

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ СВЕРХТВЕРДЫХ И НОВЫХ
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

На правах рукописи



КВАШНИН АЛЕКСАНДР ГЕННАДЬЕВИЧ

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НОВЫХ КВАЗИДВУМЕРНЫХ
НАНОСТРУКТУР И ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук,
Сорокин Павел Борисович

Москва – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1. НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА.....	13
1.1.1. Графен.....	13
1.1.2. Графан.....	18
1.1.3. Флексоэлектрический эффект в графеновых наноструктурах	20
1.1.4. Углеродные наноконусы	22
1.2. НЕУГЛЕРОДНЫЕ ДВУМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	24
1.2.1. Гексагональный нитрид бора.....	24
1.2.2. Дихалькогениды переходных металлов.....	25
1.2.3. Фосфорен.....	26
1.2.4. Двумерный карбид кремния	26
1.2.5. Оксид цинка.....	27
1.3. ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ	28
1.3.1. Введение.....	28
1.3.2. Теория Томаса-Ферми.....	30
1.3.3. Теория Хоэнберга-Кона.....	32
1.3.4. Самосогласованное уравнение Кона-Шэма	35
1.3.5. Приближение локальной электронной плотности (LDA)	38
1.3.6. Общее градиентное приближение (GGA).....	40
1.4. РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ.....	41
1.5. РАСЧЕТ МОДУЛЯ ЖЕСТКОСТИ ДВУМЕРНЫХ КРУГЛЫХ МЕМБРАН.....	43
ГЛАВА 2. СВЕРХТОНКИЕ УГЛЕРОДНЫЕ sp^3 – ГИБРИДИЗОВАННЫЕ ПЛЕНКИ	45
2.1. АТОМНАЯ СТРУКТУРА СВЕРХТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК НАНОМЕТРОВОЙ ТОЛЩИНЫ.....	45

2.2. СТАБИЛЬНОСТЬ СВЕРХТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК СО СТРУКТУРОЙ КУБИЧЕСКОГО АЛМАЗА С РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ ПОВЕРХНОСТЕЙ.....	50
2.2.1. Алмазные пленки с поверхностью (111).....	50
2.2.2. Алмазные пленки с поверхностью (110).....	61
2.3. СТАБИЛЬНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ sp^3 -ГИБРИДИЗОВАННЫЕ КЛАСТЕРОВ.....	62
2.4. СТАБИЛЬНОСТЬ И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ПЛЕНОК НАНОМЕТРОВОЙ ТОЛЩИНЫ СО СТРУКТУРОЙ ЛОНСДЕЙЛИТА.....	66
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ С ПОМОЩЬЮ ХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА.....	70
3.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	70
3.2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ.....	72
ГЛАВА 4. УПРУГИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЁНОК С РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ ПОВЕРХНОСТЕЙ.....	75
4.1. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК СО СТРУКТУРОЙ ЛОНСДЕЙЛИТА.....	75
4.2. МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК.....	77
4.2.1. Поведение пленок при критических деформациях.....	78
4.3. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК.....	81
4.3.1. Алмазные пленки с поверхностями (111) и (110).....	81
4.3.2. Пленки со структурой лонсдейлита.....	85
4.3.3. Пленки с фторированными поверхностями со структурой алмаза и лонсдейлита.....	86
4.3.4. Влияние механического напряжения на электронные свойства сверхтонких пленок со структурой алмаза.....	88
4.4. РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНЫХ МАСС НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНКАХ СО СТРУКТУРОЙ ЛОНСДЕЙЛИТА.....	90

4.5. РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНЫХ МАСС НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В СВЕРХТОНКИХ ФТОРИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ СО СТРУКТУРОЙ АЛМАЗА.....	91
ГЛАВА 5. ЭФФЕКТ ГРАФИТИЗАЦИИ СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК НАНОМЕТРОВОЙ ТОЛЩИНЫ С РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ.....	93
5.1. ОБЩИЙ ЭФФЕКТ ГРАФИТИЗАЦИИ	93
5.2. СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ХЛОРИДА НАТРИЯ.....	101
5.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК NaCl.....	104
5.3.1. Стабильность пленок.....	104
5.3.2. Энергетические барьеры перехода между кубической и графитоподобной фазами.....	106
5.3.3. Механические и электронные свойства графитоподобных пленок NaCl	109
ГЛАВА 6. ФЛЕКСОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В SP²-ГИБРИДИЗОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ.....	113
6.1. РАСШИРЕНИЕ ТЕОРИИ ФЛЕКСОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА НА СТРУКТУРЫ С НЕЭКВИВАЛЕНТНЫМИ АТОМАМИ.....	113
6.2. ГРАФЕНОВЫЕ НАНОКОНУСЫ.....	116
6.2.1. Атомная структура.....	116
6.2.2. Зависимость дипольного момента от кривизны.....	117
6.2.3. Расчет дипольного момента из первых принципов	119
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	122
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	124

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

В настоящее время одной из самых развивающихся областей науки являются исследования физических и химических свойств низкоразмерных структур. Данная область посвящена исследованию квазиодномерных и квазидвумерных структур. Среди последних, особенно внимание привлекают такие плёнки атомарной толщины как графен, его производные (графан [1], оксид графена [2], фторографен [3]), а также неуглеродные двумерные структуры: дихалькогениды переходных металлов, нитрид бора и др.

Графен является двумерной аллотропной формой углерода и представляет собой sp^2 -гибридизованный монослой C-атомов составляющих гексагональную решетку. Графен можно рассматривать, как основу для целого семейства ранее открытых углеродных наноструктур, таких как, фуллерены, нанотрубки и углеродные наноконусы.

Перечисленные нанообъекты, в отличие от графена, обладают положительной кривизной. Её наличие приводит к увеличению химической активности наноструктур, изменению электронных и магнитных свойств, снижению работы выхода и появлению флексоэлектрического эффекта. Флексоэлектрический эффект – это уникальная особенность материала, которая связана с появлением электрического дипольного момента в деформированных неполярных двумерных квантовых системах. Деформирование графенового листа вызывает нарушение зеркальной симметрии атома, что приводит к перераспределению электронного заряда. Так, например, если рассматривать углеродные нанотрубки (УНТ), как свернутый в цилиндр лист графена, то каждый атом углерода будет обладать дипольным моментом. Это происходит за счет того, что три σ_i -связи i -го атома углерода, направленные к трем его соседям, не будут лежать в одной плоскости, а будут наклонены вниз под углами α_i к тангенциальной плоскости поверхности нанотрубки. Флексоэлектрический эффект может играть важную роль для использования графеноподобных наноструктур в электронике. Также он может

быть использован в качестве основы для создания новых электромеханических сенсоров, основанных на взаимодействии с внешним электрическим полем.

Как отмечалось ранее, не только графен привлекает внимание исследователей, но и его производные обладают уникальными свойствами, которые могут быть использованы в науке и технике. В случае графана и фторографена, адсорбция атомов водорода или фтора приводит к образованию sp^3 -гибридизованной плёнки атомной толщины. Такая пленка может быть названа самой тонкой алмазной плёнкой, вследствие гибридизации атомов углерода в ней. Однако, нерегулярная адсорбция атомов на поверхности графена не позволяет говорить об её регулярной структуре.

Алмазные плёнки большей толщины, вероятно, будут иметь кристаллическую структуру. Такой квазидвумерный наноматериал будет обладать не только уникальной атомной геометрией, но и интересными и перспективными механическими и электронными свойствами. Экспериментальное получение сверхтонких алмазных пленок позволит использовать их в различных областях как науки, так и технологии. Имеющиеся оценки физических свойств алмазных пленок позволяют говорить о широкой области применимости этого материала и о значительной важности для современного материаловедения. Являясь жестким и прочным материалом, алмазные плёнки нанометровой толщины потенциально могут быть использованы в производстве микромеханических резонаторов или представлять основу для алмазных кантиллеров в сканирующей силовой микроскопии. В настоящее время получению таких структур препятствуют такие технологические факторы, как неровность поверхности подложки для роста, выбор абразивного материала и др., а также эффект графитизации углеродных материалов, вследствие метастабильности алмаза. Эти проблемы ставят вопрос о разработке принципиально нового метода получения таких структур, например, путём химического соединения слоёв многослойного графена.

В настоящее время кроме углерода существует большое количество соединений (ZnO , SiC , $NaCl$ и др.), квазидвумерные пленки которых также обладают

уникальными и перспективными свойствами. В случае тонких пленок определяющий вклад в стабильность пленки вносит энергия поверхности, поэтому помимо незначительной реконструкции поверхности, которая обычно наблюдается для кластеров или пленок большой толщины, также будет иметь место полная реконструкция всей структуры, которая будет происходить по всему объему пленки, реконструируя и перестраивая ее атомную структуру. Примером такого перестроения служат тонкие пленки гексагонального нитрида бора, которые испытывают фазовый переход при фторировании поверхностей, что приводит к фазовому превращению в пленку кубической фазы нитрида бора [4].

Следует отметить, что процесс расслоения тонких пленок одной фазы и превращения их в пленки другой фазы экспериментально наблюдался для тонких пленок из карбида кремния [5], оксида цинка [6] и нитрида алюминия [7]. Таким образом, такой процесс «графитизации» может затрагивать большое количество соединений различного химического состава, что приводит к образованию новых фаз ранее известных материалов.

Цель работы заключалась в теоретическом исследовании новых физических эффектов в известных sp^2 -гибридизованных углеродных структурах, а также в изучении структуры и свойств новых квазидвумерных наноструктур методами теории функционала электронной плотности и эмпирических потенциалов.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Провести моделирование атомной структуры сверхтонких sp^3 -гибридизованных углеродных пленок нанометровой толщины;
2. Исследовать влияние химической адсорбции адатомов на поверхность многослойного графена. Изучить возможность фазового превращения многослойного графена в пленку со структурой кубического и гексагонального алмаза;
3. Изучить электронные и механические свойства сверхтонких пленок со структурой алмаза в зависимости от толщины;

4. Изучить процесс расщепления сверхтонких пленок ионного состава со структурой каменной соли;
5. Детально исследовать процесс фазового превращения сверхтонких пленок кубического хлорида натрия в сверхтонкие слоистые графитоподобные пленки;
6. Исследовать электронные и механические свойства сверхтонких слоистых графитоподобных пленок хлорида натрия;
7. Исследовать возникновение дипольного момента в sp^2 -гибридизованных углеродных наноструктурах за счет флексоэлектрического эффекта. Изучить влияние геометрических параметров углеродных наноконусов на флексоэлектрический дипольный момент. Разработать метод, позволяющий оценивать величину флексоэлектрического дипольного момента для всех типов sp^2 -гибридизованных углеродных наноструктур только исходя из их атомной геометрии.

Научная новизна. Впервые был теоретически изучен эффект химически индуцированного фазового перехода, заключающийся в фазовом превращении многослойной слоистой графеновой структуры в сверхтонкую sp^3 -гибридизованную углеродную пленку под действием адсорбции адатомов на поверхности. Данный эффект был детально изучен для случая фазового превращения многослойного графена в сверхтонкую алмазную пленку в процессе гидрирования его поверхностей. Показано, что с помощью химически индуцированного фазового перехода давление перехода многослойного графена в сверхтонкую алмазную пленку может быть значительно уменьшено.

Впервые была рассчитана и построена фазовая диаграмма сосуществования многослойного графена и сверхтонкой алмазной пленки, как под действием давления, так и под действием химической адсорбции атомов водорода и фтора на поверхность. Получено, что многослойный графен с различной упаковкой слоев посредством химически индуцированного фазового перехода может быть превращен не только в пленки со структурой кубического алмаза, но и в пленки

со структурой гексагонального алмаза (лонсдейлита). Исследованы электронные, механические и упругие характеристики таких пленок.

Был детально изучен эффект расслаивания (графитизации) сверхтонких пленок со структурой каменной соли. В качестве примера было подробно исследовано образование сверхтонких графеноподобных пленок хлорида натрия и изучена их стабильность, механические и электронные свойства в зависимости от количества слоев.

Впервые был детально исследован и описан флексоэлектрический эффект для всех типов углеродных sp^2 -гибридизованных наноструктур, на примере фуллеренов различной симметрии, нанотрубок различного радиуса и хиральности и ряда графеновых наноконусов. Было исследовано влияние геометрических параметров углеродных наноконусов на величину флексоэлектрического дипольного момента, возникающего в результате деформирования графенового листа. Получена зависимость флексоэлектрического дипольного момента от длины наноконуса для конусов с различным углом раствора.

Практическая значимость. Сверхтонкие алмазные пленки могут быть использованы как жёсткий и прочный материал, например, в качестве основы для высокочастотных микромеханических резонаторов и в других высокочастотных микроэлектромеханических системах. Полученные фазовые диаграммы перехода многослойного графена в sp^3 -гибридизованные пленки позволяют оценить и получить условия, при которых данные материалы могут быть получены экспериментально.

Полученные данные об эффекте графитизации пленок ионного состава позволяют предсказать существование целого класса новых соединений, которые являются стабильными только в качестве сверхтонких пленок нанометровой толщины.

Исследования флексоэлектрического эффекта показали, что углеродные наноконусы длиной до 5 Å обладают дипольным моментом ~ 8 Д, в то время как дипольный момент самых больших из исследуемых конусов длиной до 22 Å до-

стигает 42 Д. Полученные величины в значительной степени превышают значения дипольных моментов как простых соединений ($\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1.82$ Д, $\mu(\text{H}_2\text{S}) = 0.93$ Д), так и органических молекул ($\mu(\text{CH}_2\text{O}) = 2.27$ Д, $\mu(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}) = 2.95$ Д), при относительно небольших размерах углеродных наноструктур.

Личный вклад автора. Основные результаты диссертационного исследования получены лично автором. Основные положения диссертационной работы опубликованы в соавторстве с научным руководителем. Постановка задач, выбор методик расчета, обсуждение результатов осуществлялось непосредственно автором и обсуждалось с научным руководителем. 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.

В совместной работе с коллегами из Университета Райса (Хьюстон, США) эксперименты по получению алмазных нанокластеров из антрацитового угля под действием луча сканирующего электронного микроскопа проводил Yanqiu Sun под руководством профессора W.E. Billups.

Настоящая работа является итогом исследований, проведенных в 2010-2015 годах.

Положения, выносимые на защиту.

1. Предсказан и детально исследован эффект химически индуцированного фазового перехода, который кардинально изменяет процесс фазового превращения многослойного графена в алмазную пленку нанометровой толщины и позволяет значительно уменьшить давление фазового перехода.
2. Многослойный графен с упаковками слоев типа AA и AA' под действием химически индуцированного фазового перехода превращается в сверхтонкие углеродные пленки со структурой лонсдейлита. Таким образом, данный эффект может служить методом для экспериментального получения лонсдейлитовых структур.

3. Предсказан и подробно изучен эффект расслоения (графитизации) для ряда ковалентных и ионных соединений с различной кристаллической структурой. Тонкие пленки со структурой каменной соли подвергаются графитизации за счет дестабилизирующего поверхностного дипольного момента.
4. Свойства новой графеноподобной фазы хлорида натрия, которая является стабильной только лишь в виде пленок нанометровой толщины.
5. Исследован флексоэлектрический эффект в углеродных sp^2 -гибридизованных наноструктурах. Детально исследована и построена зависимость флексоэлектрического дипольного момента от геометрических параметров графеновых наноконусов. Разработан метод, позволяющий оценивать величину флексоэлектрического дипольного момента углеродных sp^2 -гибридизованных наноструктур, используя информацию только об их атомной геометрии.

Апробация результатов работы. Результаты работы, включенные в диссертацию, докладывались на: 7-ой международной конференции Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедения и технологий. Структурные и функциональные материалы, включая наноматериалы (Суздаль, 2010); 12-й Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2010); Международной конференции “Advanced Carbon Nanostructures” (Санкт-Петербург, 2011, 2013, 2015); 4-й Международном семинаре по нанотехнологиям «IV International Seminar on Nanosciences and Nanotechnologies» (Гавана, Куба, 2012); 5-й Международной конференции «Towards Reality in Nanoscale Materials V» (Леви, Лапландия, Финляндия, 2012); XII Международной молодежной конференции ИБХФ РАН (Москва, 2012); Школе-семинаре молодых ученых Центрального региона "Участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов" (Москва, Зеленоград, 2013); Physics Boat 2014 "Атомная структура наносистем из первопринципных расчетов и микроскопических экспериментов" (Хельсинки (Финляндия) – Стокгольм (Швеция), 2014); Международная конференция

«Flatlands: Beyond Graphene 2014» (Дублин, Ирландия, 2014); XII Международной конференции по наноструктурированным материалам «NANO2014» (Москва, 2014); Международная конференция ImagineNano 2015 (Бильбао, Испания, 2015); Первая российская конференция «Графен: молекула и 2D кристалл» (Новосибирск, 2015).

Результаты работы обсуждались на научных семинарах в следующих организациях: ФГБНУ Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (Москва), ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (Москва), Rice University (Хьюстон, США).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 статей в реферируемых отечественных и иностранных журналах. Всего опубликовано 25 работ, включая тезисы и материалы конференций.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №12-02-31261, НИР ФЦП №14.В37.21.1645, стипендии президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, конкурс СП-2013 (приказ № 136 от 28 февраля 2013 года), стипендии Президента Российской Федерации аспирантам (Приказ № 1434 от 10 ноября 2014 года) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских учёных (МК-6218.2015.2). Диссертационная работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ. Квантово-химические расчеты выполнены на суперкомпьютерах «Ломоносов» и «Чебышёв» Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и компьютерах Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6-ти глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 132 страницы, включающих в себя 53 рисунка, 3 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 148 наименований.

ГЛАВА 1. Литературный обзор

1.1. Наноструктуры на основе графена

1.1.1. Графен.

Графен – это монослой из атомов углерода, составляющих гексагональную решетку, являющийся основой для углеродных sp^2 -гибридизованных материалов различной размерности. Так, лист графена может быть «свёрнут» в фуллерен или нанотрубку, а также из графеновых плоскостей состоит кристалл графита (Рис. 1-1).

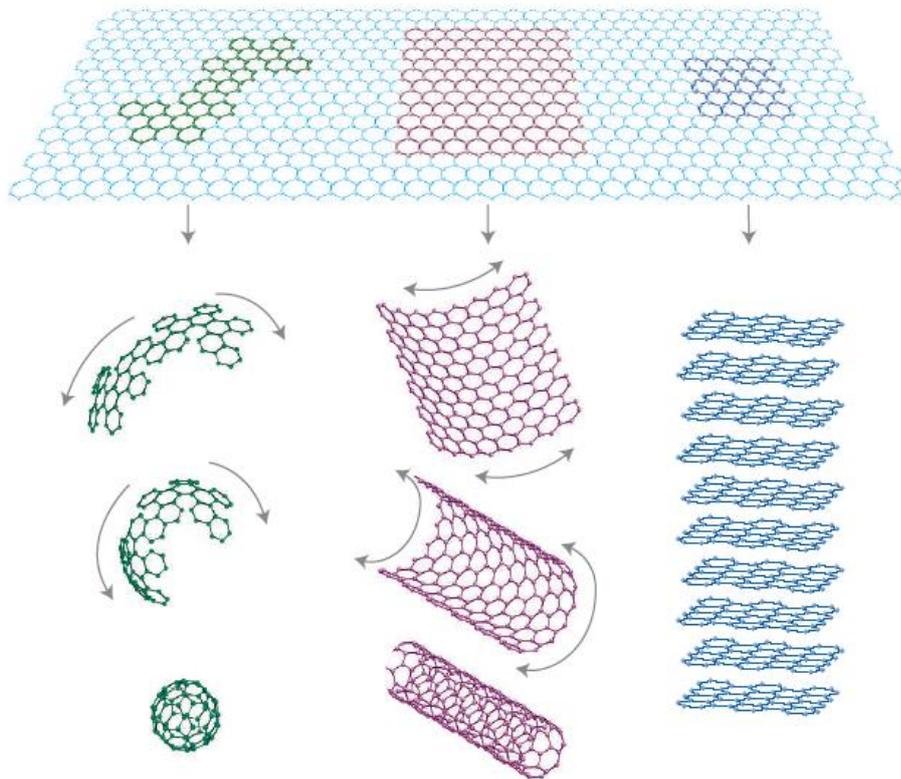


Рис. 1-1. Графен как основа для графитоподобных материалов – фуллерена, нанотрубки, графита [8].

В работах, с которых началось активное исследование графена [9,10], отдельные слои графена были получены следующим образом: многослойная слоистая структура графита склеивалась с клейкой ленты, затем отрывалась, после

чего, на последней оставались микроскопические доли графитовой структуры [11]. После многократного повторения такой процедуры, на клейкой ленте оставались атомарные слои графита – графен. Следует отметить, что, данная, простая, но эффективная методика может применяться не только к графиту, но и к другим материалам, имеющим слоистую структуру, таким, как, например, BN, NbSe₂, Bi₂Sr₂CaCu₂O_x, и MoS₂, и др., о которых будет говориться позже.

Ранние попытки получения графена состояли, в основном, в химической эксфолиации графита. Графит интеркалировался, в результате чего расстояние между слоями графита увеличивалось [12]. Однако, в определенных случаях, внедрение молекул большого размера приводило к получению структуры, в которой отдельные листы графита были внедрены в трехмерную матрицу. Таким образом, интеркалирование графита может использоваться в качестве метода получения графена [13,14] (Рис. 1-2), но из-за неконтролируемого характера данный способ получения графена представляет лишь ограниченный интерес.

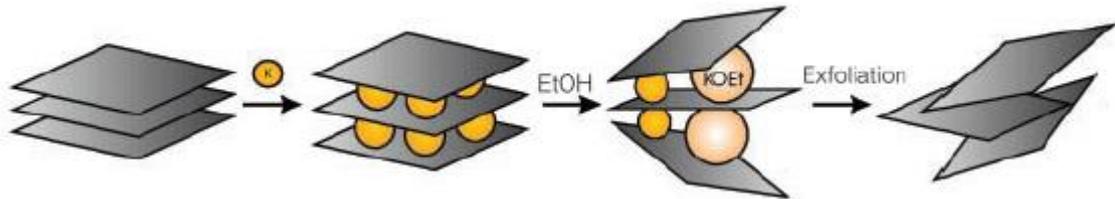


Рис. 1-2. Схематическое изображение интеркаляции с последующей эксфолиацией графита. Графит интеркалируется, например, калием, эксфолиация проводится этанолом, которая приводит к получению графена [13].

Однако встает вопрос о стабильности получаемых моноатомных слоев углерода. Более 70 лет назад Л.Д. Ландау и Р. Пайерлсом было доказано, что двумерные кристаллы являются термодинамически нестабильными и поэтому их существование невозможно [15,16]. Их теория была основана на том, что дивергентный вклад в тепловую флуктуацию в низкоразмерных кристаллических решетках должен вести к смещению атомов на величину порядка межатомного расстояния при любой конечной температуре. Этот аргумент был затем более строго доказан Мермином [17] и впоследствии многократно подтвержден экспериментально. Температура плавления пленок уменьшается с ее толщиной, в результате

чего пленки толщиной несколько десятков атомных слоев перестают быть стабильными [11].

Следует отметить, что полученные двумерные структуры находятся в метастабильном состоянии, но их малый продольный размер ($\ll 1$ мм) и высокая прочность межатомных связей не допускают теплового разрушения. Вследствие этого, из-за длинноволновых искривляющих флуктуаций, мембрана в пространстве должна скручиваться [18]. Однако, данные флуктуации могут быть подавлены ангармоническим (нелинейным) взаимодействием между искривляющими и вытягивающими модами [18–20]. Таким образом, графен, как двумерная структура должен гофрироваться и переставать быть двумерными в математическом смысле слова. Подобное трехмерное искривление ведет к увеличению энергии деформации решетки, но предотвращает тепловые колебания (Рис. 1-3).

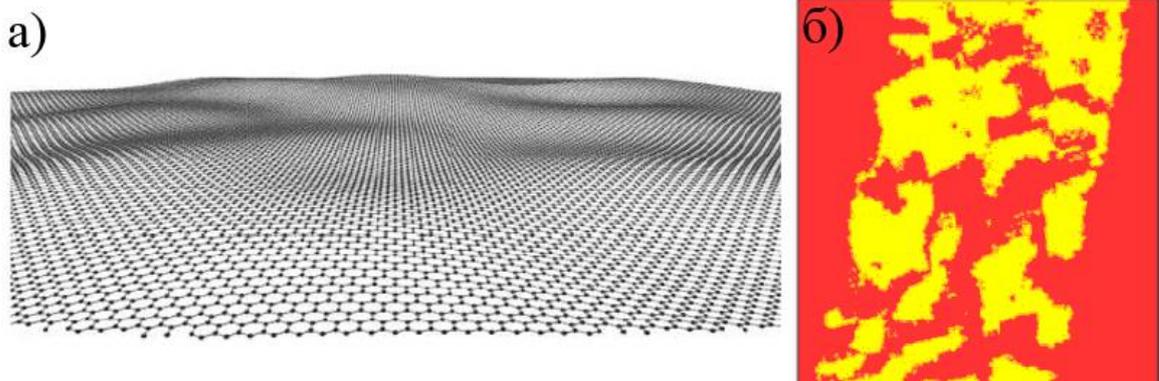


Рис. 1-3. а) Гофрированная структура графена [21] б) AFM изображение графеновой ленты лежащей на подложке Si/SiO₂, Изображение размером 364x388 нм² [22].

Экспериментальные данные говорят о том, что размер искривления графена намного превышает постоянную решетки (~ 10 нм) [22]. Происхождение гофрирования графена было выяснено в работе Фасолино и др. [23], где было проведено моделированием графена методом Монте-Карло. Было показано, что гофрировка графена появляется в результате тепловых флуктуаций с размерами волн около 70 Å, что сравнимо с экспериментальными данными [21] (50-100 Å).

Кристаллическая решётка графена соответствует двумерной гексагональной решётке с атомами углерода расположенными в узлах кристалла. Элементарная ячейка графена состоит из двух неэквивалентных атомов А и В (см. Рис. 1-4). Каждый из атомов при сдвиге на вектора трансляций $r_A = me_1 + ne_2$, где m и n — любые целые числа, образует подрешётку из эквивалентных ему атомов. На Рис. 1-4 представлены две подрешётки атомов, закрашенные разными цветами: черным и серым.

Межатомное расстояние в графене, обозначенное на Рис. 1-4 как a_0 составляет 1.42 Å. Параметр решетки графена (a) может быть получен из геометрических соображений, который будет равен $\sqrt{3}a_0$, то есть 2.46 Å.

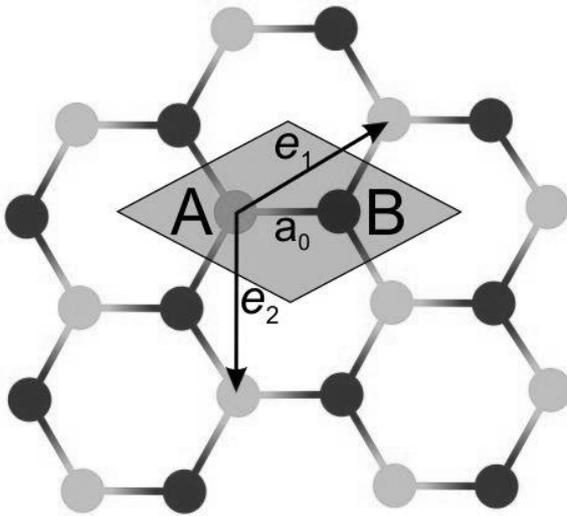


Рис. 1-4. Кристаллическая решетка графена. Элементарная ячейка выделена серым параллелограммом, e_1 и e_2 — вектора трансляции. Черным и серым цветами показаны неэквивалентные атомы, соответствующие разным подрешеткам графена.

Кристаллическая структура материала находит отражение во всех его физических свойствах. Так, если перейти к рассмотрению электронных свойств графена, то графен является полуметаллом. Валентная зона и зона проводимости в графене пересекаются в К-точке зоны Бриллюэна, энергии носителей заряда в графене — электронов и дырок — зависят от волнового вектора линейно и закон дисперсии для носителей заряда в графене представляется в виде $E = \hbar v_F k$, где v_F — скорость Ферми, k — модуль волнового вектора в двумерном пространстве. В природе хорошо известны частицы, чья энергия также зависит линейно от волнового вектора — это фотоны. Таким образом, можно говорить, что носители заряда в графене (электроны или дырки) подобны фотонам и обладают нулевой

эффективной массой, а их скорость хоть и не равна скорости света, но значительно превышает скорость носителей заряда в других материалах. Следовательно, уже разработанный математический аппарат для описания релятивистских частиц может быть применён для описания поведения электронов и дырок в графене.

Кроме интересных и перспективных электронных свойств, графен также обладает выдающимися механическими свойствами. Прочнейшая связь между атомами углерода в графене делает его самым прочным материалом, когда-либо полученным человеком. Жёсткость графена значительно превосходит жёсткость предыдущего рекордсмена – алмаза. Так, в работе [24] были экспериментально исследованы механические свойства однослойного графена. Эксперимент заключался в том, что круглые графеновые мембраны различных диаметров продавливались иглой атомно-силового микроскопа, оказывая давление на центр мембраны, подвергая, таким образом, ее деформации. По зависимости силы деформирования от величины прогиба было найдено значение модуля жёсткости для графена, равного 1.1 ± 0.1 ТПа. Также, ранее, в работах [25,26] были теоретически рассчитаны упругие свойства графена различными квантово химическими методами. Вычисленное значение модуля жесткости оказалось равным: 1.25 ТПа (LDA), 1.23 ТПа (GGA) [26] и 1.11 ТПа [25].

Адсорбирование водорода на поверхности графена оказывает значительное влияние на его механические [27] и электронные [28] свойства. Дираковские электроны в графене обладают большим количеством интересных свойств. Одним из них является изменение типа проводимости структур, основанных на графене при квантовом ограничении электронов. Данный эффект наблюдается в графеновых нанолентах, сделанных методом электронной литографии [29,30]. В этих структурах ширина запрещенной зоны осциллирует в зависимости от ширины объекта.

В работе Л.А. Чернозатонского и др. [31] предлагается еще одна возможность ограничения электронов на графеновом листе, используя химическую ад-

сорбцию атомов водорода на поверхности графена. Водородные «линии» разделяют графеновый лист на полосы (электронные волноводы) с похожими или различными электронными свойствами (Рис. 1-5).

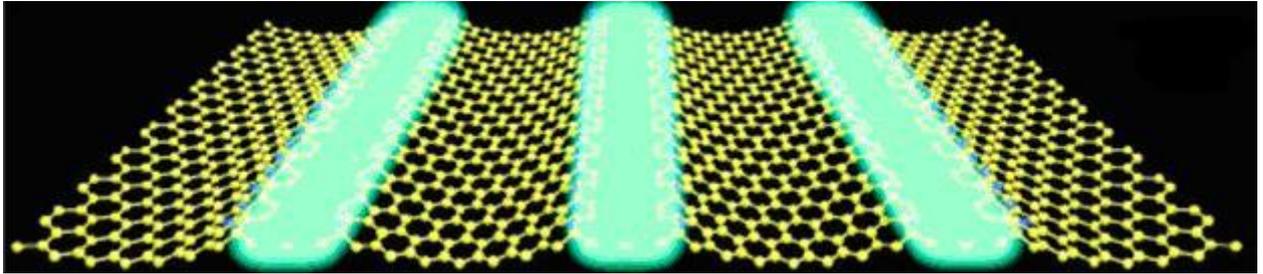


Рис. 1-5. Схема сверхрешетки, состоящей из двух графеновых полос шириной в 3 и 7 гексагонов с дорожками из атомов водорода. Полосы шириной в 3 гексагона являющиеся электронными волноводами выделены [31].

Показано, что графеновый лист, разлинованный «линиями» из ковалентно связанных атомов водорода, имеет электронные свойства, схожие с углеродными нанотрубками и графеновыми нанолентами. Изменение ширины графеновой наноленты, т.е. периода сверхрешетки, приводит к изменению ширины запрещенной зоны у структуры. Таким образом, можно получить набор двумерных полупроводников с различными свойствами.

1.1.2. Графан

В 2009 году Элиас и др. [1], поместив графеновый образец в разрядную водородную плазму, в которой газ разлагался на ионы водорода, получили графеновый слой с ковалентно присоединенными атомами водорода, преобразовав тем самым высокопроводящий графен в диэлектрик. Об успешном гидрировании графена также было сообщено в экспериментальных работах [32,33]. На возможность такой перестройки электронных свойств указывалось в теоретических работах, где был изучен графен с химически адсорбированными атомами водорода на поверхности [31,34–36]. В работе Софо и др. [37] был предсказан слоистый углеводород CH , структура которого представляет собой графен с периодически адсорбированными атомами водорода с его обеих поверхностей, так что каждый

углеродный атом оказывается в алмазоподобном sp^3 -гибридизированном состоянии. Также в этой работе было предложено название для такой структуры – графан (Рис. 1-6).

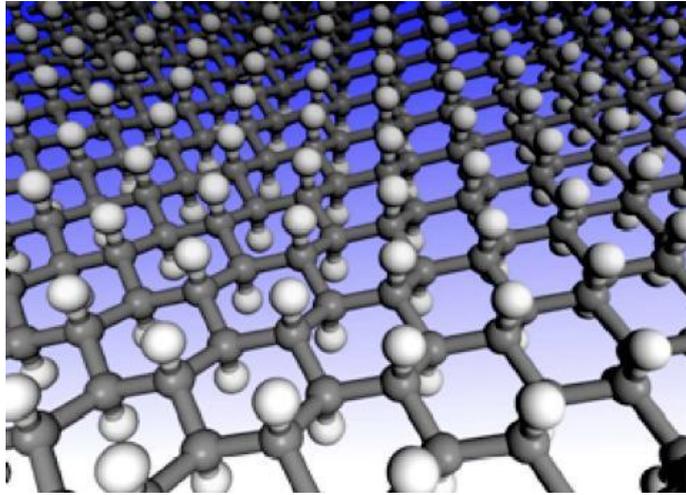


Рис. 1-6. Структура графана. Атомы углерода отмечены серым цветом, водорода – белым. Видна гексагональная сетка с sp^3 – гибридованными атомами углерода, конформер «кресло» [37].

Возможный способ получения графана заключается в замене фтора водородом в структуре CF . Воздействие водородом напрямую на структуру C_xF удаляет фтор из соединения, и образуются HF и графит [37].

В вышеуказанной работе [37] теоретически предсказано, что в результате взаимодействия графена с атомарным водородом может образоваться новое вещество с химической формулой CH . Как и графен, графан имеет гексагональную структуру, но при этом атомы водорода присоединяются по обе стороны от плоскости атомов углерода. В данной работе было предсказано, что графан является диэлектриком с шириной запрещенной зоны $E_g = 3.7$ эВ.

Также, в работе [37] были исследованы два предпочтительных конформера графана: конформер «кресло», в котором атомы водорода, чередуясь, находятся на обеих поверхностях листа (Рис. 1-6) и конформер «лодка», в котором атомы водорода также находятся на обеих поверхностях листа, но чередуясь парами (Рис. 1-7).

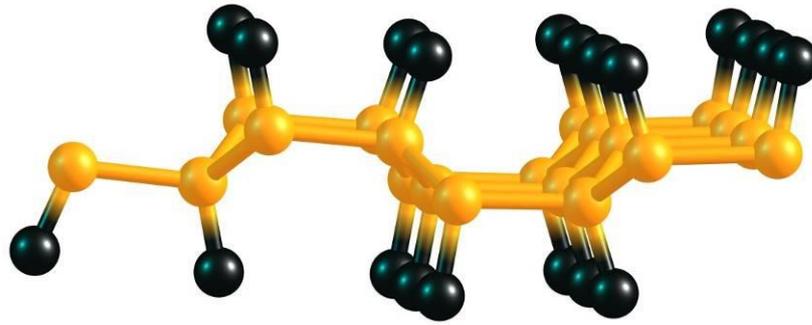


Рис. 1-7. Конформер графана «лодка» [37].

Рассчитанная длина связи С-С составила 1.52 Å, что хорошо соответствует длине связи sp^3 – гибризованных атомов углерода в алмазе, равной 1.53 Å. Конформер графана «лодка» имеет два типа С-С связей: связи длиной 1.52 Å, соединяющие атомы углерода, связанные с водородом на противоположных сторонах графанового листа, и связи длиной 1.56 Å, соединяющие атомы углерода, связанные с водородными атомами на той же стороне листа, которые немного длиннее из-за отталкивания между соседними атомами водорода [11,27].

Структуры графена и графана имеют гексагональную элементарную ячейку с отличными друг от друга параметрами решетки (2.468 Å и 2.540 Å соответственно). Это различие связано с различной природой химического связывания между атомами углерода в рассматриваемых материалах. Плоский двумерный материал графен имеет sp^2 – гибридизацию атомных орбиталей атомов углерода, в то время как атомы углерода в графанае имеют sp^3 – гибридизацию [11].

1.1.3. Флексоэлектрический эффект в графеновых наноструктурах

Как известно, графен может быть рассмотрен как основа для целого семейства ранее открытых углеродных наноструктур, таких как, фуллерены, нанотрубки, графеновые ленты и углеродные наноконусы. Искривление графанового листа приводит к снижению симметрии (нарушение зеркальной симметрии) получаемых структур, что приводит к появлению уникальных электрических свойств таких структур, в частности, появление флексоэлектрического эффекта.

Флексоэлектрический эффект – это особенность материала, связанная с появлением электрического дипольного момента в деформированных неполярных

двумерных квантовых системах, из-за нарушения зеркальной симметрии, приводящей к перераспределению заряда. Например, в углеродной нанотрубке, которую можно рассмотреть как свернутый в цилиндр лист графена, дипольный момент каждого атома углерода не равен нулю [38] за счет того, что три σ_i -связи атома углерода, направленные к трем его соседям, наклонены вниз под углами α_i к тангенциальной плоскости поверхности. На Рис. 1-8 представлено схематическое изображение π - и σ -орбиталей атома углерода в случае расположения его в плоской структуре графена (Рис. 1-8 а) и в случае расположения в углеродной нанотрубке (Рис. 1-8 б), каждая σ -связь направлена вниз на угол α , что приводит к нарушению симметрии π -орбитали, влекущее за собой перераспределение заряда.

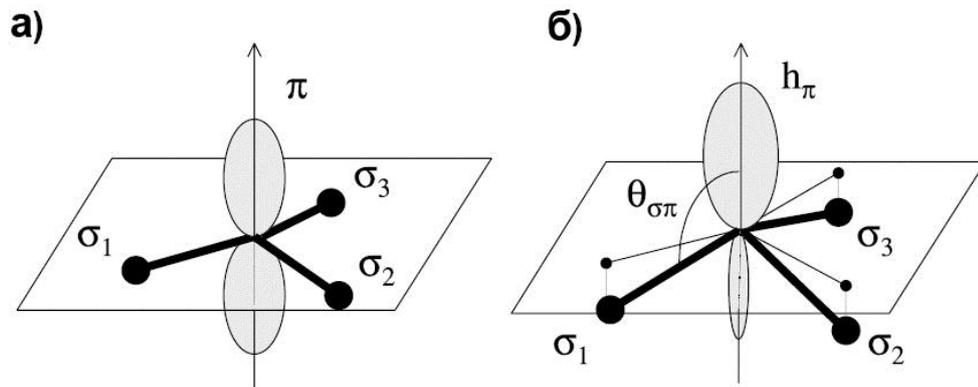


Рис. 1-8. Схематическое изображение π - и σ -орбиталей атома углерода а) в плоской структуре графена, б) в углеродной нанотрубке, каждая σ -связь направлена вниз на угол α , что приводит к перераспределению заряда из-за нарушения симметрии π -орбитали [38].

