

УДК 548.661.66+539.233

А. А. Шульженко, член-корр. НАН Украины¹; **L. Jaworska**, dr hab. inż.²; **А. Н. Соколов**,
В. Г. Гаргин, кандидаты технических наук¹; **Н. Н. Белявина**, канд. физ.-мат. наук³

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²The Institute of Advanced Manufacturing Technology, Krakow, Poland

³Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВ

Экспериментально изучено влияние высокого давления (7,7 ГПа) и температуры (1700 °С) в присутствии растворителей углерода (сплав Ni–Mn, железо) на фазовые превращения как состоящих из менее четырех монослоев графеновых пластинок с высокой степенью кристалличности и толщиной до 5 нм, так и порошков многослойных графенов (10–20 монослоев) толщиной 8–12 нм. Установлены факторы как способствующие, так и препятствующие синтезу алмаза из графена в присутствии растворителей углерода. Показано, что предпочтителен механизм превращения многослойных графенов в алмаз при высоком давлении и температуре по двухстадийной схеме синтеза алмаза (т. е. после трехмерного структурного упорядочения графена на первой стадии).

Ключевые слова: графен, графит, алмаз, синтез, фазовое превращение.

Одно из важнейших достижений физики и химии сверхвысоких давлений XX в. – синтез алмаза. Как известно [1], первым путь практической реализации этой задачи продемонстрировал в 1939 г. советский физик О. И. Лейпунский, термодинамически рассчитав линии равновесия графит – алмаз. Этот расчет послужил основой разработки способов синтеза алмаза из смеси источника углерода и металла-растворителя в аппаратах высокого давления (АВД), которые впервые были практически реализованы в 1953 г. в лаборатории фирмы «АСЕА» (Швеция), затем в 1954 г. – в лаборатории американской фирмы «Дженерал Электрик» и в 1960 г. – в Институте физики высоких давлений АН СССР (ИФВД). В 1961 г., основываясь на научных результатах синтеза алмаза, полученных в ИФВД, в Киеве в ЦКТБ твердосплавного и алмазного инструмента был организован выпуск первых 2000 карат синтетических алмазов, а с 1963 г. налажен их серийный выпуск.

Начиная с первых разработанных способов синтеза и по сегодняшний день наиболее широко используемым источником углерода в промышленных технологиях является графит – материал с такими уникальными физико-химическими свойствами, как высокая тепло- и электропроводность, термостойкость, низкий коэффициент трения, и представляющий собой аллотропную модификацию углерода наряду с алмазом, лонсдейлитом, карбином и аморфным углеродом (открытые в период с 1991 по 2004 г. фуллерены, нанотрубки и графены одни считают кластерными частицами углерода, другие относят к аллотропным модификациям).

Как было показано в [2], не существует непосредственной взаимосвязи совершенства исходного графитового сырья и структуры синтезируемых из него монокристаллов алмаза. Марку графита для синтеза следует выбирать исходя из свойств и размеров синтезируемых

кристаллов алмаза. При этом могут возникать дополнительные требования к углеродосодержащему материалу для новых марок алмаза.

При разработке способов синтеза алмаза, особенно на первом этапе развития технологии, актуальными были вопросы, любое ли углеродное сырье можно использовать в качестве источника углерода при синтезе; каков механизм зарождения и роста кристаллов алмаза при использовании различных углеродных материалов. Так, в [3] на основе анализа полученных экспериментальных данных были выделены три механизма превращения зарождения и роста алмаза в зависимости от того, растет ли монокристалл, поликристаллические образования или осуществляется прямой переход в алмаз при экстремально высоких параметрах.

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что не все углеродсодержащие вещества превращаются в алмаз в области его термодинамической стабильности. Так, было исследовано воздействие высокого давления (9,5–15,0 ГПа) и температур (1300–3000 °С) на органические соединения и установлено, что степень превращения этих материалов в алмаз существенно зависит от вида используемого исходного углеродсодержащего материала [4]. В некоторых случаях, например, при использовании антрацена ($C_{14}H_{10}$) при давлении 15,0 ГПа и температуре 2000 °С образовывался графит, а если в шихту вводили активирующую добавку (камфен – $C_{10}H_{16}$) или металл-растворитель (железо), до 90% антрацена превращалось в алмаз. Таким образом, оказалось, что структурные факторы существенно влияют на зарождение и рост алмаза и фактическое превращение в алмаз может осуществляться сложными путями. Например, при использовании сажи (black carbon) синтез алмаза в присутствии растворителя углерода идет по двухстадийной схеме – сначала образовался графит, а повторное его использование привело к получению алмаза [3].

