

Демин

На правах рукописи

ДЕМИН ВИКТОР АЛЕКСАНДРОВИЧ

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ
МУАУРОВЫХ И КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИАМАНОВ

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2025

Демин Виктор Александрович

Моделирование структуры и электронных свойств новых муауровых и квазикристаллических
диаманов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук

Подписано в печать 30.07.2025.

Формат 60х90 1/16. Объем: усл. печ. л. 1,0

Тираж 100 экз. Заказ № 3358

Отдел полиграфии Научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова

119192 Москва, Ломоносовский проспект 27

Работа выполнена в лаборатории акустической микроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук, г. Москва.

Научный руководитель:

Чернозатонский Леонид Александрович

доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Гришин Максим Вячеславович,

доктор физико-математических наук, заведующий
Лабораторией химической физики наноструктур,
заведующий Отделом кинетики и катализа, заместитель
директора по научной работе Федерального
исследовательского центра химической физики им.
Н.Н. Семенова Российской академии наук

Попов Андрей Михайлович,

кандидат физико-математических наук, старший научный
сотрудник Лаборатории спектроскопии наноструктур
Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Институт спектроскопии Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»

Защита состоится «05» ноября 2025 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного
совета Д 24.1.038.02 по физико-математическим наукам Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н. М. Эмануэля
Российской академии наук по адресу: 119334, г. Москва, ул. Косыгина, д.4, актовый зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им.
Н.Н. Семёнова Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 38,
и на сайте https://biochemphysics.ru/ru/dissovet2_single/2/

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Астахова Т. Ю.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

В настоящее время огромное внимание исследователей привлекают различные низкоразмерные материалы. В зависимости от структуры и состава они могут обладать разнообразными свойствами. Это открывает широкие возможности для их применения. Одна из ключевых задач современного материаловедения — определение зависимостей свойств материалов от их структуры.

В 2009 году был предсказан алмазоподобный материал — диаман [1], который представляет собой малослойный графен, поверхности которого функционализированы атомами водорода, а слои соединены ковалентными связями. Гидрированный монослой графена — графан, диаман 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.

В 2018–2019 гг. диаманы были синтезированы путем гидрирования [2] и фторирования бислойной графена [3], что было подтверждено такими методами, как спектроскопия комбинационного рассеяния, ИК-Фурье спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и др.

Основой для диаманов и алмазоподобных материалов в отмеченных теоретических и экспериментальных исследованиях являлся бислойный или малослойный графен в AA-, AB-, ABC-упаковках с несвернутыми слоями. Такие упаковки являются наиболее энергетически выгодными. Однако, слои графена могут быть наложены один на другой с поворотом на произвольный угол θ друг относительно друга, образуя муаровый узор [4]. Исследования возможности существования диаманов, основой которых являются графены с повернутыми слоями, ранее не проводились.

Данная работа посвящена теоретическому исследованию новых двумерных материалов — диаманов, основой которых являются би- и малослойные графены, а также бислои графен/нитрид бора с повернутыми слоями.

Цель и задачи исследования.

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

Задачами данной работы являются:

1. Описать модели муаровых диаманов на основе бислойного свернутого графена
2. Получить и провести анализ их зонных структур и плотностей электронных состояний в зависимости от муарового угла
3. Оценить энергетическую и динамическую стабильность диаманов на основе свернутых биграфенов
4. Построить модели диаманов на основе малослойного свернутого графена в специфических упаковках $00\theta0$ и $0\theta\theta0$, а также получить их зонные структуры
5. Предложить схему их возможного получения
6. Построить алмазоподобный кристалл на основе графита со свернутыми слоями в специфической упаковке $0\theta\theta0$
7. Построить модели и детально описать мозаики квазикристаллического диамана на основе квазикристалла бислойного графена

8. Оценить величину запрещенной зоны квазикристаллического диамана с помощью расчетов кластеров и аппроксимантов
9. Построить и описать модели муаровых диаманоподобных структур на основе бислоя графен/нитрид бора с учетом несоответствия исходных монослоев, провести анализ их зонных структур

Научная новизна.

Приведенные результаты получены впервые:

- Построены модели диаманов на основе муаровых биграфенов с углами свертки $\theta = 21.8^\circ, 27.8^\circ$ 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 диаманов на основе гидрированного малослойного графена со специфическими упаковками слоев $00\theta0$ и $0\theta\theta0$, где $\theta = 27.8^\circ$. Предложен метод их формирования.
- Рассмотрен случай алмазоподобного кристалла на основе графита со специфической упаковкой слоев $0\theta\theta0$, где $\theta = 27.8^\circ$.
- Впервые построена модель и мозаика квазикристалла диамана. 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 диаманоподобных материалов на основе бислоя графен/нитрид бора с учетом несоответствия слоев, определены их электронные свойства, отличные от свойств их составляющих.

Теоретическая и практическая значимость исследования.

Диаманы обладают превосходными механическими свойствами, высокой теплопроводностью и широкой запрещенной зоной [5]. Уже опубликованы работы, предлагающие их применение в качестве элементов оптоэлектронных устройств, защитных покрытий, пьезоэлектриков, термоэлектрических устройств, сенсоров и др. [6]. Успешный синтез диаманов [2] и фтородиаманов [3] привел к повышению интереса к исследованию диаманов и диаманоподобных материалов. Их свойства могут настраиваться несколькими параметрами, например, изменением типа алсорирированных атомов или модификацией исходных бислоев.

Так, данная работа посвящена теоретическому исследованию новых двумерных материалов — диаманов, на основе би- и малослойных графенов, а также бислоев графен/нитрид бора с повернутыми слоями. Получение ван-дер-ваальсовых гетероструктур с произвольными

углами поворота слоев уже возможно с точностью 0.1° [7], что также может быть использовано при синтезе диаманов из бислоев графена. При адсорбции легких атомов на поверхности бислоев происходит образование межслоевых связей и, таким образом, все атомы углерода меняют гибридизацию с sp^2 на sp^3 . В качестве примеров были выбраны муаровые бислоиные графены, имеющие наименьшие суперячейки, на основе которых были построены модели диаманов, показана их стабильность, определены их электронные свойства.

