

На правах рукописи



Баимова Юлия Айдаровна

**СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА**

Специальность 01.04.07 –
Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Уфа – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук (ИПСМ РАН)

Научный консультант: Дмитриев Сергей Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, заведующий лабораторией

Официальные оппоненты: Овидько Илья Анатольевич, доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, заведующий лабораторией

Косевич Юрий Арнольдович, доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ведущий научный сотрудник

Екомасов Евгений Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет», г. Челябинск

Защита состоится «3» ноября 2016 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 002.080.03 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук, расположенном по адресу: 450001, Уфа, ул. Ст. Халтурина, 39.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью, просим высылать по адресу: 450001, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Ст. Халтурина, 39, ученому секретарю диссертационного совета.
Факс: +7 (347) 282-37-59

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте ИПСМ РАН по адресу: <http://www.imsp.ru/>

Автореферат разослан « » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук



Имаев Марсель Фанирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Сегодня научно-технический прогресс неразрывно связан с нанотехнологиями, поэтому во всем мире в их развитие вкладываются значительные средства, поддерживаются большие и малые творческие коллективы ученых и инженеров, работающие в этом направлении. Нанотехнологии в недалеком будущем способны до неузнаваемости изменить традиционные производства. Развитие нанотехнологий невозможно без получения, обработки, исследования и использования наноматериалов. Среди множества наноматериалов целесообразно выделить, как отдельный класс, углеродные наноматериалы. Чрезвычайно большое разнообразие структур, создаваемых четырехвалентными атомами углерода, объясняется тем, что они могут соединяться посредством химических связей по типу sp -, sp^2 - или sp^3 -гибридизации, когда каждый атом имеет соответственно по 2, 3 и 4 ближайших соседа. Обладающим базовой sp^2 -структурой можно считать графен – моноатомный слой углерода, из которого путем сворачивания можно получить углеродные нанотрубки (УНТ) или путем введения дефектов дисклинационного типа сферические молекулы – фуллерены. Кроме того, sp^2 -структуры способны соединяться друг с другом посредством слабых межатомных сил ван-дер-ваальса, создавая объемные материалы, например, кристаллический графит, фуллерит (кристалл из молекул фуллерена), системы нанотрубок, скомканный графен, и т. п.

Химическая связь в sp^2 -структурах делокализована, что обеспечивает высокую электро- и теплопроводность графена. Прочность этой связи очень велика, поэтому графены, наряду с отмеченными физическими свойствами, обладают также рекордной жесткостью и прочностью на разрыв. Технологически значимой характеристикой графена и структур на его основе является экстремально большая площадь поверхности, которая в комбинации с малым весом, высокой прочностью и необходимым уровнем химической активности обуславливает возможность его использования для хранения и транспортировки водорода, а также при разработке катализаторов. Графен в качестве основы может успешно применяться для создания гетероструктур, трехмерных наноматериалов, композитов и т. д. Эти наноматериалы имеют большие перспективы использования в электронике (устройства памяти, суперконденсаторы) и оптике (прозрачные электроды, солнечные батареи). Здесь в связи с требованием уменьшения общего разогрева и отсутствия точек локального нагрева важной

задачей становится исследование теплопередачи в гетероструктурах на основе графена.

Свойства графена и наноматериалов на его основе для достижения желаемого результата можно варьировать в широком диапазоне путем приложения упругой или неупругой деформации.

Несмотря на простейший химический состав (чистый углерод), графен и наноматериалы на его основе с химической связью по типу sp^2 -гибридизации могут демонстрировать самые разнообразные механические, физические и функциональные свойства в зависимости от структуры, наличия дефектов, приложенной деформации, температуры. Таким образом, разработка научных основ управления отмеченными свойствами наноматериалов на основе графена путем упругой и неупругой деформации с учетом влияния температуры и эволюции дефектной структуры является **масштабной и актуальной задачей**, решение которой расширит перспективы использования этих свойств при разработке наноматериалов и функциональных наноустройств и приблизит коммерческое использование наноматериалов и наноустройств в различных отраслях техники.

Производство графена и наноматериалов на его основе расширяется, в связи с чем активно развиваются экспериментальные исследования полученных материалов, но и то, и другое до сих пор остается довольно трудоемким и дорогостоящим. Тогда как, благодаря значительному развитию теоретических и численных методов исследования, многие важные задачи могут быть эффективно решены с помощью математического и компьютерного моделирования на стадии, предшествующей производству. Моделирование играет важную роль в поиске и исследовании новых наноматериалов, позволяя провести теоретическую оценку их свойств. Современные методы моделирования позволяют с большой точностью воспроизвести условия реального физического эксперимента и детально изучить особенности и процессы получения новых наноматериалов. Использованный в данной работе метод молекулярной динамики (МД), опирается на эмпирические межатомные потенциалы, и является хорошо апробированным инструментом изучения структуры и свойств материалов. При этом графен представляет собой двумерный материал который является идеальным модельным объектом для изучения различных свойств наноматериалов.

Целью диссертационной работы является исследование методом молекулярной динамики структуры и свойств наноматериалов на основе графена, а также разработка

рекомендаций, позволяющих реализовать практическое использование исследованных наноструктур.

Для достижения данной цели были решены следующие **задачи**:

1. Создание моделей для исследования структуры квазидвумерных и трехмерных наноматериалов на основе графена методом МД.

2. Расчет теоретической прочности графена при приложении однородной деформации общего вида, включающей сдвиговую компоненту. Анализ послекритического поведения графена и влияния дефекта 5-7-5-7 на прочность графена на разрыв.

3. Исследование линейной и нелинейной динамики кристаллической решетки деформированного графена и графана, а именно, расчет скоростей звука, фононных спектров, изучение свойств дискретных бризеров и их кластеров.

4. Разработка общей модели расчета для определения теплопроводности и теплопередачи в квазидвумерных наноструктурах и применение этой модели при исследованиях теплопроводности следующих практически важных гетероструктур: наводороженный графен/силицен, силицен/графен и графен/дисульфид молибдена.

5. Анализ изменения структуры и свойств трехмерных наноматериалов на основе скотированного графена, коротких УНТ и фуллеренов при деформации по схемам одно-, двух- и трехосного сжатия.

6. Изучение равновесной структуры и упругих свойств гибридных sp^2 - sp^3 наноматериалов, полученных сшивкой фуллереноподобных молекул валентными связями.

7. Разработка рекомендаций по управлению посредством упругой или неупругой деформации свойствами наноматериалов на основе графена для получения необходимых новых свойств и практическому использованию исследованных в работе наноматериалов.

Научная новизна. В диссертации впервые проведены подробные исследования структуры и ряда механических и физических свойств различных наноматериалов на основе графена с использованием метода МД. В частности, впервые получены следующие результаты.

- Рассчитана область устойчивости плоского графена в пространстве однородной деформации общего вида, включая сдвиговую компоненту (ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{xy}) и проанализированы основные варианты послекритического поведения графена. Отмечено, что дефект 5-7-5-7 незначительно снижает прочность графена на разрыв.

- В пределах области устойчивости плоского графена проанализировано влияние деформации на скорости звука и фононные спектры графена. Показано, что однородная деформация общего вида может приводить к появлению щели в фононном спектре, что имеет значение, например, для существования щелевых дискретных бризеров.

- Исследованы кластеры щелевых дискретных бризеров в деформированном графене и показана возможность квазипериодического обмена энергией между бризерами.

- Вне области устойчивости плоского графена изучено образование складок в нанолентах графена с закрепленными краями. Посредством деформации графена можно управлять длиной волн, амплитудой и ориентацией складок, а, следовательно, свойствами наноматериала.

- Разработана общая методика вычисления теплопроводности квазидвумерных гетероструктур на основе графена, которая используется для расчёта теплопроводности таких гетероструктур как наводороженный графен/силицен, силицен/графен и графен/дисульфид молибдена. Механизмы теплопереноса объясняются взаимодействием фононов материалов, входящих в гетероструктуру. Показано, что наличие границы раздела двух сред в структуре создает значительное рассеяние фононов. Низкочастотные фононы, возбуждаемые в результате нагрева графена, могут взаимодействовать с фононами второго материала гетероструктуры, приводя к росту теплопроводности. Для ряда гетероструктур обнаружен эффект выпрямления тепловых потоков, когда коэффициент теплопроводности зависит от знака градиента температуры.

- Показана возможность возбуждения щелевых дискретных бризеров и их кластеров в графене. Бризер локализует достаточно большую энергию, что облегчает отрыв атома водорода, на котором он возбужден. Установлена возможность обмена энергией между бризерами в кластерах, что также может приводить к отрыву атомов водорода, получивших избыток энергии. Данные исследования важны для водородной энергетики, поскольку они раскрывают механизмы разводораживания графана при повышенных температурах.

- Исследованы несколько типов трехмерных наноструктур на основе скомканного графена, коротких УНТ и фуллеренов. Показано, что структурой и физическими свойствами таких объемных наноматериалов можно управлять посредством неупругой деформации. На основе проведенных численных экспериментов предложены определяющие соотношения, описывающие

закономерности деформирования исследованных структур при различных температурах и даны рекомендации по получению необходимых механических свойств.

- Для гибридных sp^2 - sp^3 наноструктур, полученных сшивкой валентными связями фуллереноподобных молекул, рассчитаны равновесные конфигурации и константы упругости. Установлено, что некоторые трехмерные гибридные структуры являются частичными ауксетиками, то есть при определенном выборе оси растяжения они показывают отрицательный коэффициент Пуассона.

Практическая значимость. Создана теоретическая база для управления свойствами графена и наноматериалов на его основе путем приложения упругой/неупругой деформации. С этой целью рассчитана область устойчивости плоского графена в пространстве трех компонент однородной деформации ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{xy} , изучен процесс коробления графена при выходе из области устойчивости при наличии сжимающих компонент мембранных сил, оценено влияние дефекта 5-7-5-7 на прочность графена при приложении растягивающих компонент мембранных сил, установлены определяющие соотношения сжатия объемных наноматериалов на основе скотированного графена, коротких УНТ и фуллеренов. Найдены трехмерные гибридные sp^2 - sp^3 наноструктуры на основе сшитых валентными связями фуллеренов, демонстрирующие аномальные упругие свойства, например отрицательный коэффициент Пуассона. Разработана модель расчета теплопроводности для квазидвумерных гетероструктур, включающих графен, и показано, что некоторые гетероструктуры могут выступать в роли тепловых выпрямителей, то есть их коэффициент теплопроводности изменяется при смене знака градиента температуры. Полученные численные данные по теплофизическим характеристикам квазидвумерных структур таких, как двуслойная и однослойная система силицен/графен, а также двуслойная система графен/дисульфид молибдена, свидетельствуют о возможности использования этих структур для создания электронных и наноэлектронных устройств. Установлено, что возбуждение дискретных бризеров и их кластеров в графене может вносить вклад в разводороживание графана, что необходимо учитывать при разработке устройств хранения и транспортировки водорода.

Достоверность результатов и выводов диссертации обусловлена использованием хорошо зарекомендовавшего себя классического метода МД, базирующегося на апробированных межатомных потенциалах. В результате использования этого метода достигнуто хорошее согласие с результатами моделирования из

первых принципов, а также с экспериментальными данными, взятыми из литературы.

На защиту выносятся следующие положения.

1. Описание морфологии и свойств наноматериалов: графена, наводороженного графена, квазидвумерных гетероструктур силицен/графен, графен/дисульфид молибдена, а также трехмерных наноматериалов на основе графена (алмазоподобные кластеры и фазы в sp^3 состоянии, слоистые структуры, системы УНТ и фуллеренов, скомканный графен).