Как свидетельствуют экспериментальные данные [5], кристаллиты графита, находящиеся в растворителе углерода или непосредственно контактирующие с ним, являются источниками центров кристаллизации алмазов. В этой связи степень превращения графита в алмаз из неупорядоченного скрытокристаллического графита незначительна.

В последнее десятилетие синтез и свойства графена стали одной из широко обсуждаемых и быстро развивающихся тем в физике и химии. Повышенный интерес к этому материалу связан с необычностью его свойств.

Графен можно рассматривать как основу для любых графитоподобных материалов. Так, он может быть «свёрнут» в молекулу фуллерена, углеродную нанотрубку, из него состоит кристалл графита [6].

Первые отдельные графеновые листы были получены методом так называемого микромеханического расслоения (micromechanical cleavage) [7]. Позднее были отработаны методики выращивания моно- и бислоя графена эпитаксиальным способом химического осаждения из углеводородов на металлической поверхности (подробный обзор работ приведен в [6]).

Наряду с моно- и бислойными разработаны способы получения n-слойных (многослойных) графенов [8], представляющие собой стопку однослойных графенов, и полученный материал может функционировать как полуметалл или полупроводник в зависимости от порядка укладки и толщины слоев.

Согласно теории различие между n-слойным графеном и ультратонким графитом заключается в том, что носители заряда в графене (в отличие от ультратонкого графита) являются безмассовыми фермионами и соответственно подчиняются релятивистскому уравнению Дирака [9].

В [10] было изучено влияние давления (до 50 ГПа как в квазигидростатических, так и негидростатических условиях) на структуру графена, состоящего из нескольких слоев, с использованием рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Полученные результаты указывают на то, что двухслойный графен теряет дальний порядок при критическом расстоянии между слоями 2,8 Å (при давлении более 18 ГПа), при сохранении локальной гибридизации sp^2 в слое до 50 ГПа. Таким образом, поведение графена под давлением существенно отличается от фазовых превращений графита под давлением. Это свидетельствует о том, что графен не только имеет самую высокую стабильность из всех графитовых двухслойных структур, но и является одной из наиболее устойчивых структур под воздействием больших напряжений [10].

Несколько иной результат был получен при исследовании влияния высокого давления на пластинки нанографена и микрографита [11]. Методом КРС установлено, что фаза в графеновых нанопластинах преобразуется при давлении 15 ГПа, что обусловлено образованными в материале межслойными sp^3 -связями. Для графита и микрографита давление перехода составляет 19 ГПа. Более низкое давление перехода в графеновых нанопластинах обусловлено ограниченным количеством и специальной структурой слоев, влияющих на нуклеацию при фазовом переходе.

Как показали теоретических и экспериментальных исследований [6, 12, 13], одним из этапов превращения многослойного графена в тонкую алмазную пленку, состоящую из несколько алмазных слоёв, является предварительная функционализация его поверхности различными адатомами¹ и молекулярными группами, например, водородом, фтором, азотом, кислородом. Тип, концентрация и расположение адатомов на поверхности графена могут существенно влиять на его свойства.

Установлено [6], что адсорбция адатомов на поверхности многослойного графена приводит к связыванию верхних углеродных слоев с нижними и формированию алмазной пленки без какого-либо активационного барьера, т. е. наблюдается химически-индуцированный фазовый переход [5, 14].

Теоретическими расчетами [12] было установлено также, что при различных внешних условиях (температура, давление, тип и концентрация функциональных групп) при функционализации n -слойного графена можно получать тонкие алмазные пленки с различной ориентацией поверхности.

В результате изучения процесса экспериментальной трансформации антрацита с помощью химически индуцированного фазового перехода [13] установлена важная роль водорода в трансформации sp^2 -гибридизированного углерода в sp^3 -гибридизированный, что в конечном итоге позволяет трансформировать многослойный графен в кластеры алмаза, ограниченные поверхностью (111).

С использованием теории функционала электронной плотности была изучена [6] стабильность алмазных плёнок с поверхностью (111) и толщиной от 2,48 Å (2 слоя) до 15,67 Å (8 слоев). Показано, что в связи с малыми поперечными размерами алмазных пленок поверхностные эффекты играют критическую роль в стабильности структур. Решающее значение в стабильности алмазных плёнок имеет эффект графитизации – внешние слои плёнки отслаиваются, превращаясь в графен. Для наиболее тонких алмазных плёнок (2–4 слоя) этот эффект приводит к расслоению структуры в многослойный графен.

¹ Адатом, или адсорбированный атом – такой, который находится на поверхности кристалла. Один атом, кластер из атомов, молекул или кластеров молекул можно обозначить одним термином как «адсорбированные частицы».