Для получения многослойных муаровых диаманов необходимо использовать графены в определенных упаковках 000 и 0000 . Подробно описана структура таких новых диаманов, 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 угле $\theta = 30^\circ$ бислоиный графен является квазикристаллом с экзотическими электронными свойствами [8], обусловленными особенностями симметрии квазикристалла. Такой бислой также может быть основой для диамана. В работе подробно описано соединение слоев и особенности структуры первого квазикристалла, состоящего из sp^3 -гибридизованных атомов углерода. Также произведена оценка электронных свойств с помощью теории функционала электронной плотности. Оценка величины запрещенной зоны квазикристалла проводилась с помощью расчетов диамановых кластеров, а также аппроксиманта — периодической структуры, которая в приближении близка к структуре квазикристалла.

Замена одного из слоев на структурный аналог графена — гексагональный нитрид бора (h-BN) приводит к образованию муаровой структуры даже без поворота слоев из-за различных параметров гексагональной решетки, отличающихся на 1.7%. Была получена зависимость количества атомов в ячейке от угла поворота слоев. На основе бислоя с наименьшей ячейкой были построены модели гидрированных и фторированных алмазоподобных двумерных структур. Такие материалы имеют запрещенную зону, достигающую 3.1 эВ, меньшую, чем запрещенная зона кристаллов кубического и гексагонального нитрида бора. Это исследование открывает новый класс квазидвумерных кристаллических материалов, основой которых могут являться различные бислои, к примеру нитриды бора и алюминия, силенин и другие.

Таким образом, в работе были предсказаны новые структуры, описана их атомная геометрия, показана возможность их существования, оценены физико-химические свойства, а также их изменение в зависимости от различных модификаций. Полученные результаты дают

важную информацию для понимания особенностей атомной и электронной структуры новых низкоразмерных структур — диаманов на основе муаровых бислоев графена, а также дают необходимые рекомендации для их будущего экспериментального получения и областей потенциального применения.

Методы исследования.

Представленные в диссертации результаты были получены с использованием теории функционала электронной плотности (DFT), 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 диаманов, структура которых существенно отличается от диаманов 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 бислоиного муарового графена не приводит к получению полностью sp^3 -гибридизованной структуры диамана.
4. Предложен механизм формирования алмазоподобной структуры 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. Полученная алмазная структура описывается реконструированной схемой Стампfli для двух наложенных гексагональных сеток, которая имеет симметрию шестого порядка. Оценочная величина ширины запрещенной зоны для гидрированного и фторированного квазикристалла составляет 3.5 и 4.0 эВ, соответственно.
6. Исследована возможность использования бислоя графен/нитрид бора в качестве основы для алмазоподобной структуры. Моделирование проводилось на примере гидрированных и фторированных бислоев с учетом несоизмерности решеток графена и нитрида бора. Показана высокая стабильность фторированных структур и наличие запрещенной зоны до 3.1 эВ.

Степень достоверности.

Достоверность основных положений и выводов диссертации обеспечивается тщательной обоснованностью построенных моделей, соблюдением пределов применимости используемых моделей и приближений, а также сравнением полученных расчетных данных с доступными результатами экспериментальных исследований и с теоретическими оценками, сделанными в других научных группах.

Апробация работы.

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

CMD2020GEFES - Condensed Matter in Madrid (Мадрид, Испания, 2020), Ломоносов 2021 (Москва, 2021), Нанофизика и нанoeлектроника (Нижний Новгород, 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), Конференция им. В.А. Фока по теоретической, квантовой и вычислительной химии (Великий Новгород, 2024).

Публикации по тематике работы.

Материалы диссертации опубликованы в 16 печатных работах: 5 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК России, и 11 тезисов докладов.

Личный вклад автора.

Основные результаты диссертационного исследования получены лично автором. Обсуждение результатов проводилось совместно с научным руководителем. Основные положения диссертационной работы опубликованы в соавторстве с научным руководителем. Постановка задач обсуждалась с научным руководителем, выбор методик расчета

осуществлялось непосредственно автором. Автор принимал активное участие во всех стадиях выполнения работ — от постановки задачи до написания статей. В совместных работах вклад автора в результаты исследований является определяющим.

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.

Содержание работы.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель диссертационной работы, приведены формулировки основных положений, выносимых на защиту.

Первая глава посвящена описанию разнообразия углеродных структур, связанного со способностью атома углерода находиться в разных гибридизациях. Приведено описание двумерных sp^2 -структур, таких как графен и двуслойные AA- и AB-графены, на основе которых возможно получение sp^2 -материалов — графана и диамана. Обобщены сведения о последних теоретических и экспериментальных достижениях в областях получения, характеристики и исследований свойств двумерных углеродных sp^2 -структур.

Обзор частично опубликован в журнале C — Journal of Carbon Research в 2021 году (C 2021, 7, 17).

Во второй главе приводится описание методик расчетов и приближений, которые были применены для решения поставленных задач. В первой части главы приведены общие положения и основы теории функционала электронной плотности, которая легла в основу расчетов, сделанных в рамках диссертационной работы. Далее приведены параметры расчетов, используемых для получения данных и результаты тестовых расчетов известных материалов

Третья глава посвящена исследованию диаманов на основе муаровых бислоев графена. Помимо бислойного графена в AA- и AB-упаковках, его слои могут быть повернуты друг относительно друга на произвольный угол θ . Поворот одного слоя биграфена относительно другого на угол θ приводит к появлению муарового узора [4].