Перераспределение заряда приводит к возникновению атомного дипольного момента, причем чем больше кривизна поверхности, тем на больший угол наклоняются связи. В зависимости от кривизны поверхности меняется величина возникаемого атомного дипольного момента. Так, на Рис. 1-9 представлен график зависимости атомного дипольного момента от кривизны нанотрубок.

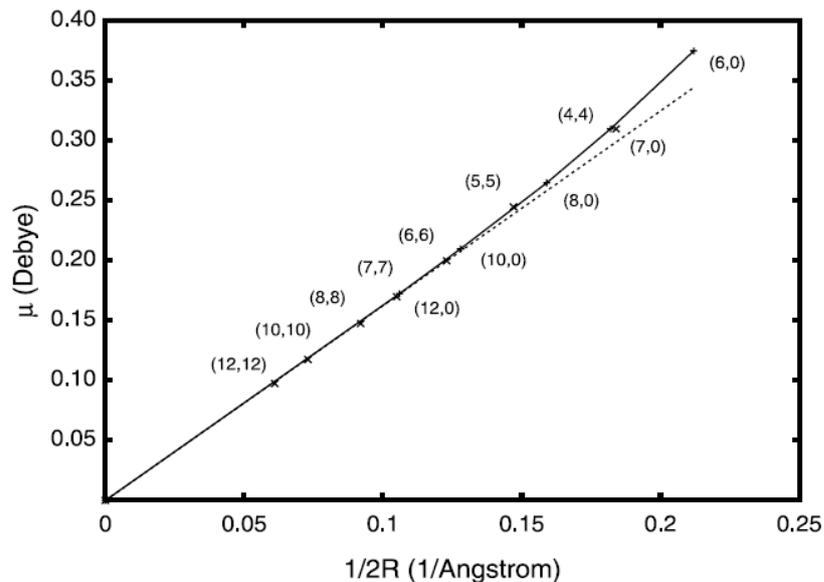


Рис. 1-9. Зависимость атомного дипольного момента от кривизны нанотрубок [38].

Однако полный дипольный момент нанотрубки равен нулю вследствие цилиндрической симметрии. С другой стороны, можно ожидать, что одинаковый тип химического связывания между углеродными атомами в углеродных нанотрубках, фуллеренах и графеновых наноконусах может привести к флексоэлектрическому эффекту во всех структурах.

Исследования флексоэлектрического эффекта в углеродных нанотрубках показали линейную зависимость атомного дипольного момента от локальной кривизны структуры. Следует отметить, что в этом случае все атомы УНТ являются эквивалентными. Однако, по-прежнему, остается неизвестным, как проявляется флексоэлектрический эффект в углеродных структурах содержащих неэквивалентные атомы, таких как низкосимметричные фуллерены или углеродные наноконусы [39,40].

1.1.4. Углеродные наноконусы

Рассмотрим более подробно структуры на основе свернутого графенового листа, такие как углеродные наноконусы, которые были получены в ряде экспериментов [39–41].

Графеновый наноконус может быть рассмотрен как свернутый фрагмент графена с вершиной, содержащей пентагональные дефекты, вносящие в структуру положительную кривизну. Величины основания и высоты наноконусов являются величинами одного порядка, что отличает их от нановолокон, у которых, при схожей геометрии длина на порядки превышает поперечные линейные размеры.

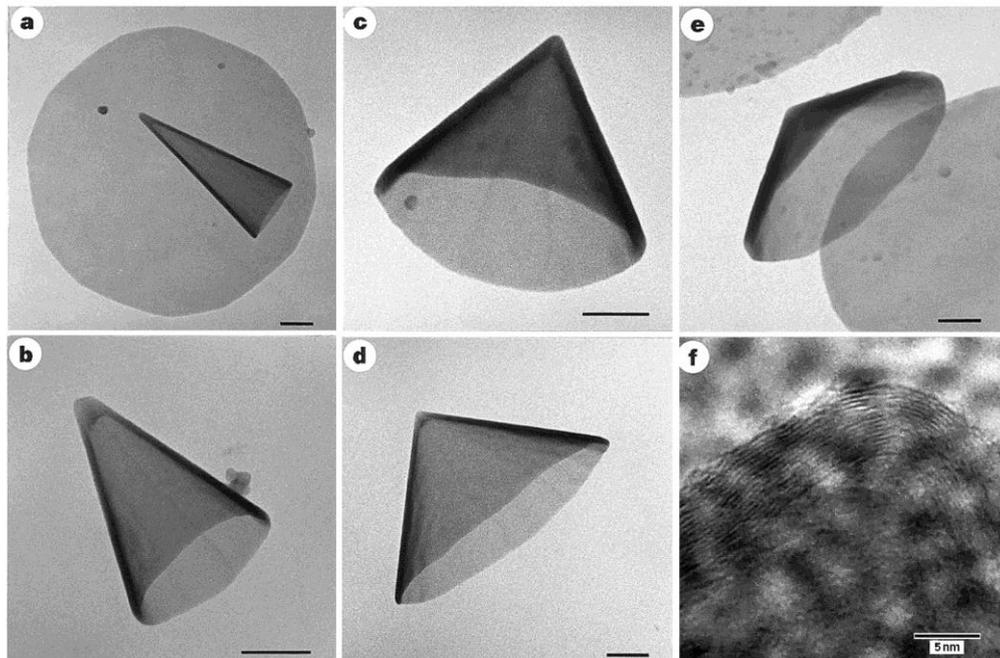


Рис. 1-10. ПЭМ изображение углеродных наноконусов с углами при вершине а) 19.2°, б) 38.9°, в) 60.0°, г) 83.6°, е) 112.9°; Масштаб – 200 нм. ф) Изображение высокого разрешения вершины конуса [39].

Можно различить пять нехиральных модификаций конусов, которые будут отличаться друг от друга углом раствора (углом при вершине). Очевидно, что угол раствора таких конусов будет определяться по формуле $\theta(p) = 2\arcsin(p/6)$, где p – порядок оси вращения. Таким образом, могут быть получены 5 различных типов конусов. Так, на Рис. 1-10 представлены изображения, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) углеродных наноконусов с углами раствора 19.2°, 38.9°, 60.0°, 83.6° и 112.9°, соответственно [39].

1.2. Неуглеродные двумерные материалы

Сложности применения графена в полупроводниковой электронике заставили исследователей обратить внимание на другие двумерные материалы. Действительно, метод микромеханического отщепления может быть применён не только к графиту, но к другим слоистым кристаллам (BN , NbSe_2 , $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, и MoS_2 и др.).

1.2.1. Гексагональный нитрид бора

Нитрид бора – это изоэлектронный аналог углерода (Рис. 1-11 б) с химической формулой BN , имеющий также кубическую (с-BN) и гексагональную фазы (h-BN). Гексагональная фаза соответствует фазе графита в случае углерода, но, в случае нитрида бора, она является более стабильной. Также, как и в случае углерода нитрид бор может формировать нанотубулярные структуры, поэтому неудивительно, что была успешно получена и монослойная, двумерная плёнка BN [42], называемая «белым графеном». Как уже говорилось ранее, двумерные слои гексагонального нитрида бора могут быть получены также и с помощью метода микромеханического отщепления. В отличие от графена, подрешетки гексагонального нитрида бора состоят из атомов бора и азота. Другим его отличием является то, что нитрид бора является диэлектриком с шириной запрещенной зоны >5 эВ, что делает возможным его использования в электронике как изолирующего материала. Следует отметить, что, гексагональный нитрид бора является химически инертным, обладает высокой теплопроводностью и устойчив к окислению [43]. Вследствие уникальных свойств пленки h-BN могут быть использованы в качестве сверхтонких покрытий, устойчивых к высокотемпературному окислению [44]. Также было получено, что монослой нитрида бора прозрачен для туннельных электронов, что делает возможным его использования как промежуточного звена для металлического контакта, позволяя создавать, таким образом, омические контакты с наноструктурами.

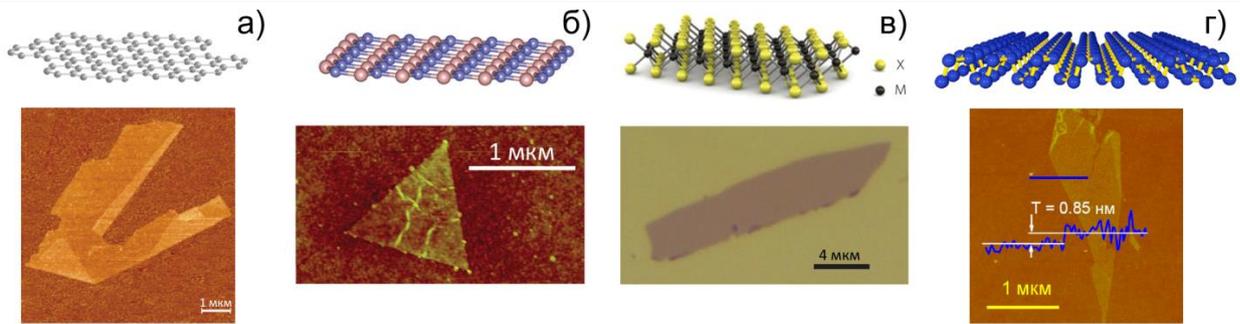


Рис. 1-11. Пленки атомарной толщины различных составов: а) графен (С), б) h-BN, в) MoS₂, г) фосфорен (Р). Вверху представлены атомные структуры плёнок, внизу их экспериментальные изображения. Данные взяты из работ [42,45–47], соответственно.

1.2.2. Дихалькогениды переходных металлов

Вследствие невозможности применения монослоя нитрида бора, как двумерного полупроводника, исследователями стали активно изучаться дихалькогениды переходных металлов (ДПМ), имеющих химический состав MX₂, где М – переходный металл (например, Мо, W, V и пр.), а X – халькоген (например, S, Se, Te). Сочетание этих элементов даёт огромное семейство материалов, причём большинство из них имеет слоистую фазу, которую можно разделить на двумерные слои методом микромеханического отщепления. Но, в отличие от графена и нитрида бора, отдельный слой ДПМ является трехслойной структурой, в которой два халькогенидных слоя химически связаны с находящимся посередине слоем металла (Рис. 1-11 в).

Дихалькогениды переходных металлов могут проявлять как металлические, так и полупроводниковые свойства. Это обусловило большой интерес к данным материалам. Ряд представителей семейства дихалькогенидов переходных металлов имеют две фазы: 2H и 1T [48], имеющие различную стабильность, а также различную проводимость. Это позволяет рассмотреть возможность контролируемого создания на отдельном полупроводниковом листе ДПМ (например, в MoS₂ [49]) металлических дорожек нанометровой ширины с помощью электронного луча, что в данный момент активно исследуется.

Отдельные полупроводниковые фазы ДПМ также представляют значительный интерес. Так, на основе MoS_2 были созданы прототипы нанотранзисторов, элементов оптоэлектронной памяти, различных сенсоров. Следует отметить, что подвижность носителей заряда в этом материале значительно ниже, чем у графена. Так, теоретические оценки позволяют говорить о $400 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{сек}^{-1}$ (при комнатной температуре) [50], в то время как в эксперименте удалось достичь величин в десятки раз меньше [51]. Это ниже чем у кремния ($10^2 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{сек}^{-1}$) и значительно ниже подвижности в графене ($>10^4 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{сек}^{-1}$).

1.2.3. Фосфорен

Дальнейшие поиски полупроводникового двумерного материала с высокой подвижностью носителей заряда увенчались успехом в начале 2014 года. Практически одновременно две группы из США [47] и КНР [52] опубликовали результаты успешного получения нового двумерного материала на основе фосфора (см. Рис. 1-11 г). По аналогии с графеном он был назван фосфореном. Было показано, что подвижность носителей заряда в этом материале составляет $286 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{сек}^{-1}$ [47], но с увеличением количества слоёв она увеличивается, достигая величины $\sim 1000 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{сек}^{-1}$ при толщине плёнки $\sim 10 \text{ нм}$. Эта величина стимулирует интерес к данному материалу. Однако, в отличие от других перспективных двумерных плёнок, фосфорен имеет химически активную поверхность, к которой легко присоединяются молекулы из внешней среды, меняя структур материала [53]. Поэтому, применение фосфорена требует хорошей изоляции плёнки.

1.2.4. Двумерный карбид кремния

В отличие от ранее рассмотренных двумерных материалов, чьи кристаллические слоистые фазы энергетически выгодны, графеноподобный карбид кремния экспериментально не наблюдался. Традиционно в аллотропных формах SiC каждый атом углерода ковалентно связан с четырьмя атомами кремния в тетрагональной структуре, которая обладает комбинацией таких свойств, как большая запрещенная зона, высокая теплопроводность и высокое значение поля пробоя.

Карбид кремния – это единственное стабильное соединение кремния с углеродом, которое, как известно, имеет более 250 кристаллических полиморфов, все из которых имеют межплоскостное расстояние 2.25 \AA вдоль оси c . Основными полиморфами являются $4H\text{-SiC}$, $6H\text{-SiC}$ и $3C\text{-SiC}$, которые имеют запрещенную зону 3.27 эВ, 3.03 эВ и 2.8 эВ, соответственно. Перечисленные полиморфы являются непрямозонными полупроводниками со слабой светоизлучающей способностью, подобной кубическому кремнию.

Однако встает вопрос о том, может ли существовать графитоподобный полиморф карбида кремния (как в случае BN или углерода), и возможно ли существование отдельных монокристаллических слоев $h\text{-SiC}$? Ранее, теоретически было предсказано [6,54] фазовое превращение вюрцитной структуры оксида цинка в слоистую графитоподобную фазу. В работе 2012 [5] года был изложен процесс получения сверхтонких слоев карбида кремния, состоящих из одного и нескольких слоев карбида кремния, которые могут быть получены путем эксфолиации порошка SiC с образованием графитоподобных SiC структур. Кроме того, теоретические исследования [55,56] графитоподобной структуры, представляющей собой чередование Si и C слоев, имеет прямую запрещенную зону около 2.6 эВ. Сверхтонкие слои карбида кремния являются перспективными материалами по сравнению с 250 возможными традиционными полиморфами SiC для применения в качестве светодиодов (LED) [5].

1.2.5. Оксид цинка

Кроме ковалентных однокомпонентных и двухкомпонентных соединений особый интерес привлекают материалы, являющиеся оксидами переходных металлов, например, оксид цинка (ZnO). Данный материал обладает запрещенной зоной ~ 3.37 эВ и имеет ряд важных свойств, таких, как пьезоэлектричество, химическая стойкость, биосовместимость, хорошую оптическую поглощаемость и эмиссионные свойства [57]. Возможными областями использования могут являться устройства ультрафиолетового излучения, солнечные батареи, устройства на основе поверхностных акустических волн, волноводы и микросенсоры.

Использование метода импульсного лазерного осаждения при комнатной температуре, но с повышенной температурой подложки, позволяет получать сверхтонкие пленки оксида цинка с сильно текстурированной поверхностью. В недавнем исследовании [6] были получены сверхтонкие пленки оксида цинка как с поверхностью (0001), ограниченной атомами Zn, так и с поверхностью (000 $\bar{1}$), ограниченной атомами кислорода. Такие поверхности являются полярными, т.е. каждая элементарная ячейка, параллельная нормали к поверхности обладает ненулевым дипольным моментом, который приводит к появлению макроскопического электрического поля и, таким образом, к электростатической нестабильности данных пленок. Сверхтонкие пленки с полярными поверхностями (0001) и (000 $\bar{1}$) являются стабильными за счет реконструкции атомной структуры пленки и превращения ее в графитоподобную слоистую структуру. Таким образом, получено, что графитоподобная фаза оксида цинка может существовать только лишь в качестве тонких пленок нанометровой толщины.

1.3. Теория функционала электронной плотности

1.3.1. Введение

Теория функционала электронной плотности – это метод расчёта электронной структуры систем многих частиц в квантовой физике и квантовой химии [58]. Данный метод применяется для расчёта электронной структуры молекул, а также и периодических конденсированных систем [58].

Традиционные методы определения электронной структуры вещества, например, метод Хартри – Фока, описывают исследуемую систему с помощью многоэлектронной волновой функции. Основной целью теории функционала электронной плотности является замена многоэлектронной волновой функции электронной плотностью при описании электронной подсистемы. Такая замена ведет к существенному упрощению задачи, поскольку многоэлектронная волновая функция зависит от $3N$ переменных (по 3 пространственных координаты на каждый из N электронов), в то время как электронная плотность – это функция лишь трёх пространственных координат [58].

В большинстве случаев, метод теории функционала электронной плотности используется совместно с формализмом Кона – Шэма [59], в рамках которого трудноразрешимая задача об описании нескольких взаимодействующих электронов в статическом внешнем поле (атомных ядер) сводится к более простой задаче о независимых электронах, которые движутся в некотором эффективном самосогласованном потенциале V_{eff} , создаваемом остальными электронами и ядрами окружающих атомов [58]:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff}}(\vec{r})\right)\psi_m = \varepsilon_m \psi_m. \quad (1.1)$$

В соответствии с приближением Хартри, данный эффективный потенциал определяется, как сумма электростатических взаимодействий электрона со всеми другими электронами, вызывающими отталкивание, и со всеми ядрами окружающих атомов, вызывающих притяжение:

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ex}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (1.2)$$

где $\rho(\vec{r}')$ – суммарная электронная и ядерная плотность системы в точке \vec{r}' . Однако, в этом приближении не рассматриваются корреляционные эффекты, и не учитывается неразличимость частиц-электронов, являющихся фермионами. Из законов квантовой механики известно, что неразличимые частицы при их электростатическом взаимодействии могут меняться местами. При этом в матричных элементах дополнительно появляется общий множитель, равный -1 для фермионов. Между электронами возникает дополнительное притяжение, которое не рассматривается в приближении Хартри. Такое игнорирование обменного взаимодействия может привести к большим погрешностям в определении свойств объекта, особенно в случае небольших молекул.

Недостаток приближения Хартри был частично устранен в приближении Хартри-Фока, где обменный член был явно включен в уравнения Хартри-Фока. К сожалению, уравнения Хартри-Фока перестали быть линейными относительно волновой функции ψ_m . В полученных уравнениях обменное взаимодействие одного электрона с другим электроном приводило к перемещению электрона в

точку \vec{r}' . Это вызывало трудности при решении нелинейных уравнений при разложении волновой функции по любым базисным функциям. Из-за того, что уже имеющиеся алгоритмы диагонализации систем линейных уравнений, которые применялись в приближении Хартри, не могли быть использованы, для приближения Хартри-Фока, данный метод является очень медленным, и он применяется обычно только для расчёта небольших систем [58].

Первой теорией, показавшей путь решения данной проблемы, явилась теория Томаса-Ферми, впервые предложенная в 1926 году Люэлином Томасом [60] и развита в 1927 году Энрико Ферми [61]. Хотя в ней не и учитывался обмен, но был показан метод нахождения кинетического вклада в гамильтониан без явного решения уравнения Шредингера.

1.3.2. Теория Томаса-Ферми

В данной теории любая молекулярная или кристаллическая структура представляется в виде электронной жидкости с включенными в нее ядрами атомов. Также считается, что волновые функции электронов являются комбинацией плоских волн, что говорит о том, что электроны являются полностью делокализованными [58]. Для однородного распределения и для обеспечения принципа минимума энергии при выполнении принципа Паули электроны в импульсном пространстве должны заполнять все состояния, вплоть до квазиимпульса Ферми k_F . Кроме того в теории постулировалось, что все уравнения, которые применимы для описания случая однородного распределения остаются справедливыми и для случая когда однородный положительный потенциал заменяется потенциалами ядер в виде δ -функций [62,63].

Плотность кинетической энергии системы невзаимодействующих электронов можно получить из следующего выражения:

$$t[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} k^2 d^3k = \frac{3}{5} \rho \epsilon_F, \quad (1.3)$$

где $\rho(\vec{r})$ – электронная плотность.

Таким образом, кинетическая энергия в теории Томаса-Ферми может быть заменена следующим выражением:

$$T[\rho(\vec{r})] = \int t[\rho(\vec{r})] d^3r = C \int (\rho(\vec{r}))^{5/3} d\vec{r}, \quad (1.4)$$

где $C = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$ [58,64].

Функционал энергии, который связанный с взаимодействием электронов, т.е. вклад кулоновского электростатического взаимодействия, будет выглядеть следующим образом:

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (1.5)$$

Рассмотрим теперь движение взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале $V_{ex}(\vec{r})$, тогда энергия, связанная с внешним потенциалом может быть записана в виде:

$$E_{ex} = \int \rho(\vec{r})V_{ex}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (1.6)$$

Минимизируя функционал полной энергии системы $E[\rho]$ с помощью метода неопределенных множителей Лагранжа потребуем, чтобы следующее выражение имело минимум и при этом выполнялось условие постоянства числа электронов $N = \int \rho(\vec{r})d\vec{r}$:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ex}(\vec{r})d^3r + \lambda(N - \int \rho(\vec{r})d\vec{r}) \quad (1.7)$$

Таким образом, получается уравнение Томаса-Ферми [60,65]:

$$\frac{5}{3}C\rho(\vec{r})^{2/3} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ex}(\vec{r}) - \lambda = 0, \quad (1.8)$$

где λ может быть ассоциировано с химическим потенциалом системы.

Для полученного выражения (1.8) введем новые обозначения:

$$\gamma = \left(\frac{3}{5} \frac{1}{C} \right)^{3/2} \quad (1.9)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ex}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (1.10)$$

и получим выражение для электронной плотности:

$$\rho(\vec{r}) = \gamma(\lambda - V_{eff}(\vec{r}))^{3/2}, \quad (1.11)$$

откуда видно, что между электронной плотностью и внешним потенциалом существует неявное взаимно-однозначное соотношение.

Теория Томаса–Ферми позволяет описывать такие качественные характеристики исследуемых систем как полные энергии атомов, но в вопросах химии и материаловедения, включающих рассмотрение валентных электронов, она практически бесполезна, например, из нее не следует наличие химической связи [58].

Следует отметить, что выражение (1.11) записано в терминах электронной плотности, а не волновых функций. Несмотря на простоту и явные недостатки теория Томаса–Ферми формулирует очень важный вывод: электронная плотность $\rho(\vec{r})$ может полностью характеризовать и описывать систему. Если подставить $\rho(\vec{r})$ в (1.11), то можно получить $\lambda - V_{\text{eff}}(\vec{r})$, а из соотношения (1.9) получаем $\lambda - V_{\text{ex}}(\vec{r})$. Кроме этого, проинтегрировав плотность $\rho(\vec{r})$ по объему, получим полное число электронов. Таким образом, физическая система полностью характеризуется заданной электронной плотностью $\rho(\vec{r})$ [66].

1.3.3. Теория Хоэнберга-Кона

Разработанная Томасом и Ферми теория подтолкнула Уолтэра Кона и Пьера Хоэнберга к разработке теории функционала электронной плотности – Density Functional Theory (DFT) [67], за которую, впоследствии, Уолтэр Кон был удостоен Нобелевской премии по химии в 1998 г.

Основа метода состоит в том, что все свойства электронной структуры системы в ее основном состоянии могут быть полностью определены ее электронной плотностью:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_m^{\text{occup}} |\Psi_m(\vec{r})|^2, \quad (1.12)$$

где сумма идет по всем занятым состояниям, $\Psi_m(\vec{r})$ – волновая функция электрона [58].

Как известно, гамильтониан системы, состоящей из N электронов (в адиабатическом приближении) записывается следующим образом:

$$\hat{H} = \sum_i^N \left(-\frac{\Delta_i}{2} \right) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}}. \quad (1.13)$$

Основное состояние системы определяется путем минимизации функционала энергии:

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (1.14)$$

Слагаемое $V_{\text{ex}}(r_i) = \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}}$ и количество электронов N полностью определяют все свойства системы для ее основного состояния.

Первое положение теоремы Хоэнберга – Кона состоит в том, что электронная плотность $\rho(\vec{r})$ основного состояния системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале $V_{\text{ex}}(\vec{r})$ однозначно определяет этот потенциал [68]. К данному положению следует записать ряд замечаний:

Термин «однозначно» в данном положении означает «с точностью до не представляющей интереса аддитивной константы».

В случае, когда основное состояние является вырожденным, положение относится к плотности $\rho(\vec{r})$ любого основного состояния.

Данное положение является математически строгим.

Проведем доказательство сформулированной теоремы. Пусть $\rho(\vec{r})$ – плотность невырожденного основного состояния системы из N электронов в потенциале $V_{\text{ex}}^1(\vec{r})$, отвечающего основному состоянию Ψ_1 и энергии E_1 , Тогда энергия будет иметь следующий вид:

$$E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle = \int V_{\text{ex}}^1(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_1 | T + U_{\text{ee}} | \Psi_1 \rangle. \quad (1.15)$$

где H_1 – полный гамильтониан, соответствующий $V_{\text{ex}}^1(\vec{r})$, а U_{ee} и T – операторы энергии межэлектронного взаимодействия и кинетической энергии электронов, соответственно. Допустим, что существует некий второй потенциал $V_{\text{ex}}^2(\vec{r})$, и ему отвечает основное состояние Ψ_2 , приводящее к той же самой плотности $\rho(\vec{r})$, тогда получаем следующее:

$$E_2 = \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle = \int V_{\text{ex}}^2(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_2 | T + U_{\text{ee}} | \Psi_2 \rangle. \quad (1.16)$$

Поскольку основное состояние волновой функции Ψ_1 предполагается невырожденным, принцип минимума Рэля – Ритца для Ψ_1 приводит к неравенству:

$$E_1 < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = \int V_{\text{ex}}^1(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_2 | T + U_{\text{ee}} | \Psi_2 \rangle = E_2 + \int (V_{\text{ex}}^1(\vec{r}) - V_{\text{ex}}^2(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.17)$$

Аналогично и для E_2 :

$$E_2 \leq \langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle = E_1 + \int (V_{\text{ex}}^2(\vec{r}) - V_{\text{ex}}^1(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (1.18)$$

где использован знак нестрогого неравенства, поскольку в данном случае для состояния Ψ_2 невырожденность не предполагается [58]. Сложение двух неравенств (1.17) и (1.18) приводит к противоречию:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2. \quad (1.19)$$

Таким образом, согласно изложенному доказательству от противного, предположение о том, что существует второй потенциал $V_{\text{ex}}^2(\vec{r})$, который не равен $V_{\text{ex}}^1(\vec{r}) + \text{const}$, но дает ту же самую плотность $\rho(\vec{r})$, является неверным. Следовательно, для невырожденного состояния положение доказано.

Так как плотность $\rho(\vec{r})$ определяет как потенциал $V_{\text{ex}}(\vec{r})$, так и число частиц N , то с помощью нее можно получить полный гамильтониан H и оператор числа частиц для данной электронной системы. Следовательно, $\rho(\vec{r})$ неявно определяет все свойства, получаемые из H , путем решения уравнения Шредингера (даже при наличии дополнительных возмущений типа воздействия внешнего электромагнитного поля).

Следует отметить два замечания к изложенному доказательству:

- Требования невырожденности легко снимается [69].
- Положение, естественно, остается справедливым и в особом случае невзаимодействующих электронов [66].

Тогда функционал полной энергии может быть записан в следующем виде:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ex}}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.20)$$

Проводя группировку первого и второго слагаемого в (1.20), получим

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ex}}[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ex}}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (1.21)$$

где F_{HK} – универсальный функционал Хоэнберга – Кона, вид которого не зависит ни от внешнего потенциала, ни от числа частиц [58].

Известно также, что для системы, состоящей из N частиц функционал энергии

$$E[\Psi'(\vec{r})] = \langle \Psi'(\vec{r}) | T | \Psi'(\vec{r}) \rangle + \langle \Psi'(\vec{r}) | U_{\text{ee}} | \Psi'(\vec{r}) \rangle + \langle \Psi'(\vec{r}) | V_{\text{ex}} | \Psi'(\vec{r}) \rangle \quad (1.22)$$

имеет минимум при $\Psi' = \Psi$, где Ψ – волновая функция основного состояния системы. Рассмотрим Ψ' , которая характеризует основное состояние системы с другим внешним потенциалом, тогда из (1.20) и (1.22) можно получить, что

$$E[\Psi'(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho'(\vec{r})] + \int \rho'(\vec{r}) V_{\text{ex}}(\vec{r}) d\vec{r} > E[\Psi(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ex}}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.23)$$

Если с помощью интегрирования некоторой электронной плотности ρ' можно получить определенное количество электронов в системе, то, полная энергия, рассчитанная с использованием этой плотности, будет не меньше точного значения энергии системы в основном состоянии [58].

1.3.4. Самосогласованное уравнение Кона-Шэма

Как было показано ранее, можно установить вид функционала Хоэнберга-Кона только для невзаимодействующего газа или для системы частиц, описываемых в приближении Томаса-Ферми. Практическое значение метод приобрел только после того, как Кон и Шэм предложили подход для вычисления функционала плотности [67].

Воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа, чтобы минимизировать функционалы энергии (1.21) и (1.22):

$$\delta(E[\rho(\vec{r})] - \mu(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N)) = 0, \quad (1.24)$$

где μ – неопределенный множитель Лагранжа, который можно ассоциировать с химическим потенциалом системы:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{\text{ex}}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (1.25)$$

Решение уравнения (1.25) будет точным для электронной плотности, находящейся в основном состоянии, если известна форма функционала F_{HK} . Следует отметить, что точную форму этого функционала получить крайне сложно [58].

Теперь рассмотрим случай невзаимодействующих электронов, где $F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho]$. Таким образом, выражение (1.21) может быть переписано в следующем виде:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{\text{ex}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (1.26)$$

Известно, что энергию и плотность основного состояния в случае невзаимодействующих электронов можно найти путем вычисления собственных функций $\psi_m(\vec{r})$ и собственных значений ϵ_m следующих одночастичных уравнений без взаимодействия:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{ex}}(\vec{r})\right)\psi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \psi_m(\vec{r}). \quad (1.27)$$

В результате чего получаем:

$$E = \sum_m^{\text{occup}} \epsilon_m; \quad \rho(\vec{r}) = \sum_m^{\text{occup}} |\psi_m(\vec{r})|^2. \quad (1.28)$$

Энергию основного состояния можно записать как:

$$\sum_m \epsilon_m = T[\rho] + \int V_{\text{ex}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (1.29)$$

Далее перейдем к рассмотрению случая взаимодействующих электронов. Функционал Хоэнберга–Кона в этом случае примет следующий вид:

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})], \quad (1.30)$$

где $T[\rho(\vec{r})]$ – функционал кинетической энергии невзаимодействующих электронов, $E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})]$ – функционал энергии межэлектронного взаимодействия Хартри, который выглядит следующим образом:

$$E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (1.31)$$

Последнее слагаемое в (1.30) $E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]$ – функционал обменно-корреляционной энергии, и формула (1.30) является для него определением.

Тогда выражение (1.24) примет вид:

$$\mu = \frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{\text{ex}}[\rho(\vec{r})] + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (1.32)$$

Затем перепишем полученное уравнение:

$$\mu = \frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{\text{eff}}[\vec{r}], \quad (1.33)$$

где

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ex}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (1.34)$$

Здесь

$$V_{\text{xc}}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (1.35)$$

Таким образом, получаем:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right) \Psi_m(\vec{r}) = \varepsilon_m \Psi_m(\vec{r}) \quad (1.36)$$

и

$$\sum_m \varepsilon_m = T[\rho] + \int V_{\text{eff}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.37)$$

Уравнение (1.36) по виду идентично с уравнением (1.27) для невзаимодействующих частиц, движущихся в некотором эффективном внешнем потенциале $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ вместо $V(\vec{r})$, и называется уравнением Кона–Шэма, [61] а Ψ_m – называются спин-орбиталями Кона–Шэма.

Далее подставим уравнение (1.34) в (1.21) и получим:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int \left(V_{\text{ex}}(\vec{r}) - V_{\text{xc}}(\vec{r}) - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' \right) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}') \rho(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' d\vec{r} + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]. \quad (1.38)$$

Принимая во внимание (1.37), получим следующее выражение для энергии основного состояния [70]:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_m \varepsilon_m - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}') \rho(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' d\vec{r} - \int V_{\text{xc}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]. \quad (1.39)$$

В заключение следует отметить, что многоэлектронная система рассматривается как система невзаимодействующих электронов, в которой каждый электрон движется в эффективном потенциале, создаваемом другими электронами, а

физический смысл имеет только минимум функционала $E[\rho]$, связанный с основным состоянием системы.

1.3.5. Приближение локальной электронной плотности (LDA)

Как было показано выше в выражении (1.35), обменно-корреляционный функционал это вариационная производная обменно-корреляционного потенциала по электронной плотности. Для однородного электронного газа он будет зависеть от электронной плотности [58]. Однако, для неоднородной системы значение обменно-корреляционного потенциала в точке, определяемой радиус-вектором \vec{r} , будет зависеть не только от значения электронной плотности в этой точке, но и от ее вариации по координате вблизи этой точки. Следовательно, обменно-корреляционный потенциал может быть записан в следующем виде:

$$V_{xc}[\rho] = V_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}), \nabla(\nabla\rho(\vec{r})), \dots]. \quad (1.40)$$

В приближении локальной плотности – Local Density Approximation (LDA) – значение обменно-корреляционной энергии равно известному значению энергии многоэлектронного взаимодействия в электронной системе с постоянной электронной плотностью. Обменно-корреляционная энергия в этом случае будет иметь следующий вид:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (1.41)$$

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = \frac{\partial[\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\vec{r})]}{\partial\rho(\vec{r})} \quad (1.42)$$

где

$$\varepsilon_{xc}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}^{\text{homo}}[\rho(\vec{r})]. \quad (1.43)$$

В полученном выражении $\varepsilon_{xc}^{\text{homo}}$ – обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа с плотностью ρ [67]. В предположении знания волновых функций в виде плоских волн, заполняющих все состояния, вплоть до k_F , данная энергия может быть легко вычислена методом, схожим с методом Томаса-Ферми. Выражение для обменного вклада будет выглядеть как (1.43), где:

$$\varepsilon_X^{\text{homo}}[\rho(\bar{r})] = -\frac{0.458}{r_s}, \quad (1.44)$$

а r_s – радиус сферы, приходящейся на один электрон:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n(\bar{r})} \right)^{1/2}. \quad (1.45)$$

Впервые оценка корреляционного вклада была сделана Е.П. Вигнером [71]:

$$\varepsilon_C^{\text{homo}}[\rho(\bar{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8}, \quad (1.46)$$

а позже улучшена Д.М. Сиперли [72,73][66], который с помощью метода Монте-Карло вычислил его с высокой точностью ($\sim 1\%$). Так, в работе [74] была предложена следующая форма записи корреляционного вклада:

$$\varepsilon_C^{\text{homo}}[\rho(\bar{r})] = \begin{cases} -\frac{0.1432}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.334r_s}, & r_s \geq 1, \\ -0.0480 + 0.0311 \ln(r_s) - 0.0166 r_s + 0.0020 r_s \ln(r_s), & r_s < 1 \end{cases}. \quad (1.47)$$

Таким образом, приближение локальной электронной плотности с высокой точностью может описывать типичные металлы, а также с достаточно хорошей точностью описывает системы с высокой электронной плотностью, например, переходные металлы [70]. Решение уравнений Кона–Шэма в приближении локальной электронной плотности почти настолько же трудоемко, как решение уравнений Хартри, и гораздо проще, чем решение уравнений Хартри–Фока. При этом типичная точность расчета обменной энергии Кона–Шэма составляет около 10%.

Из практики расчетов известно, что приближение локальной электронной плотности дает энергии ионизации атомов, энергии диссоциации молекул и энергии связи твердых тел с небольшой погрешностью около 10 – 20%. При этом длины связей и геометрическое строение молекул и твердых тел в приближении локальной электронной плотности получаются, как правило, с очень хорошей точностью $\sim 1 - 2\%$ [58].

Приближение локальной плотности, как и приближение спиновой плотности, может оказаться непригодным в некоторых случаях, например, для систем с тяжелыми фермионами, когда корреляционные эффекты электрон-электронного взаимодействия (для d -, f -электронов) столь сильны, что эти системы теряют всякое сходство с невзаимодействующим электронным газом [66].

1.3.6. Общее градиентное приближение (GGA)

В обобщенном градиентном приближении (ОГП) – Generalized Gradient Approximation (GGA) – обменно-корреляционный функционал зависит не только от плотности, но и от ее первой пространственной производной [75]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{GGA}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r}. \quad (1.48)$$

Для расчета твердых тел наиболее широко используется приближение ОГП, предложенное группой Пердю [76–79]. ОГП удачно исправляет многие дефекты ПЛП. Так, например, с помощью ОГП было верно определено основное состояние для ферромагнетика Fe и антиферромагнетиков Cr и Mn. Также были правильно предсказаны магнитообъемные и магнитоструктурные эффекты [80,81]. Однако существуют случаи, где использование ОГП ведет к отсутствию связывания между атомами. Например, в случае димеров атомов благородных газов и молекулярного кристалла N_2 использование ОГП приводит к абсурдному результату: отсутствию связи в данных структурах [82].

В заключение следует отметить, что описание обменно-корреляционных эффектов в ПЛП и в ОГП абсолютно непригодно для тех систем и подсистем, где начальное приближение невзаимодействующего электронного газа с медленно меняющейся плотностью $\rho(r)$ принципиально некорректно. Примерами таких систем являются: электронный вигнеровский кристалл; системы с преобладанием ван-дер-ваальсовых, т.е. поляризационных взаимодействий, неперекрывающихся подсистем; системы, имеющие границы, где хвосты электронных плотностей стремятся к нулю в вакууме вблизи поверхностей [66].

1.4. Расчет фазовых диаграмм

Фазовая диаграмма – графическое отображение равновесного состояния бесконечной физико-химической системы при условиях, отвечающих координатам рассматриваемой точки на диаграмме. Как правило, при рассмотрении фазовых переходов первого рода рассматривают фазовую диаграмму в координатах (P,T). Таким образом, построив фазовую диаграмму, можно сказать при каких условиях будет существовать та или иная фаза вещества. Построение фазовой диаграммы необходимо в том случае, когда идет речь, в частности, о синтезе новых материалов применяя высокие давления и температуры.

Используя теорию функционала электронной плотности можно численно рассчитать и построить фазовую диаграмму, для чего необходимо записать выражение свободной энергии Гиббса для обеих фаз при различных давлениях и температурах [83]:

$$G(T, V) = F(T, V) + pV, \quad (1.49)$$

где $F(T, V)$ - свободная энергия Гельмгольца, P – давление, V – объем элементарной ячейки исследуемой структуры.

В точках (P,T), где разница между свободными энергиями Гиббса для обеих фаз равна нулю, фазы сосуществуют. Свободная энергия Гельмгольца рассчитывается следующим образом:

$$F(T, V) = E_0(V) + F_{\text{vib}}(T, V) + U_{\text{zero}}(V), \quad (1.50)$$

где $E_0(V)$ – полная энергия системы, получаемая из первопринципных расчётов, $F_{\text{vib}}(T, V)$ – колебательная энергия системы, $U_{\text{zero}}(V)$ – энергия нулевых колебаний. Колебательная энергия F_{vib} (не включая энергию нулевых колебаний) в квазигармоническом приближении имеет следующий вид:

$$F_{\text{vib}}(T, V) = \int_{\Omega} k_B T \ln \left[1 - \exp \left(- \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \right] g(V, \omega) d\omega, \quad (1.51)$$

где $g(V, \omega)$ – плотность фононных состояний, взятая при постоянном объеме.

