

Получение, структура, свойства

УДК 548.661.66+539.233

А. А. Шульженко^{1,*}, Л. Яворска^{2,}, А. Н. Соколов¹,
В. Г. Гаргин¹, Н. Н. Белявина³**

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

²The Institute of Advanced Manufacturing Technology,
Krakow, Poland

³Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
г. Киев, Украина

*shulzhenko35@mail.ru

**lucyna.jaworska@ios.krakow.pl

Фазовые превращения *n*-слойных графенов в алмаз в условиях высоких давлений и температур

Экспериментально изучено влияние высокого давления (7,7 ГПа) и температуры (1700 °С) в присутствии растворителей углерода (сплав Ni–Mn, железо) на фазовые превращения как графеновых пластинок с высокой степенью кристалличности, имеющих менее четырех монослоев, и толщиной не превышающей 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 предпочтительным является 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.

При разработке способов синтеза алмаза, особенно на первом этапе развития технологии, актуальным был вопрос, любое ли углеродное сырье можно использовать в качестве источника углерода при синтезе? Какой механизм зарождения и роста кристаллов алмаза при использовании различных углеродных материалов? Так, в [1] на основе анализа полученных экспериментальных данных выделяется три механизма превращения зарождения и роста алмаза в зависимости от того идет ли рост монокристалла, по-

ликристаллических образований или прямой переход в алмаз при экстремально высоких параметрах.

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что далеко не все углеродсодержащие вещества превращаются в алмаз в области его термодинамической стабильности.

В [2] было исследовано воздействие высоких давлений (9,5–15,0 ГПа) и температур (1300–3000 °С) на большое количество органических соединений и было установлено, что степень превращения этих материалов в алмаз сильно зависит от вида используемого исходного углеродсодержащего материала. 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), то до 90 % антрацена превращалось в алмаз. Таким образом, оказалось, что структурные факторы оказывают влияние на процессе зарождения и роста алмаза и образование алмаза может быть результатом ряда структурных преобразований исходного углеродного материала. Например, как было показано в [2], при использовании сажи синтез алмаза в присутствии растворителя углерода идет по двухстадийной схеме – сначала образуется графит, а повторное его использование приводит к получению алмаза.

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

Как было показано в [3], нет прямой связи между совершенством исходного графитового сырья и совершенством структуры синтезируемых из него монокристаллов алмаза. Выбор марки графита для синтеза должен определяться свойствами и размерами синтезируемых кристаллов алмаза. Для каждой новой марки алмаза могут возникать дополнительные требования к углеродосодержащему материалу.

В [4] было показано, что кристаллиты графита, находящиеся в растворе углерода или в непосредственном контакте с ним, являются источниками центров кристаллизации алмазов. В связи с этим степень превращения графита в алмаз из неупорядоченного скрытокристаллического графита незначительна. В то же время применение терморасширенного графита с высокой удельной поверхностью в некоторых случаях позволяет вести синтез при более низких баротермических параметрах, чем в случае использования модификации графита с высокой степенью кристаллического совершенства [5].

В последнее десятилетие синтез и свойства графена стали одной из самых 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 – он может быть “свернут” в молекулу фуллерена, углеродную нанотрубку, из него состоит кристалл графита [6].

Как известно [7], первые отдельные графеновые листы были получены методом так называемого микромеханического расслоения. Позднее были

отработаны методики выращивания моно- и бислоя графена эпитаксиальным способом с помощью метода химического осаждения из углеводородов на металлической поверхности (подробный обзор работ можно найти в [6]).

Наряду с моно- и бислойными разработан ряд способов получения n -слойных графенов [8], которые представляют 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, имеющего несколько 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 (или выше 18 ГПа) при сохранении локальной sp^2 -гибридизации в слое до 50 ГПа. Таким образом, фазовые превращения графита и графена под воздействием давления довольно сильно отличаются. Это говорит о том, что графен не только имеет самую высокую стабильность из всех графитовых двухслойных структур, но и является одним из самых устойчивых структур при воздействии больших напряжений [10].

