

На правах рукописи

КВАШНИН АЛЕКСАНДР ГЕННАДЬЕВИЧ

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НОВЫХ КВАЗИДВУМЕРНЫХ
НАНОСТРУКТУР И ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на базовой кафедре Московского физико-технического института в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов».

Научный руководитель:

Сорокин Павел Борисович
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты:

Маврин Борис Николаевич
доктор физико-математических наук,
профессор, главный научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт спектроскопии
Российской академии наук (ИСАН)

Подливаев Алексей Игоревич
кандидат физико-математических наук, доцент,
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего
профессионального образования
«Национальный исследовательский ядерный
университет «МИФИ»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт общей физики им.
А.М. Прохорова Российской академии наук

Защита состоится «17» марта 2016 года в 15:30 часов в аудитории А-305 на заседании диссертационного совета Д. 212.132.08 по физико-математическим наукам при Национальном исследовательском технологическом университете "МИСиС" по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, строение 2, А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСИС» и сайте www.misis.ru.

Автореферат разослан «...» ... 2016 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д. 212.132.08
д.ф.-м.н., профессор

С.И. Мухин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 С-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 отличии 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 адатомов 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, нанотроек 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 достигает 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

флексозлектрического 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы цель и основная задача исследования, а также обоснована актуальность проводимых исследований, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводятся основные данные о наиболее изученных двумерных материалах различного состава. Описаны структура и классификация известных двумерных материалов, их электронные и механические свойства, а также способы экспериментального получения.

Вторая часть первой главы посвящена описанию теории функционала электронной плотности (DFT), которая является основным методом, используемым в диссертационной работе. Приведены основные положения, уравнения и алгоритмы расчета с помощью данного метода. Обоснован выбор методики для исследования наноструктур.

В последней части первой главы приведено описание метода эмпирических потенциалов, который применялся для исследования атомной структуры и механических свойств наноструктур, состоящих из большого числа атомов (>1000).

Во второй главе исследована возможность существования новых квазидвумерных углеродных наноструктур на основе многослойного графена. Рассматривается атомная структура сверхтонких алмазных пленок с различной кристаллографической ориентацией поверхностей, а также исследуется стабильность углеродных пленок со структурой кубического алмаза и со структурой лонсдейлита. На основе полученных расчетных данных описывается метод построения фазовой диаграммы сосуществования многослойного графена и сверхтонкой углеродной пленки в зависимости от количества слоев.

Сверхтонкая алмазная плёнка может быть представлена как структура на основе многослойного графена, в которой также, как и в графене каждый атом углерода имеет sp^3 -гибридизацию. Причём в слое графена атомы углерода одной из двух его подрешёток ковалентно связаны с атомами водорода, а атомы углерода другой подрешётки, расположенные над атомами соседнего графенового слоя, ковалентно присоединены к ним.

Графан, структура которого представляет собой графен с периодически адсорбированными атомами водорода на обеих поверхностях, так что каждый атом углерода оказывается в алмазоподобном sp^3 -гибридизированном состоянии, может рассматриваться в качестве тончайшей алмазной пленки. Также структуру графана можно рассматривать в виде периодически связанных циклогексановых углеродных колец. Существование различных конформеров циклогексана позволяет говорить о возможности существования и образования различных конформеров графана. Конформер циклогексана «кресло» соответствует двум конформерам графана «кресло1» [8] (см. Рис. 1 а, д) и «кресло2» [8] (см. Рис. 1 б). В свою очередь, конформер циклогексана «лодка» соответствует двум конформерам графана: «лодка1» [8] (см. Рис. 1 в) и «лодка2» [8] (см. Рис. 1 г).

На Рис. 1 а представлено схематическое изображение гидрированной поверхности конформера графана «кресло1», а также его атомная структура. Видно, что атомы водорода находятся с обеих сторон графана. В случае многослойного

графена, такое положение атомов водорода на поверхности приводит к образованию алмазной плёнки с кристаллографической ориентацией поверхности (111), изображенной на Рис. 1 е.

Конформер графана «кресло2» имеет ряды атомов водорода вдоль кресельного направления, расположенные поочередно сверху и снизу (Рис. 1 б). Расположение адатомов на поверхности многослойного графена вышеописанным способом приведет к образованию алмазных пленок с кристаллографической ориентацией поверхности (110) – см. Рис. 1 ж.

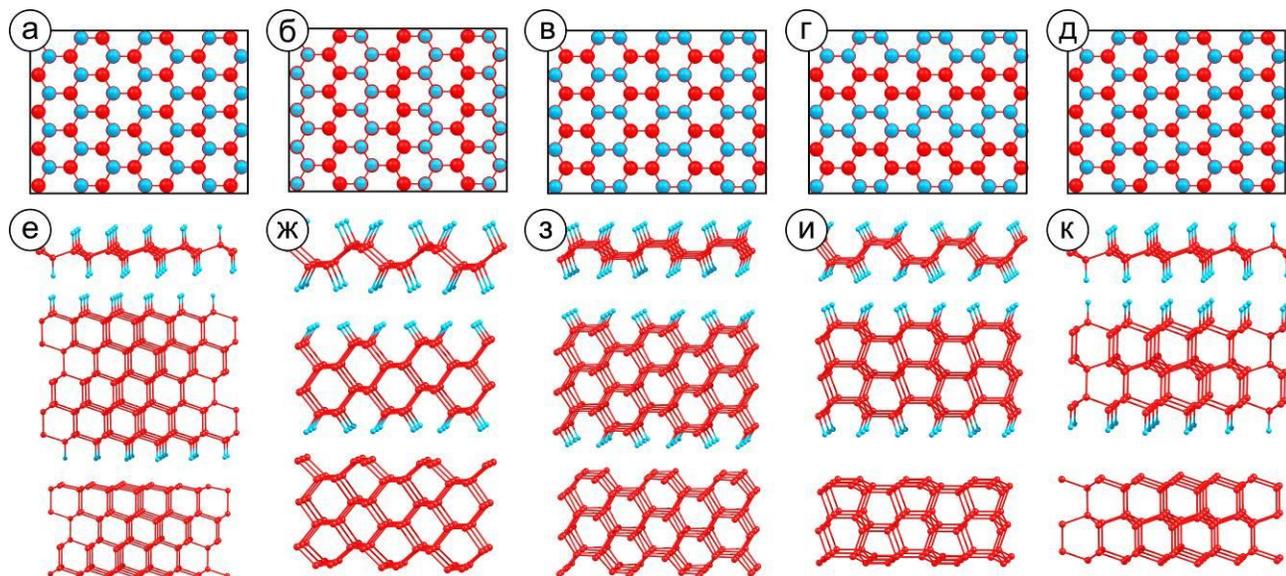


Рис. 1. Схематическое изображение поверхностей конформеров графана а, д) «кресло1», б) «кресло2», в) «лодка1», г) «лодка2». Атомные структуры рассматриваемых конформеров графана и соответствующие им сверхтонкие пленки со структурой алмаза и лонсдейлита с гидрированными и чистыми поверхностями е) (111), ж) (110), з) $(10\bar{1}0)$, и) $(\bar{2}110)$, к) (0001). Атомы водорода изображены серым цветом, атомы углерода – черным.