Проинтегрировав плотность фононных состояний по частоте можно вычислить энергию нулевых колебаний, которая будет зависеть только от равновесного объема:

$$U_{\text{zero}}(V) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \hbar \omega g(V, \omega) d\omega, \quad (1.52)$$

Полученная зависимость свободной энергии от объема при различных температурах аппроксимируется уравнением состояний Мурнагана [84], откуда затем рассчитывается равновесный объем структуры, и соответствующая этому объему свободная энергия для каждой температуры.

Используя значения равновесного объема и свободной энергии при заданной температуре, полученные после аппроксимации уравнения (1.49), рассчитывается давление фазового перехода при постоянной температуре:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (1.53)$$

из которого можно получить кривую сосуществования двух фаз $P(T)$.

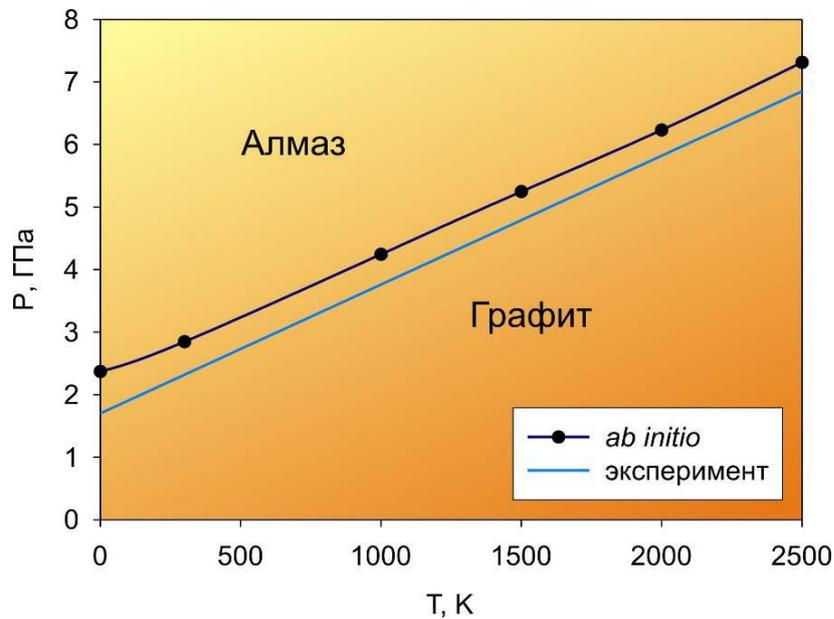


Рис. 1-12. Фазовая диаграмма графит – алмаз. Синяя кривая – данные полученные из DFT расчетов, зеленые точки и оранжевая кривая – экспериментальные данные [85].

Для проверки вышеописанного метода, была посчитана фазовая диаграмма графит – алмаз. Полученная фазовая диаграмма, изображенная на Рис. 1-12,

близко совпала с экспериментальными данными [85], что говорит о высокой точности моделирования выбранной методики.

Как видно из рисунка, рассчитанная диаграмма хорошо согласуется с экспериментальными данными. В дальнейшем описанный метод был использован для исследования фазовых превращений в сверхтонких sp^3 -гибридизованных углеродных плёнках.

1.5. Расчет модуля жесткости двумерных круглых мембран

Исследование механических свойств, а именно поведение сверхтонких пленок со структурой алмаза и лонсдейлита при критических деформациях (см. параграф 4.2.1) проводилось путем моделирования следующего эксперимента: полусфера из неподвижных атомов, имитирующая индентор атомно-силового микроскопа постепенно продавлиывает круглую пленку до ее полного разрушения. Аналитически, деформирование двумерной круглой пленки индентором атомно-силового микроскопа можно рассматривать как суперпозицию двух частных случаев деформации [24]. Первый случай рассматривается, когда исходное напряжение закреплённой плёнки сравнимо с напряжением, вносимым индентором атомно-силового микроскопа, при малой величине прогиба плёнки, и сила пропорциональна величине прогиба плёнки, т.е. выполняется закон Гука для малых деформаций:

$$F = (\pi\sigma_0^{2D}D)\left(\frac{\delta}{D}\right), \quad (1.54)$$

где σ_0^{2D} – начальное напряжение исследуемой плёнки, D – диаметр плёнки, δ – глубина прогиба пленки.

Второй случай справедлив для напряжения гораздо большего, чем исходное напряжение структуры, в этом случае сила, приложенная к плёнке, зависит от расстояния в кубе:

$$F = E^{2D}(q^3D)\left(\frac{\delta}{D}\right)^3. \quad (1.55)$$

Суперпозиция уравнений (1.54) и (1.55) будет давать следующее выражение:

$$F = \sigma_0^{2D}(\pi D)\left(\frac{\delta}{D}\right) + E^{2D}(q^3 D)\left(\frac{\delta}{D}\right)^3, \quad (1.56)$$

где $q=1/(1.05-0.15\nu-0.16\nu^2)$ – безразмерная константа, зависящая от коэффициента Пуассона материала, $\nu=0.2$ – коэффициент Пуассона для алмаза [86], σ^{2D} – это исходное напряжение структуры, E^{2D} – двумерный коэффициент жесткости.

Поскольку в теоретическом моделировании измеряемой величиной являлась не сила F , а энергия деформации E , то, проинтегрировав уравнение (1.56), было получено выражение для зависимости упругой энергии от глубины прогиба:

$$E = \frac{1}{4}E^{2D}q^3D^2\left(\frac{\delta}{D}\right)^4 + \frac{1}{2}\sigma^{2D}(\pi D^2)\left(\frac{\delta}{D}\right)^2 + E_0. \quad (1.57)$$

Аппроксимируя полученные численные значения зависимости энергии от глубины прогиба уравнением (1.57), можно найти двумерный коэффициент жесткости E^{2D} для исследуемых плёнок.

ГЛАВА 2. Сверхтонкие углеродные sp^3 – гибризованные пленки

2.1. Атомная структура сверхтонких углеродных пленок нанометровой толщины

Структуру сверхтонкой алмазной пленки можно представить в виде многослойного графена с химически связанными слоями. Следует заметить, что в такой структуре атомы углерода обеих подрешеток графена будут ковалентно связаны с атомами углерода, расположенными под ними и над ними в соседних слоях. На поверхности такой пленки атомы углерода одной подрешетки будут также связаны с атомами соседнего слоя, а другой подрешетки – с атомами водорода (в случае гидрированной поверхности), фтора (в случае фторированной поверхности) или не иметь четвертой связи вовсе (в случае плёнки с чистой поверхностью).

Атомарно тонкой алмазной плёнкой является графан, вследствие sp^3 – гибридации всех атомов углерода. Графан может рассматриваться в виде периодически связанных углеродных колец циклогексана. Следует отметить, что существует два типа циклогексановых конформеров, именуемых «кресло» и «лодка». Существование двух конформеров циклогексана позволяет говорить о существовании нескольких конформеров графана, как материала на основе циклогексана. Конформер циклогексана «кресло», в случае графана, будет соответствовать двум конформерам графана «кресло1» [87] (см. Рис. 2-1 а) и «кресло2» [87], который также встречается в литературе под названиями «стиральная доска» [88], «стремя» [89] и «зигзаг» [90] (см. Рис. 2-1 б). Конформер циклогексана «лодка» будет соответствовать другим двум конформерам графана «лодка1» [87], именуемая также «кровать» [87], и «лодка» [89,90] (см. Рис. 2-1 в), и «лодка2» [87] (“armchair” [90] см. Рис. 2-1 г).

Вышеперечисленные конформеры графана можно считать первыми членами ряда сверхтонких sp^3 – гибризованных плёнок. Следует отметить, что в

случае многослойного графена, каждый конформер графена будет соответствовать углеродным пленкам с различной атомной структурой и кристаллографической ориентацией поверхности, как это можно видеть из Рис. 2-1.

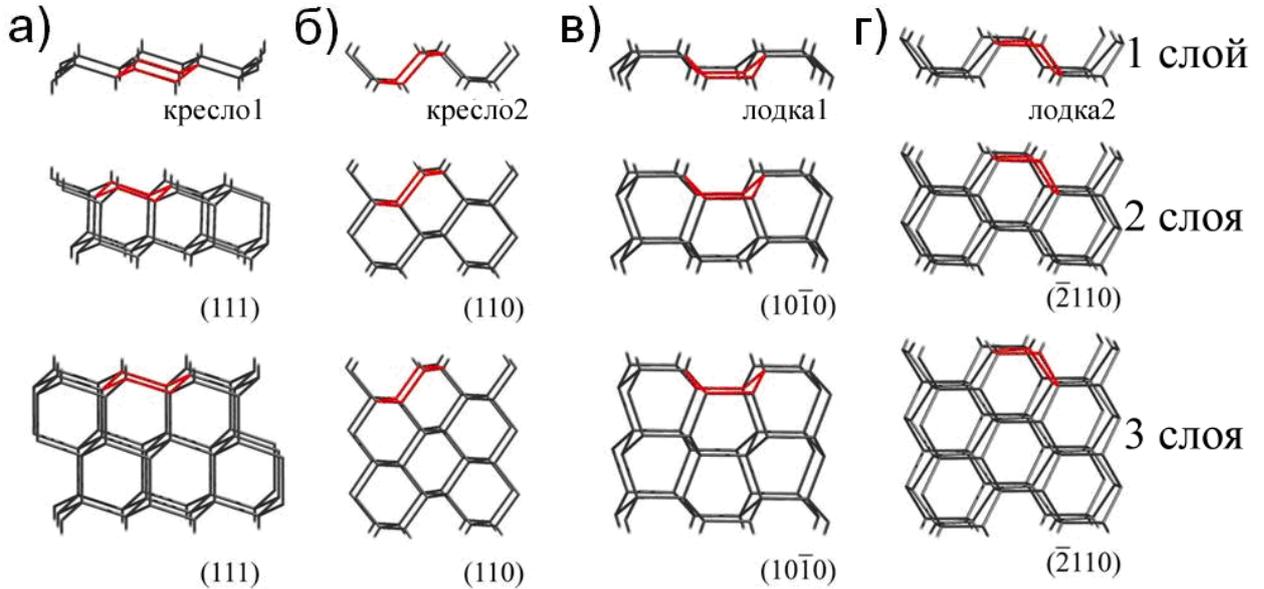


Рис. 2-1. Атомная структура рассматриваемых конформеров графена и соответствующих им sp^3 – гибридованных плёнок. Красным цветом выделено кольцо циклогексана.

Детально рассмотрим атомную структуру конформеров графена «кресло1» и «кресло2». На Рис. 2-2 а изображена атомная структура конформера графена «кресло1». Атомы водорода располагаются на поверхности графена, чередуясь с обеих сторон. Светло-серым выделены атомы водорода, находящиеся на поверхности графена (сверху), в то время как к атомам углерода (темно-серый цвет) также присоединены атомы водорода, располагающиеся снизу. Данное расположение атомов водорода на поверхности графена приводит к образованию сверхтонкой пленки со структурой кубического алмаза с кристаллографической ориентацией поверхности (111). На Рис. 2-2 б изображена атомная структура пяти-слойной пленки с чистой и с гидрированной поверхностью (111).

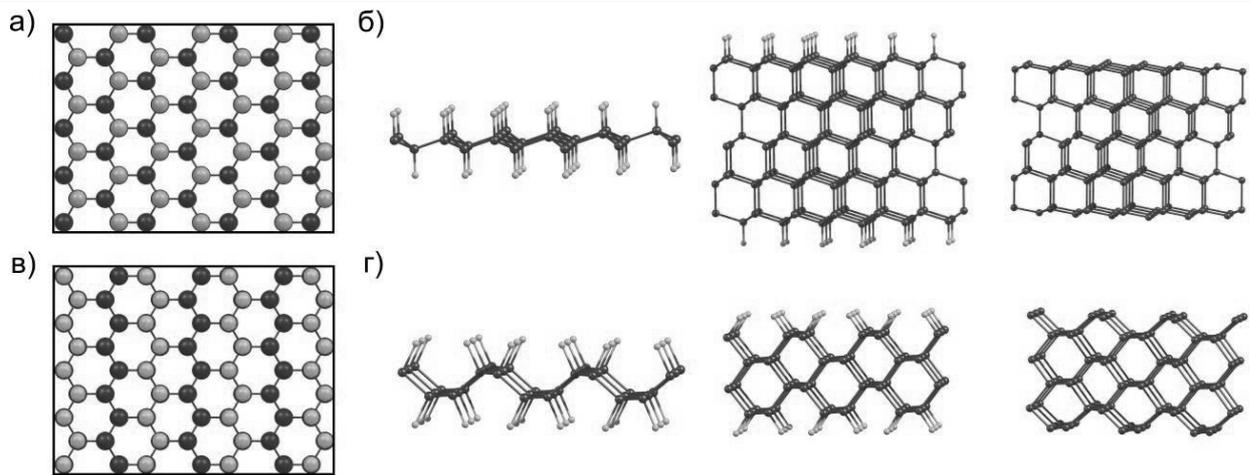


Рис. 2-2. Схематическое изображение поверхностей конформеров графана а) «кресло1» и б) «кресло2». Атомные структуры рассматриваемых конформеров графана и соответствующие им сверхтонкие алмазные плёнки с гидрированными и чистыми поверхностями в) (111) и г) (110). Атомы углерода обозначены тёмно-серым, атомы водорода – светло-серым.

В отличие от конформера «кресло1», поверхность конформера графана «кресло2» представляет собой ряды атомов водорода, расположенные вдоль кресельного направления структуры (см. Рис. 2-2 в). Аналогично случаю графана «кресло1» в данном случае ряды атомов водорода расположены поочередно сверху и снизу. Алмазные плёнки, которые могут быть получены из многослойного графена с адатомами, расположенными вышеописанным способом, будут также обладать структурой кубического алмаза, но другой кристаллографической ориентацией поверхности (110) (см. Рис. 2-2 г). Отсюда следует вывод, что различное расположение адатомов на поверхности многослойного графена может привести к образованию алмазных пленок как с поверхностью (111), так и с поверхностью (110).

Важным является тот факт, что не все конформеры графана в случае многослойной структуры могут привести к образованию пленок, имеющих структуру кубического алмаза. Так, например, конформеры «лодка1» и «лодка2» будут приводить к образованию сверхтонких пленок со структурой гексагонального алмаза (лонсдейлита).

Обобщая вышесказанное, можно добавить, что различное расположение адатомов на поверхности многослойного графена будет приводить к образованию сверхтонких пленок не только со структурой кубического алмаза, но и со структурой гексагонального алмаза (лонсдейлита).

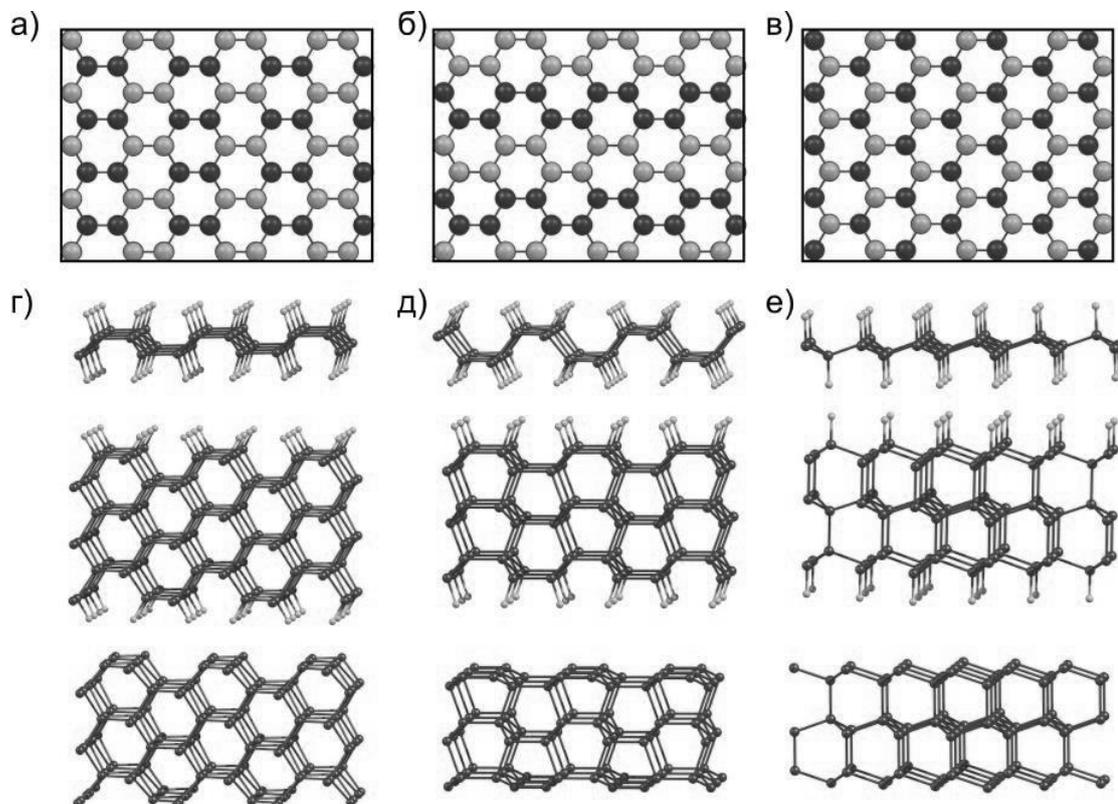


Рис. 2-3. Схематическое изображение поверхностей конформеров графена а) «лодка1», б) «лодка2» и в) «кресло1» с упаковкой слоев типа АА. Атомные структуры рассматриваемых конформеров графена и соответствующие им сверхтонкие плёнки со структурой лонсдейлита с гидрированными и чистыми поверхностями г) $(10\bar{1}0)$, д) $(\bar{2}110)$ и е) (0001) . Атомы углерода обозначены тёмно-серым, атомы водорода – светло-серым.

Для понимания различий между этими типами пленок рассмотрим атомную структуру пленок со структурой лонсдейлита, изображенную на Рис. 2-3. Как уже отмечалось выше, в случае многослойной структуры, сверхтонкие пленки со структурой лонсдейлита могут быть получена из конформеров графена «лодка1» и «лодка2».

Схематическое изображение поверхности исследуемых конформеров графана изображено на Рис. 2-3 а и 2-3 б. Такие пленки будут иметь поверхность с кристаллографической ориентацией $(10\bar{1}0)$ и $(\bar{2}110)$, соответственно.

Пленки со структурой лонсдейлита могут быть получены не только из конформера графана «лодка1» и «лодка2», но и из конформера «кресло1», который изображен на Рис. 2-3 в. Привести к этому может различная упаковка слоев многослойного графена. Так, многослойный графен может иметь упаковку слоев типа AA', AA, AB или ABC с близкими значениями энергий [91] (все вышеописанные типы упаковок многослойного графена наблюдались экспериментально [92–94]), в то время как в кристалле графита наиболее энергетически выгодной является упаковка Бернала (AB, см. Рис. 2-4 а).

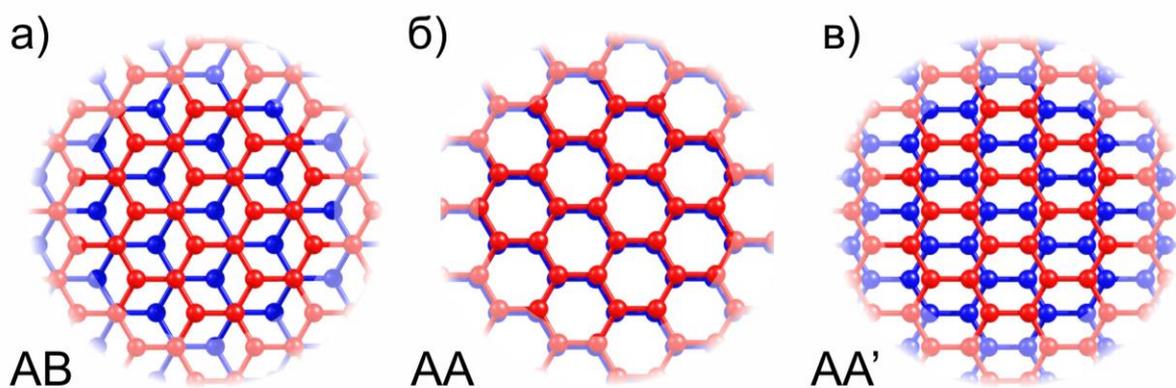


Рис. 2-4. Схематическое изображение различных типов упаковки слоев в многослойном графене. а) Упаковка Бернала (AB), б) упаковка типа AA, в) упаковка типа AA'. Красным цветом обозначен верхний слой графена, синим – нижний слой.

В случае упаковки типа AA (см. Рис. 2-4 б) графеновые плоскости располагаются строго одна над другой, в то время как в упаковке AB графена один слой сдвинут относительно другого на величину равную вектору трансляции. Следует отметить, что тип упаковки AA', изображенный на Рис. 2-4 в, является промежуточным состоянием между AA и AB. В этом случае графеновые плоскости смещены на половину ширины гексагона друг относительно друга вдоль зигзажного направления структуры. Вероятность образования такого типа упаковки в многослойном графене равно вероятности образования упаковки

AA [91,95]. В случае химического связывания между слоями в многослойном графене с упаковкой AA' образуется сверхтонкая пленка со структурой лонсдейлита с поверхностью (10 $\bar{1}$ 0). Важно отметить, что соединение слоев многослойного графена с упаковкой ABC приводит к образованию алмазных пленок с поверхностью (111), в то время как многослойный графен с упаковкой AA, соединяясь, образует пленку со структурой лонсдейлита с кристаллографической ориентацией поверхности (0001).

2.2. Стабильность сверхтонких углеродных пленок со структурой кубического алмаза с различной кристаллографической ориентацией поверхностей

2.2.1. Алмазные пленки с поверхностью (111)

Одним из важнейших вопросов в изучении сверхтонких углеродных пленок является метод и способ их получения. На сегодняшний день одними из наиболее используемых способов являются два способа: «сверху-вниз» и «снизу-вверх». Первый способ «сверху-вниз» не кажется перспективным для получения сверхтонких алмазных пленок ввиду того, что разделение кристалла алмаза на монокристаллические слои нанометровой толщины является сложно осуществимым (если не невозможным) процессом. Второй способ «снизу-вверх» – когда необходимая наноструктура синтезируется из атомов, молекул или наноструктур меньшего размера – вероятно, является наиболее подходящим, однако и он требует разработки принципиально другого подхода. Так, несмотря на то, что традиционный метод химического осаждения из газовой фазы (в котором требуемый материал синтезируется на подложке в парах одного или нескольких веществ) успешно применялась для получения графана [1], углеродных нанотрубок [96], фуллеренов [97], а также алмаза [98], но он не подходит для решения данной задачи. Действительно, высокая скорость роста алмазных слоёв (от 2 до 180 мкм/час), а также островковый характер роста новой кристаллической фазы не позволяет применить его для получения монокристаллических плёнок нанометровой толщины. Вследствие этого в данной работе рассматривался другой

вариант получения сверхтонких алмазных плёнок нанометровой толщины, в котором исходным материалом является многослойный графен.

Известно, что монослой графена является основой для ряда двумерных материалов, таких как графан (гидрированный графен), фторографен [3] или оксид графена [2]. При этом, в случае графана и фторографена, адсорбция атомов водорода или фтора приводит к образованию тончайшей алмазной плёнки монослойной толщины. Вопрос о кристаллической структуре такой пленки остается открытым вследствие нерегулярной адсорбции адатомов на поверхность графена [99]. Следует отметить, что химическое связывание листов графена в многослойной структуре с упаковкой слоев типа ABC приводит к образованию сверхтонкой алмазной плёнки. Превращение многослойного графена в сверхтонкую алмазную пленку нанометровой толщины с приложением внешнего давления схематично изображено на Рис. 2-5 а.

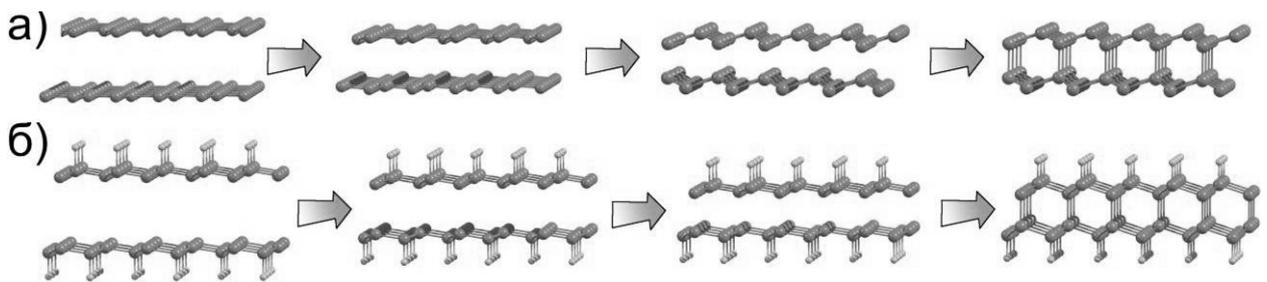


Рис. 2-5. Процесс перехода многослойного графена в алмазную плёнку под действием а) внешнего давления и б) адсорбции атомов водорода на поверхность. Атомы углерода обозначены тёмно-серым цветом, атомы водорода – светло-серым.

Внешнее давление способствует соединению слоев графена и получению двухслойной алмазной пленки с чистой поверхностью. Кроме того, сверхтонкая алмазная пленка может быть получена путем осаждения адатомов различных газов на поверхность, что изображено на Рис. 2-5 б.

Стабильность сверхтонких пленок с поверхностью (111) с толщиной от 2.48 Å (2 слоя) до 15.67 Å (8 слоёв) была исследована с помощью теории функционала электронной плотности. В данном параграфе исследовались только ал-

мазные пленки с кристаллографической ориентацией поверхности (111) с упаковкой слоев типа ABC. Было получено, что в связи с малой толщиной алмазных пленок, критическую роль в стабильности будут играть поверхностные эффекты. В данном случае решающую роль в стабильности будет играть эффект графитизации, который состоит в том, что внешние слои тонкой пленки начинают отщепляться, превращаясь в графен. В случае тонких пленок с количеством слоев от 2 до 4 эффект графитизации приводит к полному расслоению структуры и ее превращению в многослойный графен. С увеличением толщины пленки уменьшается вклад поверхности и увеличивается стабильность, что приводит к меньшему влиянию поверхностных эффектов. В результате исследования стабильности было получено, что пленки с толщиной более 8.42 \AA (5 слоев) являются стабильными и не подвержены графитизации.

Была рассчитана фазовая диаграмма сосуществования многослойного графена и алмазных пленок исходя из поверхностной энергии пленок. Для этого была вычислена свободная энергия Гиббса для двух фаз. В данном случае это фазы многослойного графена и алмазной пленки. Выражение для свободной энергии Гиббса i -ой фазы может быть получено путем разложения ее на поверхностную ($\delta E_{n,i}$) и объемную ($G_{\text{bulk},i}(P, T)$) составляющие, как это было сделано для построения фазовых диаграмм для углеродных кластеров [100]:

$$G_i(P, T, n) \cong G_{\text{bulk},i}(P, T) + \delta E_{n,i}. \quad (2.1)$$

Рассмотрим теперь квазидвумерные алмазные пленки и соответствующие им пленки многослойного графена, состоящие из n атомов. Тогда, линия фазового равновесия между двумя фазами будет определена следующим образом:

$$G_d(P, T, n) = G_g(P, T, n). \quad (2.2)$$

Полученное выражение можно расписать более подробно, используя определение свободной энергии Гиббса:

$$\begin{aligned} G_d(P, T, n) &= G_{g-d} + \left(\frac{\partial G_d}{\partial P} \right)_T (P - P_{g-d}) + \delta E_{n,d} = G_{g-d} + V_d (P - P_{g-d}) + \delta E_{n,d} \\ G_g(P, T, n) &= G_{g-d} + \left(\frac{\partial G_g}{\partial P} \right)_T (P - P_{g-d}) + \delta E_{n,g} = G_{g-d} + V_g (P - P_{g-d}) + \delta E_{n,g} \end{aligned} \quad (2.3)$$

где G_{g-d} и P_{g-d} – это свободная энергия и давление на линии фазового равновесия графит-алмаз, V_d и V_g – объёмы атомов в алмазной плёнке и многослойном графене, соответственно.

Из уравнений (2.3) и (2.2), можно получить выражение для сдвига давления фазового перехода в случае плёнок нанометровой толщины при постоянной температуре за счет поверхностных эффектов:

$$P = \frac{\delta E_{n,g} - \delta E_{n,d}}{V_d - V_g} + P_{g-d}, \quad T = \text{const}. \quad (2.4)$$

Выразим поверхностный вклад в энергию через долю атомов, находящихся на поверхности пленки. Объем занимаемый атомами поверхности обеих фаз прямо пропорционален площади пленки и ее толщине:

$$V_{\text{surface},i} = n f_{n,i} V_i = 2\Delta h_i S_i, \quad (2.5)$$

где V_i – объем атома, S_i – площадь поверхности пленки, Δh – толщина поверхностного слоя, f – доля поверхностных атомов. При этом поверхностная энергия пленки прямо пропорциональна доле поверхностных атомов f и может быть выражена следующим образом:

$$\delta E_{n,i} \sim f_{n,i} = \frac{2\Delta h_i S_i}{nV_i} = \frac{2\Delta h_i}{h_i}, \quad (2.6)$$

где $h_i = nV_i/S_i$ – толщина плёнки.

Используя уравнения (2.4) и (2.6) получим выражение для сдвига давления фазового перехода относительно давления объемной фазы в зависимости от толщины, при постоянной температуре:

$$P = \frac{A}{h} + P_{g-d}. \quad (2.7)$$

Полученное выражение показывает, что давление фазового перехода для пленок будет стремиться к давлению для кристалла с увеличением толщины плёнок.

Зависимость давления фазового перехода от температуры и толщины $P(T, h)$ можно получить, используя разложение уравнения (2.7) в ряд Тейлора по температуре в окрестности 0 К:

$$P(T, h) = \frac{A(T)}{h} + P_{g-d}(T) = \frac{A(0) + A'(0)T + \dots}{h} + P_{g-d}(0) + P'_{g-d}(0)T + \dots \quad (2.8)$$

Исходя из фазовой диаграммы «графит-алмаз», можно предположить, что зависимости $A(T)$ и $P_{g-d}(T)$ будут иметь линейный вид. Тогда уравнение для давления фазового перехода в зависимости от температуры и толщины плёнок примет следующий вид:

$$P(T, h) = \frac{C_1 T + C_2}{h} + C_3 T + P_0, \quad (2.9)$$

где h – толщина алмазной плёнки в ангстремах, $P_0 = P_{g-d}(0) = 2.36$ ГПа – давление перехода графит-алмаз при 0 К, рассчитанное в данной работе.

Для построения фазовой диаграммы сосуществования многослойного графена и сверхтонкой алмазной плёнки нанометровой толщины рассчитывалась упругая энергия всех изученных в работе структур и строилась ее зависимость от объёма элементарной ячейки. В результате было получено, что увеличение числа слоёв приводит к уменьшению упругой энергии алмазной плёнки, которая при дальнейшем увеличении толщины стремится к значению для кристалла алмаза (см. Рис. 2-б). Можно ожидать, что давление, необходимое для перехода многослойного графена в соответствующую алмазную пленку, будет тем больше, чем меньше слоёв будет содержать в себе структура многослойного графена. Таким образом, алмазные плёнки с минимальной толщиной (2 слоя) могут быть получены только при относительно высоких давлениях.

При исследовании алмазных пленок с гидрированными поверхностями, получено, что энергия таких плёнок ниже нуля (см. Рис. 2-б), что свидетельствует о большей стабильности последних по сравнению с многослойным графеном с адсорбированными атомами водорода на поверхности. Также следует отметить, что энергия связи в многослойном гидрированном графене меньше, чем энергия связи в соответствующей алмазной плёнке, следовательно, давление фазового перехода в этом случае формально будет отрицательным. Данный факт означает, что процесс превращения многослойного графена в сверхтонкую алмазную пленку будет стимулироваться только лишь химической адсорбцией атомов на поверхности многослойного графена.

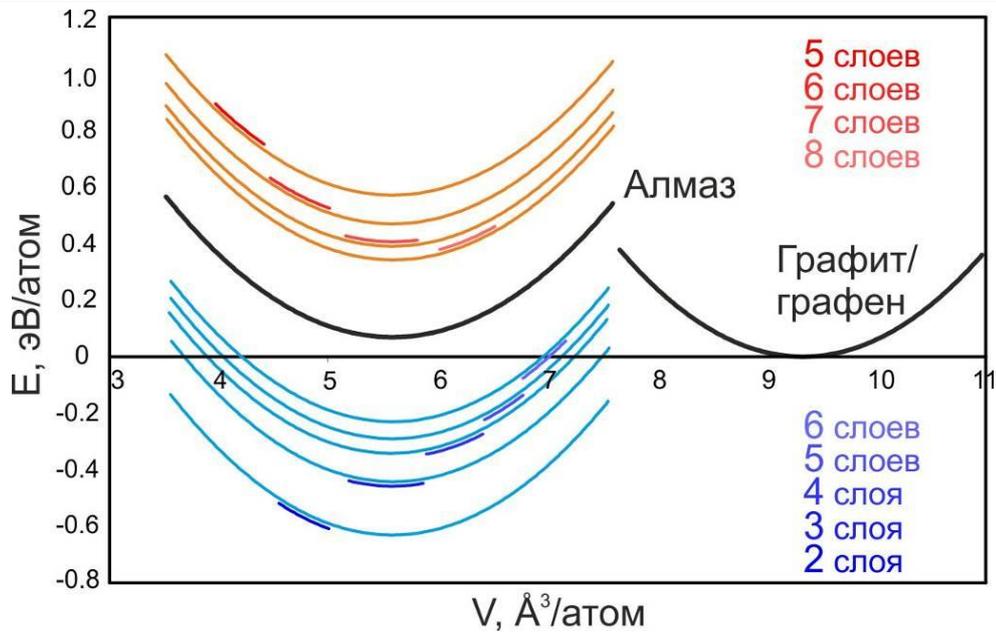


Рис. 2-6. Зависимость упругой энергии алмазных и графеновых плёнок от объёма соответствующих элементарных ячеек. Энергии соответствующих графеновых структур (а также графита, для предельного случая кристалла) взяты за ноль. Зависимости для алмазных плёнок с чистой поверхностью изображены оранжевыми линиями, кривые для алмазных плёнок с пассивированной поверхностью – голубыми линиями. Черным цветом изображены зависимости для кристаллов.

Для каждого значения равновесного объёма пленок были рассчитаны плотности фоновых состояний. Так, на Рис. 2-7 можно видеть фоновые спектры для исследованных алмазных плёнок с толщиной от 5 до 8 слоёв (Рис. 2-7 а-г), где спектр для алмаза, для сравнения, изображен полупрозрачным цветом на каждом графике. Фоновые спектры многослойного графена с соответствующим количеством слоев изображены на Рис. 2-7 д-з, где фоновый спектр графита также изображен полупрозрачным цветом на каждом графике. Видно, что увеличение толщины приводит к изменению спектров, делая их похожими на спектр для кристалла алмаза, в то время как спектры многослойного графена качественно практически не изменяются по сравнению со спектром графита.

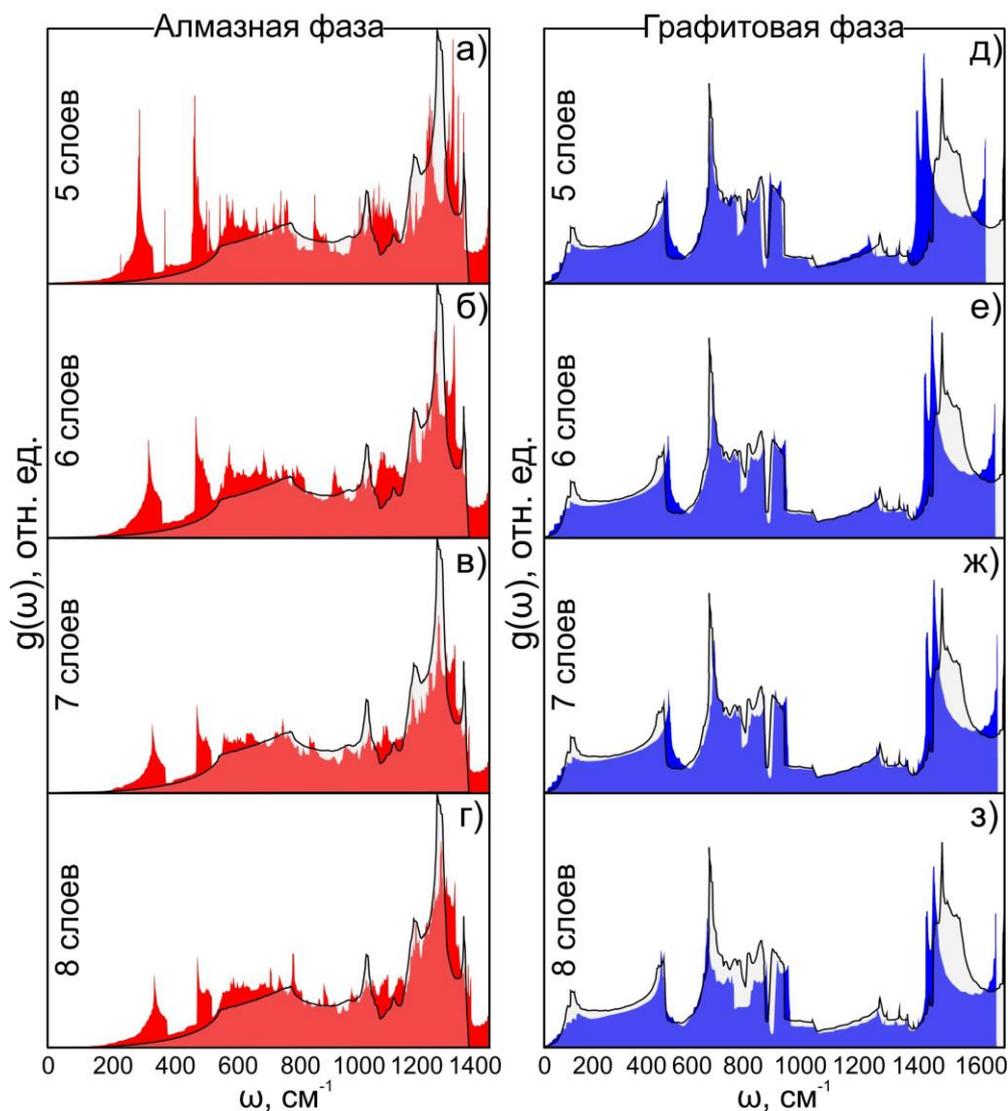


Рис. 2-7. Плотность фоннных состояний (PhDOS) для алмазных плёнок толщиной от 5 (а) до 8 (г) слоёв и многослойного графена с соответствующим количеством слоёв (д) – (з). Фоннные спектры алмаза и графита изображены полупрозрачным цветом.

Проинтегрировав фоннные спектры для сверхтонких алмазных плёнок, можно рассчитать энергию нулевых колебаний U_{zero} , используя формулу (1.52). Полученное значение энергии нулевых колебаний для трехслойной алмазной плёнки равно 26.4 мэВ/атом, в то время как для алмазной плёнки, состоящей из 8 слоёв $U_{zero} = 27.6$ мэВ/атом, а значение для алмаза равно 29.4 мэВ/атом.

Проведя расчет зависимости свободной энергии Гиббса от объёма для каждой структуры при различных температурах было получено, что увеличение температуры приводит к уменьшению энергии структур с небольшим изменением

равновесного объёма, связанным с температурным вкладом. Зависимости свободной энергии Гиббса от объёма для 6^{ти} слойной алмазной плёнки и соответствующей пленки графена при температуре 0 К (сплошная линия) и 300 К (штриховая линия) изображены на Рис. 2-8. Полученные данные аппроксимировались полиномом второй степени, откуда находились значения равновесного объёма и соответствующее значение энергии для заданной температуры.