Несколько иной результат был получен в [11] при исследовании влияния высоких давлений на пластинки нанографена и микрографита. Методом КРС установлено, что преобразование фазы в графеновых нанопластинах наблюдается при 15 ГПа и может быть объяснено образованием в материале межслойных sp^3 -связей. Для графита и микрографита давление перехода составляет 19 ГПа. Более низкое давление перехода в графеновых нанопластинах объясняется ограниченным числом и специальной структурой слоев, влияющих на процесс нуклеации в фазовом переходе.

Одним из этапов превращения многослойного графена в тонкую алмазную пленку, состоящую из несколько алмазных слоев, как показали теоретические и экспериментальные исследования [6, 12, 13], является предварительная функционализация его поверхности различными адатомами¹ и молекулярными группами, например, водородом, фтором, азотом, кислородом и пр. 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. происходит химически-индуцированный фазовый переход [6, 14].

Также теоретическими расчетами [11] было установлено, 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 [13] в результате изучения процесса экспериментальной трансформации антрацита с помощью химически индуцированного фазового перехода уста-

¹ Адатом (адсорбированный атом) – атом, который находится на поверхности кристалла. Один атом, кластер из атомов, молекул или кластеров молекул можно обозначить одним термином – “адсорбированные частицы”.

новлена 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).

В [6] с использованием теории функционала электронной плотности была изучена стабильность алмазных пленок с поверхностью (111) и толщиной от 2,48 Å (два слоя) до 15,67 Å (восемь слоев). Показано, что в связи с малыми поперечными размерами алмазных пленок поверхностные эффекты играют критическую роль в стабильности структур. Решающую роль в стабильности алмазных пленок играет эффект графитизации – внешние слои пленки отслаиваются, превращаясь в графен. Показано, что для самых тонких алмазных пленок (два-четыре слоя) этот эффект приводит к расслоению структуры в многослойный графен. Увеличение толщины пленки ведет к образованию алмазного ядра, на которое поверхностные эффекты влияют значительно меньше. Таким образом, было получено, что стабильными являются пленки с толщиной от 8,42 Å (пять углеродных слоев). Также были рассчитаны зависимости упругой энергии структур с различным числом слоев от объема элементарной ячейки. Показано, что при увеличении числа слоев упругая энергия алмазной пленки уменьшается и стремится к значению для объемного кристалла алмаза. По результатам расчета сделан вывод, что давление, требуемое для преобразования графеновой пленки в соответствующую ей алмазную структуру, будет тем больше, чем меньше слоев содержит в себе структура, и алмазные пленки с минимальной толщиной могут быть получены только при значительных давлениях.

Цель данной работы – изучить возможность синтеза в условиях высоких давления и температуры (НРНТ-условиях) алмаза из графена в присутствии растворителя углерода, т. е. при баротермических параметрах ниже прямого перехода графита в алмаз.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве n -слойных графенов использовали продукты производства фирмы “Cheap Tubes Inc.”: Gn(4) – менее четырех слоев толщиной < 3 нм; Gn(8) – 20–30 слоев толщиной 8 нм; размер пластинок был 150–3000 нм.

Как известно [15–17], одним из методов, дающих наиболее достоверную идентификацию графена, является спектроскопия КРС.

На рис. 1 приведены 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. Спектры КРС регистрировали при комнатной температуре с помощью тройного рамановского спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000, который был оснащен конфокальным микроскопом Olympus VX41. Лазерное излучение фокусировали в пятно диаметром 1 мкм при мощности возбуждающего лазерного излучения не более 1 мВт. Пространственное спектральное картографирование исследованного образца проводили с помощью перемещения автоматизированного столика с шагом 0,1 мкм. Точность определения частоты спектральной линии была равна $\sim 0,15 \text{ см}^{-1}$.

