при снятии давления он переходит в изначальное состояние. Такое поведение G пика характерно при фазовом переходе из графита в алмазоподобные материалы, в которых наблюдается совокупность sp^2 и sp^3 гибридизаций, при давлениях 10-20 ГПа [70–72]. Алмазоподобная фаза появляется путем образования межслоевых связей, индуцированных высоким давлением.

Адсорбция атомов водорода на поверхность графена с количеством слоев до четырех на подложке Pt(111) также приводит к образованию алмазоподобного материала [73], в котором более 75% атомов углерода находятся в sp^3 гибридизации. При адсорбции водородов происходит разрушение π системы графена и, следовательно, изменение гибридизации, что приводит к образованию межслоевых C-C связей, а также связей C-Pt графена с подложкой, стабилизирующие структуру и показывающие важность выбора подложки.

Еще один вариант алмазоподобного материала – диамен [74,75] – новый материал, формируемый между графеном и подложкой SiC. Образец 4H-SiC выдерживают в атмосфере аргона 7 минут при температуре 1450 °C и далее 20 минут при 1550 °C. При таком температурном режиме вырастают пленки толщиной до 5 атомных слоев преимущественно на поверхности SiC(0001) (Рисунок 1.19 а,б). Первый углеродный слой на подложке

называется буферным и представляет собой графеноподобную гексагональную структуру, 30% атомов углерода которой связаны с атомами кремния подложки. Пленки более 10 атомарных слоев получают на поверхности SiC(000-1). Далее проводится индентирование образцов щупом атомно-силового микроскопа, позволяющим проводить субангстремные измерения. Измеренные кривые (Рисунок 1.19 в) показывают, что образцы с разным количеством графеновых слоев ведут себя по-разному: образец с двухслойным графеном гораздо жестче, чем чистый и с десятислойным графеном образцы. Такое поведение связывается с образованием диамена – новой нестабильной ультражесткой структуры. Жесткость диамена существенно превышает жесткость сапфира и даже алмаза, который считается самым жестким известным материалом. В качестве объяснения увеличения жесткости были проведены DFT расчеты, показывающие один из возможных фазовых переходов из графена в диамен. При воздействии локализованного давления на поверхность двуслойного графена происходит sp^2-sp^3 фазовый переход, в тоже время оставшаяся без давления часть пленки остается графитоподобной. Данный механизм полностью обратимый и при снятии давления биграфен переходит в изначальное состояние. Эксперимент показывает отсутствие эффекта увеличения жесткости при наличии буфера из одного слоя графена. Фазовый переход, вероятно, требует определенную упаковку графеновых листов и определенную концентрацию связей с подложкой, искривляющих графен. Присутствие искривленного буферного слоя, соединенного с несоразмерной подложкой и активными атомами кремния на ее поверхности, может играть ключевую роль в фазовом переходе.

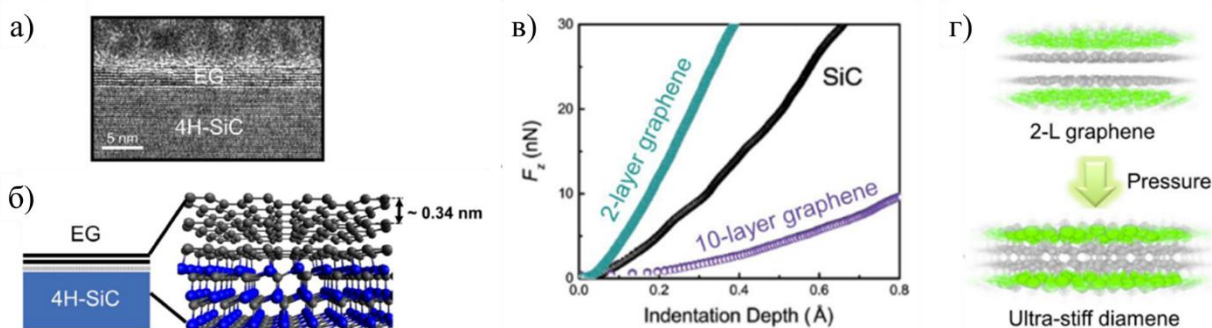


Рисунок 1.19 – а) - ПЭМ изображение и б) – схема нескольких слоев, эпитаксиального графена, полученного путем термического разложения подложки из карбида кремния SiC(0001). Подложку и эпитаксиальный графен разделяет буферный графеновый слой, связанный с SiC. в) – зависимость силы от глубины индентирования, показывающая механический отклик графеновых пленок разной толщины в сравнении с откликом чистой SiC подложки. г) – схема фазового перехода бислойный графен – диаман.

Графен с количеством слоев от двух до 12 под действием давления также переходит в фазу алмазоподобного материала [76]. Графеновые хлопья были получены методом механической эксфолиации от объемного графита на подложке Si/SiO₂. Количество слоев определялось рамановской спектроскопией, оптической и атомно-силовой микроскопиями. Малослойные графеновые хлопья помещались на поверхность алмаза. В качестве среды для передачи давления на образцы использовался аргон. Ti/Au электроды сформированы методами фотолитографии и электронно-лучевого осаждения (Рисунок 1.20 а) для контроля электрических характеристик образцов при изменении давления. Зависимость сопротивления образцов показывает, что давление фазового перехода sp^2 - sp^3 (Рисунок 1.20 б) зависит от количества слоев в образце (Рисунок 1.20 с). Чем меньше графеновых слоев, тем большее давление необходимо приложить к образцу для перехода в алмазоподобную фазу. Для бислойного образца не происходит увеличения сопротивления даже

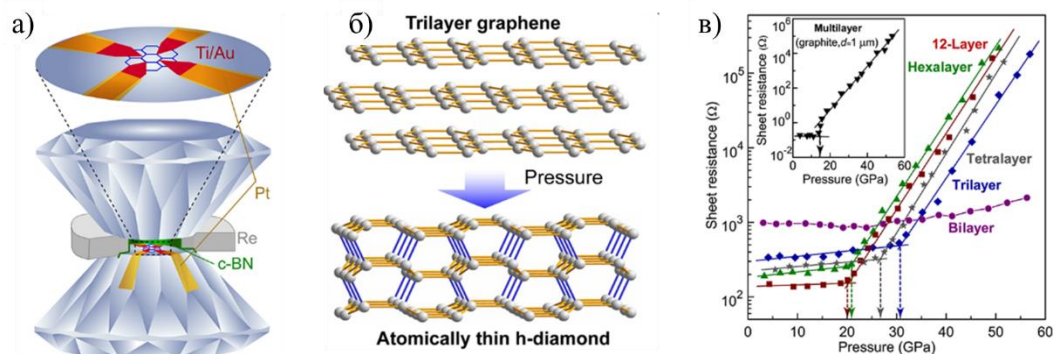


Рисунок 1.20 – а) – Схема установки для получения алмазоподобного материала приложением давления к малослойному графену, б) – модель структуры трехслойного графена до и после приложения давления, в) – зависимость сопротивления графеновых образцов с количеством слоев от двух до двенадцати от приложенного давления.

при максимальном рассмотренном давлении 60 ГПа. Сопротивление трех-, четырех-, шести- и 12-слойных образцов начинает резко повышаться при давлениях ~ 33 , ~ 27.1 , ~ 21.3 и 19.6 ГПа, соответственно. При постепенном снятии давления структура остается алмазоподобной до достижения давления ~ 1 ГПа. Начало фазового перехода графита толщиной 1 мкм происходит при давлении 15.1 ГПа. Авторы полагают, что фазовый переход бислойного графена требует или больших давлений, или другой среды, которая будет взаимодействовать с атомами углерода, к примеру, газообразного водорода или воды [69].

Серия работ [14–16,77,78] показывает развитие технологии формирования стабильных sp^3 материалов гидрированием при давлении до 50 Торр и температуре до 325 °С. Спектр Рамана исходного малослойного графена показывает один G-пик 1582 см^{-1} , соответствующий sp^2 углеродным связям (Рисунок 1.21 а). Гидрирование малослойного графена приводит к появлению различных sp^3 структур: алмазов, лонсдейлитов, диаманов или их комбинаций с площадью поверхности до $\sim 1700\text{ мкм}^2$ [14]. В спектрах Рамана

были обнаружены алмазные и/или лонсдалеитовые пики (Рисунок 1.21 б), методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье обнаружено С-Н связывание на площади $\sim 150 \text{ мкм}^2$, а также мода, показывающая, что каждый углерод на поверхности соединен с одним водородом. Результаты были подтверждены также методом электронной дифракции и объяснены DFT расчетами четырехслойной структуры, верхняя поверхность которой покрыта водородом [15].

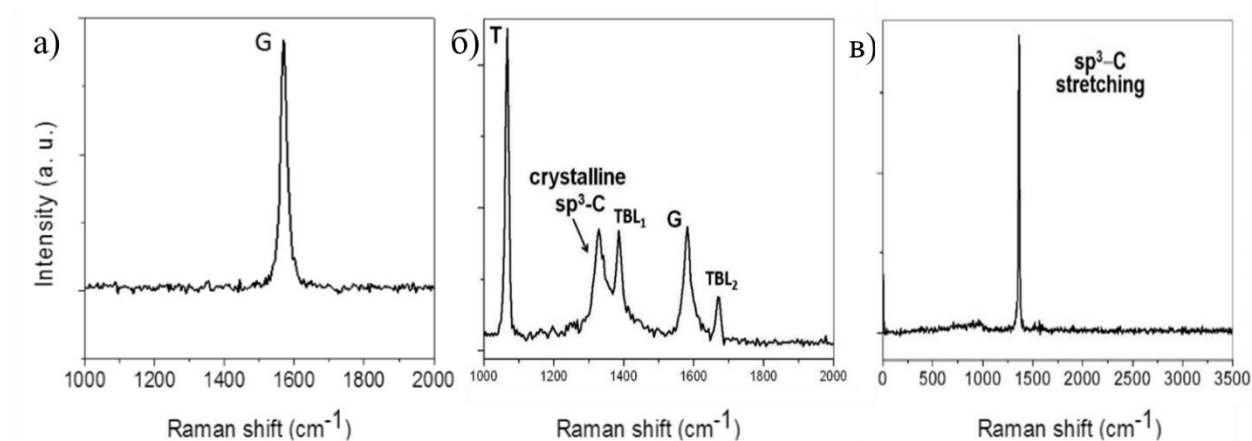


Рисунок 1.21 – спектры комбинационного рассеяния (244 нм) N-слоистого графена а) малослойного графена до гидрирования, б) – малослойного графена после гидрирования, в) – малослойного графена после гидрирования.

Истинный диаман был получен в аналогичных условиях с использованием бислойного графена для гидрирования [16]. На всех стадиях процесс контролировался спектроскопией комбинационного рассеяния и ПЭМ. После гидрирования G-пик исчезает из спектра и появляется острый пик, который связан с наличием диаманоподобных структур (Рисунок 1.21 с). Показана полная конверсия двуслойного графена в диаман на площади до $20 \times 20 \text{ мкм}^2$, где графен находится в наиболее энергетически выгодных АВ-или, возможно, АА-упаковках. Учитывая, что пленка полигранулярная, в образцах могут наблюдаться конфигурации, имеющие меньшую симметрию.

Данный метод гидрирования может быть использован для массового производства диамантовых пленок и единственным препятствием на данный момент является производство монокристаллических пленок бислойного графена в АВ-упаковке больших размеров [78].

Химически индуцированный фазовый переход бислойного графена во фторированный диаман был показан в работе [17]. Фторирование имеет преимущества по сравнению с гидрированием. Поскольку электроотрицательность фтора выше, чем у углерода и водорода, ковалентная связь C-F сильно поляризована в направлении фтора. Таким образом может быть определена конфигурация и стехиометрия фторированной структуры методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (XPS, РФЭС) в связи с сильным смещением энергии связи C-F пика относительно sp^2 и sp^3 C-С пиков в $C1s$ спектре. Три образца графеновых пленок на подложке CuNi(111) были фторированы при температуре 65°C при давлении газа XeF_2 50-60 Торр в течение 2-3, ~6 и более 12 часов. XPS спектры показывают, что идеальной стехиометрией C_2F обладает образец, который подвергался фторированию более 12 часов. Были рассмотрены модели фторированных структур, соответствующие данной стехиометрии (Рисунок 1.22 а): фторированный диаман и менее энергетически выгодные конфигурации бислойных графенов, каждый из слоев которых частично покрыт атомами фтора. Учитывая значения длин C-C и C-F связей, полученных методами ПЭМ (Рисунок 1.22 б) и DFT (Рисунок 1.22 в), показано, что в эксперименте был получен именно фторированный диаман. XPS исследования также показали формирование металл-фтор соединений CuF_2 и NiF_2 на интерфейсе графен-подложка, что означает, что графен проницаем для атомов фтора из-за наличия дефектов, появившихся в процессе CVD роста, а также из-за повреждений, полученных в процессе фторирования. Таким образом, между металлической подложкой и

бислойным графеном присутствуют атомы фтора, что говорит о возможности двусторонней пассивации биграфена. Присутствие $C-F_2$, $C-F_3$ и, возможно, $C=O$ групп, также подтверждают наличие краев и дефектов графеновой пленки. Было показано, что 12 часовое фторирование полностью превращает бислойный графен в sp^3 структуру. Дальнейшее фторирование никак не изменяет структуру. Рамановские сигналы (Рисунок 1.22 г) полностью подавлены, что показывает высокую прозрачность полученного материала. Также были обнаружены небольшие домены трехслойного графена в АВА упаковке, которые, как и многослойные графены с упаковкой (АВА...), не могут быть конвертированы в алмазную пленку из-за невозможности образования межслоевых связей между вторым и третьим слоями. Для формирования алмазоподобной пленки упаковка исходного многослойного графена должна быть (АВС...).

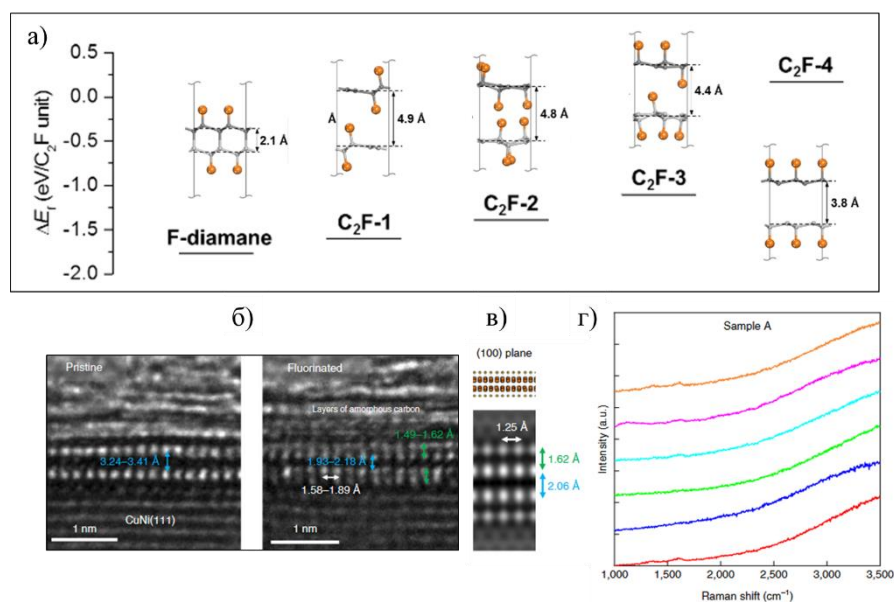


Рисунок 1.22 – а) – Сравнение энергий формирования структур C_2F , б) – ПЭМ изображения бислойного графена до и после фторирования в сравнении с в) – результатом моделирования ПЭМ фторированного диамана, оптимизированного методом DFT, г) – спектр Рамана (488 нм) шести случайных позиций образца бислойного графена, фторированного более 12 часов.

Также получение диаманов возможно методом «сверху-вниз». Выдерживание графитовых хлопьев в никелевой камере при температуре 350°C в потоке газа F₂ в течение 8 часов приводит к образованию (C₂F)_n структуры – многослойного фтордиамана [79]. Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопией, показывают наличие хлопьев (C₂F)_n с линейными размерами от 5 до 20 мкм. Исследование поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало, что она состоит из атомов углерода на 60.2 и из фтора на 36.7 атомных процента. Отличие от идеального случая объясняется наличием структурных дефектов и краев, на которых возможно образование CF₂ и CF₃ групп, а также небольшого количества (CF)_n. Методом рентгеновской дифракции определено расстояние между фтордиамановыми слоями ~0.81 нм, что хорошо соотносится с результатами моделирования (Рисунок 1.23 а). Для сравнения были проведены такие же измерения для фторграфана (CF)_n, которые показали соотношение C/F=1 и межслоевое расстояние 0.64 нм.

Далее проводилась эксфолиация (C₂F)_n в разных растворителях ультразвуком с последующим центрифугированием. Наблюдалось увеличение соотношения C/F до 0.90, 0.85, 0.80, 0.82 и 0.90 для следующих растворителей: вода, этанол, толуен, хлороформ и N,N-Диметилформамид, соответственно. В процессе эксфолиации происходит дробление (C₂F)_n и увеличивается количество краев с CF₂ и CF₃ группами, а также частичная дефторизация. Спектроскопия Рамана и инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье показывает сохранение структуры фтордиамана после ультразвуковой обработки и центрифугирования. ПЭМ микроскопия (Рисунок 1.23 б) показывает наличие двух-трехслойной структуры с межслоевым расстоянием ~0.9 нм (Рисунок 1.23 в), соответствующая измерениям рентгеновской

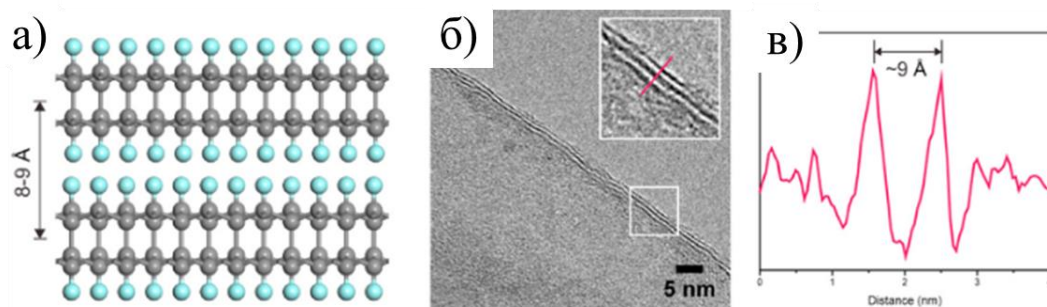


Рисунок 1.23 – а) - Модель многослойного фтордиамана, б) – ПЭМ изображение края полученного фторированного углеродного материала, в) – профиль вдоль линии на вставке рисунка б), показывающий межслоевое расстояние ~ 9 нм [78].

дифракции и атомно-силовой микроскопии, а также предложенной модели (Рисунок 1.23 а).

