ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.227,544.228544.723

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА С(100)-(2 × 1) С ВАКАНСИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ И КОМПЛЕКСАМИ "АЗОТ + ВАКАНСИЯ"

© 2019 г. А. И. Рязанова^{*a,b,**}, Н. А. Львова^{*a,b,c,***}

^а Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк, Россия ^bМосковский физико-технический институт, Московская область, Долгопрудный, Россия ^cНациональный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Россия *e-mail: ryazanova@phystech.edu, ** e-mail: nlvova@tisnum.ru Поступила в редакцию 30.07.2018 г.

Представлены результаты квантово-химического моделирования хемосорбции водорода на поверхность алмаза $C(100)-(2 \times 1)$, содержащую наиболее устойчивые нейтральные моновакансии и отрицательно заряженные дефекты "азот + вакансия" в приповерхностных слоях. Проведен анализ конфигураций молекулярных орбиталей для исследованных дефектов. Обнаружено, что вакансия в третьем слое, а также комплекс "вакансия в третьем, азот в четвертом слое" изменяют значения энергии активации и теплоту хемосорбции водорода на поверхности. Наиболее активными адсорбционными центрами являются атомы первого и второго слоев, расположенные непосредственно над NV-комплексом в синглетном состоянии. Хемосорбция водорода на тот же дефект в триплетном состоянии являются наиболее затрудненной из всех рассмотренных случаев.

Ключевые слова: поверхность алмаза C(100)–(2 × 1), квантово-химическое моделирование, вакансии, комплексы "азот + вакансия", хемосорбция **DOI:** 10.1134/S004445371904023X

Наноалмазы, содержащие комплексные дефекты "примесь + вакансия", являются чрезвычайно перспективными и могут найти свое применение во многих областях высоких технологий. Присутствие комплексов "азот + вакансия" (NV-комплексов) определяет полезные свойства флюоресценции наноалмазов. Одиночные дефекты "азот + + вакансия" в алмазе состоят из замещающего углерод атома азота (N) и вакансии (V), расположенной в соседнем узле решетки [1]. NV-центры могут находиться в нейтральном и отрицательно заряженном состоянии, заряженный центр является более распространенным [2]. В основном состоянии отрицательно заряженный NV-центр имеет электронный спин, равный единице.

В настоящее время NV-центры в алмазе привлекают огромный интерес в связи с возможным использованием этих дефектов в качестве элементарной ячейки квантового компьютера, работающей при комнатной температуре [2, 3]. Предполагается также применить NV-дефекты как рабочий элемент в квантовой криптографии [4]. Кроме того, интенсивно развивается метрологическое направление, связанное с созданием высокочувствительных сенсоров на основе комплексов "азот + вакансия" для магнитных и электрических измерений в наномасштабе [3, 5], измерений давления [6]. Активно ведутся исследования возможности применения наноалмазов в качестве биомаркеров и сенсоров для медицины и биологии [7, 8]. Однако, несмотря на возрастающую роль поверхностных явлений при уменьшении размеров рабочих элементов, в основном многочисленные экспериментальные [3, 5] и теоретические [9–14] исследования посвящены NVцентрам в объеме алмаза.

В ряде теоретических работ методом теории функционала плотности (DFT) изучались энергетические, структурные и электронные свойства частиц наноалмазов, содержащих замещающую примесь азота [9, 10], моновакансии [11], а также NV-центры [12, 13]. Согласно проведенным расчетам, замещающая примесь азота вероятнее всего находится непосредственно вблизи поверхности. Сходный результат был получен для моновакансии [11], а также нейтральных и заряженных NV-дефектов [12, 13]. Теоретически были определены особенности модификации электронного спектра NV-комплексов в объеме алмаза в условиях повышенных температур и давлений [14].



Рис. 1. Кластер $C_{198}H_{100}$, моделирующий упорядоченную поверхность $C(100)-(2 \times 1)$ (а). Фрагмент кластера $C_{197}H_{100}$ с моновакансией в третьем слое (б).

В работе [15] методом DFT исследовалось влияние внешних деформационных полей на зарядовое состояние NV-дефектов в алмазе.