Известно [16], что для графита и графена характерны D-полоса (при $\sim 1360 \text{ см}^{-1}$) для полностью симметричного валентного колебания sp^2 -связанных атомов в кольцах и G-полоса (при $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$) при валентном колебании связи sp^2 -связанных атомов в цепочках и кольцах [16]. Кроме того, в графене наблюдаются две дополнительные рамановские полосы D ($\sim 2700 \text{ см}^{-1}$) и 2D

($\sim 3250 \text{ см}^{-1}$). Обе полосы возникают вследствие резонансного фононного рассеяния второго порядка. Все отмеченные выше полосы наблюдаются в используемых в данной работе марках графена (см. рис. 1).

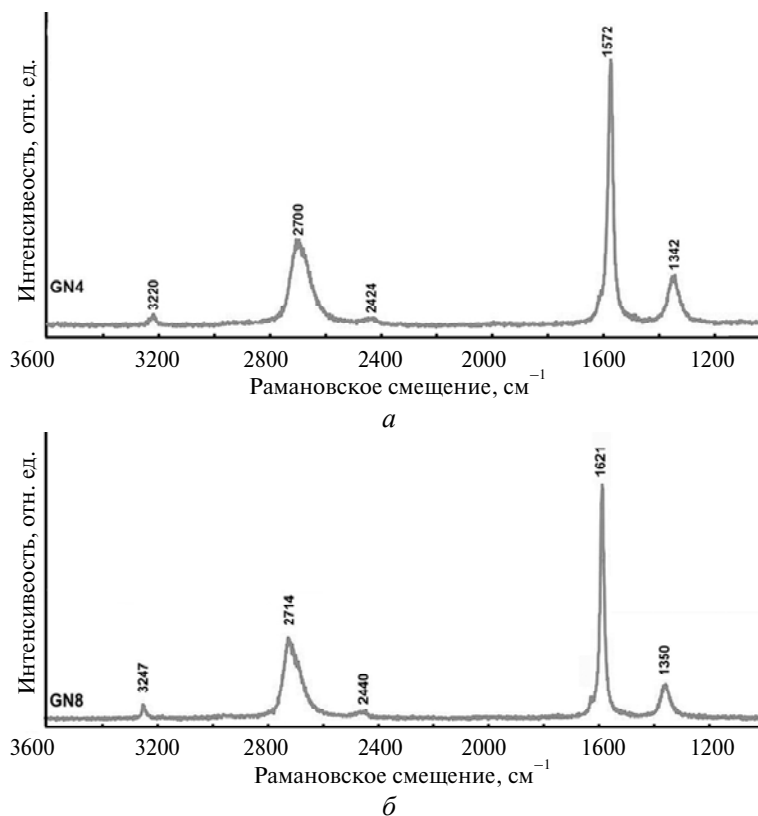


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света образцов графена марки Gn(4) (а) и Gn(8) (б).

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, при этом принимали все меры, предохраняющие компоненты шихты от контакта с внешней средой.

Синтез алмаза из графита в системе Ni–Mn–C обычно проводят при давлениях 4,5–6,0 ГПа и температурах 1200–1600 °С, продолжительность синтеза в зависимости от p , T -параметров составляет от 10 с до 20 мин. При более низких p , T -параметрах продукт синтеза содержит монокристаллы алмаза, при более высоких p , T -параметрах – поликристаллические сростки [1].

В данной 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 использовали аппарат высокого давления (АВД), в наковальнях которого кроме центральных углублений и замков присутствуют 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 с диаметром 30 мм.

Эксперименты по синтезу проводили с использованием многопозиционных матриц (рис. 2, *a*), которые изготавливали прессованием порошка природного чешуйчатого графита с линейным размером частиц 0,5–10,0 мм и толщиной ~ 1 мм в специально разработанной пресс-форме.