В отличие от конформеров графана «кресло1» и «кресло2», конформеры «лодка1» (Рис. 1 в) и «лодка2» (Рис. 1 г) являются основой для получения пленок со структурой лонсдейлита. Такие сверхтонкие пленки будут иметь поверхности $(10\bar{1}0)$ и $(\bar{2}110)$, соответственно (см. Рис. 1 з и Рис. 1 и).

Следует отметить, что сверхтонкие углеродные пленки со структурой лонсдейлита могут быть образованы также из конформера «кресло1» (Рис. 1 д), при условии, что многослойный графен в данном случае будет иметь упаковку слоев типа АА. Такая упаковка слоев приведет к образованию сверхтонких пленок со структурой лонсдейлита с кристаллографической ориентацией поверхности (0001) – Рис. 1 к.

Используя теорию функционала электронной плотности, были исследованы сверхтонкие углеродные плёнки с толщиной от 2.48 Å (2 слоя) до 15.67 Å (8 слоёв). Показано, что вследствие малого поперечного размера плёнок, поверхностные эффекты будут играть критическую роль в стабильности структур. Одним из таких эффектов является эффект графитизации, который заключается в том, что внешние

слои плёнки отслаиваются, превращаясь в графен. Получено, что в случае самых тонких алмазных плёнок (2 – 4 слоя) этот эффект приводит к расслоению структуры и превращению ее в многослойный графен.

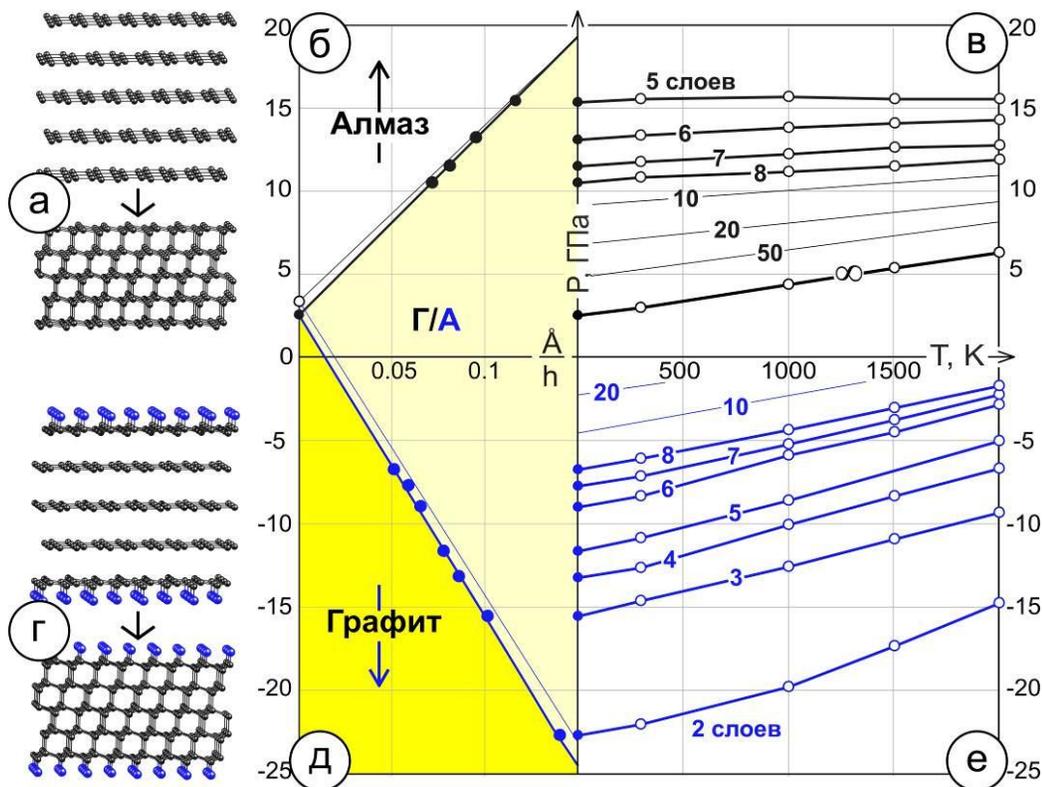


Рис. 2. Атомная структура пятислоеного графена и соответствующей ему алмазной плёнки с а) чистой и г) гидрированной поверхностью. Атомы углерода обозначены чёрным цветом, атомы водорода – синим цветом. б, д) Зависимость давления фазового перехода от обратной толщины при 0 К для плёнок с чистой и гидрированной поверхностью; тонкие линии соответствуют зависимости давления от толщины плёнок при температуре 500 К. в, е) Фазовая $P(T)$ диаграмма сосуществования многослойного графена и алмазной плёнки для различного количества слоёв (различной толщины); тонкими линиями показаны линии фазового равновесия, полученные с использованием аналитического выражения. Желтая область соответствует фазе графита. Светло-желтая область соответствует графитовой фазе для случая чистой поверхности и алмазной фазе для случая гидрированной поверхности.

Увеличение толщины плёнки ведёт к образованию алмазного ядра, на которое поверхностные эффекты влияют значительно меньше. Таким образом, было получено, что стабильными являются плёнки с толщиной от 8.42 Å (5 углеродных слоёв).

Была построена фазовая диаграмма сосуществования многослойного графена и сверхтонкой алмазной пленки с поверхностью (111), изображенная на Рис. 2. Следует отметить, что давление фазового перехода для чистых плёнок уменьшается с 15.3 ГПа (5 слоёв) до 10.4 ГПа (8 слоёв) при 0 К с увеличением толщины и стремится к давлению для перехода графита в алмаз (2.46 ГПа) (см. Рис. 2 в). Наклон линий фазового равновесия уменьшается с увеличением толщины плёнок. Тонкими линиями

на Рис. 2 в обозначены линии фазового равновесия для более толстых плёнок, (10, 20, 50 слоёв) полученные из аналитического выражения $P(T, h) = -(0.016 \cdot T - 112.48) \cdot h^{-1} + 0.002 \cdot T + 2.36$.

