

Алмазные плёнки нанометровой толщины: синтез, характеристики, применения

Сорокин Павел Борисович
ФГБНУ «Технологический институт
сверхтвёрдых и новых углеродных
материалов»
г. Троицк

Содержание

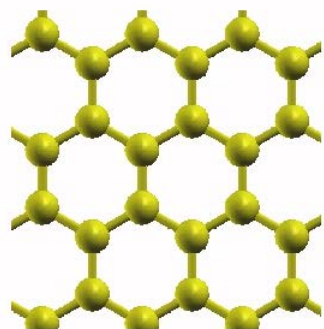
- Графан – самый тонкий алмаз? Проблема существования.
- Атомная структура и классификация алмазных плёнок.
- Электронные свойства плёнок. – диэлектрик нанометрового размера.
- Механические свойства плёнок.
- Влияние поверхностных эффектов на стабильность плёнок.
- Получение алмазных плёнок из многослойного графена.
- Фазовые переходы. Химически индуцированный фазовый переход графен-алмазная плёнка.
- Диаманты с поверхностью пассивированной фтором

Мотивация

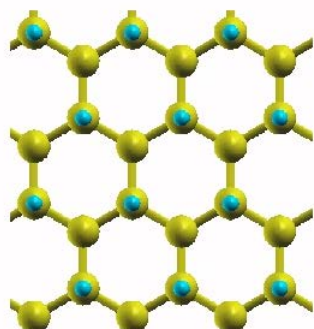
- После успешного получения графена в 2004 году, в мире наблюдается устойчивый рост интереса к квазидвумерным наноструктурам. Активно изучаются двумерные пленки другого химического состава (BN, MoS₂...), также наноструктуры на основе графена: графан и фторографен.

Мотивация

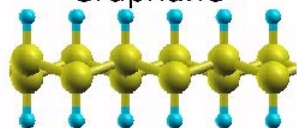
- Графан представляет собой гидрированный графен, в котором каждый атом углерода связан дополнительно с атомом водорода.
- Может быть рассмотрен как тончайший слой алмаза!



Graphene

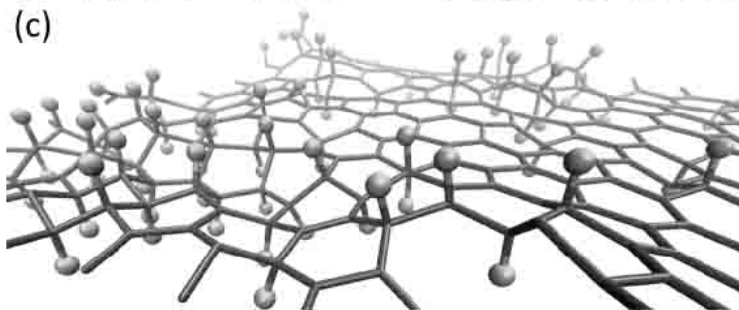
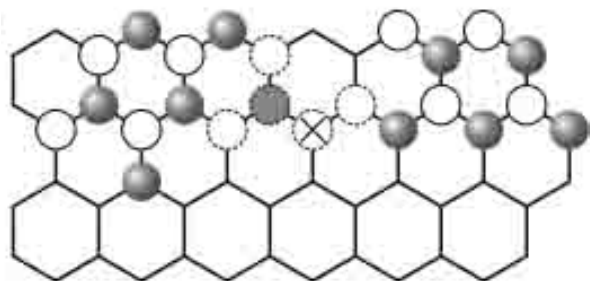


Graphane



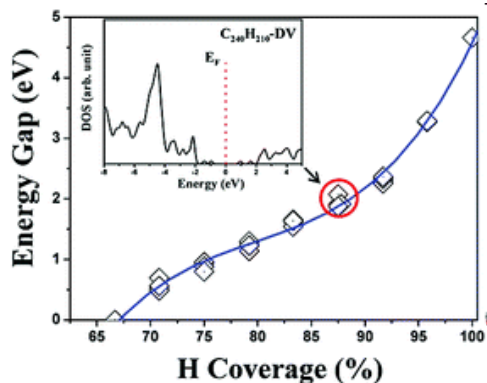
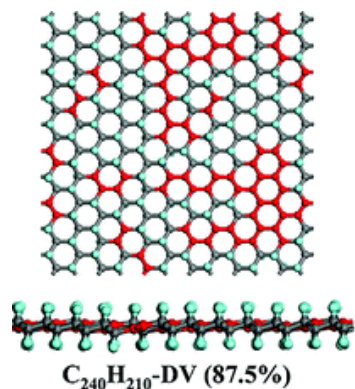
По имеющимся экспериментальным данным графан показывает низкую стабильность.

Кроме того, нерегулярная адсорбция атомов водорода приводит к разным свойствам материала!



