

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем сверхпластичности металлов
Российской академии наук

На правах рукописи



Баимова Юлия Айдаровна

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

Специальность

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант

доктор физико-математических наук

профессор

Дмитриев Сергей Владимирович

Уфа – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ГРАФЕНА И НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ	17
1.1. Потенциалы межатомного взаимодействия	17
1.2. Сравнение потенциалов.....	29
1.3. Методика построения исходных структур	35
1.4. Методика расчета коэффициента теплопроводности и теплопередачи наноразмерных структур	36
ГЛАВА 2. СТРУКТУРА ГРАФЕНА И КВАЗИДВУМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ.....	46
2.1. Графен	47
2.2. Наводороженный графен	57
2.3. Гетероструктуры	66
2.3.1. Силицен/графен.....	67
2.3.2. Графен/дисульфид молибдена.....	79
ГЛАВА 3. СТРУКТУРА ТРЕХМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА	83
3.1. Алмазоподобные структуры	84
3.2. Онионы или слоистые структуры	105
3.3. Скомканный графен.....	111
3.4. Системы фуллеренов и УНТ.....	117
ГЛАВА 4. СВОЙСТВА КВАЗИДВУМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА.....	125

4.1. Графен	125
4.1.1. Область устойчивости	125
4.1.2. Послекритическое поведение. Коробление графена.....	129
4.1.3. Плотности фононных состояний и скорости звука.....	132
4.1.4. Влияние дефекта Стоуна-Троуэра-Уэлса на прочность графена	137
4.1.5. Дискретные бризеры и их кластеры	145
4.1.6. Теплопроводность.....	155
4.2. Наводороженный графен	157
4.2.1. Теплопроводность.....	157
4.2.2. Дискретные бризеры и их кластеры	163
4.3. Гетероструктуры на основе графена.....	180
4.3.1. Гетероструктура силицен/графен.....	180
4.3.2. Графен/дисульфид молибдена.....	201
ГЛАВА 5. СВОЙСТВА ТРЕХМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА	212
5.1. Алмазоподобные структуры	212
5.2. Слоистые структуры (онионы)	222
5.3. Скомканный графен.....	226
5.4. Системы фуллеренов и нанотрубок	231
ГЛАВА 6. РЕКОМЕНДАЦИЙ К ПРАКТИЧЕСКОМУ ПРИМЕНЕНИЮ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В РАБОТЕ	247
6.1. Технология упругих деформаций	247
6.1.1. Скорости звука и плотности фононных состояний.....	247
6.1.2. Коробление графена	251

6.2. Управление свойствами трехмерных материалов на основе графена.....	260
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	265
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	270
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	308

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние проблемы и актуальность работы. В настоящее время многие перспективы современных нанотехнологий и электроники связаны с углеродными наноматериалами [1-4]. Широкое многообразие кристаллических и молекулярных форм на основе углерода, проявляющих самые разные свойства, вызывает большой интерес исследователей. Одним из наиболее активно исследуемых наноматериалов является графен [5], который благодаря своим уникальным механическим, физическим, электронным и оптическим свойствам в последние десятилетия вышел на первый план во многих областях. Его необычные свойства открывают широкие возможности использования графена в различных отраслях промышленности: электронике, оптике, энергетике, в частности для транспортировки и хранения водорода, создания новых наноматериалов на его основе и т.д. [6-8]. Графен может быть успешно использован в материаловедении при разработке квазидвумерных гетероструктур, трехмерных наноструктур, композитов [9-12]. Многие важные свойства графена обусловлены его строением, тем, что графен представляет собой двумерный кристаллический материал в виде моноатомного слоя углерода, где каждый атом связан ковалентной связью с тремя соседями. Важным свойством является высокая химическая активность графена, который легко может присоединять атомы других элементов, например, водорода.