Давление фазового перехода для гидрированных пленок формально является отрицательным, что говорит о том, что многослойный графен с гидрированными поверхностями является менее стабильным в сравнении с гидрированной алмазной пленкой (см. Рис. 2 е). Следует также отметить, что увеличение количества слоев приводит к увеличению давления фазового перехода, и оно становится положительным при количестве слоев ~ 50 . В случае более толстых пленок появляется активационный барьер перехода, который может быть преодолен посредством приложения внешнего давления.

В третьей главе проводится объяснение процесса экспериментального получения алмазных нанокластеров в антрацитовом угле посредством химически индуцированного фазового перехода. В эксперименте проводилось восстановительное алкилирование материалов, состоящих из аморфного углерода (антрацит и суббитуминозный уголь), и было обнаружено формирование нанокластеров алмазов в процессе функционализации угля при воздействии электронного пучка. Данный результат связан с гидрированием углеродных слоёв атомами водорода, получаемых из алкильных групп с помощью эффекта «выбивания» атомов.

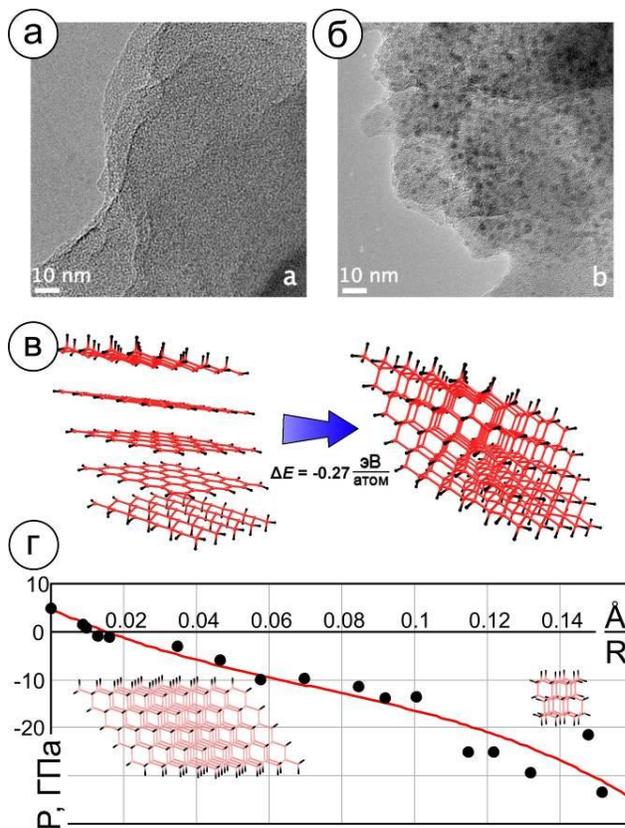


Рис. 3. Изображения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в светлых полях а) нефункционализированного антрацита, и б) додецилированного антрацита с образовавшимися алмазными кластерами (тёмные области). Ускоряющее напряжение равно 200 кВ; в) Атомная структура пятислоеного графитового кластера с гидрированной поверхностью и соответствующий кластер алмаза, а также разница энергий между двумя структурами; г) Зависимость давления фазового перехода от обратного среднего радиуса кластеров алмаза. В структурах алмазных кластеров атомы углерода и водорода обозначены серым и чёрным цветами, соответственно.

На Рис. 3 а и Рис. 3 б представлены образцы исходного антрацита и додецилированного антрацита, соответственно. В случае нефункционализированного антрацита после воздействия электронного пучка алмазы не наблюдались, в то время как додецилирование образца приводит к образованию алмазных нанокластеров.

На основе экспериментальных результатов, где полученные кластеры алмаза имели преимущественно поверхность (111), в теоретическом исследовании рассматривался фазовый переход графитовых кластеров в нанокластеры алмаза, огранённые поверхностью (111), как показано на Рис. 3 в.

В качестве метода исследования был использован метод эмпирических потенциалов (многочастичный потенциал ReaxFF), и была построена зависимость давления фазового перехода графитового кластера в алмазный кластер от среднего размера, изображенная на Рис. 3 г. Получено, что давление фазового перехода увеличивается с увеличением размера кластера, стремясь к значению давления фазового перехода графита в алмаз, меняя знак с отрицательного на положительный при размере кластера 14 нм, что находится в диапазоне экспериментально полученных значений (2-10 нм).

Данный результат позволяет сделать вывод, о том, 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 только химической функционализацией графеносодержащих материалов.

В четвертой главе проведено исследование и описание механических, упругих и электронных характеристик новых квазидвумерных углеродных пленок, как со структурой алмаза, так и со структурой лонсдейлита. Исследованы особенности влияния структуры пленок и пассивирующего слоя на их физические свойства.

Одной из важнейших характеристик углеродных плёнок является их поведение при критических деформациях. В данной теоретической модели плёнки одинакового радиуса (75 Å) со структурой лонсдейлита с неподвижными краями продавливались индентором, с радиусом равным 1/10 от радиуса мембраны, в соответствии с экспериментальными данными [9]. Продавливание плёнок проводилось с шагом 0.2 Å, на каждом шаге проводилась оптимизация геометрии методом сопряженного градиента.

Расчёты были проведены методом эмпирических потенциалов с использованием потенциала Бреннера. Потенциал взаимодействия между индентором и продавливаемой плёнкой выбирался чисто отталкивающим, чтобы избежать нереалистичного связывания атомов индентора с плёнкой.

Давление, производимое индентором, является причиной удлинения углеродных связей в области взаимодействия индентора с плёнкой, что отображено градиентом (см. Рис. 4 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.

Также был проведен расчет коэффициента жесткости E^{2D} и показано, что он увеличивается практически линейно с увеличением толщины плёнок (Рис. 4 д). Найденный коэффициент напрямую связан с упругим модулем C'_{11} , что позволяет сравнивать результаты, полученные с использованием классического потенциала Бреннера, с DFT расчётами (Рис. 4 д). Хорошее соответствие между двумя наборами полученных данных подтверждает правильность выбранных подходов и позволяет заключить, что исследуемые структуры проявляют высокую жёсткость и гибкость.