Выбор многопозиционной матрицы связан с необходимостью обеспечения в реакционном объеме давления 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 (штулка) которого выточена из литографского камня, а периферийная часть, имеющая тороидальную форму, спрессована из смеси крошки литографского камня со связующим (см. рис. 2, *б*).

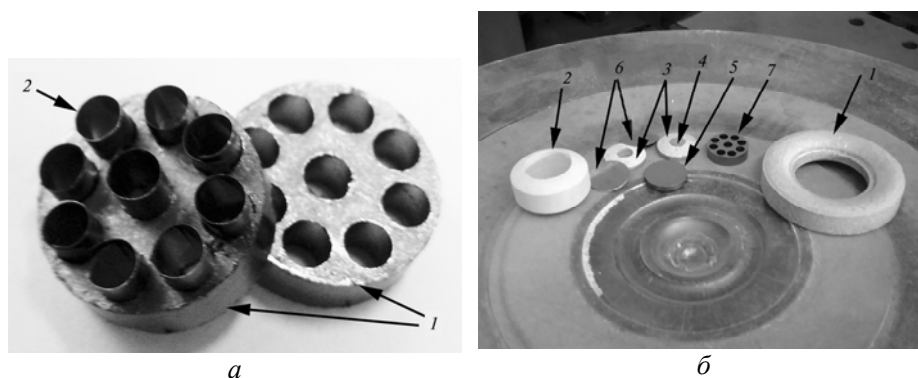


Рис. 2. Сборка ячейки высокого давления для синтеза алмазов: *a* – подготовка многопозиционной матрицы из природного чешуйчатого графита (1), ниобиевые защитные экраны (2); *б* – детали снаряжения: кольцо (1), штулка (2) и шайба из катлинита (3), стальной токоподвод (4), диск графитовый (5), диск молибденовый (6), многопозиционная матрица из графита (7).

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

Оценку результатов синтеза осуществляли с помощью стереомикроскопа NBHG ZTX-3E (“Ningbo Huaguang Precision Instrument Co., Ltd.”, China) с возможностью цифровой фиксации изображений исследуемых объектов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 показан извлеченный из ячейки высокого давления продукт синтеза, полученный с использованием графена Gn(4).

Как видно на рис. 3, в области контакта внешней стороны защитного экрана и многопозиционной матрицы произошло превращение графита в алмаз с образованием так называемой “короны”, представляющей собой поликристаллическую алмазную друзу (рис. 4).

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

В тоже время, как показал анализ продукта синтеза, при использовании графена Gn(4) алмаз не образуется, а имеет место в условиях НРНТ некото-

рое упорядочение исходно разупорядоченных относительно друг друга наноразмерных слоев графена, что проявляется на спектрах рентгеновской дифракции (рис. 5).

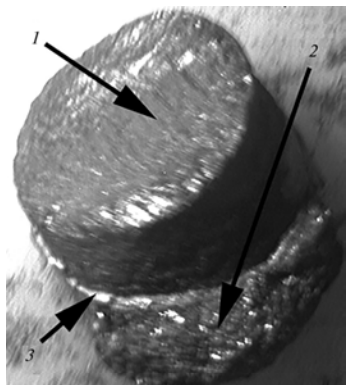


Рис. 3. Продукт синтеза, полученный в системе Gp(4)-(Ni-Mn): 1 – продукт синтеза; 2 – остатки защитного экрана; 3 – поликристаллическая алмазная друза.

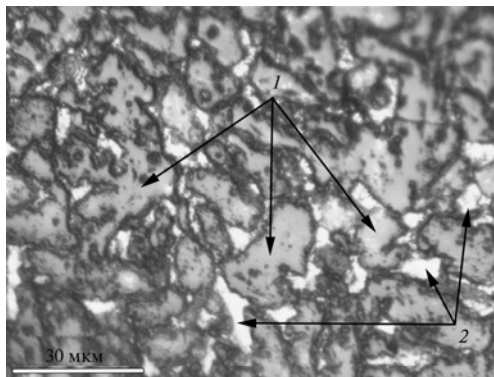


Рис. 4. Оптическое изображение алмазной друзы в “короне”: 1 – алмаз; 2 – сплав-растворитель Ni-Mn.