С увеличением толщины плёнки образуется алмазное ядро, на которое поверхностные эффекты влияют значительно меньше. Таким образом, было получено, что стабильными являются плёнки толщиной более 8,42 Å (5 углеродных слоёв). Были рассчитаны также зависимости упругой энергии структур с различным количеством слоёв от объёма элементарной ячейки. Показано, что при увеличении количества слоёв упругая энергия алмазной плёнки снижается и стремится к значению для объёмного кристалла алмаза. Согласно результатам расчёта приходим к выводу о том, что давление, требуемое для преобразования графеновой плёнки в соответствующую ей алмазную структуру, будет тем больше, чем меньше слоёв содержит структура, и алмазные плёнки минимальной толщины могут быть получены только при значительном давлении.

Цель настоящей работы – изучить возможность синтеза в НРНТ-условиях алмаза из графена в присутствии растворителя углерода, т. е. при баротермических параметрах ниже прямого перехода в алмаз.

Исходные материалы и методика эксперимента

В качестве n-слойных графенов использовали продукты производства фирмы «Chear Tubes Inc.», такие как Gn(4) – менее 4 слоёв толщиной < 3 нм, Gn(8) – менее 20–30 слоёв толщиной 8 нм с пластинками размером 150–3000 нм.

Как известно [15–17], достоверную идентификацию графена можно осуществить методом КРС.

Спектры КРС образцов графена Gn(4) и Gn(8), которые измеряли в геометрии обратного рассеяния при возбуждении излучением Ar-Kr-лазера с длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 488,0$ нм, показаны на рис. 1.

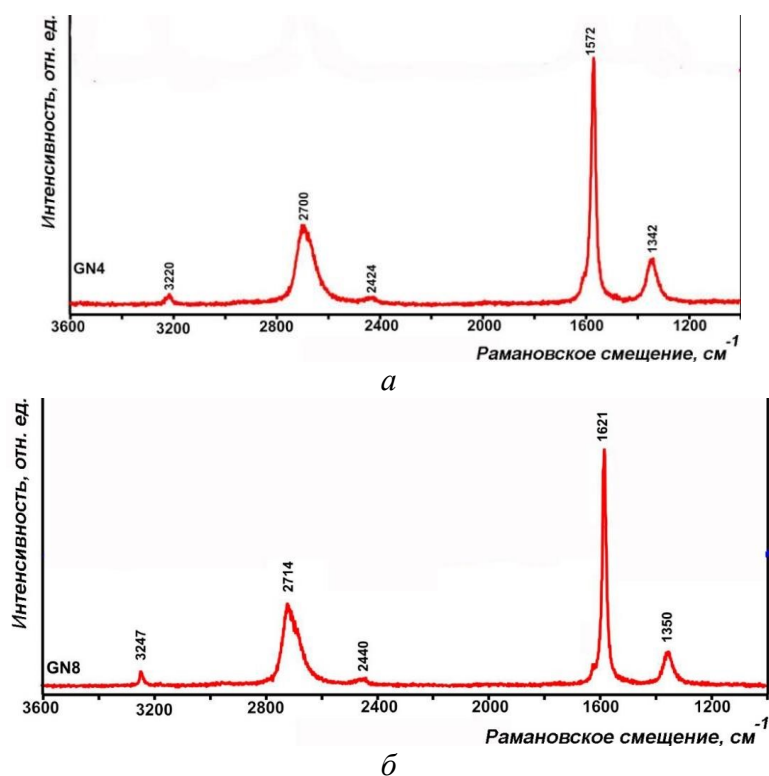


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света образцов графена: а – марки Gn(4); б – марки Gn(8)

Спектры КРС регистрировали при комнатной температуре с помощью тройного рамановского спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000, оснащенного конфокальным микроскопом Olympus VХ41. Лазерное излучение фокусировалось в пятно диаметром 1 мкм при мощности возбуждающего лазерного излучения не более 1 мВт. Пространственное спектральное картографирование исследованного образца проводили путем перемещения автоматизированного столика с шагом 0,1 мкм. Точность определения частоты спектральной линии составляла $\sim 0,15 \text{ см}^{-1}$.

Известно [16], что для графита и графена характерны *D*-полоса (примерно при 1360 см^{-1}) для полносимметричного валентного колебания sp^2 -связанных атомов в кольцах и *G*-полоса (примерно при 1580 см^{-1}) при валентном колебании связи sp^2 -связанных атомов в цепочках и кольцах [16]. Кроме того, в графене имеются две дополнительные рамановские полосы *D* (около 2700 см^{-1}) и *2D* (около 3250 см^{-1}), возникающие вследствие резонансного фононного рассеяния второго порядка. Все отмеченные полосы наблюдаются в используемых марках графена (рис. 1).