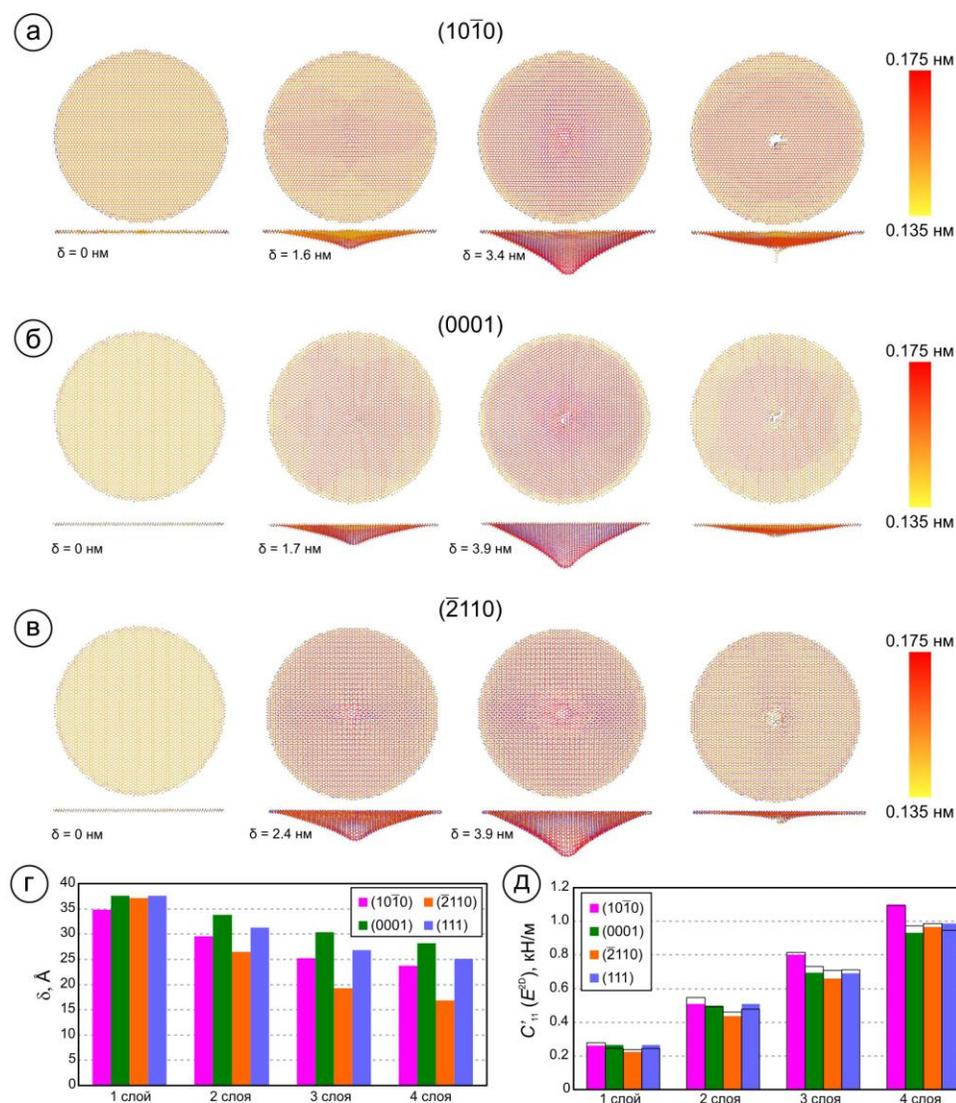


Рис. 4. Деформирование однослойных плёнок со структурой лонсдейлита с поверхностями а) $(10\bar{1}0)$, б) (0001) и в) $(\bar{2}110)$: ненагруженные структуры, структуры с глубиной прогиба $\delta = 1.6, 1.7$ и 2.4 нм, структуры с критической величиной деформации $\delta = 3.4$ и 3.9 нм и после разрушения, соответственно. Изменение цвета соответствует изменению длин связей от желтого ($0.135 - 0.155$ нм) до красного ($0.168 - 0.175$ нм); г) Зависимость величины критического прогиба от толщины плёнок; д) Зависимость коэффициента жесткости E^{2D} (закрашенные столбцы) от толщины для всех кристаллографических ориентаций поверхностей в сравнении с соответствующими упругими константами C'_{11} (не покрашенные столбцы), рассчитанными DFT.

Электронные свойства новых квазидвумерных углеродных пленок являются отдельной областью исследования, представляющий особый интерес для изучения. В данной главе также описываются особенности влияния типа пассивирующих атомов на поверхности пленок со структурой алмаза и со структурой лонсдейлита на их электронные и электромеханические свойства. Помимо электронных свойств были

получены значения эффективных масс носителей заряда в пленках в зависимости от толщины.

Была рассчитана ширина запрещённой зоны в зависимости от количества слоёв для сверхтонких углеродных плёнок с кристаллографической ориентацией поверхностей (111), (110), $(10\bar{1}0)$, (0001) и $(\bar{2}110)$ с различными типами поверхностей (чистая, гидрированная, фторированная).

Из Рис. 5 а видно, что все конформеры графана имеют схожую величину запрещённой зоны около 3.25 эВ. Ширина запрещённой зоны для гидрированных плёнок меньше, чем для графана, алмаза и лонсдейлита и уменьшается с увеличением количества слоёв, что свидетельствует о существовании минимума в зависимости ширины запрещённой зоны от количества слоёв.

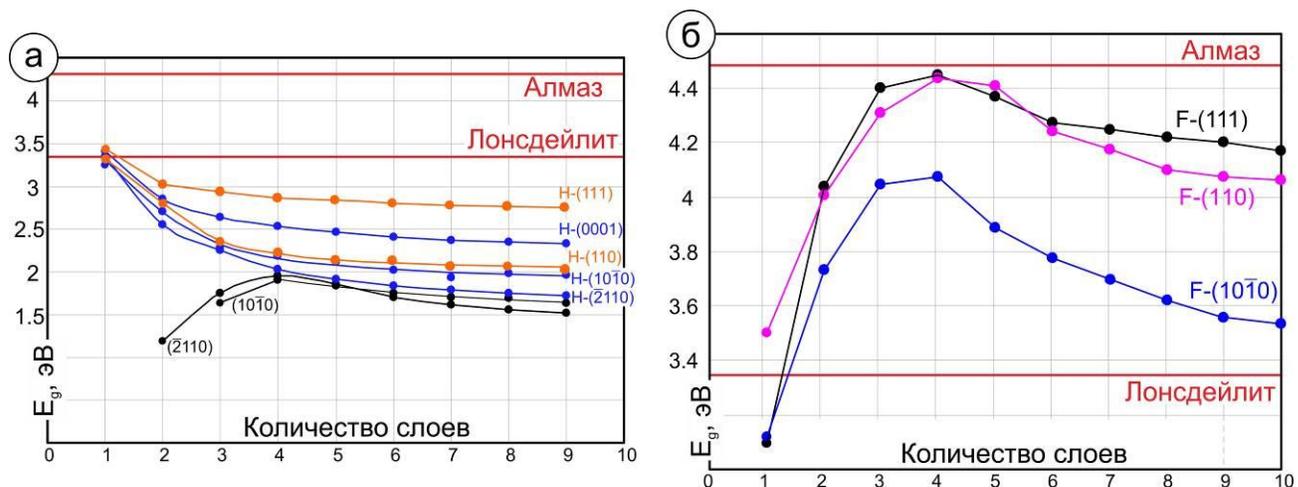


Рис. 5. Зависимость ширины запрещенной зоны от количества слоев для сверхтонких углеродных пленок с кристаллографической ориентацией поверхностей (111), (110), $(10\bar{1}0)$, (0001) и $(\bar{2}110)$ с пассивацией из а) водорода, б) фтора и с чистой поверхностью.