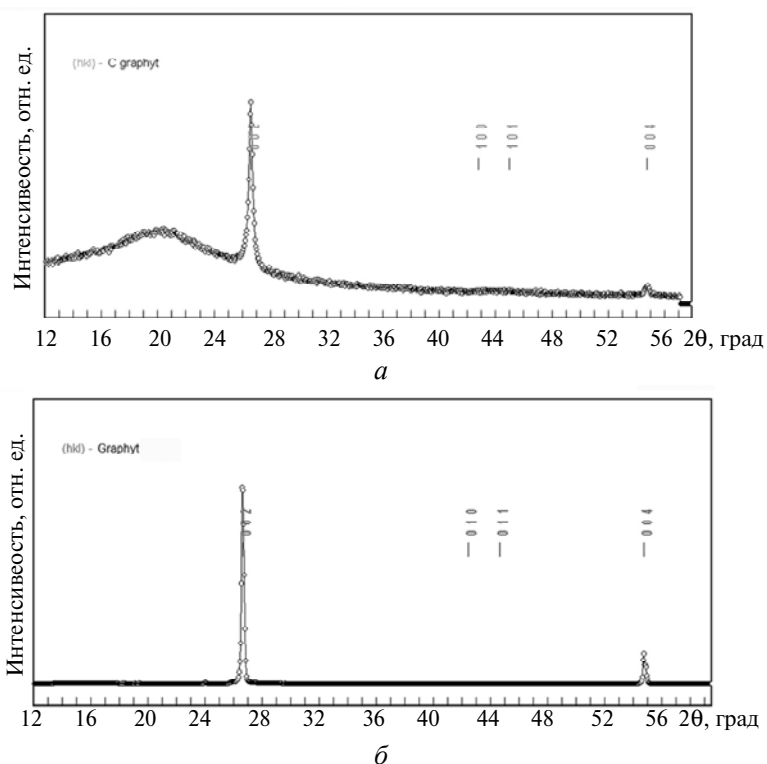


Рис. 5. Спектр рентгеновской дифракции графена Gp(4): а – исходный графен; б – после НРНТ-воздействия.

Следует иметь в виду, что методом, который достоверно идентифицирует материал как графен, является, как уже выше отмечалось, спектроскопия КРС. Получаемые же 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]. Поэтому в случае многослойных графенов анализ дифракционных спектров позволяет судить только о степени упорядочения/разупорядочения исследуемого материала в результате различного воздействия на него, в том числе высоких давлений и температур.

Отсутствие процесса алмазообразования при синтезе из шихты, содержащей в качестве источника углерода графен Gn(4), может быть связано со следующими причинами. Во-первых, высокая стабильность при воздействии высоких давлений структуры графена с небольшим числом слоев [11], вероятно, препятствует образованию кристаллитов графита, являющихся центрами кристаллизации алмаза, с размерами выше критических [21]. Во-вторых, как было показано в [22], двухслойный графен, в отличие от однослойного, вплоть до температуры 3300 К не имеет структурных дефектов, через которые может происходить инфильтрация расплава металла, т. е. в этом случае существенно затруднено растворение графена в расплаве растворителя углерода и, соответственно, зарождение и рост алмазной фазы. Кроме того, как было показано многочисленными экспериментальными исследованиями [23], для образования алмаза углеродный материал должен обладать достаточно совершенной трехмерной упорядоченностью, но при этом процесс структурного упорядочения 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 был измельчен и повторно подвергнут воздействию высокого давления и температуры. Однако и в этом случае фазового превращения графен → алмаз не наблюдали, т. е. даже повторное НРНТ-воздействие не обеспечило в используемом углеродном материале трехмерное структурное упорядочение, достаточное для формирования графитовых кристаллитов с размерами выше критических.