Отметим, что первый эксперимент по фторированию был проведен в 1934 г. [80]. Графит подвергали воздействию газообразного фтора при температуре $400-600^{\circ}\text{C}$ и получали твердое фторуглеродное соединение, классифицированное как интеркалированный графит. Изменяя условия

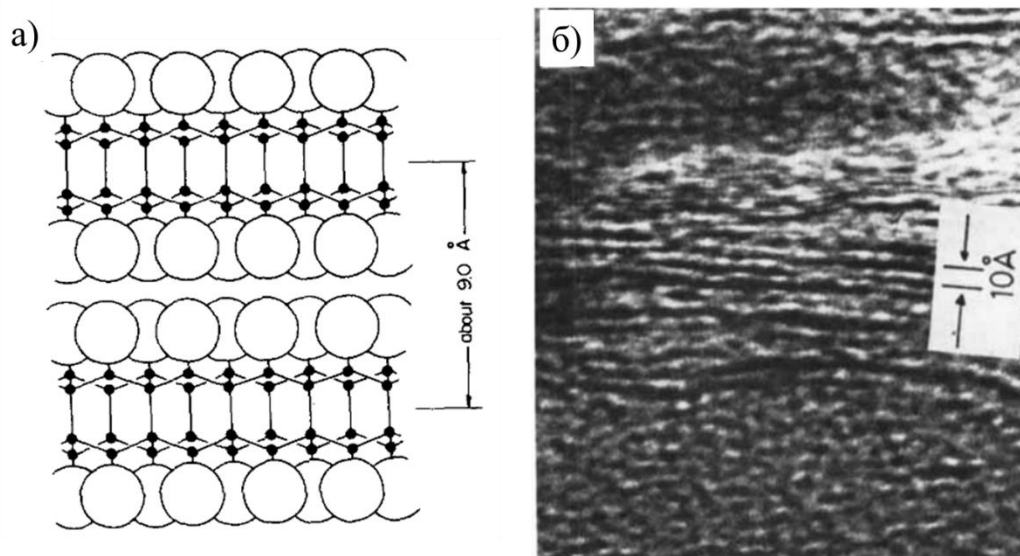


Рисунок 1.24 – а) - Модель $(\text{C}_2\text{F})_n$ структуры [81] и б) – изображение сканирующего электронного микроскопа.

процесса фторирования, получали как $(\text{CF})_n$, так и $(\text{C}_2\text{F})_n$ формы фторуглерода. Структурная модель была предложена позднее [81–83] (Рисунок 1.24).

Таким образом диаманоподобные структуры могут быть получены широким спектром методов. Стабилизация структуры достигается путем приложения внешнего давления или адсорбцией ОН групп, атомов фтора и/или водорода.

При использовании только высокого давления образуется нестабильная структура диамена – бислойного графена с межслоевыми связями. При добавлении воды между щупом и графеном, одна из его поверхностей покрывается группами ОН или атомами водорода, стабилизирующими структуру диамондола на подложке. Двусторонняя функционализация атомами фтора или водорода приводит к образованию стабильной структуры истинного диамана.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

Углерод обладает способностью образовывать огромное количество структур благодаря возможности находиться в различных гибридизациях. Особый интерес вызывают низкоразмерные материалы, такие как графен и его модификации: би- и малослойные графены, графан. Полное покрытие графена легкими атомами – образование графана, приводит к изменению гибридизации атомов, структуры и, следовательно, свойств. Аналогично могут быть получены диаманы при адсорбции легких атомов на бислойный графен. Уже достигнуты успехи в синтезе диаманов и различных диаманоподобных материалов.

Принимая во внимание вышесказанное, можно сделать вывод, что теоретическое исследование новых диаманов на основе свернутых би- и малослойных графенов является перспективным, а их синтез будет возможен

в ближайшее время. Литературный обзор был частично опубликован в работе L.A. Chernozatonskii, V.A. Demin, D.G. Kvashnin, Fully Hydrogenated and Fluorinated Bigraphenes–Diamanes: Theoretical and Experimental Studies, C 7 (2021) 17.

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Данная глава посвящена описанию основ метода теории функционала электронной плотности, используемому для получения большинства результатов, представленных далее, а также представлено программное обеспечение, реализующее данный метод. Приведены параметры расчетов, результаты тестов и вспомогательные программы.

2.1. ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Свойства квантовой системы могут быть рассчитаны путем решения уравнения Шредингера и получения волновых функций, но эта процедура требовательна к используемым компьютерным ресурсам, если вообще выполнима. Прямое решение уравнения Шредингера возможно только для небольшого числа частиц, однако для современного материаловедения необходим расчет сотен атомов, учитывая их ядра и электроны.

В последние несколько десятилетий наиболее широко применяемым методом, используемым в физике твердого тела и квантовой химии для описания свойств материалов, является метод теории функционала электронной плотности (DFT). Главная идея метода – это описание многочастичной системы не многочастичной волновой функцией, а электронной плотностью основного состояния, на основе которой могут быть получены свойства. Такой подход позволяет уменьшить число независимых переменных N -частичной системы с $3N$ до трех пространственных координат плотности частиц. Теорема Хоэнберга-Кона доказывает, что как только задано взаимодействие электронов с электронами, внешний потенциал будет однозначно определяться электронной плотностью основного состояния; таким образом, волновые функции и все другие компоненты могут быть получены из этой плотности. В DFT вместо того, чтобы решать сильно

связанное уравнение Шредингера для волновой функции многих тел, нужно только определить электронную плотность основного состояния системы. Поскольку плотность — это единственное, что нам нужно знать в DFT, мы можем представить себе невзаимодействующую систему, которая имеет ту же плотность, что и полностью взаимодействующая физическая система, и решить плотность из невзаимодействующей системы. Такая невзаимодействующая система известна как система Кона-Шэма (KS). В системе KS нет кулоновских взаимодействующих членов, поэтому ее можно легко разделить. Результатом является набор уравнений электрона одного тела (уравнения KS), которые гораздо проще решить, чем сильно коррелированное уравнение Шредингера:

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s[n](r)\right\}\phi_i = \epsilon_i\phi_i$$

Решение уравнений KS - это орбитали KS и плотность системы KS - это сумма плотности низших N орбиталей:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2$$

В уравнении KS Гамильтониан состоит из кинетического вклада и вклада потенциала KS v_S , который состоит из потенциала Хартри v_H , внешнего потенциала v_{ext} и обменно-корреляционного потенциала v_{xc} .

$$v_S(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})$$

Потенциал Хартри описывает электростатическое отталкивание электронов и определяется выражением:

$$v_H(\mathbf{r}) = \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Внешний потенциал выражает притяжение между ядрами и электронами, а также любое присутствующее внешнее поле. Потенциал KS это

функционал плотности n , но n – сумма KS орбиталей, таким образом, уравнение KS является самосогласованным и для его решения может быть использован метод итераций.

После получения электронной плотности, которая одинакова для невзаимодействующей и взаимодействующей систем, основное состояние системы может быть выражено как сумма функционалов плотности:

$$E[n] = T_S[n] + \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) + U[n] + E_{XC}(n)$$

T_S – кинетическая энергия системы KS, которая вычисляется через орбитали KS и не соответствует кинетической энергии реальной системы:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi_i(\mathbf{r})$$

Энергия Хартри

$$U[n] = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Обменная энергия может быть получена из орбиталей, но большая часть приближений связана с обменной и корреляционной энергиями вместе, поскольку они имеют различные знаки в ошибках, так что их ошибки могут быть частично скомпенсированы.

Обменно-корреляционный потенциал – это производная обменно-корреляционной энергии по плотности n :

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r})}$$

Необходимо отметить, что сама теория функционала плотности является точной теорией, если функциональная зависимость $v_{XC}[n]$ известна, но на практике всегда нужна аппроксимация для обменно-корреляционной части. Существующие приближенные функционалы могут быть локальными,

полулокальными и нелокальными. Например, широко используемое приближение локальной плотности (LDA – local density approximation) подразумевает, что обменно-корреляционный функционал зависит только от плотности в данной точке и не содержит информации о соседних точках. Полулокальные функционалы являются улучшением локальных. Они зависят не только от плотности в данной точке, но и от градиента плотности в этой точке. Таким образом, для электронов в быстро меняющемся внешнем потенциале, полулокальные функционалы дают более хорошие результаты, чем локальные. Одним из самых используемых полулокальных функционалов является функционал обобщенного градиента (GGA - generalized gradient approximation), который применялся для выполнения данной работы.

2.2. ИСПОЛЬЗОВАННАЯ В РАБОТЕ МЕТОДИКА

В данной работе использованы результаты расчетов, произведенных в программном пакете VASP (Vienna Ab-initio Simultaneous Programm) [84–86]. Программа реализует метод теории функционала электронной плотности DFT. Расчет низкоразмерных материалов проводился с использованием периодических граничных условий. Периодичность системы описывается с помощью теоремы Блоха, которая использует периодические функции для решения уравнения для периодической решетки. Периодические образы отделены друг от друга на расстояние не менее $10 \text{ \AA}$ для исключения взаимодействия между ними. Было использовано приближение GGA в параметризации обменно-корреляционного функционала PBE [87]. В качестве базисных функций используются плоские волны, хорошо подходящие для расчета периодических систем [88,89]. Энергий обрезания была выбрана в 500 эВ. Наименьшее расстояние между k-точками равнялось $0.25 \text{ \AA}^{-1}$. Оптимизация атомной структуры проводилась до тех пор, пока изменение в

полной энергии между итерациями не достигало 10^{-4} эВ. Для учета сил вандер-Ваальса использовалась поправка Гримма [90].

Отметим, что выбранная методика DFT GGA систематически занижает величину запрещенной зоны. Например, величина запрещенной зоны алмаза $E_g=5.47$ эВ [91], а рассчитанная данным методом - $E_g=4.20$ эВ.

Энергия формирования рассчитывалась как разница полной энергии системы и суммой энергий ее компонент по формуле:

$$E_{\text{форм}} = \frac{E_{\text{tot}} - (ME_G - \frac{N}{2}E_{X_2})}{M+N},$$

где E_{tot} , E_G и E_{X_2} – полная энергия диамана, энергия атома углерода в графене и энергия молекулы X_2 , соответственно, M и N – количество атомов углерода и молекул X_2 в структуре диамана, соответственно.

Расчеты фононных зонных структур производились с помощью программы PHONOPY [92].

2.3. ТЕСТОВЫЕ РАСЧЕТЫ

В качестве тестовых расчетов были получены оптимальные геометрии, значения энергии образования и зонные структуры известных sp^3 материалов, таких как алмаз, графан, фторированный графен, а также гидрированные, фторированные и Янус HF диаманы на основе бислойного графена в АВ-упаковке.

Расчеты полных энергий согласуется с литературными данными. Например, полученное значение полной энергии графена в расчете на один атом углерода $E_f = -9.25$ эВ, энергия графана относительно графена $E_f = -0.11$ эВ, АВ диамана - $E_f = -0.03$ эВ. Все значения соответствуют данным [66] до второго знака после запятой. Зонные структуры АВ диаманов с

различными покрытиями приведены на Рисунок 2.1. Величины запрещенных зон соответствуют ранее опубликованным данным [12,65].

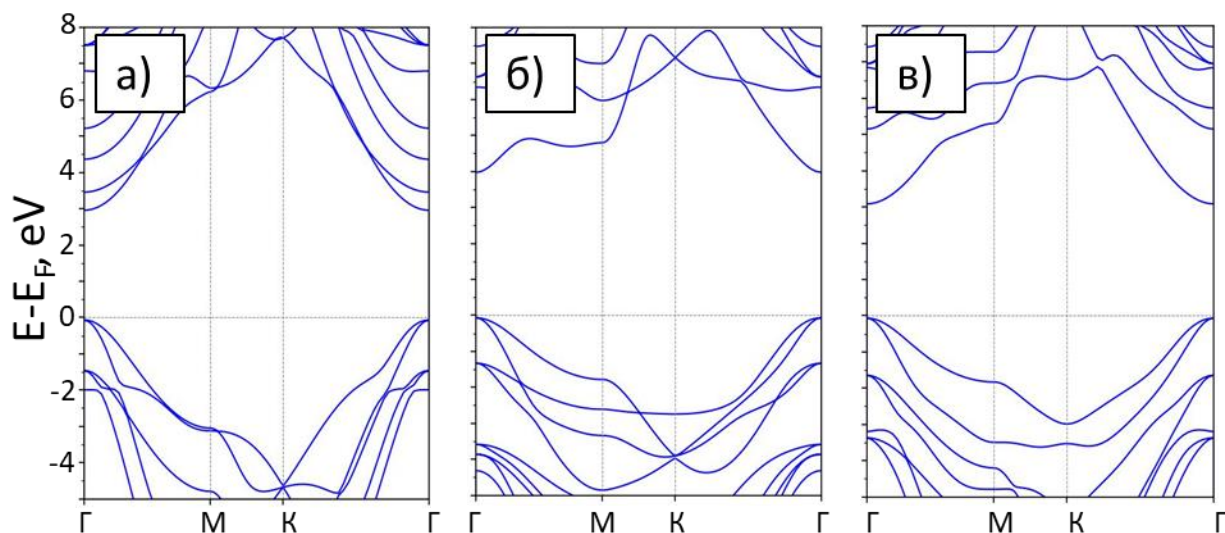


Рисунок 2.1 – Результаты расчета электронных зонных структур гидрированного (а), фторированного (б) и HF (с) алмазов, основой которых является АВ- бислойный графен.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2

Приведено краткое описание метода теории функционала электронной плотности и программного обеспечения, используемого в работе. Результаты тестовых расчетов известных структур, таких как графен, графан и АВ алмазаны, показывают хорошее согласие с литературными данными, что позволяет использовать выбранный подход для расчета структуры и свойств новых алмазоподобных структур.

ГЛАВА 3 ДИАМАНЫ НА ОСНОВЕ СВЕРНУТОГО БИСЛОЙНОГО ГРАФЕНА

Данная глава посвящена исследованиям новых диамановых структур, основой которых является муаровый бислойный графен. В ней подробно описаны особенности структуры при различных углах поворота слоев, представлены электронные зонные структуры и оценена стабильность.

3.1. СВЕРНУТЫЙ БИСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН

Помимо бислойного графена в АА- и АВ-упаковках, его слои могут быть повернуты друг относительно друга на ненулевой угол θ . Такие биграфены могут быть получены несколькими методами. Так, они могут образовываться при росте на подложке SiC, методом химического осаждения из газовой фазы, сворачиванием монослоя графена, переносом одного монослоя графена на другой. Также свернутые слои наблюдаются в графитовых кристаллах, где верхние слои повернуты по отношению к глубоколежащим слоям.

Свернутый бислойный графен имеет более сложную структуру, чем АА- и АВ-бислои, что существенно влияет на его электронные свойства. Поворот одного слоя биграфена относительно другого на угол θ приводит к появлению муарового узора, который может быть визуализирован методом сканирующей туннельной микроскопии [18]. В данной работе рассмотрены биграфены, слои которых повернуты друг относительно друга вокруг оси, соединяющей центры гексагонов.

Бислойные графены с повернутыми относительно друг друга слоями обладают периодичностью только для определенного набора углов θ . Периодические структуры обозначаются парой индексов M и N , которые определяются следующим образом: вектора трансляции первого слоя или

вектора суперячейки структуры задаются через единичные векторы графена соотношениями:

$$\vec{A}_1 = N\vec{a}_1 + M\vec{a}_2$$

$$\vec{A}_2 = -M\vec{a}_1 + (M + N)\vec{a}_2$$

Векторы второго слоя:

$$\vec{B}_1 = K\vec{a}_1 + L\vec{a}_2$$

$$\vec{B}_2 = -L\vec{a}_1 + (K + L)\vec{a}_2$$

Угол поворота θ , параметр ячейки $L_{\text{ячейка}}$ и количество атомов в расчетной ячейке $N_{\text{атом}}$ определяется через индексы N и M по следующим формулам:

$$\cos\theta = \frac{N^2 + 4NM + M^2}{2(N^2 + NM + M^2)},$$

$$L_{\text{ячейка}} = d\sqrt{3(N^2 + NM + M^2)},$$

$$N_{\text{атом}} = 4(N^2 + NM + M^2),$$

где $d=1.42 \text{ \AA}$ – длина С-С связи. Таким образом, структура (3,1), изображенная на Рисунок 3.1 г имеет $\theta=32.2^\circ$, $L_{\text{ячейка}}=8.87 \text{ \AA}$ и $N_{\text{атом}}=52$. Параметры соразмерных структур приведены в таблице 3.1.

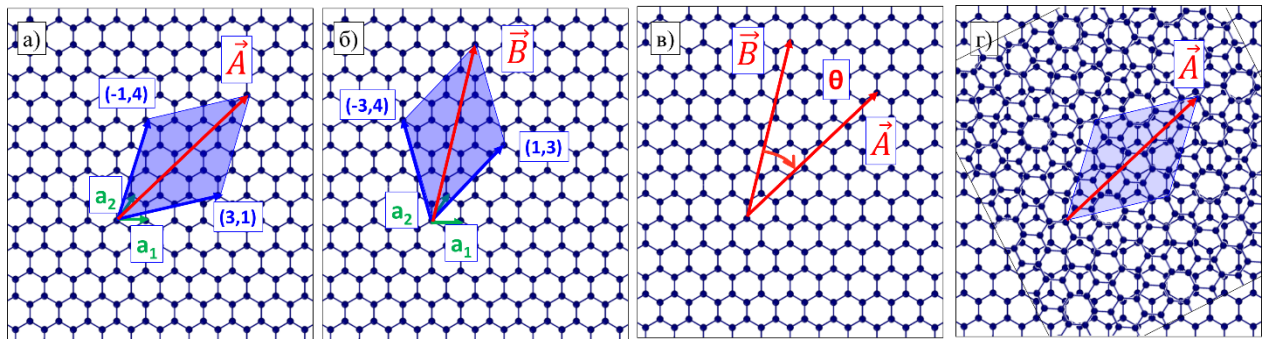


Рисунок 3.1 – Первый (а) и второй (б) слои графена. При наложении второго слоя на первый с поворотом на угол θ (в) образуется бислой с индексами (3,1) (г).

Таблица 3.1 – Параметры соразмерных бислойных графенов с наименьшими ячейками.