Такой нелинейный эффект может быть объяснен поверхностными электронными состояниями и эффектом квантового ограничения. В процессе увеличения толщины плёнки доля поверхности уменьшается, и поверхностные эффекты перестают играть определяющую роль, вследствие чего электронные свойства плёнок будут стремиться к свойствам алмаза. Пленки со структурой лонсдейлита с чистой поверхностью обладают дополнительным экстремумом в зависимости запрещённой зоны от количества слоёв для случая четырехслойных плёнок, что связано с изменением прямой запрещённой зоны на непрямую.

В рамках теории функционала электронной плотности была рассчитана зонная структура для пленок с поверхностями (111), (110) и $(10\bar{1}0)$ с фторированной поверхностью и также получена нелинейная зависимость ширины запрещённой зоны от толщины плёнок (Рис. 5 б).

Пятая глава посвящена описанию общего эффекта расслоения тонких пленок с различной кристаллической структурой и различным составом, являющегося обобщением эффекта графитизации низкоразмерных углеродных наноструктур. Были рассмотрены соединения со структурой алмаза (C, Si), цинковой обманки (BN, BP,

SiC) и каменной соли (NaCl). Данный эффект был далее детально изучен на примере тонких пленок хлорида натрия. Были изучены основные физические свойства трех кристаллических фаз хлорида натрия, а также сверхтонких пленок нанометровой толщины. Детально исследованы причины расслоения сверхтонких пленок кубической фазы NaCl, а также исследованы электронные и механические свойства пленок в зависимости от их толщины.

Было показано, что все исследуемые типы структур подвержены спонтанному расщеплению. На Рис. 6 а показана атомная структура исследуемых кристаллических типов структур. Следует отметить, что процесс расщепления наблюдался экспериментально в тонких пленках из карбида кремния [5], оксида цинка [6] и нитрида алюминия [7].

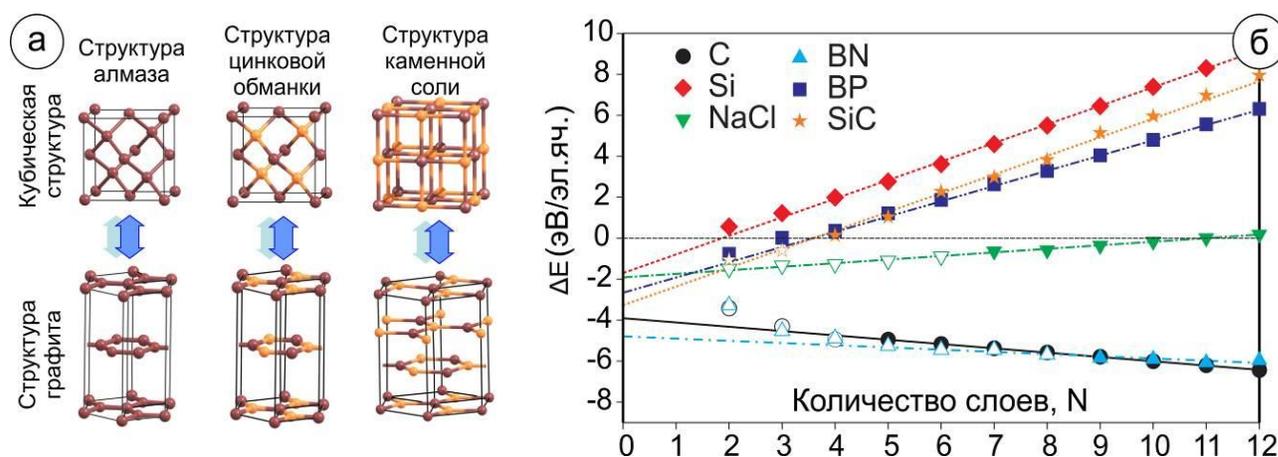


Рис. 6. а) Модель исследуемых кристаллических типов структур. Сверху показаны кубические структуры, внизу приведены модели графитодобных структур; б) Разница энергий связи ΔE для пленок из N слоев с кубической и графитоподобной типами структур. Разность $\Delta E < 0$ означает энергетическую выгодность процесса расщепления пленок. Закрашенные точки соответствуют стабильным кубическим или графитоподобным пленкам, выколотые точки – нестабильным пленкам.

Для изучения энергетики процесса графитизации исследуемых структур была построена зависимость разницы энергий связи ΔE для пленок из N слоев с кубической и графитоподобной структурами, приведённая на Рис. 6 б. В случае кремния (пунктирная линия с ромбами на Рис. 6 б) показано, что тонкие пленки sp^3 -гибризованного кремния являются стабильными при любой толщине.

Особенность данного результата заключается в том, что полученная зависимость для сверхтонких пленок большинства исследованных соединений меняет знак, что говорит об энергетической выгоде процесса расщепления пленок на графеноподобные слоистые структуры. Следует отметить, что для сверхтонких пленок кубического карбида кремния (прямая линия со звездочками) имеет место графитизация только в случае 2-х и 3-х слойных пленок, что подтверждено экспериментом [5]. В случае хлорида натрия (прямая линия с треугольниками) можно увидеть, что зависимость меняет знак при количестве слоев равном 10, что говорит о том, что пленки тоньше 10 слоев будут расщепляться на графеноподобные слои.

Процесс графитизации сверхтонких пленок ионного состава был детально исследован на примере тонких пленок хлорида натрия. В диссертационной работе

были рассмотрены и исследованы три кристаллические фазы хлорида натрия. На Рис. 7 а-в представлены атомные структуры изученных кристаллических фаз соединения NaCl, гексагональная фаза вюрцита (W), фазы В1 (ГЦК) и В2 (ОЦК) (Рис. 7 а, б и в, соответственно). Подробная информация о структуре и механических свойствах этих фаз представлена в Таблица 1.