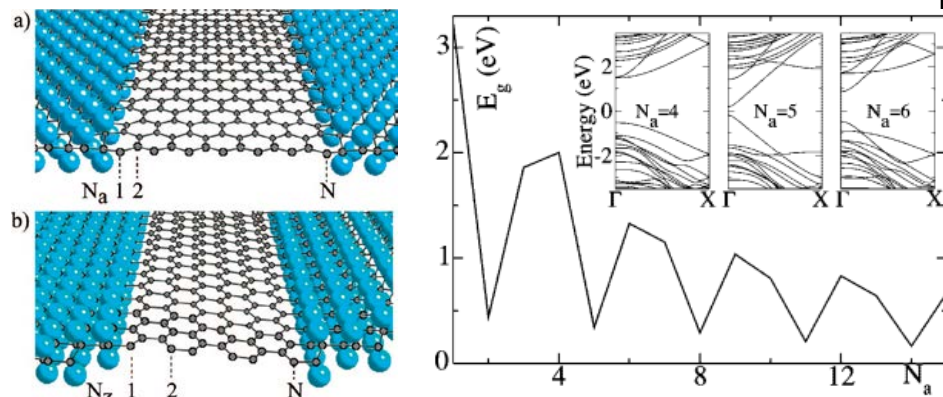
Неполное заполнение поверхности графена водородом и его влияние на электронную структуру материала

- В работе [1] были теоретически изучены электронные свойства частично гидрированного графена. Была получена полиномиальная зависимость запрещенной зоны графена от концентрации водорода на его поверхности



[1] H. Gao, L. Wang, J. Zhao, F. Ding, L. Jianping, J. Phys. Chem. C 115, 3236 (2011)

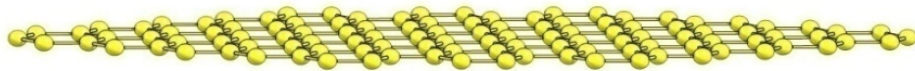
- В работе [2] были теоретически изучены электронные свойства графеновых «дорожек» в графене. Данные объекты можно представить в виде графеновой ленты, ограниченной с обеих сторон высокими потенциальными барьерами, сформированными графеном (фторографеном). Таким образом, можно было ожидать, что электронные свойства «дорожек» будут подобны электронным свойствам графеновых лент.



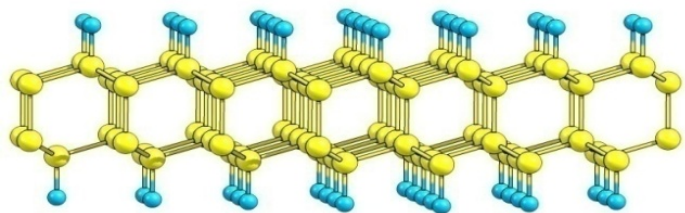
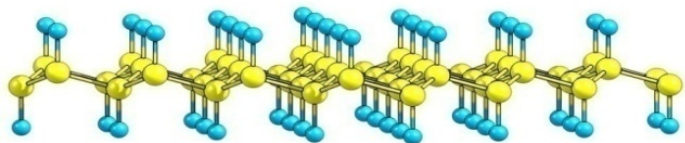
[2] A.K.Singh, B.I. Yakobson, Nano Lett. 9, 1540 (2009)

Атомная структура и классификация пленок

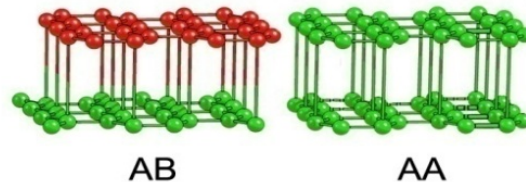
a) Графен



б) Графан -
D(A)



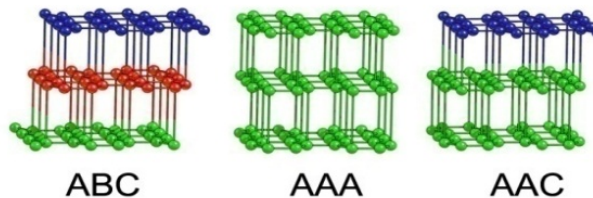
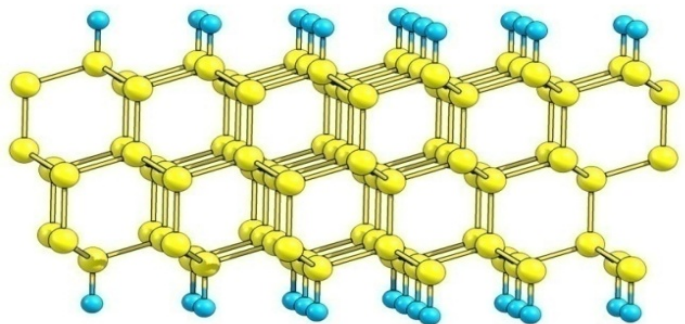
в) Диаман –
D(AB),
D(AA)



AB

AA

г) Диаман –
D(ABC),
D(AAA),
D(AAC)