(M,N)	$\theta, ^\circ$	$L_{cell}, \text{\AA}$	N_{atom}
(2,1)	21.79	6.51	28
(3,1)	32.20	8.87	52
(3,2)	13.17	10.72	76
(4,1)	38.21	11.27	84
(5,1)	42.10	13.69	124
(4,3)	9.43	14.96	148
(5,2)	27.80	15.36	156
(6,1)	44.84	16.13	172
(5,3)	16.43	17.22	196
(7,1)	46.85	18.57	228
(5,4)	7.34	19.21	244
(7,2)	35.58	20.13	268
(8,1)	48.39	21.01	292
(6,4)	13.18	21.44	304
(7,3)	26.02	21.86	316
(8,2)	38.23	22.54	336
(9,1)	49.61	23.46	364
(6,5)	6.01	23.46	364
(7,4)	17.91	23.72	372
(8,3)	29.42	24.22	388
(9,2)	40.37	24.96	412
(7,5)	11.00	25.68	436
(10,1)	50.60	25.91	444
(8,5)	15.19	27.93	516
(9,4)	25.05	28.36	532

Структурам с парой индексов M и N соответствует структура с индексами M' и N' с элементарной ячейкой такого же размера, причем $(M' - N')/3$ – целое число. Индексы M и N могут быть получены через M' и N' соотношениями:

$$M = \frac{N' + 2M'}{3}$$

$$N = \frac{M' - N'}{3}$$

Например, такими структурами являются структура (3,1) и структура (5,2). Первой соответствует $\theta = 32.2^\circ$, второй - $\theta = 27.8^\circ$. Такие соразмерные структуры с ячейками одинакового размера, но с различной упаковкой могут быть получены одна из другой трансляционным смещением. Поэтому ячейки структур с углами θ и $\theta' = 60^\circ - \theta$ имеют одинаковую площадь, но различную симметрию [93]. В данной работе рассмотрены случай, когда нормаль к плоскости бислоя проходит через центры гексагонов обѣих слоев. В таком случае структуры с углами θ и $\theta' = 60^\circ - \theta$ будут идентичны.

Электронные свойства бислойного графена существенно зависят от угла θ . При определенных малых углах до 1.5° наблюдаются сингулярности

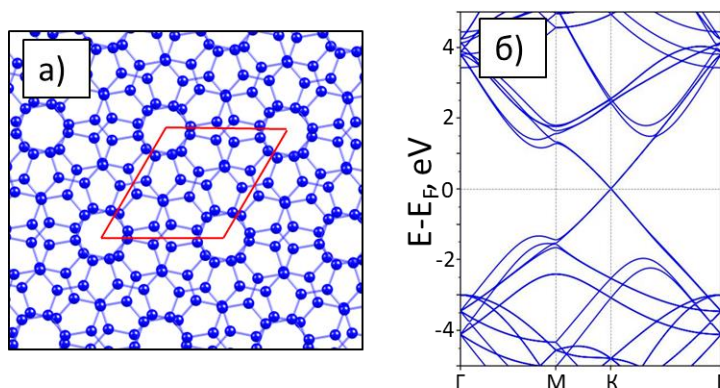


Рисунок 3.2 – Модель муарового биграфена с $\theta = 21.8^\circ$ (а) и его зонная структура (б).

Ван Хова на уровне Ферми, при $\theta < 1^\circ$ - параболическая дисперсия, при $10^\circ < \theta < 30^\circ$ - дисперсия линейна, как в графене, а в интервале $2^\circ < \theta < 1^\circ$ - дисперсия также линейна, но соответствует другим скоростям Ферми [94–96]. На Рисунок 3.2 приведена модель муарового биграфена с $\theta = 21.8^\circ$ и его зонная структура. Линейная дисперсия в K -точке сохраняется даже если пленка многослойна [94,97,98].

3.2. МУАРОВЫЕ ДИАМАНЫ. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

В качестве основы для диаманов были выбраны структуры, имеющие наименьшие расчетные ячейки, которым соответствуют бислои с $\theta = 21.8^\circ$ и $\theta = 27.8^\circ$ (Таблица 1). Первая состоит из 28 атомов углерода, вторая - из 52, их параметры решетки равны $l_{21.8} = 6.51 \text{ \AA}$ и $l_{27.8} = 8.87 \text{ \AA}$, соответственно [99,100]. Выбранные бислои относятся к интервалу углов $\sim 16^\circ < \theta \leq 30^\circ$ [101], в которых направление «зиг-заг» одного слоя близко к направлению «кресло» второго.

Адсорбция атомов водорода или фтора на такой бислои приводит к образованию межслоевых связей и, следовательно, диамана с необычной структурой. Структура может быть представлена как четырехслойная: первый и четвертый слой – адсорбированные атомы фтора или водорода, внутренние второй и третий – углеродные слои, связанные между собой ковалентными связями. Структура обладает перекрестиями связей слоев и атомы, образующие эти связи, не участвуют в образовании межслоевых связей (Рисунок 3.3 а,б). Таким образом эти атомы и адсорбированные на них легкие атомы ($X = H/F$) составляют комплексы $X-C-C-X$. С другой стороны – соседние к ним углероды образуют межслоевые связи. Экспериментальные данные и результаты теоретических вычислений показывают возможность адсорбции водорода и фтора на графен и муаровый бислоиный графен, что подтверждает возможность формирования $X-C-C-X$ комплексов. Также теоретически было

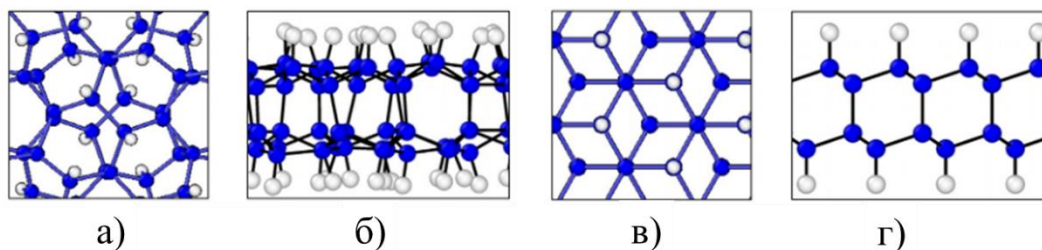


Рисунок 3.3 – Вид сверху и сбоку на соединение слоев биграфена с $\theta = 30^\circ$ (а,б) и в АВ упаковке (в,г) при адсорбции атомов водорода и фтора. Синим показаны атомы углерода, белым – атомы водорода или фтора.

показано формирование таких комплексов при адсорбции атомов водорода и фтора на поверхность АА'-упакованного биграфена, которое позднее было подтверждено экспериментально для случая многослойного графена. Такая структура соединения слоев с образованием X-C-C-X комплексов существенно отличается от структуры диамана на основе АВ-биграфена (Рисунок 3.3 в,г).

Гидрирование или фторирование также приводит к образованию диамановой структуры (Рисунок 3.4): атомы, образующие перекрестия C-C и

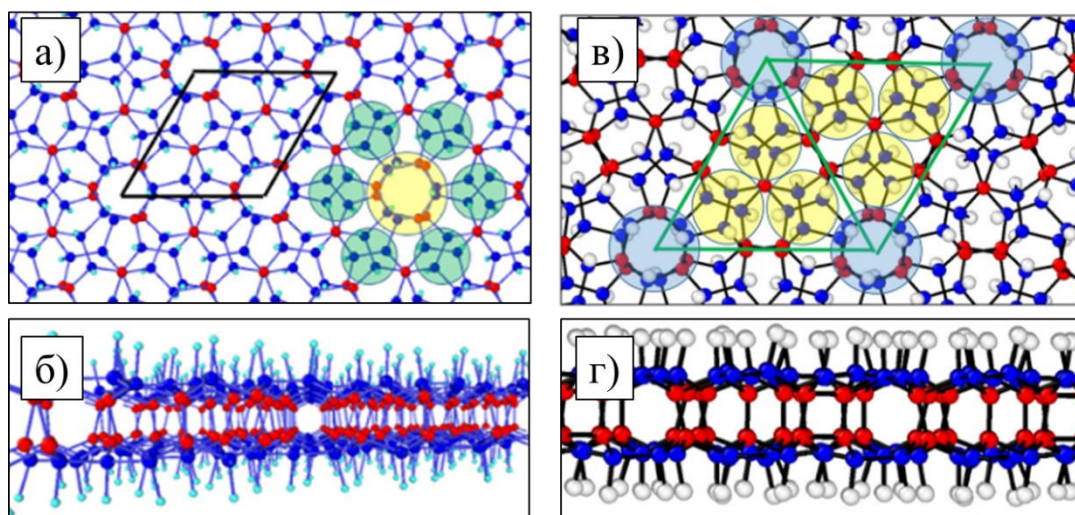


Рисунок 3.4 – Вид сверху и сбоку на муаровые диаманы Dn21.8 (а,б) и Dn27.8 (в,г). Параллелограммы показывают расчетную ячейку структуры. Желтыми кругами обозначены перекрестия связей C-C и C'-C'.

C'-C' связей, связываются с атомами X (H/F), образуя X-C-C-X комплексы, остальные образуют межслоевые C-C' связи. Такие X-C-C-X комплексы соответствуют структуре графана типа «лодка» и уже получены экспериментально на фторированном с одной стороны бислойном графене [102]. В углах расчетной ячейки присутствуют гексагоны, атомы разных слоев в которых находятся на одинаковом расстоянии друг от друга. Для определения оптимальной конфигурации были проведены дополнительные расчеты наименьшей структуры Dn21.8 с разным количеством адсорбированных водородов (Рисунок 3.5): (а) в которых присутствует шесть межслоевых C-C' связей, (б) три межслоевые C-C' и по три C-H с каждой стороны диамана, и (в) когда на всех углеродах адсорбируются водороды. Расчет показал, что энергия формирования конфигурации (б) ниже на 0.2 эВ и 0.26 эВ, чем у конфигураций (а) и (в), соответственно. Далее, для расчетов гидрированных и фторированных Dn21.8

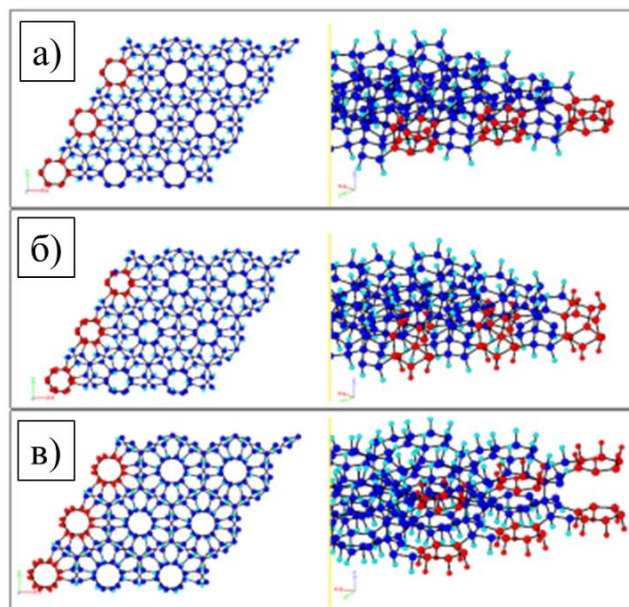


Рисунок 3.5 – Различные схемы межслоевого связывания в АА области диамана Dn21.8, образующиеся при разном количестве адсорбированных атомов водорода.

и Dn27.8 использовалась конфигурация ii. Межслоевое связывание приводит к напряженности диамановой структуры. Так, в АВ диамане в расчете на ячейку образуется одна межслоевая связь, таким образом, все межслоевые связи такого диамана эквивалентны и нормальны к поверхности структуры. В муаровых – большинство связей отклонено от нормального направления. Диаграммы (Рисунок 3.6) показывают распределение длин связей в $X\text{-Dn}\theta$. Видно, что наименьшие значения ~ 1.1 Å соответствуют связям C-H, а связи C-F имеют длину ~ 1.37 Å. C-C связи имеют широкое распределение от 1.5 до ~ 1.7 Å.

Как и диаманы, основанные на несвернутых графенах, рассмотренные муаровые диаманы имеют широкую запрещенную зону, поскольку все атомы углерода sp^3 -гибридизованны – часть образует межслоевые связи, остальные соединены с легкими атомами на поверхностях. Гидрированные и фторированные муаровые диаманы имеют большую запрещенную зону, чем несвернутые в АВ упаковке из-за напряженности структуры. Как видно из Рисунок 3.6 фторирование приводит к образованию более напряженных

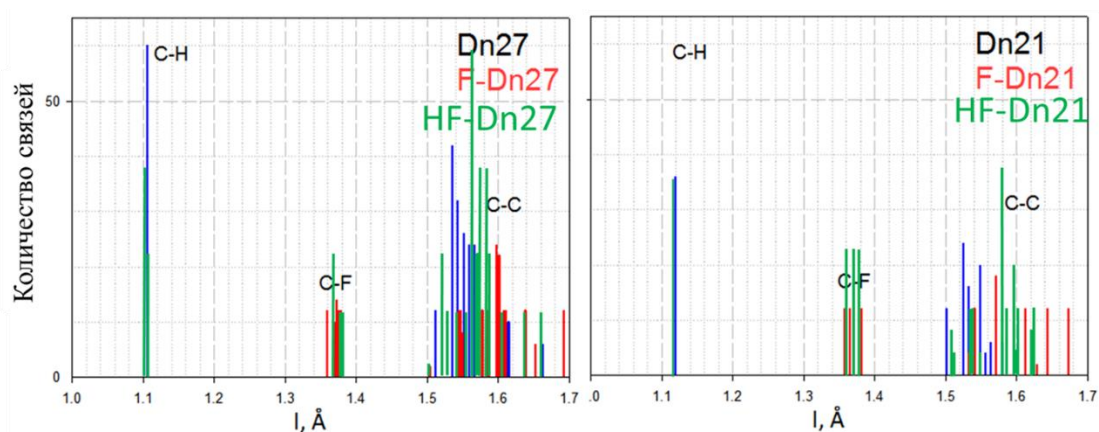


Рисунок 3.6 – Распределение длин связей муаровых диаманов Dn21.8 и Dn27.8 в расчете на одну элементарную ячейку. Синим линиям соответствуют длины связей гидрированных, красным – фторированных, зеленым – HF Янус структур.

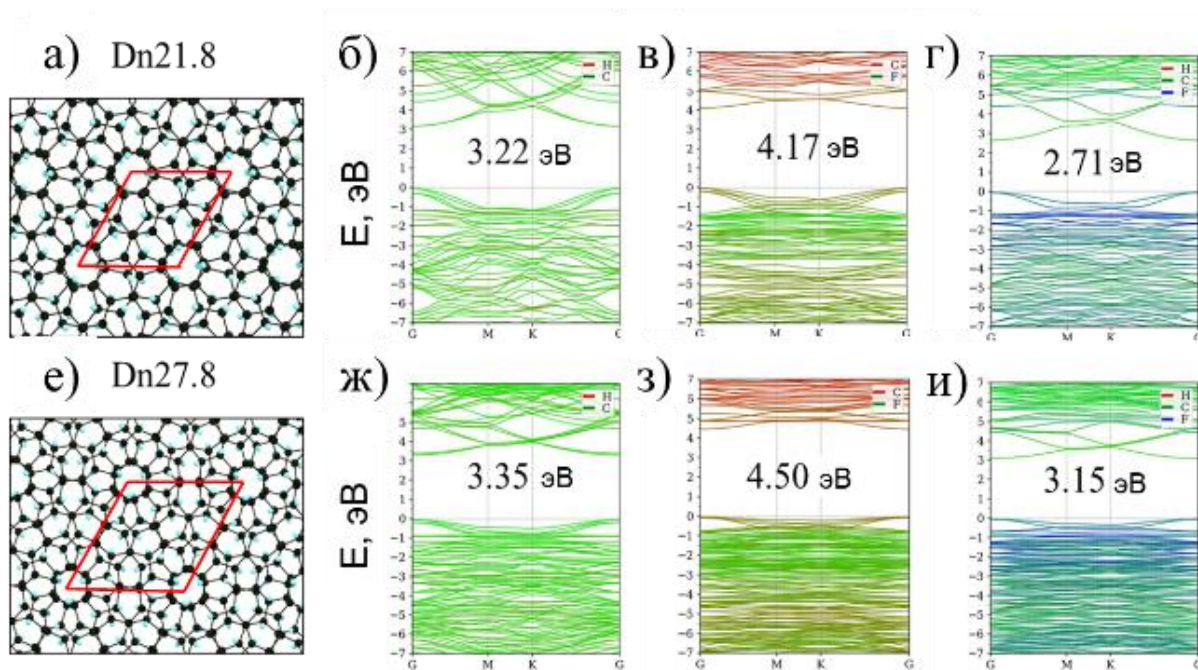


Рисунок 3.7 – Модель муаровых алмазов Dn21.8 (a) и Dn27.8 (e) и соответствующие им электронные зонные структуры гидрированных (b,f), фторированных (c,g) и HF Янус (d,h) слоев. $E=0$ эВ соответствует значению верха валентной зоны.

связей углерода с фтором, чем с атомами водорода, и появлению уплощенных ветвей как наверху валентной зоны, так и внизу зоны проводимости. Такие состояния являются соответствующими сильной локализации носителей заряда. Увеличение муарового угла также приводит к увеличению запрещенной зоны, что связано с увеличением количества неэквивалентных атомов и связей между ними в ячейке, увеличением ее размера, и, следовательно, уменьшением зоны Бриллюэна. Совокупность факторов приводит к наиболее сильному выполаживанию уровней и увеличению запрещенной зоны в алмазах X-Dn27.8. Максимальное ее значение соответствует структуре F-Dn27.8 (Рисунок 3.7 з).

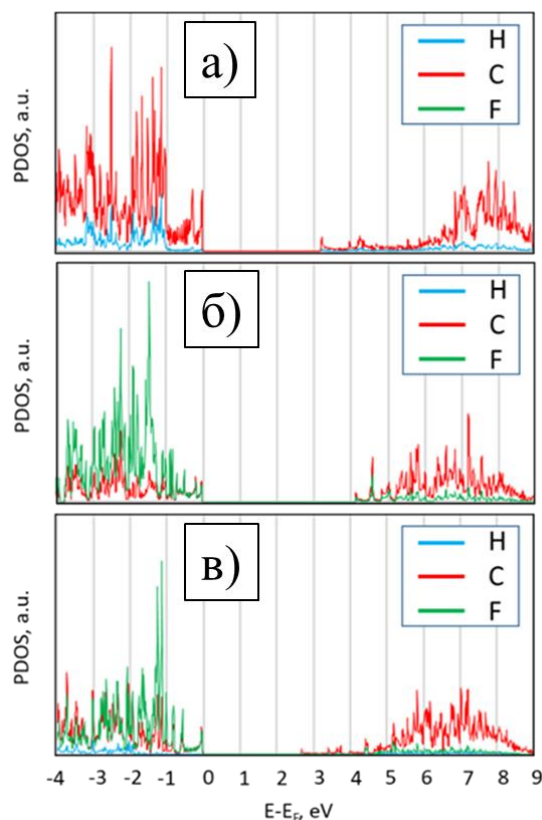


Рисунок 3.8 – Парциальные плотности состояний H-Dn21.8 (а), F-Dn21.8 (б) и HF-Dn21.8 (в).

Результаты DFT расчетов энергий формирования $E_{\text{форм}}$ рассмотренных структур в зависимости от соотношения количества атомов углерода к количеству атомов водорода/фтора представлены на Рисунок 3.9.