Бислойные графены с повернутыми относительно друг друга слоями обладают периодичностью только для определенного набора углов θ . В качестве основы для диаманов были выбраны

структуры, имеющие наименьшие расчетные ячейки, которым соответствуют бислои с $\theta = 21.8^\circ$ и $\theta = 27.8^\circ$. Выбранные бислои относятся к интервалу углов $\sim 16^\circ < \theta \leq 30^\circ$, в которых направление «зиг-заг» одного слоя близко к направлению «кресло» второго. Адсорбция атомов водорода или фтора на такой бислой приводит к образованию межслоевых связей и, следовательно, диамана с необычной структурой, которая обладает «перекрестиями» связей слоев и атомы, образующие эти связи, не участвуют в образовании межслоевых связей (Рис. 1 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 атомы углерода образуют межслоевые связи.

Межслоевое связывание приводит к механической напряженности диамановой структуры — межслоевые связи отклонены от нормали к поверхности диамана. Длины C-C связей лежат в интервале от 1.5 до ~ 1.7 Å, в отличие от АВ-диамана, все межслоевые связи которого эквивалентны и нормальны к поверхности структуры (Рис. 1 в, г).

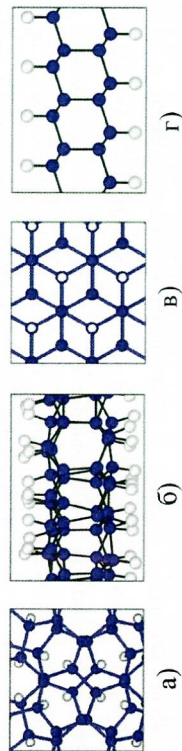


Рис. 1 Вид сверху и сбоку на соединение слоев графена при $\theta = 30^\circ$ (а,б) и $\theta = 0^\circ$ — АВ упаковка (в,г) при адсорбции атомов водорода. Синим показаны атомы углерода, белым — атомы водорода.

Как и диаманы, основанные на АА- и АВ-графенах, рассмотренные муаровые диаманы имеют широкую запрещенную зону до 4.5 эВ (Рис. 2). Адсорбированные атомы разрушают π -систему бислоя графена, образуются межслоевые связи и все атомы углерода меняют гибридизацию с sp^2 на sp^3 . Гидрированные и фторированные муаровые диаманы имеют большую запрещенную зону, чем диаманы в АВ-упаковке из-за напряженности атомной структуры. Фторирование приводит к образованию более напряженных связей углерода со фтором, чем с атомами водорода, и появлению уплоченных уровней как наверху валентной зоны, так и внизу зоны проводимости. Такие состояния соответствуют локализации носителей заряда. Увеличение муарового угла также приводит к увеличению запрещенной зоны. Совокупность факторов, таких как увеличение напряженности структуры при большем количестве неэквивалентных атомов в

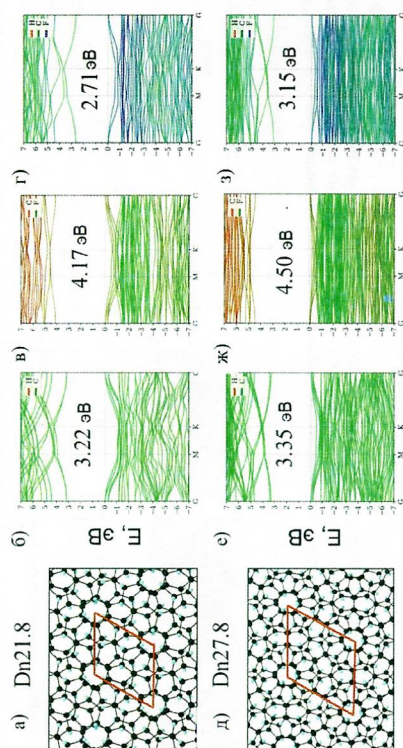


Рис. 2 Модели муаровых диаманов Dn21.8 (а) и Dn27.8 (е) и соответствующие им электронные зонные структуры гидрированных (б,в) и фторированных (г,ж) и HF Янус (и,з) слоев. Красным отмечены расчетные ячейки диаманов.

суперячейке увеличенного размера, и, следовательно, уменьшении зоны Бриллюэна, приводит к наиболее сильному выполаживанию уровней в зонной структуре диаманов X-Dn27.8. Максимальное значение величины запрещенной зоны соответствует структуре F-Dn27.8 (Рис. 2 з).

Результаты DFT расчетов энергий образования рассмотренных структур в зависимости от соотношения количества атомов углерода к количеству атомов водорода/фтора представлены на Рис. 3 а Величина $E_{\text{обр}}$ рассчитывалась как разница между полной энергией системы и суммой энергий ее компонент. Муаровые диаманы имеют большую энергию образования, чем АВ-диаманы в связи с наличием напряженных неэквивалентных связей в структуре. Гидрированные муаровые диаманы имеют близкие величины энергии образования к $E_{\text{обр}}$ алмаза. Фторированные диамановые структуры энергетически более предпочтительны, чем гидрированные, также, как и в случае графена и диаманов на основе АА- и АВ-бислоев графена. Янус HF муаровые диаманы лежат по энергии между гидрированными и фторированными и сопоставимы по энергетической стабильности с графаном.

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. Все рассмотренные структуры

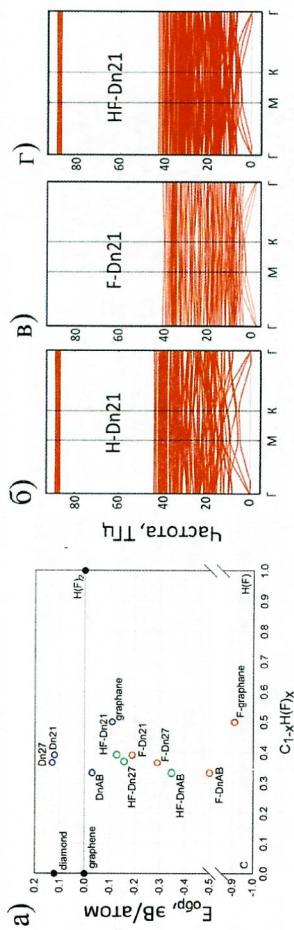


Рис. 3 Энергия образования (а) алмазных структур на основе муаровых бислоевых графенов в зависимости от соотношения количества атомов углерода к количеству атомов водорода/фтора. Красным отмечены $E_{\text{адс}}$ фторированных, синим — гидрированных, зеленым — Янус HF структур. За ноль взяты энергии графена и молекул H_2 , где $\text{X}=\text{H}/\text{F}$. Фононные зонные структуры муаровых диамантов H-Dn21.8 (б), F-Dn21.8 (в) и HF-Dn21.8 (г).