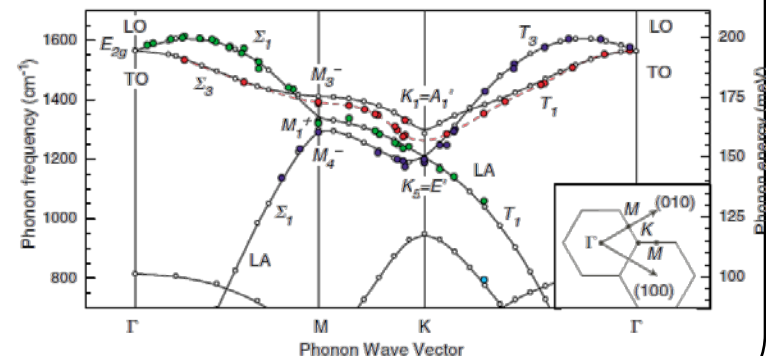
ABC

AAA

AAC

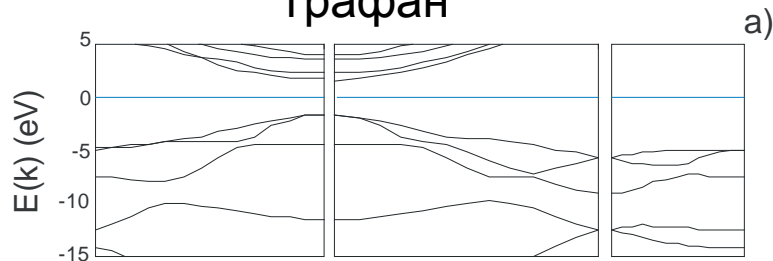
Метод исследования

- В работе использовался DFT-LDA метод позволяющий предсказывать атомную геометрию, упругие свойства и электронную структуру углеродных материалов.
- Атомная геометрия предсказывается с ошибкой менее 1%
- Упругие свойства – ошибка $\sim 5\%$ ($V(\text{алмаз})_{\text{эксп}} = 443 \text{ ГПа}$, $V(\text{алмаза})_{\text{DFT-LDA}} = 461 \text{ ГПа}$)
- Электронные свойства: занижение запрещенной зоны примерно на 20% ($E_{\text{gap}}(\text{алмаз})_{\text{эксп}} = 5.5 \text{ эВ}$, $E_{\text{gap}}(\text{алмаз})_{\text{DFT-LDA}} = 4.5 \text{ эВ}$)
- Колебательные характеристики:

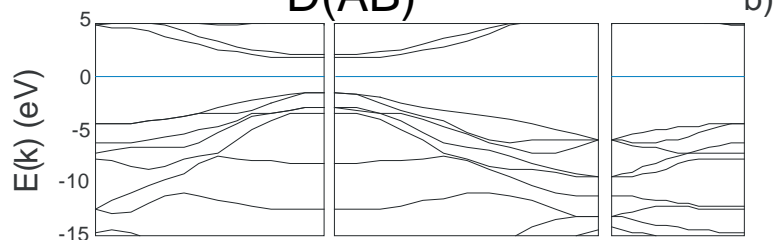


Электронные свойства.

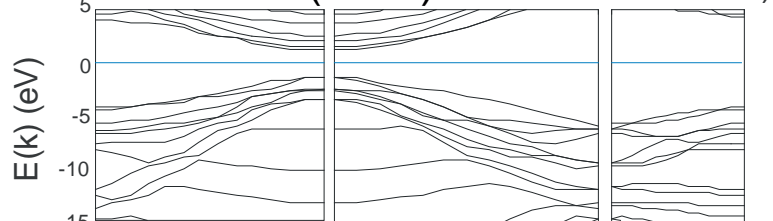
графан



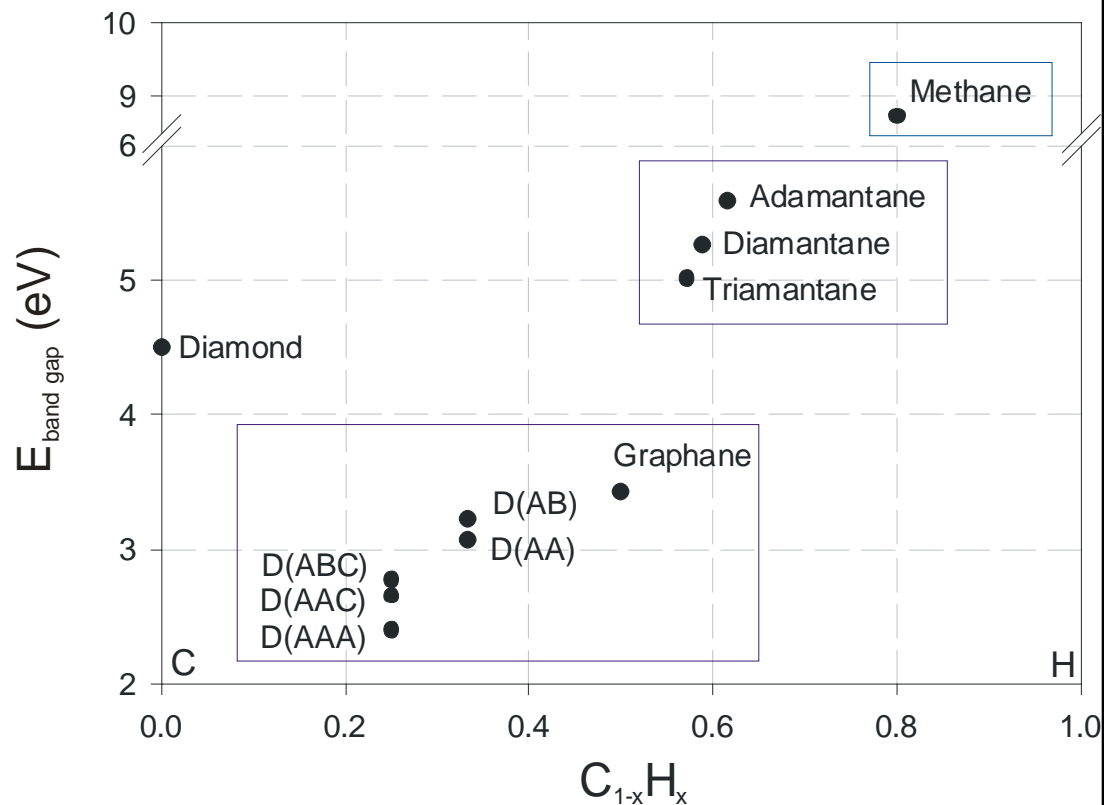
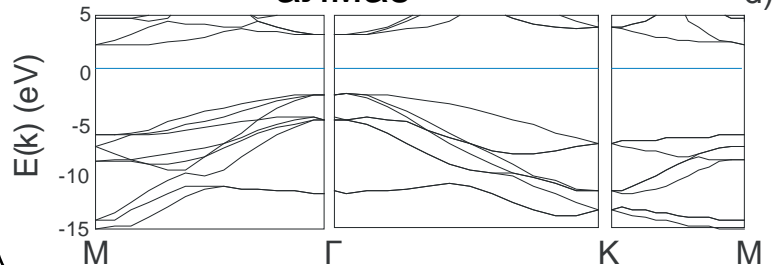
D(AB)