Многообещающим элементом для создания чистого топлива нового поколения является водород. Основанные на водороде топливные ячейки - это перспективное решение для эффективной и чистой выработки электрической энергии. Однако, до того как водород станет повсеместно используемым источником энергии, предстоит преодолеть основные трудности, связанные с

хранением водорода и его транспортировкой, особенно для использования в мобильных устройствах, например, автомобилях. Поскольку водород может рассматриваться как аккумулятор энергии, ключевой шаг для развития водородной энергетики состоит в решении проблемы его транспортировки и хранения, и инновационные материалы, такие как графен, привлекают большое внимание исследователей как перспективные материалы для хранения водорода. Графен обладает экстремально большой площадью поверхности и в комбинации с легким весом, прочностью, химической активностью и привлекательными физико-химическими свойствами входит в число материалов, наиболее подходящих для хранения и транспортировки водорода [13-16]. Процесс химической адсорбции достаточно прост, по крайней мере, для атомарного водорода, но процесс удаления водорода требует преодоления энергетического барьера порядка 4 эВ. Помочь преодолению такого барьера могут дискретные бризеры или нелинейные локализованные колебательные моды, которые позволяют локализовать достаточно большую энергию [17,18]. Плотность фононных состояний полностью наводороженного графена (графана) содержит широкую щель [19], что позволяет предположить существование дискретных бризеров в графене, поэтому изучение роли дискретных бризеров в разводоразивании графена при конечных температурах в настоящее время является интересным и актуальным. Более того, дискретные бризеры могут создавать системы, локализующие гораздо большую энергию, чем одиночный бризер, поэтому исследование таких кластеров, их энергетических характеристик касательно процессов разводоразивания также представляет большой интерес.

Важной задачей является создание новых материалов для нанoeлектроники. Как известно, графен рассматривается в настоящее время как перспективная замена или дополнение кремния в нанoeлектронных устройствах благодаря своим выдающимся характеристикам [9-11]. Однако не менее важно

исследовать гибридные структуры на основе графена. Гетероструктуры, полученные чередованием слоев нанометровой толщины можно рассматривать как новые, не существующие в природе полупроводники с необычными свойствами. Недавно методом расчетов из первых принципов было показано что слой силицена, осажденный на графен, может формировать устойчивую двухслойную структуру, при этом каждый из материалов сохраняет свои электронные свойства, поскольку взаимодействие между ними является ван-дер-ваальсовым. Исследование теплопроводности и теплопереноса в таких гетероструктурах является важной и интересной задачей.

В настоящее время активно развивается технология создания новых трехмерных углеродных наноматериалов, состоящих из молекул фуллерена (фуллериты), из клубков углеродных нанотрубок (УНТ), из скомканных чешуек графена и др. [20-22]. Большой интерес представляют такие свойства этих материалов, как сверхпроводимость [23], полевая эмиссия [24], несмачиваемость поверхности [21], ультравысокая удельная поверхность в сочетании с электропроводимостью [25]. Рассматриваются возможности использования данных материалов для создания суперконденсаторов [25] или электродов в устройствах преобразования энергии [6]. Разрабатываются достаточно экономичные и экологически чистые способы получения подобных материалов [25], которые показали, что основным элементом структуры являются скомканные чешуйки графена. Такой материал получил название скомканный графен. Графит, а также объемные углеродные наноматериалы на основе фуллерена, УНТ и чешуек графена, образованы действием слабых межатомных сил ван-дер-ваальса, соединяющих структурные элементы, собранные ковалентными связями. Существование многих структур, например, наноалмазов и др., было предсказано теоретически [26]. Особый интерес представляют механические свойства трехмерных углеродных наноматериалов и их изменение под действием деформации. Достаточно хорошо изученной к

настоящему моменту структурой является фуллерит – материал образованный уложенными в упорядоченную решетку фуллеренами. Например, в работе [27], где исследовалось влияние деформации на физические свойства фуллеренов C_{240} , показано, что даже небольшая деформация приводит к смещению электронных спектров. Объемный модуль фуллерита C_{60} быстро возрастает с увеличением давления и при $T = 300$ К составляет $B = 6,8$ ГПа и $B = 8,7-9,5$ ГПа для двух различных кристаллических фаз [28]. Значительная разница в модулях упругости для фуллеритов C_{60} и C_{70} была показана методом ультразвуковых измерений в интервале температур 77–340 К при различных гидростатических давлениях до $p = 2,5$ ГПа [29]. Таким образом, деформация может сильно изменять свойства таких материалов, а потому открывает возможности управления свойствами трехмерных углеродных наноструктур.