не имеют минимых частот в фононных спектрах, что говорит об их динамической стабильности (Рис. 3 б-г).

При оптимизации хлорированных диамантов Cl-Dn0, где $\theta = 21.8^\circ$ и 27.8° выяснилось, что выбранное количество атомов хлора не может поместиться на поверхности бислоев графена — достигая насыщения на поверхности, лишние атомы формируют несвязанный с углеродом слой. Хлор является наибольшим атомом из рассмотренных для образования муаровых диамантов. В отличие от АВ-диамана, где соотношение количества атомов углерода к количеству покрывающих атомов $N_{\text{C}}/N_{\text{X}}=2$, для Dn21.8 оно равно $28/18=1.56$, а для Dn27.8 — $N_{\text{C}}/N_{\text{X}}=52/30=1.73$. Таким образом, плотность адсорбированных атомов на поверхности выше, чем для АВ-структуры. Полностью sp^2 -гибридизованная структура не может образоваться при покрытии атомами хлора — остаются sp^2 -атомы углерода, не образующие межслоевые связи или связи с атомами хлора.

Приведенные результаты частично опубликованы в журнале Applied Physics Letters в 2020 году (Appl. Phys. Lett. 2020, 117, 253104).

Четвертая глава посвящена описанию структуры муарового диамана из малослойного графена и механизму ее формирования. Для получения диамана Dn0(M) из M-слойного муарового графена необходимо, чтобы он находился в специфической упаковке. Второй слой повернут относительно первого на угол θ , третий — образует AA-упаковку со вторым. Обозначим такую упаковку трехслойного графена 000. Формирование диамана из трех слоев — Dn0(3) начинается с адсорбирования атомов таким образом, чтобы не происходило формирование энергетически

более выгодного AA-диамана [1] из слоев θ/θ . Поэтому необходимо начинать гидрирование только с поверхности слоя 0. В таком случае из θ/θ бислоя графена происходит формирование муарового диамана с односторонней функционализацией — «диамана» Dn0 (Рис. 4 а). Таким образом, муаровый диаман содержит химически активные sp^2 -атомы, которые через некоторое время экспозиции адсорбционного потока должны ковалентно связаться с атомами графенового нижнего слоя, формируя диаман Dn0(3), который также содержит на поверхности ненасыщенные связи (Рис. 4 б). Из-за того, что второй и третий слои уложены одинаково, они должны связываться противоположно стоящими парами атомов C и C', образуя циклы “2+2” в виде “квадрата” (Рис. 4 в), обычно возникающие при полимеризации фуллеренов C_{60} [9]. Для формирования диамана Dn0(3) необходимо продолжить процесс адсорбции водорода (или других легких адатомов), но на поверхность нижнего слоя. При этом через некоторое время на образовавшемся диамане Dn0(3) все химически активные sp^2 -атомы углерода должны будут нейтрализоваться присоединением адатомов, подводящим к структуре. После этого и будет полностью сформирована структура диамана Dn0(3) (Рис. 5 с).

Формирование диамана Dn0(4) из четырехслойного графена с упаковкой 000 также может осуществляться по схеме образования Dn0(3), рассмотренной выше. Отличие состоит в том, что, учитывая четное количество слоев, адсорбция атомов на обе стороны малослойного графена не будет приводить к формированию диамана в AA-упаковке. Сначала образуются муаровые диаманы из внешних слоев, а далее они соединятся межслоевыми связями.

В качестве моделей для DFT расчетов были выбраны диаманы Dn27.8(3) и Dn27.8(4) на основе трех- и четырехслойного графена с углом поворота $\theta = 27.8^\circ$. На Рис. 4 г-ж приведены атомные модели, электронные зонные структуры и плотности состояний таких диаманов. Видно, что с увеличением числа слоев от трех к четырем 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 меньше по величине запрещенной зоны муарового диамана Dn27.8 — 3.30 эВ [10]. Уменьшение величины запрещенной зоны с увеличением толщины диамана характерно также и для диаманов без поворота слоев [11]. Ветви Dn27.8(3) и Dn27.8(4) спектров, в которых определяется щель, также весьма слабо отличаются друг от друга.

Видно, что четырехслойный графен 0000 может быть транспарирован в нормальном к его плоскости направлении таким образом, что каждый его слой будет повернут относительно одного слоя и не повернут относительно другого, образуя графитовый кристалл в необычной упаковке. Если соединения слоев начинается со свернутой пары слоев, то образуется полностью sp^3 -гибридизованный кристалл. Элементарная ячейка кристалла по структуре аналогична ячейке алмаза Dn27.8(4) без наличия адсорбированных атомов. Все C-H связи заменяются на C-C' связи с периодическими образцами ячейки. Из-за добавления sp^3 -связей между периодическими образцами происходит перестройка электронного спектра — ширина запрещенной зоны увеличивается до $E_g = 4.02$ эВ по сравнению с щелью $E_g = 2.35$ эВ алмаза Dn27.8(4). Это происходит из-за большего напряжения C-C' связей, которые в предыдущих случаях были менее напряженными C-H связями атомов углерода на поверхностях алмазов Dn27.8(3) и Dn27.8(4). Все рассмотренные структуры энергетически стабильны. Известно, что Dn27.8 имеет энергию образования $E_{обр} = 0.13$ эВ/атом, сравнимую с $E_{обр} = 0.12$ эВ/атом обычного алмаза и стремится к энергии муарового кристалла Dn27.8(∞), имеющего $E_{обр} = 0.37$ эВ/атом относительно графена.

Результаты, приведенные в данной главе, были опубликованы в журнале JETP Letters (JETP Lett. 2022, 115, 161–166).