D(ABC)

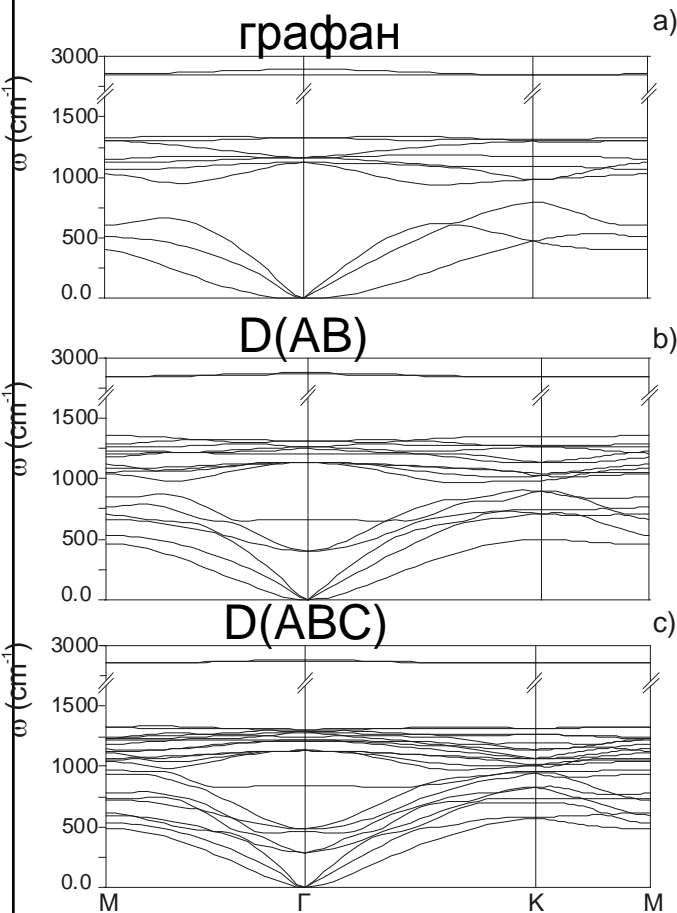


алмаз

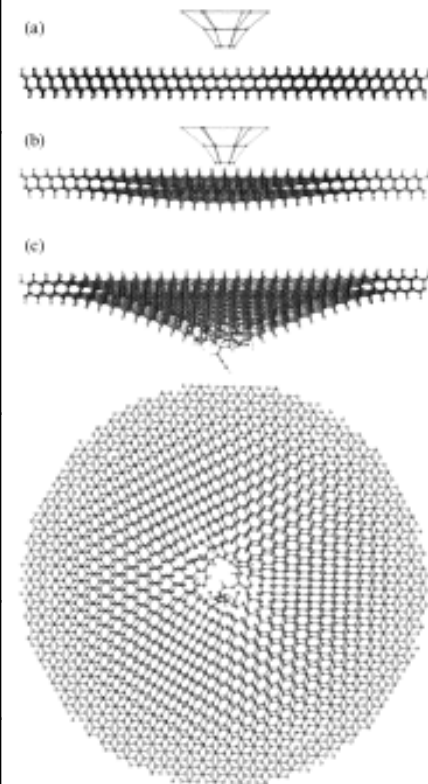


L.A. Chernozatonskii, P.B. Sorokin, A.A. Kuzubov,
 B.P. Sorokin, A.G. Kvashnin, D.G. Kvashnin, P.V.
 Avramov, and B.I. Yakobson J.Phys.Chem.C 115,
 132 (2011)

Механические свойства диамантов



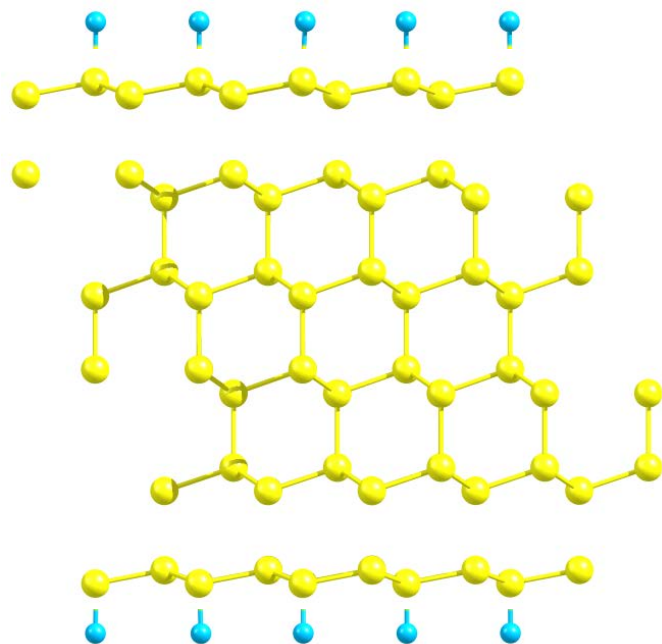
	ρ_{2D} (10^{-7} кг/м ²)	C_{11} (Н/м)	C_{12} (Н/м)
Графен	7.55	349, (358.1, 3 08.2, 35 5.1 20.1)	61.5 (60.4, 80.4, 60.3 6.7)
Графан	7.73	242 (243, 245)	19.5
D(AB)	14.9	474	35.9
D(ABC)	22.2	718	58.3