Значительно меньшее число теоретических работ посвящено изучению дефектов, расположенных непосредственно на поверхности алмаза или на расстоянии нескольких слоев от нее. NVцентры, находящиеся на расстоянии около 1 нм (более 10 атомных слоев) от чистой и пассивированной поверхности алмаза изучались в рамках DFT с применением периодических граничных условий [16, 17]. Согласно проведенным расчетам, химическое состояние поверхности оказывает влияние на структуру электронных подуровней NV-дефектов. В работах [18, 19] обнаружено, что при расположении лефекта непосредственно на чистой поверхности С(111) распределение спиновой плотности отличается от случая NV-центра в объеме нанокристалла. В работе [20] проведено квантово-химическое моделирование одной конфигурации NV-дефекта в приповерхностных слоях C(100).

Различные методы синтеза и очистки, а также внешняя среда в условиях технологического применения предполагают наличие разнообразных функциональных групп на поверхности наноалмазов. В обзоре [21] систематизированы имеющиеся экспериментальные данные о функционализации наноалмазных частиц различными поверхностными атомами и комплексами. Подчеркнуто, что оптическая активность NV-центров непосредственно связана с расстоянием между дефектами и поверхностью наноалмазов. Создание и исследование свойств NV-центров, расположенных близко (на расстоянии нескольких межатомных слоев) от поверхности является определяющими задачами для разработки рабочих элементов зондовых микроскопов, использующих флуоресцентные свойства дефектов в алмазе [22].

Оптическая активность дефектов "примесь + вакансия" в наноалмазе зависит от их близости к поверхности, а также химического состава поверхностных групп. Для нахождения оптимальных управляющих параметров эксперимента требуется детально знать электронные характеристики, в том числе для дефектов, находящихся непосредственно на поверхности и в приповерхностных слоях, при различной функционализации наноалмаза. Таким образом, теоретическое изучение дефектов на поверхности алмаза, в том числе связанных с ними адсорбционных свойств, является важным как с точки зрения фундаментальной физической химии, так и для решения возникающих прикладных задач.

В нашей недавней работе [23] мы обнаружили, что наиболее устойчивым положением вакансии в приповерхностных слоях чистой поверхности $C(100)-(2 \times 1)$ является позиция дефекта в третьем слое непосредственно под димерным рядом верхнего слоя. Энергия образования такой моновакансии равна 0.55 eV, что значительно меньше, чем для вакансии в верхнем слое и в объеме алмаза. Для комплексного дефекта "азот + вакансия" на чистой поверхности алмаза наиболее устойчивым состоянием является конфигурация "вакансия в третьем слое, азот в четвертом слое" [24].

В настоящей работе исследованы энергетические характеристики хемосорбции водорода на поверхность алмаза C(100) $-(2 \times 1)$ с вакансионными дефектами и комплексами "азот + вакансия" (NV дефектами) методами квантовой химии. Изучается начальная стадия хемосорбции на чистую поверхность. Мы выбрали дефекты, определенные ранее как наиболее устойчивые [23, 24]. Известно, что поверхность алмаза может быть покрыта различными химическими группами, однако моделирование гидрированной поверхности традиционно используется для определения общего эффекта пассивации [12].



Рис. 2. Атомная структура и соответствующие конфигурации молекулярных орбиталей для поверхности кластера C₁₉₇H₁₀₀, содержащей моновакансию в третьем слое под димерным рядом. Нумерация атомов соответствует рис. 1.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Моделирование чистой реконструированной поверхности алмаза C(100)-(2 × 1) проводилось на кластере С₁₉₅Н₁₁₂ с использованием полуэмпирических квантово-химических методов, реализованных в программном пакете МОРАС [25]. Исходный кластер содержал восемь слоев атомов углерода (рис. 1). Оборванные связи атомов углерода на краю кластера, уходящие в объем, насыщались атомами водорода (модель одновалентных псевдоатомов). В стационарных точках сиградиенты стемы средние на атомах не превышали 0.02 эВ/Å. Моделирование точечных дефектов, а также их комплексов проводилось путем удаления одного из атомов углерода кластера или заменой его на атом азота. Методика расчетов подробно описана в работах [26, 27]. Исследовались нейтральные моновакансии в синглетном состоянии и отрицательно заряженные NV-комплексы с синглетном и триплетном состояниях.