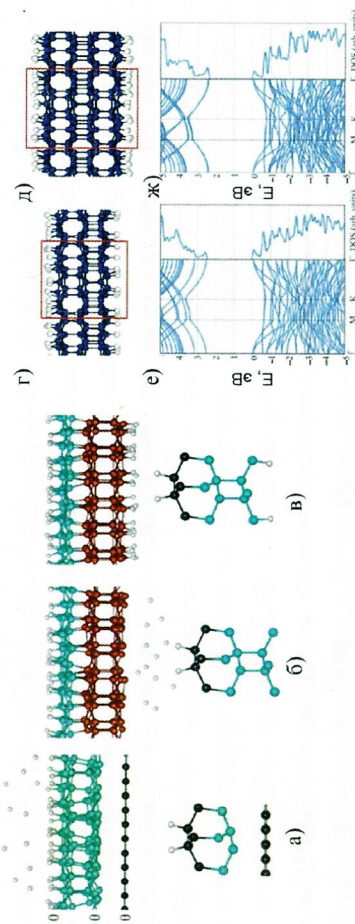


Рис. 4 Схема формирования алмаза из трехслойной графеновой структуры 000: (а) — формирование алмаза Dn0 из 00 слоев; (б) — дальнейший процесс формирования при адсорбции водорода со стороны нижнего слоя, трансформирующегося в алмаз Dn0(3); (в) — сформированный алмаз Dn0(3). Под ними фрагменты соответствующих атомных структур. Вид сбоку алмазов: (1) — Dn27.8(3) и (2) — Dn27.8(4); (е) и (ж) — электронные зонные структуры и плотности электронных состояний для алмазов на основе. Красным прямоугольником показана расчетная ячейка структур. E = 0 эВ соответствует значению высшего энергетического уровня валентной зоны.

В пятой главе рассмотрен квазикристалл алмаза и проведена оценка величины его запрещенной зоны путем расчета кластеров и аппроксиманта квазикристалла.

При $\theta = 30^\circ$ бислой графен является квазикристаллом GQC (Graphene QuasiCrystal), не обладающим трансляционной симметрией. Особенностью его структуры является то, что направление «кресло» одного слоя сонаправлено с направлением «зип-заг» другого. Квазикристалл бислойного графена описывается мозаикой Стэмпли [12], представленной на Рис. 5 а. Такая мозаика, состоящая из набора эквивалентных элементов: ромба, квадрата и треугольника, описывает только двумерную структуру с симметрией 12-го порядка, получающуюся путем наложения двух гексагональных решеток. На самом деле графеновый квазикристалл имеет толщину и, следовательно, трехмерную структуру с симметрией 6-го порядка. Плитки мозаики, имеющие одну и ту же форму, но разную атомную структуру на верхней и нижней поверхностях, в реальном квазикристалле оказываются в соседних секторах мозаики 12-го порядка (Рис. 5).

При адсорбции атомов водорода или фтора на поверхности GQC образуется алманоподобная структура — квазикристалл алмаза DnQC (Diamond QuasiCrystal). Структура алманового квазикристалла также описывается мозаикой Стэмпли, содержащей те же ромбы, квадраты и треугольники. Но, в связи с учетом трехмерности, количество элементов увеличивается вдвое (Рис. 5 в-з). Такая мозаика названа «реконструированная мозаика Стэмпли» - rSt. Одинаковые по форме элементы имеют различную структуру комплексов X-C-

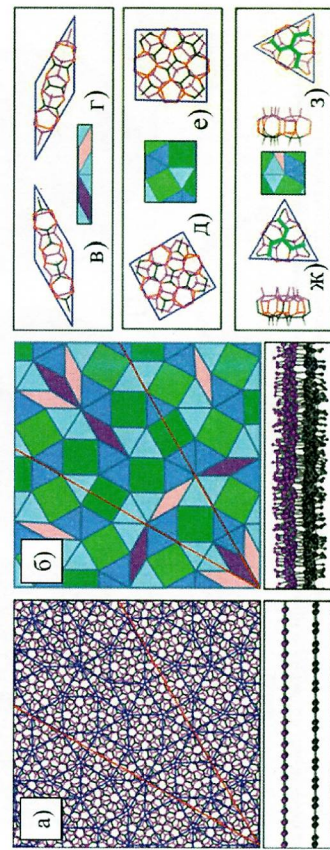


Рис. 5 Вид сверху и сбоку мозаики Стэмпли бислойного графена. Атомы углерода и водорода верхнего и нижнего слоев отмечены фиолетовым и черным цветом, соответственно. Мозаика Стэмпли отмечена синими линиями. (в) — реконструированная мозаика Стэмпли квазикристалла алмаза. Сектор 30° отмечен красными линиями.

C-X на поверхности. Поэтому, в отличие от бислойного графена, AA- и AB-диаманов, квазикристалл имеет неровную поверхность и множество неэквивалентных межслоевых связей.

Расчет электронных свойств квазикристаллов методом DFT невозможен ввиду отсутствия трансляционной симметрии. Поэтому в качестве расчетных структур используются кластеры [13] или аппроксиманты [8, 13, 14]. По этой причине были выбраны нанокластеры, «вырезанные» из различных областей квазикристалла. Первый — $C_{516}H_{328}$ вырезан из центра квазикристалла (Рис. 6 а), а второй — $C_{516}H_{328}$ вырезан таким образом, что его центром является точка, в которой соединены по четыре ромба и треугольника (Рис. 6 в). Оборванные связи на краях кластеров были пассивированы атомами водорода. Результат DFT расчетов плотности электронных состояний показан на Рис. 9 в.г. Было показано, что кластеры обладают разницей между энергиями высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО/НОМО) и низшей незанятой молекулярной орбитали (НСМО/ЛУМО) $E_{\text{НОМО}} - E_{\text{ЛУМО}} = 3.2$ эВ. Для сравнения был рассчитан кластер меньшего размера, вырезанный из центра квазикристалла $C_{168}H_{120}$. Он имеет более высокое значение $E_{\text{НОМО}} - E_{\text{ЛУМО}} = 3.4$ эВ.