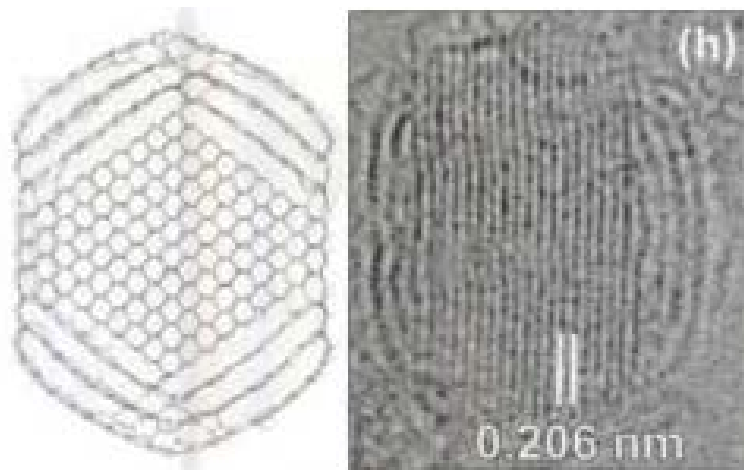
L.A. Chernozatonskii, P.B. Sorokin, A.A. Kuzubov,
 B.P. Sorokin, A.G. Kvashnin, D.G. Kvashnin, P.V.
 Avramov, and B.I. Yakobson J.Phys.Chem.C 115,
 132 (2011)

Л.А.Чернозатонский,
 П.Б.Сорокин, А.Г.Квашнин,
 Д.Г.Квашнин, Письма в
 ЖЭТФ 90, 144 (2009)

Проблема стабильности алмазных плёнок



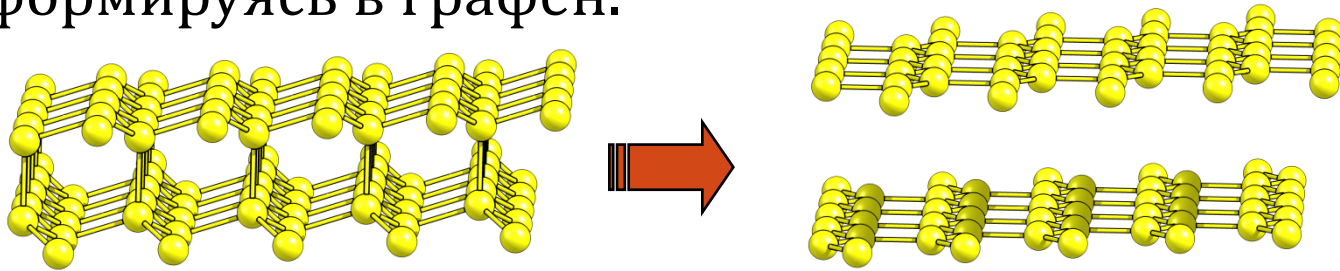
- В связи с малым поперечным размером алмазных плёнок, поверхностные эффекты играют критическую роль влияя на стабильность структур.