Муаровые диаманы имеют большую энергию формирования, чем АВ-диаманы в связи с наличием напряженных неэквивалентных связей в структуре (Рисунок 3.9). Гидрированные диаманы Dn21.8 и Dn27.8 имеют близкие величины энергии формирования к $E_{\text{форм}}$ алмаза.

Фторированные диамановые структуры энергетически более предпочтительны, чем гидрированные, также, как и в случае графана и диаманов на основе несвернутых АА- и АВ-биграфенов.

Для определения динамической стабильности структур используется расчет фононных плотностей состояния. Поскольку расчет фононных спектров методом теории возмущений в рамках DFT является затратной задачей с точки зрения используемых ресурсов, он был проведен только для наименьших структур Dn21.8, F-Dn21.8 и HF-Dn21.8 (Рисунок 3.10). Все рассмотренные структуры не имеют мнимых частот в фононных спектрах, что говорит об их динамической стабильности.

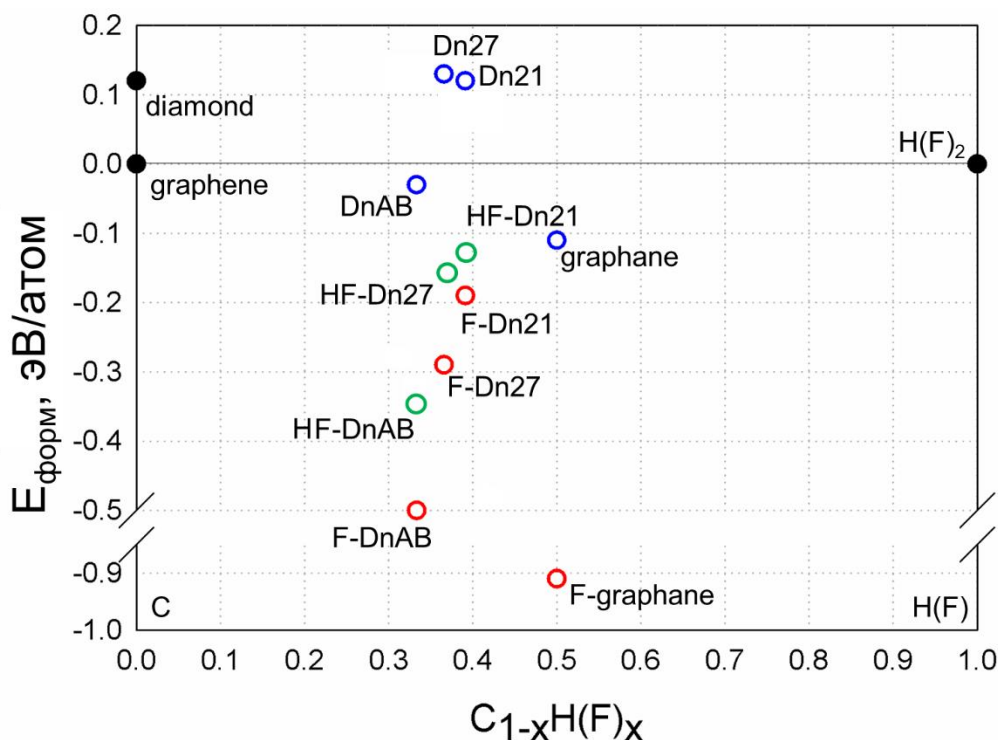


Рисунок 3.9 – Энергии формирования диамановых структур на основе муаровых бислойных графенов в зависимости от соотношения количества атомов углерода к количеству атомов водорода/фтора. Красным отмечены $E_{\text{форм}}$ фторированных структур, синим – гидрированных. За ноль взяты энергии графена и молекул X_2 , где $X=H/F$.

Таблица 3.2 – Расчетные ячейки, стехиометрия sp^3 -гибридизованных C_mX_n ($X=H, F$) структур и соответствующие им энергии формирования $E_{\text{форм}}$ и запрещенные зоны E_g ($E_{\text{НОМО-ЛУМО}}$ для кластеров). Энергия $E_f = 0$ эВ соответствует энергии формирования графена.

Структура	Ячейка	Стехиометрия	$E_{\text{форм}}$, эВ/атом	E_g , эВ
Графан	C_2H_2	$C_{0.5}H_{0.5}$	-0.11	3.4
F-графан	C_2F_2	$C_{0.5}F_{0.5}$	-0.91	3.3
DnAB	C_4H_2	$C_{0.66}H_{0.33}$	-0.03	3.1
F-DnAB	C_4F_2	$C_{0.66}F_{0.33}$	-0.5	4.0
HF-DnAB	C_4HF	$C_{0.66}H_{0.165}F_{0.165}$	-0.34	3.1
Dn21.8	$C_{28}H_{18}$	$C_{0.61}H_{0.39}$	0.12	3.2
F-Dn21.8	$C_{28}F_{18}$	$C_{0.61}F_{0.39}$	-0.19	4.2
HF-Dn21.8	$C_{28}H_9F_9$	$C_{0.61}H_{0.195}F_{0.195}$	-0.13	2.71
Dn27.8	$C_{52}H_{30}$	$C_{0.63}H_{0.37}$	0.13	3.3
F-Dn27.8	$C_{52}F_{30}$	$C_{0.63}F_{0.37}$	-0.29	4.5
HF-Dn27.8	$C_{52}H_{15}F_{15}$	$C_{0.63}H_{0.185}F_{0.185}$	-0.15	3.15
Алмаз	C_8	C	0.12	4.2

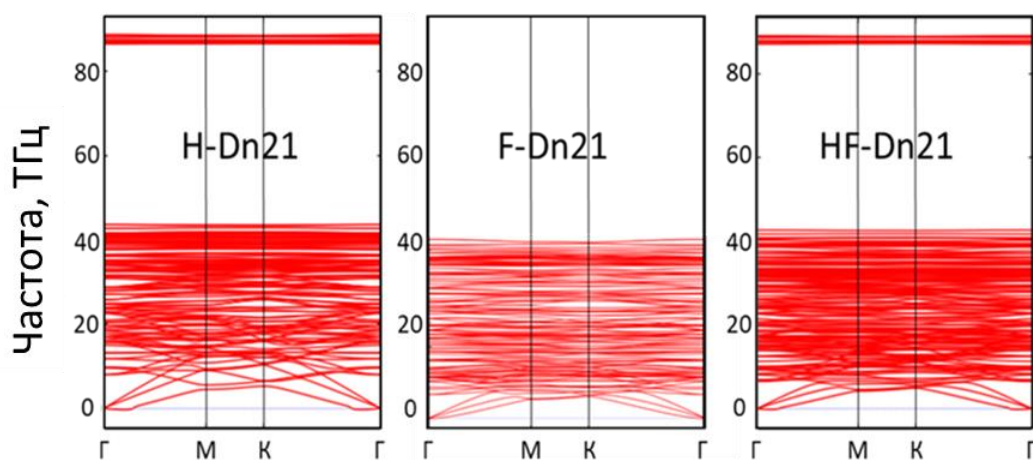


Рисунок 3.10 – Фононные зонные структуры муаровых алмазов H-Dn21.8, F-Dn21.8 и HF-Dn21.8.

Фононные плотности состояний отличаются для гидрированных и фторированных структур. Для всех гидрированных алмазов характерно присутствие высокочастотных мод. Эти моды с частотами ~ 85 ТГц соответствуют колебаниям атомов водорода в направлении перпендикулярном плоскости алмаза. Также наблюдаются высокие интенсивности пиков колебаний атомов водорода на частотах 30–40 ТГц. Плотности состояний фторированных структур не содержат высокочастотных колебаний. Колебания атомов фтора имеют более низкие частоты, чем атомы углерода.

3.3. ХЛОРИРОВАННЫЕ МУАРОВЫЕ АЛМАЗЫ

Помимо фтора, в экспериментах получают графен, связанный с галогенами [59]. Также несколько теоретических работ посвящены хлорированным алмазам. Хлор полностью покрывает поверхности графена, образуя структуру, аналогичную АА- или АВ- гидрированных или фторированных алмазов. Они интересны тем, что обладают существенно меньшей запрещенной зоной, чем фторированные и гидрированные алмазы [65,103].

Методом DFT была проведена оптимизация геометрии алмазов $\text{Cl-Dn}\theta$, где $\theta = 21.8^\circ, 27.8^\circ$. Хлор является наибольшим адатомом для образования алмазов. В отличие от АВ алмаза, где соотношение количества атомов углерода к количеству покрывающих атомов $N_C/N_X = 2$, для $\text{Dn}21.8$ оно равно $28/18 = 1.56$. Таким образом, плотность адсорбированных атомов на поверхности выше, чем для АВ структуры. При оптимизации выяснилось, что выбранное количество атомов хлора не может поместиться на поверхности биграфена – достигая насыщения на поверхности лишние атомы отрываются

и улетают в вакуумный промежуток или формируют несвязанный с углеродом слой. Полностью sp^3 гибридная структура не может образоваться при покрытии атомами хлора – остаются sp^2 углероды, не образующие межслоевые связи или связи с атомами хлора. Также структура Cl-Dn27.8, имеющая соотношение $N_C/N_X=52/30=1.73$, не может быть полностью sp^3 гибридной. При постепенном покрытии атомами хлора могут формироваться алмазоподобные домены преимущественно в АВ и АА областях биграфена. Аналогичные структуры, имеющие запрещенную зону от 0 до нескольких эВ в зависимости от расположения и размеров фторированных или гидрированных алмазных доменов, были описаны в [104]. Эксперименты также показывают, что галогены за исключением фтора могут связываться с графеном, однако концентрация таких адатомов существенно ниже, чем для фтора или водорода [59].

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

Гидрирование/фторирование муаровых биграфенов с $\theta = 21.8^\circ$ и 27.8° приводит к образованию диаманов, структура которых существенно отличается от диаманов на основе биграфенов в АА- и АВ-упаковках, что приводит к изменению их запрещенной зоны, которая зависит от угла θ и типа адсорбированных атомов. Гидрированные муаровые диаманты имеют энергию формирования, сравнимую с энергией формирования алмаза. Фторированные – ниже, чем графен и графан. Хлорирование бислойного муарового графена не приводит к получению полностью sp^3 -гибризированной структуры диамана. Приведенные результаты были опубликованы в работе L.A. Chernozatonskii, V.A. Demin, D.G. Kvashnin, Ultrawide-bandgap Moiré diamonds based on bigraphenes with the twist angles $\theta \sim 30^\circ$, Appl. Phys. Lett. 117 (2020) 253104.

ГЛАВА 4. АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ПЛЕНКИ ИЗ НЕСКОЛЬКИХ СВЕРНУТЫХ ГРАФЕНОВ

В данной главе рассматриваются особенности атомной и электронной структур полностью sp^3 -гибридизованных алмазоподобных пленок, формируемых из малослойных графенов, содержащих до четырех слоев, специальным образом свернутых под углом вблизи 30° . Предложена схема их формирования. В качестве предельного случая бесконечного числа слоев рассмотрен трехмерный кристалл графита со свернутыми в определенном порядке слоями.

4.1. ДИАМАНЫ НА ОСНОВЕ МУАРОВОГО МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА. СТРУКТУРА И СХЕМА ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Для получения диамана $Dn\theta(M)$ из M -слойного муарового графена необходимо, чтобы он был в специфической упаковке. Нами [105] была вначале предложена структура $M=3$ с упаковкой трехслойного графена $0\theta\theta$, где второй слой повернут относительно первого на угол θ , третий – образует АА-упаковку со вторым. Формирование диамана $Dn\theta(3)$ начинается с адсорбирования атомов, которое может быть выполнено такими же методами, какими экспериментально были получены диаманы [77,106,107]. Однако его специфика заключается в том, чтобы не возникало формирование энергетически более выгодного АА-диамана [12] из 00 слоев, необходимо начинать гидрирование с поверхности слоя θ . В таком случае сначала будет происходить формирование «сэндвич» гетероструктуры графен/диамон (или диамондол [13] – диаман с адсорбированными с одной стороны гидроксильными группами) из 0θ биграфена (Рисунок 4.1 а). Этот процесс аналогичен химически индуцированному фазовому переходу от графеновой к новой структуре, рассмотренному ранее для случая образования диаманов из

многослойного графена [68]. Такой муаровый диаман $\text{Don}\theta$ содержит химически активные sp^2 атомы, которые через некоторое время экспозиции адсорбционного потока должны ковалентно связаться с атомами графенового нижнего слоя, формируя диаман $\text{Don}\theta(3)$ (Рисунок 4.1 б). $\text{Don}\theta(3)$ также содержит на поверхности ненасыщенные связи. Подобный процесс трансформации многослойного графена в обычной несвернутой укладке впервые был рассмотрен в работе [13]. Разница в том, что из-за одинаковости укладки второго и третьего слоев они должны связываться противоположно стоящими парами атомов С и С', образуя так называемые “2+2” циклы в виде “квадрата” (Рисунок 4.1 в), обычно возникающие при полимеризации фуллеренов C_{60} [108]. Для формирования диамана $\text{Dn}\theta(3)$ необходимо продолжить процесс адсорбции водорода (или других легких адатомов), но на поверхность нижнего слоя. При этом через некоторое время на

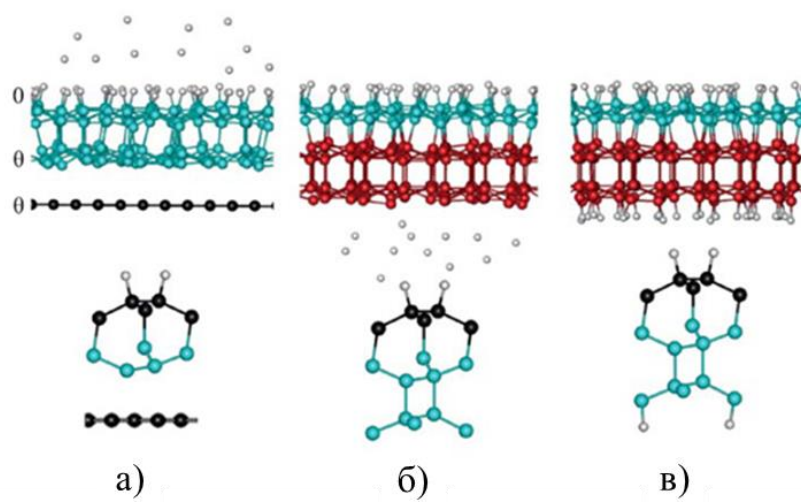


Рисунок 4.1 – Схема формирования диамана из трехслойной графеновой структуры $\theta\theta\theta$ при расположении верхнего слоя, свернутого на угол θ по отношению к нижнему бислою с АА упаковкой: (а) – формирование диамона $\text{Don}\theta$ из $\theta\theta$ слоев; (б) – дальнейший процесс формирования при адсорбции водорода со стороны нижнего слоя, трансформирующегося в диаман $\text{Don}\theta(3)$; (в) – сформированный диаман $\text{Dn}\theta(3)$. Под ними фрагменты соответствующих атомных структур

образовавшемся диамоне $\text{Don}\theta(3)$ все химически активные sp^2 С-атомы должны будут нейтрализоваться присоединением адатомов, подводимым к структуре. После этого и будет полностью сформирована структура диамана $\text{Dn}\theta(3)$ (Рисунок 4.1 в).

Формирование диамана $\text{Dn}\theta(4)$ из четырехслойного графена с упаковкой $0\theta00$ (Рисунок 4.2 а) также может осуществляться по схеме образования $\text{Dn}\theta(3)$, рассмотренной выше. Начинать адсорбционный процесс с поверхности верхнего слоя, когда энергетически выгодным будет формирование из 0θ биграфена полугидрированной (в случае Н-адатомов) муаровой алмазоподобной структуры – муарового диамона ($\text{Don}\theta$) с химически активными sp^2 углеродными атомами (Рисунок 4.2 б). Такие атомы через некоторое время должны будут ковалентно связаться со стоящими напротив атомами графена, реконструируя его с образованием диамона $\text{Don}\theta(3)$ (Рисунок 4.2 в). При этом, в свою очередь, через некоторое время на образовавшемся диамоне $\text{Don}\theta(3)$ все химически активные атомы должны будут нейтрализоваться присоединением адатомов, подводимым к структуре.

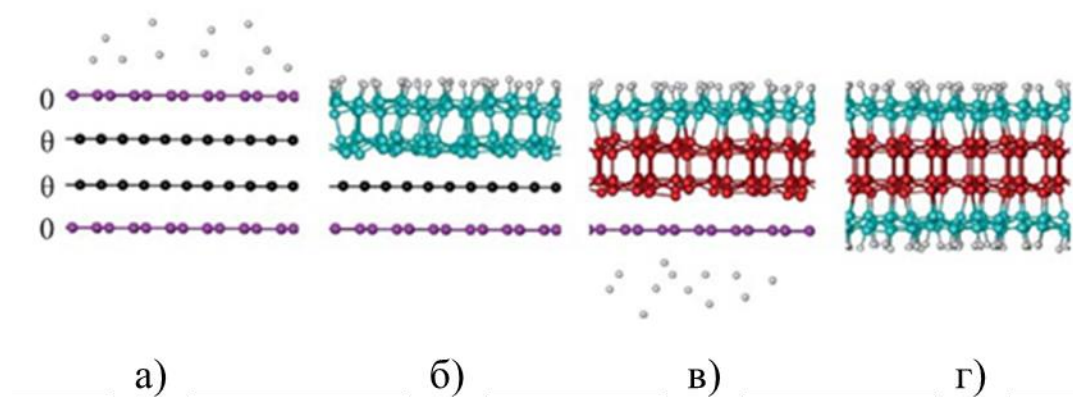


Рисунок 4.2 – Схема формирования диамана из четырехслойного графена: (а) – АА бислои 0θ (выделен черным цветом) свернут на угол θ относительно верхнего и нижнего (фиолетовых) слоев в начале процесса адсорбции водорода (или фтора); (б) – формирование из слоев 0θ диамона $\text{Don}\theta$, лежащего на графеновом бислое 0θ ; (в) – адсорбция водорода со стороны четвертого слоя после формирования диамона $\text{Don}\theta(3)$; (г) вид сбоку на сформированный диаман $\text{Dn}\theta(4)$.

Формирование диамона $Dn\theta(4)$ одновременно с добавлением потока атомов со стороны графена и приведет к реорганизации его поверхности с присутствием химически активных атомов углерода, на которых в свою очередь и будут адсорбироваться атомы. Таким образом будет сформирован диаман $Dn\theta(4)$ (Рисунок 4.2 d). Однако, учитывая, что слоев четное количество, адсорбция атомов на обе стороны малослойного графена не будет приводить к формированию диамана в АА упаковке. Сначала образуются муаровые диаманы из внешних слоев, а далее они соединятся межслоевыми связями.