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

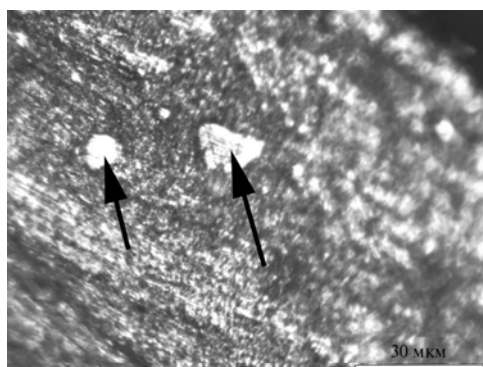


Рис. 6. Кристаллы алмаза (указаны стрелками), полученные при использовании графена Gn(8).

Превращение в алмаз графена Gn(8) при НРНТ-воздействии в присутствии сплава-растворителя оказалось возможным благодаря следующим факторам. В зависимости от метода получения многослойных графенов они обычно содержат структурные дефекты, например дефекты дислокационного типа, которые проявляются в смещении фрагментов графенового слоя друг относительно друга [24]. В частности, эти нарушения структуры графена приводят к тому, что у

части атомов изменяется энергия связи с соседними атомами, при этом появляются атомы, имеющие меньшую энергию когезии [25]. В конечном итоге это способствует растворению фрагментов графена в сплаве-растворителе с

последующим формированием трехмерно-упорядоченных кристаллитов графита, выступающих как центры кристаллизации алмаза.

С другой стороны, согласно теоретических расчетов, проведенных в [6], давление, требуемое для преобразования графеновой пленки в соответствующую ей алмазную структуру, будет тем больше, чем меньше слоев содержит в себе структура, и превращение при соответствующих нашему эксперименту НРНТ-условиях будет происходить в том случае, когда количество слоев в графене будет больше пяти.

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

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

Таким образом, при НРНТ-воздействии в присутствии сплава-растворителя углерода на многослойный графен Gn(8) с числом слоев более десяти происходит его растворение в расплаве сплава-растворителя с последующей перекристаллизацией в основном в графит, но также возможно формирование отдельных трехмерно-упорядоченных кристаллитов графита, выступающих как центры кристаллизации алмаза, что в конечном итоге приводит к синтезу в среде кристаллизации отдельных кристалликов алмаза.

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

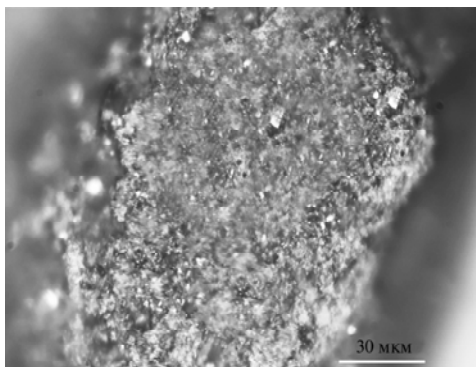


Рис. 7. Алмазная друза, полученная при повторном НРНТ-воздействии на продукт синтеза с использованием графена Gn(8).

ВЫВОДЫ

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

При использовании в шихте *n*-слоистого графена с количеством слоев более десяти в продукте синтеза изредка наблюдается образование отдельных кристаллов алмаза.

При повторном НРНТ-воздействии на продукт синтеза с использованием графена Gn(8) наблюдается образование множества 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 товщина яких не перевищує 5 нм, так і порошків багатощарових

графенів (10–20 моношарів) товщиною 8–12 нм. Встановлено фактори, які як сприяють, так і перешкоджають синтезу алмазу з графена в присутності розчинників вуглецю. Показано, що переважним є механізм перетворення багатощарових графенів у алмаз при високому тиску і температурі по двостадійній схемі синтезу алмазу (тобто після тривимірною структурного упорядкування графену на першій стадії).