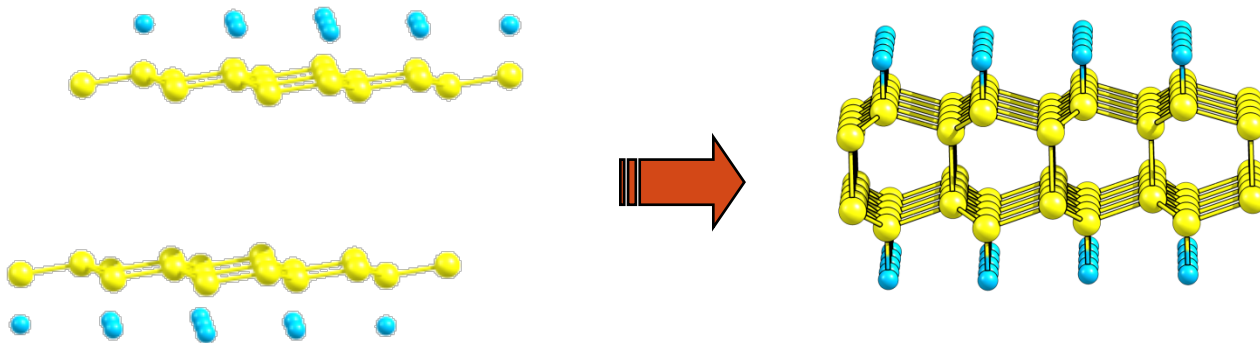
Kuznetsov et. al

Проблема стабильности алмазных плёнок

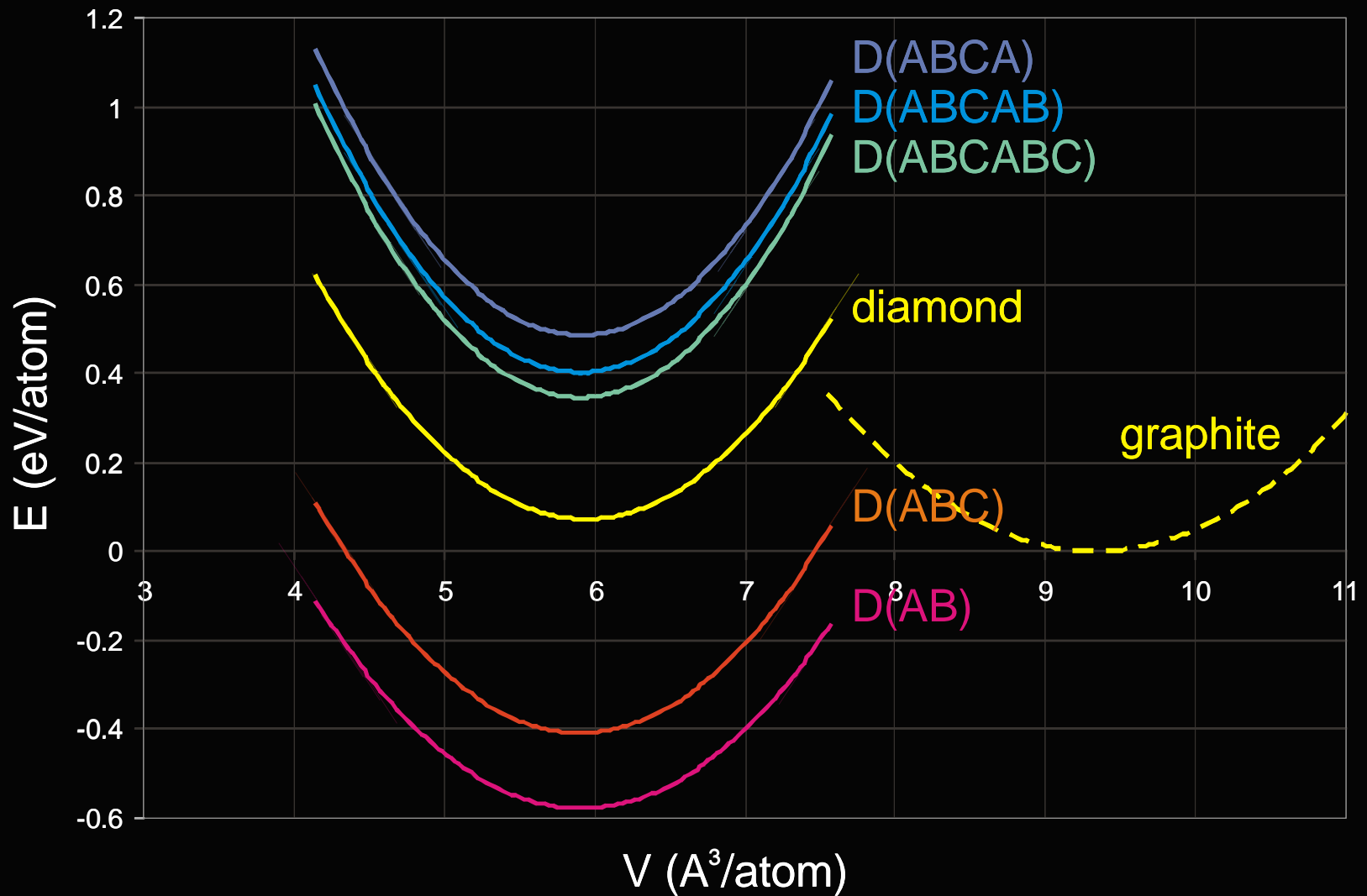
- Получено, что при удалении пассивирующего слоя диаманты D(AB), D(ABC) перестают быть стабильными, трансформируясь в графен.