4.2. СВОЙСТВА ДИАМАНОВ НА ОСНОВЕ $\theta\theta\theta$ И $\theta\theta\theta\theta$ ГРАФЕНОВ

В качестве моделей для DFT расчетов были выбраны диаманы на основе трех- и четырехслойного графена с углом поворота $\theta = 27.8^\circ$. Графеновые слои при таком θ являются соразмерными и образуют периодическую структуру [97]. Каждый слой таких графенов содержит 28 атомов углерода в расчетной ячейке. Ниже приведены результаты расчетов атомной и электронной структур многослойных муаровых диаманов $Dn27.8(3)$ и $Dn27.8(4)$. На Рисунок 4.3 приведены атомные геометрии, электронные зонные структуры и плотности состояний выбранных диаманов. Видно, что с увеличением числа слоев от трех к четырем (числа углеродных атомов в элементарной ячейке – от 78 до 104) в рассматриваемых диаманах ширина запрещенной зоны уменьшается, $E_g = 2.41$ эВ и $E_g = 2.35$ эВ для $Dn27.8(3)$ и $Dn27.8(4)$, соответственно. Она несколько меньше по величине диэлектрической щели муарового диамана $Dn27.8$ – 3.30 эВ [99]. Уменьшение величины запрещенной зоны с увеличением толщины диамана характерно также и для несвернутых диаманов [68]. Ветви $Dn27.8(3)$ и $Dn27.8(4)$ спектров, в которых определяется щель, также весьма слабо отличаются друг от друга.

Это, по-видимому, связано с возможностью туннелирования электронов с одной С–Н поверхности на другую (С’–Н’) через “стройную” структуру промежуточного АА-бислоя, где атомы двух слоев соединены почти равными ковалентными связями $d_{C-C} = 1.57 \pm 0.05$ Å. Они направлены по нормали к квазидвумерной структуре таких алмазов и в данном случае менее напряжены, чем С–С связи между свернутыми 0θ и $\theta 0$ слоями. Алмазы Dn27.8(3) и Dn27.8(4) являются прямозонными полупроводниками с шириной зоны, близкой к диэлектрической щели 2.12 эВ полупроводника AlAs, что открывает возможность их использования в оптоэлектронных устройствах [109].

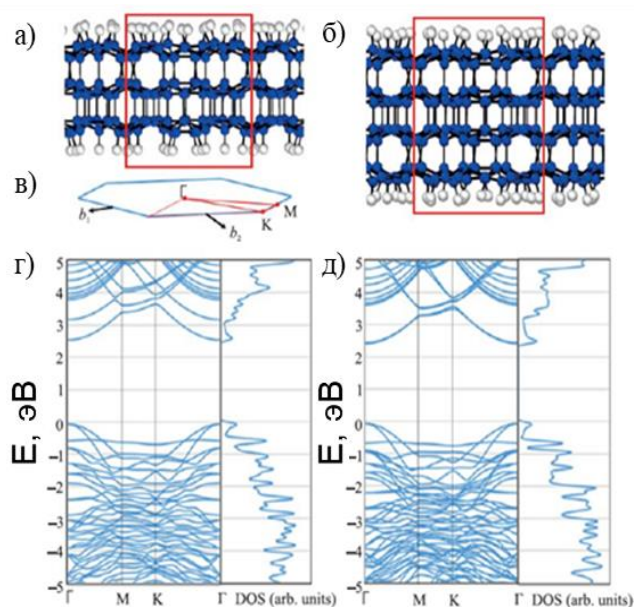


Рисунок 4.3 – Вид сбоку алмазов: (а) – Dn27.8(3) и (б) – Dn27.8(4); (в) – первая зона Бриллюэна двумерной гексагональной решетки; (г) и (д) – электронные зонные структуры и плотности электронных состояний для алмазов на основе (г) – трехслойного и (д) – четырехслойного графена. Красным прямоугольником показана расчетная ячейка структур. $E = 0$ эВ соответствует значению верха валентной зоны.

4.3. АЛМАЗОПОДОБНЫЙ КРИСТАЛЛ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА В УПАКОВКЕ 0000

Видно, что четырехслойный графен 0000 может быть транслирован в нормальном к его плоскости направлении таким образом, что каждый его слой будет свернут относительно одного слоя и несвернут относительно другого, образуя графитовый кристалл в необычной упаковке. Если соединение слоев начинается со свернутой пары слоев, то образуется полностью sp^3 -гибридизованный кристалл.

Элементарная ячейка такого алмазоподобного кристалла (Рисунок 4.4 а) по структуре аналогична ячейке диаманта Dn27.8(4) без наличия адсорбированных атомов. Все C–H связи заменяются на C–C' связи с периодическими образами ячейки. Кристалл имеет гексагональную решетку с параметрами $a = 9.10 \text{ \AA}$ и $c = 8.65 \text{ \AA}$. При фазовом переходе из кристалла

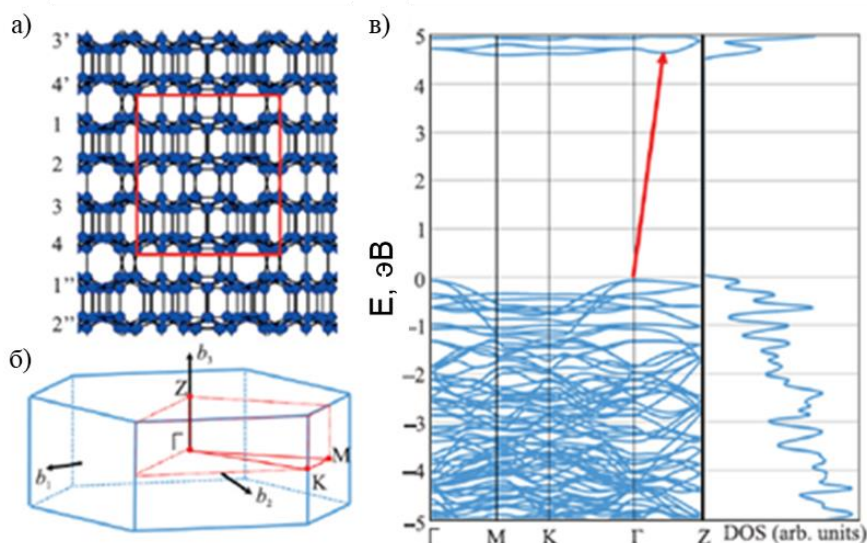


Рисунок 4.4 – (а) – Вид атомной структуры кристалла Dn27.8(∞) сбоку; (б) – первая зона Бриллюэна орторомбической кристаллической решетки; (в) – зонная структура и плотность электронных состояний. Красным прямоугольником показана расчетная ячейка структур, непрямой переход показан красной стрелкой. $E = 0 \text{ эВ}$ соответствует значению верха валентной зоны.

Gr27.8(∞) в кристалл Dn27.8(∞) увеличивается количество неэквивалентных атомов с “выходом” части С-атомов из плоскостей. Из-за добавления sp^3 -связей между периодическими образами, т.е. между слоями 1 и 4', а также между слоями 4 и 1' (Рисунок 4.4 а) происходит перестройка электронного спектра – щель непрямозонного оптического перехода (как и в алмазе) увеличивается до $E_g = 4.52$ эВ (Рисунок 4.4 в) по сравнению с щелью $E_g = 2.35$ эВ диамана Dn27.8(4). Это происходит из-за большего напряжения С–С' связей, которые в предыдущих случаях были менее напряженными С–Н связями атомов углерода на поверхностях диаманов Dn27.8(3) и Dn27.8(4). Все рассмотренные структуры энергетически стабильны. Известно, что Dn27.8 имеет энергию формирования $E_f = 0.13$ эВ/атом, сравнимую с $E_f = 0.12$ эВ/атом обычного алмаза, и стремится к энергии муарового кристалла Dn27.8(∞), имеющего $E_f = 0.37$ эВ/атом относительно графена.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

Таким образом в данной главе предложен механизм формирования диаманоподобной структуры из малослойного графена со специфическими упаковками слоев $0\theta\theta$ и $0\theta\theta\theta$, а также алмазоподобного кристалла из графита $0\theta\theta\theta$. Детально описана их структура и электронные свойства. Результаты, приведенные в данной главе, были опубликованы в статье Chernozatonskii, L. A. & Demin, V. A. Diamond-Like Films from Twisted Few-Layer Graphene. *Jetp Lett.* 115, 161–166 (2022).

ГЛАВА 5. КВАЗИКРИСТАЛЛ ДИАМАНА

Данная глава посвящена описанию структуры квазикристалла диамана, основой которого является бислойный графен с углом свертки слоев $\theta = 30^\circ$, не имеющий трансляционной периодичности. Проведена оценка величины запрещенной зоны гидрированного и фторированного квазикристаллов путем расчета кластеров и аппроксимантов квазикристалла.

5.1. КВАЗИКРИСТАЛЛ БИГРАФЕНА

При $\theta = 30^\circ$ биграфен является квазикристаллом GQC (Graphene QuasiCrystal), не обладающим трансляционной симметрией, но имеющим ось симметрии 12-го порядка (6-го – в рамках рассмотрения, учитывающего трехмерность реального двуслойного материала [110]). Особенностью его структуры является то, что направление «кресло» одного слоя сонаправлено с «зиг-заг» направлением второго. Такие квазикристаллы выращиваются на различных подложках, например SiC(0001) [20] и Pt(111) [22]. Симметрия 12-го порядка подтверждена методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, низкоэнергетической электронной микроскопией/дифракцией, просвечивающей электронной микроскопией и сканирующей туннельной микроскопией [22]. Фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением показала, что межслоевое взаимодействие между двумя слоями приводит к появлению зеркально симметричных конусов Дирака в зоне Бриллюэна каждого графенового слоя и открытию запрещенной зоны до 280 мэВ на границах зоны [22].

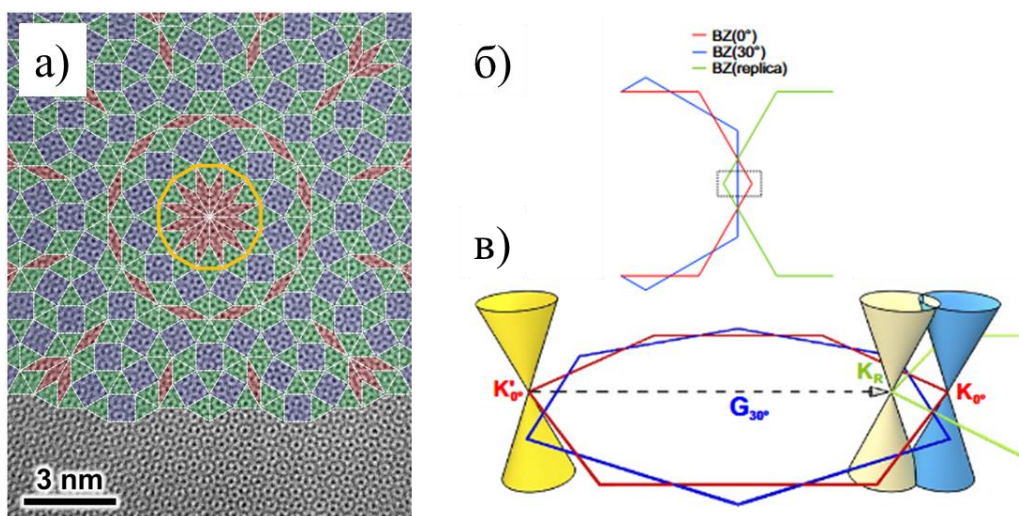


Рисунок 5.1 – ПЭП изображение квазикристалла биграфена с наложенной на него мозаикой Стампфли (а) и его зонная структура (б,в).

Модель квазикристалла биграфена описывается мозаичной сеткой Питера Стампфли, образованной наложением двух перпендикулярных гексагональных решеток в одной плоскости $[111]$ – Рисунок 5.1 а. Такая мозаика, состоящая из набора эквивалентных элементов: ромба, квадрата и треугольника со сторонами одинаковой длины, являющейся параметром мозаики. На самом деле графеновый квазикристалл имеет толщину и, следовательно, трехмерную структуру с симметрией 6-го порядка. Необходимо отметить, что в экспериментальных работах зачастую структура GQC описывается обычной мозаикой Стампфли с симметрией 12-го порядка в связи с тем, что отсутствует возможность разделить внутреннюю атомную структуру элементов одинаковой формы.

5.2. МОЗАИКА ДИАМАНОВОГО КВАЗИКРИСТАЛЛА

Идея возможности существования предложенной структуры диаманового квазикристалла DnQC (Diamane QuasiCrystal) основана на приведенных экспериментальных и теоретических данных.

Структура диаманового квазикристалла также описывается мозаикой Стампфли, содержащей те же ромбы, квадраты и треугольники. Но, в связи с учетом трехмерности, количество элементов увеличивается вдвое (Рисунок 5.2). Такая мозаика названа «реконструированная мозаика Стампфли» (rST – reconstructed Stampfli tiling). Одинаковые по форме элементы имеют различную структуру комплексов X-C-C-X на поверхности, что приводит к симметрии 6-го порядка диаманового квазикристалла. Поэтому, в отличие от бислойного графена, АА- и АВ-диаманов, квазикристалл имеет неровную поверхность и множество неэквивалентных межслоевых связей, как и муаровые диаманы.

rST полностью описывает структуру диаманового квазикристалла шестью элементами (Рисунок 5.2). Ромбы состоят из цепочек гексагонов.

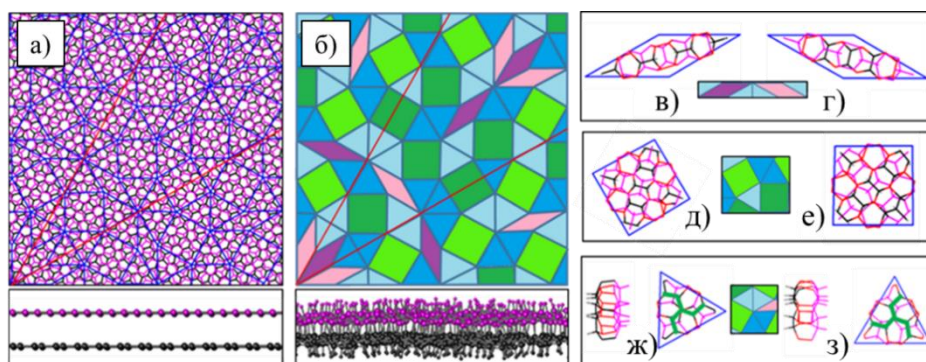


Рисунок 5.2 – (а) – Вид сверху и сбоку мозаики Стампфли бислойного графена. Атомы углерода и водорода верхнего и нижнего слоев отмечены фиолетовым и черным цветом, соответственно. Мозаика Стампфли отмечена синими линиями. (б) – реконструированная мозаика Стампфли квазикристалла диамана. Сектор 60° отмечен красными линиями. (в-з) – элементы мозаики квазикристалла.

Верхний и нижний слои темного ромба – три гексагона с краями типа зиг-заг и кресло, соответственно. В такой конфигурации X-C-C-X комплексы расположены вдоль главной диагонали нижнего слоя и перпендикулярны в верхнем слое. Межслоевые связи образуют краевые атомы ромбов. Светлые ромбы имеют аналогичную структуру, отличающуюся только переменной слоев относительно темных. Верх светлого ромба соответствует низу темного элемента. Квадратные элементы содержат перекрестия связей верхнего и нижнего слоев в середине. Они имеют одинаковую структуру, однако их ориентация различна. Каждый треугольный элемент имеет межслоевую связь в центре и три перекрестия связей в углах. Светлые и темные элементы имеют одинаковую структуру, верхний слой светлых совпадает с нижним слоем темных, аналогично элементам в форме ромба.

Для полного описания диаманового квазикристалла были определены семь типов соединения элементов (Рисунок 5.3). Соединения представляют собой гексагоны, в центрах которых сходятся описанные элементы. Первый тип соответствует центру квазикристалла – он образуется в точке соединения двенадцати ромбов. Здесь не образуется ковалентных межслоевых связей (межслоевые связи далее будут обозначены C-C', где C обозначает атом первого слоя, а C' - второго слоя). Второй тип – соединение двух ромбов и треугольника, содержит 5 C-C' связей. Третий тип – ромб, четыре треугольника и квадрат, содержит четыре C-C' связи. Четвертый – соединение трех треугольников и двух квадратов – три C-C' связи. Пятый – пять треугольников и двух ромбов – пять связей. Шестой – два треугольника, ромб и квадрат – четыре связи. Седьмой – по четыре треугольника и ромба – четыре связи.

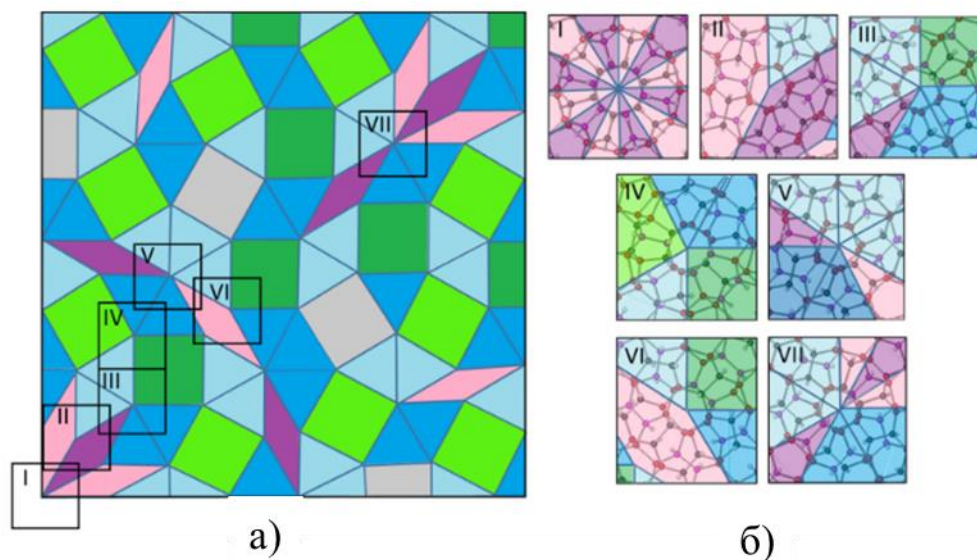


Рисунок 5.3 – Реконструированная мозаика Стампфли квазикристалла диамана (а) и изображение всех типов соединения элементов мозаики (б).

5.2. ОЦЕНКА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ КВАЗИКРИСТАЛЛА ДИАМАНА. КЛАСТЕРЫ И АППРОКСИМАНТ

Расчет электронных свойств квазикристаллов методом DFT затруднен ввиду отсутствия трансляционной симметрии. Поэтому в качестве расчетных структур используются напряженные периодические структуры [101], кластеры [112] или аппроксиманты [21,112,113].