В качестве растворителя углерода использовали порошки сплава Ni–Mn размером менее 63 мкм и железа.

Порошки графена и растворителя углерода смешивали в соотношении 1:1 (по массе) обычно используемым методом приготовления шихты для синтеза алмаза.

Синтез алмаза из графита в системе Ni–Mn–C обычно проводят при давлении 4,5–6,0 ГПа и температуре 1200–1600 °С, продолжительность синтеза в зависимости от *p, T*-параметров составляет 10–1200 с. При более низких *p, T*-параметрах продукт синтеза содержит монокристаллы алмаза, при более высоких – поликристаллические сростки [3].

В настоящей работе для достоверного фиксирования фазового превращения графен – алмаз были выбраны более высокие технологические параметры (давление 7,7 ГПа, температура 1700 °С, продолжительность синтеза 180 с), но при этом они были ниже технологических параметров прямого превращения в алмаз.

Для создания необходимого рабочего давления в АД использовали аппарат, в наковальнях которого кроме центральных углублений и замков изготовлены кольцевые углубления в теле матрицы, форма которых напоминает тор, благодаря чему такие АД получили обобщенное название «тороид». Применяемый в экспериментах по синтезу АД имел центральные углубления диаметром 30 мм.

Эксперименты по синтезу проводили с использованием многопозиционных матриц (рис. 2, а), которые изготавливали прессованием порошка природного чешуйчатого графита с частицами линейного размера 0,5–10,0 мм и толщиной около 1 мм в специально разработанной пресс-форме.

При выборе многопозиционной матрицы необходимо обеспечить в реакционном объеме давление не менее 7,7 ГПа. Для предотвращения контакта содержимого реакционного объема с материалом многопозиционной матрицы в ее отверстия помещали защитный экран из ниобиевой фольги толщиной 0,05 мм.

Многопозиционную матрицу помещали в составной контейнер, центральная часть (втулка) которого выточена из катлинита, а периферийная часть тороидальной формы спрессована из смеси крошки катлинита со связующим. Детали снаряжения ячейки высокого давления показаны на рис. 2, б.

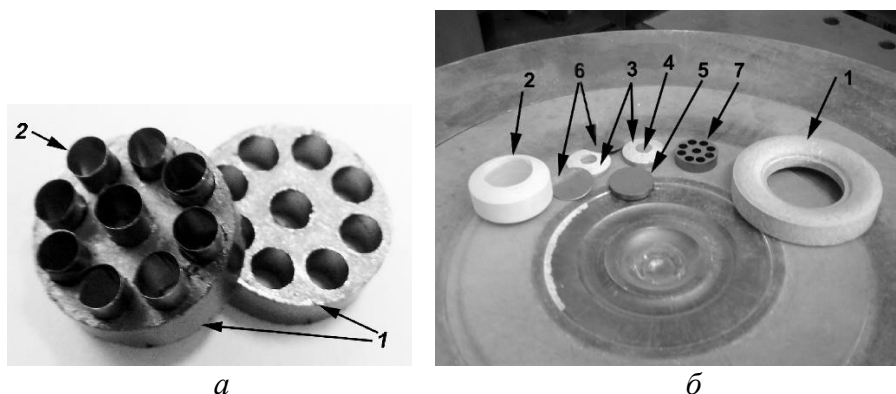


Рис. 2. Общий вид сборки ячейки высокого давления для синтеза алмаза: а – подготовка многопозиционной матрицы (1 – многопозиционная матрица из природного чешуйчатого графита; 2 – ниобиевые защитные экраны); б – детали снаряжения (1 – кольцо из катлинита; 2 – втулка из катлинита; 3 – шайба из катлинита; 4 – стальной токоподвод; 5 – диск графитовый; 6 – диск молибденовый; 7 – многопозиционная матрица из графита)

После цикла синтеза полученный продукт подвергли химической очистке по стандартной методике [18].

Результаты синтеза оценивали с помощью стереомикроскопа NBHG ZTX-3E с возможностью цифровой фиксации изображений исследуемых объектов с последующей их обработкой с помощью программно-аппаратного комплекса IMAGE ANALYSE (фирма Glory).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Извлеченный из ячейки высокого давления продукт синтеза, полученный с использованием графена Gp(4), показан на рис. 3.