Таблица 1. Данные об атомной структуре исследуемых кристаллических фаз NaCl. Название фазы, пространственная группа симметрии, координаты неэквивалентных атомов в элементарной ячейке, параметры элементарной ячейки (Å), объем V (Å³), плотность ρ (кг/см³), объемный модуль упругости B_0 (ГПа), давление фазового перехода в В1 фазу при 0 К P_t (ГПа).

Фаза	Группа симметрии	Координаты	Параметры ячейки, Å	V (Å ³)	ρ (кг/см ³)	B_0 (ГПа)	P_t (ГПа)
W	R63mc	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ $\frac{2}{3} \frac{1}{3} u; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3} + u$ где $u \approx \frac{3}{8}$	$a = 4.413$ $c = 10.850$	30.530	1.589	17.04	-1.3
В1	Fm-3m	0 0 0 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$a = 5.687$	23.011	2.109	24.72	–
В2	Pm-3m	0 0 0 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$a = 3.500$	21.456	2.262	26.20	25.1

Рассчитанная фазовая диаграмма трех фаз хлорида натрия изображена на Рис. 7 г. Полученная фазовая диаграмма имеет сходство с диаграммой состояний изоструктурного MgO [10]. Точками с погрешностями показана линия фазового равновесия между фазами В1 и В2, полученная в эксперименте [11]. Из Рис. 7 г видно, что полученная линия фазового равновесия между фазами В1 и В2 (черная сплошная линия) находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Рассчитанная фазовая диаграмма показывает, что вюрцитная фаза хлорида натрия (W-NaCl) (Рис. 7 а) стабильна в области отрицательных давлений из-за более высокой энергии по сравнению с фазой В1 (Рис. 7 б). Отрицательное давление фазового перехода является причиной, почему такая структурно простая и низкоэнергетическая фаза не была получена экспериментально. Также показано, что фаза W-NaCl обладает более низкой плотностью и большей сжимаемостью, при 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.

Аналогия между углеродом и хлоридом натрия может быть продолжена. Как было исследовано в данной диссертационной работе, поверхностный эффект графитизации углеродных наноструктур приводит к превращению алмазного слоя нанометровой толщины в многослойный графен. Фундаментальное различие в химическом связывании натрия с хлором по сравнению 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 В1-NaCl с кристаллографической ориентацией поверхности (111) становятся нестабильными. Получено, что основная причина такой нестабильности

кубических пленок – это нескомпенсированный электрический дипольный момент, ориентированный перпендикулярно поверхности пленки (111), что приводит к увеличению поверхностной энергии, и делает поверхность нестабильной.

Было проведено детальное исследование гексагональной фазы хлорида натрия. Толщина исследуемых структур постепенно уменьшалась от кристалла до пленки нанометровой толщины. Было получено, что В1-NaCl пленки с количеством слоев меньше 8ми являются нестабильными и спонтанно переходят в графитоподобные гексагональные слоистые пленки с типом упаковки слоев АВС, названные G-NaCl (**Graphitic-NaCl**). Схема такого перехода изображена на Рис. 7 д для случая 4х слойной пленки.

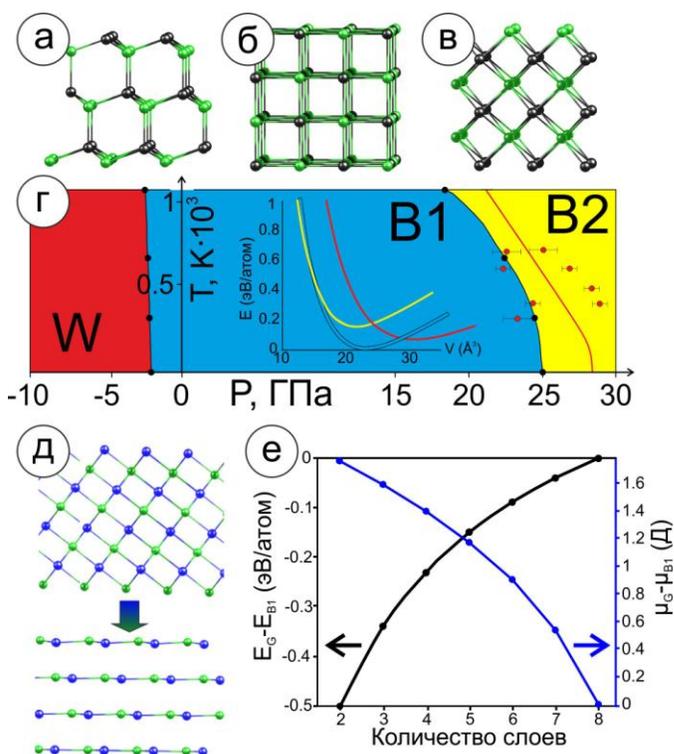


Рис. 7. Атомная структура а) вюрцитной (W) фазы NaCl и кубических фаз б) В1 и в) В2; г) Фазовая $P(T)$ диаграмма NaCl. Области стабильности фаз W, В1 и В2 показаны красным, синим и желтым цветами, соответственно. Линия с точками с погрешностью изображает экспериментальную линию фазового равновесия фаз В1 и В2. Вставка показывает зависимости полных энергий систем на один атом от объема элементарной ячейки, обозначенные соответствующими цветами; д) Модель расщепления 4х слойной В1-NaCl пленки с поверхностью (111) в графитоподобную пленку; е) Разность энергий на атом (черная линия) и разность дипольных моментов (синяя линия) для пленок G-NaCl и В1-NaCl в зависимости от количества слоев.

Полученная зависимость разницы энергий графитоподобных и кубических пленок $E_G - E_{B1}$ от количества слоев (толщины) изображена на Рис. 7 е черной линией. Следует отметить, что разность между энергиями графитовых G и кубических В1 пленок уменьшается с увеличением количества слоев (от 2х до 8ми) и достигает нуля при количестве слоев равном 8ми. Дальнейшее увеличение толщины пленок приводит к тому, что В1-NaCl пленки более не будут спонтанно расщепляться на графитоподобные, что говорит о большей стабильности кубических пленок по сравнению с графитоподобными в данном случае.

Присутствие доминирующего вклада электрического дипольного момента в стабильности кубических В1-NaCl пленок было подтверждено расчетами дипольного момента, направленного перпендикулярно к поверхности (111) для графитоподобных и кубических пленок в зависимости от их толщины, как показано на Рис. 7 е синей линией. Слоистые графитоподобные пленки хлорида натрия являются стабильными за счет устранения поверхностного дипольного момента, перпендикулярного к

поверхности (111). Величина дипольных моментов графитоподобных и кубических пленок становится одинаковой при толщине пленок равной 8ми слоям, что хорошо коррелирует с разностью полных энергий пленок в зависимости от толщины (см. Рис. 7 е). Уменьшение дипольного момента кубических пленок с увеличением толщины препятствует расщеплению и способствует их стабилизации.