По этой причине нами были выбраны нанокластеры, «вырезанные» из различных областей квазикристалла диаметром 1.6 нм. Первый – $C_{516}H_{312}$ вырезан из центра квазикристалла, его центром является точка I (Рисунок 5.4 а). Второй - $C_{516}H_{328}$ выбран таким образом, что его центром является точка VII, в которой соединены по четыре ромба и треугольника (Рисунок 5.4 в). Оборванные связи на краях кластеров были пассивированы атомами водорода. Результат DFT расчетов плотности электронных состояний показан на Рисунок 5.4 б,г. Было показано, что кластеры обладают разницей между энергиями высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО) и низшей

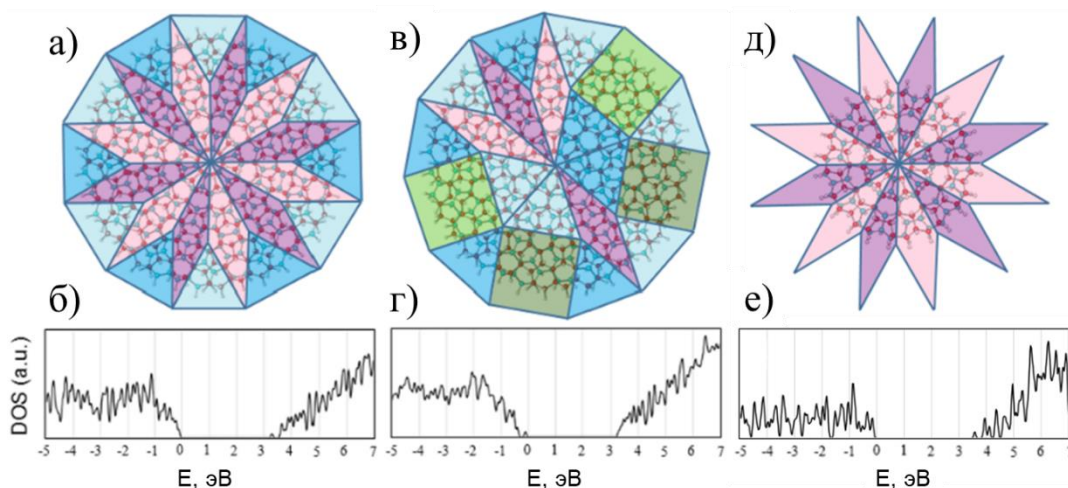


Рисунок 5.4 – Атомные модели дисков, вырезанных из квазикристалла диамана, с центром в точке I (а) и VII (в) диаметром 1.6 нм и с центром в точке I диаметром 0.8 нм (д) и соответствующие им плотности электронных состояний (б,г,е, соответственно).

незанятой молекулярной орбиталью (LUMO) $E_{\text{HOMO-LUMO}} \sim 3.2$ эВ. Для сравнения был рассчитан кластер меньшего размера, вырезанный из центра квазикристалла $\text{C}_{168}\text{H}_{120}$ (Рисунок 5.3 д). Он имеет более высокое значение $E_{\text{HOMO-LUMO}} \sim 3.4$ эВ (Рисунок 5.3 е).

В качестве аппроксиманта используются периодические структуры, близкие к квазикристаллической. Ранее было показано на примере биграфенов с углами поворота θ в интервале $29.01^\circ - 29.98^\circ$, что их плотность электронных состояний хорошо соотносится с плотностью электронных состояний биграфенового квазикристалла [21]. Таким образом, на основании данных из Таблицы 3.1, видно, что наименьшей расчетной ячейке из интервала углов θ $29.01^\circ - 29.98^\circ$ обладает биграфен с индексами (8,3), что соответствует $\theta = 29.4^\circ$, $L_{\text{cell}} = 24.05 \text{ \AA}$ и $N_{\text{atom}} = 388$. Данная периодическая структура в качестве основы для диамана-аппроксиманта квазикристалла.

Запрещенная зона аппроксиманта $E_g = 3.6$ эВ (Рис. 5.5 б), что превышает соответствующее значение $E_g = 3.1$ эВ АВ-диамана.

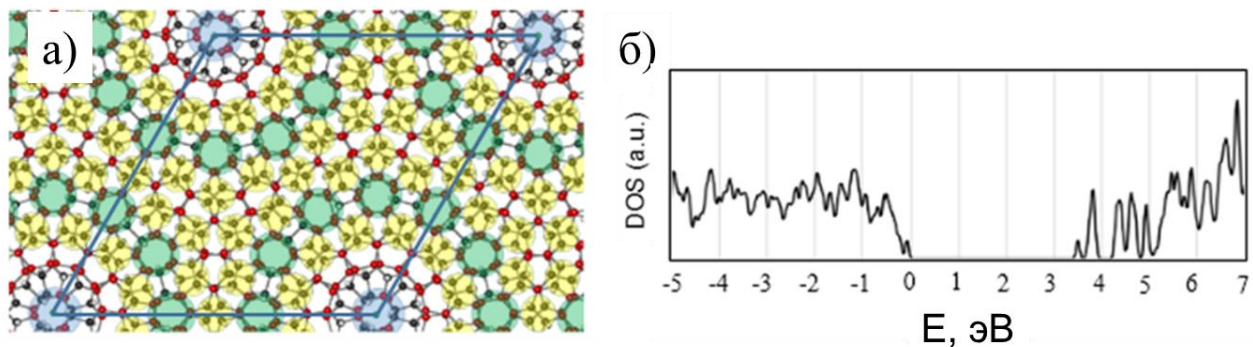


Рисунок 5.5 — Диаман на основе бислойного графена с $\theta=29.4^\circ$ (а) и его плотность электронных состояний (б). Белым показаны атомы водорода, красным и черным - атомы углерода образующие межслоевые связи и соединенные с водородами, соответственно. Желтые круги обозначают перекрестия С-С связей, образующие атомы которых не образуют межслоевые связи, зеленые круги — наложенные гексагоны, образующие пять межслоевых С-С' связей, голубые - наложенные гексагоны, образующие три межслоевых С-С' связи.

Увеличение $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ квазикристаллических дисков и E_g аппроксиманта относительно АВ-диамана связано с увеличением количества напряженных связей в структуре. Все межслоевые связи АВ-диамана эквивалентны, ориентированы нормально к плоскости структуры и имеют длину $l_{\text{C-C}}=1.56 \text{ \AA}$. В рассматриваемых структурах межслоевые связи отклонены от нормали и имеют различные длины. С-С связи кластеров и аппроксиманта Dn29.8 распределены в интервале от $1.5 \text{ \AA}$ до $1.65 \text{ \AA}$ (Рисунок 5.5). Длина С-Н связей $l_{\text{C-H}} \sim 1.1 \text{ \AA}$ стандартна для углеводородных соединений.

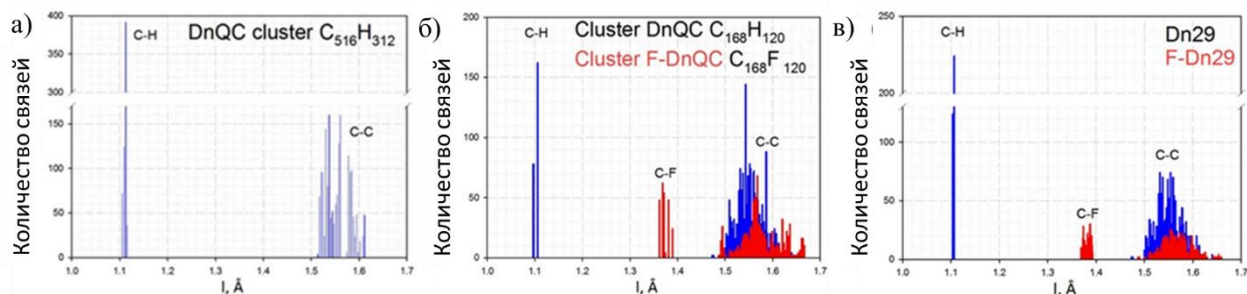


Рисунок 5.6 – Распределение длин связей в алмазных кластерах $C_{516}H_{312}$ (а), $C_{168}X_{120}$ ($X=H/F$) (б) и в аппроксиманте Dn29.8. Синим линиям соответствуют длины связей гидрированных структур, красным – фторированных.

Таким образом, по совокупности оценочных расчетов плотностей электронных состояний дисков и аппроксиманта, запрещенная зона квазикристаллического алмаза должна составлять $E_g \sim 3.5$ эВ, что меньше, чем $E_g = 4.2$ эВ алмаза и больше $E_g = 3.1$ эВ АВ-алмаза.

Поскольку фторирование является более предпочтительным методом получения алмазоподобных структур, была проведена оценка величины запрещенной зоны и для фторированного квазикристалла. Вырезанный из центра квазикристалла кластер $C_{168}F_{120}$ (структура соответствует Рисунку 5.4 в) имеет $E_{\text{HOMO-LUMO}} \sim 3.7$ эВ с локализованным уровнем, соответствующим краевым состояниям, при $E = 3$ эВ. Запрещенная зона аппроксиманта F-Dn29.4 – $E_g = 4.1$ эВ. Распределение длин С-С связей фторированных структур лежит в интервале от 1.49 до 1.67 Å (Рисунок 5.6 б,в), что шире, чем для гидрированных. Распределение С-Ф связей также шире, поскольку атомы фтора отталкиваются друг от друга, так как имеют больший диаметр, чем атомы водорода. Фторированные структуры имеют большую запрещенную зону, чем гидрированные. Фторированный квазикристалл должен иметь $E_g > 4.0$ эВ, что существенно превышает соответствующее значение для АВ-алмаза.

Стабильность квазикристаллов оценим, используя данные полученные для аппроксимантов и кластеров, приведенные в Таблице 5.1. Видно, что все гидрированные диски, вырезанные из разных частей квазикристалла, имеют энергию одного порядка. Аппроксимант на 0.05 эВ менее выгоден. Выигрыш энергии связан с наличием С-Н связей на краях диска.

Таблица 5.1 – Параметры гидрированных и фторированных аппроксимантов и кластеров.

Структура	Супер ячейка	Стехиометрия	Е _{форм} , эВ/атом	Е _г , эВ
Аппроксиманты				
Dn29.4	C ₃₈₈ H ₁₇₄	C _{0.69} H _{0.31}	0.14	3.6
F-Dn29.4	C ₃₈₈ F ₁₇₄	C _{0.69} F _{0.31}	-0.28	4.1
Кластеры квазикристалла				Е _{НОМО-Е_{ЛУМО}} , эВ
Н центр I	C ₅₁₆ H ₃₁₂	C _{0.62} H _{0.38}	0.09	3.2
Н центр VII	C ₅₁₆ H ₃₂₈	C _{0.61} H _{0.39}	0.07	3.2
Н центр I	C ₁₆₈ H ₁₂₀	C _{0.58} H _{0.42}	0.09	3.4
Ф центр I	C ₁₆₈ F ₁₂₀	C _{0.58} F _{0.42}	-0.48	3.7

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

Гидрирование/фторирование квазикристалла биграфена приводит к межслоевому связыванию. Образовавшаяся диамановая структура описывается реконструированной схемой Стампфли для двух наложенных гексагональных сеток, которая имеет симметрию шестого порядка. Оценочная величина запрещенной зоны для гидрированного и фторированного квазикристалла составляет 3.5 и 4.0 эВ, соответственно. Результаты были опубликованы в работе Chernozatonskii, L. A., Demin, V. A., Kvashnin, A. G. & Kvashnin, D. G. Diamane quasicrystals. Applied Surface Science 572, 151362 (2022).

ГЛАВА 6. ДИАМАНОПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ БИСЛОЯ ГРАФЕН/НИТРИД БОРА

Глава посвящена новым гибридным диаманоподобным структурам, основой которых является бислой графен/нитрид бора (G/BN). Поскольку графен и гексагональный нитрид бора являются структурными аналогами с разными параметрами решетки, структура диаманоподобной структуры на их основе будет отличаться от диаманов на основе бислойного графена. В главе приведено детальное описание структуры таких гибридных муаровых диаманов и ее влияние на электронные спектры.

6.1. СТРУКТУРА БИСЛОЯ ГРАФЕН/НИТРИД БОРА

Диаманоподобные материалы на основе нескрученных бислоев G/BN широко исследовались теоретически в последние годы [114,115]. В работе [116] были исследованы модификации электронных и структурных свойств вертикальных гетероструктур 1–3-слойного графена G и многослойного h-BN на подложке SiO_x , индуцированные высоким давлением. Эксперименты по инжекции заряда в зависимости от давления в гетероструктурах графен/BN показали, что эффективность инжекции заряда уменьшается с ростом давления, что указывает на электронную модификацию проводник–изолятор. Расчеты DFT скрученного графена/BN с пассивацией OH-группами со стороны графена, сформированного с использованием воды в качестве среды давления, показали открытие запрещенной зоны, что согласуется с экспериментальными результатами. Данные расчеты были выполнены для скрученных слоев без учета разницы в параметрах решетки графена и BN. При синтезе диаманоподобных структур G/BN невозможно получить материал со структурой AB-диамана из-за несоизмеримости слоев. Здесь мы представляем результаты DFT-расчетов нового диаманоподобного материала на основе

муарового бислая G/BN, полностью пассивированного атомами водорода и фтора, с учетом несоответствия решеток.

Графен и монослой h-BN являются структурными аналогами. Различия их гексагональных структур заключаются в их атомном составе и параметрах решетки. Когда слои накладываются друг на друга, несоответствие всегда приводит к образованию муарового узора. Несоответствие решеток определяется величиной $\delta = 1 - a_G/a_{BN}$, которая лежит в диапазоне от 0.014 до 0.021, при соответствующих параметрах решеток $a_G = 2.46 \text{ \AA}$, $a_{BN} = 2.49 \text{ \AA}$ и $a_G = 2.46 \text{ \AA}$, $a_{BN} = 2.51 \text{ \AA}$, соответственно [117]. Так, гексагональная суперячейка муарового узора с $\theta = 0^\circ$ состоит из ~9000 атомов для $\delta = 0.021$ и ~20000 атомов для $\delta = 0.014$ [117]. Суперячейку можно уменьшить, повернув слой графена относительно слоя BN на угол θ , что было сделано в работе для моделей молекулярной G/BN гетероструктуры в приближении $\delta = 0$ [118]. Наши DFT PBE расчеты изолированных монослоев дали значение несоответствия $\delta = 0.0163$. Анализ гексагональных муаровых структур с полученным значением был проведен для определения углов Муара θ суперячеек с наименьшим числом атомов и несоответствия суперячеек G и BN, где $-0.003 < \delta < 0.003$ (Рисунок 6.1 а). Наименьшие суперячейки соответствовали $\theta = 10.9^\circ$ и $\theta = 25.3^\circ$ со стехиометрией $C_{56}B_{27}N_{27}$ и $C_{74}B_{36}N_{36}$ и несоответствием $\delta_{10.9} = -0.0017$ и $\delta_{25.3} = 0.0028$ соответственно (Рисунок 6.1 б). Несоответствие таких сверхрешеток в 5-12 раз меньше, чем несоответствие ячеек графена и нитрида бора. Таким образом, слои в свернутых на эти углы сверхрешетках будут менее сдавлены или растянуты. Параметры бислов с наименьшими ячейками приведены в Таблице 6.1.

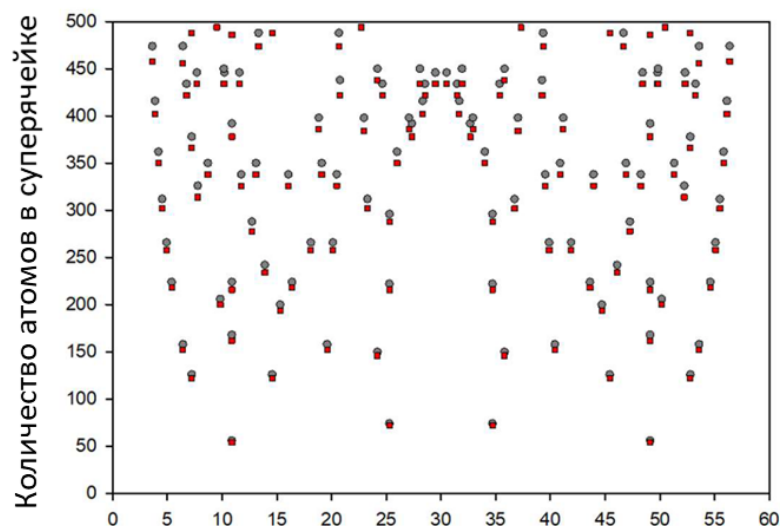


Рисунок 6.1 – (а) – зависимость числа атомов в расчетной ячейке от угла θ (серые кружки – количество атомов углерода, красные – сумма количества атомов бора и азота).

Таблица 6.1. Параметры соразмерных решеток G/BN.

Расчетная ячейка	Угол свертки θ , °	Несоразмерность δ	Параметр решетки a , Å	E_f , эВ/атом
$C_{56}B_{27}N_{27}$	10.9	-0.0017	13.02	-0.0406
$C_{74}B_{36}N_{36}$	25.3	0.0028	15.03	-0.0420

6.2. ДИАМАНОПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ G/BN БИСЛОЯ

Отмеченные бислои выбраны в качестве основы для диаманоподобных материалов. Формирование диаманоподобных материалов это двустадийный процесс: адсорбция атомов или молекул на поверхности бислоя приводит к искривлению слоев и изменению их гибридизации. Внутренние поверхности становятся химически более активными, что способствует образованию межслоевых связей. Механизм аналогичен описанным ранее случаям бислойных и малослойных графенов.

Выбранные гибридные бислои имеют структурные особенности, которые важны при адсорбции атомов. Так, G/BN с $\theta = 25.3^\circ$ имеет «перекрестия» связей C-C и B-N, атомы, которые их образуют, не будут образовывать межслоевые связи в процессе формирования диаманоподобной структуры (отмечены желтым на Рисунок 6.2 а,в). В промежуточных областях бислоя находятся не идеальные «перекрестия» со смещенными связями. Такие особенности характерны для биграфенов с $\sim 16^\circ < \theta \leq 30^\circ$ [99]. G/BN с $\theta = 10.9^\circ$ имеет две близкие к АВ-области в сверхрешетке (отмечены красным на Рисунок 6.2 б,г), в которых формируется три межслоевые связи. Атомы на «перекрестиях» и в центре АВ-областей имеют больше колебательной свободы по нормали к 2D структуре и, поэтому, большую вероятность формирования связей с легкими атомами атмосферы.

Зеленым отмечены области (Рисунок 6.2 а-г), близкие к АА структуре. В них межслоевые связи образуются через один атом, аналогично диаману на основе биграфена в АА-упаковке. По этой причине возможны два варианта структур – с C-B и C-N связями в АА-области. Схема дальнейшей адсорбции и межслоевого связывания будет зависеть от многих факторов, таких как давление, температура, атмосфера и время синтеза. Высокое давление приведет к меньшему межслоевому расстоянию и, следовательно, формированию большего количества межслоевых связей. Низкая концентрация атомов в атмосфере или короткое время синтеза приведет к тому, что не все C, B и N атомы будут вовлечены в межслоевое связывание или формирование связей с атомами атмосферы. Например, при фторировании бислойного АВ-графена, идеальная стехиометрия C_2F диамана была достигнута только после 12 часов фторирования [17].