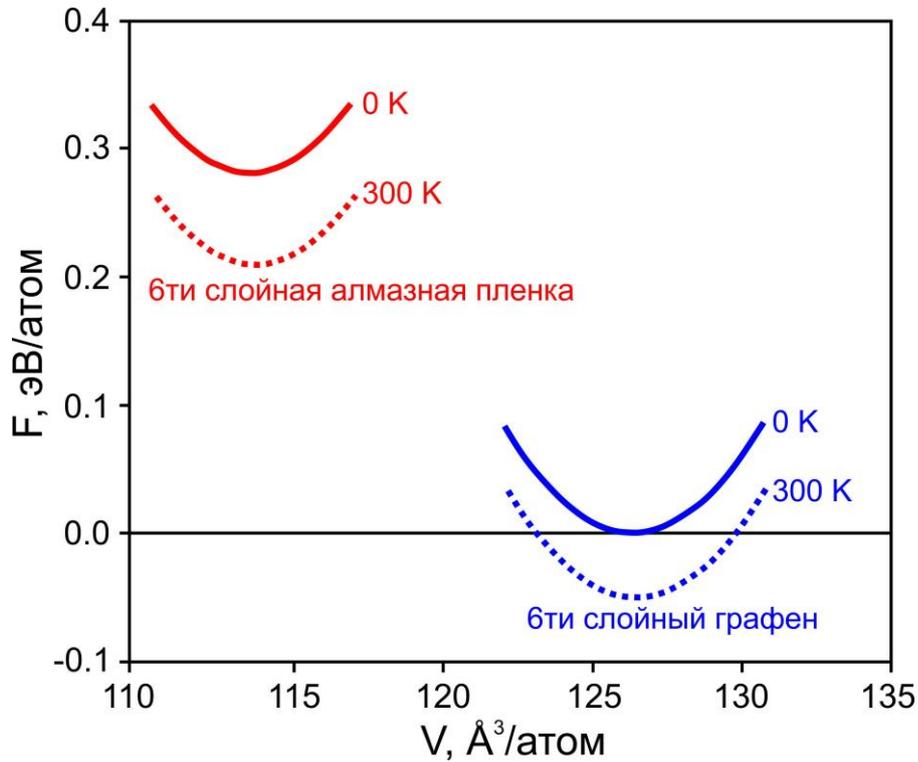


Рис. 2-8. Рассчитанная зависимость свободной энергии от объёма для 6^{ти} слойной алмазной пленки и соответствующей пленки многослойного графена при температурах 0 К (сплошные линии) и 300 К (штриховые линии). За ноль обозначена энергия равновесного объёма 6^{ти} слойного графена при 0 К.

Применяя формулу (1.53) было рассчитано давление фазового перехода, используя значения равновесного объёма и соответствующей ему свободной энергии Гиббса. Таким образом, можно получить значения давлений фазового перехода многослойного графена в сверхтонкую алмазную плёнку в зависимости от температуры. На Рис. 2-9 а,г изображены схемы перехода многослойного графена с чистой и гидрированной поверхностью в сверхтонкую алмазную пленку соответствующей толщины. Кроме того, были построены фазовые диаграммы

сосуществования алмазных плёнок и многослойного графена с различной толщиной и типом поверхности (чистая/гидрированная) в диапазоне температур от 0 до 2000 К, изображенные на Рис. 2-9.

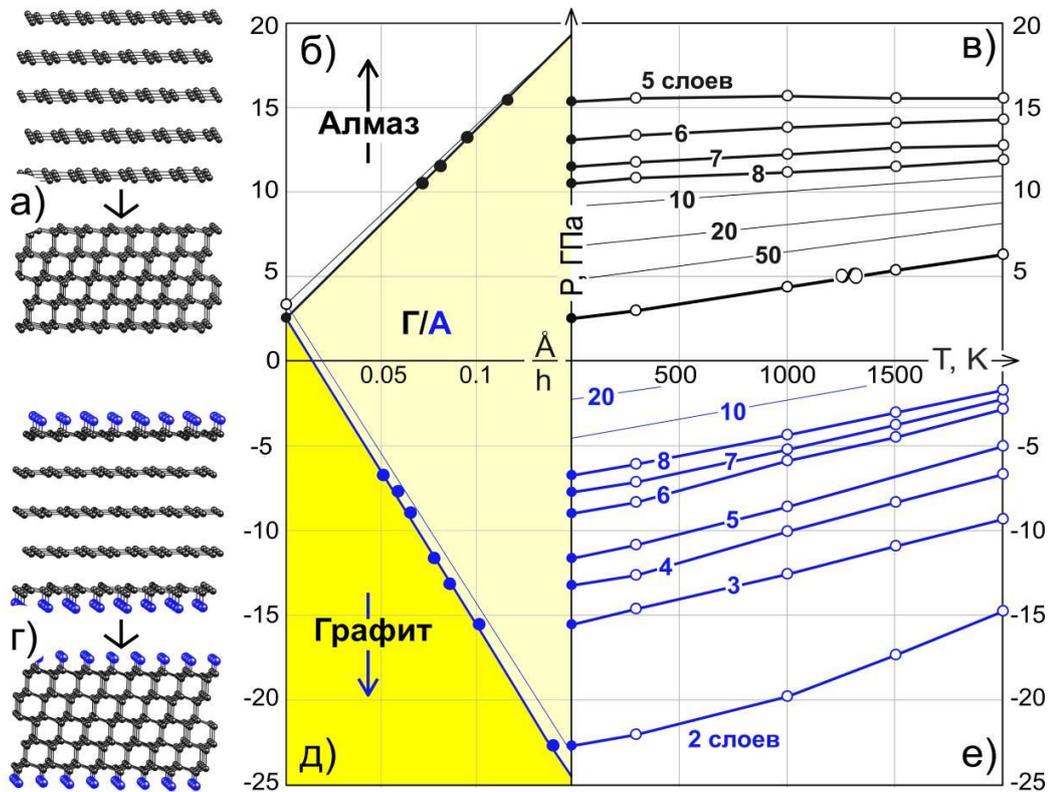


Рис. 2-9. Схема фазового перехода пятислового графена в соответствующую ему алмазную плёнку с а) чистой и г) гидрированной поверхностью. б,д) Зависимость давления фазового перехода от обратной толщины при 0 К для плёнок с чистой и гидрированной поверхностью; тонкие линии соответствуют зависимости давления от толщины плёнок при температуре 500 К. в,е) Фазовая диаграмма сосуществования многослойного графена и сверхтонкой алмазной плёнки для различной толщины (различного количества слоев); тонкими линиями изображены линии фазового равновесия, полученные из аналитического выражения (2.9). Жёлтая область соответствует графитовой фазе. Область графитовой фазы для случая чистой поверхности и алмазной фазы для случая гидрированных плёнок изображена светло-желтым цветом.

Жёлтая область на Рис. 2-9 д обозначает область стабильности фазы многослойного графена, как с чистой поверхностью, так и с гидрированной поверх-

ностью. Светло-жёлтым цветом обозначена область стабильности фазы многослойного графена для случая чистой поверхности и фазы алмазной пленки для случая гидрированной поверхности. Область стабильности алмазной фазы как для случая чистой, так и гидрированной поверхности изображена белым цветом на Рис. 2-9 б. Также была построена зависимость давления фазового перехода от толщины для температуры 500 К, изображенная тонкими линиями на Рис. 2-9 б,д. Из Рис. 2-9 б,д можно заключить, что температура не является критическим фактором в стабильности алмазных пленок. Применяя выражение (2.9) и полученную фазовую диаграмму можно определить область стабильности алмазных плёнок любой толщины и с любым типом поверхности.

Получено, что давление фазового перехода алмазных пленок с чистой поверхностью уменьшается с 15.3 ГПа (5 слоев) до 10.4 ГПа (8 слоев) при 0 К. С увеличением толщины давление фазового перехода стремится к давлению для перехода графита в алмаз (2.46 ГПа) (см. Рис. 2-9 в). Следует отметить, что линия фазового равновесия меняет свой наклон с увеличением толщины пленок. Полученная зависимость давления от толщины и температуры, аппроксимированная уравнением (2.9)

$$P(T, h) = -(0.016 \cdot T - 112.48 \cdot h^{-1}) + 0.002 \cdot T + 2.36, \quad (2.10)$$

позволила оценить положения линий фазового равновесия для пленок с толщиной более 10 слоев, которые обозначены тонкими линиями на Рис. 2-9 в.

Тот факт, что давление фазового перехода многослойного графена в алмазную пленку имеет относительно большое значение, усложняет процесс получения алмазных плёнок. Однако предполагается, что использование катализаторов позволит облегчить процесс фазового перехода. В качестве катализатора в проведенном исследовании были использованы адатомы водорода, адсорбированные на поверхность многослойного графена. Посредством химической связи адсорбированных атомов с поверхностью многослойного графена происходит изменение химической активности атомов углерода в многослойном графене, что приводит к связыванию соседних графеновых листов, превращая многослойный

графен в сверхтонкую алмазную пленку. Адсорбирование атомов различных газов на поверхности графена [27,101] может привести к данному эффекту.

Так, схема перехода многослойного графена в алмазную пленку с гидрированными поверхностями представлена на Рис. 2-9 г. Атомы водорода, адсорбированные на поверхность многослойного графена, превращают химически инертную sp^2 – гибридованную структуру графена в полугидрированную sp^3 – гибридованную структуру, называемую графоном [102]. Графон является нестабильным [103] вследствие больших напряжений в решётке.

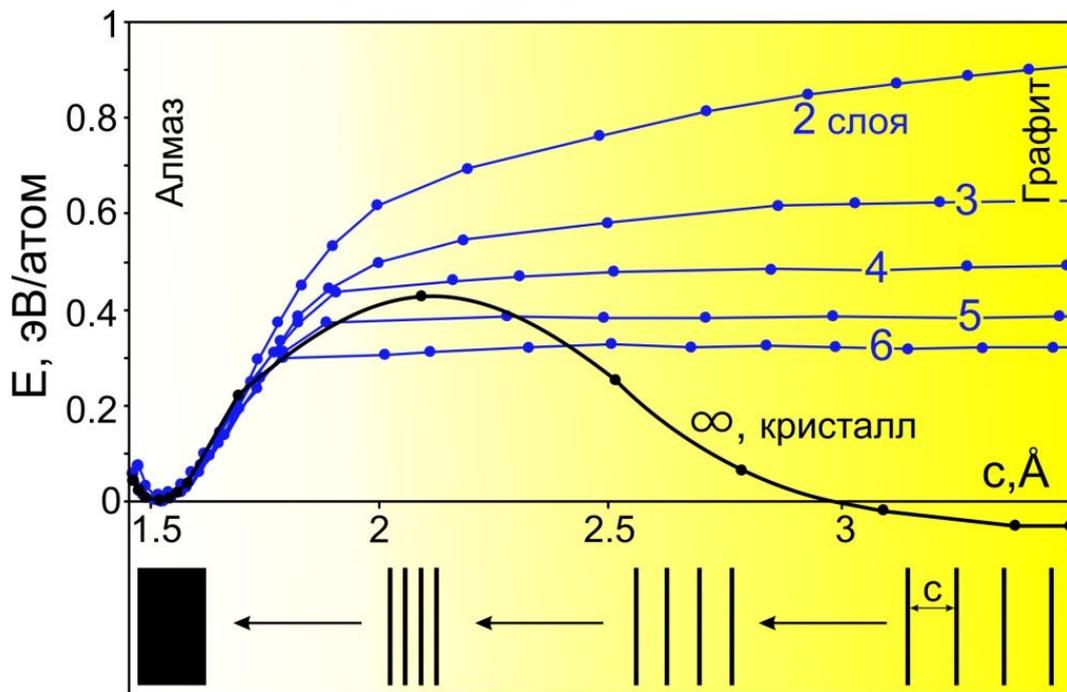


Рис. 2-10. Зависимость потенциальной энергии от расстояния между слоями в многослойном графене, демонстрирующая переход между многослойными графоном в соответствующую сверхтонкую алмазную плёнку, чья энергия взята за ноль. Переход из графита в алмаз изображен черной линией.

Химическое связывание соседних листов графона приводит к образованию двухслойной sp^3 – гибридованной алмазной пленки без какого-либо активационного барьера перехода (Рис. 2-10) [27,101,104]. Подобный переход наблюдается и в случае алмазных плёнок большей толщины. Следует отметить, что многослойный графен с пассивированными поверхностями является нестабильным и безбарьерно переходит в сверхтонкую алмазную пленку [101].

Увеличение толщины пленок приводит к появлению барьера перехода, который в предельном случае кристалла становится равным барьеру перехода графита в алмаз. Барьер перехода графита в алмаза изображен на Рис. 2-10 черной линией и равен 0.04 эВ/атом, что хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными [105,106]. Эффект, когда многослойный графен спонтанно превращается в алмазную пленку нанометровой толщины только лишь под действием адсорбции адатомов на поверхности был назван эффектом химически индуцированного фазового перехода. Зависимость давления фазового перехода от температуры и толщины плёнок изображена на Рис. 2-9 и была аппроксимирована уравнением (2.9) $P(T,h) = (0.012 \cdot T - 139.07) \cdot h^{-1} + 0.002 \cdot T + 2.36$.

2.2.2. Алмазные пленки с поверхностью (110)

Как было отмечено ранее, не только конформер графана «кресло1» может приводить к образованию пленок со структурой кубического алмаза. Так, в данном параграфе было показано, что конформер графана «кресло2» также может привести к образованию плёнок со структурой алмаза, но с кристаллографической ориентацией поверхности (110). На Рис. 2-11 а приведена атомная структура конформера графана «кресло2» и пятислойной алмазной пленки как с чистой, так и с гидрированной поверхностью (110).

Получено, как и в случае алмазных плёнок с кристаллографической ориентацией поверхности (111) критическую роль в стабильности пленок с поверхностью (110) будет играть эффект графитизации. Только плёнки с количеством слоев больше 5^{ти} (5.75 Å) являются стабильными. Из рассчитанной фазовой диаграмма следует, что самые тонкие плёнки могут быть получены путем применения внешнего давления в 16.9 ГПа к пятислойному графену.

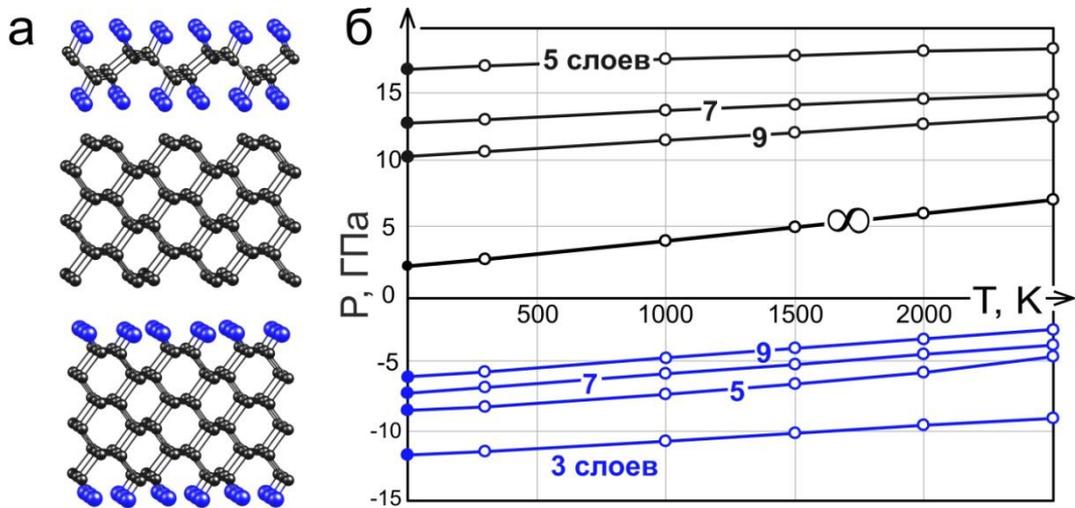


Рис. 2-11. а) Атомная структура конформера графана «кресло2» и соответствующих ему пятислойных алмазных плёнок как с чистой, так и с гидрированной поверхностью (110). б) Фазовая диаграмма сосуществования многослойного графена и алмазной плёнки с поверхностью (110) в зависимости от количества слоёв.

Кроме того, следует отметить, что химически индуцированный фазовый переход будет иметь место и для алмазных плёнок с поверхностью (110), что отображено на фазовой диаграмме отрицательным диапазоном давлений (Рис. 2-11 б). Гидрирование пленок приводит к изменению химической активности внешних слоев многослойного графена, что приводит к спонтанному соединению слоев многослойного графена в сверхтонкую алмазную пленку с поверхностью (110).

2.3. Стабильность углеродных sp^3 -гибридизованные кластеров

Исследование эффекта химически индуцированного фазового перехода также проводилось и для предельного случая сверхтонкой алмазной пленки конечного размера, которая представляет собой углеводородный кластер. В данном параграфе изучались двухслойные алмазные кластеры гексагональной формы с гидрированными поверхностями с упаковкой слоёв типа АА. Атомная структура таких кластеров изображена на Рис. 2-12 а. Вследствие адсорбции атомов водорода на обеих поверхностях биграфенового кластера происходит искажение

плоской структуры кластера. Атомы углерода, соединенные с водородом, становятся sp^3 – гибридованными, что приводит к соединению соседних слоёв в sp^3 – гибридованный углеродный кластер. Каждый атом углерода за счет sp^3 – гибридации стремится соединиться с атомом углерода соседнего графенового слоя и сформировать алмазный кластер.

Получим аналитическую зависимость давления фазового перехода многослойного графенового кластера в алмазный кластер от размера. Представим кластер в виде цилиндра с радиусом R и высотой h , изображенный на Рис. 2-12 б. Затем, в цилиндре выделим объем, занимаемый поверхностными атомами, который будет иметь толщину Δh . Запишем выражение, описывающее объём, занимаемый атомами поверхности через полное количество атомов в кластере, которое имеет следующий вид:

$$nV_i f = \pi R^2 h_i - \pi(R - \Delta h_i)^2 h_i + \pi(R - \Delta h_i)^2 \Delta h_i, \quad (2.11)$$

где f – это доля поверхностных атомов, Δh_i – толщина поверхностного слоя, R – радиус кластера, V_i – объём, занимаемый одним атомом кластера.

Для случая кластеров, доля атомов поверхности будет зависеть и от толщины кластера h , и от его радиуса R [100]. Запишем уравнения для доли поверхностных атомов кластера для двух случаев: постоянная толщина и переменный радиус, переменная толщина и постоянный радиус:

$$\begin{aligned} f_{n,i}^R &= 2\sqrt{\pi}\Delta h_i S_i^{-\frac{1}{2}} - \pi\Delta h_i^2 S_i^{-1} + \Delta h_i h_i^{-1} - 2\sqrt{\pi}\Delta h_i^2 S_i^{-\frac{1}{2}} h_i^{-1} + \pi\Delta h_i^3 S_i^{-1} h_i^{-1} \\ f_{n,i}^h &= 2\sqrt{\pi}\Delta h_i S_i^{-\frac{1}{2}} - \pi\Delta h_i^2 S_i^{-1} + \Delta h_i h_i^{-1} + 2\sqrt{\pi}\Delta h_i^2 S_i^{-\frac{1}{2}} h_i^{-1} + \pi\Delta h_i^3 S_i^{-1} h_i^{-1}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Суперпозиция двух частных случаев будет описывать полную долю поверхностных атомов в кластере

$$f_{n,i} = f_{n,i}^h + f_{n,i}^R = 2\Delta h_i h_i^{-1} + 2\pi\Delta h_i^3 S_i^{-1} h_i^{-1} - 2\pi\Delta h_i^2 S_i^{-1} + 4\sqrt{\pi}\Delta h_i S_i^{-\frac{1}{2}} \sim \delta E_{n,i}, \quad (2.13)$$

которая будет пропорциональна поверхностному вкладу в свободную энергию Гиббса $\delta E_{n,i}$.

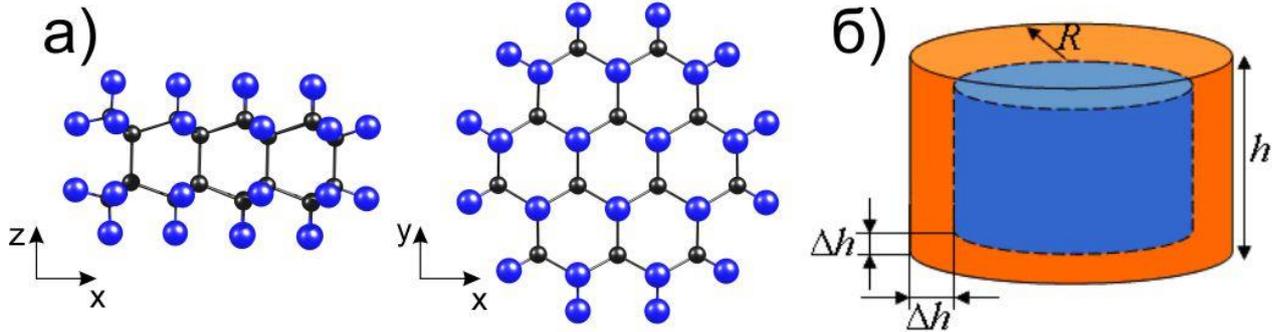


Рис. 2-12. а) Атомная структура двухслойного алмазного кластера с гидрированной поверхностью. б) схематическое изображение алмазного кластера в виде цилиндра высотой h и радиусом R .

Проверим полученное выражение, рассмотрев два предельных случая. В первом случае устремим толщину плёнки к бесконечности при фиксированном радиусе. В данном случае кластер будет представлять собой алмазное нановолокно, описываемое цилиндром с бесконечно большой боковой поверхностью. Выражение для доли атомов поверхности в этом случае может быть записано как:

$$\lim_{h \rightarrow \infty} f_{n,i} = 4\sqrt{\pi\Delta h_i} S_i^{-\frac{1}{2}} - 2\pi h_i^2 S_i^{-1}. \quad (2.14)$$

Во втором предельном случае устремим размер кластера к бесконечности, оставив фиксированным толщину. Объём поверхностных атомов, а значит и вклад поверхности в энергию, в данном случае, будет стремиться к выражению (2.6), соответствующему случаю алмазных плёнок:

$$\lim_{S \rightarrow \infty} f_{n,i} = \frac{2\Delta h_i}{h_i}. \quad (2.15)$$

Используя выражение (2.13), получим зависимость давления фазового перехода, от геометрических параметров кластера (площади и толщины):

$$P(T=0) = \frac{A}{h} + \frac{B}{S^{0.5}} + \frac{C}{S} + \frac{D}{Sh} + P_0. \quad (2.16)$$

Полученная зависимость подтверждается и DFT расчётами давления фазового перехода из гидрированного кластера двухслойного графена в sp^3 – гибридный углеродный кластер (см. Рис. 2-13 б).

Рассчитанная зависимость давления фазового перехода для двухслойного кластера (Рис. 2-13 б) с фиксированной толщиной была аппроксимирована уравнением (2.16):

$$P(T = 0, h = 2.48 \text{ \AA}) = -46.1 \cdot S^{-0.5} - 106.7 \cdot S^{-1} - 22.64, \quad (2.17)$$

где давление -22.64 ГПа – это предельное давление фазового перехода двухслойного гидрированного графена в двухслойную алмазную плёнку. Полученное выражение может быть переписано относительно среднего поперечного размера кластера d и будет иметь следующий вид:

$$P(T = 0, h = 2.48 \text{ \AA}) = -51.93 \cdot d^{-1} - 135.89 \cdot d^{-2} - 22.64. \quad (2.18)$$

Основной вклад в давление фазового перехода вносит первое слагаемое. Таким образом, для кластеров большого размера давление фазового перехода будет пропорционально d^{-1} .

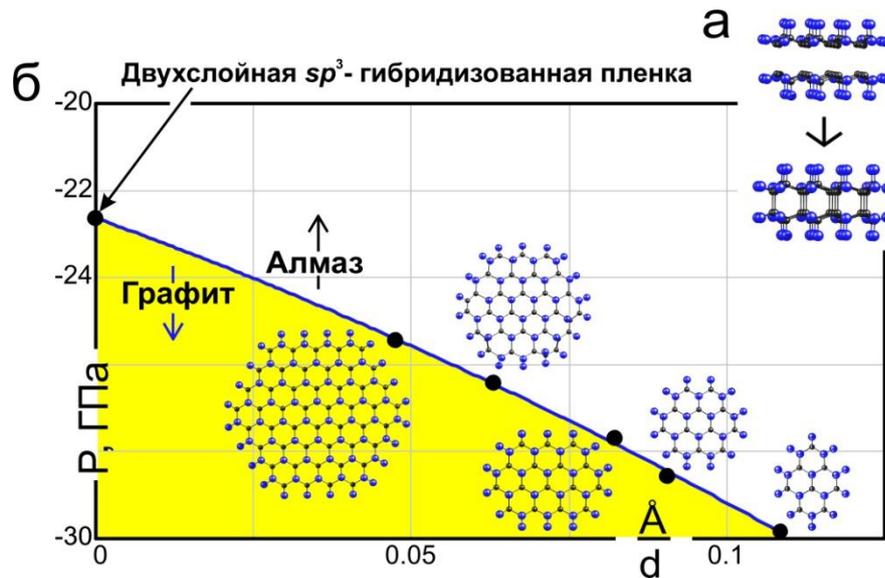


Рис. 2-13. а) Схема превращения двухслойного гидрированного графенового кластера в алмазный кластер. б) Зависимость давления фазового перехода от обратного среднего размера кластера при температуре 0 К

Важным является то, что энергия связи графенового кластера с гидрированными поверхностями меньше, чем энергия связи соответствующего sp^3 – гибридного кластера. Этот факт означает, что пассивирование поверхностей графеновых кластеров будет стимулировать их превращение в sp^3 – гибридные кластеры.

2.4. Стабильность и фазовая диаграмма пленок нанометровой толщины со структурой лонсдейлита

На следующем шаге была исследована стабильность плёнок нанометровой толщины со структурой лонсдейлита с кристаллографическими ориентациями поверхностей $(10\bar{1}0)$, $(\bar{2}110)$ и (0001) . Были построены фазовые диаграммы сосуществования многослойного графена и пленок со структурой лонсдейлита с различной толщиной.

Получено, что эффект графитизации в случае пленок со структурой лонсдейлита практически не влияет на стабильность плёнок в случае поверхностей с ориентацией $(10\bar{1}0)$ и $(\bar{2}110)$. Изучена стабильность плёнок лонсдейлита с толщиной от 2.86 \AA (2 слоя) до 17.92 \AA (9 слоев). Было получено, что только самые тонкие плёнки с поверхностью $(10\bar{1}0)$ и толщиной 2.86 \AA (2 слоя) не стабильны и будут расщепляться на двухслойный графен. Однако плёнки с поверхностью $(\bar{2}110)$ вовсе не подвержены эффекту графитизации, и даже самые тонкие двухслойные плёнки являются стабильными.

Следует отметить, что сверхтонкие пленки с поверхностью (0001) подвержены графитизации больше остальных. Такие пленки являются стабильными только при толщине, большей 10.8 \AA (6 слоев), с частичной графитизацией внешних слоёв. Предсказанное поведение пленок со структурой лонсдейлита с поверхностью (0001) существенно отличается от случая плёнок со структурой алмаза с поверхностью (111) , где плёнки с толщиной меньше 8.42 \AA (5 слоев) нестабильны.

На сегодняшний день известно [86], что лонсдейлит экспериментально наблюдается только лишь в виде дефектов упаковки или границ двойникования при росте алмаза. Однако дефекты упаковки в алмазе можно рассматривать как тонкие лонсдейлитовые плёнки в алмазной матрице. Интересным и важным является факт изолирования таких квазидвумерных объектов.

Если вернуться к рассмотренной выше парадигме «снизу-вверх», то можно предположить, что отдельные изолированные плёнки со структурой лонсдейлита

можно получить из многослойного графена посредством химического связывания соседних углеродных слоёв, путем приложения внешнего давления, величина которого может быть оценена из формулы (2.9).

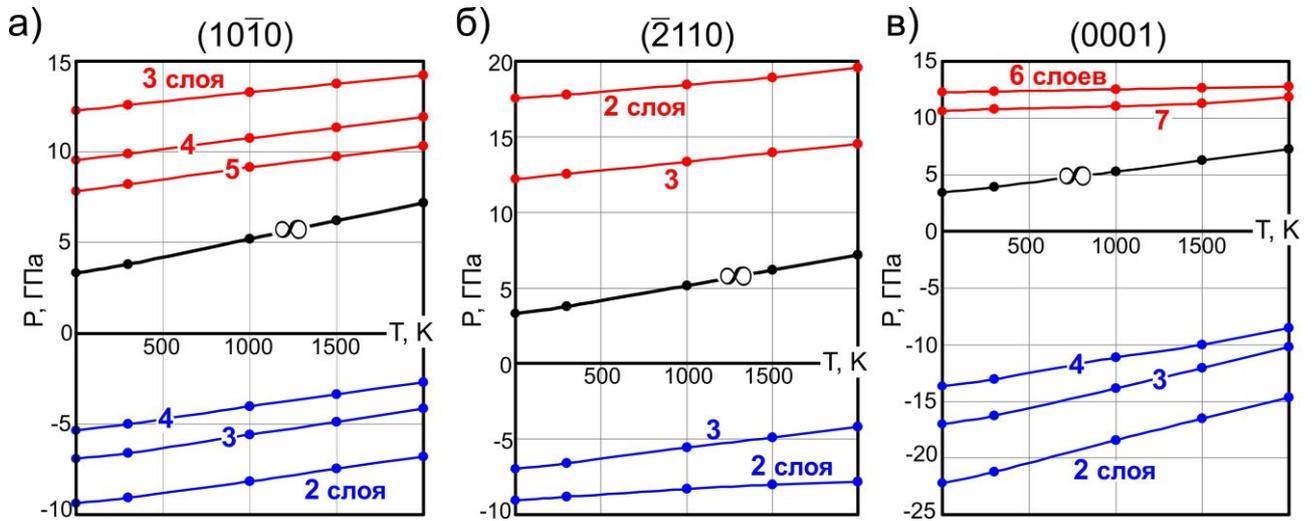


Рис. 2-14. Фазовая диаграмма сосуществования а) многослойного графена с упаковкой слоев AA' и пленки со структурой лонсдейлита с поверхностью $(10\bar{1}0)$; б) многослойного графена с упаковкой слоев AA и пленки с поверхностью $(\bar{2}110)$ и в) поверхностью (0001) для различной толщины. Красным и синим цветом обозначены линии фазового равновесия многослойного графена и пленки со структурой лонсдейлита с чистой и гидрированной поверхностью, соответственно. Линия фазового равновесия между кристаллами графита и лонсдейлита обозначена знаком бесконечности.

Используя методику построения фазовой диаграммы, описанной в Параграфе 1.4 и применённой в Главе 2 для исследования стабильности сверхтонких алмазных плёнок, были построены фазовые диаграммы сосуществования многослойного графена и сверхтонких пленок со структурой лонсдейлита с чистыми поверхностями с различными кристаллографическими ориентациями в диапазоне температур от 0 до 2000 К. Полученные фазовые диаграммы изображены на Рис. 2-14 красными линиями.

Наличие пассивирующего слоя у пленки многослойного графена приводит к ее нестабильности по сравнению с пленкой из лонсдейлита. Таким образом,

плёнки со структурой лонсдейлита могут быть получены посредством химически индуцированного фазового перехода, как и в случае сверхтонких алмазных пленок. Линиями синего цвета на Рис. 2-14 обозначены линии фазового равновесия многослойного гидрированного графена и гидрированной сверхтонкой пленки из лонсдейлита. Получено, что величина давления фазового перехода в случае химически индуцированного фазового перехода имеет отрицательный знак. Таким образом, эффект химически индуцированного фазового перехода может быть рассмотрен как потенциальный метод получения пленок из лонсдейлита.

Контроль расположения адатомов на поверхности многослойного графена играет решающую роль в данной ситуации и зависит от большого количества факторов, таких как тип адатомов на поверхности и внешние условия [107]. Изменение положения адатомов на поверхности пленок однослойного или многослойного графена может привести к образованию всех рассмотренных конформеров графана, а также к образованию всех типов пленок со структурами алмаза и лонсдейлита.

Существует ряд экспериментальных работ, подтверждающих эффект химически индуцированного фазового перехода. Так, в одной из недавних работ [108] был продемонстрирован фазовый переход образца, состоящего из 7^и слоёв графена, в sp^3 – гибридную углеродную пленку. Было получено, что фазовый переход наблюдается при давлении равном 16 ГПа, что хорошо согласуется с рассчитанным в данной работе давлением фазового перехода для 7^и слоев графена, равного 12 ГПа. Кроме того, в следующей работе [109] образец многослойного графена был помещен в водную среду, после чего к нему было приложено электрическое напряжение. После приложения напряжения наблюдалось присоединение гидроксильных групп к поверхности графена с последующим соединением углеродных слоев между собой. Наблюдаемый эффект был назван авторами даймондизацией (diamondization). В одной из более ранних работ [110] проводилось фторирование графита с получением фторида графита. После химической реакции наблюдалось формирование слоистых структур

внутри фторида графита, с химической формулой $(C_2F)_n$, которые, предположительно, являются двухслойными алмазными пленками с фторированной поверхностью. Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные подтверждают теоретически предсказанный в диссертационной работе эффект химически индуцированного фазового перехода.

ГЛАВА 3. Исследование процесса получения алмазных нанокластеров с помощью химически индуцированного фазового перехода

В данной главе описывается исследование экспериментального процесса трансформации антрацита в алмазные кластеры посредством химически индуцированного фазового перехода. Данная работа, была проведена совместно с коллегами из Университета Райса (США, Техас, г. Хьюстон).

3.1. Экспериментальная часть

В эксперименте проводилось восстановительное алкилирование материалов, состоящих из аморфного углерода, таких как антрацит [111,112] и суббитуминозный уголь [113]. Было обнаружено образование алмазных нанокластеров в процессе функционализации угля при воздействии электронного пучка. Полученный результат можно связать, прежде всего, с гидрированием углеродных слоёв аморфного материала атомами водорода, получаемых из алкильных групп за счет эффекта knock-on (выбивания атомов) [114].

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения позволила увидеть слоистые углеродные структуры в одних областях аморфного углерода и слабо ориентированные графитовые границы в других областях, как в случае антрацита [112]. Антрацитовый уголь, функционализированный *n*-додециловыми группами (Схема 1) стремится к формированию алмазов под воздействием электронного луча во время съемки с помощью просвечивающей электронной микроскопии. ИК-Фурье, термогравиметрический анализ и спектры комбинационного рассеяния показывают, что антрацитовый уголь был успешно алкилирован *n*-додецильными группами [111].



Схема 1. Восстановительное додецилирование антрацитового угля [111].

Изображения просвечивающей микроскопии высокого разрешения были записаны с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL 2100 (ПЭМ JEM 2100F) при ускоряющем напряжении 200 кВ. На Рис. 3-1 а и Рис. 3-1 б изображены образцы исходного материала и восстановленного додецильными группами, соответственно. При рассмотрении нефункционализированного антрацитового угля под воздействием электронного пучка образование алмазов не наблюдалось.

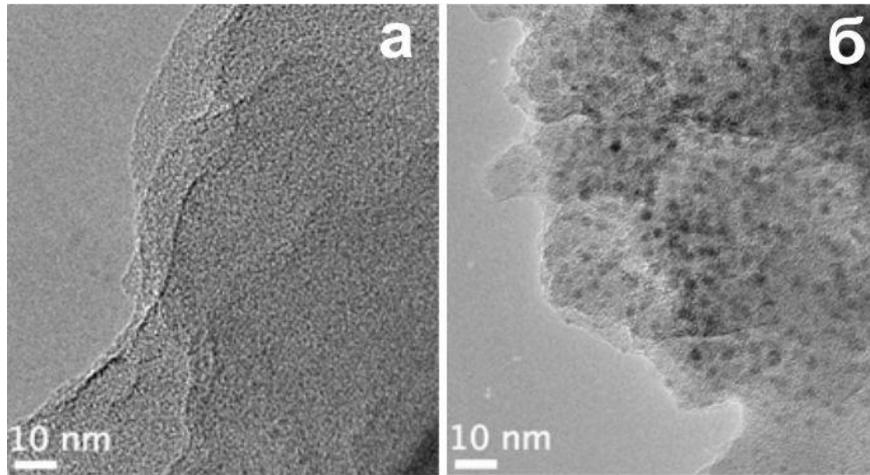


Рис. 3-1. Изображения, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в светлых полях (а) исходного слоистого антрацитового угля и (б) додецилированного антрацита с алмазными кластерами (тёмные области). Ускоряющее напряжение 200 кВ.

Были идентифицированы межплоскостные расстояния равные $\sim 2.1 \text{ \AA}$ в образованных наноалмазах в аморфном углероде (см. Рис. 3-2), что соответствует расстоянию между плоскостями $\{111\}$ в кристалле алмаза. Диапазон размеров получаемых алмазных частиц варьировался от ~ 2 до ~ 10 нм.

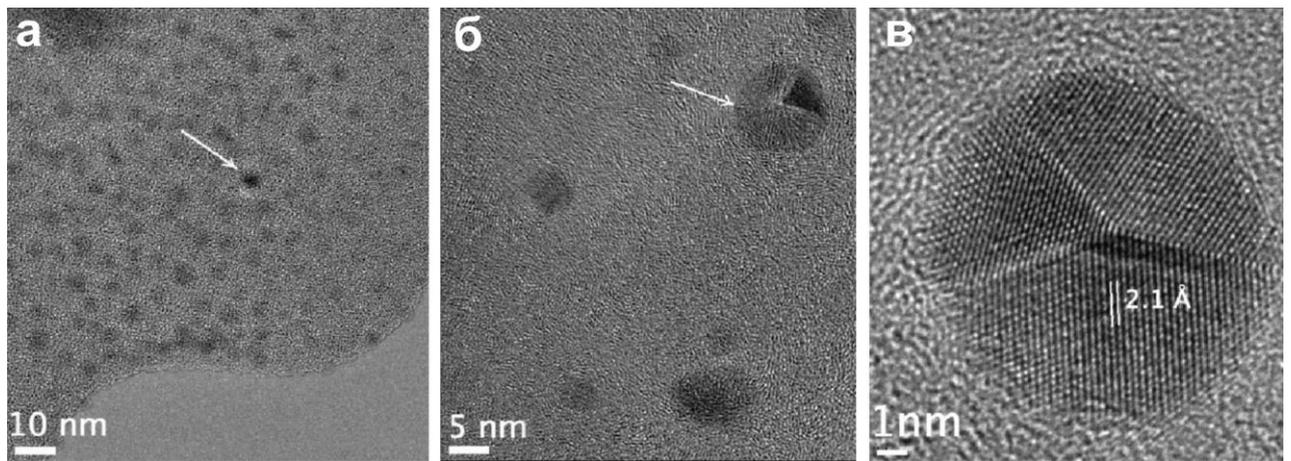


Рис. 3-2. Изображения, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в светлых полях алмазного кластера содержащего границы двойникования.

3.2. Теоретическое объяснение

Исходя из имеющихся экспериментальных данных, можно определить, важность роли водорода в превращении sp^2 – гибридного аморфного углерода в sp^3 – гибридный. Механизм превращения sp^2 – гибридных слоистых кластеров был описан в рамках теории химически индуцированного фазового перехода. Предположим, что алмазные кластеры можно получить из многослойного гидрированного графенового кластера путём химического связывания его слоёв между собой в процессе гидрирования. Основываясь на экспериментальных данных, что полученные алмазные кластеры имеют преимущественно поверхность (111), в исследовании проводилось моделирование превращение многослойных графитовых кластеров в кластеры алмаза, имеющие поверхность (111), как показано на Рис. 3-3.