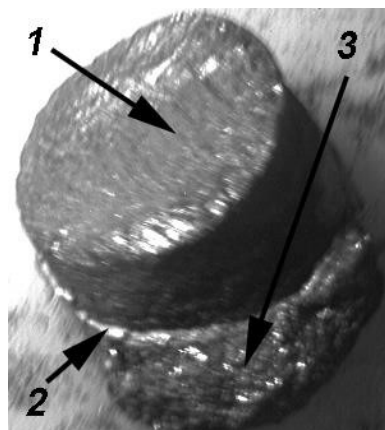


Рис. 3. Общий вид продукта синтеза в системе Gp(4) – Ni–Mn: 1 – продукт синтеза; 2 – остатки защитного экрана; 3 – поликристаллическая алмазная друза

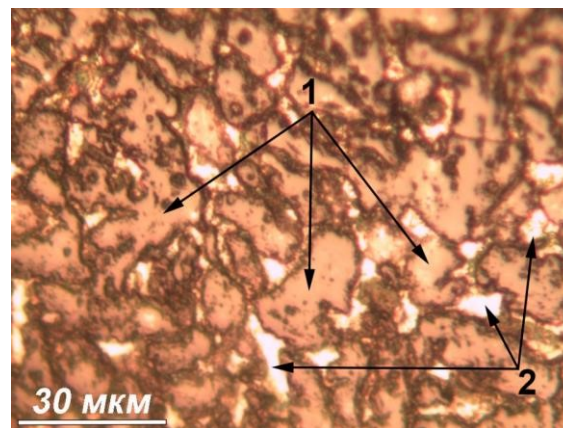


Рис. 4. Оптическое изображение алмазной друзы в «короне»: 1 – алмаз; 2 – сплав Ni–Mn

Как видно на рис. 3, в области контакта внешней стороны защитного экрана и многопозиционной матрицы графит превратился в алмаз (образовалась так называемая «корона», представляющей собой поликристаллическую алмазную друзу) (рис. 4).

Этот факт свидетельствует о том, что эксперимент проводили в условиях, соответствующих термодинамической стабильности алмаза.

В то же время, как показали результаты анализа продукта синтеза, при использовании графена G_n(4) алмаз не образуется, а в условиях *НРНТ* наблюдается некоторое упорядочение исходно разупорядоченных относительно друг друга наноразмерных слоев графена, что проявляется на спектрах рентгеновской дифракции (рис. 5).

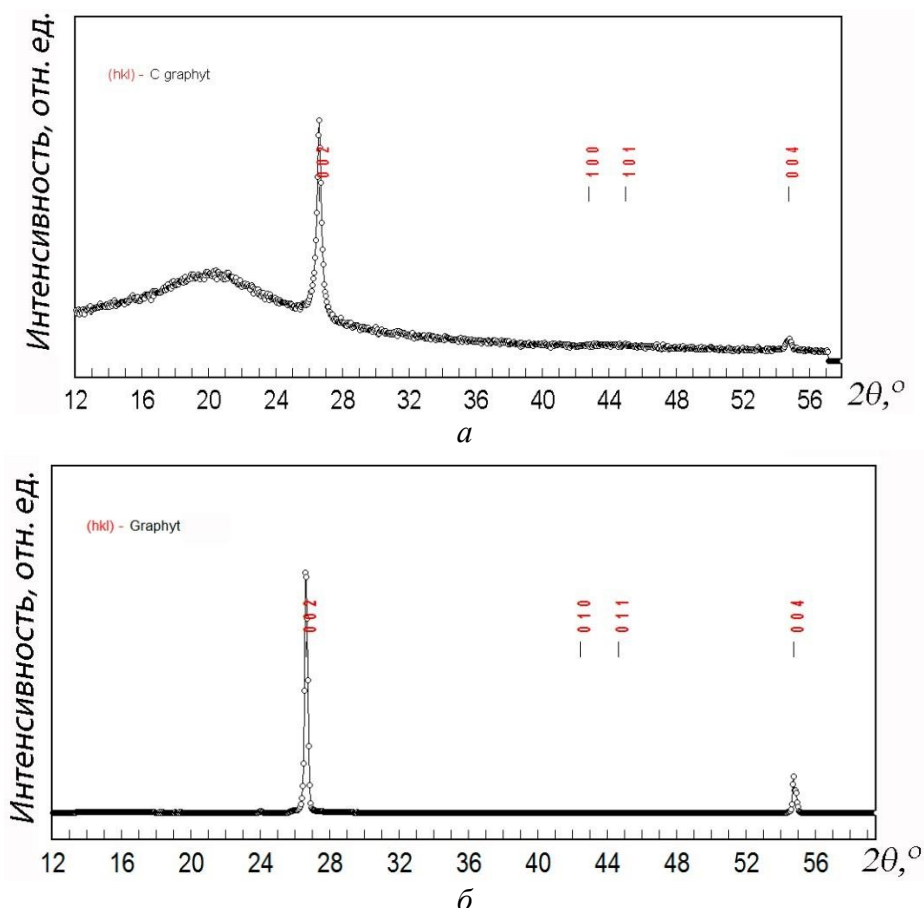


Рис. 5. Спектр рентгеновской дифракции графена G_n(4): а –исходный графен; б – графен после *НРНТ* воздействия