В качестве аппроксиманта используются периодические структуры, близкие к квазикристаллической. Был выбран бислойный графен с $\theta = 29.4^\circ$ (Рис. 6 д). Запрещенная зона аппроксиманта $E_g = 3.6$ эВ (Рис. 6е), что превышает соответствующее значение $E_g = 3.1$ эВ AB-диамана.

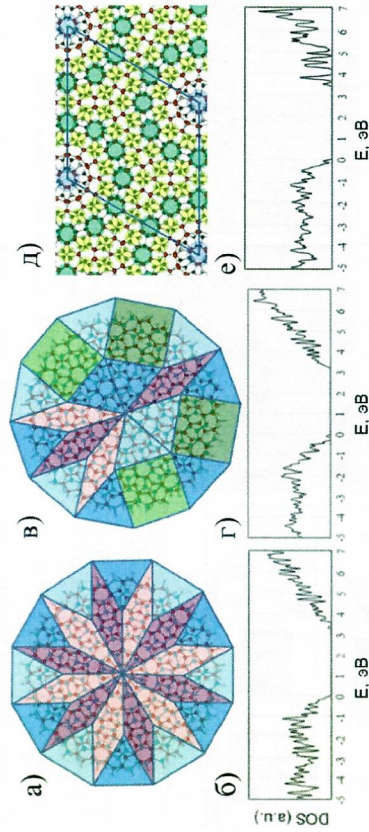


Рис. 6 Атомные модели дисков диаметром 1.6 нм, вырезанных из различных областей квазикристалла диамана (а,в) и соответствующие им плотности электронных состояний (б,г). Аппроксимант квазикристалла диамана - диаман на основе бислойного графена с $\theta = 29.4^\circ$ (д) и его плотность электронных состояний (е). Белым показаны атомы водорода, красным и черным - атомы углерода образующие межслоевые связи и соединенные с водородом, соответственно. Желтые круги обозначают перекрестия C-C связей, образующие атомы которых не образуют межслоевые связи, зеленые круги - наложенные гексагоны, образующие пять межслоевых C-C' связей, голубые - наложенные гексагоны, образующие три межслоевые C-C' связи.

Увеличение $E_{\text{НОМО}} - E_{\text{ЛУМО}}$ квазикристаллических дисков и E_g аппроксиманта относительно AB-диамана связано с увеличением количества напряженных связей в структуре. В рассматриваемых структурах межслоевые связи отклонены от нормали и имеют различные длины. C-C связи кластеров и аппроксиманта Dn29.4 распределены в интервале от 1.5 Å до 1.65 Å. Таким образом, по совокупности оценочных расчетов плотностей электронных состояний дисков и аппроксиманта, запрещенная зона квазикристаллического диамана должна составлять $E_g \approx 3.5$ эВ, что меньше, чем $E_g = 4.2$ эВ алмаза и больше $E_g = 3.1$ эВ AB-диамана.

Поскольку фторирование является более предпочтительным методом получения диаманоподобных структур, была проведена оценка величины запрещенной зоны и для фторированного квазикристалла. Вырезанный из центра квазикристалла кластер $C_{168}F_{120}$ имеет $E_{\text{НОМО}} - E_{\text{ЛУМО}} \approx 3.7$ эВ с локализованным уровнем, соответствующим краевым состояниям, при $E = 3.0$ эВ. Запрещенная зона аппроксиманта F-Dn29.4 равна $E_g = 4.1$ эВ. Распределение длин C-C связей фторированных структур лежит в интервале от 1.49 до 1.67 Å, что шире, чем для гидрированных. Фторированные структуры имеют большую запрещенную зону, чем гидрированные. Таким образом, фторированный квазикристалл должен иметь $E_g > 4.0$ эВ, что существенно превышает соответствующее значение для AB-диамана.

Стабильность квазикристаллов оценим используя данные, полученные для аппроксимантов и кластеров. Все гидрированные диски, вырезанные из разных частей квазикристалла, имеют энергию 0.07-0.09 эВ/атом, что ниже, чем у алмаза. Энергия аппроксиманта выше, чем у алмаза, и равна 0.14 эВ/атом. Фторированный аппроксимант также сопоставим по энергии с муаровыми диаманами F-Dn21.8 и F-Dn27.8, а диск — энергетически выгоднее на 0.2 эВ/атом.

Результаты были опубликованы в журналах Applied Surface Science в 2022 году (Appl. Surf. Sci. 2022? 572, 151362) и Applied Physics Letters в 2020 году (Appl. Phys. Lett. 2020, 117, 253104).

Шестая глава посвящена новым гибридным диаманоподобным структурам на основе бислоя графен/нитрид бора (G/BN). Один из исходных слоев может быть заменен структурным аналогом графена — гексагональным нитридом бора h-BN. Различия заключаются в их атомном составе и несоответствии параметров решетке $\delta = 0.0163$. При наложении слоев друг на друга, это несоответствие приводит к образованию муарового узора даже без поворота слоев. При повороте слоев могут образовываться соразмерные структуры с меньшей величиной δ , которые и были

определены. Была получена зависимость количества атомов в расчетных ячейках от угла поворота слоев θ с условием, что $-0.003 < \delta < 0.003$ (Рис. 7 а).

Наименьшие суперячейки соответствуют $\theta = 10.9^\circ$ и $\theta = 25.3^\circ$ со стехиометрией $C_{36}B_{27}N_{27}$ и $C_{74}B_{36}N_{36}$ и несоответствием $\delta_{10.9} = -0.0017$ и $\delta_{25.3} = 0.0028$ соответственно. Несоответствие таких сверхрешеток в 5–12 раз меньше, чем несоответствие ячеек графена и нитрида бора. Такие бислои были выбраны в качестве основы для диаманоподобных структур. Адсорбция атомов или молекул на поверхности бислоя приводит к искривлению слоев и изменению их гибридизации. Внутренние поверхности становятся химически активными, что способствует образованию межслоевых связей. Бислои G/BN имеют особенности структуры аналогичные муаровым бислоям графена: «перекрестия» связей, близкие области к AA- и AB-упаковкам.