2. Методика расчета теплопроводности и теплопередачи в квазидвумерных гетероструктурах на основе графена и результаты расчета теплопроводности наводороженного графена, систем силицен/графен и графен/дисульфид молибдена.

3. Результаты исследования устойчивости и послекритического поведения плоского графена под действием однородной деформации, а также анализ упругой и неупругой деформации трехмерных углеродных структур, а именно: слоистых структур и алмазоподобных фаз, систем УНТ и фуллеренов, скомканного графена.

4. Утверждения о вкладе щелевых дискретных бризеров и их кластеров в транспорт энергии по кристаллам графена и графана, а также их влияния на процесс разводораживания графана при повышенных температурах.

5. Подход к управлению свойствами квазидвумерных/трехмерных структур посредством их упругой/неупругой деформации. Управление свойствами квазидвумерных углеродных структур посредством частичного наводораживания.

6. Прогнозирование возможности применения исследованных квазидвумерных и трехмерных структур для создания наноэлектронных и наномеханических устройств с улучшенными свойствами.

Апробация работы. Автором работы были сделаны устные и стендовые доклады на следующих научных конференциях: Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (Уфа, 2012, 2014); VI сессия научного совета РАН по механике (Барнаул, Белокуриха, 2012); Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (Уфа, 2013, 2014, 2015); Международный симпозиум по ауксетикам и системам с отрицательными характеристиками «Ауксетики» (Польша, Щецин, 2011; Польша, Познань, 2014; Мальта, Буджибба, 2015), Международная школа-семинар "Эволюция дефектных структур в конденсированных средах" (Барнаул, 2012,

2014); 7я международная конференция посвященная развитию применения тонких пленок и поверхностных покрытий (Китай, Чонгкинг, 2014); «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Челябинск, 2015); XI Всероссийского съезда по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики (Казань, 2015); школа-семинар с международным участием «Дискретные бризеры в кристаллах» (Уфа, 2015); 6я международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2015); 2^{ой} Ежегодный мировой конгресс по «умным материалам» (Сингапур, 2016); Международная молодежная научная конференция «XLII Гагаринские чтения» (Москва, 2016); 57-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Севастополь, 2016); семинар в Институте высокотемпературной электрохимии РАН, г. Екатеринбург (2016); семинар в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва (2016).

Вклад автора. Автор принадлежит основная роль в выборе методов решения задач, построении алгоритмов программных комплексов, проведении модельных расчетов, анализе и интерпретации результатов, формулировке выводов. Диссертация является самостоятельной работой, обобщившей результаты, полученные лично автором либо при его непосредственном участии. Часть данных по межатомным потенциалам для моделирования углеродных структур была предоставлена А. В. Савиным.

Публикации. Результаты исследований опубликованы в 50 печатных работах в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ и 1 учебном пособии.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы из 356 наименований. Работа изложена на 308 страницах машинописного текста, содержит 128 рисунков.

Автор выражает признательность А. В. Савину за предоставленные данные по межатомным потенциалам и обсуждение результатов работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель, задачи, научная новизна исследований, практическая значимость полученных результатов и представлены выносимые на защиту научные положения.

ГЛАВА 1. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА

В данной главе обоснован выбор потенциалов межатомного взаимодействия, применяемых в методе МД для изучения углеродных структур, а также описаны модели, используемые в работе. Рассмотрены основные проблемы моделирования методом МД и представлено его сравнение с другими методами. МД расчеты проводились как с использованием программных продуктов собственного производства, так и хорошо известного открытого пакета LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). Приведено подробное описание трех используемых в работе межатомных потенциалов – потенциала Бреннера, набора межатомных потенциалов, разработанного Савиным, и потенциала Айребо. Кроме того, рассмотрен потенциал Стиллинджера-Вебера, который применяется для моделирования материалов, имеющих алмазоподобную структуру (силицен, дисульфид молибдена).

Взаимодействие между слоями гетероструктуры либо структурными единицами трехмерных материалов на основе графена описывается потенциалом Леннарда-Джонса

$$V(r) = 4\chi\zeta \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

где r – расстояние между двумя атомами, Å;

ζ – энергия взаимодействия, эВ;

r_m – равновесная длина связи между атомами, Å;

χ – масштабный параметр, определяющий силу взаимодействия атомов.

Далее описана разработанная методика расчета коэффициентов теплопроводности и теплопередачи в различных квазидвумерных структурах на основе графена.

Расчет коэффициента теплопроводности в плоскости монослоя. В работе разработана методика для исследования теплопроводности графена, наводороженного графена, плоских гетероструктур на основе материалов с гексагональной решеткой.

При расчете теплопроводности в плоскости для создания градиента температуры центральная часть образца помещается в горячий термостат, а края – в холодные термостаты. Такая модель подобна эксперименту по изучению теплопроводности графена, в котором лазерный луч фокусируется на середину подвешенного между опорами однослойного образца графена, вызывая нагрев центрального участка образца. Ширина нагретого участка ≈ 20 Å, в то время как ширина холодных участков 10 Å. Разница температур выбирается в зависимости от рассматриваемой структуры. На

начальном этапе моделирования структура выдерживается при температуре 300 К при постоянном объеме и температуре в течении 50 пс с шагом по времени Δt равным 0,5 фс.

После установления стационарного режима ($3 \cdot 10^6$ шагов по времени), коэффициент теплопроводности λ может быть рассчитан с использованием закона Фурье для теплового потока:

$$J = -\lambda \nabla T \quad (2)$$

где ∇T – градиент температуры, К;

J – плотность теплового потока, Дж.

В то же время, поток тепла можно рассчитать как $J = \Delta \xi / (2 \cdot A \cdot \Delta t)$, где $\Delta \xi$ – количество теплоты в единицу времени, A – площадь поперечного сечения, Δt – шаг по времени. Отсюда коэффициент теплопроводности равен

$$\lambda = \frac{J}{\partial T / \partial x} = \frac{\Delta \xi}{2A \Delta t (\partial T / \partial x)}. \quad (3)$$

Расчет коэффициента теплопередачи на границе двух сред. В отличие от предыдущего расчета, где создается разница температур вдоль направления x , разница температур ΔT создается между двумя разнородными слоями, посредством быстрого разогрева одного из материалов в системе до более высокой температуры. В процессе дальнейшего моделирования, чтобы стабилизировать разницу температур ΔT два материала помещаются в два разделенных термостата на время 50 пс. Далее при отключенных термостатах система находится в условиях при постоянном объеме и энергии. В отсутствии контроля температуры, система релаксирует и при этом устанавливается разница температур ΔT , которая изменяется с течением времени t по экспоненциальному закону

$$\Delta T(t) = \Delta T(t_0) \exp[-(t_0 - t)/\tau], \quad (4)$$

где t_0 – начальное время релаксации, с;

τ – конечное время релаксации, с.

С другой стороны, градиент температуры в системе можно рассчитать по закону $\Delta T(t) = \Delta T(t_0) e^{-t(1/m_1 C_{v1} + 1/m_2 C_{v2})/GA}$, где m – масса слоя, кг; C_{vi} – удельная теплоемкость, Вт·с/кг·К; A – площадь поперечного сечения, м².

Значение удельной теплоемкости вычисляется по формуле:

$$C_v = 3Nk_B \int_0^\infty P(\omega) \left(\frac{h\omega}{k_B T'} \right)^2 \exp\left(\frac{h\omega}{k_B T'} \right) / \left(\exp\left(\frac{h\omega}{k_B T'} \right) - 1 \right)^2 d\omega, \quad (5)$$

где N – количество атомов;

k_B – постоянная Больцмана, Дж/К;

h – постоянная Планка, Дж·с;

$P(\omega)$ – спектральная фононная мощность при частоте ω , которая, в свою очередь, вычисляется по формуле:

$$P(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \left\langle \sum_{j=1}^N v_j(t) v_j(0) \right\rangle dt, \quad (6)$$

где $v_j(t)$ – скорость атома j в момент времени t .

Представленная методика расчета коэффициентов теплопроводности и теплопередачи графена, гетероструктур на его основе и наводороженного графена может быть использована для исследования теплофизических характеристик других подобных гетероструктур.

ГЛАВА 2. СТРУКТУРА КВАЗИДВУМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА

Во второй главе приведены основные сведения об исследуемых квазидвумерных наноматериалах на основе графена – это наводороженный графен, квазидвумерные гетероструктуры силицен/графен и графен/дисульфид молибдена. Также даны представления об их свойствах, методах получения и исследования, о возможностях их практического использования. Кроме того, по каждому материалу представлены полученные в работе структурные характеристики и структурные модификации. Поскольку результаты моделирования методом МД зависят от параметров модели, приведено сравнение результатов, полученных при разных начальных параметрах.

Графен представляет собой слой атомов углерода, уложенных в гексагональную решетку, где каждый атом углерода соединен с тремя соседними атомами ковалентной связью по типу sp^2 гибридизации. Межатомное расстояние в графене составляет 1,45 Å. Прimitивная трансляционная ячейка графена содержит два атома углерода. В графене выделяют два высокосимметричных направления – зигзаг и кресло (соответственно ось X и Y на рисунке 1).

На рисунке 1 а представлен чистый графен, а на рисунках 1 б-г – три вида наводороженного графена: б) графан, или полностью наводороженный графен, где атомы водорода присоединяются поочередно с каждой стороны листа в шахматном порядке; в, г) две модификации графона, где атомы водорода присоединяются через один с одной стороны листа графена (в) или через один с двух сторон листа графена (г). Последний вид графона назовем зигзаг-графоном, поскольку атомы водорода присоединяются по направлению зигзаг. Атом водорода в наводороженном графене находится на расстоянии 1,1 Å от плоскости листа. В присутствии

водорода величина постоянной решетки изменяется в зависимости от вида наводороживания.

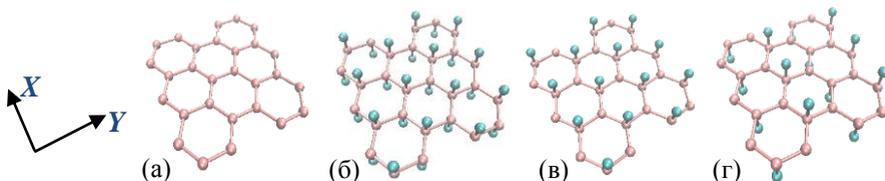


Рисунок 1 – Квазидвумерные структуры: (а) графен, (б) графан, (в) графон и (г) зигзаг-графон

В однослойной гетероструктуре силицен/графен, как показано на рисунке 2 а, слой силицена расположен между двумя слоями графена, что приводит к образованию в плоскости межфазных границ. Расстояние между атомами в плоскости силицена $2,3 \text{ \AA}$, что намного больше, чем длина связи графена, однако расстояние до вторых ближайших соседей в графене $2,46 \text{ \AA}$, что всего лишь на 7 % больше, чем межплоскостное расстояние в силиcene, поэтому путем относительно небольшой деформации могут быть совмещены края слоя графена ориентации зигзаг и слоя силицена ориентации кресло. Рассматривался также частично наводороженный графен, содержащий наводороженные полосы различной ориентации и ширины (рисунок 2 б).