Ранее, в качестве тестовых расчетов, мы моделировали моно- и дивакансионные дефекты на поверхности алмаза $C(100) - (2 \times 1)$, а также полностью фторированную и гидрированную поверхность с помощью различных полуэмпирических приближений [28-30]. Геометрические и энергетические характеристики рассмотренных систем, рассчитанные методом РМЗ, наиболее близко соответствовали имеющимся литературным данным [31, 32]. В нашей недавней работе [23] мы рассчитывали в приближении РМЗ и методом DFT относительную энергию кластеров алмаза, содержащих моновакансионный дефект. при вариации положения дефекта в первом-шестом приповерхностных слоях. В результате мы получили сходные зависимости энергии кластера/суперъячейки от номера слоя с вакансией, полученные двумя различными методами. В настоящей работе был использован тот же метод РМЗ для моделирования дефектов в приповерхностных слоях.

Моделирование хемосорбции водорода на чистую поверхность алмаза проводилось с помощью расчета координаты реакции. Методика расчета подробно описана в работах [26, 27, 30]. В качестве координаты реакции выбиралось *r* – расстояние между атомом углерода кластера и атомом Н. В результате получались адсорбционные кривые E(r), позволяющие рассчитать параметры процесса хемосорбции: энергию активации Е_{act} и энергию связи Е_h (теплоту хемосорбции). Ранее с помощью нашего метода и схемы расчета мы получили значение $E_b = 4.26$ эВ для одного атома водорода на полностью гидрированной поверхности C(100) $-(2 \times 1)$, содержащей только моногидридные комплексы [30]. Полученное значение находится в согласии с аналогичной величиной энергии десорбции 4.39 эВ атома водорода от гидрированной поверхности [33].

В настоящей работе мы использовали метод DFT для исследования конфигурации молекулярных орбиталей (MO) кластеров, оптимизированных с помощью приближения PM3. Расчеты проводились с помощью программного пакета GAMESS (US) [34, 35]. Ранее, программный пакет PC GAMESS использовался для исследований NV комплексов в объеме алмаза [18] и на поверхности C(111) [19]. Мы использовали потенциал B3LYP1, согласно [18, 19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хемосорбция атомарного водорода на чистую поверхность алмаза с моновакансией

Рассмотрим взаимодействие водорода с поверхностью алмаза, содержащей моновакансию в третьем слое (рис. 2). Такой дефект характеризуется мультицентровыми МО, объединяющими атомы C1-C6, наиболее высокоэнергетичная из которых состоит из *p*-орбиталей атомов C1–C4, и гибридных *sp*³-орбиталей с высокой *p* компонен-

РЯЗАНОВА, ЛЬВОВА

Таблица 1. Порядки связей (*b.o.*) и межатомные расстояния (*d*) для атомов углерода на поверхности алмаза $C(100)-(2 \times 1)$ с вакансиями и отрицательно заряженными NV⁻-дефектами, и в графене. Данные соответствуют кластерам $C_{198}H_{100}, C_{197}H_{100},$ и $C_{196}H_{100}N$

Атомы	Упорядоченная поверхность		Вакансия		NV⁻, синглет		NV⁻, триплет		Графен [36]	
	<i>b.o</i> .	<i>d</i> , Å	<i>b.o</i> .	<i>d</i> , Å	<i>b.o</i> .	<i>d</i> , Å	<i>b.o</i> .	<i>d</i> , Å	<i>b.o.</i>	d, Å
C1–C2	1.82	1.40	1.36	1.44	1.36	1.43	1.36	1.43	1.32	1.42
C1-C5	0.98	1.51	1.39	1.40	1.38	1.40	1.38	1.40	1.32	
C3–C4	1.82	1.40	1.36	1.44	1.35	1.44	1.36	1.43	1.32	
C3–C5	0.98	1.51	1.39	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.32	
C7–C8	1.82	1.40	1.82	1.40	1.82	1.40	1.82	1.40	1.32	
C9(N)-C10	0.96	1.53	0.98	1.49	0.98	1.48	0.98	1.48	_	—
C9(N)-C11	0.97	1.52	0.97	1.52	0.99	1.46	0.99	1.46	—	

Таблица 2. Распределение заряда (в электронах) для атомов области дефекта кластеров $C_{198}H_{100}$, $C_{197}H_{100}$ и $C_{196}H_{100}N$ (к рис. 2, 4, 5).