В качестве метода исследования был выбран метод классической молекулярной механики с использованием эмпирического потенциала ReaxFF [115]. Все расчёты были проведены в программном пакете LAMMPS [116]. Для оценки применимости выбранной методики было рассчитано давление фазового перехода графита в алмаз, чья величина при 0 К, равная 4.76 ГПа, качественно хорошо соответствует экспериментальным оценкам равным 1.7 ГПа [117].

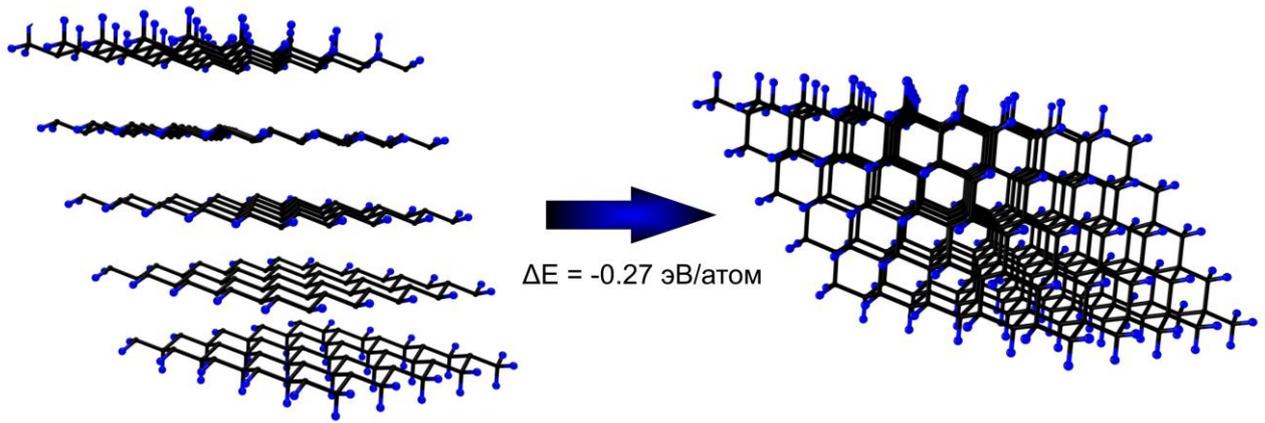


Рис. 3-3. Атомная структура пятислойного графитового кластера с гидрированной поверхностью и соответствующего алмазного кластера, а также разность энергий между двумя структурами.

В случае кластера, состоящего из n атомов [100], поверхностная энергия пропорциональна доли поверхностных атомов и имеет следующий вид:

$$\delta E_n \sim 3\left(\frac{4}{3}\pi\right)^{1/3} \Delta h_i n^{-1/3} - 3\left(\frac{4}{3}\pi\right)^{2/3} \Delta h_i^2 n^{-2/3} + \left(\frac{4}{3}\pi\right)^{-1} \Delta h_i^3 n^{-1}, \quad (3.1)$$

где n – число атомов в кластере, Δh_i – толщина поверхностного слоя. Уравнение может быть переписано как зависящее от радиуса кластера R :

$$\delta E_n \sim 3\frac{\Delta h_i}{R} - 3\frac{\Delta h_i^2}{R^2} + \frac{\Delta h_i^3}{R^3} \quad (3.2)$$

Из уравнений (3.2) и (2.4) может быть получена зависимость давления фазового перехода графитового кластера в алмазный кластер от его радиуса:

$$P(R) = \frac{A}{R} - \frac{B}{R^2} + \frac{C}{R^3} + P_0 \quad (3.3)$$

Используя численные и аналитические данные, была получена зависимость давления фазового перехода от среднего радиуса кластера:

$$P(R) = -393.4 \cdot R^{-1} + 3286.6 \cdot R^{-2} - 17899 \cdot R^{-3} + 4.76 \quad (\text{см. Рис. 3-4}).$$

Из Рис. 3-4 и уравнения (3.3) видно, что полученная зависимость имеет нелинейный вид. Давление фазового перехода увеличивается с увеличением размера кластера, стремясь к значению давления фазового перехода графита в алмаз, вычисленного в рамках использованного метода (4.76 ГПа).

Следует отметить, что зависимость меняет знак с отрицательного на положительный при среднем радиусе кластера 14 нм (см. Рис. 3-4) что находится в диапазоне экспериментально полученных значений (2-10 нм).

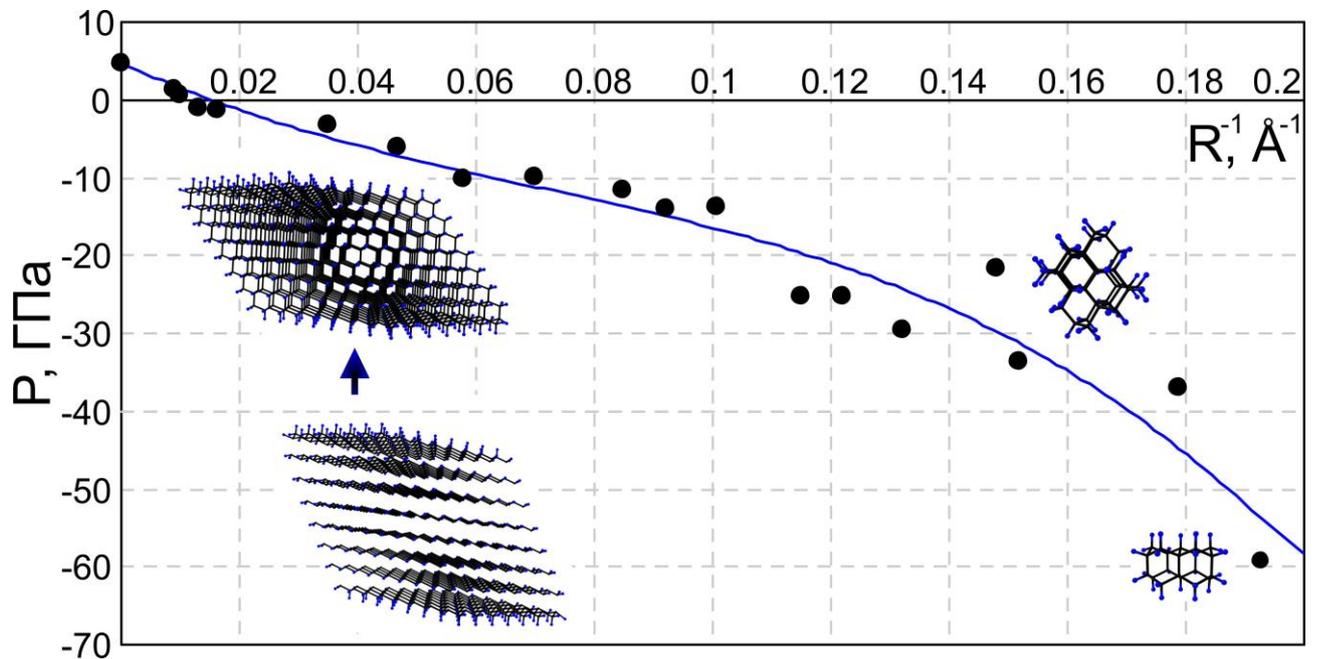


Рис. 3-4. Зависимость давления фазового перехода от обратного среднего радиуса кластеров алмаза. В атомных структурах алмазных кластеров атомы водорода обозначены синим цветом.

Данный результат позволяет сделать вывод, что активационный барьер перехода графитового кластера в алмазный будет иметь место только для кластеров больше 14 нм, в то время как меньшие частицы могут быть получены посредством химической функционализации графеносодержащих материалов. Разница между рассчитанными данными и кривой связана, прежде всего, с несферической формой рассчитываемых наночастиц, в то время как уравнение (3.3) было выведено исходя из шаровой формы кластеров. Также вычисленное давление фазового перехода графита в алмаз является завышенным по сравнению с экспериментом, что ведёт к недооценке критического размера алмазного кластера, который может быть получен с помощью химически индуцированного фазового перехода.

ГЛАВА 4. Упругие, механические и электронные свойства сверхтонких углеродных плёнок с различной кристаллографической ориентацией поверхностей

4.1. Механические свойства сверхтонких пленок со структурой лонсдейлита

В данном параграфе описывается расчёт двумерных упругих модулей сверхтонких пленок со структурой лонсдейлита с кристаллографическими ориентациями поверхностей $(10\bar{1}0)$, $(\bar{2}110)$ и (0001) , и сверхтонких алмазных плёнок с поверхностью (111) путём определения тензора упругих напряжений в результате деформации как $\sigma_i = C_{ij}\eta_j$, который соответствует модели изотропной линейной упругости. В данной модели пренебрегалось неизвестной толщиной двумерных плёнок, вследствие чего, размерность упругих модулей Н/м.

Была получена зависимость напряжения от деформации путем моделирования одноосного сжатия/растяжения вдоль кресельного направления и одноосного сжатия/растяжения вдоль зигзажного направления, которые, в результате, дают значения упругих констант C'_{11} и C'_{12} , соответственно.

Таблица 1. Связь между двумерными упругими константами плёнок со структурой лонсдейлита с различными поверхностями и соответствующими константами кристалла лонсдейлита (данные взяты из [118]), которые указаны в последней строке

	$(10\bar{1}0)$	$(\bar{2}110)$	(0001)
C'_{11}	C_{33}	C_{11}	C_{11}
C'_{12}	C_{13}	C_{13}	C_{12}
$C_{11} = 1222.5$ ГПа, $C_{12} = 106.8$ ГПа, $C_{13} = 47.5$ ГПа, $C_{33} = 1326.3$ ГПа, $C_{44} = 459.4$ ГПа			

Следует отметить, что рассчитанные упругие константы для плёнок различной симметрии связаны с различными комбинациями упругих констант кристалла лонсдейлита (Таблица 1). Как можно заметить из таблицы, плёнки из лонсдейлита с кристаллографической ориентацией поверхности $(10\bar{1}0)$ будут иметь

наибольшие значения модулей C'_{11} и C'_{12} , в то время как плёнки с поверхностями $(\bar{2}110)$ и (0001) будут проявлять наименьшие значения соответствующих модулей, стремящихся друг к другу с увеличением толщины. Рассчитанные значения упругих модулей подтверждают вышесказанное предположение (Рис. 4-1 а). Кроме того, следует отметить, что сравнение упругих констант C'_{11} и C'_{12} для пленок со структурой лонсдейлита и алмаза одинаковой толщины показывают, что модули упругости плёнок из лонсдейлита имеют большую величину по сравнению с соответствующими значениями для алмаза.

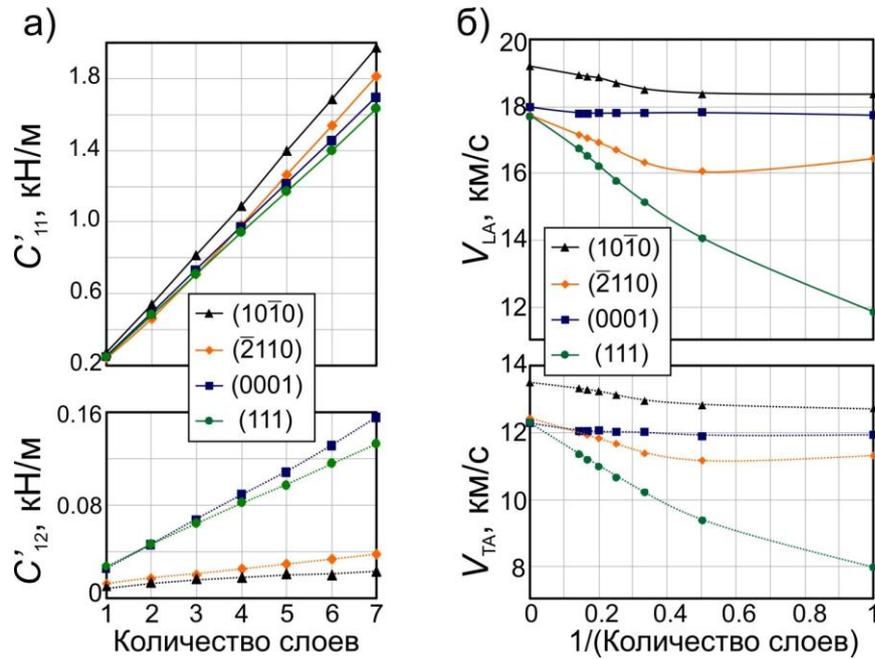


Рис. 4-1. Зависимость а) упругих констант C'_{11} и C'_{12} , и б) скоростей продольных v_{LA} и поперечных v_{TA} акустических волн для пленок со структурой лонсдейлита с поверхностями $(10\bar{1}0)$ (\blacktriangle), $(\bar{2}110)$ (\blacklozenge) и (0001) (\blacksquare) с различным количеством слоев (различной толщиной) в сравнении с алмазными пленками с поверхностью (111) (\bullet).

Из рассчитанных упругих констант были определены скорости продольных и поперечных акустических волн для трех типов плёнок, используя следующие выражения:

$$v_{LA} = \sqrt{C'_{11}/\rho_{2D}}, \quad v_{TA} = \sqrt{\frac{1}{2}(C'_{11} - C'_{12})/\rho_{2D}} \quad (4.1)$$

где ρ_{2D} – это двумерная плотность ($\text{кг}/\text{м}^2$). Продольные и поперечные акустические волны являются важными механическими характеристиками материала, вследствие того, что они могут быть напрямую сравнены со значениями для кристаллов алмаза и лонсдейлита. Скорости акустических волн плёнок из лонсдейлита имеют наибольшую величину не только по сравнению с алмазными плёнками, но и по сравнению со всеми известными материалами, за исключением кристалла лонсдейлита и графена. Из Рис. 4-1 б видно, что скорости акустических волн увеличиваются с увеличением толщины плёнок и стремятся к значениям для соответствующих кристаллов.

4.2. Механические характеристики фторированных пленок

Следующим этапом было проведено исследование влияния типа пассивации на механические свойства пленок со структурой алмаза и лонсдейлита. В данном параграфе детально исследованы упругие характеристики фторированных алмазных плёнок с поверхностями (111) и (110) в сравнении с фторированными плёнками со структурой лонсдейлита с поверхностью $(10\bar{1}0)$. Были рассчитаны двумерные упругие модули исследуемых пленок со структурой алмаза и лонсдейлита. Построена зависимость упругих констант C'_{11} и C'_{12} от толщины плёнок и кристаллографической ориентации поверхности (см. Рис. 4-2 а). Следует отметить, что фторографен обладает меньшими механическими показателями в сравнении с графеном из-за искривления sp^3 – гибридной графеновой структуры [119].

Сравнение упругих констант плёнок с различным количеством слоёв показывает, что алмазные плёнки с поверхностью (111) являются более твердыми, по сравнению с пленками с поверхностью (110). Кроме того, было показано, что плёнки со структурой лонсдейлита имеют упругие модули на 10 % больше, чем у алмазных плёнок с поверхностью (111), как и в случае объёмных материалов.

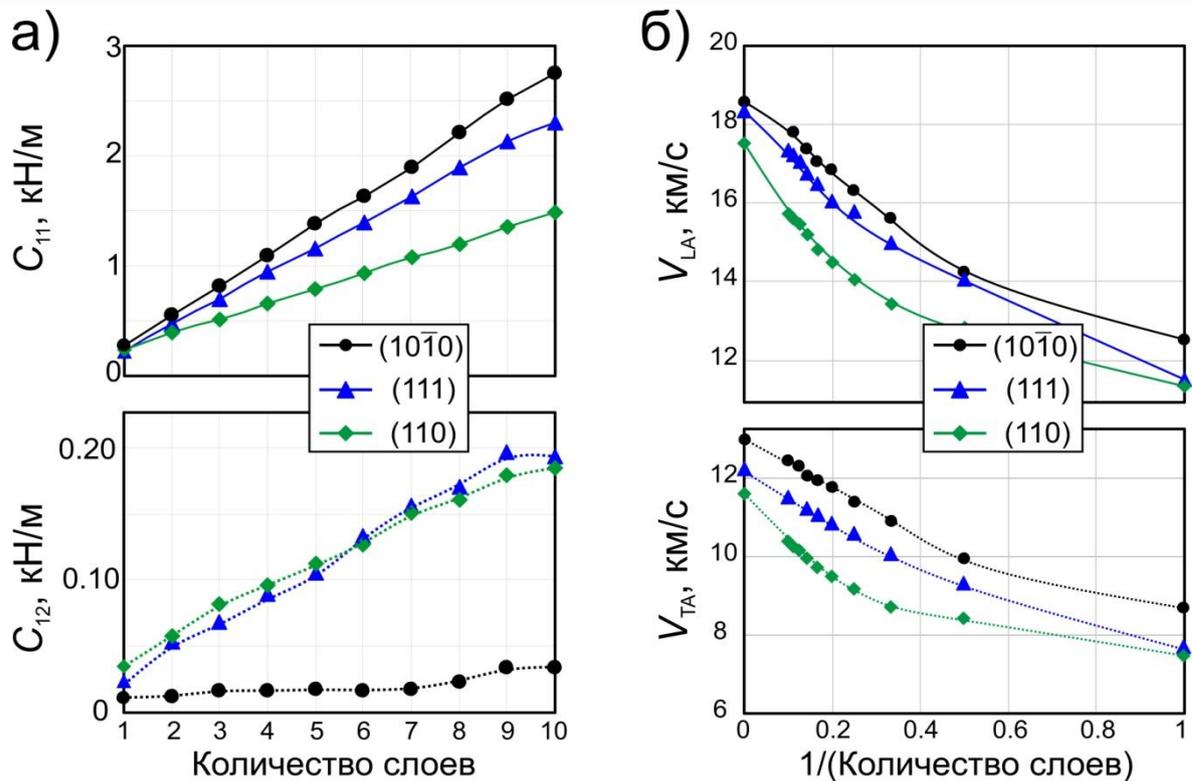


Рис. 4-2. Зависимость а) упругих констант C'_{11} , C'_{12} и б) скоростей продольных v_{LA} и поперечных v_{TA} акустических волн для фторированных алмазных плёнок с поверхностями (111) (\blacktriangle) и (110) (\blacklozenge) с различным количеством слоёв (различной толщиной) в сравнении с фторированными плёнками со структурой лонсдейлита с поверхностью $(10\bar{1}0)$ (\bullet)

Также были рассчитаны зависимости скоростей продольных и поперечных акустических волн всех исследуемых фторированных плёнок (см. Рис. 4-2 б). Для сравнения были рассчитаны скорости акустических волн для кристалла алмаза и лонсдейлита в соответствующих направлениях. Видно, что с увеличением толщины скорости акустических волн также увеличиваются и стремятся к соответствующим величинам в кристалле (нулевое значение на графике – бесконечное количество слоёв, кристалл).

4.2.1. Поведение плёнок при критических деформациях

Одной из важнейших характеристик углеродных плёнок является их поведение при критических деформациях. Обычно такие эксперименты заключаются

в продавливании центра свободно лежащего образца индентором атомно-силового микроскопа [24,120]. В данной теоретической модели плёнки со структурой лонсдейлита одинакового радиуса, равного 75 \AA , с неподвижно зафиксированными краями, продавливались индентором, с диаметром, приблизительно в 10 раз меньшим диаметра пленки, в соответствии с экспериментальными данными [24,120]. Продавливание плёнок проводилось с шагом 0.2 \AA , на каждом шаге проводилась оптимизация геометрии методом сопряженного градиента.

Расчёты были проведены методом классической молекулярной механики в программном пакете LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [116] с использованием потенциала Бреннера [121], который хорошо описывает межатомные взаимодействия для углеводородных структур [122]. Потенциал взаимодействия между индентором и продавливаемой плёнкой выбирался чисто отталкивающим, чтобы избежать нереалистичного связывания атомов индентора с плёнкой.

Давление, производимое индентором, является причиной удлинения С-С связей в области взаимодействия индентора с плёнкой, что отображено градиентом (см. Рис 4-3 а-в для однослойных плёнок с поверхностями $(10\bar{1}0)$, (0001) и $(\bar{2}110)$). Следует отметить, что распределение напряженных связей напрямую связано с симметрией плёнок. При критической деформации плёнки прокалываются индентором в центре (см. Рис. 4-3 а-в). Зависимость критической глубины прогиба от толщины плёнки для всех исследуемых плёнок со структурой лонсдейлита в сравнении с алмазными плёнками с поверхностью (111) представлена на Рис. 4-3 г. Получено, что с увеличением толщины исследуемые плёнки становятся более хрупкими. Следует отметить, что даже четырехслойные плёнки показывают очень хорошую эластичность с критической глубиной прогиба всего в 1.5 (поверхность $(10\bar{1}0)$), 2.2 (поверхность $(\bar{2}110)$) и 1.4 (поверхность (0001)) раза меньше, чем соответствующие им однослойные структуры. Подобные результаты были получены и для алмазных плёнок с поверхностью (111) .

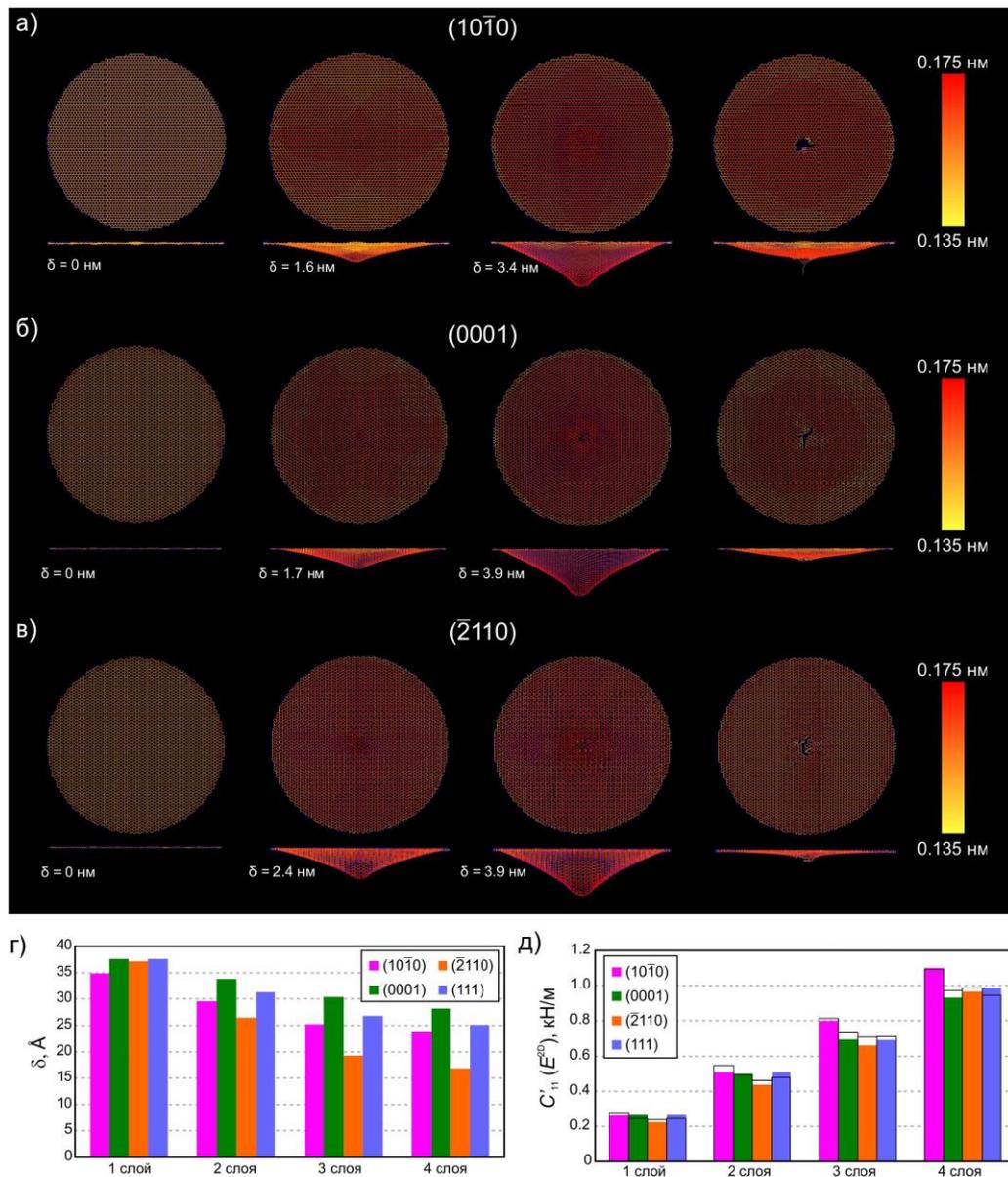


Рис. 4-3. Деформирование однослойных лонсдейлитовых плёнок с поверхностями а) $(10\bar{1}0)$, б) (0001) и в) $(\bar{2}110)$: ненагруженные структуры, структуры с глубиной прогиба $\delta = 1.6, 1.7$ и 2.4 нм, структуры с критической величиной деформации $\delta = 3.4$ и 3.9 нм (критическая деформация) и после разрушения. Изменение яркости соответствует изменению длин связей от темного ($0.168 - 0.175$ нм) до светлого ($0.135 - 0.155$ нм); г) Зависимость величины критического

прогиба от толщины плёнок; д) Зависимость коэффициента жесткости E^{2D} (закрашенные) от толщины для всех типов пленок в сравнении с соответствующими упругими константами C'_{11} (не покрашенные), рассчитанными DFT.

Было получено, что коэффициент жесткости E^{2D} увеличивается практически линейно с увеличением толщины плёнок (см. Рис. 4-3 д). Найденный коэффициент жесткости напрямую связан с упругим модулем C'_{11} [123], что позволяет сравнивать результаты, полученные с использованием классического потенциала Бреннера с DFT расчётами (см. Рис. 4-3 д). Хорошее соответствие между двумя наборами данных подтверждает правильность выбранных подходов и позволяет заключить, что исследуемые структуры проявляют высокую упругость.

4.3. Электронные свойства сверхтонких углеродных пленок

4.3.1. Алмазные пленки с поверхностями (111) и (110)

Для алмазных плёнок с поверхностями (111) и (110) были исследованы электронные свойства, в частности, построена эволюция зонной структуры в зависимости от толщины плёнки и от типа поверхности (чистая/гидрированная). Эволюция зонной структуры для плёнок с кристаллографической ориентацией поверхности (111) изображена на Рис. 4-4. Видно, что зонная структура алмазных плёнок качественно не изменяется с увеличением толщины. Изменению подвергается величина запрещённой зоны, которая уменьшается с увеличением количества слоёв. Следует отметить, что алмазные плёнки с поверхностью (111) обладают дополнительными зонами вблизи уровня Ферми, которые свидетельствуют о наличии вклада, вносимого поверхностью плёнки в зонную структуру. Можно говорить о том, что осаждение адатомов на поверхность алмазных плёнок приводит к значительному изменению электронных свойств плёнок, что хорошо видно из сравнения зонных структур гидрированных и негидрированных плёнок на Рис. 4-4. Кроме того следует отметить, что пленки обладают прямой запрещенной зоной, по сравнению с алмазом.

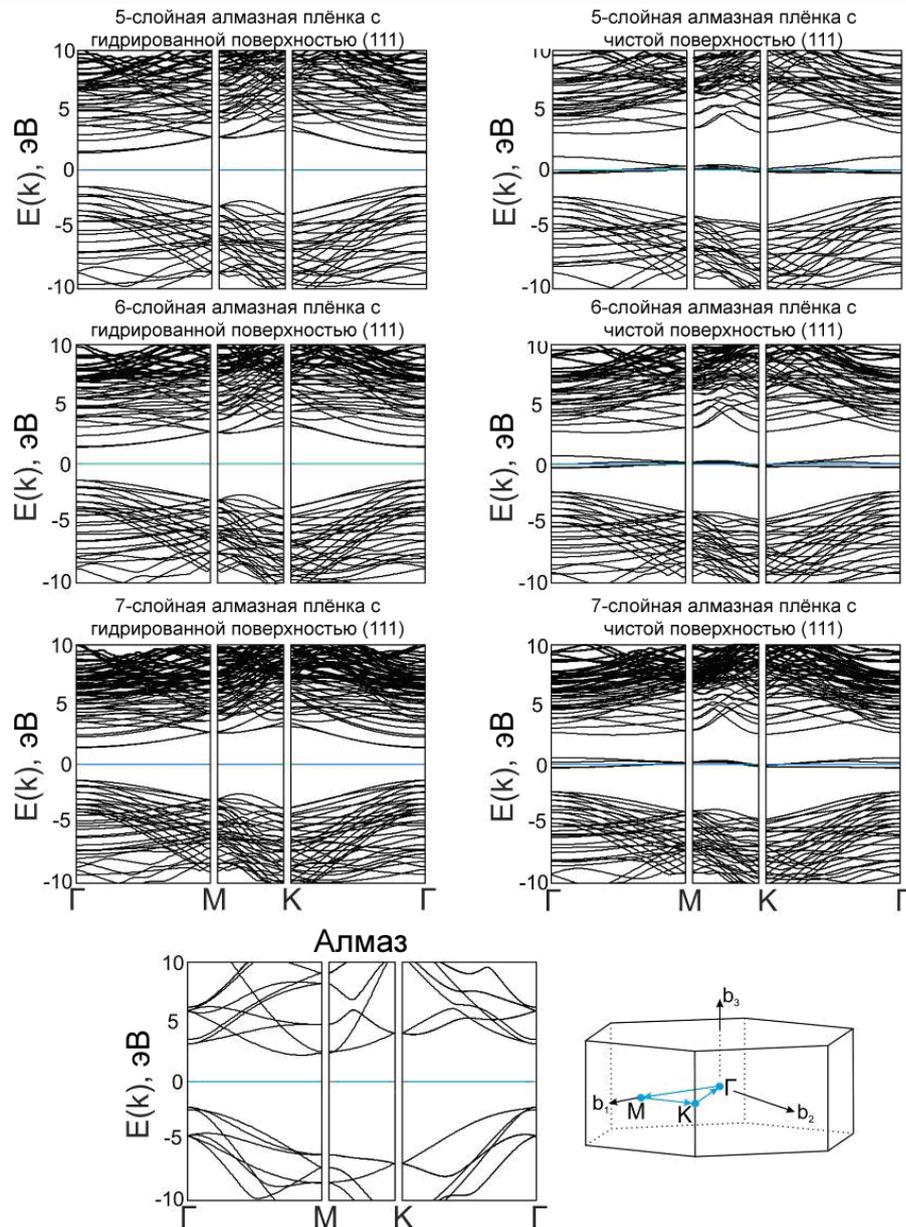


Рис. 4-4. Зонные структуры для плёнок с чистой и гидрированной поверхностью (111) в сравнении с зонной структурой алмаза. В правом нижнем углу изображена зона Бриллюэна с указанием основных высокосимметричных направлений. Уровень Ферми изображён горизонтальной линией и сдвинут на ноль.

Подобное исследование было проведено и для алмазных плёнок с кристаллографической ориентацией поверхности (110). Эволюция зонной структуры по сравнению с зонной структурой алмаза в соответствующих направлениях изображена на Рис. 4-5. Следует отметить схожесть поведения зонной структуры в зависимости от типа поверхности. Как и в случае плёнок с поверхностью (111), алмазные плёнки с чистой поверхностью (110) имеют дополнительные зоны

вблизи уровня Ферми, что также говорит о сильном влиянии поверхности на электронные свойства таких структур. Предположительно, с увеличением толщины плёнок, объёмный вклад в зонную структуру будет увеличиваться, что приведет к раздвижению дополнительных зон вблизи уровня Ферми, и, в пределе, к их исчезновению.

Используя полученные данные о зонных структурах, была рассчитана ширина запрещённой зоны в зависимости от количества слоёв для алмазных плёнок с поверхностями (111) и (110). На Рис. 4-6 показан график зависимости ширины запрещённой зоны от количества слоёв для гидрированных плёнок с поверхностью (111) и (110). Видно, что ширина запрещённой зоны для гидрированных алмазных плёнок меньше, чем для графана и алмаза, и уменьшается с увеличением количества слоёв. Такой нелинейный эффект в зависимости ширины запрещённой зоны для исследуемых структур может быть объяснен поверхностными электронными состояниями и эффектом квантового ограничения [124,125]. В процессе увеличения толщины плёнки объёмный вклад электронов увеличивается, и электронные свойства плёнок будут стремиться к свойствам алмаза.

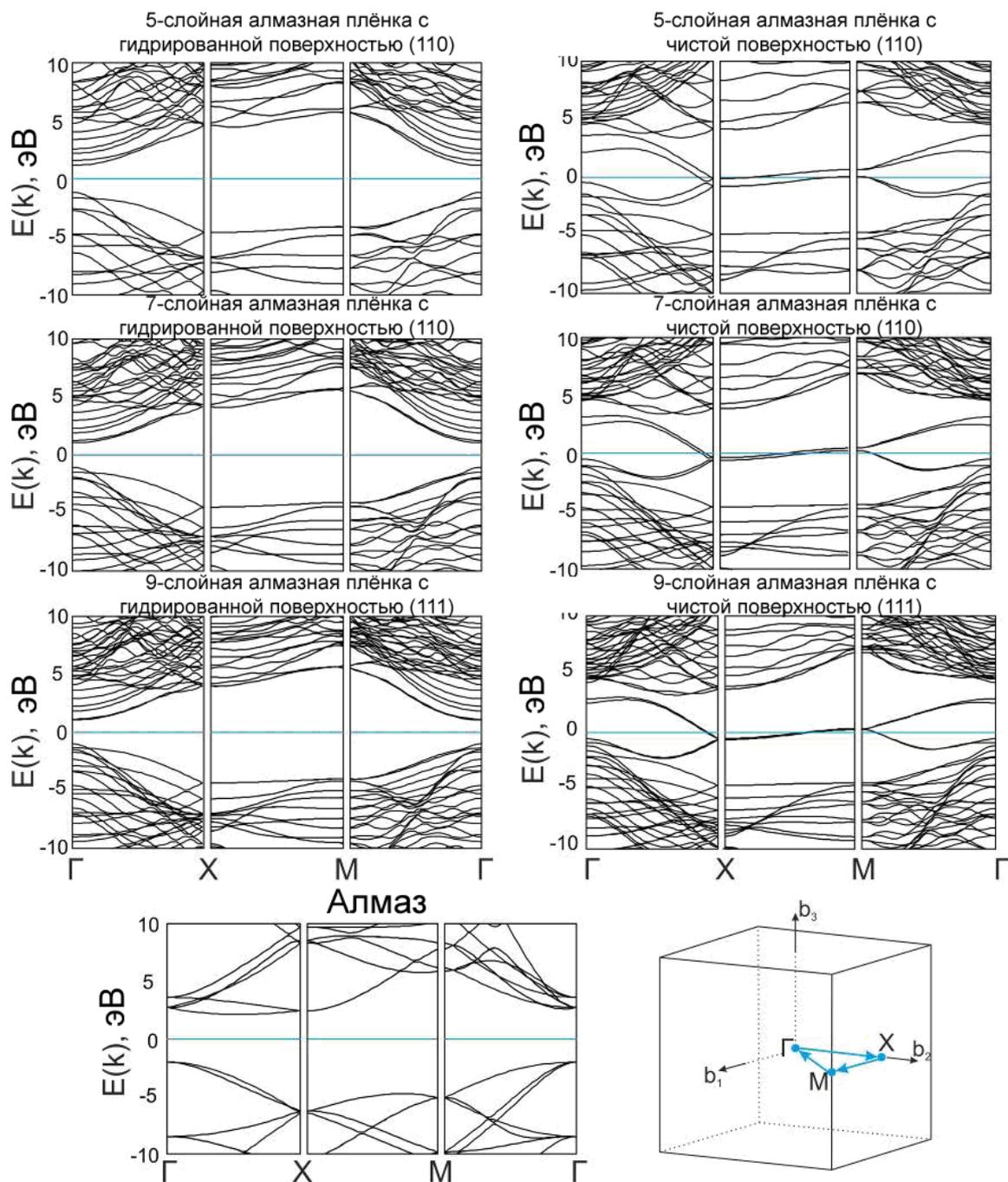


Рис. 4-5. Зонные структуры для плёнок с чистой и гидрированной поверхностью (110) в сравнении с зонной структурой алмаза. В правом нижнем углу изображена зона Бриллюэна с указанием основных высокосимметричных направлений. Уровень Ферми изображён горизонтальной линией и сдвинут на ноль.

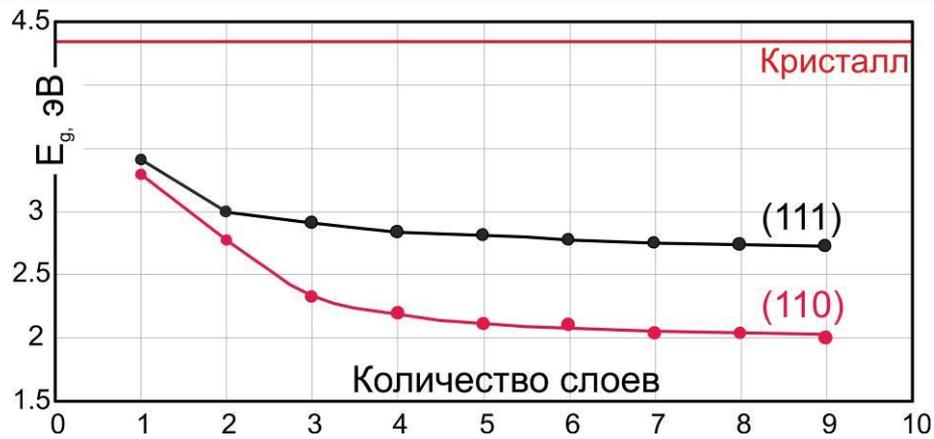


Рис. 4-6. Зависимость запрещенной зоны от количества слоев для сверхтонких алмазных пленок с поверхностью (111) и (110)

4.3.2. Пленки со структурой лонсдейлита

В данном параграфе рассчитаны зонные структуры различных конформеров графана и соответствующих им пленок со структурой лонсдейлита. Зависимость запрещенной зоны пленок как с гидрированными поверхностями $(10\bar{1}0)$, $(\bar{2}110)$ и (0001) так и с чистыми поверхностями $(10\bar{1}0)$ и $(\bar{2}110)$ от толщины показана на Рис. 4-7. Пленки со структурой лонсдейлита с чистой поверхностью (0001) не рассматривались в данном случае в связи с их нестабильностью при малых толщинах. Все конформеры графана имеют схожую величину запрещенной зоны около 3.25 эВ. Следует отметить, что ширина запрещенной зоны пленок из лонсдейлита ниже, чем у соответствующего конформера графана и кристалла лонсдейлита (3.35 эВ). В данном случае наблюдается схожий нелинейный эффект, как и для случая алмазных пленок. Такое нелинейное поведение зависимости ширины запрещенной зоны для исследуемых структур может быть объяснено поверхностными электронными состояниями и эффектом квантового ограничения [124,125]. В процессе увеличения толщины пленки со структурой лонсдейлита объемный вклад электронов увеличивается, и электронные свойства пленок стремятся к свойствам кристалла лонсдейлита.

Следует отметить, что пленки с чистой поверхностью обладают дополнительным экстремумом в зависимости запрещенной зоны от количества слоев для

случая четырехслойных плёнок, что связано с изменением прямой запрещённой зоны на непрямую.