Более сложные системы представляют собой квазидвумерные гетероструктуры на основе графена и другого двумерного материала с гексагональной решеткой, показанные на рисунке 2 в, г, где (в) это силицен/графен и (г) графен/дисульфид молибдена (MoS_2) в двух проекциях. Постоянная решетки графена, который в обеих структурах находится в растянутом состоянии, $a_G = 2,46 \text{ \AA}$, силицена – $a_C = 3,89 \text{ \AA}$ и MoS_2 – $a_M = 3,12 \text{ \AA}$. Чтобы создать гетероструктуры, слой силицена помещают на расстоянии $D = 2,43 \text{ \AA}$ (силицен/графен), а слой MoS_2 – на расстоянии $D = 3,32 \text{ \AA}$ (графен/ MoS_2) от слоя графена. Расстояние между слоями выбрано согласно представленным в литературе данным. Красными пунктирными линиями показана элементарная ячейка. При этом постоянная решетки гетероструктуры силицен/графен составила $a_{GC} = 7,58 \text{ \AA}$ а постоянная решетки структуры графен/ MoS_2 – $a_{GM} = 12,48 \text{ \AA}$, при этом в первом случае для получения совпадения решеток деформация не требуется, а во втором – графен растянут на $\sim 3 \%$ для получения наилучшего совпадения решеток двух слоев.

Показано, что когерентность двуслойных гетероструктур силицен/графен можно улучшить путем приложения к графену малой

упругой растягивающей или сжимающей деформации. Для однослойной гетероструктуры когерентность границы может быть достигнута приложением растягивающей нагрузки к силицину.

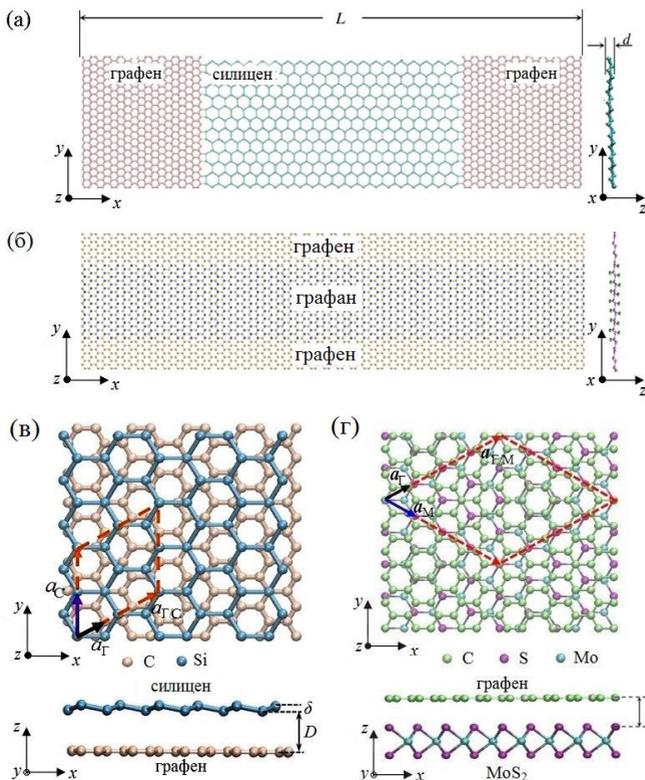


Рисунок 2 – Однослойные структуры: (а) силицен/графен и (б) графен с полосой наводоразивания. (в, г) Двухслойные гетероструктуры силицен/графен (в) и графен/дисульфид молибдена (г)

ГЛАВА 3. СТРУКТУРА ТРЕХМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА

Третья глава посвящена описанию структуры и свойств трехмерных материалов на основе графена. Представлены основные параметры моделей каждой из структур, а также рассчитаны определенные физические параметры, характеризующие структурные особенности материала, кроме того, исследована их структурная устойчивость.

На рисунке 3 представлены примеры исследованных структур на основе графена: (а) алмазоподобный кластер, полученный сшивкой

ковалентными связями двух фуллереноподобных молекул C_{48} ; (б) слоистая структура (онион); (в) система фуллеренов C_{240} ; (г) система коротких УНТ; (д) скомканный графен. Алмазоподобные кластеры имеет структуру со смешанной sp^2 - sp^3 гибридизацией; системы УНТ и фуллеренов, онионы и скомканный графен – это sp^2 -структуры, образованные преимущественно действием сил ван-дер-Ваальса, однако в них также могут быть обнаружены атомы с sp^3 гибридизацией.

Исследованы кластеры на основе фуллереноподобных молекул C_{24} и C_{48} , полученные, в частности, сшивкой по ребрам, квадратам, шестигранникам и др. О существовании подобных кластеров известно, однако их равновесная структура и свойства в динамике до сих пор не рассматривались. Объединение подобных кластеров в трехмерные структуры приводит к созданию новых алмазоподобных материалов. Всего в работе исследованы 9 алмазоподобных фаз класса СА и одна класса СВ, где С означает кластерный тип структуры, а А и В указывают на тип соединения (А – сшивка, В – совмещение).

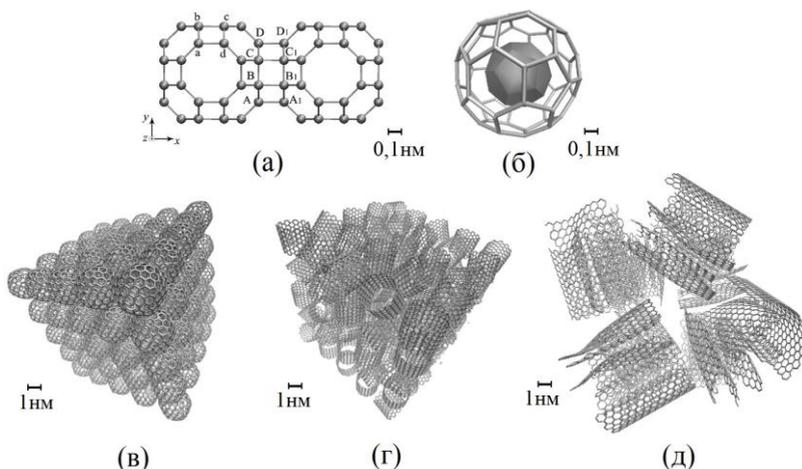


Рисунок 3 – Примеры исходных структур трехмерных материалов на основе графена: (а) – алмазоподобный кластер, полученный сшивкой ковалентными связями молекул C_{48} ; (б) – онион; (в) – система фуллеренов C_{240} ; (г) – система УНТ; (д) – скомканный графен

Онион представляет собой многослойный фуллерен. Рассмотрены простые типы онионов, состоящие из двух и трех слоев, например онион $C_{20}@C_{80}$, показанный на рисунке 3 б, где внутренний фуллерен C_{20} изображен многогранником, а внешний C_{80} – сеткой линий. Для двухслойных структур исследовано несколько

различных положений внутренней молекулы – в центре более крупного фуллерена и вблизи его стенки. Эти положения рассматриваются для того, чтобы исследовать подвижность внутреннего фуллерена, а также возможность его зацепления силами ван-дер-ваальса со стенкой внешнего фуллерена. Для трехслойных фуллеренов рассматривается только расположение внутренних фуллеренов строго по центру внешних. Достаточным условием устойчивости трехслойных онионов является устойчивость двухслойного ониона, в состав которого входят фуллерены из трехслойной структуры.

Механические, физические и структурные свойства трехмерных углеродных наноматериалов исследованы на примере системы фуллеренов M_{Φ} , системы коротких УНТ $M_{УНТ}$ и скомканного графена $M_{ГР}$ (рисунок 3 в-д). Расчетная ячейка для упорядоченной структуры включает $5 \times 5 \times 5$ структурных единиц вдоль направлений x , y и z соответственно. Структурные элементы всех трех материалов ориентированы в пространстве случайным образом. Во всех случаях использовались периодические граничные условия вдоль направлений x , y и z . Ввиду высокой симметрии молекул фуллерена можно считать, что M_{Φ} является кристаллическим телом, в то время как $M_{ГР}$ и $M_{УНТ}$ не обладают трансляционной симметрией.

Важной характеристикой таких наноструктур является плотность, поскольку именно этот параметр наиболее явно отражает структурные преобразования, происходящие при деформации сжатием. При начальной плотности всех материалов менее 1 г/см^3 отдельные структурные элементы не взаимодействуют друг с другом, поскольку удалены на расстояния, когда силы ван-дер-ваальса не действуют. Естественно принять, что нулевой уровень деформации ($\epsilon = 0$) соответствует плотности $\rho = 1 \text{ г/см}^3$, поэтому исследование свойств начинается именно с этого значения плотности. Все материалы деформировались до плотности около 3 г/см^3 , что выше плотности графита ($2,09 - 2,23 \text{ г/см}^3$), но ниже плотности алмаза ($3,5 - 3,53 \text{ г/см}^3$).

Расчетная ячейка подвергалась действию гидростатического ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = \epsilon$), или двухосного ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon$, $\epsilon_{zz} = 0$), или одноосного ($\epsilon_{xx} = \epsilon$, $\epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = 0$) сжатия с учетом контроля скорости деформации. Во всех случаях ϵ – это параметр, монотонно возрастающий со скоростью $\dot{\epsilon} = 0,02 \text{ пс}^{-1}$. Тестовые расчеты с меньшими значениями скорости деформации (в четыре и в восемь раз) не выявили заметного изменения результатов. Увеличение размера ячейки моделирования в 8 раз не привело к изменению хода кривых напряжение-деформация, поэтому рассматриваемые блоки из $5 \times 5 \times 5$ единичных элементов структуры можно считать представительным

объемом материала. Изменение случайной ориентации структурных элементов привело к незначительному (в пределах 3 %) влиянию на результат. Все полученные результаты являются усредненными по трем численным экспериментам с разной случайной ориентацией структурных элементов. Для двухосной деформации рассчитывались напряжения $\sigma_p = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy})/2$ и $\sigma_z = \sigma_{zz}$, для гидростатического сжатия – $p = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$, а для одноосной деформации – напряжения $\sigma_L = \sigma_{xx}$ и $\sigma_T = (\sigma_{yy} + \sigma_{zz})/2$. Объемный модуль упругости оценивался как $B = \rho(\Delta p/\Delta \rho)$.

ГЛАВА 4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНА И КВАЗИДУМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Графен. Графен в отсутствие деформации или при гидростатическом растяжении, $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \neq 0$, $\varepsilon_{xy} = 0$, является изотропной упругой средой, а при негидростатическом растяжении, $\varepsilon_{xy} = 0$ и $\varepsilon_{xx} \neq \varepsilon_{yy} \neq 0$, – ортотропной средой. Отметим, что при других видах деформации графен преимущественно анизотропен. Область устойчивости плоского листа графена в трехмерном пространстве компонент плоской деформации $(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{xy})$ представлена на рисунке 4 а сечениями $\varepsilon_{xy} = const$ (значения сдвиговой деформации отмечены для каждой плоскости). Здесь декартова система координат ориентирована осью x вдоль направления зигзаг, а осью y – вдоль направления кресло. Установлено, что плоский лист графена может выдерживать, оставаясь устойчивым, гидростатическое растяжение $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0,27$ при значении мембранных сил $T_x = T_y = 23$ Н/м ($\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 69$ ГПа). При однородной деформации вдоль направления зигзаг лист остается устойчивым до значений деформации и напряжений $\varepsilon_{xx} = 0,41$, $T_x = 39$ Н/м, $\sigma_{xx} = 117$ ГПа, а при деформации вдоль направления кресло – $\varepsilon_{yy} = 0,30$, $T_y = 32$ Н/м, $\sigma_{yy} = 96$ ГПа. Максимальные сдвиговые мембранные силы при этом составляют $T_{xy} = 17$ Н/м ($\sigma_{xy} = 51$ ГПа) при растягивающих мембранных силах $T_x = 20$ Н/м ($\sigma_{xx} = 60$ ГПа) и $T_y = 15$ Н/м ($\sigma_{yy} = 45$ ГПа).