Атом	Упорядоченная поверхность		Моновакансия		NV, синглет		NV, триплет	
	PM3	DFT	PM3	DFT	PM3	DFT	PM3	DFT
C1(C2)	-0.06	-0.02	-0.02	-0.01	+0.02	0	+0.03	0
C3(C4)	-0.06	-0.02	-0.02	-0.01	-0.04	-0.01	-0.04	-0.01
C5(C6)	+0.09	0	-0.03	-0.02	-0.07	-0.01	-0.01	-0.01
C7(C8)	-0.06	-0.02	-0.06	-0.02	-0.08	-0.02	-0.07	-0.02
C9(N)	-0.02	-0.03	-0.02	-0.03	+0.06	-0.18	+0.06	-0.19
C12	-0.02	-0.03	-0.02	-0.03	-0.76	-0.20	+0.01	-0.02

той атомов второго слоя C5, C6. По сравнению с исходным кластером, моделирующим упорядоченную поверхность, длина димерной связи C1– C2, C3–C4 возросла от 1.39 Å до 1.44 Å, расстояние между атомами первого и второго слоя C5– C1(C3) и C6–C2(C4) сократилось от 1.51 Å до 1.40 Å (табл. 1). Соответственно, изменились порядки связей: для димеров уменьшились от 1.82 до 1.35, для атомов первого-второго слоя увеличились от 0.97 до 1.39. Таким образом, шесть атомов C1-C6, объединенных π -связью, образуют структурный фрагмент ("гексагон"), подобный графену. Гексагональная структура не является плоской, поскольку атомы C1–C4 расположены в первом слое, атомы C5, C6 относятся ко второму (рис. 1).

В энергетическом спектре присутствует многоцентровая молекулярная орбиталь (MO), связывающая π -сопряжением атомы поверхностного гексагона C1–C6 (рис. 2). Молекулярная орбиталь (HOMO-5) является связывающей для атомов области вакансии C9 и C12. Низшая незанятая молекулярная орбиталь (LUMO) локализована на тех же атомах C9, C12, однако является разрыхляющей.

Таким образом, появление дефекта вблизи поверхности приводит к значительным изменениям в геометрии и электронном состоянии поверхности, а также влияет на адсорбционные свойства. Подобный результат был ранее получен для бора в третьем слое [37].

На основании геометрической и электронной структуры, можно выделить два типа центров хемосорбции среди атомов "гексагона" на чистой поверхности: C1–C4 (изначально атомы поверхностных димеров) и C5, C6 (атомы второго слоя). Таблица 2 содержит сравнительные данные о зарядах, рассчитанных в приближении PM3 и методом DFT на атомах кластеров C₁₉₈H₁₀₀, C₁₉₇H₁₀₀ и C₁₉₆H₁₀₀N. Различие в величине зарядов на атомах первого-второго слоя (адсорбционных центрах), рассчитанных разными методами, не превышает 0.06 е.

Рассмотрим взаимодействие водорода с поверхностью кластера $C_{197}H_{100}$. Хемосорбция на атомы димеров C1–C2 и C3–C4 нуждается в активации $E_{act} = 0.73$ эВ; $E_{act} = 0.74$ эВ для атомов C5 и C6 второго слоя (табл. 3). Теплота адсорбции равна 2.74 эВ и 1.78 эВ для C1–C4 и C5, C6 соответственно. Все атомы C1–C6 образуют одинаковые связи (*b.o.* 0.96–0.97) с ближайшими соседя-

ми, не относящимися к "гексагону". Кроме того, слабые связи порядка 0.1 отмечаются между С5 и С6. Атомы второго слоя образуют более прочные связи с соседями, относящимися к "гексагону" (рис. 2, табл. 1), что может быть одной из причин для различия энергетических характеристик хемосорбции водорода.