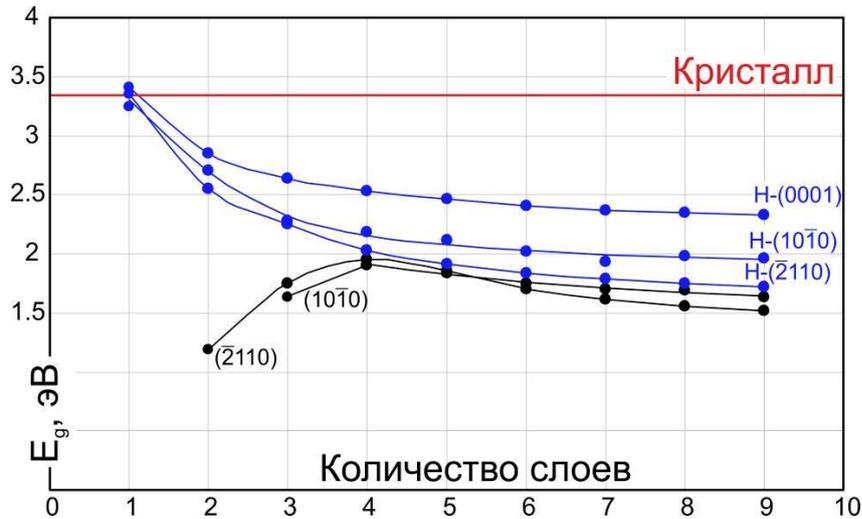


Рис. 4-7. Зависимость ширины запрещённой зоны плёнок со структурой лонсдейлита с кристаллографическими ориентациями поверхностей $(10\bar{1}0)$, $(\bar{2}110)$ и (0001) от количества слоёв (толщины).

4.3.3. Пленки с фторированными поверхностями со структурой алмаза и лонсдейлита

В отличие от механических свойств, электронные свойства плёнок могут существенно изменяться в зависимости от типа пассивации поверхностей. Так, в данном параграфе рассмотрены особенности электронной структуры фторированных пленок со структурой алмаза и лонсдейлита с кристаллографической ориентацией поверхностей (111) , (110) и $(10\bar{1}0)$.

В рамках теории функционала электронной плотности была рассчитана зонная структура всех рассматриваемых фторированных плёнок и получена нелинейная зависимость ширины запрещённой зоны от толщины плёнок, изображенная на Рис. 4-8 а. Из рисунка видно, что ширина запрещённой зоны для тонких плёнок, с количеством слоёв < 4 увеличивается, в то время как при толщине большей 4 слоев начинает монотонно уменьшаться. Такое сложное нелинейное поведение может быть объяснено с точки зрения электронной структуры плёнок. Плёнки с малой толщиной обладают прямой запрещённой зоной. Увеличение толщины пленок приводит к опусканию зон в области зоны проводимости в

направлении $\Gamma \rightarrow Y$. Таким образом, плёнки с наибольшей запрещённой зоной (в сравнении с рассмотренными) обладают непрямой запрещённой зоной, которая в дальнейшем уменьшается и стремится к значению для алмаза и лонсдейлита, соответственно. Такое нелинейное поведение связано с поверхностными состояниями, создаваемыми электронами атомов фтора, соединенных с углеродом на поверхности плёнок (см. Рис. 4-8 б). Характерные пики плотности электронных состояний в валентной зоне вблизи -5 эВ (Рис. 4-8 б) для всех структур соответствуют поверхностному вкладу (фтор, соединенный с атомом углерода). Интенсивность пиков уменьшается с увеличением толщины плёнок, что может быть определено из сравнения плотностей состояний для плёнок толщиной в 3 и 6 слоев.

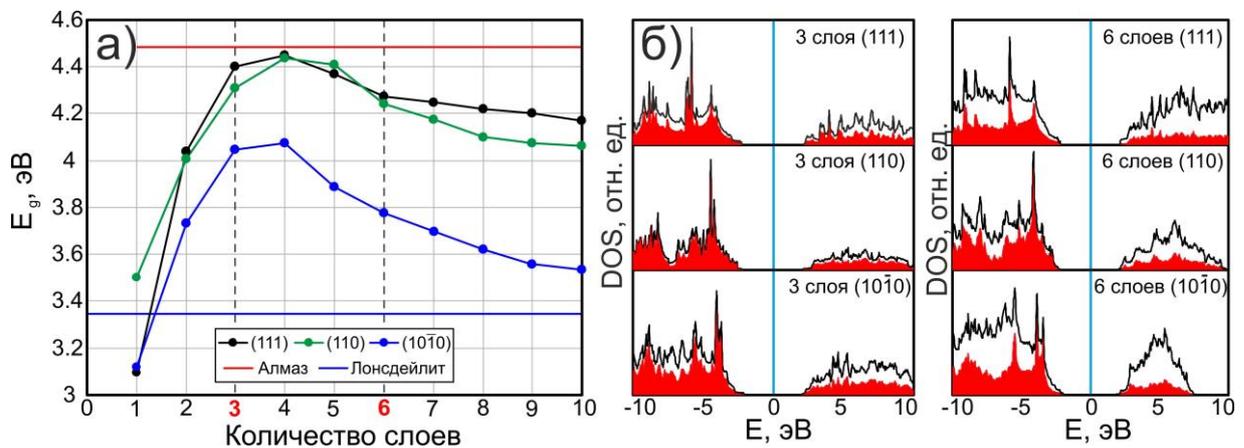


Рис. 4-8. а) Зависимость ширины запрещённой зоны от количества слоёв (толщины) для фторированных алмазных плёнок с кристаллографической ориентацией поверхности (111) и (110), а также для плёнок со структурой лонсдейлита с поверхностью (10 $\bar{1}$ 0); б) Плотность электронных состояний для 3^х и 6^х слойных фторированных плёнок. Вклад фтора, соединённого с атомами углерода поверхности отмечен красным цветом. Уровень Ферми выбран за ноль и отмечен вертикальной голубой линией.

Следует отметить, что запрещённая зона алмазных плёнок меньше, чем запрещённая зона кристалла алмаза. Это означает, что полученная зависимость за-

прещённой зоны от толщины должна иметь минимум при определенной толщине, после которой ширина запрещенной зоны будет стремиться к значению для кристалла алмаза.

Для пленок со структурой лонсдейлита с кристаллографической ориентацией поверхности $(10\bar{1}0)$ такой эффект не наблюдается. Все фторированные пленки со структурой лонсдейлита имеют запрещённую зону большую, чем у кристалла лонсдейлита, монотонно уменьшающуюся при количестве слоёв > 4 .

4.3.4. Влияние механического напряжения на электронные свойства сверхтонких пленок со структурой алмаза

Электронные свойства алмазных плёнок зависят от степени деформации (растяжения/сжатия) решётки. Деформация решётки может быть использована для изменения и контроля электронного свойства плёнок. В данном параграфе исследуются электромеханические свойства фторированных алмазных плёнок.

Получено, что ширина запрещённой зоны плёнок чувствительна к внешним деформациям: растяжение на 15 % изменяет запрещённую зону исследуемых плёнок на величину до 18 %. В качестве примера на Рис. 4-9 изображена зависимость ширины запрещённой зоны от деформации структуры для 2х-слойной фторированной алмазной плёнки с поверхностью (111). Следует отметить линейную зависимость ширины запрещённой зоны от деформации. Кроме того, из Рис. 4-9 видно, что с увеличением сжатия валентная зона и зона проводимости сдвигаются в противоположных направлениях, вследствие чего ширина запрещённой зоны увеличивается. В случае растяжения плёнок зона проводимости и валентная зона сдвигаются, приближаясь к уровню Ферми. Полученные результаты говорят о возможности применения механических деформаций алмазных плёнок для контроля запрещённой зоны в них.

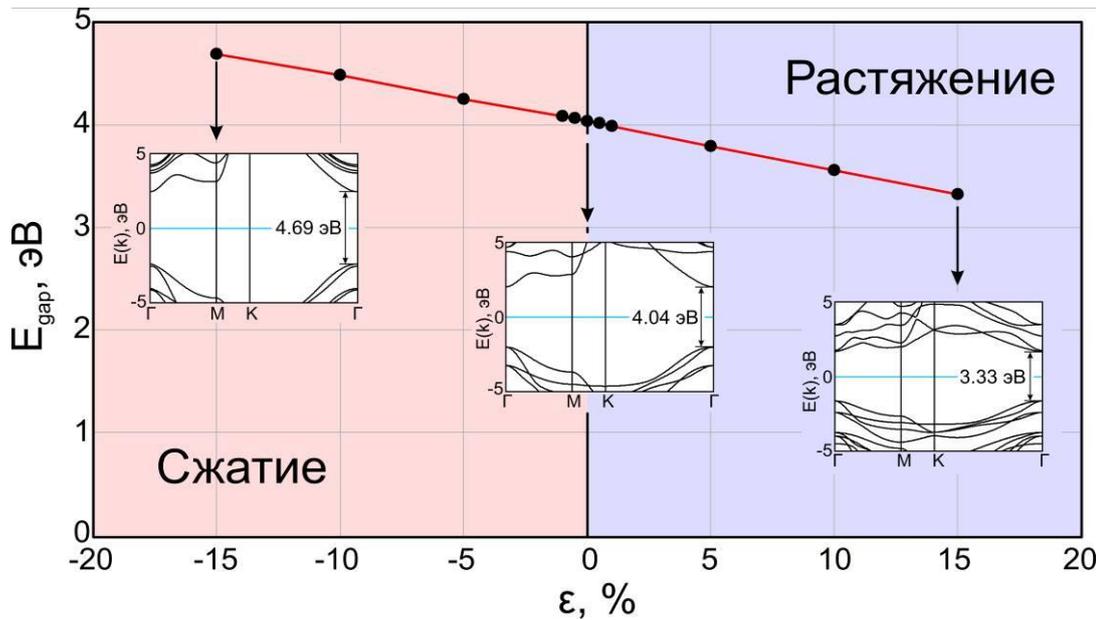


Рис. 4-9. Зависимость ширины запрещённой зоны от деформации структуры для 2^x слойной алмазной плёнки с кристаллографической ориентацией поверхности (111), пассивированной фтором. Вставками в график изображены зонные структуры для трех величин деформации. Голубой линией изображен уровень Ферми, сдвинутый на ноль.

Были также исследованы температурные свойства плёнок. Проведение моделирования молекулярной динамики при температурах 1000 К и 1500 К с временным шагом 1 фс показало, что гидрированные алмазные плёнки с поверхностью (111) стабильны при обеих температурах, в то время как 6ти и 7ми слойные плёнки с чистой поверхностью расслаиваются, превращаясь в графен. Плёнки с гидрированной и чистой поверхностью (110) стабильны при обеих температурах. Плёнки со структурой лонсдейлита с чистой поверхностью $(10\bar{1}0)$ и $(\bar{2}110)$ также стабильны при обеих температурах, в то время как гидрированные плёнки при температуре 1500 К теряют поверхностные атомы водорода. В случае пленки с поверхностью (0001) было получено, что при температуре 1500 К, плёнки с толщиной до $9^{\text{и}}$ слоев являются нестабильными и расслаиваются на многослойный графен.

4.4. Расчет эффективных масс носителей заряда в сверхтонких пленках со структурой лонсдейлита

Одной из важнейших характеристик полупроводникового материала является подвижность его носителей заряда, которая обратно пропорциональна эффективным массам носителей заряда. В данном параграфе будет рассмотрена зависимость эффективных масс электронов и дырок для пленок со структурой лонсдейлита от толщины.

По определению эффективные массы электронов и дырок вдоль основных направлений симметрии определяются из соотношения $m^* = \hbar(\partial^2 E(k)/\partial k^2)^{-1}$, где $E(k)$ – энергия, k – волновой вектор. Была построена зависимость эффективных масс электронов и дырок для всех исследованных типов пленок из лонсдейлита от количества слоев в структуре, показанная на Рис. 4-10. Получено, что эффективные массы электронов в пленках меньше, чем соответствующие значения для электронов в кристалле лонсдейлита, что позволяет говорить о лучшем электронном транспорте в данных структурах. В случае пленок с поверхностью $(10\bar{1}0)$ тяжелые дырки показывают значительно большие значения массы, чем в объемном материале, которые уменьшаются с увеличением количества слоев по экспоненциальному закону (см. Рис. 4-10 а). Эффективные массы тяжелых и легких дырок вдоль направления $\Gamma \rightarrow Y$ в гидрированных пленках с поверхностью $(\bar{2}110)$ вырождаются с увеличением толщины и стремятся к значению в $0.695m_0$, что соответствует эффективной массе дырок в кристалле лонсдейлита в соответствующем направлении симметрии (см. Рис. 4-10 б). Следует также отметить, что значения эффективных масс для тяжелых и легких дырок в пленках с поверхностью (0001) демонстрируют практически независимое поведение от толщины.

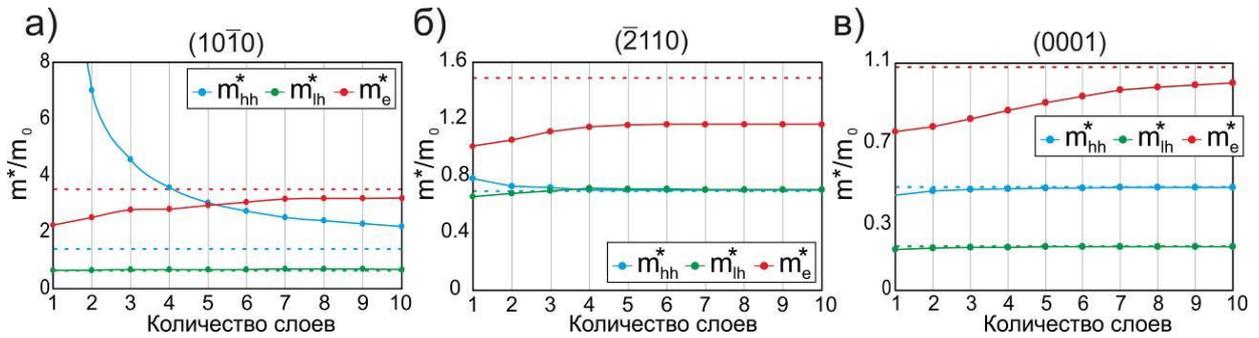


Рис. 4-10. Зависимость эффективных масс электронов (красная кривая) и дырок (голубая для тяжелых дырок, зеленая для легких) вдоль основных направлений симметрии от количества слоев для пленок из лонсдейлита с поверхностями а) $(10\bar{1}0)$ и б) $(\bar{2}110)$ вдоль направления $\Gamma \rightarrow Y$ и для в) поверхности (0001) вдоль направления $\Gamma \rightarrow M$.

4.5. Расчет эффективных масс носителей заряда в сверхтонких фторированных пленках со структурой алмаза

Эффективные массы носителей заряда, как и электронные свойства, находятся в зависимости от типа пассивации поверхностей. В данном параграфе рассмотрено влияние фтора на поверхности пленок со структурой алмаза и лонсдейлита на транспортные характеристики, в частности на величину эффективных масс носителей заряда.

Были оценены значения эффективных масс электронов и дырок в области дна зоны проводимости и верха валентной зоны в зависимости от толщины фторированных пленок со структурой алмаза и лонсдейлита. Получено, что эффективные массы электронов для алмазных пленок с поверхностью (111) с толщиной < 4 слоев (пленки с прямой запрещенной зоной) меньше, чем соответствующие эффективные массы электронов в алмазе. Более толстые алмазные пленки имеют дно зоны проводимости в направлении $\Gamma \rightarrow M$ с большими эффективными массами электронов (красная кривая на Рис. 4-11 а). Эффективные массы легких дырок для пленок с поверхностью (111) с количеством слоев > 1 меньше, чем соответствующие эффективные массы легких дырок в алмазе в данном направ-

лении. Этот факт свидетельствует о наличии минимума в зависимости при определенной толщине пленок, после которой эффективные массы легких дырок будут стремиться к значению для кристалла алмаза. Противоположно электронам, зависимость эффективных масс дырок не имеет скачкообразного поведения, в связи с тем, что положения потолка валентной зоны не зависит от толщины пленок.

В случае алмазных пленок с поверхностью (110) поведение эффективных масс носителей заряда подобно случаю пленок с поверхностью (111) (см. Рис. 4-11 б), но с той лишь особенностью, что эффективные массы электронов у прямозонных алмазных пленок ($n < 4$) больше, чем соответствующее значение в кристалле алмаза. Зависимость эффективных масс от толщины для пленок из лонсдейлита показана на Рис. 4-11 в. Эффективные массы электронов увеличиваются для пленок с прямой запрещенной зоной и уменьшаются для более толстых пленок, стремясь к значению для кристалла лонсдейлита. Следует отметить, что значения эффективных масс, как для тяжелых, так и для легких дырок больше, чем соответствующие значения в кристаллах и стремятся к последним с увеличением толщины.

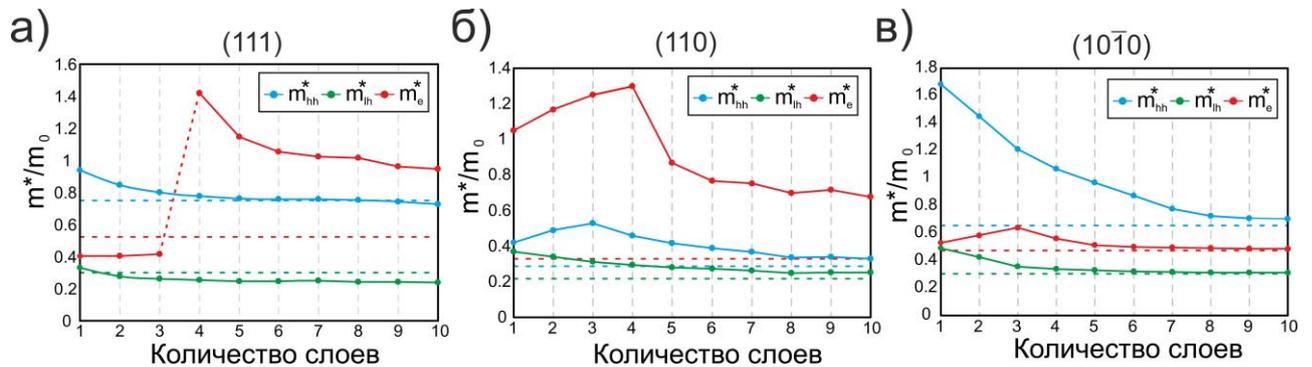


Рис. 4-11. Зависимость эффективных масс электронов и дырок от количества слоев (толщины) для фторированных алмазных пленок с поверхностями а) (111) и б) (110) и для в) пленок из лонсдейлита с поверхностью $(10\bar{1}0)$.

ГЛАВА 5. Эффект графитизации сверхтонких пленок нанометровой толщины с различной кристаллической структурой

В данной главе рассмотрен эффект расслоения различных соединений со структурой алмаза (C, Si), цинковой обманки (BN, BP, SiC) и каменной соли (NaCl), подобный эффекту графитизации для углерода. Данный эффект был детально изучен на примере структуры хлорида натрия. Детально исследованы причины расслоения сверхтонких пленок кубической фазы NaCl, а также исследованы электронные и механические свойства пленок в зависимости от их толщины.

5.1. Общий эффект графитизации

В данном параграфе представлены результаты квантово-химических расчетов, которые показывают тенденцию к расщеплению (графитизации) тонких пленок различного состава с различным типом кристаллической структуры. Было получено, что пленки нанометровой толщины со слоистой графитоподобной структурой являются энергетически более выгодными, по сравнению с кубическими пленками. Таким образом, эффект графитизации алмазных плёнок нанометровой толщины [124] (см. Главу 2) может быть расширен и на другие составы, такие как карбид кремния [5], оксида цинка [6], фосфат бора (структура цинковой обманки) и хлорид натрия (структура каменной соли). В то время как для объемных фаз исследуемых материалов наиболее выгодными являются кубические фазы.

Была определена критическая толщина пленок для ряда соединений, меньше которой спонтанная графитизация структуры является энергетически выгодным процессом. Было показано, что все исследуемые типы кристаллических структур подвержены спонтанному расщеплению. На Рис. 5-1 а показана атомная структура исследуемых кристаллических типов структур. Следует отметить, что процесс графитизации наблюдался экспериментально в тонких пленках

из карбида кремния [5], оксида цинка [6] и нитрида алюминия [7] (см. Параграф 1.2).

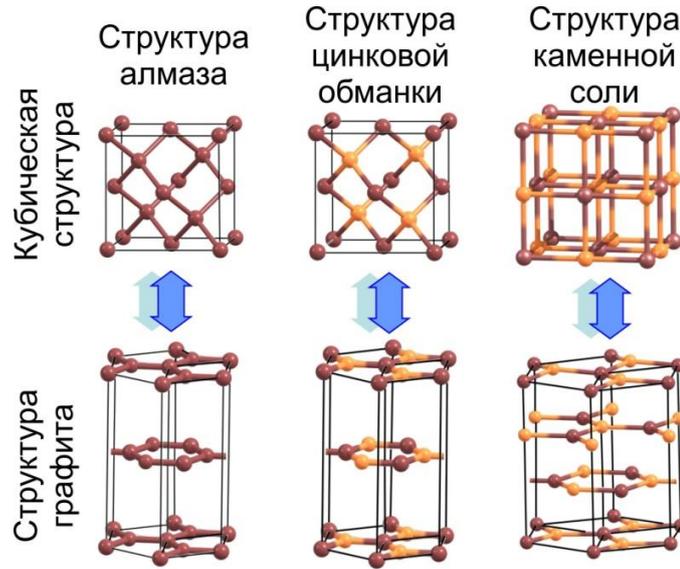


Рис. 5-1. Кубические и графитоподобные фазы соединений, имеющих структуру алмаза, цинковой обманки и каменной соли.

Оценка возможности графитизации сверхтонких пленок может быть произведена с помощью расчета разницы энергий связи между кубической и графитоподобной фазами для плёнок с различным числом атомарных слоев N :

$$\Delta E(N) = E_{\text{cub}}(N) - E_{\text{gra}}(N) \quad (5.1)$$

В случае кристалла выражение будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta E(\text{bulk}) = E_{\text{cub}}(\text{bulk}) - E_{\text{gra}}(\text{bulk}) \quad (5.2)$$

Используя выражения (5.1) и (5.2) была построена зависимость разницы энергии связи ΔE для пленок из N слоев с поверхностью (111), приведённая на Рис. 5-2. Следует отметить, что зависимость $\Delta E(N)$ меняет свой знак для большого количества соединений, обозначая, таким образом, общую тенденцию к расщеплению (графитизации) плёнок с нанометровой толщиной.

Видно, что в случае кремния (пунктирная линия с ромбами на Рис. 5-2), тонкие пленки кубического кремния являются стабильными при любой толщине (зависимость $\Delta E(N)$ выше нуля при любой толщине). Таким образом, приведённый анализ показывает, что предсказанный ранее материал силицен [126,127],

представляющий собой гексагональный моноатомный слой кремния (аналог графена), является нестабильным. Это подтверждается рядом теоретических работ [128,129], а также экспериментом, в котором монослой кремния был получен только на подложке [130–133].

В случае сверхтонких пленок кубического карбида кремния (прямая линия со звездочками) графитизация имеет место только в случае 2^x и 3^x слойных пленок, что также подтверждено экспериментально [5]. Однако, в случае хлорида натрия (прямая линия с треугольниками) можно увидеть, что зависимость меняет знак при количестве слоев равном 10. Данный факт говорит о том, что пленки тоньше 10 слоев будут подвержены графитизации и будут спонтанно расщепляться на графеноподобные слои.

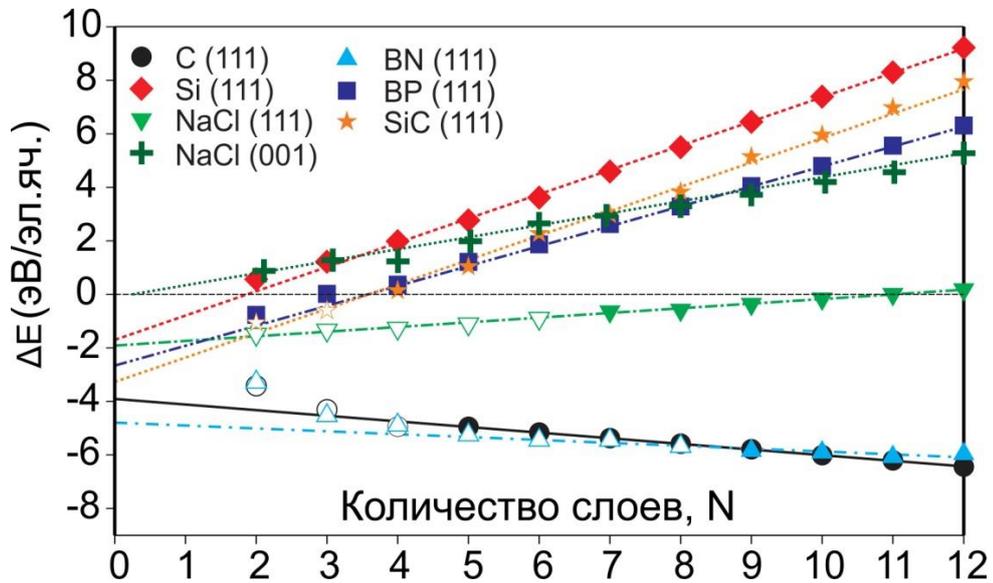


Рис. 5-2. Разница энергий связи ΔE для пленок из N слоев с кубической и графитоподобной структурами. Разность $\Delta E < 0$ означает энергетическую выгодность процесса графитизации. Закрашенные точки соответствуют стабильным кубическим или графитовым пленкам. Выколотые точки соответствуют нестабильным кубическим пленкам.

Причиной такого поведения является доминирующий вклад поверхностной энергии $E(\text{surface})$ в энергию связи системы для малой величины N . Поведение $\Delta E(N)$ может быть объяснено количественно следующим образом. Для достаточно толстых кубических пленок энергия связи может быть записана как:

$$E_{\text{cub}}(N) = N \cdot E_{\text{cub}}(\text{bulk}) - E_{\text{cub}}(\text{cleave}), \quad (5.3)$$

где $E_{\text{cub}}(\text{cleave}) = 2E_{\text{cub}}(\text{surface})$ – это энергия расщепления кубического кристалла или двойная поверхностная энергия. Подобным образом может быть выражена энергия связи для графитоподобных слоистых пленок толщиной N :

$$E_{\text{gra}}(N) = N \cdot E_{\text{gra}}(\text{bulk}) - E_{\text{gra}}(\text{cleave}), \quad (5.4)$$

где $E_{\text{gra}}(\text{cleave})$ – это энергия расщепления, соответствующая межслоевому взаимодействию в слоистом графитоподобном кристалле. Рассчитанные значения энергии расщепления представлены в Таблице 2. Как видно из таблицы, энергия расщепления является лишь малой частью по сравнению с энергией связи кристалла.

Объединяя, (5.3) и (5.4) получим уравнение, позволяющее оценить энергетическую выгодность графитоподобной структуры относительно аллотропной кубической фазы в зависимости от толщины плёнки, используя только свойства кристалла и его поверхности:

$$\Delta E(N) = N \cdot [E_{\text{cub}}(\text{bulk}) - E_{\text{gra}}(\text{bulk})] + [-E_{\text{cub}}(\text{cleave}) + E_{\text{gra}}(\text{cleave})]. \quad (5.5)$$

Линейная зависимость ΔE от количества слоев, полученная в уравнении (5.5), хорошо воспроизводит данные, полученные из расчетов, – см. Рис. 5-2. Соединения, кристаллы которых энергетически стабильны в виде кубических структур, обладают положительным наклоном зависимости $\Delta E(N)$. Следует отметить, что в случае углерода кристалл графита является энергетически более выгодным по сравнению с алмазом, поэтому зависимость для углерода имеет отрицательный наклон. Разность поверхностных энергий кубических и графитоподобных структур служит причиной расщепления большинства кубических структур: поверхностная энергия графитоподобных структур, как правило, ниже, чем у кубических структур. Эта разность $E_{\text{gra}}(\text{cleave}) - E_{\text{cub}}(\text{cleave})$ может быть получена из пересечения $\Delta E(N)$ с осью ординат на Рис. 5-2.

Критическая толщина пленки определялась из условия $\Delta E(N_c) = 0$. В соединениях, где энергетически выгодной является кубическая фаза, предполагается,

что графитизация будет происходить при $N < N_c$ и может быть оценена из следующего выражения:

$$N_c = \frac{E_{\text{cub}}(\text{cleave}) - E_{\text{gra}}(\text{cleave})}{E_{\text{cub}}(\text{bulk}) - E_{\text{gra}}(\text{bulk})}. \quad (5.6)$$

Как следует из Рис. 5-2, критическая толщина пленки, полученная из линейной экстраполяции, лежащей в основе уравнения (5.6) хорошо согласуется с значениями для N_c , указанными в Таблице 2, которые основаны на расчетах разности полных энергий пленок конечной толщины, где уже включены в рассмотрение структурные изменения их поверхностей. Критическое количество слоев большее, чем 2 указывает на возможность графитизации, однако для кремния $N_c(\text{Si}) = 1$, что согласуется с тем, что графитизация тонкой пленки кремния в слое силицена невозможна. Условия графитизации меняется на $N > N_c$ для систем, где слоистая графитовая фаза является энергетически выгодной в случае кристалла (например, в случае BN или C).

Таблица 2. Рассчитанные значения энергии связи и энергии расщепления для кубических (cub) и графитоподобных (gra) фаз соединений, представленных на Рис. 5-2. Все результаты показаны для поверхности (111). N_c – критическое количество слоев при котором графитизация является энергетически выгодным процессом

	$E_{\text{cub}}(\text{bulk}),$ эВ/атом	$E_{\text{gra}}(\text{bulk}),$ эВ/атом	$E_{\text{cub}}(\text{cleave}),$ эВ/атом	$E_{\text{gra}}(\text{cleave}),$ эВ/атом	N_c
C	18.18	18.39	3.91	< 0.01	∞
BN	17.47	17.57	4.83	0.04	∞
Si	10.84	9.93	2.59	0.089	1
SiC	14.97	14.06	3.31	0.04	3
BP	12.88	12.14	2.66	< 0.01	3
NaCl	6.78	6.60	2.34	0.42	11

Отрицательные значения N_c , полученные из (5.6) говорят о графитизации пленок любой толщины, что эквивалентно $N_c \rightarrow \infty$ в Таблице 2.

Следует отметить, что полученные результаты по графитизации верны только для тонких кубических пленок с поверхностью (111), которая, как правило, имеет наибольшую поверхностную энергию. Заметным отличием, в данном случае, обладают пленки хлорида натрия, где энергия поверхности (111) выше, чем энергия поверхности (001). Полученные результаты, изображенные на Рис. 5-2, говорят, что сверхтонкие пленки NaCl с поверхностью (001) никогда не будут расщепляться, однако равенство энергий между пленкой с поверхностью (001) и графитоподобной пленкой с поверхностью (111) говорит о том, что последние могут быть сформированы с равной вероятностью с помощью CVD или эпитаксиального роста.

Так как расщепление исследуемых материалов напрямую зависит от поверхностной энергии или энергии расщепления соответствующих кристаллических материалов, то было проведено исследование причины, почему поверхностная энергия графитоподобных пленок ниже, чем соответствующих кубических. Как было установлено позже, фундаментальная причина такого расщепления разная для ионных и ковалентных материалов. В случае ковалентных материалов, образование поверхности путем отщепления части материала от кристалла приводит к увеличению количества оборванных связей и к перераспределению заряда, которое соизмеримо с поверхностной энергией.

Чтобы показать степень перераспределения и его пространственную протяженность, была рассмотрена область кристалла, соответствующая толстой пленке и определена электронная плотность $\rho(\text{bulk})$ в данной области. Электронная плотность за пределами структуры равна 0. Затем структура кристалла была обрезана, для получения нерелаксированной структуры тонкой пленки и расчёта плотности $\rho(\text{slab})$. На последнем этапе была получена разность электронной плотности $\Delta\rho = \rho(\text{slab}) - \rho(\text{bulk})$, которая изображена на Рис. 5-3. Полученные результаты подтверждают, что перераспределение электронной плотности ограничено поверхностью и спадает до нуля в объеме материала.

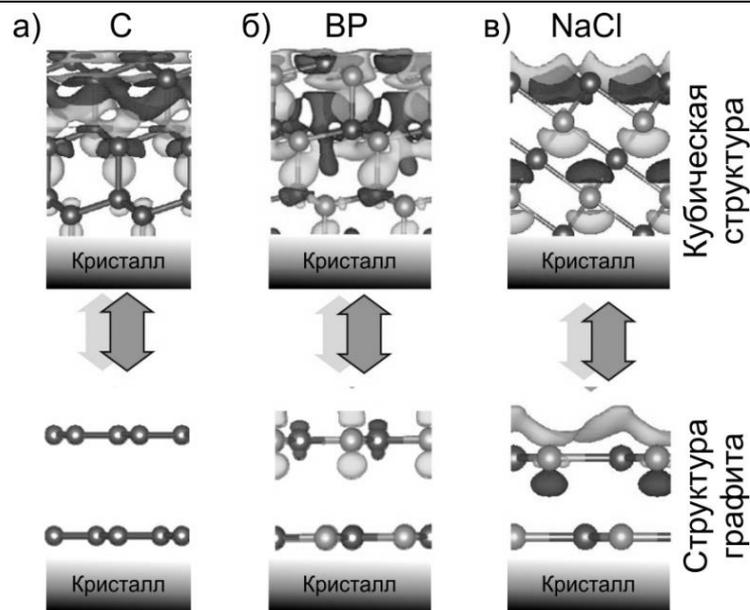


Рис. 5-3. Разница электронной плотности $\Delta\rho$ между поверхностью и соответствующим кристаллом с кубической (поверхность (111)) и графитоподобной (поверхность (0001)) структурой для случая а) углерода, б) фосфата бора и в) хлорида натрия. Значения изоповерхности $\Delta\rho_{\pm} = \pm 5 \cdot 10^{-4} \text{ e}/\text{\AA}^3$. Области с избытком электронов отмечены темным цветом, области с недостатком электронов – светлым цветом.

Сравнивая кубические и графитоподобные структуры можно сделать вывод о более слабом электронном перераспределении в слоистых графитоподобных структурах, что отражается в полученных данных о том, что энергия расщепления и поверхностная энергия слоистых графитоподобных пленок ниже, чем для кубических пленок. Такое перераспределение электронной плотности наблюдается не только в случае ковалентных кристаллов, но и в случае ионных соединений, таких, как NaCl (см. Рис. 5-3 в). Физическая природа энергетической стабилизации и электронного перераспределения на поверхности для ковалентных систем (таких как алмаз) и ионных (таких как хлорид натрия) различна.

Распределение электронной плотности $\Delta\rho$ также свидетельствует о том, что перераспределение заряда ограничено тремя верхними слоями. При этом перераспределение заряда в графитовой фазе значительно меньше (нижняя часть Рис. 5-3 а). Отсутствие контуров электронной плотности в нижней части Рис.

5-3 а говорит о том, что разность электронной плотности между кристаллом и поверхностью меньше, чем $\Delta\rho_{\pm} = \pm 5 \cdot 10^{-4} \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Ионная природа связи в структурах типа NaCl приводит к появлению дипольного момента, направленного перпендикулярно поверхности (111), что является причиной увеличения поверхностной энергии [54]. Из верхней части Рис. 5-3 в можно отметить значительное перераспределение электронной плотности на поверхности (111) хлорида натрия. Кроме того, вследствие отсутствия экранирования, перераспределение заряда затрагивает большее количество слоев, чем в случае ковалентных материалов. Как отмечалось ранее [54], основной причиной энергетической стабильности слоистых пленок, имеющих ковалентно-ионный тип связи, является отсутствие поверхностного дипольного момента. Полученные результаты, изображенные в нижней части Рис. 5-3 в, свидетельствуют о меньшем перераспределении электронной плотности в графитоподобных слоях NaCl, а также говорят о сильной локализации электронов в узкой поверхностной области, объясняя значительную разницу в энергии расщепления и поверхностной энергии между графитовыми слоями и кубической структурой, приведенными в Таблице 2. Следует отметить, что требование отсутствия дипольного момента перпендикулярного поверхности выполняется и для пленок NaCl с поверхностью (001), которая является энергетически более выгодной по сравнению с поверхностью (111).

Распределение электронной плотности фосфата бора, изображенное на Рис. 5-3 б, показывает схожую ситуацию с алмазом и хлоридом натрия. Расщепление кубической структуры приводит к перераспределению электронной плотности в большем количестве слоев, чем в чисто ковалентных кристаллах. Также была получена локализация электронной плотности в верхних слоях графитовой фазы.

Вышеописанные результаты являлись причиной для более детального рассмотрения стабильности графитоподобной фазы NaCl, а также для детального исследования причины расщепления сверхтонких пленок кубической фазы NaCl,

и исследования электронных и механических свойств пленок в зависимости от их толщины.

5.2. Свойства кристаллических фаз хлорида натрия

Рассмотрим различные кристаллические фазы хлорида натрия, изображенные на Рис. 5-4 а-в. Существует три кристаллические фазы состава NaCl: гексагональная вюрцитная фаза (W) и две кубической фазы В1 (ГЦК) и В2 (ОЦК). Подробная информация об электронных и механических свойствах этих фаз представлена в Таблице 3. Для рассмотренных фаз был применен метод расчета фазовых диаграмм, подробно описанный в Главе 1.

Таблица 3. Данные о кристаллической структуре исследуемых кристаллических фаз NaCl.

Название	Пространственная группа симметрии	Координаты	Параметры решетки (Å)	V (Å ³)	ρ (кг/см ³)	В ₀ (ГПа)
W	P63mc	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ $\frac{2}{3} \frac{1}{3} u; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3}+u$ где $u \approx \frac{3}{8}$	a = 4.413 c = 10.850	30.530	1.589	17.04
B1	Fm-3m	0 0 0 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	a = 5.687	23.011	2.109	24.72
B2	Pm-3m	0 0 0 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	a = 3.500	21.456	2.262	26.20

Рассчитанная фазовая диаграмма трех фаз хлорида натрия изображена на Рис. 5-4 г. Полученная фазовая диаграмма имеет сходство с фазовой диаграммой изоструктурного MgO [134]. Из Рис. 5-4 г видно, что полученная расчетная кривая фазового равновесия между фазами В1 и В2 (черная сплошная линия) находится в хорошем согласии с экспериментальными данными [135] изображенными линией с точками красного цвета.

Полученная фазовая диаграмма показывает, что фаза вюрцита хлорида натрия (W-NaCl) (Рис. 5-4 а) находится в области отрицательных давлений из-за более высокой энергии и низкой плотности, по сравнению с фазой В1 (Рис. 5-4 б) что соответствует ранее полученным данным [136]. Отрицательная величина

давления фазового перехода является причиной, почему столь простая и низкоэнергетическая фаза (с энергией ниже, чем хорошо известная фаза В2, см. вкладку на Рис. 5-4 б) не была получена экспериментально. Было показано, что W-NaCl обладает более низкой плотностью и большей сжимаемостью с разностью в давлении фазового перехода в ~ 2 ГПа при 0 К по сравнению с В1 фазой, что позволяет провести аналогию с углеродом, где давление фазового перехода графита в алмаз также равно ~ 2 ГПа при 0 К. Кроме того, вюрцитная фаза NaCl обладает структурой, схожей с графитовой, за исключением химического взаимодействия между атомными плоскостями вдоль оси с.

С другой стороны, основная разница между хлоридом натрия и углеродом в том, что гексагональная вюрцитная фаза NaCl менее стабильна, чем кубическая фаза В1, как может быть видно из вставки к Рис. 5-4 г, где показаны зависимости полной энергии систем на один атом от объема элементарной ячейки. На Рис. 5-4 д изображены плотности фононных состояний, рассчитанные при нулевом давлении и нулевой температуре. Полученные плотности фононных состояний для вюрцитной W фазы показывают отсутствие мнимых частот, что подтверждает стабильность данной фазы. Как можно видеть из спектров на Рис. 5-4 д, основной пик спектра для В1-NaCl фазы находится на 153 см^{-1} , в то время как основной пик для вюрцитной W фазы сдвинут в высокочастотную область спектра на 183 см^{-1} .