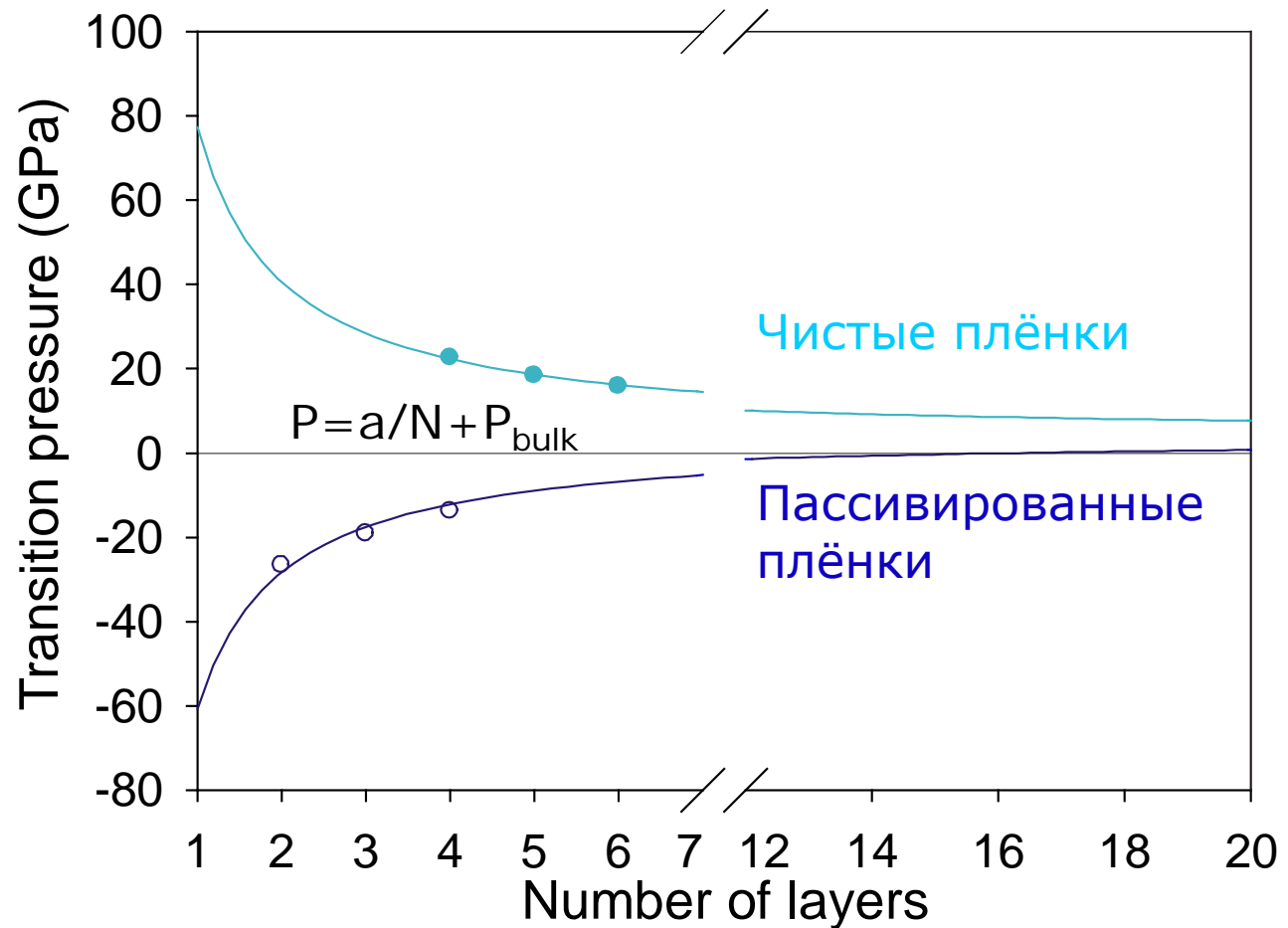
- С другой стороны, многослойный графен с адсорбированными атомами водорода на поверхности безбарьерно переходит в сверхтонкую алмазную плёнку. **Эффект химически индуцированного фазового перехода.**



Фазовые переходы.

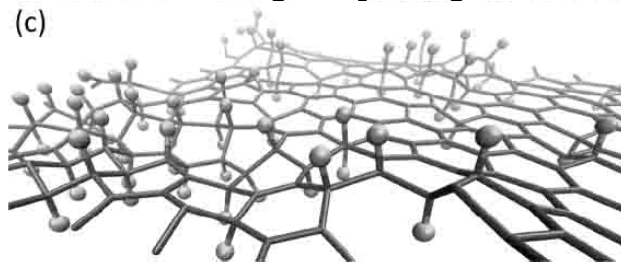


Зависимость давления фазового перехода от числа слоев в пленке



Фторографен

- Фторографен, имеющий структуру графана в которой все атомы водорода заменены на атомы фтора имеет значительно меньшую запрещенную зоны (2.9 эВ [1], 3.0 эВ [2] и 3.8 эВ [3]), чем в теоретических оценках (~ 7.5 эВ [4]).
- Это также может быть связано с нерегулярностью структуры материала.



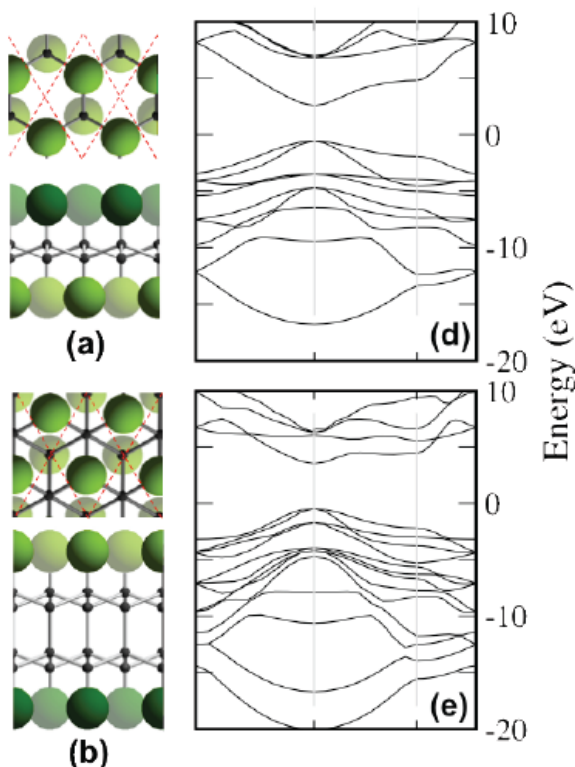
[1] Robinson J T et al., *Nano Lett.* **10** 8 3001 (2010)

[2] Nair R R et al., *Small* **6** 24 2877 (2010)

[3] Jeon K J et al., *ACS Nano* **5** 2 1042 (2011)

[4] Leenaerts O et al., *Phys. Rev. B* **82** 19 195436(6) (2010)

Диаман с поверхностью пассивированной атомами фтора



- Нами были предсказаны свойства сверхтонких алмазных пленок с поверхностью пассивированной атомами фтора. Зонная структура таких алмазов подобна зонной структуре рассмотренных ранее алмазов с поверхностью пассивированной атомами водорода [1].