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

Experimentally studied the influence of high pressure (7.7 GPa) and temperature (1700 °C) in the presence of carbon solvents (Ni–Mn alloy, iron) to 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. 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).

Keywords: graphene, graphite, diamond, synthesis, phase transformation.

1. *Shul'zhenko A. A.* Synthesis of diamond crystals at high static pressures // Proc. 15th Int. Symp. "High Purity Materials in Science and Technology", Dresden, GDR, 5–9 May, 1980. – Dresden: Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstoffforschung, 1980. – P. 122–128.
2. *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.
3. *Прихна А. И., Шульженко А. А., Житнецкий В. И. и др.* Влияние структуры графита на синтез алмазов // Сверхтв. материалы. – 1980. – № 2. – С. 3–5.
4. *Прихна А. И., Шульженко А. А., Кацай М. Я.* К вопросу о роли кристаллитов графита в процессе синтеза алмаза // Синтет. алмазы. – 1974. – № 4. – С. 3–8.
5. *Шульженко А. А., Соколов А. Н.* Влияние размера частиц графита (включая нанодиапазон) на *p*, *T*-условия синтеза алмаза // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2008. – **64**, № 4. – С. 1219–1226.
6. *Сорокин П. Б.* Теоретические исследования физико-химических свойств низкоразмерных структур: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – М., 2014. – 47 с.
7. *Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V. et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. – 2004. – **306**, N 10. – P. 666–669.
8. *Костогруд И. А., Замчий А. А., Баранов Е. А. и др.* Синтез многослойного графена методом газофазного осаждения на меди // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 5 [Электронный ресурс]. – <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=10279>.
9. *Morozov S. V., Novoselov K. S., Katsnelson M. I. et al.* Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer // Phys. Rev. Lett. – 2008. – **100**, art. 016602.
10. *Clark S. M., Jeon K.-J., Chen J.-Y., Yoo Ch.-Sh.* Few-layer graphene under high pressure: Raman and X-ray diffraction studies // Solid State Comm. – 2013. – **154**, N 1. – P. 15–18.
11. *Lu Sh., Yao M., Yang X. et al.* High pressure transformation of graphene nanoplates: a Raman study // 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 Международ. конф. "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология": Сб. тез. докл. – М., Троицк, 2014. – С. 32–34.
13. *Квашинин А. Г., Сорокин П. Б., Billups W. E.* Образование наноалмазов в аморфном углероде под действием ионизирующего излучения // Девятая Междунар. конф. "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология": Сб. тез. докл. – М., Троицк, 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 Lett. – 2014. – **14**, N 2. – P. 676–681.
15. *Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V. et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers // Phys. Rev. Lett. – 2006. – **97**, N 18. – art. 187401(4).
16. *Шмидт У., Динг Т., Ибах В., Холдрихер О.* Исследование графена: конфокальная рамановская и атомно-силовая микроскопии // Наноиндустрия. – 2012. – **36**, № 6. – С. 48–51.

17. Casiraghi C., Hartschuh A., Qian H. et al. Raman spectroscopy of graphene edges // Nano Lett. – 2009. – **9**, N 4. – 1434–1441.
18. Новиков Н. В., Федосеев Д. В., Шульженко А. А., Богатырева Г. П. Синтез алмазов / Под ред. Н. В. Новикова. – К.: Наук. думка, 1987. – 160 с.
19. Шулепов С. В. Физика углеродных материалов. – М.: Металлургия, 1968. – 254 с.
20. Саенко Н. С., Зиятдинов А. М. Оценка размеров наночастиц графита из спектров рентгеновской дифракции активированных углеродных волокон без использования формулы Шеррера // Восьмая Международ. конф. “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”: Сб. тез. докл. – М., Троицк, 2014. – 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 / 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 // Успехи физ. наук. – 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 // Журн. техн. физики. – 2015. – **85**, № 3. – С. 156–158.

Поступила 25.05.16