Для хемосорбции на атомы C7, C8 ближайшего к дефекту димера (рис. 2) $E_{act} = 0.62$ эВ, $E_b =$ = 4.26 эВ. Полученные значения находятся в согласии с имеющимися литературными данными о хемосорбции атомарного водорода на упорядоченную поверхность C(100) [33, 38]. Сравнение энергетических характеристик, определенных в настоящей работе, позволяет сделать заключение, что водород сначала будет хемосорбироваться на участки упорядоченной поверхности, где центрами являются атомы димеров ($E_{act} = 0.62$ эВ) (рис. 3). Затем атомы Н присоединяются к атомам C1–C4 поверхностного "гексагона", для которых энергия активации хемосорбции первого атома $E_{act} = 0.73$ эВ.

Хемосорбция атомарного водорода на чистую поверхность алмаза, содержащую комплексы "азот + вакансия"

Рисунок 4 иллюстрирует конфигурацию МО для отрицательно заряженного NV комплекса в синглетном состоянии. В спектре присутствует МО НОМО-8, объединяющая атомы "гексагона". НОМО заполнена двумя электронами и локализована в основном на оборванной связи атома С12, имеющего заряд –0.20 е (таблица 2). Высшей двукратно занятой МО, связывающей атомы С12 и N, становится НОМО-1. Низшая свободная МО (LUMO) локализована на атомах димерных рядов, ближайшего к дефекту (рис. 4). Сходную конфигурацию имеет LUMO + 1. Самой низкой по энергетической шкале свободная МО, локализованная частично на атомах области дефекта (С7, С8), является разрыхляющая LUMO + 2.

Появление азота в четвертом слое в ближайшем окружении вакансии привело к изменениям энергетических характеристик адсорбции атомарного водорода (табл. 4).

Наиболее активными центрами хемосорбции $(E_{act} = 0.30 \text{ >B})$ становятся атомы второго слоя C5, C6, входящие в состав поверхностного гексагона Кроме того, активными адсорбционными центрами остаются атомы димеров C3, C4, C7, C8. Однако, в отличие от моновакансии, энергия активации адсорбции (приблизительно 0.52 эВ) меньше, чем в случае хемосорбции водорода на нейтральную упорядоченную поверхность (0.62 эВ). Таким образом, в данном случае дефект "азот + вакансия" является более активным адсорбционным центром, чем атомы упорядоченной поверхности и моновакансия. Полученный



Рис. 3. Зависимости полной энергии *E* системы "поверхность+частица" от расстояния Н–С для исследованных дефектов. Адсорбционными центрами являются атомы димеров первого слоя.

результат можно объяснить различием в распределении заряда на атомах дефектов (табл. 2), а также изменением порядка связей при появлении моновакансии и азота (табл. 1).

Конфигурацию электронных МО для отрицательно заряженного NV комплекса в триплетном состоянии иллюстрирует рис. 5. Как и в рассмотренных выше случаях, в энергетическом спектре существует дважды занятая мультицентровая МО (НОМО-16), локализованная в основном на атомах поверхностного гексагона. НОМО-1 становится однократно занятой и имеет пространственную конфигурацию, повторяющую НОМО для синглетного состояния (рис. 4). НОМО также становится однократно занятой и пространственно перемещается на атомы соседнего димерного ряда (рис. 5). Для NV-дефекта в триплетном состоянии наиболее активными центрами адсорбшии водорода становятся атомы поверхностного димера, находящиеся непосредственно над азотом (С3, С4). Однако, энергия активации (1.06 эВ) в этом случае превышает значение $E_{\rm act}$ для рассмотренных выше дефектов, а также упорядоченной поверхности (табл. 5).

Таким образом, хемосорбция водорода на NVдефект в триплетном состоянии является наиболее затрудненной из всех рассмотренных случаев.

Таблица 3. Энергетические характеристики хемосорбции водорода на моновакансию в третьем слое (к рис. 2).

Атом (адс. центр)	$E_{\rm act}$, эВ	<i>Е_b</i> , эВ	<i>d</i> C−H, Å	<i>b.o.</i> C–H
C1–C4	0.73	2.74	1.12	0.94
C5, C6	0.74	1.78	1.13	0.92
C7, C8	0.62	4.26	1.11	0.95



Рис. 4. Атомная структура и соответствующие конфигурации молекулярных орбиталей для поверхности кластера $C_{196}H_{100}N$, содержащей NV-комплекс в отрицательно заряженном синглетном состоянии. Нумерация атомов соответствует рис. 1.