В дополнение к исследованиям стабильности кристаллических и наноразмерных фаз хлорида натрия были детально исследованы механические и электронные свойства этих материалов.

В шестой главе рассматриваются результаты по изучению электронных свойств и флексоэлектрического эффекта различных sp^2 -гибридизованных углеродных наноструктур. Рассчитана зависимость флексоэлектрического дипольного момента атома в различных углеродных наноструктурах, таких как фуллерены и углеродные нанотрубки. Кроме того, получена зависимость дипольного момента от размера низкосимметричных наноструктур на примере углеродных наноконусов. Описанная методика позволяет оценить величину флексоэлектрического дипольного момента любых углеродных наноструктур.

В работе были исследованы углеродные нанотрубки различных диаметров и молекулы фуллеренов различной симметрии, и показано, что зависимость флексоэлектрического дипольного момента от кривизны структуры подчиняется линейному закону – чем больше кривизна структуры, тем больший дипольный момент возникает.

Вторым этапом были исследованы структуры с более низкой симметрией по сравнению с фуллеренами и нанотрубками – графеновые наноконусы с углами при вершине равными 112.9° , 83.6° , 60° , 38.9° и 19.2° . Так, на Рис. 8 а представлена атомная структура графеновых наноконусов с различными углами при вершине.

Показано, что полный дипольный момент конуса может быть разделен на две части. Первая часть связана с деформированием графенового листа (флексоэлектрический эффект), вторая часть связана с перераспределением электрического заряда в области нижнего края конуса. Первая часть может быть посчитана аналитически путем интегрирования атомного дипольного момента по поверхности конуса. Таким образом, было получено соотношение между дипольным моментом, вызванным флексоэлектрическим эффектом, и кривизной конуса:

$$d_{flex}(\Delta L) = \frac{\pi}{S} f_R \Delta L \sin \alpha + d_{cap}, \quad (1)$$

где ΔL – расстояние между вершиной конуса и его концом, f_R – это флексоэлектрический коэффициент, константа, зависящая от материала (для углерода $f_R = 0.82 \text{ Д} \cdot \text{Å} [12]$), d_{cap} – дипольный момент вершины графенового конуса, который не зависит от его длины.

Вследствие того, что края графенового конуса будут вносить неизвестный вклад в полный дипольный момент всей структуры и не могут быть однозначно определены существующими методами, необходимо было исключить их влияние при расчете дипольного момента структуры. Для этого были рассмотрены двойные симметричные структуры, состоящие из одинаковых конусов, соединенных друг с другом краями. В качестве примера, на Рис. 8 б представлена атомная структура конуса с углом при

вершине 83.6° , и распределение электронной плотности. Выделенная красным цветом часть электронной плотности использовалась для расчета дипольного момента. Таким образом, был исключен неизвестный вклад от краев наноконуса в дипольный момент всей структуры. Вследствие того, что две части конуса обладают одинаковым дипольным моментом, полный дипольный момент симметричного двойного конуса равен нулю.

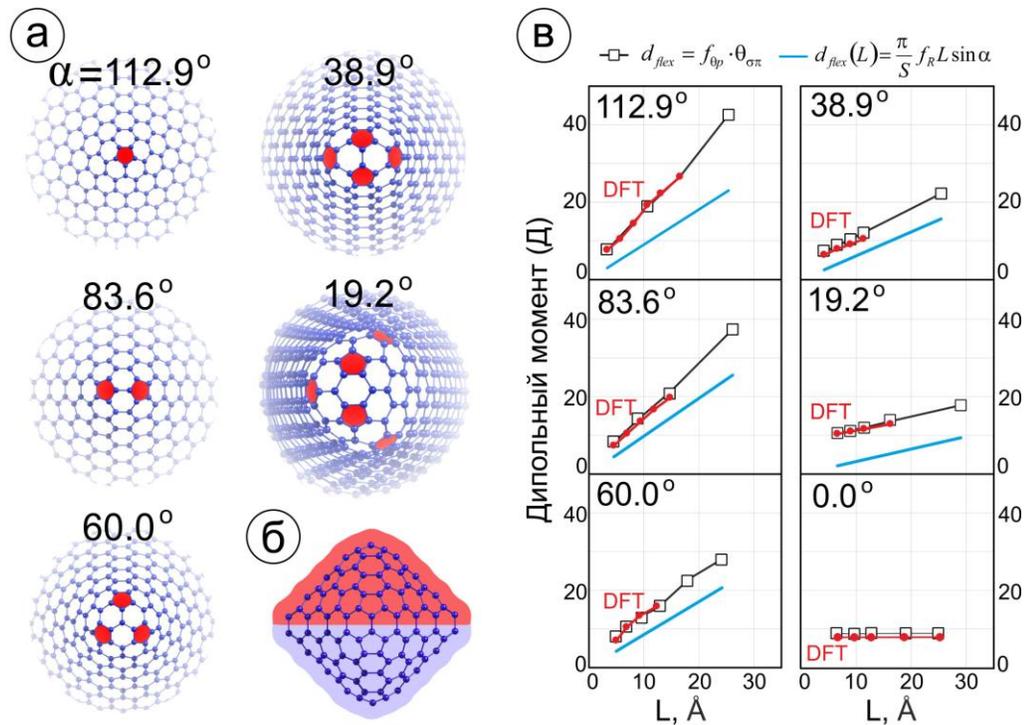


Рис. 8. а) Атомная структура графеновых наноконусов с углами при вершине 112.9° , 83.6° , 60.0° , 38.9° и 19.2° . Красным цветом выделены пятиугольные дефекты; б) Атомная структура и распределение заряда в симметричном двойном конусе с углом при вершине 83.6° . Часть электронной плотности, выделенная красным, использовалась для расчета дипольного момента; в) Зависимость флексоэлектрического дипольного момента графеновых наноконусов от длины, рассчитанная различными методами – красная кривая с точками – DFT расчеты с использованием электронной плотности; черная кривая с выколотыми квадратными точками – линейное соотношение между дипольным моментом и пирамидальным углом структуры; голубая прямая – аналитическое уравнение (1); 0° соответствует нанотрубке (5,5).

Для расчета дипольного момента отдельного конуса электронная плотность симметричной двойной структуры разрезалась пополам по месту соединения конусов (плоскость зеркального отражения) и рассчитывался дипольный момент половины симметричного двойного конуса. В итоге был рассчитан флексоэлектрический дипольный момент в зависимости от длины конуса, а также от угла при вершине. На Рис. 8 в представлены полученные данные.