[1] M.A. Ribas, A.K. Singh, P.B. Sorokin, B.I. Yakobson, Nano Research **4**, 143-152 (2011)

Table 1 Formation energy (E_f), band gap (E_g), equilibrium lattice parameter (d_0), and bond lengths of the fluorinated graphene at different coverage.

	E_f , eV/atom	E_g , eV	C-F, Å	C-C, Å	d_0 , Å
CF	-1.615	3.12	1.38	1.58	2.61
C ₂ F AB	-1.508	3.99	1.38	1.56	2.55
C ₂ F AA'	-1.468	3.97	1.38	1.56	2.55

Экспериментальное подтверждение существования?

Z. anorg. allg. Chem. **544** (1987) 7–20

J. A. Barth, Leipzig

On the Structure of Graphite Fluoride

H. TOUHARA*, K. KADONO, Y. FUJII¹⁾, and N. WATANABE

Kyoto (Japan), Kyoto University, Faculty of Engineering, Department of Industrial Chemistry

Dedicated to Professor Paul Hagenmuller on his 65th Birthday

Abstract. The structure of graphite fluoride, $(C_2F)_n$ has been investigated by X-ray analyses, solid state ^{19}F -n.m.r., and electron microscopy for well characterized and crystallized samples obtained from natural graphite or HOPG (highly oriented pyrolytic graphite). On the basis of the present results and structural properties derived from previous works, $(C_2F)_n$ has a layered structure of stage-2 which belongs hexagonal to the system with C_{3h} symmetry. Detailed discussions on the symmetry both for $(CF)_n$ and $(C_2F)_n$ have led to possible stacking sequences each unit cell of graphite fluoride should require. The ideal structure of $(C_2F)_n$ is a hexagonal crystal lattice with $a = b = 2.5 \text{ \AA}$; $c = 16.2 \text{ \AA}$, and a plausible stacking sequence of AB/B'A' with I_c (identity period) = 8.09 \AA . The layered structure of $(CF)_n$ is of stage-1 with A/A' stacking sequence.

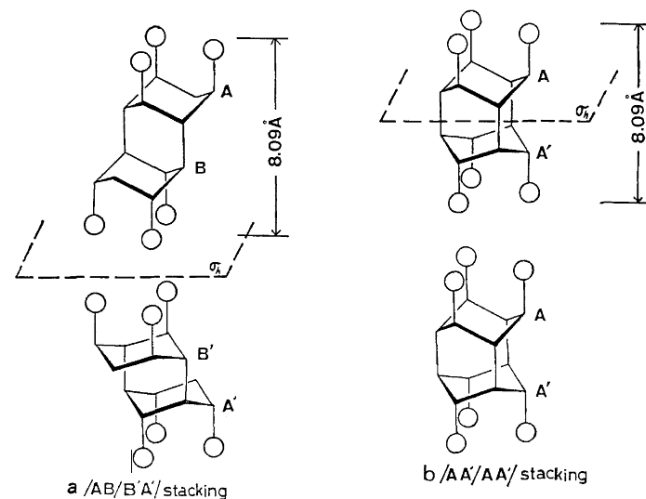
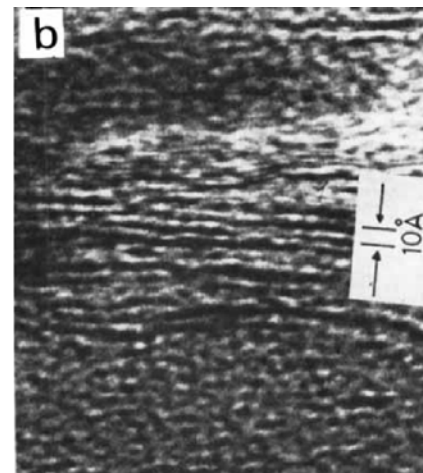


Fig. 4 Structure models of $(C_2F)_n$ showing stacking sequences a; AB/B'A' and b; A/A' (σ_n is a mirror plane.)

Выводы

- Изучена атомная структура сверхтонких алмазных плёнок, предложена классификация структур.
- Исследованы электронные свойства плёнок. Получено, что они проявляют диэлектрические свойства с прямой запрещенной зоной в электронной структуре
- Изучена стабильность плёнок. Показано, что давление фазового перехода «сверхтонкая алмазная плёнка»- «многослойный графен» уменьшается с ~ 20 ГПа стремясь к значению для перехода алмаз-графит.
- Предложен метод химически индуцированного фазового перехода, когда химическая адсорбция атомов водорода (или другого элемента) на внешние слои графена приводит к его фазовому переходу в алмазную пленку. Получено, что такой фазовый переход может быть осуществлён для пленок состоящих из ~ 16 слоёв.
- Изучены диаманты пассивированные атомами фтора. Получена их атомная геометрия и электронная структура.

Благодарности

- Институт биохимической физики РАН

Проф. Л.А. Чернозатонский

Д.Г. Квашнин

- ФГБНУ ТИСНУМ

А.Г. Квашнин

- Rice University (США)

Prof. Boris I. Yakobson

- Indian Institute of Science (Индия)

Dr. Abhishek K. Singh

Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства образования и науки РФ (ГК №.
14.В37.21.1645 и 16.552.11.7014).