Рис. 5. Атомная структура и соответствующие конфигурации молекулярных орбиталей для поверхности кластера С₁₉₆Н₁₀₀N, содержащей NV-комплекс в отрицательно заряженном триплетном состоянии. Нумерация атомов соответствует рис. 1.

Порядки связей и межатомные расстояния для атомов ближайшего окружения рассмотренных дефектов имеют несущественные различия (табл. 1). Следовательно, причиной различия значений энергии активации адсорбции водорода для синглетного и триплетного состояний является перераспределение заряда на атомах, ближайших к вакансии, а также ре-гибридизация атомных орбиталей (перестройка молекулярных орбиталей).

Таблица 4. Энергетические характеристики хемосорбции водорода на отрицательно заряженный NVдефект в синглетном состоянии (к рис. 4)

Атом (адс. центр)	$E_{\rm act}$, $\Im B$	<i>Е</i> _b , эВ	<i>d</i> C−H, Å	<i>b.o.</i> C–H
C1, C2	0.62	3.52	1.11	0.95
C3, C4	0.52	3.37	1.11	0.95
C5, C6	0.30	2.52	1.13	0.94
C7, C8	0.49	4.33	1.11	0.96

На основании анализа значений энергии десорбции $E_{des} = E_{act} + E_b$ можно сделать вывод, что наиболее стабильным состоянием по отношению к десорбции является хемосорбция атома водорода на NV-дефекте в синглетном состоянии ($E_{des} =$ = 2.84–4.13 эВ). Одной из возможных причин является наличие локализованного отрицательного заряда на атоме C12, ближайшего к вакансии.

Таблица 5. Энергетические характеристики хемосорбции водорода на отрицательно заряженный NVдефект в триплетном состоянии (к рис. 5)

Атом (адс. центр)	<i>E_{act}</i> , эВ	<i>Е</i> _b , эВ	<i>d</i> С–Н, Å	<i>b.o.</i> C–H
C1, C2	1.11	2.78	1.11	0.94
C3, C4	1.06	2.71	1.11	0.94
C5, C6	1.13	1.90	1.13	0.92
C7, C8	0.56	4.55	1.10	0.96

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 93 № 4 2019

Наименее стабильным состоянием является положение H на атомах второго слоя C5, C6 над одиночной вакансией, которым соответствуют минимальные значения $E_{des} = 2.84$ эВ и E_b . Кроме того, для этого дефекта хемосорбция атома водорода на атомах C1–C4 ($E_{des} = 3.47$ эВ) значительно менее стабильна, чем на атомах C7, C8, удаленных от вакансии ($E_{des} = 4.88$ эВ). По нашему мнению, причиной снижения стабильности является изменение гибридизации атомов "гексагона" и, соответственно, разрушение их *p*-сопряжения вследствие хемосорбции H.

Таким образом, присутствие моновакансии в третьем поверхностном слое, а также устойчивого NV-комплекса (вакансия в третьем, азот в четвертом слое) оказывает влияние на адсорбционные свойства поверхности. Наиболее активными центрами адсорбции атомарного водорода являются атомы поверхностного "гексагона", формирующегося из атомов верхнего и второго слоя при появлении вакансии в третьем слое. Однако конкретные значения энергетических характеристик зависят от природы и состояния дефекта. Хемосорбция атомарного водорода будет в первую очередь проходить на поверхностных атомах "гексагона" в ближайшем окружении NV-центра в син- $(E_{\rm act})$ глетном состоянии $= 0.30 - 0.50 \quad \Im B$). Последующими адсорбционными центрами в порядке убывания активности являются: димеры упорядоченной поверхности ($E_{act} = 0.62$ эВ), моновакансии в третьем слое ($E_{act} = 0.73$ эВ), затем NVдефекты в триплетном состоянии ($E_{act} = 1.06 \ \Im B$). Во всех исследованных случаях в энергетическом спектре присутствует МО. связывающая атомы поверхностного "гексагона".