Для сравнения, на Рис. 8 в представлена зависимость флексоэлектрического дипольного момента, полученная для тех же структур, но с помощью линейного

соотношения между дипольным моментом и пирамидальным углом (черная кривая с выколотыми квадратными точками). Дипольный момент, полученный с помощью аналитической формулы (1), также представлен на графике (голубая прямая). Меньшее значение дипольного момента, рассчитанное этим способом, по сравнению с двумя другими, объясняется тем, что вклад вершины конуса в дипольный момент не учитывался в аналитическом выражении.

Отличное согласие между тремя типами данных позволяет говорить о флексоэлектрической природе дипольного момента в графеновых наноконусах, а также о применимости данной методики к предсказанию флексоэлектрического дипольного момента в любых графеноподобных углеродных наноструктурах.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы, вытекающие из проведенных исследований и анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведено моделирование атомной структуры алмазных пленок нанометровой толщины с различными кристаллографическими ориентациями поверхностей. Исследован эффект химически индуцированного фазового перехода, приводящий к образованию углеродных sp^3 -гибридизованных пленок нанометровой толщины из многослойного графена только лишь под действием адсорбированных адатомов на поверхности без приложения внешнего давления. Показано, что различное положение адсорбированных атомов на поверхности многослойного графена может привести к образованию пленок, как со структурой кубического алмаза, так и со структурой лонсдейлита. Полученные результаты подтверждаются рядом экспериментальных работ, где были получены пленки со структурой алмаза из многослойного графена как при помощи внешнего давления, так и при адсорбции адатомов на поверхность многослойного графена.
2. Построена фазовая диаграмма сосуществования сверхтонких углеродных пленок и многослойного графена различной толщины. Показано, что химическая адсорбция адатомов на поверхность многослойного графена кардинально меняет процесс фазового превращения: многослойный графен с адсорбированными адатомами на поверхности безбарьерно переходит в сверхтонкую углеродную пленку.
3. С помощью эффекта химически индуцированного фазового перехода объяснен экспериментально наблюдаемый процесс образования алмазных нанокластеров в функционализированном антрацитовом угле под действием электронного пучка. Полученный результат говорит об отсутствии активационного барьера перехода графитового кластера в алмазный при размере кластеров менее 14 нм, что хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными.
4. Проведен расчёт электронных и механических свойств алмазных пленок нанометровой толщины со структурой алмаза и лонсдейлита в зависимости от толщины. Показано, что плёнки со структурой лонсдейлита обладают наибольшими показателями упругости не только по сравнению с алмазными плёнками, но и по сравнению со всеми известными материалами, за исключением кристалла лонсдейлита и графена.
5. Изучен процесс расщепления, аналогичный процессу графитизации углеродных наноструктур, сверхтонких пленок различного состава со структурой цинковой

обманки и каменной соли. Показано, что сверхтонкие пленки из карбида кремния, фосфата бора и хлорида натрия подвержены данному эффекту, что в случае SiC хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными, где была синтезирована двухслойная гексагональная пленка SiC.

6. Изучены свойства и построена фазовая диаграмма состояния трех кристаллических фаз хлорида натрия (W, B1 и B2). Детально исследован процесс расщепления сверхтонких пленок кубической B1 фазы хлорида натрия. Получено, что основной причиной нестабильности кубических B1-NaCl пленок является дестабилизирующий электрический дипольный момент, ориентированный перпендикулярно поверхности (111) пленки, приводящий к увеличению поверхностной энергии и к нестабильности поверхности пленки. Также исследованы механические и электронные свойства сверхтонких графитоподобных пленок хлорида натрия в зависимости от количества слоев.
7. Рассчитана зависимость атомного флексоэлектрического дипольного момента от пирамидального угла для высокосимметричных углеродных sp^2 -гибридизованных наноструктур. Детально исследован флексоэлектрический эффект на примере менее симметричных 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., **Квашнин А.Г.**, Квашнин Д.Г. Алмазоподобный нанослой C_2H – диамант: моделирование структуры и свойств. // Письма в ЖЭТФ - 2009. Т. 90. N. 2. - С. 144-148
2. 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. N. 1. - P. 132-136
3. **Квашнин А.Г.**, Сорокин П.Б. Исследование особенностей фазовых переходов в сверхтонких алмазных пленках. // Известия высших учебных заведений, химия и химическая технология - 2012. Т. 55. N. 6. - С. 4-7
4. **Квашнин А.Г.**, Квашнина Ю.А., Антипина Л.Ю., Сорокин П.Б. Зависимость давления и температуры фазовых переходов «многослойный графен – сверхтонкая алмазная пленка» от их толщины. // Естественные и технические науки - 2012. Т. 6. - С. 43-44
5. **Kvashnin A.G.**, Sorokin P.B. Lonsdaleite Films with Nanometer Thickness. // J. Phys. Chem. Lett. - 2014. V. 5. N. 3. - P. 541-548
6. **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. N. 2. - P. 676-681
7. Sun Y., **Kvashnin A.G.**, Sorokin P.B., Yakobson B.I., Billups W.E. Radiation-Induced Nucleation of Diamond from Amorphous Carbon: Effect of Hydrogen. // J. Phys. Chem. Lett. - 2014. V. 5. N. 11. - P. 1924-1928
8. **Kvashnin A.G.**, Sorokin P.B., Tomanek D. Graphitic Phase of NaCl. Bulk Properties and Nanoscale Stability. // J. Phys. Chem. Lett. - 2014. V. 5. - P. 4014-4019

9. Sorokin P.B., **Kvashnin A.G.**, Zhu Z., Tománek D. Spontaneous Graphitization of Ultrathin Cubic Structures: A Computational Study. // *Nano Lett.* - 2014. V. 14. N. 12. - P. 7126-7130
10. **Квашнин А.Г.**, Квашнина Ю.А., Антипина Л.Ю., Квашнина О.П., Сорокина Т.П., Сорокин П.Б. Фазовые переходы в квазидвумерных углеродных материалах. // *Известия высших учебных заведений, химия и химическая технология* - 2014. Т. 57. N. 5. - С. 71-74
11. **Kvashnin A.G.**, Sorokin P.B., Yakobson B.I. Flexoelectricity in Carbon Nanostructures: Nanotubes, Fullerenes, and Nanocones. // *J. Phys. Chem. Lett.* - 2015. V. 6. - P. 2740-2744

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ 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. 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.
9. 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. 3209–15.
10. 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.
11. 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.
12. Dumitrica, T., Landis, C. M., Yakobson, B. I., Curvature-Induced Polarization in Carbon Nanoshells // *Chem. Phys. Lett.* - 2002. V. 360. P. 182–188.