Следует иметь в виду, что методом, который достоверно идентифицирует материал как графен, является, как отмечалось, спектроскопия комбинационного рассеяния света. Получаемые спектры рентгеновской дифракции графенов чаще всего имеют вид, характерный для углеграфитовых материалов, а именно так называемых активированных углеродных материалов, представляющих собой разупорядоченную трехмерную сетку наноразмерных частиц графита [19, 20]. В случае многослойных графенов по результатам анализа дифракционных спектров можно судить только о степени упорядочения/разупорядочения исследуемого материала в результате воздействия на него, в том числе и высоких давления и температуры.

Отсутствие алмазообразования при синтезе из шихты, содержащей в качестве источника углерода графен G_n(4), может быть связано со следующими причинами. Во-первых, вероятно, высокая стабильность при воздействии высокого давления структуры

графена с небольшим количеством слоев [10] препятствует образованию кристаллитов графита, являющихся центрами кристаллизации алмаза, с размерами, превышающими критические [21]. Во-вторых, двухслойный графен, в отличие от однослойного, вплоть до температуры 3300 К не имеет структурных дефектов, через которые может инфильтроваться расплав металла, т. е. в этом случае существенно затруднено растворение графена в расплаве растворителя углерода и, соответственно зарождение и рост алмазной фазы [22]. Кроме того, как было показано многочисленными экспериментальными исследованиями [23], для образования алмаза углеродный материал должен обладать совершенной трехмерной упорядоченностью. Однако при этом структурное упорядочение плохо графитирующихся веществ протекает медленнее, чем превращение графита в алмаз, что в конечном итоге препятствует образованию алмазной фазы.

Полученный с использованием графена Gn(4) продукт синтеза измельчали и повторно подвергали воздействию высоких давления и температуры. Однако и в этом случае фазового превращения графен \rightarrow алмаз не наблюдалось, т. е. даже повторное НРНТ-воздействие случае не обеспечило в используемом углеродном материале трехмерного структурного упорядочения, достаточного для формирования графитовых кристаллитов размером, превышающим критический.

В случае использования графена Gn(8) после НРНТ-воздействия в продукте синтеза изредка наблюдали отдельные кристаллики алмаза (рис. 6).

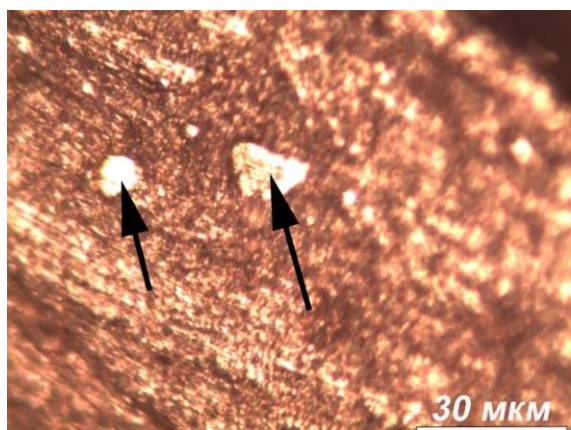


Рис. 6. Общий вид кристаллов алмаза (указаны стрелками), полученные при использовании графена Gn(8)

фрагментов графена в сплаве-растворителе с последующим формированием трехмерно-упорядоченных кристаллитов графита, являющихся центрами кристаллизации алмаза.

Вместе с тем согласно теоретическим расчетам [6] давление, требуемое для преобразования графеновой плёнки в соответствующую ей алмазную структуру, будет тем больше, чем меньше слоёв содержится в структуре, и превращение при соответствующих эксперименту НРНТ условиях будет происходить тогда, когда слоев в графене будет более пяти.

При повторном использовании в шихте для синтеза продукта синтеза, полученного с использованием графена Gn(8), образуется множество мелких кристаллов и поликристаллических сростков алмаза (рис. 7).