Исследования электронных свойств фаз В1 и W путём расчёта плотностей электронных состояний (Рис. 5-4 е) показали, что обе фазы являются диэлектриками с шириной запрещенной зоны равной 5.0 эВ и 4.8 эВ, соответственно (принято во внимание систематическое занижение ширины запрещенной зоны использованным методом DFT-PBE).

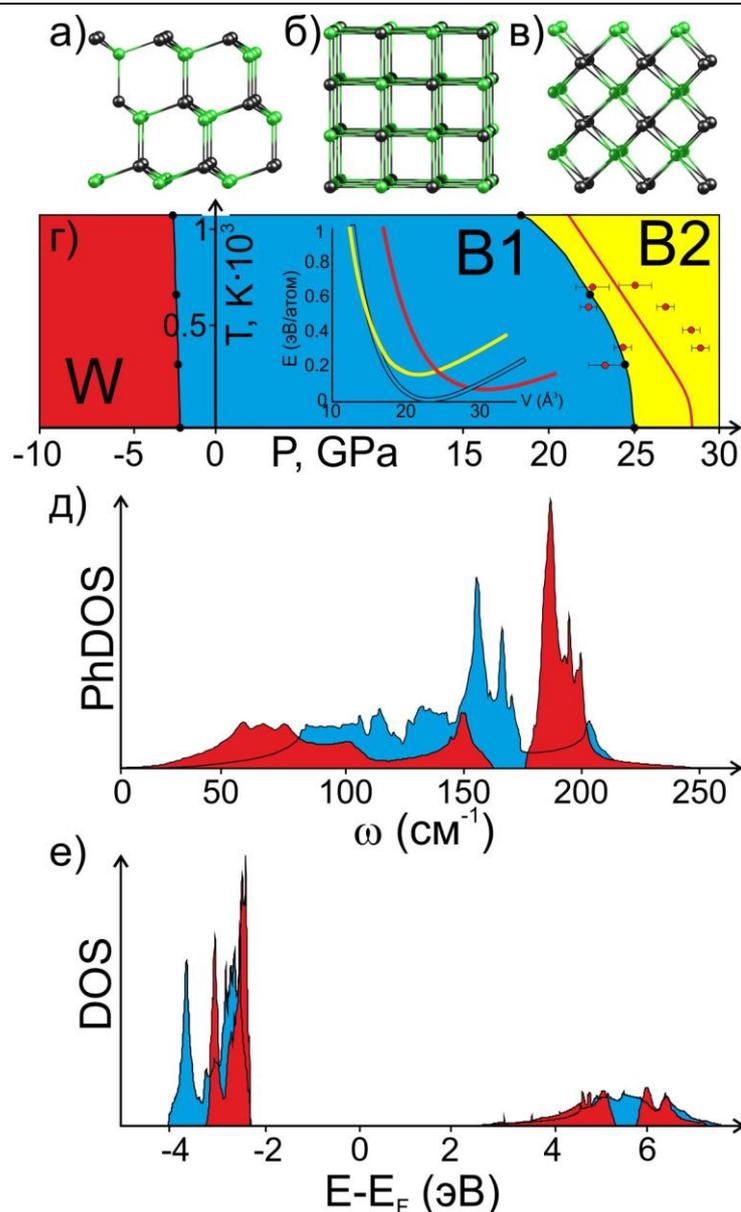


Рис. 5-4. Атомная структура а) вюрцитной фазы NaCl и кубических фаз б) B1 и в) B2. г) Фазовая P(T) диаграмма NaCl в области давлений -10...30 ГПа. Области стабильности фаз B1, B2 и W показаны голубым, желтым и красным цветами, соответственно. Красная линия с точками изображает экспериментальную линию сосуществования фаз B1 и B2 [143]. Вставка показывает зависимости полной энергии системы на один атом от объема элементарной ячейки для рассмотренных фаз, обозначенные соответствующими цветами. д) Плотность фононных состояний для кубической фазы B1 (голубой цвет) в сравнении с вюрцитной W фазой (красный цвет). е) Плотность электронных состояний для кубической B1 и вюрцитной W фаз. Уровень Ферми взят за ноль.

Для получения величины запрещенной зоны без систематического занижения методом DFT-PBE, были проведены расчеты электронных свойств фаз В1 и W с помощью приближения GW. Данный метод привел к значительному сдвигу валентной зоны и зоны проводимости в противоположных направлениях, что привело к увеличению ширины запрещенной зоны с 5.0 эВ до 7.6 эВ в случае В1 фазы и с 4.8 эВ до 7.7 эВ в случае W фазы. Следует отметить хорошее согласие данных GW с экспериментальными результатами по измерению ширины запрещенной зоны кубической В1-NaCl фазы, равной 8.97 эВ [137].

5.3. Исследование графеноподобных пленок NaCl

5.3.1. Стабильность пленок

Аналогия между углеродом и хлоридом натрия может быть проведена далее. Известный поверхностный эффект графитизации приводит к трансформации алмазного слоя нанометровой толщины в многослойный графен [124]. Фундаментальное различие в химическом связывании натрия и хлора с углеродом препятствует существованию такого эффекта в рассматриваемом случае. Однако было получено, что в случае, когда толщина кристалла NaCl переходит к нанометровому масштабу, тонкие пленки W фазы становятся энергетически более выгодными по сравнению с кубическими пленками фазы В1 с кристаллографической ориентацией поверхности (111). Основной причиной нестабильности кубических пленок является полярная поверхность (111), за счет чего возникает дестабилизирующий дипольный момент, ориентированный вдоль направления (111), что приводит к увеличению поверхностной энергии и делает поверхность нестабильной [54].

Было проведено детальное исследование стабильности и свойств графитоподобной фазы хлорида натрия в случае сверхтонких пленок нанометровой толщины. Было получено, что В1-NaCl пленки тоньше 2 нм (8 слоев) являются нестабильными и спонтанно переходят в графитоподобные гексагональные пленки с ABC упаковкой слоев, обозначенные как G-NaCl (**Graphitic-NaCl**). Энергия сверхтонких кубических пленок фазы В1 выше, чем энергия соответствующих

графитоподобных пленок. Полученная зависимость разницы энергий графитоподобных и кубических пленок $E_G - E_{B1}$ от толщины изображена на Рис. 5-5 черной линией. Получено, что разность между энергиями графитовых G и кубических B1 пленок уменьшается с увеличением количества слоев (от 2^x до 8^n) и достигает нуля при количестве слоев равном 8^n . Дальнейшее увеличение толщины пленок приводит к тому, что B1-NaCl пленки более не будут спонтанно расщепляться на графитоподобные и становятся энергетически более выгодными.

Присутствие доминирующего вклада электрического дипольного момента, приводящего к дестабилизации кубических B1 пленок, было подтверждено расчетами дипольного момента, направленного перпендикулярно к поверхности (111) для G и B1 пленок в зависимости от толщины, как показано на Рис. 5-5 синей линией. Дипольный момент изолированной пленки хлорида натрия рассчитывался с использованием процедуры, разработанной ранее [138].

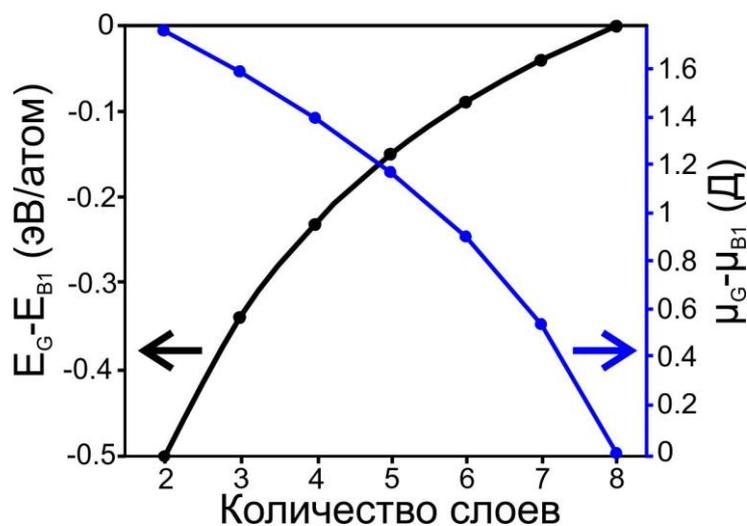


Рис. 5-5. Разность энергий на стехиометрическую единицу (черная линия) и разность дипольных моментов (синяя линия) для пленок G-NaCl и B1-NaCl в зависимости от количества слоев (толщины).

Энергетическая выгода слоистых графитоподобных пленок NaCl появляется за счет устранения поверхностного дипольного момента, направленного перпендикулярно к поверхности (111). Величина дипольных моментов графитоподобных и кубических пленок становится одинаковой при толщине пленок рав-

ной 8ми слоям, что соответствует нулевой разности полных энергий пленок (черная линия на Рис. 5-5). Уменьшение дипольного момента В1 пленок препятствует расщеплению пленок и способствует их стабилизации.

На следующем шаге было проведено сравнение энергий графитоподобных G-NaCl пленок с энергиями кубических В1 пленок с наиболее низкоэнергетической поверхностью (001) [139]. Было получено, что кубические В1-NaCl пленки с кристаллографической ориентацией поверхности (001) лишь незначительно (на 0.085 эВ/атом) энергетически более выгодны, чем G-NaCl пленки соответствующей толщины, что говорит о приблизительно одинаковой вероятности образования тонких пленок как графитоподобной G фазы, так и кубической В1 фазы в процессе синтеза.

5.3.2. Энергетические барьеры перехода между кубической и графитоподобной фазами

Дальнейшее исследование направлено на исследование энергетических барьеров спонтанного расщепления кубических В1 пленок на графитоподобные с различным количеством слоев ($n = 2 - 6, \infty$). На Рис. 5-6 синим цветом изображены энергетические барьеры, показывающие переходы из В1-NaCl пленок в W/G-NaCl пленки для различного количества слоев ($n = 2 - 6, \infty$). Энергетический барьер, показывающий переход кубической В1 фазы в вюрцитную W фазу показан черной линией. Пути перехода показывают, что пленки кубической В1 фазы переходят в графитоподобные пленки преодолевая небольшой активационный барьер перехода, равный 0.089 – 0.031 эВ на одну стехиометрическую единицу для пленок с толщиной от 3^x до 5^n слоев. Следует отметить, что столь незначительный активационный барьер может быть легко преодолен при помощи комнатной температуры. Также следует отметить отсутствие барьера для пленок с толщиной больше 5^n слоев и для 2^x слойных пленок. В последнем случае пленки состоят только лишь из двух поверхностей и максимально подвержены влиянию дестабилизирующего дипольного момента. Последующее увеличение толщины

пленок приводит к увеличению стабильности кубических В1 пленок, которые перестают расщепляться.

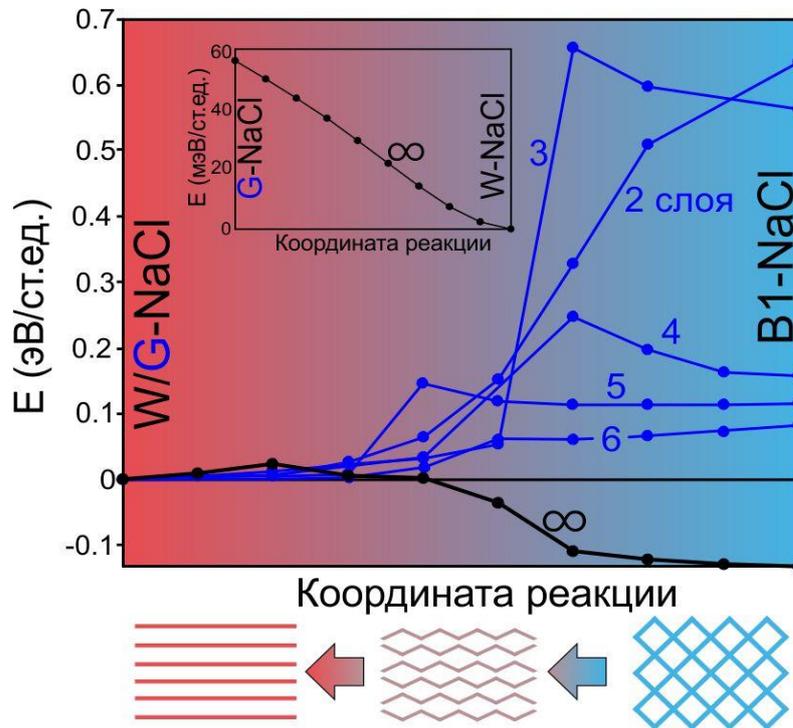


Рис. 5-6. Энергетические барьеры, показывающие переходы из В1-NaCl пленок в W/G-NaCl пленки для различного количества слоев ($n = 2 - 6, \infty$). Переход объемной кубической В1 фазы в вюрцитную W фазу показан черной линией. На вставке изображен переход объемной графитоподобной G фазы в вюрцитную W фазу.

Вставка к Рис. 5-6 показывает отсутствие энергетического барьера при переходе объемной вюрцитной W фазы в графитоподобную G фазу, что говорит о том, что объемная графитоподобная фаза является нестабильной и безбарьерно переходит в вюрцитную фазу.

В связи с этим, в данной работе рассматривается переход объемной кубической В1 фазы напрямую в вюрцитную W фазу вместо графитоподобной G фазы. Как можно заметить из Рис. 5-6, кубическая В1-NaCl фаза более стабильна, чем W-NaCl примерно на 0.13 эВ/ст.ед. Переход вюрцитной фазы в кубическую сопровождается незначительным барьером в 0.02 эВ/ст.ед., что позволяет сделать вывод о спонтанном переходе менее выгодной вюрцитной фазы в более выгодную кубическую при ненулевой температуре. Этот факт объясняет, почему

метастабильная вюрцитная фаза до сих пор не была получена экспериментально. Поэтому можно сделать вывод, что гексагональная фаза хлорида натрия может существовать только лишь в качестве пленок нанометровой толщины.

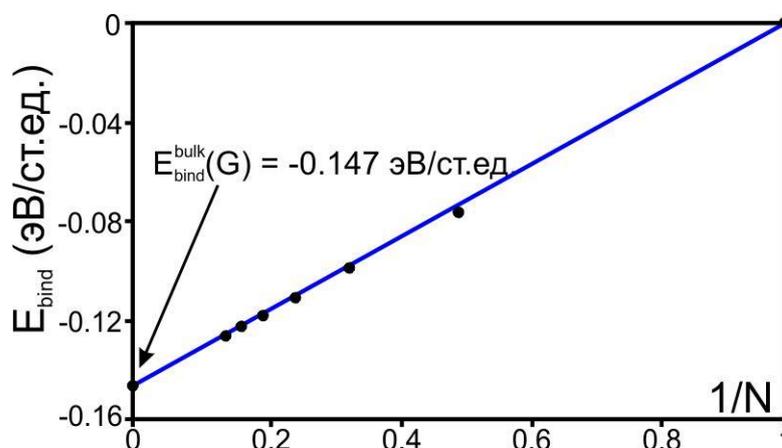


Рис. 5-7. Зависимость энергии межслоевого связывания от обратного количества слоев (N) для сверхтонких графитоподобных пленок G-NaCl. Энергии даны на стехиометрическую единицу NaCl.

Для определения силы взаимодействия между слоями графитоподобных G-NaCl пленок, была рассчитана энергия межслоевого связывания для пленок с различным количеством слоев, которая рассчитывалась следующим образом:

$$E_{\text{bind}} = (E_N^G - N \cdot E_1^G) / N, \quad (5.7)$$

где N – это количество слоев в графитоподобной пленке, E_1^G – это полная энергия одного слоя, E_N^G – полная энергия пленки, состоящей из N слоев. Из Рис. 5-7 видно, что энергия межслоевого связывания возрастает с увеличением количества слоев и достигает значения для кристалла G фазы в -0.147 эВ/ст.ед. Такое поведение говорит о более сильном взаимодействии между слоями в объемной G фазе, чем в пленках нанометровой толщины. Этот факт означает, что тонкие пленки G фазы будут расщепляться значительно проще, чем гипотетический кристалл. Энергия межслоевого связывания в графитоподобных пленках хлорида натрия по порядку величины соответствует энергии связи Ван-дер-Ваальса, и сравнима с величиной для кристалла графита (0.06 эВ [140]), что свидетель-

ствуует об относительной независимости отдельных слоев в пленке и об их возможном отделении, используя различные методики эксфолиации при помощи жидких растворов [141] или механических воздействий [142].

5.3.3. Механические и электронные свойства графитоподобных пленок NaCl

В дополнение к исследованиям стабильности объемных и наноразмерных фаз хлорида натрия также были детально исследованы механические и электронные свойства этих материалов. Электронные свойства графитоподобных пленок нанометровой толщины были исследованы с использованием как метода DFT-PBE, так и приближения GW. Была получена нелинейная зависимость ширины запрещенной зоны для графитоподобных G-NaCl пленок в зависимости от количества слоев, как показано на Рис. 5-8. Метод DFT-PBE показывает, что все исследуемые пленки являются диэлектриками с шириной запрещенной зоны больше 3 эВ. Также следует отметить, что ширина запрещенной зоны уменьшается от 4.6 эВ до 3.1 эВ с увеличением толщины пленки от 3 Å до 24 Å (G-NaCl пленка, состоящая из 8 слоев). Полученная нелинейная зависимость запрещенной зоны от толщины подобна полученной для случая сверхтонких алмазных пленок [125].

Поверхностный вклад в электронные свойства для пленок тоньше 8^и слоев более значительный, чем для более толстых пленок, что связано со стабильностью пленок и с наличием электрического дипольного момента на поверхности. Дальнейшее увеличение толщины приводит к изменениям в зависимости запрещенной зоны, где ширина запрещенной зоны начинает увеличиваться с увеличением толщины и достигает, в дальнейшем, величины запрещенной зоны для объемной G-NaCl фазы в 4.4 эВ.

Для увеличения точности расчёта запрещенной зоны G-NaCl пленок, было использовано приближение GW. Была рассчитана зависимость ширины запрещенной зоны как для объемной G-NaCl фазы, так и для наноразмерных пленок различной толщины. Рассчитанная величина фундаментальной энергетической

щели для объемной G-NaCl фазы равна 7.1 эВ, что почти в 2 раза (4.1 эВ) отличается от результатов, полученных с помощью DFT-PBE метода. В случае графитоподобных сверхтонких пленок хлорида натрия, приближение GW было использовано для расчета электронных характеристик пленок с количеством слоев 2,5,7,10 и 14 (см. Рис. 5-8 а) для подтверждения общего поведения величины запрещенной зоны от толщины пленок. Было получено, что помимо эффекта раздвижения зон, приближение GW не меняет общего поведения ширины запрещенной зоны в зависимости от толщины пленок, из чего можно сделать вывод, что DFT-PBE качественно описывает электронные свойства сверхтонких G-NaCl пленок в зависимости от толщины.

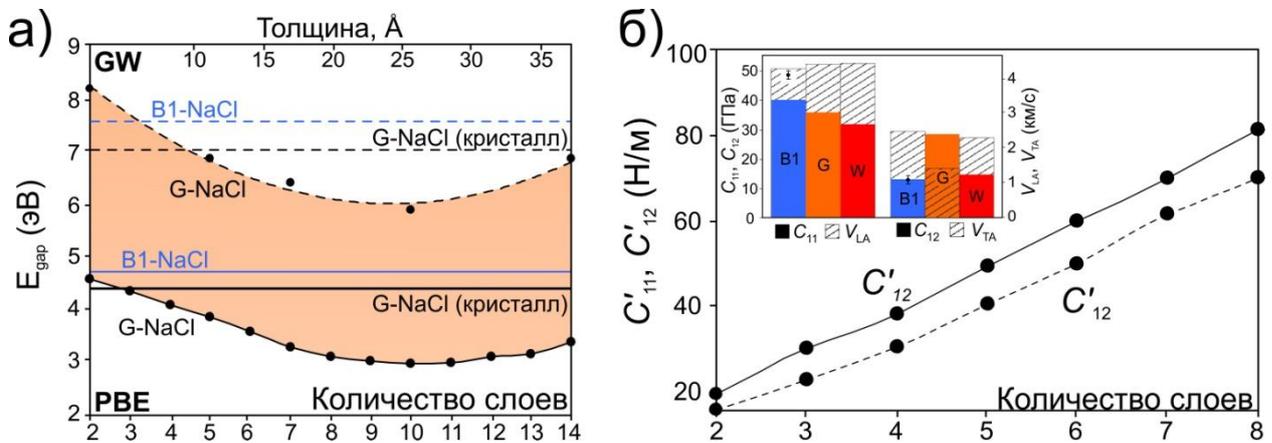


Рис. 5-8. а) Зависимость ширины запрещенной зоны пленок G-NaCl от толщины, рассчитанная с помощью метода DFT-PBE и приближения GW; б) двумерные упругие константы C'_{11} (сплошная линия) и C'_{12} (пунктирная линия) для графитоподобных G-NaCl пленок в зависимости от количества слоев. На вставке приведены значения упругих констант C_{11} и C_{12} (закрашенные столбцы) и значения скоростей продольных и v_{LA} и поперечных v_{TA} акустических волн (заштрихованные столбцы) для исследованных объемных фаз. Экспериментальные значения упругих констант для B1 фазы взяты из работы [143] и показаны черными точками с планками погрешностей.

Для исследования упругих характеристик сверхтонких графитоподобных пленок хлорида натрия были рассчитаны двумерные упругие константы C'_{11} и C'_{12} (размерность Н/м) и упругие константы C_{11} и C_{12} для исследуемых объемных

фаз (В1, W и G). Результаты расчетов показаны на Рис. 5-8 б. Получено, что рассчитанные двумерные упругие константы для графитоподобной фазы линейно увеличиваются с увеличением толщины пленок (количества слоев).

Полученные значения для упругих констант C_{11} и C_{12} объемных фаз показаны во вставке к Рис. 5-8 б. Из рисунка видно, что полученные значения упругих констант для фазы В1 ($C_{11} = 39.9$ ГПа, $C_{12} = 13.1$ ГПа) хорошо согласуются с экспериментальными данными ($C_{11} = 48.2 \pm 1.4$ ГПа, $C_{12} = 12.8 \pm 0.8$ ГПа) [143], которые обозначены черными точками с планками погрешностей. Упругие константы C_{11} , C_{12} для гексагональных фаз W- и G-NaCl также были рассчитаны, и равны 31.6 ГПа, 14.6 ГПа и 35.6 ГПа, 28.2 ГПа, соответственно. Следует отметить, что отличительной особенностью G-NaCl фазы является сравнительно высокое значение константы C_{12} , по сравнению с другими фазами. Двумерные упругие константы не могут быть сравнены с константами для объемных фаз, вследствие разных размерностей. Однако, они могут быть использованы для расчета более важных характеристик материала – скоростей акустических волн, и, кроме того, скорости распространения акустических волн в двумерных материалах можно сравнивать с соответствующими значениями для кристаллических фаз.

Скорости распространения продольных и поперечных акустических волн могут быть оценены исходя из рассчитанных упругих констант с помощью следующих выражений: $v_{LA} = \sqrt{C_{11}/\rho}$ и $v_{TA} = \sqrt{\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})/\rho}$, где ρ – это плотность (кг/м^3).

Полученные значения скоростей акустических волн для кристаллических фаз хлорида натрия изображены на вставке к Рис. 5-8 б. Скорости акустических волн для фазы В1 равны $v_{LA} = 4.31$ км/с, $v_{TA} = 2.49$ км/с, что хорошо согласуется с соответствующими экспериментальными данными ($v_{LA} = 4.66 \pm 0.06$ км/с, $v_{TA} = 2.82 \pm 0.08$ км/с) [143]. Следует отметить, что скорость продольных акустических волн для кристаллической W-NaCl фазы ($v_{LA} = 4.45$ км/с) очень близка по значению с соответствующей величиной для графитовой фазы ($v_{LA} = 4.43$ км/с)

и немного больше, чем для кубической фазы (см. вставку к Рис. 5-8 б). Сравнительно большее значение упругой константы C_{12} для G-NaCl фазы приводит к меньшим скоростям поперечных акустических волн ($v_{TA} = 1.43$ км/с), по сравнению с остальными фазами. В случае графитоподобных пленок нанометровой толщины, скорости как продольных, так и поперечных акустических волн практически не зависят от толщины пленок и осциллируют около значения для кристаллической G-NaCl фазы.

ГЛАВА 6. Флексоэлектрический эффект в sp^2 -гибридизованных углеродных наноструктурах

В данной главе рассматриваются результаты по исследованию флексоэлектрического эффекта в различных графеновых наноструктурах.

6.1. Расширение теории флексоэлектрического эффекта на структуры с неэквивалентными атомами

Индукцированный дипольный момент посредством искривления структуры непосредственно связан с деформацией электронной плотности и потерей зеркальной симметрии исходной системы относительно плоскости графенового листа. Предположим возможность получения величины дипольного момента каждого отдельного атома таких высокосимметричных структур, как нанотрубки и высокосимметричные фуллерены (C_{60} , C_{20} и C_8). Действительно, полная электронная плотность данных наноструктур может быть разложена на атомарные плотности в связи с ковалентной природой связей и, следовательно, может быть рассчитан дипольный момент каждого атома. Данный эффект был рассмотрен для случая углеродных нанотрубок [38], при этом в диссертационной работе мы расширили его – сначала на высокосимметричные фуллерены и нанотрубки малого диаметра и другой хиральности, а затем и на углеродные наноконусы. Ранее [38] была получена линейная зависимость атомного дипольного момента от кривизны структуры, показанная во вставке к Рис. 6-1 а. Однако, сильно деформированные наноструктуры (нанотрубки (2,2), (3,3), (4,4) и фуллерен C_8) не подчиняются линейной зависимости из-за сильных искажений структуры. Следует отметить, что в случае фуллеренов была использована двойная кривизна, вследствие сферической формы молекул, которая содержит две Гауссовы кривизны [144]. Из полученной линейной зависимости был рассчитан флексоэлектрический коэффициент $f_R = 0.80 \text{ Д}\cdot\text{Å}$, который находится в хорошем согласии с литературными данными, рассчитанными для углеродных нанотрубок ($0.82 \text{ Д}\cdot\text{Å}$ [38]) и изогнутого графенового листа ($0.75\text{-}0.90 \text{ Д}\cdot\text{Å}$ [144]), соответственно.

Заметим, что кривизна не является единственной характеристикой, которой может быть описано возникновение дипольного момента наноструктуры. Второй такой характеристикой является пирамидальный угол $\Theta_{\sigma\pi}$, который равен углу между σ и π орбиталями атома (также часто применяется $\theta_p = \Theta_{\sigma\pi} - \pi/2$), и равен $\pi/2$ для планарной системы. Пирамидальный угол позволяет описать локальные искажения углеродной сетки, и непосредственно связан с локальными свойствами структуры, такими как механическое напряжение или химическая активность [145,146]. В случае однородного изгиба соотношение между пирамидальным углом и кривизной структуры может быть определено следующим образом:

$$\mu = f_{\theta_p} \cdot \theta_p = F \cdot \kappa \quad (6.1)$$

где f_{θ_p} – флексоэлектрический коэффициент, который зависит от пирамидального угла структуры, θ_p – пирамидальный угол, κ – кривизна структуры, F – флексоэлектрический коэффициент, зависящий от кривизны.

В случае углеродных нанотрубок, пирамидальный угол может быть выражен через кривизну как $\sin(\theta_p) \approx d/4R$, в то время как для фуллеренов величина пирамидального угла будет в два раза больше $\sin(\theta_p) \approx d/2R$ [145], где d – межатомное расстояние, R – радиус нанотрубки или фуллерена, соответственно.

Линейная зависимость атомного дипольного момента от пирамидального угла показана на Рис. 6-1 а. Важность использования пирамидального угла заключается в возможности расширения анализа флексоэлектрических свойств на любые углеродные sp^2 – гибридные наноструктуры с неоднородной кривизной. В качестве примера были исследованы структуры двух фуллеренов C_{80} (симметрия I_h) и C_{84} (симметрия C_s) содержащие неэквивалентные атомы. Атомная структура фуллеренов и распределение атомного дипольного момента показаны на Рис. 6-1 б.

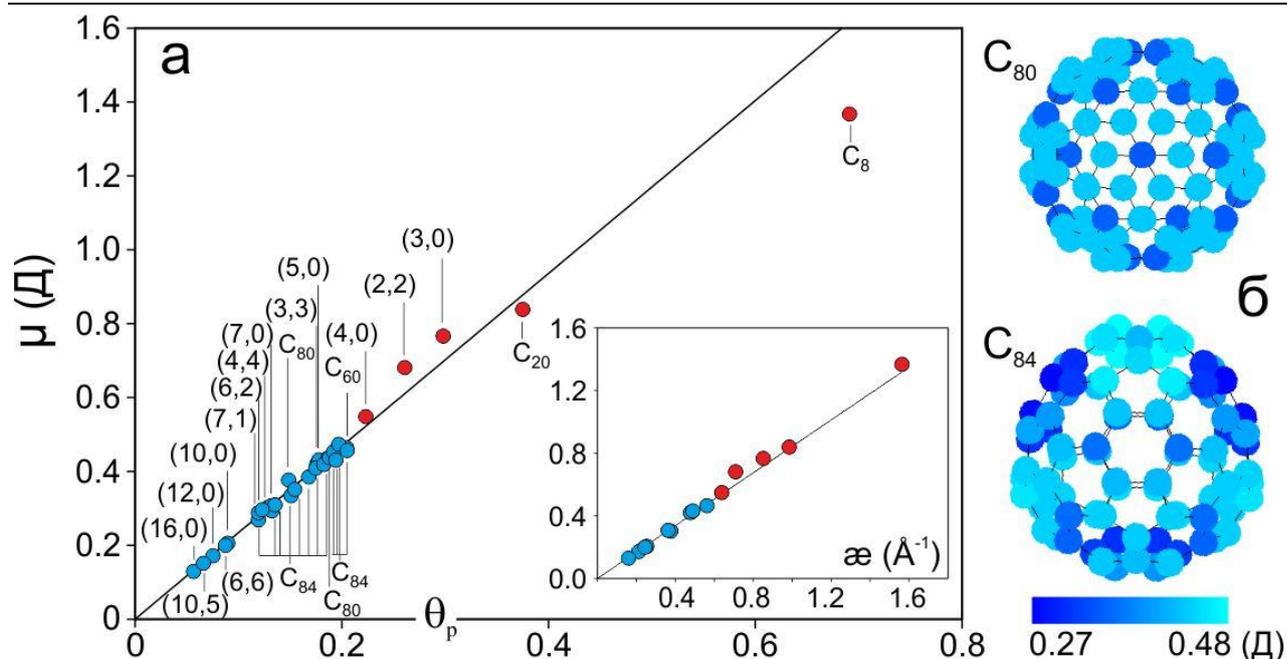


Рис. 6-1. а) Рассчитанные атомные дипольные моменты μ для углеродных наноструктур в зависимости от пирамидального угла и кривизны. Вставка показывает зависимость атомного дипольного момента от кривизны для систем, состоящих только из эквивалентных атомов, где кривизна равна $1/R$ в случае нанотрубок и $1/2R$ в случае фуллеренов. Красными точками отмечены сильно искаженные структуры, чей дипольный момент не подчиняется линейной зависимости. б) Распределение атомного дипольного момента для фуллеренов C_{80} и C_{84} . Различные цвета соответствуют различной величине дипольного момента (см. легенду).

Структура фуллерена C_{80} состоит из двух неэквивалентных атомов, вследствие I_h симметрии, в то время как фуллерен C_{84} , обладающий более низкой симметрией (C_s), имеет 42 неэквивалентных атома в своей структуре и такое же количество различных атомных дипольных моментов. Следует отметить, что атомные дипольные моменты всех рассчитанных углеродных наноструктур хорошо укладываются в линейную зависимость. Из аппроксимации полученной зависимости был рассчитан флексоэлектрический коэффициент, зависящий от пирамидального угла, равный $f_{\theta p} = 2.34$ Д/рад.

6.2. Графеновые наноконусы

6.2.1. Атомная структура

Модель атомного дипольного момента была использована для исследования флексоэлектрического эффекта в графеновых наноконусах, которые были получены в ряде экспериментов [39–41]. Структура графенового наноконуса основана на изогнутом графеновом листе, состоящая из свернутого графена и вершины с пентагональными дефектами, отвечающими за положительную кривизну.

В диссертационной работе изучались графеновые наноконусы с углами при вершине равными 112.9° , 83.6° , 60° , 38.9° и 19.2° . Так, на Рис. 6-2 представлена атомная структура графеновых наноконусов с различными углами при вершине, а также общая схема графенового конуса.

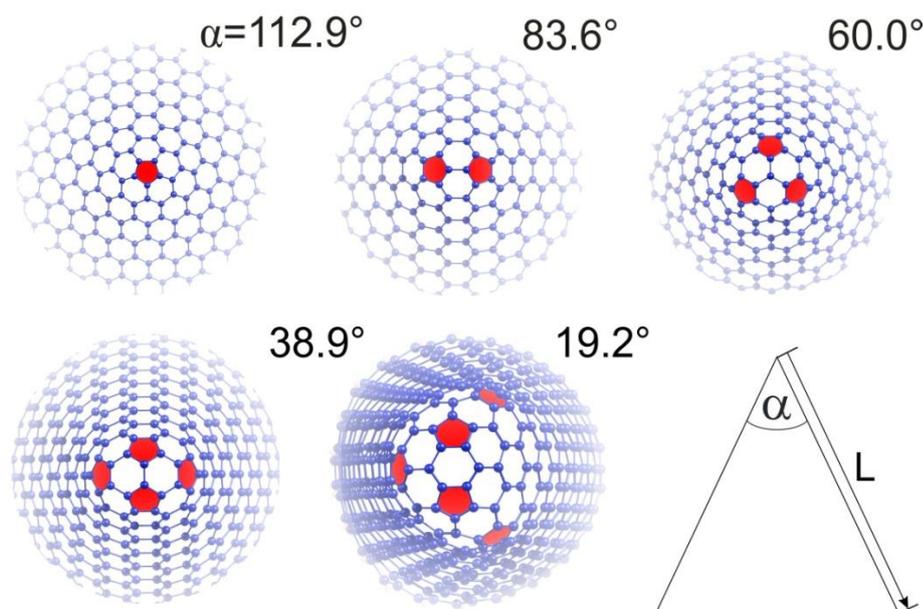


Рис. 6-2. Атомная структура конусов с углами при вершине α равными 112.9° , 83.6° , 60.0° , 38.9° и 19.2° с выделенными пентагональными дефектами, а также схематическое изображение структуры конуса с углом α и длиной L

Расчеты проводились с использованием программного пакета SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [147,148] в приближении локальной электронной плотности. Исследуемые структуры рассчитывались с помощью метода сверхъядер, с вакуумным промежутком между

образами не менее 20 Å, чтобы избежать взаимодействия между ними. Оптимизация геометрии структуры проводилась до тех пор, пока остаточные межатомные силы не станут меньше 0.04 эВ/Å. Энергия обрезания псевдопотенциала в реальном пространстве 200 Ридберг для релаксации геометрии молекул и расчета дипольного момента двойной симметричной структуры, и 350 Ридберг для расчета электронной плотности.

Для оценки флексоэлектрического эффекта в конусах с большим количеством атомов релаксация проводилась методом классической молекулярной динамики с использованием потенциала Бреннера [121], реализованного в программном пакете LAMMPS [116].

6.2.2. Зависимость дипольного момента от кривизны

Было показано, что полный дипольный момент конуса может быть разделен на две части. Первая часть вызвана кривизной графенового листа (флексоэлектрический эффект), вторая часть вызвана перераспределением электронной плотности в области нижнего края конуса. Первая часть может быть посчитана аналитически путем интегрирования атомного дипольного момента по поверхности конуса:

$$d = \frac{1}{S_0} \int_0^{\Delta L} 2\pi r \cdot \frac{f_R}{r} dz = \frac{\pi}{S_0} f_R \int_0^{\Delta L} dL \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right), \quad (6.2)$$

где α – угол при вершине конуса, S_0 – площадь одного атома углерода, f_R – флексоэлектрический коэффициент углерода. Следует обратить внимание, что искомой величиной будет являться проекция дипольного момента параллельная высоте конуса. Таким образом:

$$d_{\text{flex}} = d \cdot \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{\pi}{S_0} f_R \int_0^{\Delta L} dL \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right). \quad (6.3)$$

Проведя интегрирование уравнения (6.3) было получено соотношение между дипольным моментом, вызванным флексоэлектрическим эффектом и кривизной конуса:

$$d_{\text{flex}}(\Delta L) = \frac{\pi}{S_0} f_R \Delta L \sin(\alpha) + d_{\text{cap}}, \quad (6.4)$$

где ΔL – расстояние между вершиной конуса и его концом, d_{cap} – дипольный момент вершины графенового конуса, который не зависит от длины конуса.

Из уравнения (6.4) следует, что (а) зависимость дипольного момента конуса от длины должна быть линейной; (б) зависимость дипольного момента от угла раствора конуса должна подчиняться синусоидальному закону; (в) наибольший дипольный момент среди конусов одинаковой длины будет наблюдаться у конуса с углом при вершине близким к 90° . На Рис. 6-3 а показана рассчитанная при помощи коэффициента f_{op} зависимость дипольного момента конусов от длины, которая подтверждает оба вышеперечисленных вывода. На Рис. 6-3 б представлена зависимость флексоэлектрического дипольного момента нормированного на единицу длины конуса, в зависимости от угла конуса. Угол в 0° соответствует предельному случаю конуса с параллельными стенками. Таким случаем, например, является углеродная нанотрубка, дипольный момент которой не будет зависеть от длины, а лишь вершина нанотрубки будет вносить постоянный вклад в дипольный момент.

Вывод уравнения (6.4) производился в предположении постоянной длины рассматриваемых конусов, которое не ограничивало величину поверхности конуса. Однако следует отметить, что корректнее будет проводить сравнение конусов с «равной массой», которое может быть сделано путем смены пределов интегрирования в уравнении (6.2) с длины конуса на боковую поверхность конуса ΔS между вершиной конуса и его концом. Используя выражение $\Delta S = \pi \Delta L^2 \sin(\alpha/2)$, и подставляя его в уравнение (6.2), получим:

$$d_{\text{flex}}(S) = \frac{2\sqrt{\pi}}{S_0} f_R \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \sqrt{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} S. \quad (6.5)$$

Из полученного уравнения следует, что наибольшим дипольным моментом среди конусов с «равной массой» будут обладать конусы с углом при вершине

близким к 70.5° . Таким образом, максимальным дипольным моментом, среди исследованных конусов, будут обладать конусы с углом при вершине 60.0° и 83.6° . Полученная зависимость хорошо согласуется с расчетными данными, изображенными на Рис. 6-3 б, которые подчиняются закону $\sim \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)\sqrt{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}$.