В области деформаций, показанных на рисунке 4 б серым цветом, графен становится ауксетиком, то есть, имеет отрицательный коэффициент Пуассона. Например, при гидростатическом растяжении коэффициент Пуассона графена становится отрицательным при $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} > 0,12$. При растяжении вдоль направления зигзаг (вдоль линии $\varepsilon_{yy} = 0$) область, где коэффициент Пуассона отрицателен, значительно шире, чем при растяжении в направлении кресло (вдоль линии $\varepsilon_{xx} = 0$).

Упругая деформация графена позволяет изменять скорости звука и плотности фононных состояний. При деформировании отличной от нуля оказывается скорость изгибных звуковых волн (ZA),

в то время как в недеформированном графене такие волны отсутствуют из-за практически нулевой изгибной жесткости. Скорости звука продольных (LA) и поперечных (TA) волн в плоскости графена меняются в зависимости от приложенной деформации (см. рисунок 5 а). При однородном растяжении в направлении зигзаг на величину $\epsilon_{xx} = 0,29$ в плотности фоновых состояний (DOS) появляется щель, в то время как в отсутствии деформации спектр является сплошным (см. рисунок 5 б).

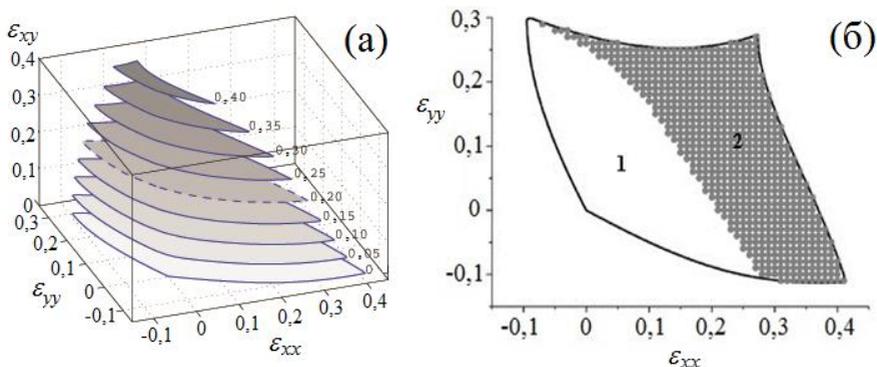


Рисунок 4 – (а) Область устойчивости плоского графена в трехмерном пространстве компонент плоской деформации (ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{xy}), показанная сечениями $\epsilon_{xy} = const$ (значения сдвиговой деформации отмечены для каждой плоскости). (б) Область устойчивости графена при $\epsilon_{xy} = 0$. В области (2) коэффициент Пуассона отрицательный, в области (1) – положительный

Поскольку деформирование графена приводит к появлению щели в фоновом спектре, установлено, что в графене, растянутом вдоль направления зигзаг, могут быть возбуждены щелевые дискретные бризеры и их кластеры. Дискретный бризер в деформированном графене представляет собой продолжающееся в течение длительного времени колебание пары соединенных валентной связью в направлении кресло атомов в противофазе с одинаковой частотой и амплитудой. Частота дискретного бризера лежит в щели фонового спектра, поэтому он не теряет энергию на возбуждение фононов. Показано, что такие бризеры и их системы являются концентраторами значительной энергии, которая при наложении на тепловые колебания может привести к разрыву листа графена или графеновой наноленты. Близко расположенные дискретные бризеры могут обмениваться энергией. Кластер, состоящий из трех дискретных бризеров, и кривые зависимости амплитуды бризеров от времени, отражающие процесс обмена энергией между ними показан на рисунке 5 в.

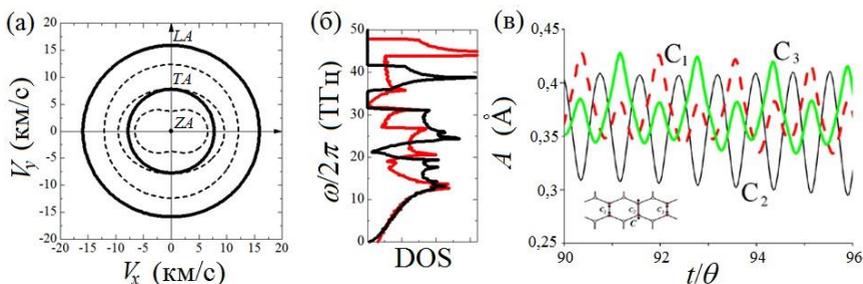


Рисунок 5 – (а) Скорости звука в недеформированном (сплошные линии) и деформированном (пунктирные линии) графене ($\epsilon_{yy} = 0,1$). (б) Плотность фононных состояний (DOS) в недеформированном (красная кривая) и деформированном (черная кривая) графене ($\epsilon_{xx} = 0,29$). (в) Зависимость амплитуды бризеров от обезразмеренного времени для кластера, состоящего из трех бризеров

Наводороженный графен. Рассчитана теплопроводность графана и двух видов графена. Полоса наводороживания создана по центру листа графена. Ширина полосы определяет степень наводороживания f . Релаксация начальной структуры приводит к короблению системы из-за различия параметров решетки в наводороженной и ненаводороженной областях. Однако представленная выше методика расчета теплопроводности работает только для плоских структур, поэтому, к наводороженному графену приложены небольшие упругие деформации и найдено критическое значение растяжения, при котором наводороженные структуры становятся плоскими при 300 К. Теплопроводность графена и его наводороженных модификаций приведены в таблице 1.

Коэффициенты теплопроводности графена и зигзаг-графена получены впервые в данной работе, а коэффициенты теплопроводности графена и графана сопоставлены с известными из литературы. Небольшое отличие можно объяснить техникой расчета, количеством итераций и временем моделирования. Для упрощения сравнения в таблице 1 представлены результаты, нормированные по отношению к коэффициенту теплопроводности графена $\lambda_0 = 77,3$ Вт/м·К.

Рисунок 6 показывает влияние степени наводороживания f на коэффициент теплопроводности λ плоского наводороженного графена. Для $f = 0$ (чистый графен) соотношение λ/λ_0 отличается от единицы, что объясняется влиянием двухосного растяжения, 5 %, которое уменьшает его теплопроводность на 30 %. При $f > 0$, то есть при наличии полос наводороживания, теплопроводность еще более уменьшается. Наблюдается резкое падение λ в интервале $f < 0,2$ и дальнейшее небольшое понижение при $0,2 < f < 0,8$. Небольшой рост

λ отмечается при $f > 0,8$. Сильное уменьшение теплопроводности можно объяснить добавлением sp^3 связей в листе с sp^2 гибридизацией, что приводит к рассеянию фононов на поверхности между графеном и полосами наводороживания. При любой f теплопроводность зигзаг-графона всегда меньше теплопроводности графана и графона.

Таблица 1 – Теплопроводность графена и его наводороженных модификаций

материал	λ (Вт/м·К)		λ/λ_0
	Результаты данной работы	Результаты из литературы	
графен	77,3	89,6	1
графан	33,2	28,8	0,43
графон	30,7	---	0,4
зигзаг-графон	19,6	---	0,25

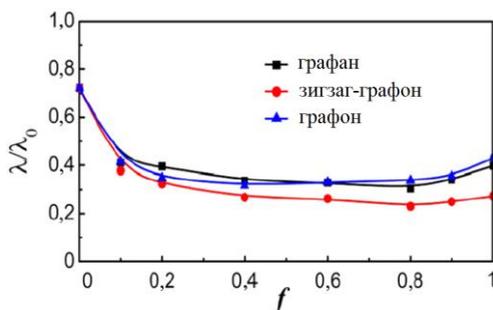


Рисунок 6 – Нормализованная теплопроводность λ/λ_0 наводороженного графена с различной степенью наводороживания f

Исследуются характеристики дискретного бризера в полностью наводороженном графене. Следует отметить, что для легких атомов, таких как Н и Не, при невысоких температурах (по существующим оценкам до 40 К) существенную роль играют квантовые эффекты. Однако в данной работе рассмотрены высокоамплитудные дискретные бризеры с энергией порядка 1 эВ, на фоне которой квантовомеханическими эффектами можно пренебречь, что позволяет эффективно использовать метод МД. Бризер возбуждается посредством задания атому водорода в центре расчетной ячейки определенного начального смещения D_0 по нормали к листу графена, после чего атом начинает колебаться с достаточно высокой амплитудой, зависящей от величины D_0 . Вид

зависимости смещения атома водорода (ядра дискретного бризера) в направлении z от времени для трех начальных смещений показан на рисунке 7 а: $D_0 = 0,1 \text{ \AA}$ (штрихпунктирная линия), $D_0 = 0,3 \text{ \AA}$ (пунктирная линия) и $D_0 = 0,5 \text{ \AA}$ (сплошная линия). Атом водорода в ядре дискретного бризера колеблется достаточно продолжительное время (тысячи колебательных периодов), не теряя энергию и сохраняя постоянную амплитуду.

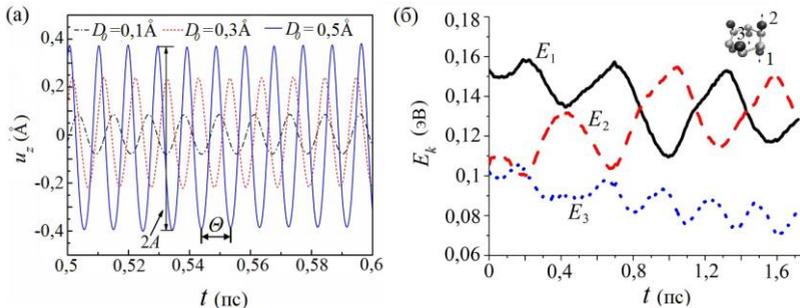


Рисунок 7 – (а) Смещение u_z атома водорода как функция времени t . (б) Зависимость кинетической энергии трех атомов водорода, на которых возбуждены бризеры, от времени при температуре близкой к нулю Кельвин

Исследована зависимость амплитуды бризера от частоты при температуре, близкой к нулю Кельвин и показано, что дискретный бризер с достаточно малыми амплитудами имеет мягкий тип нелинейности, что находится в согласии с данными, полученными моделированием из первых принципов. Как и дискретные бризеры в графене, дискретные бризеры в графене могут обмениваться энергией. На рисунке 7 б представлен пример того, как происходит обмен энергией между тремя дискретными бризерами в наводороженном идеальном графене при температуре близкой к нулю Кельвин. Атомы водорода 1, 2 и 3 (нумерация атомов показана в правом верхнем углу) получили начальные перемещения 0,1, 0,1 и 0,15 \AA , как показано стрелками. Видно, что дискретные бризеры взаимодействуют как слабо связанные осцилляторы, обмениваясь при этом энергией. Существование долгоживущих кластеров дискретных бризеров подтверждает хорошо известный факт о множественности решений нелинейных уравнений движения атомов. Действительно, систему взаимодействующих дискретных бризеров можно рассматривать как новое решение нелинейных динамических уравнений.

Исследованы также характеристики дискретного бризера в графене при разных температурах. На рисунке 8 а показан типичный пример зависимости кинетической энергии атома водорода, на

котором возбужден дискретный бризер (черная кривая), и кинетической энергии, приходящейся на каждый атом, для всей остальной системы (серая кривая) от времени при температуре 50 К. При затухании локализованных колебаний кинетическая энергия дискретного бризера постепенно уменьшается до полного выравнивания с фоном. В данном примере время до затухания дискретного бризера составляет около $t^* = 10$ пс. При этом бризер полностью разрушается в тот момент, когда его кинетическая энергия становится близка к средней кинетической энергии атомов кристалла.