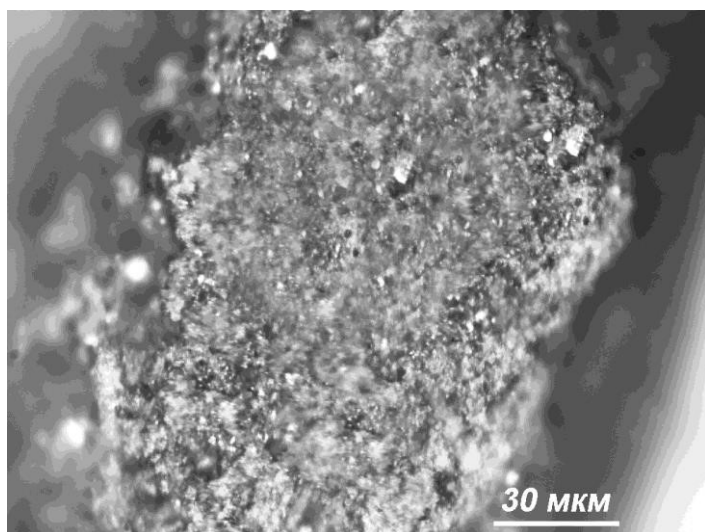


Рис. 7. Общий вид алмазной друзы, полученная при повторном использовании в шихте для синтеза продукта синтеза с использованием графена G_n(8)

Подобные результаты были получены также при использовании железа в качестве растворителя углерода.

Таким образом, при *HPHT*-воздействии в присутствии сплава-растворителя углерода на многослойный графен G_n(8) с более десятком слоев он растворяется в расплаве сплава-растворителя с последующей перекристаллизацией в основном в графит. Однако возможно также формирование отдельных трехмерно-упорядоченных кристаллитов графита, являющихся центрами кристаллизации алмаза, что в конечном итоге приводит к синтезу в

среде кристаллизации отдельных кристалликов алмаза.

При повторном *HPHT*-воздействии на продукт синтеза количество центров кристаллизации становится достаточным для массового зарождения и роста центров кристаллизации алмаза, что приводит к образованию в среде кристаллизации множества мелких кристалликов и поликристаллических сростков алмаза.

Выводы

1. Синтез в *HPHT*-условиях с использованием графена из менее четырех слоев и растворителя углерода не приводит к образованию алмаза, а наблюдается некоторое упорядочение исходно разупорядоченных относительно друг друга наноразмерных слоев графена, что проявляется на спектрах рентгеновской дифракции. При повторном *HPHT*-воздействии на продукт синтеза образование алмаза также не наблюдается.

2. При использовании в шихте *n*-слоистого графена с количеством слоев более десяти в продукте синтеза изредка образуются отдельные кристаллы алмаза.

3. При повторном использовании в шихте для синтеза продукта синтеза, полученного с использованием графена G_n(8), образуется множество мелких кристаллов и поликристаллических сростков алмаза.

Експериментально вивчено вплив високого тиску (7,7 ГПа) і температури (1700 °С) у присутності розчинників вуглецю (сплав Ni–Mn, залізо) на фазові перетворення як графенових пластинок з високим ступенем кристалічності, що мають менше чотирьох моношарів і товщиною до 5 нм, так і порошків багат шарових графенів (10–20 моношарів) товщиною 8–12 нм. Встановлено чинники як сприяння, так і перешкодження синтезу алмазу з графена у присутності розчинників вуглецю. Показано що переважним є механізм перетворення багат шарових графенів на алмаз за високого тиску і температури за двостадійною схемою синтезу алмазу (тобто після тривимірного структурного упорядкування графена на першій стадії).

Ключові слова: графен, графіт, алмаз, синтез, фазове перетворення

EFFECT OF HIGH PRESSURE AND TEMPERATURE ON PHASE TRANSFORMATIONS OF MULTILAYER GRAPHENE

It was experimentally studied the influence of high pressure (7.7 GPa) and temperature (1700 °C) in the presence of carbon solvents (Ni–Mn alloy, iron) on phase transformations like graphene plates with high crystallinity having less than four monolayers, and not thickness more than 5 nm and powders multilayered graphene (10–20 monolayers) of thickness 8–12 nm. The factors contributing to how and preventing the synthesis of diamond in the presence of carbon graphene solvents were obtained. It is shown that the conversion mechanism is preferred multilayered graphene into diamond at high pressure and temperature of the two-stage synthesis scheme diamond (after the three-dimensional structural ordering of graphene in the first stage).