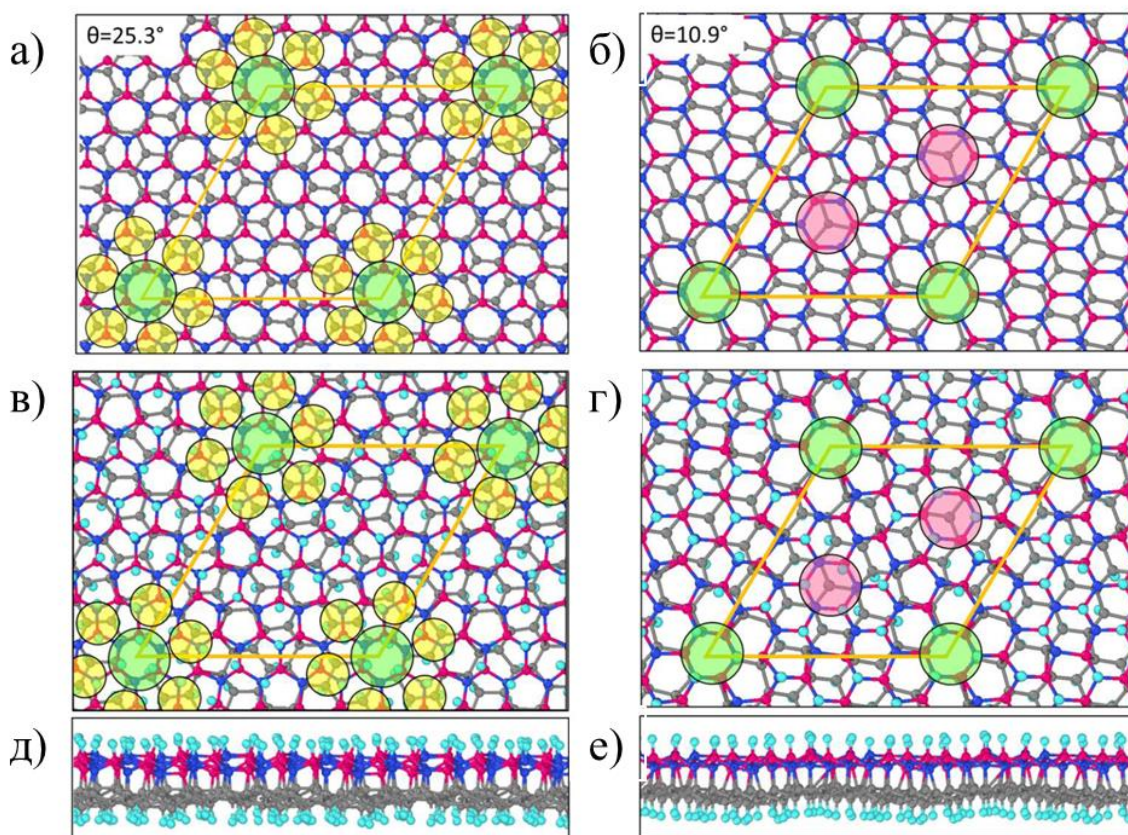


Рисунок 6.2 – Структурные особенности муаровых бислоев G/BN с $\theta = 25.3^\circ$ (а) и $\theta = 10.9^\circ$ (б). Вид сверху (в,г) и сбоку (д,е) диаманоподобных структур на основе бислоев (а) и (б), соответственно. «Перекрестия» С-С и В-Н связей отмечены желтыми кругами, АА-области – зелеными, АВ-области – красными.

В данной главе рассмотрены некоторые возможные схемы полностью sp^3 -структур на основе бислоя G/BN с $\theta = 25.3^\circ$ и $\theta = 10.9^\circ$. Они имеют суперячейки $C_{74}B_{36}N_{36}H(F)_{74}$ и $C_{56}B_{27}N_{27}H(F)_{46}$, соответственно. Меньшее количество атомов в BN слое не позволяет образовать столько же связей, как в случае углеродных диаманов.

Структурная неоднородность приводит к формированию неэквивалентных межслоевых связей, в отличие от несвернутых G/BN бислоев [114], в которых присутствуют только С-Н или только С-В связи нормально ориентированные к поверхности. Выбранные диаманоподобные

структуры с $\theta = 10.9^\circ$ и $\theta = 25.3^\circ$ имеют 36 и 32 межслоевые связи, соответственно. Структуры были оптимизированы методом DFT. Адсорбция атомов и межслоевое связывание увеличивает параметр решетки. Отрицательное значение несоразмерности слоев δ для бислоя с $\theta = 10.9^\circ$ приводит к более шероховатой поверхности с графеновой стороны, в отличие от бислоя с $\theta = 25.3^\circ$ (Рисунок 6.2 д,е).

Энергия образования вычислялась как разница полной энергии системы и суммы энергий ее компонент (Таблица 6.2). Все энергии формирования фторированных структур отрицательны, что говорит о возможности синтеза таких структур. Фторирование энергетически более предпочтительно в сравнении с гидрированием. Гидрированные G/BN имеют положительную энергию и могут быть синтезированы при высоких давлениях и температурах.

Таблица 6.2 – Параметры рассмотренных G/BN диаманоподобных структур.

Структура	Угол свертки $\theta,^\circ$	Параметр решетки, Å	$E_{\text{форм}}$, эВ/атом	E_g , эВ
Структуры с C-B связями в AA-области				
C ₅₆ B ₂₇ N ₂₇ H ₄₆	10.9	13.33	0.2025	2.8
C ₇₄ B ₃₆ N ₃₆ H ₇₄	25.3	15.33	0.2282	2.7
C ₅₆ B ₂₇ N ₂₇ F ₄₆	10.9	13.48	-0.2624	2.9
C ₇₄ B ₃₆ N ₃₆ F ₇₄	25.3	15.67	-0.2413	2.5
Структуры с C-N связями в AA-области				
C ₅₆ B ₂₇ N ₂₇ H ₄₆	10.9	13.33	0.2047	2.5
C ₇₄ B ₃₆ N ₃₆ H ₇₄	25.3	15.31	0.2395	3.1
C ₅₆ B ₂₇ N ₂₇ F ₄₆	10.9	13.46	-0.2597	3.0
C ₇₄ B ₃₆ N ₃₆ F ₇₄	25.3	15.31	-0.2205	3.0

6.3. ЗОННЫЕ СТРУКТУРЫ ГИДРИРОВАННЫХ И ФТОРИРОВАННЫХ G/BN ДИАМАНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР

Структурная трансформация бислоя G/BN изменяет его свойства. При наложении нитрида бора на графен, зонная структура графена вблизи уровня Ферми сохраняется. Бислой сохраняет конус Дирака при вращении слоев. Взаимодействие слоев приводит только к открытию небольшой запрещенной зоны менее 1 мэВ [118].

Адсорбция атомов на графен и BN искажает их поверхности, атомы слоев выходят из плоскости и образуют связи с атомами атмосферы, остальные – образуют межслоевые связи. Таким образом разрушается π -система графена, что влияет на электронную структуру.

Структуры G/BN с $\theta = 25.3^\circ$ являются полупроводниками с прямой запрещенной зоной в точке Г. Гидрированные имеют запрещенную зону 2.7 и 3.1 эВ со связями C-B и C-N в AA-областях, соответственно (Рисунок 6.3 а,б), тогда как фторированным G/BN соответствуют значения E_g равные 2.5 и 3.0 эВ соответствуют фторированным G/BN. Скрученные гибридные бислои имеют как C-N, так и C-B межслоевые связи в отличие от AB-G/BN, где межслоевые связи были одного и того же типа. Поэтому разница между E_g фторированных скрученных структур в 0.5 эВ ниже, чем 1.3 эВ, полученные для фторированных гибридных бислоев AA-G/BN [114]. Дيامаноподобные пленки G/BN с $\theta = 10.9^\circ$ также являются полупроводниками с прямой запрещенной зоной до 3.0 эВ (таблица 6.2).

Для оценки влияния количества адсорбированных атомов на электронную структуру были рассчитаны гибридные структуры G/BN с $\theta = 10.9^\circ$ и уменьшенным числом атомов H(F). Удаление двух атомов со стороны BN и одного со стороны графена привело к значительному изменению свойств. Дефектные структуры G/BN $C_{56}B_{27}N_{27}H(F)_{43}$ имели почти

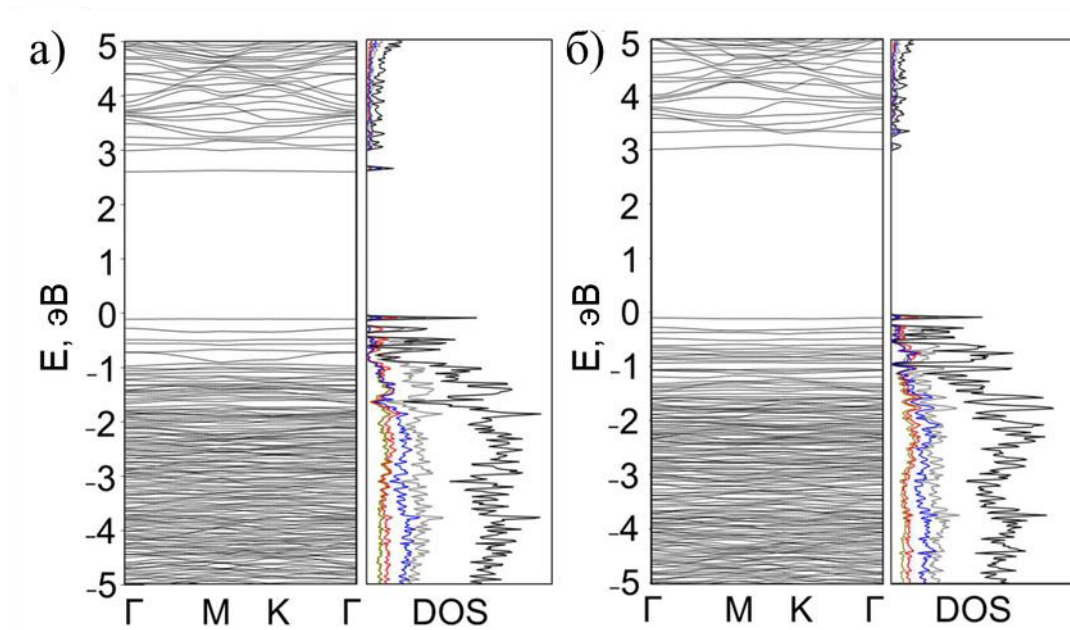


Рисунок 6.3 - Зонные структуры и плотности электронных состояний гидрированных диаманоподобных структур G/BN с $\theta = 25.3^\circ$ со связями C-B (a) и C-N (b) в AA-области. Голубые, красные, синие, серые и черные линии соответствуют плотностям электронных состояний H, B, C, N и полной плотности, соответственно.

плоские зоны, пересекающие уровень Ферми (Рисунок 6.4). Эти минизоны имели ширину 0.0014–0.0674 эВ. В рассматриваемых случаях наибольшее значение $E_g = 3.1$ эВ соответствует фторированному G/BN со связями C-N в области укладки AA, а наименьшее значение $E_g = 2.6$ эВ соответствует гидрированному G/BN со связями C-B в области укладки AA. Отметим, что уровень Ферми гидрированных и фторированных структур лежит в верхней и нижней частях запрещенной зоны, соответственно. Такое смещение уровня Ферми фторированных структур относительно гидрированных характерно для sp^3 -углеродных структур, таких как графаны и фторграфаны. Это является следствием высокой электроотрицательности атомов фтора во фторографене [49]. Причиной различия в зонных структурах рассматриваемого скрученного бислоя G/BN с различным количеством $N_{H(F)}$ является плотность

адсорбированных атомов на поверхностях. Более низкая плотность $H(F)$ не позволяет покрыть все атомы углерода, бора и азота, не участвующие в образовании межслоевых связей. Присутствие этих sp^2 -гибридизованных атомов углерода, бора и нитрида приводит к локализации электронов и уплощению зон. Похожие гибридные sp^2/sp^3 -структуры на основе фторированных/гидрированных графеновых бислоев с доменами, подобными алмазным, были исследованы ранее [104].

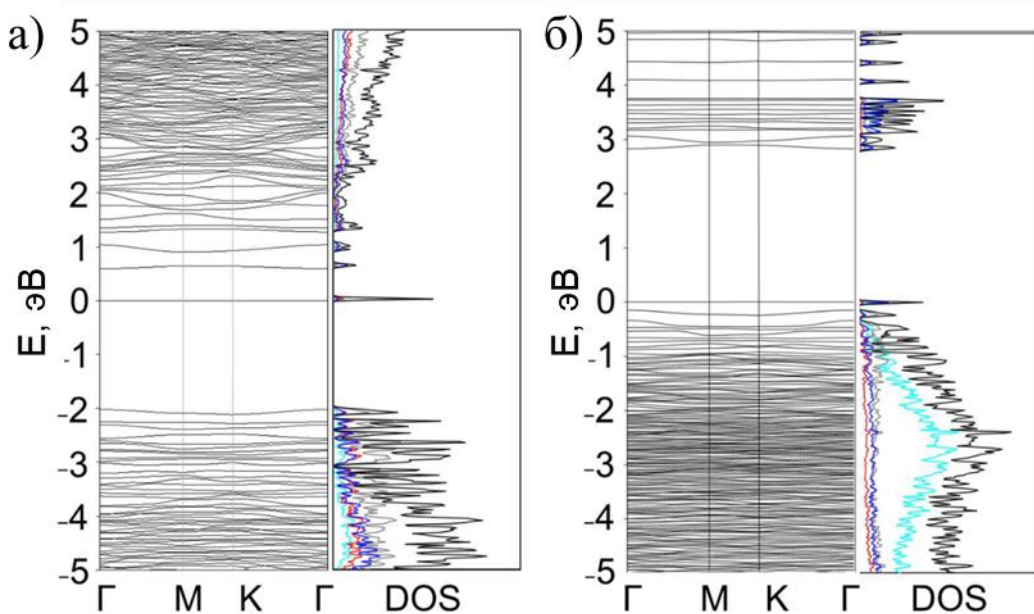


Рисунок 6.4 - Зонные структуры и плотности электронных состояний гидрированных и фторированных алмазоподобных структур G/BN с $\theta = 10.9^\circ$ со связями C-B в AA-области. Голубые, желтые, красные, синие, серые и черные линии соответствуют плотностям электронных состояний H, F, B, C, N и полной плотности, соответственно.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6

Предложен новый алмазоподобный материал на основе скрученных бислоев G/BN. Расчеты DFT проводились на примерах алмазоподобных пленок на основе бислоев с углами скручивания $\theta = 10.9^\circ$ и $\theta = 25.3^\circ$. Эти углы определялись из полученной зависимости числа атомов от угла скручивания

для бислоев с несоответствием параметров решеток $\delta < 1\%$. Гидрирование или фторирование поверхностей бислоев приводит к межслоевому ковалентному связыванию и формированию полностью sp^3 -гибридизованной диаманоподобной структуры. Расчеты полной энергии показали более высокую стабильность фторированных структур по сравнению с гидрированными. Разрушение π -системы графена приводит к открытию запрещенной зоны в диапазоне 2.5-3.1 эВ. Однако электронные свойства этих гибридных диаманоподобных структур чувствительны к плотности и типу адсорбированных атомов, межслоевым связям и углу скручивания исходного бислоя. Небольшое уменьшение количества адсорбированных атомов приводит к появлению очень узких металлических минизон, которые связаны с присутствием sp^2 атомов. Выбор угла скручивания и плотности адсорбированных атомов может быть использован для точной настройки электронных свойств получаемых пленок.

Результаты были опубликованы в работе Demin, V. A., Chernozatonskii, L. A., Diamane-like Films Based on Twisted G/BN Bilayers: DFT Modelling of Atomic Structures and Electronic Properties. *Nanomaterials*, 13, 841 (2023).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было показано, что поворот одного слоя относительно другого в исходном бислое существенно изменяет структуру и свойства диамана. Структура содержит множество неэквивалентных связей и атомов, что влияет на свойства. Муаровые диаманы являются более жесткими и хрупкими в сравнении с несвернутыми [110]. Муаровые и квазикристаллические диаманы, а также гибридные G/BN диаманоподобные структуры обладают еще более широкой запрещенной зоной в сравнении с несвернутыми. Их менее упорядоченная структура приводит к сильному рассеянию фононов и, следовательно, к существенному уменьшению теплопроводности относительно несвернутых диаманов [119]. Также, благодаря отсутствию центра инверсии, диаманоподобные материалы обладают пьезоэлектрическими свойствами [120]. Таким образом, поворот исходных слоев является еще одной степенью свободы для настройки свойств. Совокупность свойств позволит использование муаровых диаманов в качестве элементов электроники, эффективных термоэлектриков, изолирующих и защитных покрытий.

Выводы:

1. Гидрирование и фторирование муаровых биграфенов с $\theta = 21.8^\circ, 27.8^\circ$ и 29.4° приводит к образованию диаманоподобных материалов, структура которых существенно отличается от диаманов на основе биграфенов в AA- и AB-упаковках, что приводит к изменению их запрещенной зоны, которая зависит от угла θ и типа адсорбированных атомов.
2. Гидрированные муаровые диаманы имеют энергию формирования, сравнимую с энергией формирования алмаза, а фторированные – энергию формирования ниже, чем у графена, графана и гидрированных диаманов.