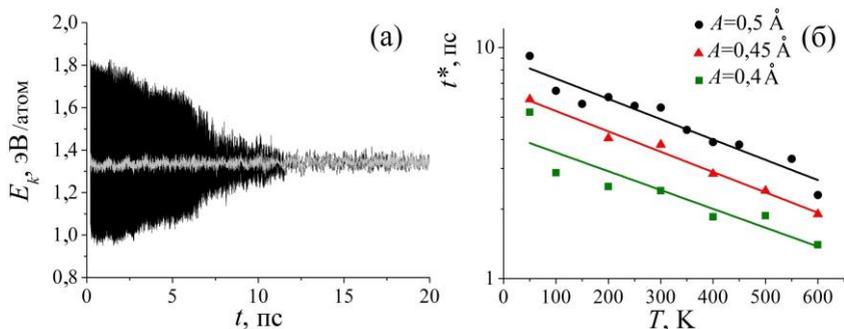


Рисунок 8 – (а) Кинетическая энергия атома водорода, на котором возбужден дискретный бризер с начальной амплитудой $0,5 \text{ \AA}$ (черный цвет) и кинетическая энергия, приходящейся на один атом для остального кристалла (серый цвет). (б) Зависимость времени до полного затухания бризера t^* от температуры для трех значений начальных амплитуд бризера. Сплошными линиями показана аппроксимация данных численных экспериментов

Из исследования зависимости между вероятностью отрыва атома водорода и температурой, а также начальной амплитудой бризера, обнаружено, что при амплитуде ниже $A \leq 0,5 \text{ \AA}$ вероятность отрыва атома водорода близка к нулю для всего исследованного температурного интервала ($T < 600 \text{ K}$). Значение амплитуды, при котором вероятность отрыва атома водорода становится практически равной единице, растет с увеличением температуры и составляет $\sim 0,64$ для 50 K , $\sim 0,70$ для 300 K и $\sim 0,76 \text{ \AA}$ для 600 K . Отметим, что согласно приведенным расчетам, частота дискретного бризера заданной амплитуды с ростом температуры практически не меняется. При $A \leq 0,5 \text{ \AA}$ основным сценарием динамики бризера является его постепенное затухание. График зависимости времени до полного затухания t^* от температуры показан на рисунке 8 б для трех различных начальных амплитуд (t^* представлено в логарифмическом виде). Каждая точка получена усреднением как

минимум по 100 случайным реализациям. С повышением амплитуды возбуждения растет время затухания дискретного бризера.

Как видно из рисунка 8 б, зависимость $t^*(T)$ может быть аппроксимирована с помощью экспоненциальной функции:

$$t^*(T) = K_A \cdot e^{-\lambda \cdot T}, \quad (7)$$

где K_A зависит от амплитуды бризера, а коэффициент λ является общим для бризеров различных амплитуд и равен $1,98 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Значения коэффициента K_A для бризеров с амплитудами $A = 0,4 \text{ \AA}$, $A = 0,45 \text{ \AA}$ и $A = 0,5 \text{ \AA}$ равны соответственно 4,22 пс, 6,47 пс и 8,92 пс.

Теплофизические характеристики двуслойных гетероструктур силицен/графен и графен/дисульфид молибдена (MoS₂).

Гетероструктура силицен/графен. Графики изменения температуры графена и силицена с начальными температурами 500 и 300 К, соответственно, в процессе терморелаксации гетероструктуры силицен/графен приведены на рисунке 9 а. Видно, что со временем температура графена падает, а силицена возрастает, что свидетельствует о передаче энергии от графена к силицену. В процессе релаксации и графен, и силицен приходят к равновесной температуре, приблизительно равной 425 К. Анализ показывает, что разница температур ΔT между силиценом и графеном уменьшается экспоненциально, что хорошо согласуется с теоретическими моделями. Интерполяция численных данных приводит к зависимости (3), где $\tau = 31,95$ пс – время релаксации.

Коэффициент теплоемкости графена при 500 К равен 17,21 Дж/моль·К, а коэффициент теплопередачи через поверхность раздела гетероструктуры силицен/графен при 300 К составляет 31,82 М·Вт/м²·К. Последняя величина имеет тот же порядок, что и для других подобных поверхностей раздела в структурах на основе графена, например 21 М·Вт/м²·К для графен/смола, 28 М·Вт/м²·К для силицен/графен и 20-60 М·Вт/м²·К для графен/медь.

Изменение теплофизических свойств гетероструктуры позволяет объяснить анализ плотности фононных состояний. При низкой температуре в графене возбуждается небольшое количество фононов. Как следствие, связь между фононами вдоль поверхности незначительна, что ограничивает проводящие свойства и приводит к увеличению времени релаксации τ и уменьшению теплопередачи G . По мере того, как температура возрастает, все большее количество фононов, в особенности тех, что имеют высокую частоту, возбуждаются в графене. Более того, при возрастании температуры включаются процессы переброса фононов. В результате высокочастотные фононы могут быть преобразованы в большое количество низкочастотных фононов, которые могут быть связаны с

фононами в силицене и вносить вклад в теплопередачу на границе раздела двух сред.

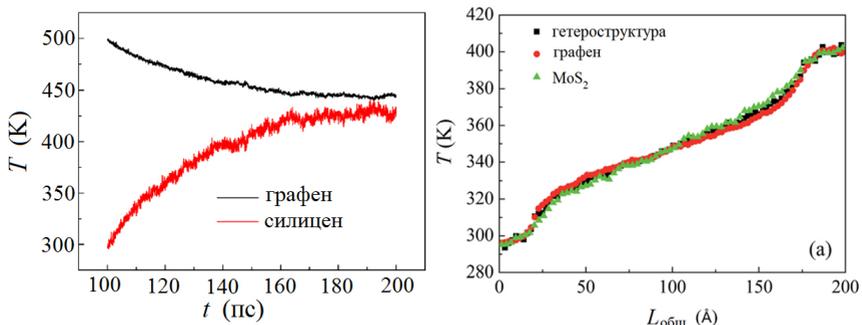


Рисунок 9 – (а) Изменение температуры графена и силицена с течением времени. (б) Распределение температуры в слое графена, дисульфида молибдена и гетероструктуры

В свободно подвешенном графене моды колебаний в плоскости и по нормали к ней хорошо разделены. Большинство фононов в плоскости имеют частоту до 17 ТГц и не могут участвовать в переносе тепла. Когда же силицен осажден на графен, их различные группы симметрии (например, отражение, трансляция и поворот) нарушаются, и колебания атомов углерода и кремния делят одни и те же координаты в плоскости. В результате атомы углерода становятся центрами рассеяния для фононов в плоскости графена, что приводит к связыванию фононных колебаний в плоскости и по нормали к ней. Часть тепла, запасенного на фононах, соответствующих колебаниям в плоскости графена, может быть передана фононам графена, которые соответствуют колебаниям из плоскости, и затем передана фононам силицена. Это увеличивает передачу тепла между графеном и силицином и соответственно увеличивает теплопередачу по границе раздела.

Гетероструктура графен/MoS₂. Для гетероструктуры графен/MoS₂ рассчитаны теплопроводность в плоскости λ , а также теплопередача через поверхность раздела G . Распределение температур в графене и MoS₂ по отдельности и в гетероструктуре представлено на рисунке 9 б. Результаты вычислений показали, что кривая распределения температуры гетероструктуры лежит между кривыми распределения температуры в дисульфиде молибдена и графене. И для графена, и для MoS₂ распределение температур имеет линейный вид, за исключением участков вблизи горячей и холодных областей, где рассеяние фононов дает вклад в нелинейность. Линейная экстраполяция показывает, что градиент

температуры ∇T для графена, MoS_2 и двуслойной системы составляет соответственно 0,336, 0,426 и 0,378 K/Å. Поток тепла в графене J_G равен $2,94 \times 10^{11}$ Дж/м²·с, то есть в 10 раз больше, чем в MoS_2 , $J_M = 2,31 \times 10^{10}$ Дж/м²·с, при этом поток тепла J_B для гетероструктуры графен/ MoS_2 равен $1,2 \times 10^{11}$ Дж/м²·с. Коэффициенты теплопроводности гетероструктуры, графена и MoS_2 соответственно равны $\lambda_B = 31,74$, $\lambda_G = 87,5$ и $\lambda_M = 5,42$ Вт/м·К. Рассчитанные значения теплопроводности графена и MoS_2 в плоскости, которые составляют соответственно 90,87 и 5,48 Вт/м·К, то есть близки к известным из литературы значениям 89,6 и 5,8 Вт/м·К, что подтверждает правильность полученных результатов. Слой графена в системе имеет примерно такую же теплопроводность, как и отдельный слой графена 46,47 Вт/м·К. Дисульфид молибдена и графен практически не влияют на теплопроводность друг друга из-за слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия. Это слабое взаимодействие может быть усилено различными методами, в частности функционализацией и модификацией поверхности.

Зависимость коэффициента теплопередачи G от температуры T для различных масштабных коэффициентов χ , которые соответствуют разной прочности связи по поверхности раздела и входят в уравнение (1), описывающее взаимодействие между двумя слоями, показала, что G с ростом T от 200 до 500 K и χ , изменяющегося от 1 до 2, монотонно возрастает, увеличиваясь примерно в два раза.

Для заданной площади поверхности A коэффициент теплопередачи G определяется двумя факторами: эффективной теплоемкостью C_V системы графен/ MoS_2 и временем релаксации τ . Показано, что при $\chi = 1$ с ростом температуры от 200 до 500 K теплоемкость возрастает только на ~5 %, в то время как τ уменьшается на ~55 % (что означает 116 % прироста для G). Таким образом, температура влияет на величину G гетероструктуры графен/ MoS_2 в основном через время релаксации. Для объяснения зависимости теплопередачи от времени релаксации, построены фоновые спектры графена и MoS_2 , откуда видно, что спектры в основном перекрываются в области низких частот, 1-13 ТГц, и основной вклад в передачу тепла вносят компоненты колебаний вне плоскости. Это означает, что взаимодействие между низкочастотными фононами MoS_2 и графена обеспечивает основной канал переноса тепла вдоль поверхности графен/ MoS_2 .

При низкой температуре и в графене, и в MoS_2 возбуждается небольшая часть фононов. В результате, меньше фононов доступно для переноса тепла через границу раздела, что ограничивает

перенос тепла и приводит к большему времени релаксации и, следовательно, к малой теплопередаче через поверхность. С ростом T возбуждается больше фононов. Хотя большинство новых фононов, возбуждающихся в графене, имеют высокие частоты и не вносят прямого вклада в поверхностный теплоперенос, они могут быть рассеяны в виде множества низкочастотных фононов и затем связаны с фононами другого материала посредством фонон-фононного рассеяния при высоких температурах. В результате этого G растет с ростом температуры.

С ростом прочности связи между поверхностями χ , взаимодействие между фононами графена и MoS_2 повышается, что напрямую дает вклад в увеличение переноса тепла. Но с другой стороны, из-за повышения взаимодействия слоев графена и MoS_2 связь между фононами в плоскости и вне плоскости графена тоже упрочняется. Следовательно, между фононами MoS_2 и фононами графена, колеблющимися вне плоскости, энергия может быть более эффективно передана к фононам в плоскости графена, что опосредованно облегчает перенос тепла от MoS_2 к графену. Поэтому, теплопередача на поверхности заметно возрастает с ростом χ .