Key words: *graphene, graphite, diamond, synthesis, phase transformation*

Литература

1. Лейпунский О. И. Об искусственных алмазах. // Успехи химии. – 1939. – № 8. – С. 1519–1534.
2. Влияние структуры графита на синтез алмазов / А. И. Прихна, А. А. Шульженко, В. И. Житнецкий и др. // Сверхтвердые материалы. – 1980. – № 2. – С. 3–5.
3. Shul'zhenko A. A. Synthesis of diamond crystals at high static pressures // 5th International Symposium High Purity Materials in Science and Technology: Dresden, GDR: May 5 9, 1980: Proceedings 1. – Dresden: Zentralinst. für Festkörperphysik und Werkstofforschung, 1980. – P. 122–128.
4. Wentorf R. H. The behavior of some carbonaceous materials at very high pressures and high temperatures // J. Phys. Chem. – 1965. – 69. – N 9. – P. 3063–3069.
5. Прихна А. И., Шульженко А. А., Кацай М. Я. К вопросу о роли кристаллитов графита в процессе синтеза алмаза // Синтетические алмазы. – 1974. – № 4. – С. 3–8.
6. Сорокин П. Б. Теоретические исследования физико-химических свойств низкоразмерных структур: дисс. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния. – М., 2014. – 324 с.
7. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, et al. // Science. – 2004. – 306. N 10. – P. 666–669.
8. Синтез многослойного графена методом газофазного осаждения на меди / И. А. Костогруд, А. А. Замчий, Е. А. Баранов и др. // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 5 [Электронный ресурс] – <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=10279>.
9. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer / S.V. Morozov et al. // Phys. Rev. Lett. – 2008. – 100. – P. 016602.
10. Few-layer graphene under high pressure: Raman and X-ray diffraction studies / S.M. Clark, Ki-Joon Jeon, Jing-Yin Chen, Choong-Shik Yoo // Solid State Communications. – 2013. – 154. – N 1. – P. 15–18.
11. High pressure transformation of graphene nanoplates: A Raman study / Sh. Lu, M. Yao, X. Yang et al. // Chem. Phys. Lett. – 2013. – 585. – P. 101–106.
12. Антипина Л. Ю., Сорокина Т. П., Сорокин П. Б. Превращение многослойного графена в алмазную пленку под действием химической функционализации: теоретическое изучение // Девятая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Сборник тезисов докладов. – М: г. Троицк, Октябрьский проспект, д. 12, 2014. – С. 32–34.

13. Квашнин А. Г., Сорокин П. Б., Billups W. E. Образование наноалмазов в аморфном углероде под действием ионизирующего излучения // Девятая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Сборник тезисов докладов. – М.: г. Троицк, Октябрьский проспект, д. 12, 2014. – С. 216–218.
14. Kvashnin A. G., Chernozatonskii L. A., Yakobson B. I., Sorokin P. B., Phase diagram of quasi-two-dimensional carbon // Nano Letters. – 2014. – 14. – N 2. – P. 676–681.
15. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers // A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, et al. / Phys. Rev. Lett. – 2006. – 97. – N 18. – P. 187401(4).
16. Шмидт У., Диннг Т., Ибах В., Холлрихер О. Исследование графена: конфокальная рамановская и атомно-силовая микроскопии // Наноиндустрия. – 2012. – № 6. – С. 48–51.
17. Raman Spectroscopy of Graphene Edges / C. Casiraghi, A. Hartschuh, H. Qian, et al. // Nano Lett. – 2009. – 9. – N 4. – 1434–1441.
18. Синтез алмазов / Новиков Н. В., Федосеев Д. В., Шульженко А. А., Богатырева Г. П.; Под ред. Новикова Н. В. – К.: Наук. думка, 1987. – 160 с.
19. Шулепов С. В. Физика углеграфитовых материалов. – М.: Металлургия, 1968. – 254 с.
20. Саенко Н. С., Зиатдинов А. М. Оценка размеров наночастиц графита из спектров рентгеновской дифракции активированных углеродных волокон без использования формулы Шеррера // Восьмая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Сборник тезисов докладов. – М.: г. Троицк, Октябрьский проспект, д. 12, 2012. – С. 422–427.
21. Лоладзе Н. Т., Поляков В. П., Федосеев Д. В. Зависимость процесса алмазообразования от размера кристаллитов исходного углеродного материала // Коллоид. журн. – 1987. – 49. – № 2. – С. 352–353.
22. Галашев А. Е. Компьютерное моделирование нагрева пленок никеля на двухслойном графене // Физика твердого тела. – 2014. – 56. – № 5. – С. 1009–1014.
23. Чепуров А. И., Федоров И. И., Сонин В. М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования / РАН, Сиб. отд-ние, Объед. ин-т геологии, геофизики и минералогии, КТИ монокристаллов. Науч. ред. А. И. Чепуров, А. Г. Кирдяшкин. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1997. – 196 с.
24. Елецкий А. В., Искандарова И. М., Книжник А. А., Красиков Д. Н. Графен: методы получения и теплофизические свойства // УФН. – 2011. – 181. – № 3. – С. 233–268.
25. Ядгаров И. Д., Стельмах В. Г., Расулов А. М., Джурахалов А. А. Дефекты в графене в результате рассеяния им атомов углерода с энергиями 10 и 100 eV // Журнал технической физики. – 2015. – 85. – № 3. – С. 156–158.

Поступила 12.05.16