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов" (ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ), поддержанного Минобрнауки России в рамках выполнения соглашения № 14.593.21.0007 от 28.08.2017, ID RFMEFI59317X0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jelezko F, Wrachtrup J. // Phys. Stat. Sol.(a). 2006. V. 203. P. 3207.
- Tsukanov A.V. // Russ. Microelectr. 2012. V. 41. P. 91. 2013. V. 42. P. 1.
- Boss J.M., Chang K., Armijo J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. P. 197601.
- Pfaff W., Hensen B.J., Bernien H. et al. // Science. 2014. V. 345. P. 532.
- Degen C.L., Reinhard F., Cappellaro P. // Rev. Mod. Phys. 2017. V. 89. P. 035002.
- Doherty M.W., Struzhkin V.V., Simpson D.A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. P. 047601.
- 7. Barnard A.S. // Analyst. 2009. V. 134. P. 1751.

- Shenderova O.A., McGuire G.E. // Biointerphases. 2015. V. 10. P. 030802.
- Barnard A.S., Sternberg M. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 17107.
- Barnard A.S., Sternberg M. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 025702 (1–11).
- 11. Barnard A.S., Sternberg M. // J. Comput. Theor. Nanos. 2008. V. 5. P. 1.
- 12. *Bradac C., Gaebel T., Naidoo N. et al.* // Nano Lett. 2009. V. 9. P. 3555.
- 13. Barnard A.S. // Mater. Horiz. 2014. V. 1. P. 286.
- 14. *Ivady V., Simon T., Maze J.R. et al.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 235205.
- Yao M.-M., Zhu T.-Y., Shu D.-J. // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 111. P. 042108.
- Pinto H., Jones R., Palmer D.W. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 045313.
- Kaviani M., Deak P., Aradi B. et al. // Nano Lett. 2014.
 V. 14. P. 4772.
- Pushkarchuk V.A., Kilin S.Ya., Nizovtsev A.P. et al. // Opt. Spectrosc. 2005. V. 99. P. 245.
- Pushkarchuk V.A., Kilin S.Ya., Nizovtsev A.P. et al. // Opt. Spectrosc. 2010. V. 108. P. 247.
- Ananyina O.Yu., Severina E.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. P. 595.
- 21. *Nagl A., Hemelaar S.R., Schirhagl R. //* Anal. Bioanal. Chem. 2015. V. 407. P. 7521.
- 22. Bernardi E., Nelz R., Sonusen S., Neu E. // Crystals 2017. V. 7. P. 124 (1–21).
- 23. *Lvova N.A., Ponomarev O.V., Ryazanova A.I. //* Comput. Mater. Sci. 2017. V. 131. P. 301.
- 24. Ponomarev O.V., Ryazanova A.I., Lvova N.A. // Surf. Sci. 2018. V. 667. P. 92.
- 25. MOPAC2016, HTTP://OpenMOPAC.net/, Version 16.158W, *J.J.P. Stewart*, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA.
- Lvova N.A., Ananina O.Yu. // Comput. Mater. Sci. 2015. V. 101. P. 287.
- 27. Lvova N.A., Ananina O.Yu. // Ibid. 2016. V. 115. P. 11.
- Lvova N.A., Ananina O.Yu., Ryazanova A.I. // Comput. Mater. Sci. 2016. V. 124. P. 30.
- Lvova N., Ryazanova A., Ananina O., Yemelianova A. // Diamond Relat. Mater. 2017. V. 75. P. 110.
- Ponomarev O., Lvova N., Ryazanova A. // Surface Innovations. 2018. V.6. P. 71.
- Long R., Dai Y., Yu L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. P. 6478.
- Tiwari A.K., Goss J.P., Briddon P.R. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 245305 (1–9).
- 33. Verwoerd W.S. // Surf. Sci. 1981. V. 108. P. 153.
- 34. http://www.msg.ameslab.gov/gamess/gamess.html.
- 35. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
- 36. *Ito A., Nakamura H., Takayama A. //* Preprint at http://arxiv.org/abs/cond-mat/0703377 2007.
- Lvova N.A., Ponomarev O.V., Ananina O.Yu., Ryazanova A.I. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. P. 287.
- Filicheva Yu.A., Lvova N.A., Ananina O.Yu. // Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct. 2012. V. 20. P. 616.