Однослойная гетероструктура силицен/графен: теплопередача через границу двух сред.

На рисунке 10 а показан температурный профиль монослоя после релаксации. Видно, что на границе двух структур происходит сильное падение температуры. В обоих материалах распределение температуры линейное, исключая среднюю область в силицене, где происходит рассеяние фононов. Таким образом, поверхность раздела оказывает сопротивление при передаче тепла от графена к силицену и наоборот, и поэтому, увеличивая теплопередачу через нее, можно улучшать проводимость однослойных гетероструктур.

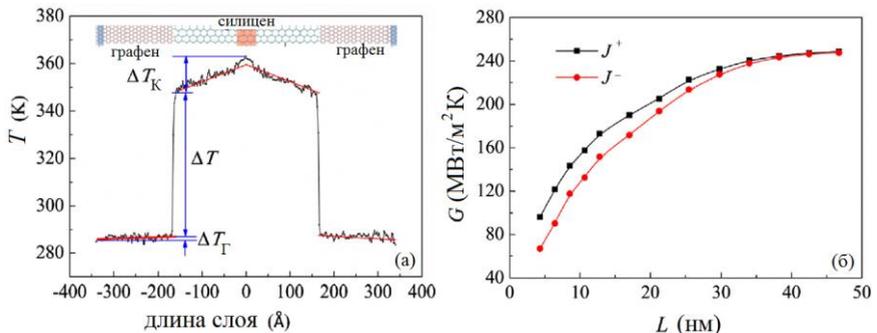


Рисунок 10 – (а) Температурный профиль вдоль слоя силицен/графен.
(б) Зависимость коэффициента теплопередачи от длины слоя для потоков тепла в разных направлениях

Рисунок 10 б показывает зависимость коэффициента теплопередачи от изменения общей длины слоя L , для потока тепла от силицена к графену J_+ и потока тепла в обратную сторону J_- . Различие в величинах коэффициента теплопередачи в противоположных направлениях говорит о том, что данная система проявляет свойство теплового выпрямителя. Показано, что G монотонно возрастает с увеличением L и достигает величины насыщения $250 \text{ М}\cdot\text{Вт}/\text{м}^2\cdot\text{К}$ при $L = 40 \text{ нм}$. При этом коэффициент теплового расширения уменьшается с увеличением L , то есть доминирующее влияние поверхности на теплопередачу ослабляется при увеличении длины однослойной гетероструктуры. Величина коэффициента теплопередачи слоя силицен/графен того же порядка, что и величины, найденные для подобных систем - УНТ/силицен ($300 \text{ М}\cdot\text{Вт}/\text{м}^2\cdot\text{К}$), силицен/дисульфид кремния ($235 \text{ М}\cdot\text{Вт}/\text{м}^2\cdot\text{К}$) и силицен/германий ($330 \text{ М}\cdot\text{Вт}/\text{м}^2\cdot\text{К}$). Высокая теплопередача через поверхность раздела двух сред объясняется сильным ковалентным взаимодействием в структуре по сравнению со слабыми силами вандер-ваальса, действующими в многослойном графене.

Такая зависимость проявляется заметнее всего, если размер системы меньше длины свободного пробега фононов. При увеличении размера системы фононные моды с большой длиной волны уже не могут быть возбуждены. Они могут легко проходить через поверхность, не вызывая рассеяния фононов, и поэтому дают дополнительный вклад в теплопередачу по поверхности. Этот механизм не только приводит к усилению теплопередачи через поверхность раздела, но также вызывает увеличение проводимости индивидуальных слоев графена и силицена.

ГЛАВА 5. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА

Кластеры фуллереноподобных молекул и углеродные алмазоподобные фазы. Исследованы гибридные sp^2 - sp^3 кластеры, образованные различным соединением на основе ковалентных связей фуллереноподобных молекул C_{24} и C_{48} . В исходных структурах некоторые ковалентные связи между молекулами ориентированы под прямым углом, однако в процессе релаксации углы между ковалентными связями отклоняются от 90° , более того, может происходить разрыв некоторых ковалентных связей. Учитывая, что равновесные углы между ковалентными связями при sp^3 -гибридизации в кристалле алмаза равны $109,47^\circ$, этого отклонения следовало ожидать. Подобные трансформации происходят во всех рассмотренных кластерных структурах. Таким образом, изменяя тип соединения фуллереноподобных молекул,

можно добиться устойчивости структуры. Исследования показали, что формирование устойчивых структур связано с понижением симметрии исходных идеализированных структур. При этом чаще всего в структуре остаются атомы с четырьмя ковалентными связями. Однако релаксация некоторых алмазоподобных кластеров приводит к формированию структуры, аналогичной УНТ с закрытыми концами, где все атомы имеют три ковалентные связи.

Далее в исследованиях осуществлен переход от кластеров к трехмерным углеродным алмазоподобным фазам, образование которых из единичного элемента (фуллереноподобной молекулы разной конфигурации) показано на рисунке 11. В этих трехмерных структурах отдельные элементы связаны между собой прочной ковалентной связью, причем атомы углерода находятся в sp^3 состоянии.

Константы упругости таких структур после релаксации определены из результатов, полученных методом МД. Показано, что структуры CA3, CA2 и CA7 являются частичными ауксетиками.

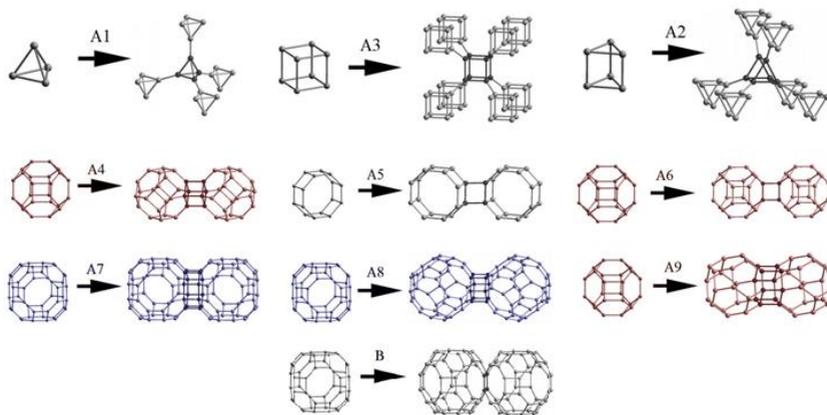


Рисунок 11 – Образование различных углеродных алмазоподобных фаз из единичного элемента

Онионы. В работе рассмотрены двуслойные и трехслойные онионы. При незначительном различии размеров фуллеренов (например, $C_{60}@C_{80}$), происходит сращивание их оболочек ковалентными связями. В результате онион $C_{60}@C_{80}$ изменяет свою форму, что выражается в сплющивании обоих слоев с разрывом многих связей. Хотя при разрыве связей атомы двух оболочек и меняют свои положения по отношению к начальным, но при этом между ними создаются химические связи. Такая трансформированная структура является устойчивой. Когда же

внутренний фуллерен имеет достаточно малый диаметр и не соприкасается с внешней оболочкой ($C_{20}@C_{60}$) тоже образуется структура с многочисленными разрывами и смятием внутреннего или внешнего фуллерена. Такая структура, в отличие от первой, является неустойчивой. В случае, когда диаметр внутреннего фуллерена намного меньше, чем диаметр внешнего ($C_{20}@C_{540}$), происходит формирование устойчивого ониона и наблюдается довольно активное движение внутреннего фуллерена.

Наименьшим фуллереном, который является стабильной углеродной молекулой и может быть синтезирован, является фуллерен C_{20} , а наименьшим фуллереном, в который может быть заключен C_{20} , является фуллерен C_{80} , последнее выявлено в ходе исследований. Поскольку разница диаметров двух фуллеренов в $C_{20}@C_{80}$ невелика, у фуллерена C_{20} недостаточно пространства для движения, и поэтому существует единственное устойчивое положение C_{20} в центре C_{80} . Повышение температуры приводит к слабой диффузии фуллерена C_{20} внутри внешней оболочки.

Интересным является случай внедрения фуллерена C_{20} внутрь гигантского фуллерена C_{540} . Установление равновесного положения C_{20} в центре C_{540} , связанное со стремлением к минимизации энергии, возможно при условии, если его начальное положение было близко к центру внешней оболочки.

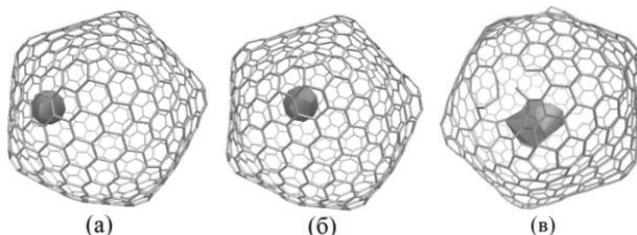


Рисунок 12 – Онион $C_{20}@C_{540}$ (а) после релаксации при температуре 1 К, (б) после 1 пс при температуре 1000 К в случае, когда C_{20} и C_{540} связаны ван-дер-ваальсовым взаимодействием и (в) после 1 пс при температуре 1000 К в случае, когда C_{20} и C_{540} связаны ковалентными связями

В работе также исследованы другие положения C_{20} внутри внешней оболочки C_{540} : (i) положение вблизи стенки C_{540} , когда между внутренним и внешним фуллереном действует слабое ван-дер-ваальсово притяжение; (ii) положение вблизи стенки C_{540} , когда между атомами внутреннего и внешнего фуллерена возникает прочная химическая связь. Моделирование проводится при двух температурах: вблизи 0 К и 1000 К. Показано, что в отсутствии нагрева (вблизи 0 К) в обоих случаях, малый фуллерен удерживается

вблизи стенки большого фуллера (рисунок 12 а). В первом случае, при нагреве она до 1000 К происходит довольно быстрый дрейф внутреннего фуллера (конечное положение C_{20} после 1 пс показано на рисунке 12 б). Во втором случае, при 1000 К начинается дрейф, который приводит к нарушению внешней оболочки (конечное положение C_{20} после 1 пс показано на рисунке 12 в).

Системы углеродных нанотрубок, системы фуллеренов и скомканый графен. На рисунке 13 а показаны кривые давление-деформация для систем $M_{Г}$ – скомканый графен (тонкая сплошная линия), $M_{УНТ}$ – система нанотрубок (пунктирная линия), и $M_{Ф}$ – система фуллеренов (толстая сплошная линия) при гидростатическом сжатии. Вставка к рисунку 13 а предназначена, чтобы показать начальный участок упомянутых кривых. Видно, что $M_{Ф}$ на начальном участке кривой показывает линейную зависимость между p и ϵ вплоть до $\epsilon = 0,08$, в то время как $M_{Г}$ и $M_{УНТ}$, являясь негуксовскими материалами, демонстрируют нелинейную зависимость $p \sim \epsilon^2$ при малых ϵ . Кривая напряжение-деформация позволяет оценить объемный модуль упругости $M_{Ф}$, который составляет $B \sim 0,35$ ГПа. При гидростатическом сжатии система фуллеренов обладает наибольшей прочностью до достижения плотности $2,5 \text{ г/см}^3$, однако выше этой плотности наиболее прочным из всех рассмотренных материалов становится $M_{УНТ}$.