3. Хлорирование бислойного муарового графена не приводит к получению полностью sp^3 гибридной структуры алмаза.
4. Предложен механизм формирования новых алмазоподобных структур из малослойного графена со специфическими упаковками слоев 000 и 0000 , а также алмазоподобного кристалла из графита 0000 . Детально описана их структура и электронные свойства.
5. Гидрирование/фторирование квазикристалла биграфена приводит к межслоевому связыванию. Образовавшаяся алмазная структура описывается реконструированной схемой Стэмпли для двух наложенных гексагональных сеток, которая имеет симметрию шестого порядка. Оценочная величина запрещенной зоны для гидрированного и фторированного квазикристалла составляет 3.5 и 4.0 эВ, соответственно.
6. Показана возможность существования алмазоподобных структур на основе свернутых G/BN бислоев. Моделирование проводилось на примере гидрированных и фторированных бислоев с учетом несоответствия решеток графена и нитрида бора. Показано, что они обладают полупроводниковыми свойствами с запрещенной зоной 2.5-3.1 эВ. Расчеты показали высокую энергетическую стабильность фторированных муаровых структур по сравнению с гидрированными.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность научному руководителю Л.А. Чернозатонскому за неоценимую помощь в осуществлении данной работы, а также семье и коллективам лаборатории акустической микроскопии и центра компьютерного моделирования неорганических и композитных наноразмерных материалов за всестороннюю поддержку.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novoselov K.S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // Science. 2004. Vol. 306, № 5696. P. 666–669.
2. Novoselov K.S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland // Rev. Mod. Phys. American Physical Society, 2011. Vol. 83, № 3. P. 837–849.
3. Pedersen T.G. et al. Graphene Antidot Lattices: Designed Defects and Spin Qubits // Physical Review Letters. 2008. Vol. 100, № 13.
4. Fürst J.A. et al. Density functional study of graphene antidot lattices: Roles of geometrical relaxation and spin // Physical Review B. 2009. Vol. 80, № 11.
5. Chandratre S., Sharma P. Coaxing graphene to be piezoelectric // Applied Physics Letters. 2012. Vol. 100, № 2. P. 023114.
6. Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.G. Energy Gaps in Graphene Nanoribbons // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97, № 21. P. 216803.
7. Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.G. Half-metallic graphene nanoribbons // Nature. 2006. Vol. 444, № 7117. P. 347–349.
8. Zhang Y. et al. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene // Nature. 2009. Vol. 459, № 7248. P. 820–823.
9. Cao Y. et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices // Nature. 2018. Vol. 556, № 7699. P. 43–50.
10. Yankowitz M. et al. Tuning superconductivity in twisted bilayer graphene // Science. 2019. Vol. 363, № 6431. P. 1059–1064.
11. Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon // Physical Review B. 2007. Vol. 75, № 15.
12. Chernozatonskii L.A. et al. Diamond-like C₂H nanolayer, diamane: Simulation of the structure and properties // JETP Letters. 2009. Vol. 90, № 2. P. 134–138.

13. Barboza A.P.M. et al. Room-Temperature Compression-Induced Diamondization of Few-Layer Graphene // *Advanced Materials*. 2011. Vol. 23, № 27. P. 3014–3017.
14. Piazza F. et al. Low temperature, pressureless sp^2 to sp^3 transformation of ultrathin, crystalline carbon films // *Carbon*. 2019. Vol. 145. P. 10–22.
15. Piazza F. et al. Towards a better understanding of the structure of diamanoïds and diamanoïd/graphene hybrids // *Carbon*. 2020. Vol. 156. P. 234–241.
16. Piazza F. et al. Raman evidence for the successful synthesis of diamane // *Carbon*. 2020. Vol. 169. P. 129–133.
17. Bakharev P.V. et al. Chemically induced transformation of chemical vapour deposition grown bilayer graphene into fluorinated single-layer diamond // *Nature Nanotechnology*. 2020. Vol. 15, № 1. P. 59–66.
18. Campanera J.M. et al. Density functional calculations on the intricacies of Moiré patterns on graphite // *Physical Review B*. 2007. Vol. 75, № 23.
19. Koren E., Duerig U. Superlubricity in quasicrystalline twisted bilayer graphene // *Phys. Rev. B*. 2016. Vol. 93, № 20. P. 201404.
20. Ahn S.J. et al. Dirac electrons in a dodecagonal graphene quasicrystal // *Science*. 2018. Vol. 361, № 6404. P. 782–786.
21. Moon P., Koshino M., Son Y.-W. Quasicrystalline electronic states in 30° rotated twisted bilayer graphene // *Phys. Rev. B*. 2019. Vol. 99, № 16. P. 165430.
22. Yao W. et al. Quasicrystalline 30° twisted bilayer graphene as an incommensurate superlattice with strong interlayer coupling // *Proc Natl Acad Sci USA*. 2018. Vol. 115, № 27. P. 6.
23. Heimann R.B., Evsvukov S.E., Koga Y. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization // *Carbon*. 1997. Vol. 35, № 10–11. P. 1654–1658.

24. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // *Nature Mater.* Nature Publishing Group, 2007. Vol. 6, № 3. P. 183–191.
25. Wallace P.R. The Band Theory of Graphite // *Phys. Rev.* American Physical Society, 1947. Vol. 71, № 9. P. 622–634.
26. Slonczewski J.C., Weiss P.R. Band Structure of Graphite // *Phys. Rev.* American Physical Society, 1958. Vol. 109, № 2. P. 272–279.
27. Landau L.D. On the theory of phase transitions // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* / ed. ter Haar D. 1937. Vol. 7. P. 19–32.
28. Peierls R. Quelques propriétés typiques des corps solides // *Annales de l'institut Henri Poincaré.* 1935. Vol. 5, № 3. P. 177–222.
29. Venables J.A., Spiller G.D.T., Hanbucken M. Nucleation and growth of thin films // *Rep. Prog. Phys.* 1984. Vol. 47, № 4. P. 399–459.
30. Evans J.W., Thiel P.A., Bartelt M.C. Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds // *Surface Science Reports.* 2006. Vol. 61, № 1. P. 1–128.
31. Novoselov K.S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science.* 2004. Vol. 306, № 5696. P. 666–669.
32. Novoselov K.S. et al. Two-dimensional atomic crystals // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* Proceedings of the National Academy of Sciences, 2005. Vol. 102, № 30. P. 10451–10453.
33. Zhang Y. et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene // *Nature.* Springer Science and Business Media LLC, 2005. Vol. 438, № 7065. P. 201–204.
34. Stankovich S. et al. Graphene-based composite materials // *Nature.* Springer Science and Business Media LLC, 2006. Vol. 442, № 7100. P. 282–286.
35. Meyer J.C. et al. The structure of suspended graphene sheets // *Nature.* Springer Science and Business Media LLC, 2007. Vol. 446, № 7131. P. 60–63.

36. Partoens B., Peeters F.M. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2006. Vol. 74, № 7. P. 075404.
37. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite // Advances in Physics. Informa UK Limited, 2002. Vol. 51, № 1. P. 1–186.
38. Shams S.S., Zhang R., Zhu J. Graphene synthesis: a Review // Materials Science-Poland. 2015. Vol. 33, № 3. P. 566–578.
39. Bhuyan Md.S.A. et al. Synthesis of graphene // Int Nano Lett. 2016. Vol. 6, № 2. P. 65–83.
40. Lee X.J. et al. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2019. Vol. 98. P. 163–180.
41. Kim K.S. et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes // Nature. 2009. Vol. 457, № 7230. P. 706–710.
42. Balandin A.A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene // Nano Lett. 2008. Vol. 8, № 3. P. 902–907.
43. Bolotin K.I. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene // Solid State Communications. 2008. Vol. 146, № 9–10. P. 351–355.
44. 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.
45. Samarakoon D.K., Wang X.-Q. Chair and Twist-Boat Membranes in Hydrogenated Graphene // ACS Nano. 2009. Vol. 3, № 12. P. 4017–4022.
46. Samarakoon D.K. et al. Structural and Electronic Properties of Fluorographene // Small. 2011. Vol. 7, № 7. P. 965–969.
47. Wen X.-D. et al. Graphane sheets and crystals under pressure // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2011. Vol. 108, № 17. P. 6833–6837.

48. He C. et al. Structure, stability and electronic properties of tricycle type graphane // *physica status solidi (RRL)* – Rapid Research Letters. 2012. Vol. 6, № 11. P. 427–429.
49. Leenaerts O. et al. First-principles investigation of graphene fluoride and graphane // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 2010. Vol. 82, № 19. P. 195436.
50. Artyukhov V.I., Chernozatonskii L.A. Structure and Layer Interaction in Carbon Monofluoride and Graphane: A Comparative Computational Study // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2010. Vol. 114, № 16. P. 5389–5396.
51. Bhattacharya A. et al. Third conformer of graphane: A first-principles density functional theory study // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 2011. Vol. 83, № 3. P. 033404.
52. Şahin H., Ataca C., Ciraci S. Magnetization of graphane by dehydrogenation // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 95, № 22. P. 222510.
53. Elias D.C. et al. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane // *Science*. 2009. Vol. 323, № 5914. P. 610–613.
54. Wojtaszek M. et al. A road to hydrogenating graphene by a reactive ion etching plasma // *Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 110, № 6. P. 063715.
55. Smith D. et al. Hydrogenation of Graphene by Reaction at High Pressure and High Temperature // *ACS Nano*. 2015. Vol. 9, № 8. P. 8279–8283.
56. 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.
57. Hou K. et al. Structural and tribological characterization of fluorinated graphene with various fluorine contents prepared by liquid-phase exfoliation // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4, № 100. P. 56543–56551.

58. Pumera M., Sofer Z. Towards stoichiometric analogues of graphene: graphane, fluorographene, graphol, graphene acid and others // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46, № 15. P. 4450–4463.
59. Halogenation of Graphene with Chlorine, Bromine, or Iodine by Exfoliation in a Halogen Atmosphere - Poh - 2013 - Chemistry – A European Journal - Wiley Online Library [Electronic resource]. URL: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.201202972> (accessed: 28.04.2025).
60. Photochemical Chlorination of Graphene | ACS Nano [Electronic resource]. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn201731t> (accessed: 28.04.2025).
61. Gopalakrishnan K. et al. Reversible chemical storage of halogens in few-layer graphene // RSC Adv. 2012. Vol. 2, № 4. P. 1605–1608.
62. Leenaerts O., Partoens B., Peeters F.M. Hydrogenation of bilayer graphene and the formation of bilayer graphane from first principles // Physical Review B. 2009. Vol. 80, № 24.
63. Samarakoon D.K., Wang X.-Q. Tunable Band Gap in Hydrogenated Bilayer Graphene // ACS Nano. 2010. Vol. 4, № 7. P. 4126–4130.
64. Kvashnin A.G., Sorokin P.B. Lonsdaleite Films with Nanometer Thickness // J. Phys. Chem. Lett. 2014. Vol. 5, № 3. P. 541–548.
65. Raeisi M. et al. High thermal conductivity in semiconducting Janus and non-Janus diamanes // Carbon. 2020. Vol. 167. P. 51–61.
66. Chernozatonskii L.A. et al. Influence of Size Effect on the Electronic and Elastic Properties of Diamond Films with Nanometer Thickness // The Journal of Physical Chemistry C. 2011. Vol. 115, № 1. P. 132–136.
67. Zhu L. et al. Formation and electronic properties of hydrogenated few layer graphene // Nanotechnology. 2011. Vol. 22, № 18. P. 185202.

68. Kvashnin A.G. et al. Phase Diagram of Quasi-Two-Dimensional Carbon, From Graphene to Diamond // Nano Letters. 2014. Vol. 14, № 2. P. 676–681.
69. Martins L.G.P. et al. Raman evidence for pressure-induced formation of diamondene // Nat Commun. 2017. Vol. 8, № 1. P. 96.
70. Yagi T. et al. High-pressure in situ x-ray-diffraction study of the phase transformation from graphite to hexagonal diamond at room temperature // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1992. Vol. 46, № 10. P. 6031–6039.
71. Hanfland M., Beister H., Syassen K. Graphite under pressure: Equation of state and first-order Raman modes // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1989. Vol. 39, № 17. P. 12598–12603.
72. Utsumi W., Yagi T. Light-Transparent Phase Formed by Room-Temperature Compression of Graphite // Science. 1991. Vol. 252, № 5012. P. 1542–1544.
73. 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.
74. Gao Y. et al. Ultrahard carbon film from epitaxial two-layer graphene // Nature Nanotech. 2018. Vol. 13, № 2. P. 133–138.
75. Cellini F. et al. Epitaxial two-layer graphene under pressure: Diamene stiffer than Diamond // FlatChem. 2018. Vol. 10. P. 8–13.
76. Ke F. et al. Synthesis of Atomically Thin Hexagonal Diamond with Compression // Nano Letters. 2020. Vol. 20, № 8. P. 5916–5921.
77. Piazza F. et al. Progress on Diamane and Diamanoid Thin Film Pressureless Synthesis // C. 2021. Vol. 7, № 1. P. 9.
78. Piazza F., Monthieux M., Puech P. 2D (< 10 nm) sp^3 -C-rich carbon materials, possibly hydrogenated: a review // Carbon Trends. 2022. P. 100219.
79. Chen X. et al. Liquid-phase exfoliation of F-diamane-like nanosheets // Carbon. 2021. Vol. 175. P. 124–130.

80. Ruff O., Bretschneider O. Die Reaktionsprodukte der verschiedenen Kohlenstoffformen mit Fluor II (Kohlenstoff-monofluorid) // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1934. Vol. 217, № 1. P. 1–18.
81. Kita Y., Watanabe N., Fujii Y. Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 1979. Vol. 101, № 14. P. 3832–3841.
82. Watanabe N. Two types of graphite fluorides, $(\text{CF})_n$ and $(\text{C}_2\text{F})_n$, and discharge characteristics and mechanisms of electrodes of $(\text{CF})_n$ and $(\text{C}_2\text{F})_n$ in lithium batteries // Solid State Ionics. 1980. Vol. 1, № 1. P. 87–110.
83. Touhara H. et al. On the Structure of Graphite Fluoride // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1987. Vol. 544, № 1. P. 7–20.
84. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Computational Materials Science. 1996. Vol. 6, № 1. P. 15–50.
85. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1993. Vol. 47, № 1. P. 558–561.
86. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal--amorphous-semiconductor transition in germanium // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1994. Vol. 49, № 20. P. 14251–14269.
87. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.
88. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1994. Vol. 50, № 24. P. 17953–17979.
89. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1999. Vol. 59, № 3. P. 1758–1775.

90. Grimme S. et al. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // The Journal of Chemical Physics. 2010. Vol. 132, № 15. P. 154104.
91. Clark C.D. et al. Intrinsic edge absorption in diamond // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. Royal Society, 1964. Vol. 277, № 1370. P. 312–329.
92. Togo A., Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science // Scripta Materialia. 2015. Vol. 108. P. 1–5.
93. Mele E.J. Interlayer coupling in rotationally faulted multilayer graphenes // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. Vol. 45, № 15. P. 154004.
94. Shallcross S., Sharma S., Pankratov O.A. Quantum Interference at the Twist Boundary in Graphene // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 101, № 5. P. 056803.
95. Suárez Morell E. et al. Flat bands in slightly twisted bilayer graphene: Tight-binding calculations // Physical Review B. 2010. Vol. 82, № 12.
96. Uchida K. et al. Atomic corrugation and electron localization due to Moiré patterns in twisted bilayer graphenes // Phys. Rev. B. 2014. Vol. 90, № 15. P. 155451.
97. Hass J. et al. Why Multilayer Graphene on 4 H – SiC (000 1 [–]) Behaves Like a Single Sheet of Graphene // Physical Review Letters. 2008. Vol. 100, № 12.
98. Latil S., Meunier V., Henrard L. Massless fermions in multilayer graphitic systems with misoriented layers: *Ab initio* calculations and experimental fingerprints // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76, № 20. P. 201402.
99. Chernozatonskii L.A., Demin V.A., Kvashnin D.G. Ultrawide-bandgap Moiré diamanes based on bigraphenes with the twist angles $\Theta \sim 30^\circ$ // Appl. Phys. Lett. 2020. Vol. 117, № 25. P. 253104.
100. Chernozatonskii L.A. et al. Moiré diamanes based on the hydrogenated or fluorinated twisted bigraphene: The features of atomic and electronic structures,

- Raman and infrared spectra // *Applied Surface Science*. 2021. Vol. 537. P. 148011.
101. Muniz A.R., Maroudas D. Formation of fullerene superlattices by interlayer bonding in twisted bilayer graphene // *Journal of Applied Physics*. 2012. Vol. 111, № 4. P. 043513.
 102. Li H. et al. Direct writing of lateral fluorographene nanopatterns with tunable bandgaps and its application in new generation of moiré superlattice // *Applied Physics Reviews*. 2020. Vol. 7, № 1. P. 011403.
 103. Mortazavi B. et al. First-principles investigation of mechanical, electronic and optical properties of H-, F- and Cl-diamane // *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 528. P. 147035.
 104. Muniz A.R., Maroudas D. Superlattices of Fluorinated Interlayer-Bonded Domains in Twisted Bilayer Graphene // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013. Vol. 117, № 14. P. 7315–7325.
 105. Chernozatonskii L.A., Demin V.A. Diamond-Like Films from Twisted Few-Layer Graphene // *Jetp Lett*. 2022. Vol. 115, № 3. P. 161–166.
 106. Chernozatonskii L.A., Demin V.A., Kvashnin D.G. Fully Hydrogenated and Fluorinated Bigraphenes–Diamanes: Theoretical and Experimental Studies // *C*. 2021. Vol. 7, № 1. P. 17.
 107. Sorokin P.B., Yakobson B.I. Two-Dimensional Diamond—Diamane: Current State and Further Prospects // *Nano Lett*. 2021. Vol. 21, № 13. P. 5475–5484.
 108. Eklund P.C., Rao A.M. Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites. Springer Science & Business Media, 2013. 407 p.
 109. Levinshtein M., Shur M. Handbook Series on Semiconductor Parameters: Ternary and quaternary III-V compounds. World Scientific, 1999. 224 p.
 110. Chernozatonskii L.A. et al. Diamane quasicrystals // *Applied Surface Science*. 2022. Vol. 572. P. 151362.

111. Stampfli P. A Dodecagonal Quasiperiodic Lattice in Two Dimensions // *Helv. Phys. Acta*. 1986. Vol. 56, № 6/7. P. 1260–1263.
112. Cain J.D. et al. Layer-dependent topological phase in a two-dimensional quasicrystal and approximant // *Proc Natl Acad Sci USA*. 2020. Vol. 117, № 42. P. 26135–26140.
113. Yu G. et al. Dodecagonal bilayer graphene quasicrystal and its approximants // *npj Comput Mater*. 2019. Vol. 5, № 1. P. 122.
114. Shu H., Liu X. Tuning electronic and optical properties of graphene/h-BN heterobilayer via surface modification // *Applied Surface Science*. 2022. Vol. 605. P. 154591.
115. Pinto A.K.M. et al. BCN diamond-like compounds: Stability trends and electronic properties // *Computational Materials Science*. 2022. Vol. 215. P. 111737.
116. Barboza A.P.M. et al. Graphene/h-BN heterostructures under pressure: From van der Waals to covalent // *Carbon*. 2019. Vol. 155. P. 108–113.
117. Neek-Amal M., Peeters F.M. Graphene on boron-nitride: Moiré pattern in the van der Waals energy // *Applied Physics Letters*. 2014. Vol. 104, № 4. P. 041909.
118. Liu J. et al. Influence of Hexagonal Boron Nitride on Electronic Structure of Graphene // *Molecules*. 2022. Vol. 27, № 12. P. 3740.
119. Chowdhury S. et al. Ultra-Low Thermal Conductivity of Moiré Diamanes // *Membranes*. 2022. Vol. 12, № 10. P. 925.
120. Kochaev A. et al. On piezoelectricity in Moiré nitridanes // *Computational Materials Science*. 2025. Vol. 248. P. 113589.