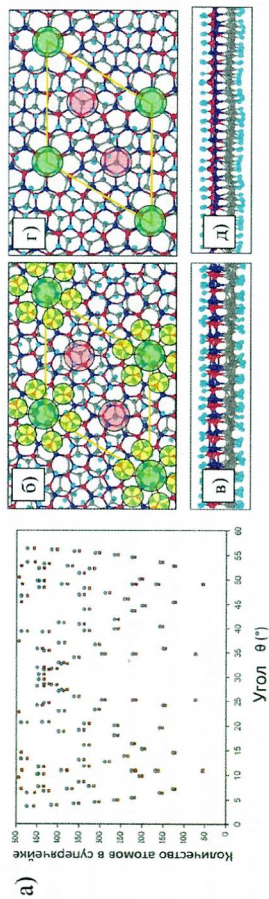


Рис. 8 Зависимость числа атомов в расчетной ячейке от угла θ (а). Серые круги — количество атомов углерода, красные — сумма количества атомов бора и азота. Структурные особенности диаманоподобных G/BN с $\theta = 25.3^\circ$ (б, в) и $\theta = 10.9^\circ$ (г, д). «Перекрестия» C-C и B-N связей отмечены желтыми кругами, AA-области — зелеными, AB-области — красными.

Благодаря этим особенностям были определены положения межслоевых связей и места для адсорбции атомов водорода или фтора. Результат процессов 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. В данной главе рассмотрены некоторые возможные схемы полностью sp^3 -гибридизованных структур на основе бислоя G/BN с $\theta = 25.3^\circ$ и $\theta = 10.9^\circ$. Они имеют сверхрешетки $C_{74}B_{36}N_{36}(F)_{74}$ и $C_{36}B_{27}N_{27}(F)_{46}$, соответственно (Рис. 7 б, г). Меньшее количество атомов в BN слое не позволяет

образовать столько же связей, как в случае углеродных диаманов. По этой причине выбрано достаточно большое количество адсорбированных атомов для получения полностью sp^3 -гибридизованной структуры.

Энергия образования вычислялась как разница полной энергии системы и суммы энергий ее компонент. Все значения энергии образования фторированных структур отрицательны, что говорит о возможности синтеза таких структур. Гидрированные G/BN имеют положительную энергию и могут быть синтезированы при высоких давлениях и/или температурах.

Структуры G/BN с $\theta = 25.3^\circ$ являются полупроводниками с прямой запрещенной зоной в точке Г. Гидрированные структуры имеют запрещенную зону 2.7 и 3.1 эВ со связями C-B и C-N в AA-областях, соответственно (Рис. 8 а, б). Значения E_g 2.5 эВ и 3.0 эВ соответствуют фторированному G/BN. Диаманоподобные пленки G/BN с $\theta = 10.9^\circ$ также обладают прямой запрещенной зоной до 3.0 эВ. Выбор муарового угла может быть использован для точной настройки электронных свойств получаемых пленок.

Таким образом, был предложен новый диаманоподобный материал на основе муаровых бислоев G/BN. Расчеты DFT проводились на примерах диаманоподобных 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 решеток $\delta < 1\%$. Гидрирование или фторирование поверхностных бислоев приводит к межслоевому ковалентному

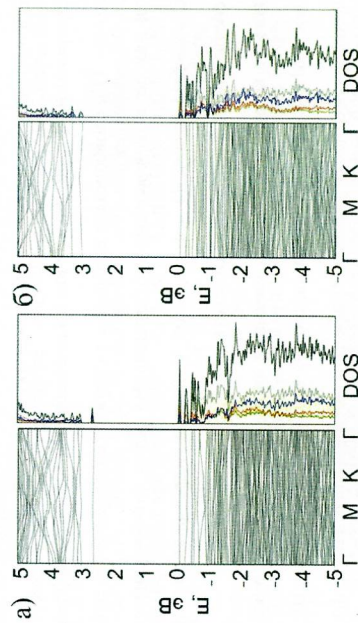


Рис. 7 Зонные структуры и плотности электронных состояний гидрированных диаманоподобных структур G/BN с $\theta = 25.3^\circ$ со связями C-B (а) и C-N (б) в AA-области. Голубые, красные, синие, серые и черные линии соответствуют плотностям электронных состояний H, B, C, N и полной плотности, соответственно.

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 до 3.1 эВ.

Результаты опубликованы в журнале *Nanomaterials* в 2023 году (*Nanomaterials* 2023, 13, 841).

Выводы.

1. Гидрирование/фторирование муаровых бислоев графена с $\theta = 21.8^\circ$, 27.8° и 29.4° приводит к образованию диаманов, структура которых существенно отличается от диаманов на основе бислоев графенов 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. Фторированные – ниже, чем графен, графан и гидрированные диаманы.
3. Хлорирование бислоеного муарового графена не приводит к получению полностью sp^3 -гидризованной структуры диамана.
4. Предложен механизм формирования диаманоподобной структуры из малослойного графена со специфическими упаковками слоев 00θ и $0\theta00$, а также алмазоподобного кристалла из графита 0000 . Детально описана их структура и электронные свойства.
5. Гидрирование/фторирование квазикристалла бислоеного графена приводит к меж-слоевому связыванию. Образованная диамановая структура описывается реконструированной схемой Штампfli 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 диаманоподобных структур на основе муаровых G/BN бислоев. 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.

Список цитируемой литературы.