Различия в деформируемости рассматриваемых материалов связаны с особенностями их структуры. Анализ количества атомов с двумя ($k = 2$) и тремя ($k = 3$) ближайшими соседями показал, что в структуре $M_{Ф}$ происходит заметное увеличение количества атомов, имеющих двух соседей и уменьшение количества атомов, имеющих трех соседей. В структурах $M_{Г}$ и $M_{УНТ}$ изменение координационных чисел атомов происходит значительно слабее. При небольших степенях деформации в структурах $M_{Г}$ и $M_{УНТ}$ можно отметить уменьшение количества атомов с $k = 2$ и увеличение количества атомов с $k = 3$, что связано с появлением новых химических связей на краях УНТ и скомканых пластин графена.

Процесс деформации при гидростатическом сжатии единичного элемента структуры при разной плотности трехмерного материала показан на рисунке 13: (б) чешуйка графена, (в) УНТ и (г) фуллерен. Легче всего происходит деформация чешуйки графена, в то время как фуллерен является труднодеформируемым и сохраняет почти идеальную форму до достижения плотности 2 г/см^3 , что и объясняет наибольшую прочность $M_{Ф}$ на начальных стадиях деформирования. Однако при больших степенях деформации УНТ схлопывается и образует устойчивую при определенной ориентации конфигурацию,

вследствие чего при плотности выше $\sim 2,5 \text{ г/см}^3$ этот материал становится наиболее прочным.

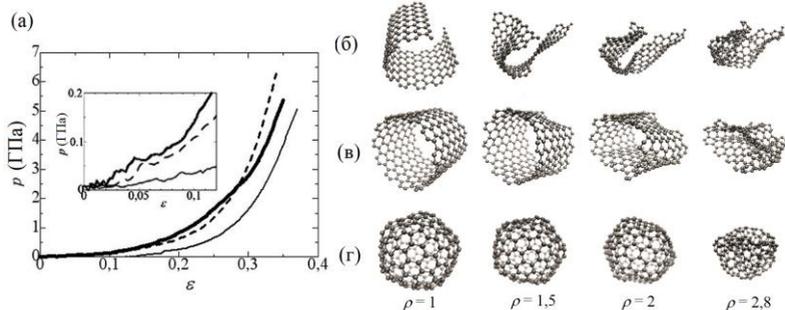


Рисунок 13 – (а) Кривые давление-деформация для гидростатического сжатия: $M_{Г}$ (тонкая сплошная линия), $M_{УНТ}$ (пунктирная линия) и $M_{Ф}$ (толстая сплошная линия). (б-г) Трансформация одной структурной единицы

Из сравнения кривых напряжение-плотность видно, что сжатие делает представленные структуры прочнее и жестче. Установлено, что для $M_{Г}$ влияние схемы нагружения наиболее слабое, и все кривые близки друг к другу, в то время как для $M_{Ф}$ наблюдается значительное отличие в поведении при гидростатическом сжатии в отличие от других двух видов нагружения. Представленные выше данные получены при комнатной температуре. Исследование всех трех видов нагружения при температурах 300, 1500 и 3000 К больших изменений в механических характеристиках не показало.

Исследованы аусетические свойства системы фуллеренов. Для этой задачи выбрана структура на основе фуллерена C_{60} , который может быть получен экспериментально, а также на основе фуллереноподобной молекулы C_{48} для сравнения. Показано, что структура на основе фуллерена C_{48} с простой кубической укладкой молекул и фуллерена C_{60} с гексагональной кубической укладкой молекул являются частичными аусетиками, в то время как система фуллеренов C_{60} с простой кубической укладкой не является аусетиком.

Глава 6. РЕКОМЕНДАЦИИ К ПРИМЕНЕНИЮ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА

В данной главе, основываясь на полученных в работе данных и на материалах, известных из литературы, представлены основные перспективы использования квазидвумерных и трехмерных материалов на основе графена, а также представлены практические рекомендации по управлению свойствами графена.

Даны рекомендации по управлению короблением графена посредством приложения упругой деформации. Показано, что изменение величины и знака приложенной деформации приводит к формированию структуры графена со складками отличающимися длиной волны, амплитудой и ориентацией, что в свою очередь будет влиять на физические свойства графена. Построены карты деформаций, по которым могут быть определены необходимые параметры складок в графене.

Кроме того, упругая деформация позволяет модифицировать и физические свойства плоского графена. На основе проведенных исследований даны рекомендации по изменению скоростей звука и плотности фононных состояний графена.

Показано, что неупругая деформация трехмерных структур влияет на их свойства. В соответствии с этим, предложены определяющие соотношения, которые могут применяться для предсказания деформирования различных трехмерных углеродных наноматериалов. Кривые давление-плотность (напряжение-плотность) для трехмерных материалов могут быть аппроксимированы функциями:

$$p = A \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\alpha, \quad \sigma_p = A \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\alpha, \quad \sigma_L = A \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\alpha, \quad (8)$$

соответственно для гидростатического, двухосного и одноосного сжатия. Здесь p , σ_p , σ_L в Па, ρ в г/см^3 , A и α параметры и $\rho_0 = 1 \text{ г/см}^3$ – это начальная плотность. Для того чтобы добиться лучшей аппроксимации нелинейных кривых, параметры A и α выбраны для двух интервалов плотности материала $1 < \rho < 1,5 \text{ г/см}^3$ и $1,5 < \rho < 3 \text{ г/см}^3$.

В **Заключении** перечислены основные результаты диссертационной работы и сформулированы вытекающие из нее выводы.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен широкий спектр квазидвумерных и трехмерных наноматериалов на основе графена, методом молекулярной динамики найдены их равновесные и устойчивые конфигурации, исследованы их структура и свойства под действием упругой и необратимой деформации, а также температуры. В числе изученных квазидвумерных материалов: плоский графен, графен со складками, частично или полностью наводороженный графен, гетероструктуры на основе графена в сочетании с моноатомным слоем силицена или

дисульфидом молибдена. Рассмотрены также такие углеродные нанокластеры как онионы и гибридные sp^2 - sp^3 структуры, полученные сшивкой валентными связями различных фуллеренов. Среди изученных объемных углеродных наноматериалов стоит отметить сшитые преимущественно силами ван-дер-ваальса sp^2 структуры, такие как фуллерены, клубки УНТ и скомканные чешуйки графена, а также сшитые валентными связями различные фуллереноподобные молекулы. Таким образом, показано существование большого многообразия наноматериалов на основе графена с сильно различающимися свойствами и предложены пути модификации их структуры и свойств путем деформации и нагрева.

2. Установлены границы устойчивого упругого деформирования плоского графена и основные варианты его послекритического поведения, как то: разрыв и перестройка валентных связей при больших растягивающих мембранных усилиях или коробление при наличии сжимающих усилий. Показано, что одиночный дефект 5-7-5-7 слабо понижает прочность графена на разрыв.

3. Разработан метод расчета теплопроводности и теплопередачи, применимый к квазидвумерным гетероструктурам на основе графена. Рассчитана теплопроводность таких структур как наводороженный графен, силицен/графен и графен/дисульфид молибдена. Некоторые гетероструктуры обладают свойством теплового диода, показывая разное значение коэффициента теплопередачи при смене знака градиента температуры.

4. Модификация структур посредством добавления водорода в квазидвумерный наноматериал существенно влияет на их теплофизические свойства: (i) теплопроводность наводороженного графена понижается по сравнению с теплопроводностью чистого графена; (ii) добавление водорода между слоями гетероструктуры силицен/графен приводит к увеличению теплопроводности по сравнению с гетероструктурной без водорода. Зависимость теплопроводности от количества водорода является немонотонной.

5. Упругая деформация является эффективным инструментом для управления структурой и физическими свойствами квазидвумерных материалов. При приложении сравнительно малых упругих деформаций может быть достигнуто наилучшее совпадение решеток разнородных гексагональных структур для создания гетероструктур с улучшенными свойствами. Упругая деформация позволяет контролировать геометрию и ориентацию складок в графеновых нанолентах с закрепленными краями, что, согласно работам других авторов, позволяет изменять химическую активность, электро- и теплопроводность нанолент. Упругая деформация приводит к анизотропии упругих и других свойств графена, к

изменению скоростей звука, а также к появлению щели в спектре фононных колебаний, открывая возможность существования щелевых дискретных бризеров и их кластеров.

6. Дискретные бризеры, обнаруженные в наводороженном графене, могут выступать активаторами разводораживания. Показано, что при повышенных температурах отрыв атома водорода происходит с большей вероятностью, если он является ядром дискретного бризера, который может локализовать энергию до 1 эВ на фоне тепловых колебаний. Рассмотренные в работе кластеры близко расположенных бризеров позволяют локализовать еще большую энергию. Кроме того, обмен энергией между бризерами в кластере также повышает вероятность отрыва атомов водорода от листа графена.

7. Алмазоподобные фазы и слоистые структуры, а также кластеры на основе фуллереноподобных молекул демонстрируют не только хорошую структурную устойчивость, но и интересные механические свойства. Среди системы фуллеренов и углеродных алмазоподобных фаз обнаружено несколько материалов-ауксетиков с отрицательным коэффициентом Пуассона. Взаимное движение фуллеренов в слоистых структурах сильно зависит от размера структурных элементов, их взаимного расположения и воздействия температуры. Показано, что материалы со смешанной sp^2 - sp^3 гибридизацией обладают большей прочностью по сравнению с sp^2 -структурами, где структурные элементы взаимодействуют посредством слабых сил ван-дер-ваальса.

8. Неупругая деформация и температура позволяют управлять свойствами систем коротких УНТ и фуллеренов, а также скомканного графена. Все эти материалы показывают сильное сопротивление сжатию при плотности близко и выше плотности графита. При этом, схема деформирования (гидростатическое, двухосное или одноосное сжатие) оказывает незначительное влияние на механические свойства скомканного графена, в то время как для системы фуллеренов и коротких УНТ изменение схемы деформирования приводит к заметному изменению их свойств. Показано, что фуллерены и углеродные нанотрубки являются труднодеформируемыми структурными единицами по сравнению с чешуйками графена.

9. Рассмотренные наноматериалы демонстрируют значительные перспективы их применения на практике для создания наномеханических и наноэлектронных устройств. Особенности взаимодействия графена с водородом обуславливают возможности его использования при транспортировке и хранении водорода. Предложенные карты зависимости структурного состояния графена

от деформации позволяют управляемо получать структуры с заданными свойствами. На основе деформационного отклика трехмерных структур на основе графена на сжатие выведены определяющие соотношения, которые могут быть использованы для создания трехмерных наноматериалов на основе графена с заданными свойствами.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Дмитриев, С.В. Границы устойчивости плоского листа графена при деформации в плоскости / С.В. Дмитриев, Ю.А. Баимова, А.В. Савин, Ю.С. Кившарь // Письма в ЖЭТФ. – 2011. – Т. 93. – вып. 10. – С. 632-637.
2. Баимова, Ю.А. Устойчивость и послекритическое поведение листа графена под действием однородной плоской деформации / Ю.А. Баимова, А.В. Савин // Письма о материалах. – 2011. – Т. 1. – № 3. – С. 171-175.
3. Баимова, Ю.А. Влияние упругой деформации на скорости звука в графене / Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2011. – V. 8. – № 3. – P. 14-19.
4. Dmitriev, S.V. Ultimate strength, ripples, sound velocities, and density of phonon states of strained graphene / S.V. Dmitriev, J.A. Baimova, A.V. Savin, Yu.S. Kivshar // Comput. Mater. Sci. – 2012. – V. 53. – P. 194-203.
5. Баимова, Ю.А. Скорости звука и плотности фононных состояний в однородно деформированном плоском листе графена / Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев, А.В. Савин, Ю.С. Кившарь // ФТТ. – 2012. – Т. 54. – № 4. –С. 813-820.
6. Baimova, J.A. Unidirectional ripples in strained graphene nanoribbons with clamped edges at zero and finite temperatures / J.A. Baimova, S.V. Dmitriev, K. Zhou, A.V. Savin // Phys. Rev. B. – 2012. – V. 86. – P. 035427-1-035427-8.
7. Baimova, J. Strain induced ripples in graphene nanoribbons with clamped edges / J. Baimova, S. Dmitriev, K. Zhou // phys. stat. solidi (b). – 2012. – V. 249. – № 7. – P. 1393-1398.
8. Баимова, Ю.А. Взаимодействие индентора атомно-силового микроскопа с морщинами в графеновых нанолентах / Ю.А. Баимова, К. Жоу // Письма о материалах. – 2012.–Т. 2. – № 3. – С. 139-142.
9. Baimova, J.A. Discrete breather clusters in strained graphene / J.A. Baimova, S.V. Dmitriev, K. Zhou // Europhys. Lett. – 2012. – V. 100. – P. 36005-1-36005-4.
10. Корзникова, Е.А. Дискретный бризер на краю листа графена ориентации кресло / Е.А. Корзникова, А.В. Савин, Ю.А. Баимова, С.В.