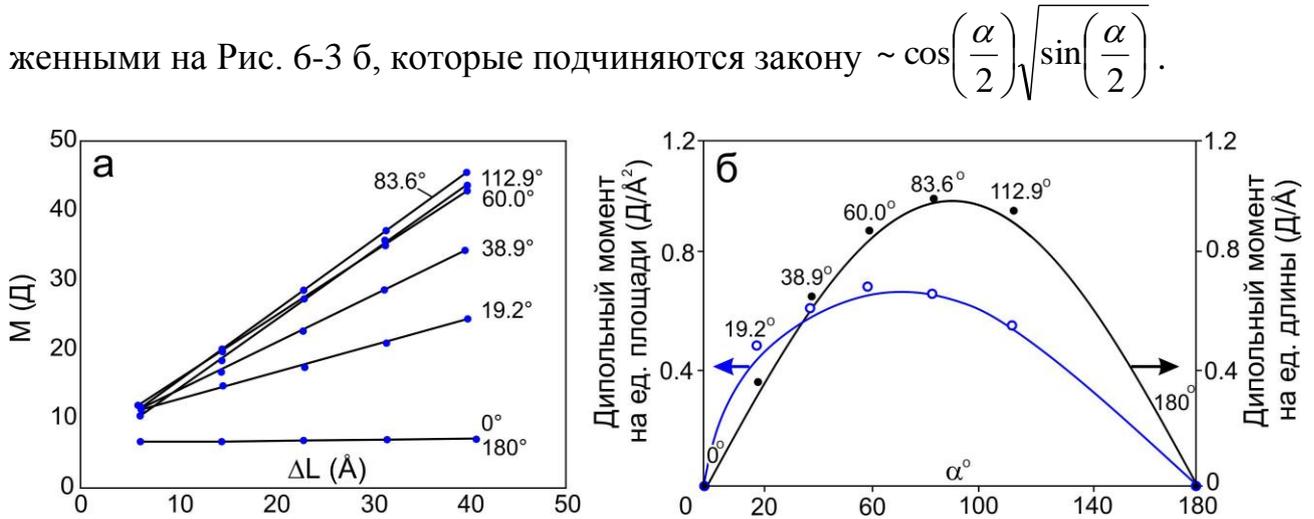


Рис. 6-3. а) Зависимость флексоэлектрического дипольного момента конуса от длины; б) Зависимость флексоэлектрического дипольного момента, нормированного на боковую площадь (пустые выколотые точки) и длину конуса (черные точки), от угла при вершине конуса, 0° соответствует нанотрубке (5,5), 180° соответствует графеновому листу.

6.2.3. Расчет дипольного момента из первых принципов

Вторая часть полного дипольного момента, вызванная перераспределением электронной плотности на краю конуса, не имеет флексоэлектрическую природу и зависит от типа пассивации края, которую при расчетах следует избегать. Для этого были рассмотрены симметричные структуры, состоящие из конусов, соединенных друг с другом краями (см. Рис. 6-4 а). Таким образом, был исключен вклад от пассивированных краев в дипольный момент конуса. Полный дипольный момент симметричного двойного конуса равен нулю. Для расчета дипольного момента отдельного конуса электронная плотность симметричной структуры разрезалась пополам по месту соединения конусов (плоскость зеркального отражения симметричного двойного конуса) и рассчитывался дипольный момент половины симметричного двойного конуса.

Таким образом, была получена зависимость флексоэлектрического дипольного момента от длины конуса, а также от угла при вершине. На Рис. 6-4 а представлена структура двойных симметричных конусов с углами при вершине 83.6° и 38.9° . На Рис. 6-4 б представлены полученные зависимости флексоэлектрического дипольного момента конусов от длины.

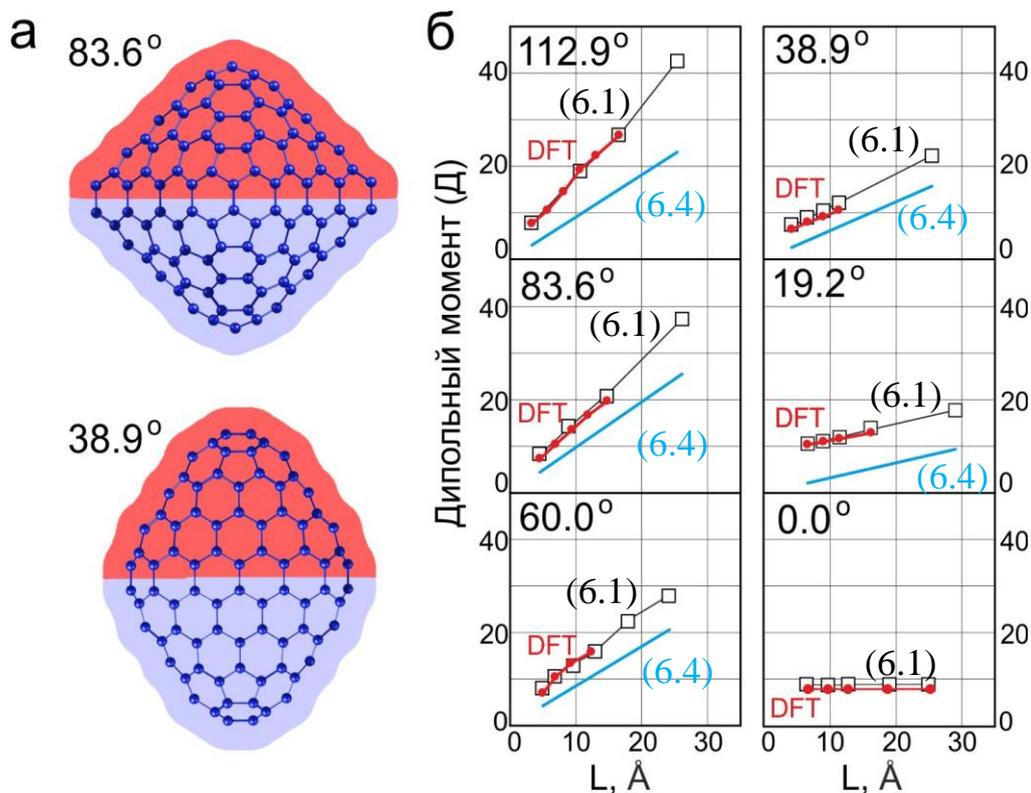


Рис. 6-4. а) Атомная структура и распределение заряда в симметричных конусах с углами при вершине 83.6° и 38.9° , часть электронной плотности которая использовалась для расчета дипольного момента отмечена красным; б) Зависимость флексоэлектрического дипольного момента графеновых наноконусов от длины конуса, рассчитанные различными методами (красная кривая – DFT расчеты с использованием электронной плотности; черная кривая с квадратами – линейное соотношение между дипольным моментом и пирамидальным углом структуры; голубая линия – аналитическое уравнение (6.4)); 0° соответствует нанотрубке (5,5), 180° соответствует графеновому листу.

Для сравнения, на графике представлена зависимость флексоэлектрического дипольного момента, полученная для тех же структур, но с помощью линейного соотношения между дипольным моментом и пирамидальным углом

(черная кривая на Рис. 6-4 б). Также на Рис. 6-4 б приведены результаты расчёта дипольного момента, полученного из аналитической формулы (6.4). Меньшее значение дипольного момента, посчитанное последним способом, объясняется тем, что вклад вершины конуса в дипольный момент не учитывался. Различия между углом наклона кривой дипольного момента от длины конусов с углом при вершине в 112.9° обусловлены деформацией угла конуса в двойной симметричной структуре. Идеальное согласование между тремя типами рассчитанных данных позволяет говорить об исключительно флексоэлектрической природе дипольного момента в графеновых конусах, а также о применимости данной методики к предсказанию флексоэлектрического дипольного момента в любых графеноподобных углеродных наноструктурах (деформированных в относительно небольшой степени, чтобы выполнялась линейная зависимость (6.1)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено моделирование атомной структуры сверхтонких алмазных пленок нанометровой толщины. Предсказан и исследован эффект химически индуцированного фазового перехода, позволяющий получать сверхтонкие алмазные пленки из многослойного графена только посредством адсорбции адатомов на его поверхность без приложения внешнего давления. Показано, что различное расположение адатомов на поверхности многослойного графена может привести к образованию пленок как со структурой кубического алмаза, так и со структурой гексагонального алмаза. Построенная фазовая диаграмма состояния сверхтонких углеродных пленок в зависимости от толщины позволяет предсказать условия образования таких объектов. Полученные результаты подтверждаются экспериментальными работами, где сверхтонкие алмазные пленки были получены из многослойного графена как под действием внешнего давления, так и путем осаждения адатомов на поверхность.

С помощью эффекта химически индуцированного фазового перехода объяснен экспериментально наблюдаемый процесс образования алмазных нанокластеров в функционализированном антрацитовом угле под действием электронного пучка. Полученный результат позволяет сделать вывод, что активационный барьер перехода графитового кластера в алмазный кластер будет иметь место только для кластеров больше 14 нм, в то время как меньшие частицы могут быть получены только химической функционализацией графеносодержащих материалов.

Проведенный расчет электронных и механических свойств сверхтонких пленок со структурой алмаза и лонсдейлита в зависимости от толщины показал, что пленки со структурой лонсдейлита обладают наибольшими механическими показателями не только по сравнению с алмазными пленками, но и по сравнению со всеми известными материалами, за исключением кристалла лонсдейлита и графена.

В процессе детального исследования процесса расщепления сверхтонких пленок со структурой цинковой обманки и каменной соли было показано, что

сверхтонкие пленки из карбида кремния, фосфата бора и хлорида натрия также подвержены графитизации, что в случае карбида кремния хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

Изучены свойства и построена фазовая диаграмма состояния трех фаз NaCl (W, B1 и B2). В ходе детального исследования процесса графитизации сверхтонких пленок хлорида натрия было показано, что основной причиной расщепления кубических B1-NaCl пленок является дипольный момент, ориентированный перпендикулярно поверхности (111), приводящий к увеличению поверхностной энергии и делающий поверхность нестабильной. Также исследованы механические и электронные свойства сверхтонких графеноподобных пленок хлорида натрия в зависимости от количества слоев.

Получена зависимость флексоэлектрического дипольного момента от кривизны для однородно деформированных структур, а также показано, что он зависит от пирамидального угла для низкосимметричных структур. Детально исследован флексоэлектрический эффект на примере низкосимметричных структур – графеновых наноконусов. Получена зависимость флексоэлектрического дипольного момента конусов от их геометрических параметров и показана применимость данной методики к предсказанию флексоэлектрического дипольного момента в графеноподобных углеродных наноструктурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elias, D. C., Nair, R. R., Mohiuddin, T. M. G., Morozov, S. V., Blake, P., Halsall, M. P., Ferrari, A. C., Boukhvalov, D. W., Katsnelson, M. I., Geim, A. K., Novoselov, K. S., Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane // *Science* 2009. V. 323. P. 610–613.
2. Gómez-Navarro, C., Meyer, J. C., Sundaram, R. S., Chuvilin, A., Kurasch, S., Burghard, M., Kern, K., Kaiser, U., Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 1144–1148.
3. Nair, R. R., Ren, W., Jalil, R., Riaz, I., Kravets, V. G., Britnell, L., Blake, P., Schedin, F., Mayorov, A. S., Yuan, S., Katsnelson, M. I., Cheng, H.-M., Strupinski, W., Bulusheva, L. G., Okotrub, A. V., Grigorieva, I. V., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Geim, A. K., Fluorographene A Two-Dimensional Counterpart of Teflon // *Small* 2010. V. 6. P. 2877–2884.
4. Zhang, Z., Zeng, X. C., Guo, W., Fluorinating Hexagonal Boron Nitride into Diamond-Like Nanofilms with Tunable Band Gap and Ferromagnetism // *J Am Chem Soc* 2011. V. 133. P. 14831–14838.
5. Lin, S. S., Light-Emitting Two-Dimensional Ultrathin Silicon Carbide // *J Phys Chem C* 2012. V. 116. P. 3951–3955.
6. Claeysens, F., Freeman, C. L., Allan, N. L., Sun, Y., Ashfold, M. N. R., Harding, J. H., Growth of ZnO Thin Films—experiment and Theory // *J Mater Chem* 2005. V. 15. P. 139–148.
7. Tsipas, P., Kassavetis, S., Tsoutsou, D., Xenogiannopoulou, E., Golias, E., Giamini, S. A., Grazianetti, C., Chiappe, D., Molle, A., Fanciulli, M., Dimoulas, A., Evidence for Graphite-like Hexagonal AlN Nanosheets Epitaxially Grown on Single Crystal Ag(111) // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. P. 251605.
8. Geim, A. K., Novoselov, K. S., The Rise of Graphene. // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. P. 183–91.
9. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science* 2004. V. 306. P. 666–669.
10. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., Firsov, A. A., Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene // *Nature* 2005. V. 438. P. 197–200.
11. Сорокин, П. Б., Чернозатонский, Л. А., Полупроводниковые наноструктуры на основе графена // *УФН* 2013. V. 183. P. 113–132.
12. Shioyama, H., Cleavage of Graphite to Graphene // *J Mat Sci Lett* 2001. V. 20. P. 499–500.
13. Viculis, L. M., Mack, J. J., Kaner, R. B., A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls // *Science* 2003. V. 299. P. 1361.
14. Horiuchi, S., Gotou, T., Fujiwara, M., Asaka, T., Yokosawa, T., Matsui, Y., Single Graphene Sheet Detected in a Carbon Nanofilm // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. P. 2403.

15. Affoune, A., Prasad, B., Sato, H., Enoki, T., Kaburagi, Y., Hishiyama, Y., Experimental Evidence of a Single Nano-Graphene // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 348. P. 17–20.
16. Peierls, R. E., Quelques Proprietes Typiques Des Corps Solides // *Ann H Poincare* 1935. V. 5. P. 177–222.
17. Mermin, N. D., Crystalline Order in Two Dimensions // *Phys. Rev.* 1968. V. 176. P. 250.
18. Nelson, D. R., Piran, T., Weinberg, S., Eds. , World Scientific, Singapore EDI - 2 - 2004.
19. Nelson, D. R., Peliti, L., Fluctuations in Membranes with Crystalline and Hexatic Order // *J. Phys.* 1987. V. 48. P. 1085–1092.
20. Le Doussal, P., Radzihovsky, L., Self-Consistent Theory of Polymerized Membranes. // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 69. P. 1209–1212.
21. Meyer, J. C., Geim, A. K., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Roth, S., The Structure of Suspended Graphene Sheets. // *Nature* 2007. V. 446. P. 60–3.
22. Sinitskii, A., Kosynkin, D. V., Dimiev, A., Tour, J. M., Corrugation of Chemically Converted Graphene Monolayers on SiO₂ // *ACS Nano* 2010. V. 4. P. 3095–3102.
23. Fasolino, A., Los, J. H., Katsnelson, M. I., Intrinsic Ripples in Graphene. // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. P. 858–61.
24. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. // *Science* 2008. V. 321. P. 385–8.
25. Van Liera, G., Van Alsenoyb, C., Van Dorenc, V., Geerlingsd, P., Ab Initio Study of the Elastic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes and Graphene // *Chem Phys Lett* 2000. V. 326. P. 181–185.
26. Konstantinova, E., Dantas, S. O., Barone, P. M. V. B., Electronic and Elastic Properties of Two-Dimensional Carbon Planes // *Phys Rev B* 2006. V. 74. P. 035417.
27. Чернозатонский, Л. А., Сорокин, П. Б., Квашнин, А. Г., Квашнин, Д. Г., Алмазоподобный нанослой C₂H – диамант: моделирование структуры и свойств // *Письма В ЖЭТФ* 2009. V. 90. P. 144–148.
28. Чернозатонский, Л. А., Сорокин, П. Б., Белова, Е. Э., Брюнинг, Й., Федоров, А. С., Сверхрешетки, состоящие из «линий» адсорбированных пар атомов водорода на графене // *Письма В ЖЭТФ* 2007. V. 85. P. 84–89.
29. Berger, C., Song, Z., Li, X., Wu, X., Brown, N., Naud, C., Mayou, D., Li, T., Hass, J., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N., de Heer, W. A., Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene // *Science* 2006. V. 312. P. 1191–1196.
30. Han, M. Y., Özyilmaz, B., Zhang, Y., Kim, P., Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons // *Phys Rev Lett* 2007. V. 98. P. 206805–206809.
31. Chernozatonskii, L. A., Sorokin, P. B., Brüning, J. W., Two-Dimensional Semiconducting Nanostructures Based on Single Graphene Sheets with Lines of Adsorbed Hydrogen Atoms // *Appl Phys Lett* 2007. V. 91. P. 183103–183106.
32. Ryu, S., Han, M. Y., Maultzsch, J., Heinz, T. F., Kim, P., Steigerwald, M. L., Brus, L. E., Reversible Basal Plane Hydrogenation of Graphene. // *Nano Lett.* 2008. V. 8. P. 4597–602.

33. Luo, Z., Yu, T., Kim, K., Ni, Z., You, Y., Lim, S., Shen, Z., Wang, S., Lin, J., Thickness-Dependent Reversible Hydrogenation of Graphene Layers // *ACS Nano* 2009. V. 3. P. 1781–1788.
34. Duplock, E. J., Scheffler, M., Lindan, P. J. D., Hallmark of Perfect Graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. P. 225502–225505.
35. Ruoff, R., Graphene: Calling All Chemists // *Nat. Nanotechnol.* 2008. V. 3. P. 10–11.
36. Singh, A. K., Yakobson, B. I., Electronics and Magnetism of Patterned Graphene Nanoroads. // *Nano Lett.* 2009. V. 9. P. 1540–3.
37. Sofo, J. O., Chaudhari, A. S., Barber, G. D., Graphane: A Two-Dimensional Hydrocarbon // *Phys Rev B* 2007. V. 75. P. 153401–153404.
38. Dumitrica, T., Landis, C. M., Yakobson, B. I., Curvature-Induced Polarization in Carbon Nanoshells // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 360. P. 182–188.
39. Ge, M., Sattler, K., Observation of Fullerene Cones // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 220. P. 192–196.
40. Krishnan, A., Dujardin, E., Treacy, M. M. J., Hugdahl, J., Lynum, S., Ebbesen, T. W., Graphitic Cones and the Nucleation of Curved Carbon Surfaces // *Nature* 1997. V. 388. P. 451–454.
41. Naess, S. N., Elgsaeter, A., Helgesen, G., Knudsen, K. D., Carbon Nanocones: Wall Structure and Morphology // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2009. V. 10. P. 065002.
42. Pakdel, A., Zhi, C., Bando, Y., Golberg, Low-Dimensional Boron Nitride Nanomaterials // *Materialstoday* 2012. V. 15. P. 256–265.
43. Li, L. H., Cervenka, J., Watanabe, K., Taniguchi, T., Chen, Y., Strong Oxidation Resistance of Atomically Thin Boron Nitride Nanosheets // *ACS Nano* 2014. V. 8. P. 1457–1462.
44. Liu, Z., Gong, Y., Zhou, W., Ma, L., Yu, J., Idrobo, J. C., Jung, J., MacDonald, A. H., Vajtai, R., Lou, J., Ajayan, P. M., Ultrathin High-Temperature Oxidation-Resistant Coatings of Hexagonal Boron Nitride // *Nat Comm* 2013. V. 4. P. 2541.
45. Katsnelson, M. I., Graphene: Carbon in Two Dimensions // *Mater. Today* 2007. V. 10. P. 20–27.
46. Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N., Strano, M. S., Electronics and Optoelectronics of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides // *Nat. Nanotechnol.* 2012. V. 7. P. 699–712.
47. Liu, H., Neal, A. T., Zhu, Z., Luo, Z., Xu, X., Tománek, D., Ye, P. D., Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility // *ACS Nano* 2014. V. 8. P. 4033–4041.
48. Ataca, C., Şahin, H., Ciraci, S., Stable, Single-Layer MX₂ Transition-Metal Oxides and Dichalcogenides in a Honeycomb-Like Structure // *J. Phys. Chem. C* 2012. V. 116. P. 8983–8999.
49. Lin, Y.-C., Dumcenco, D. O., Huang, Y.-S., Suenaga, K., Atomic Mechanism of the Semiconducting-to-Metallic Phase Transition in Single-Layered MoS₂ // *Nat. Nanotechnol.* 2014. V. 9. P. 391–396.

50. Li, X., Mullen, J. T., Jin, Z., Borysenko, K. M., Buongiorno Nardelli, M., Kim, K. W., Intrinsic Electrical Transport Properties of Monolayer Silicene and MoS₂ from First Principles // *Phys. Rev. B* 2013. V. 87. P. 115418.
51. Radisavljevic, B., Kis, A., Mobility Engineering and a Metal–insulator Transition in Monolayer MoS₂ // *Nat. Mater.* 2013. V. 12. P. 815–820.
52. Li, L., Yu, Y., Ye, G. J., Ge, Q., Ou, X., Wu, H., Feng, D., Chen, X. H., Zhang, Y., Black Phosphorus Field-Effect Transistors // *Nat. Nanotechnol.* 2014. V. 9. P. 372–377.
53. Cao, Y., Mishchenko, A., Yu, G. L., Khestanova, K., Rooney, A., Prestat, E., Kretinin, A. V., Blake, P., Shalom, M. B., Balakrishnan, G., Grigorieva, I. V., Novoselov, K. S., Piot, B. A., Potemski, M., Watanabe, K., Taniguchi, T., Haigh, S. J., Geim, A. K., Gorbachev, R. V., Quality Heterostructures from Two Dimensional Crystals Unstable in Air by Their Assembly in Inert Atmosphere // *ArXiv150203755 Cond-Mat* 2015. .
54. Freeman, C. L., Claeysens, F., Allan, N. L., Harding, J. H., Graphitic Nanofilms as Precursors to Wurtzite Films: Theory. // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 066102.
55. Wang, Z., Zu, X., Xiao, H., Gao, F., Weber, W. J., Tuning the Band Structures of Single Walled Silicon Carbide Nanotubes with Uniaxial Strain: A First Principles Study // *Appl Phys Lett* 2008. V. 92. P. 183116.
56. Gali, A., Ab Initio Study of Nitrogen and Boron Substitutional Impurities in Single-Wall SiC Nanotubes // *Phys Rev B* 2006. V. 73. P. 245415.
57. Look, D. C., Recent Advances in ZnO Materials and Devices // *Mater Sci Eng B* 2001. V. 80. P. 383.
58. Федоров, А. С., Сорокин, П. Б., Аврамов, П. В., Овчинников, С. Г., СО РАН, Новосибирск - 2006.
59. Лундквист, С., Марч, Н., М.: Мир - 1987.
60. Thomas, L. H., The Calculation of Atomic Fields // *Math Proc Cam Philos Soc* 1927. V. 23. P. 542–548.
61. Fermi, E., *Nuovo Cimento* // *Nuovo Cimento* 1934. V. 2. P. 157.
62. March, N. H., *Theor. Chem.: A Specialist's Periodic Report* // *Science* 1981. V. 4. .
63. March, N. H., The Thomas-Fermi Approximation in Quantum Mechanics // *Adv Phys* 1957. V. 6. P. 1–101.
64. Kohanoff, J., Gidopoulos, N. I., in *Handb. Mol. Phys. Quantum Chem. V2 Part 5 Chap 26* (Ed.: S. Wilson), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2003, pp. 532–568.
65. Jones, R. O., Gunnarsson, O., The Density Functional Formalism, Its Applications and Prospects // *Rev Mod Phys* 1989. V. 61. P. 689–746.
66. Кон, В., Электронная структура вещества — волновые функции и функционалы плотности // *УФН* 2002. V. 172. P. 336–348.
67. Kohn, W., Sham, L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys RevB* 1965. V. 140. P. A1133–A1138.
68. Hohenberg, P., Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas // *Phys Rev* 1964. V. 136. P. B864.

69. Kohn, W., Proc. Of The Intern. School Of Physics «Enrico Fermi», Course 89, Amsterdam: North-Holland - 1965.
70. Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., Joannopoulos, J. D., Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients // *Rev Mod Phys* 1992. V. 64. P. 1045–1097.
71. Wigner, E. P., Effects of the Electron Interaction on the Energy Levels of Electrons in Metals // *Trans Faraday Soc* 1938. V. 34. P. 678–685.
72. Ceperley, D., Ground State of the Fermion One-Component Plasma: A Monte Carlo Study in Two and Three Dimensions // *Phys. Rev. B* 1978. V. 18. P. 3126.
73. Ceperley, D. M., Alder, B., Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method // *Phys. Rev. Lett.* 1980. V. 45. P. 566–569.
74. Perdew, J. P., Zunger, A., Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems // *Phys. Rev. B* 1981. V. 23. P. 5048.
75. Fuchs, M., Scheffler, M., Ab Initio Pseudopotentials for Electronic Structure Calculations of Poly-Atomic Systems Using Density-Functional Theory // *Comp Phys Comm* 1999. V. 119. P. 67–98.
76. Perdew, J. P., Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev. B* 1986. V. 33. P. 8822.
77. Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys Rev Lett* 1997. V. 78. P. 1396–1396.
78. Perdew, J. P., Wang, Y., Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy // *Phys. Rev. B* 1992. V. 45. P. 13244.
79. Perdew, J. P., Chevary, J., Vosko, S., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D., Fiolhais, C., Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation // *Phys. Rev. B* 1992. V. 46. P. 6671.
80. Asada, T., Terakura, K., Generalized-Gradient-Approximation Study of the Magnetic and Cohesive Properties of Bcc, Fcc, and Hcp Mn // *Phys. Rev. B* 1993. V. 47. P. 15992.
81. Eder, M., Hafner, J., Moroni, E. ., Structure and Magnetic Properties of Thin Mn/Cu(001) and CuMn/Cu(100) Films // *Surf Sci Lett* 1999. V. 423. P. 244–249.
82. Pérez-Jordá, J., Becke, A. D., A Density-Functional Study of van Der Waals Forces: Rare Gas Diatomics // *Chem Phys Lett* 1995. V. 233. P. 134–137.
83. Kern, G., Kresse, G., Hafner, J., Ab Initio Calculation of the Lattice Dynamics and Phase Diagram of Boron Nitride // *Phys Rev B* 1999. V. 59. P. 8551–8559.
84. Murnaghan, F. D., The Compressibility of Media under Extreme Pressures // *Proc Natl Acad Sci U A* 1944. V. 30. P. 244–247.
85. Berman, R., Simon, S. F., On the Graphite - Diamond Equilibrium // *Z Elektrochem* 1955. V. 59. P. 333–338.
86. Spear, K. E., Dismukes, J. P., Wiley, New York - 1994.
87. Wen, X.-D., Hand, L., Labet, V., Yang, T., Hoffmann, R., Ashcroft, N. W., Oganov, A. R., Lyakhov, A. O., Graphane Sheets and Crystals Under Pressure // *Proc Natl Acad Sci* 2011. V. 108. P. 6833–6837.

88. Artyukhov, V. I., Chernozatonskii, L. A., Structure and Layer Interaction in Carbon Monofluoride and Graphane: A Comparative Computational Study // *J Phys Chem A* 2010. V. 114. P. 5389–5396.
89. Bhattacharya, A., Bhattacharya, S., Majumder, C., Das, G. P., Third Conformer of Graphane: A First-Principles Density Functional Theory Study // *Phys Rev B* 2011. V. 83. P. 033404.
90. Leenaerts, O., Peelaers, H., Hernández-Nieves, A. D., Partoens, B., Peeters, F. M., First-Principles Investigation of Graphene Fluoride and Graphane // *Phys Rev B* 2010. V. 82. P. 195436.
91. Lee, J.-K., Lee, S.-C., Ahn, J.-P., Kim, S.-C., Wilson, J. I. B., John, P., The Growth of AA Graphite on (111) Diamond // *J Chem Phys* 2008. V. 129. P. 234709.
92. Lui, C. H., Li, Z., Mak, K. F., Cappelluti, E., Heinz, T. F., Observation of an Electrically Tunable Band Gap in Trilayer Graphene // *Nat Phys* 2011. V. 7. P. 944–947.
93. Cong, C., Yu, T., Sato, K., Shang, J., Saito, R., Dresselhaus, G. F., Dresselhaus, M. S., Raman Characterization of ABA- and ABC-Stacked Trilayer Graphene // *ACS Nano* 2011. V. 5. P. 8760–8768.
94. Liu, Z., Suenaga, K., Harris, P. J. F., Iijima, S., Open and Closed Edges of Graphene Layers // *Phys Rev Lett* 2009. V. 102. P. 015501.
95. Lee, J.-K., Lee, S., Kim, Y.-I., Kim, J.-G., Lee, K.-I., Ahn, J.-P., Min, B.-K., Yu, C.-J., Chae, K. H., John, P., Structure of Multi-Wall Carbon Nanotubes: AA' Stacked Graphene Helices // *Appl Phys Lett* 2013. V. 102. P. 161911.
96. Елецкий, А. В., Углеродные нанотрубки // *УФН* 1997. V. 167. P. 945–9721997.
97. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Eklund, P. C., Academic Press - 1996.
98. Balmer, R. S., Brandon, J. R., Clewes, S. L., Dhillon, H. K., Dodson, J. M., Friel, I., Inglis, P. N., Madgwick, T. D., Markham, M. L., Mollart, T. P., Perkins, N., Scarsbrook, G. A., Twitchen, D. J., Whitehead, A. J., Wilma, J. J., Woollard, S. M., Chemical Vapour Deposition Synthetic Diamond: Materials, Technology and Applications // *J Phys Cond Matt* 2009. V. 21. P. 364221.
99. Flores, M. Z. S., Autreto, P. A. S., Legoas, S. B., Galvao, D. S., Graphene to Graphane: A Theoretical Study // *Nanotechnology* 2009. V. 20. P. 465704.
100. Viecelli, J. A., Bastea, S., Glosli, J. N., Ree, F. H., Phase Transformations of Nanometer Size Carbon Particles in Shocked Hydrocarbons and Explosives // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. P. 2730.
101. Zhu, L., Hu, H., Chen, Q., Wang, S., Wang, J., Ding, F, Formation and Electronic Properties of Hydrogenated Few Layer Graphene // *Nanotechnology* 2011. V. 22. P. 185202.
102. Zhou, J., Wang, Q., Sun, Q., Chen, X. S., Kawazoe, Y., Jena, P., Ferromagnetism in Semihydrogenated Graphene Sheet // *Nano Lett* 2009. V. 9. P. 3867–3870.
103. Podlivaev, A. I., Openov, L. A., On the Thermal Stability of Graphone // *Semicond.* 2011. V. 45. P. 958–961.
104. Yuan, L., Li, Z., Yang, J., Hou, J. G., Diamondization of Chemically Functionalized Graphene and graphene–BN Bilayers // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. P. 8179–8184.

105. Fahy, S., Louie, S. G., Cohen, M. L., Pseudopotential Total-Energy Study of the Transition from Rhombohedral Graphite to Diamond // *Phys Rev B* 1986. V. 34. P. 1191–1199.
106. Furthmüller, J., Hafner, J., Kresse, G., Ab Initio Calculation of the Structural and Electronic Properties of Carbon and Boron Nitride Using Ultrasoft Pseudopotentials // *Phys Rev B* 1994. V. 50. P. 15606–15622.
107. Antipina, L. Y., Sorokin, P. B., Converting Chemically Functionalized Few-Layer Graphene to Diamond Films: A Computational Study // *J Phys Chem C* 2015. V. 119. P. 2828–2836.
108. Clark, S. M., Jeon, K.-J., Chen, J.-Y., Yoo, C.-S., Few-Layer Graphene Under High Pressure: Raman and X-Ray Diffraction Studies // *Solid State Commun.* 2012. V. 154. P. 15–18.
109. Barboza, A. P. M., Guimaraes, M. H. D., Massote, D. V. P., Campos, L. C., Neto, N. M. B., Cancado, L. G., Lacerda, R. G., Chacham, H., Mazzoni, M. S. C., Neves, B. R. A., Room-Temperature Compression-Induced Diamondization of Few-Layer Graphene // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. P. 3014–3017.
110. Watanabe, N., Two Types of Graphite Fluorides, (CF)_n and (C₂F)_n, and Discharge Characteristics and Mechanisms of Electrodes of (CF)_n and (C₂F)_n in Lithium Batteries // *Solid State Ion.* 1980. V. 1. P. 87–110.
111. Sun, Y., Kuznetsov, O., Alemany, L. B., Billups, W. E., Reductive Alkylation of Anthracite: Edge Functionalization // *Energy Fuels* 2011. V. 25. P. 3997–4005.
112. Sun, Y., Alemany, L. B., Billups, W. E., Lu, J., Yakobson, B. I., Structural Dislocations in Anthracite // *J Phys Chem Lett* 2011. V. 2. P. 2521–2524.
113. Sun, Y., Mukherjee, A., Kuznetsov, O., Thaner, R., Alemany, L. B., Billups, W. E., Functionalization by Reductive Alkylation and Mapping of a Subbituminous Coal by Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy // *Energy Fuels* 2011. V. 25. P. 1571–1577.
114. Krueger, A., The Structure and Reactivity of Nanoscale Diamond // *J Mater Chem* 2008. V. 18. P. 1485–1492.
115. van Duin, A. C. T., Dasgupta, S., Lorant, F., Goddard III, W. A., ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons // *J Phys Chem A* 2001. V. 105. P. 9396–9409.
116. Plimpton, S., Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *J Comp Phys* 1995. V. 117. P. 1–19.
117. Bundy, F. P., Bassett, W. A., Weathers, M. S., Hemley, R. J., Mao, H. U., Goncharov, A. F., The Pressure-Temperature Phase and Transformation Diagram for Carbon; Updated through 1994 // *Carbon* 1996. V. 34. P. 141–153.
118. Wang, S. Q., Ye, H. Q., Ab-Initio Elastic Constants for the Lonsdaleite Phases of C, Si and Ge // *J Phys Cond Mat* 2003. V. 15. P. 5307–5314.
119. Şahin, H., Topsakal, M., Ciraci, S., Structures of Fluorinated Graphene and Their Signatures // *Phys Rev B* 2011. V. 83. P. 115432.
120. Song, L., Ci, L., Lu, H., Sorokin, P. B., Jin, C., Ni, J., Kvashnin, A. G., Kvashnin, D. G., Lou, J., Yakobson, B. I., Ajayan, P. M., Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 3209–3215.

121. Brenner, D. W., Shenderova, O. A., Harrison, J. A., Stuart, S. J., Ni, B., Sinnott, S. B., A Second-Generation Reactive Empirical Bond Order (REBO) Potential Energy Expression for Hydrocarbons // *J. Phys. Condens. Matter* 2002. V. 14. P. 783.
122. Brenner, D. W., Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films // *Phys Rev B* 1990. V. 42. P. 9458–9471.
123. Kudin, K. N., Scuseria, G. E., Yakobson, B. I., C₂F, BN, and C Nanoshell Elasticity from Ab Initio Computations // *Phys. Rev.-Sect. B-Condens. Matter* 2001. V. 64. P. 235406.
124. Kvashnin, A. G., Chernozatonskii, L. A., Yakobson, B. I., Sorokin, P. B., Phase Diagram of Quasi-Two-Dimensional Carbon, From Graphene to Diamond // *Nano Lett* 2014. V. 14. P. 676–681.
125. Chernozatonskii, L. A., Sorokin, P. B., Kuzubov, A. A., Sorokin, B. P., Kvashnin, A. G., Kvashnin, D. G., Avramov, P. V., Yakobson, B. I., Influence of Size Effect on the Electronic and Elastic Properties of Diamond Films with Nanometer Thickness // *J Phys Chem C* 2011. V. 115. P. 132–136.
126. Aufray, B., Kara, A., Vizzini, S., Oughaddou, H., Léandri, C., Ealet, B., Le Lay, G., Graphene-like Silicon Nanoribbons on Ag(110): A Possible Formation of Silicene // *Appl Phys Lett* 2010. V. 96. P. 183102.
127. Lalmi, B., Oughaddou, H., Enriquez, H., Kara, A., Vizzini, S., Ealet, B., Aufray, B., Epitaxial Growth of a Silicene Sheet // *Appl Phys Lett* 2010. V. 97. P. 223109.
128. Cahangirov, S., Topsakal, M., Aktürk, E., Şahin, H., Ciraci, S., Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 236804–236807.
129. Kara, A., Enriquez, H., Seitsonen, A. P., Voon, L. C. L. Y., Vizzini, S., Aufray, B., Oughaddou, H., A Review on Silicene — New Candidate for Electronics // *Sci Surf Rep* 2012. V. 67. P. 1–18.
130. Vogt, P., De Padova, P., Quaresima, C., Avila, J., Frantzeskakis, E., Asensio, M. C., Resta, A., Ealet, B., Le Lay, G., Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon // *Phys Rev Lett* 2012. V. 108. P. 155501.
131. Fleurence, A., Friedlein, R., Ozaki, T., Kawai, H., Wang, Y., Yamada-Takamura, Y., Experimental Evidence for Epitaxial Silicene on Diboride Thin Films // *Phys Rev Lett* 2012. V. 108. P. 245501.
132. Baojie, F., Ding, Z., Meng, S., Yao, Y., He, X., Cheng, P., Chen, L., Wu, K., Evidence of Silicene in Honeycomb Structures of Silicon on Ag(111) // *Nano Lett* 2012. V. 12. P. 3507–3511.
133. Lei, M., Wang, Y., Zhang, L., Du, S., Wu, R., Li, L., Zhang, Y., Li, G., Zhou, H., Hofer, W. A., Hong-Jun, G., Buckled Silicene Formation on Ir(111) // *Nano Lett* 2013. V. 13. P. 685–690.
134. Oganov, A. R., Gillan, M. J., Price, G. D., Ab Initio Lattice Dynamics and Structural Stability of MgO // *J Chem Phys* 2003. V. 118. P. 10174–10182.
135. Li, X., Jeanloz, R., Measurement of the B1-B2 Transition Pressure in NaCl at High Temperatures // *Phys Rev B* 1987. V. 36. P. 474–479.

-
136. Ž. P. Čančarević, Christian, S. J., Jansen, M., Stability of Alkali Metal Halide Polymorphs as a Function of Pressure // *Chem Asian J.* 2008. V. 3. P. 561–572.
 137. Fong, C. Y., Cohen, M. L., Band Structure and Ultraviolet Optical Properties of Sodium Chloride // *Phys Rev Lett* 1968. V. 21. P. 22.
 138. Shi, N., Ramprasad, R., Dielectric Properties of Ultrathin SiO₂ Slabs // *Appl Phys Lett* 2005. V. 87. P. 262102.
 139. Tasker, P. W., The Surface Energies, Surface Tensions and Surface Structure of the Alkali Halide Crystals // *Phil Mag A* 1979. V. 39. P. 119–136.
 140. Chen, X., Tian, F., Persson, C., Duan, W., Chen, N., Interlayer Interactions in Graphites // *Sci Rep* 2013. V. 3. P. 3046.
 141. Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun'Ko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C., Coleman, J. N., High-Yield Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Graphite // *Nat. Nanotechnol.* 2008. V. 3. P. 563–568.
 142. Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., Geim, A. K., Two-Dimensional Atomic Crystals // *Proc Natl Acad Sci* 2005. V. 102. P. 10451–10453.
 143. Whitfield, C. H., Brody, E. M., Bassett, W. A., Elastic Moduli of NaCl by Brillouin Scattering at High Pressure in a Diamond Anvil Cell // *Rev. Sci. Instrum.* 1976. V. 47. P. 942–947.
 144. Kalinin, S. V., Meunier, V., Electronic Flexoelectricity in Low-Dimensional Systems // *Phys Rev B* 2008. V. 77. P. 033403–033407.
 145. Haddon, R., C₆₀: Sphere or Polyhedron? // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 1797–1798.
 146. Hawkins, J. M., Meyer, A., Solow, M. A., Osmylation of C₇₀: Reactivity versus Local Curvature of the Fullerene Spheroid // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 7499–7500.
 147. Ordejón, P., Artacho, E., Soler, J. M., Self-Consistent Order- N Density-Functional Calculations for Very Large Systems // *Phys. Rev. B* 1996. V. 53. P. R10441–R10444.
 148. Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., Sánchez-Portal, D., The SIESTA Method for Ab Initio Order- N Materials Simulation // *J Phys Condens Matter* 2002. V. 14. P. 2745.