1. 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.
2. Piazza F. et al. Raman evidence for the successful synthesis of diamane // *Carbon*. 2020. Vol. 169. P. 129–133.
3. 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.
4. Campanera J.M. et al. Density functional calculations on the intricacies of Moiré patterns on graphite // *Physical Review B*. 2007. Vol. 75, P. 235449.
5. 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.
6. Tiwari S.K. et al. Progress in Diamanes and Diamanoids Nanosystems for Emerging Technologies // *Advanced Science*. Vol. 9, № 11. P. 2105770.
7. Nimbalkar A., Kim H. Opportunities and Challenges in Twisted Bilayer Graphene: A Review // *Nano-Micro Lett.* 2020. Vol. 12, № 1. P. 126.
8. Yu G. Dodecagonal bilayer graphene quasicrystal and its approximants // *npj Computational Materials*. 2019. Vol. 5. P. 122.
9. Eklund P.C., Rao A.M. Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites. Springer Science & Business Media, 2013. 407 p.
10. 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.
11. 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.
12. Stampfli P. A Dodecagonal Quasiperiodic Lattice in Two Dimensions // *Helv. Phys. Acta*. 1986. Vol. 56, № 6/7. P. 1260–1263.
13. 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.
14. 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.

Список публикаций по теме диссертации

1. Chernozatonskii, L. A. Ultrawide-bandgap Moiré diamonds based on bigraphenes with the twist angles $\Theta \sim 30^\circ$ / L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, and D. G. Kvashnin // *Applied Physics Letters*. — 2020. — Vol. 117. — 253104.
2. Chernozatonskii, L. A. Fully Hydrogenated and Fluorinated Bigrgraphenes–Diamonds: Theoretical and Experimental Studies / L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, and D. G. Kvashnin // *C*. — 2021. — Vol. 7. — 17.
3. Chernozatonskii L.A. Diamond-Like Films from Twisted Few-Layer Graphene / L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin // *JETP Letters*. — 2022. — Vol. 115. — P. 161-166.
4. Chernozatonskii L.A. Diamond quasicrystals / L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin // *Applied Surface Science*. — 2022. — Vol. 572. — 151362.
5. Demin V.A. Diamond-like Films Based on Twisted G/BN Bilayers: DFT Modelling of Atomic Structures and Electronic Properties // V.A. Demin, L. A. Chernozatonskii. — 2023. *Nanomaterials*. — Vol. 13. — 841.
6. Demin, V.A. Ab-initio investigation of Raman and IR spectra of Moiré diamonds / V.A. Demin, K.P. Katin, M.M. Maslov, L.A. Chernozatonskii // Сборник тезисов конференции CMD2020GEFES, Магнит, Испания, 31 августа–4 сентября 2020. (<https://gefes-rsef.org/actividades/reuniones-gefes/>)
7. Demin V.A. Ab-initio исследование диамантов, основой которых является муаровый бислойный графен / В. А. Демин, Л. А. Чернозатонский // Труды XX ежегодной молодежной конференции с международным участием ИБХФ РАН-вузы и IV симпозиума «Современное материаловедение». — Москва: РУДН — 2021. — С. 62-64.
8. Demin V.A. Диаманты на основе муарового бислойного графена: моделирование структуры и свойств / В. А. Демин, Л. А. Чернозатонский // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021», секция «Физика» — М.: МАКС Пресс. — 2021. (https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/data/section_34_22395.htm).
9. Demin V.A. Ultrawide gap Moiré diamonds: theoretical investigation / V.A. Demin, D. G. Kvashnin, L. A. Chernozatonskii // The Abstract Book from NT21: International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, Хьюстон, США, 6-11 июня 2021. — P.197.

10. Demin V.A. Ab-initio моделирование диамантов на основе малослойного муарового графена / В. А. Демин, Д.Г. Квашнин, Л. А. Чернозатонский // Современная химическая физика, XXXIII Симпозиум, Сборник тезисов. Туапсе — 2021. — С. 213.
11. Demin V.A. Моделирование структуры и свойств диаманоподобных пленок на основе бислов из графена и нитрида бора / В. А. Демин, Л. А. Чернозатонский // Материалы всероссийской научной конференции с международным участием IV Материаловедческий форум. Улан-Удэ, 1-7 июля. — 2022. — С. 68.
12. Demin V.A. Квантово-химическое моделирование структуры и свойств диаманоподобных структур из монослоев графена и h-BN / В. А. Демин, Л. А. Чернозатонский // Программа и тезисы докладов Четвертой российской конференции «ГРАФЕН: МОЛЕКУЛА И 2D-КРИСТАЛЛ». — Новосибирск: ИИХ СО РАН. — 2023. — С. 79.
13. Demin V.A. DFT моделирование широкозонных муаровых диамантов / В. А. Демин, Д.Г. Квашнин, Л. А. Чернозатонский // Труды 66-й Всероссийской научной конференции МФТИ, 1-6 апреля 2024 г. Электроника, фотоника и молекулярная физика. — М: Физматкнига. — 2024. — С. 346.
14. Demin V.A. DFT моделирование структуры и свойств муаровых H/F диамантов / В. А. Демин, Д.Г. Квашнин, Л. А. Чернозатонский // Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития. Сборник тезисов IV международной научно-технической конференции, г. Волгоград, 25-26 апреля 2024 г. — Волгоград: Изд-во ВолГУ. — 2024. — С. 20.
15. Demin V.A. Влияние гидрирования и фторирования на структуру и свойства муарового биграфена / В. А. Демин, Д.Г. Квашнин, Л. А. Чернозатонский // Международная конференция Наноуглерод и Алмаз, Санкт-Петербург, 1-5 июля 2024. Сборник тезисов докладов. — СПб.: Медианапр. — 2024. — С. 160.
16. Demin V.A. DFT study of diamane-like structures based on twisted bilayers / V.A. Demin, D. G. Kvashnin, L. A. Chernozatonskii // Book of abstracts of the 20-th V.A. Fock Meeting on Theoretical, Quantum and Computational Chemistry. — М.: МЦНМО. — 2024. — С. 2452.

Демин Виктор Александрович

Моделирование структуры и электронных свойств новых муаровых и квазикристаллических
диамантов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук

Подписано в печать 30.07.2025.

Формат 60х90 1/16. Объем: усл. печ. л. 1,0

Тираж 100 экз. Заказ № 3358

Отдел полиграфии Научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова
119192 Москва, Ломоносовский проспект 27