Дмитриев, Р.Р. Мулюков // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т. 96. – № 4. – С. 238-242.

11. Корзникова Е.А. Дискретны бризер на краю листа графена ориентации кресло / Е.А. Корзникова, Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2012. – Т. 9. – № 4-2. – С. 617-623.

12. Баимова, Ю.А. Обмен энергией между щелевыми дискретными бризерами в графене / Ю.А. Баимова, Дмитриев С.В. // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2012. – Т. 9. – № 4-2. – С. 664-668.

13. Баимова, Ю.А. Влияние температуры на устойчивость морщин, образованных под действием деформации в графеновой наноленте с закрепленными краями. / Баимова Ю.А., С.В. Дмитриев // *Перспективные материалы*. – 2013. – Т. 15. – С. 20-25.

14. Korznikova, H.A. Effect of strain on gap discrete breathers at the edge of armchair graphene nanoribbon / H.A. Korznikova, J.A. Baimova, S.V. Dmitriev // *Europhys. Lett.* – 2013. – V. 102. – P. 60004-1-60004-5.

15. Liu, B. Discrete breathers in hydrogenated graphene / B. Liu, C.D. Reddy, J. Jiang, J.A. Baimova, S.V. Dmitriev, A.A. Nazarov, K. Zhou // *J. Phys. D Appl. Phys.* – 2013. – V. 46. – P. 305302.

16. Baimova, J.A. Highly coherent orientations of graphene on non-reconstructed silicon substrates / J.A. Baimova, S.V. Dmitriev, K. Zhou // *Superlattices and Microstructures*. – 2013. – V. 54. – P. 39-46.

17. Baimova, J.A. Effect of Stone-Thrower-Wales defect on structural stability of graphene at zero and finite temperatures / J.A. Baimova, L. Bo, S.V. Dmitriev, K. Zhou, A.A. Nazarov // *Europhys. Lett.* – 2013. – V.103. – 46001-1-46001-6.

18. Баимова, Ю.А. Влияние дефекта Стоуна-Троуэра-Уоллеса и температуры на прочность деформированного графена / Ю.А. Баимова // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2013. – Т. 10. – № 4. – С. 553-557.

19. Liu, B. Morphology and in-plane thermal conductivity of hybrid graphene sheets / B. Liu, C.D. Reddy, J. Jiang, J.A. Baimova, S.V. Dmitriev, A.A. Nazarov, K. Zhou // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 101. – N 21. – P. 211909.

20. Baimova, J.A. Mechanical properties and structures of bulk nanomaterials based on carbon nanopolymorph / J.A. Baimova, B. Liu, S.V. Dmitriev, K. Zhou // *phys. stat. solidi (rrl)*. – 2014. – V. 8. – N 4. – P. 336-340.

21. Liu, B. Thermal conductivity of silicene nanosheets and the effect of isotopic doping / B. Liu, C.D. Reddy, J. Jiang, H. Zhu, J.A. Baimova, S.V. Dmitriev, K. Zhou // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2014. – V. 47. – N 16. – P. 165301.

22. Баимова, Ю. А. Механические свойства объемных углеродных материалов / Ю. А. Баимова, Р.Т. Мурзаев, С.В. Дмитриев // ФТТ. – 2014. – Т. 56. – Вып. 10. – С. 1946-1952.
23. Baimova, J. A. Folding and crumpling of graphene under biaxial compression / J. A. Baimova, B. Liu, K. Zhou // Letters on Materials. – 2014. – V. 4(2). – P. 96-99.
24. Baimova, J.A. Mechanical properties of bulk carbon nanostructures: effect of loading and temperature / J.A. Baimova, B. Liu, S.V. Dmitriev, N. Srikanth, K. Zhou // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16. – P. 19505-19513.
25. Liu, B. Interface thermal conductance and rectification in hybrid graphene/silicene monolayer / B. Liu, J. A. Baimova, C. D. Reddy, S. V. Dmitriev, W. K. Law, X. Q. Feng, K. Zhou // Carbon. – 2014. – V. 79. – P. 236–244.
26. Baimova, J. A. Review on crumpled graphene: unique mechanical properties / J. A. Baimova, E. A. Korznikova, S. V. Dmitriev, B. Liu and K. Zhou // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2014. – V. 39, – P. 69-83.
27. Liu, B. Interfacial thermal conductance of a silicene/graphene bilayer heterostructure and the effect of hydrogenation / B. Liu, J. A. Baimova, C. D. Reddy, A. Wing-Keung Law, S. V. Dmitriev, H. Wu, K. Zhou // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – V. 6. – P. 18180–18188.
28. Баимова, Ю. А. Механические свойства фуллерита: влияние гидростатического сжатия / Ю. А. Баимова // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2014. – Т.11. – №4/2. – С. 562-566.
29. Баимова, Ю.А. Двумерные кластеры дискретных бризеров в графене / Ю.А. Баимова, А.Б. Ямилова, И.П. Лобзенко, С.В. Дмитриев, Г.М. Чечин // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2014. – Т. 11. – №4/2. – С. 599-604.
30. Korznikova, E. A. Mechanical behavior of crumpled sheet materials subjected to uniaxial compression / E. A. Korznikova, J. A. Baimova, S.V. Dmitriev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2014. – V. 39. – P. 92-98.
31. Baimova, J. A. Atomic structure and energy distribution of collapsed carbon nanotubes of different chiralities / J. A. Baimova, Q. Fan, L. Zeng, Z. Wang, S. V. Dmitriev, X. Feng, K. Zhou // Journal of Nanomaterials. – 2014. – Article ID 186231.
32. Baimova, J. A. Mechanical properties of crumpled graphene under hydrostatic and uniaxial compression / J. A. Baimova, B. Liu, S.V. Dmitriev, K. Zhou // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2015. – V. 48. – №9. – P. 095302.

33. Баимова, Ю.А. Обмен энергией между дискретными бризерами в графене / Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев // Изв. ВУЗов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 6. – С. 42-46.
34. Рысаева, Л.Х. Влияние сдвиговой деформации на свойства и структуру объемных углеродных структур / Л.Х. Рысаева, Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2014. – Т. 12. – № 1. – С. 68-71.
35. Baimova, J. A. Wrinkles and wrinkles in graphene and graphene nanoribbons under strain / J. A. Baimova, E.A. Korznikova, B. Liu, S.V. Dmitriev, K. Zhou // Current Nanoscience. – 2015. – V. 11.
36. Liu, B. Thermal transport in a graphene–MoS₂ bilayer heterostructure: a molecular dynamics study / B. Liu, F. Meng, C.D. Reddy, J. A. Baimova, N. Srikanth, S. V. Dmitriev, K. Zhou // RSC Adv. – 2015. – V. 5. – P. 29193.
37. Baimova, J. A. From flat graphene to bulk carbon nanostructures: From flat to bulk graphene / J. A. Baimova, L. Kh. Rysaeva, B. Liu, S.V. Dmitriev, K. Zhou // phys. stat. solidi (b). – 2015. – V. 252. – №7. – P. 1502-1507.
38. Мулюков Р.П., Баимова Ю.А. Углеродные наноматериалы: учебное пособие. Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. – 160 с.
39. Baimova, J.A. Discrete breathers in carbon and hydrocarbon nanostructures / J.A. Baimova, E.A. Korznikova, I.P. Lobzenko and S.V. Dmitriev // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2015. – V. 42. – P. 68-82.
40. Корзникова, Е.А. Топология ринклонов в графеновых нанолентах вблизи закрепленного края / Е.А. Корзникова, Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев // Изв. ВУЗов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 6. – С. 61.
41. Корзникова, Е.А. Коробление и морщины тонких пленок и мембран / Е.А. Корзникова, Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев, А.И. Потекаев, Е.А. Мельникова // Изв. ВУЗов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 8. – С. 24-28.
42. Рысаева, Л.Х. Слоистые структуры на основе фуллеренов / Л.Х. Рысаева, Ю.А. Баимова // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2015. – Т. 12. – № 4. – С. 439.
43. Крылова, К.А. Расчет структуры углеродных кластеров на основе фуллереноподобных молекул C₂₄ и C₄₈ / К.А. Крылова, Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев, Р.П. Мулюков // ФТТ. – 2016. – Т. 58. – № 2. – С. 384-391.
44. Лобзенко, И. П. Ab initio моделирование щелевых дискретных бризеров в деформированном графене / И. П. Лобзенко, Г.М. Чечин, Г. С. Безуглова, Ю. А. Баимова, Е. А. Корзникова, С. В. Дмитриев // ФТТ. – 2016. – Т. 58. – № 3. – С. 616-622.

45. Baimova, J. Clusters of discrete breathers in carbon and hydrocarbon nanostructure / J. Baimova, I. Lobzenko, S. Dmitriev // Mater. Sci. Forum. – 2016. – V. 845. – P. 255-258.
46. Lobzenko, I. Discrete quasi breathers in graphene in numerical studies in the framework of density functional theory / I. Lobzenko, S. Dmitriev, J. Baimova, G. Dzelaurova // Mater. Sci. Forum. – 2016. – V. 845. – P. 215-218.
47. Баимова, Ю.А. Дискретные бризеры в графене: влияние температуры / Ю.А. Баимова, Р.Т. Мурзаев, И. П. Лобзенко, С.В. Дмитриев, К. Zhou // ЖЭТФ. – 2016. – Т. 149. – вып. 4. – С. 1-6.
48. Дмитриев, С.В. Дискретные бризеры в кристаллах / С.В. Дмитриев, Е. А. Корзникова, Ю. А. Баимова, M.G. Velarde // УФН. – 2016. – Т. 86. – № 5 – С. 471-488.
49. Baimova, J.A. Large systems of discrete breathers /J.A. Baimova // Letters on Materials. – 2016. – V. 6. – № 1. – P. 31-33.
50. Lisovenko, D. S. Equilibrium diamond-like carbon nanostructures with cubic anisotropy: elastic properties. / D. S. Lisovenko, J. A. Baimova, L. Kh. Rysaeva, V. A. Gorodtsov, A.I. Rudskoy, S. V. Dmitriev // physica status solidi (b). – 2016. – DOI 10.1002/pssb.201600049 (in press).
51. Рысаева, Л.Х. Упругие свойства фуллерита / Л.Х. Рысаева, Ю.А. Баимова, Д.С. Лисовенко, К.А. Крылова, С.В. Дмитриев, В.А. Городцов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2016. – Т. 13. – № 1. – С. 105-109.