Развитие теоретических и численных методов в настоящее время позволяет активно использовать их для решения широкого спектра задач. Теоретические подходы играют важную роль в проектировании структур с новыми уникальными свойствами, а также в прогнозировании свойств таких материалов. Современное развитие экспериментальных методов позволяет создавать наноструктуры с атомарной точностью, использовать двумерные материалы, осуществлять послойный рост гетероструктур и т.д. В этих условиях многие задачи могут быть решены посредством атомистического моделирования, которое является мощным инструментом изучения структуры и свойств наноразмерных материалов. Одни из таких методов является метод молекулярной динамики, который опирается на эмпирические межатомные потенциалы для моделирования углеродных и гидроуглеродных структур.

Из вышесказанного следует, что изучение структуры и свойств графена, исследование новых квазидвумерных гетероструктур на его основе, а также изучения влияния деформации и наводораживания на физические и структурные свойства углеродных материалов на основе графена является

актуальным, и может быть эффективно проведено с помощью методов молекулярно-динамического моделирования.

Целью диссертационной работы является исследование методом молекулярной динамики структуры и свойств наноматериалов на основе графена, а также разработка рекомендаций, позволяющих реализовать их практическое использование.

Для достижения данной цели решались 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 исследовании теплопроводности следующих практически важных гетероструктур: наводороженный графен/силицен, силицен/графен и графен/дисульфид молибдена.

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

6. Изучение равновесной структуры и упругих свойств sp^3 наноматериалов, полученных сшивкой фуллереноподобных молекул ковалентными 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 листа графена в пространстве однородной деформации общего вида, включая сдвиговую компоненту (ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{xy}) и проанализированы основные варианты посткритического поведения. Показано, 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. 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 волны, амплитудой и ориентацией складок, а, следовательно, свойствами наноматериала.

- Разработана общая методика вычисления теплопроводности квазидвумерных гетероструктур на основе графена, которая использована 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, облегчая 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 разводороживания 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 sp^3 наноструктур, полученных сшивкой ковалентными 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 скомканного графена, коротких УНТ и фуллеренов. Найдены трехмерные гибридные sp^2 - sp^3 наноструктуры на основе сшитых ковалентными 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 разводораживание графана, что необходимо учитывать при разработке устройств хранения и транспортировки водорода.

Достоверность результатов и выводов диссертации обусловлена использованием хорошо зарекомендовавшего себя метода МД, базирующегося

на апробированных межатомных потенциалах. В результате использования классического метода МД 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 разводороживания графана при повышенных температурах.

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

6. Прогнозирование возможности применения исследованных квазидвумерных и трехмерных структур для создания нанoeлектронных 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. Автору 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 стандартных межатомных потенциалов 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.

В **Главе 1** даются основные сведения о методах МД моделирования, обоснован выбор потенциалов межатомного взаимодействия, применяемых в методе МД для изучения углеродных структур, а также описаны модели, используемые в данной работе. Освящены основные проблемы моделирования методом МД и представлено сравнение данного метода с другими. Описана разработанная модель расчета теплопроводности различных квазидвумерных структур на основе графена.

В **Главе 2** даются основные сведения о квазидвумерных наноматериалах на основе графена (наводороженный графен, квазидвумерные гетероструктуры кремний/графен и графен/дисульфид молибдена). Даны представления об их свойствах, структуре, методах получения и исследования.

В **Главе 3** описаны свойства и структурные особенности трехмерных материалов на основе графена. Показаны выбранные в данной работе

трехмерные структуры (алмазоподобные и слоистые структуры, фуллериты и клубки УНТ, скомканный графен), рассмотрены перспективы их синтеза и применения.

В **Главе 4** представлены результаты исследования графена и квазидвумерных материалов на его основе, а именно, описаны их физические свойства. Рассмотрены несколько видов наводороженного графена и исследована их теплопроводность. Рассчитана теплопроводность квазидвумерных структур графен/кремний и графен/дисульфид молибдена (MoS_2) и показана зависимость теплопроводности от степени наводороживания. Показана возможность возбуждения ДБ и их кластеров в графене и графене. Исследовано разводороживание графена посредством возбуждения ДБ. Показана возможность управления свойствами квазидвумерных структур посредством упругой деформации.

В **Главе 5** рассмотрены свойства трехмерных наноструктур на основе графена, таких как алмазоподобные фазы, фуллериты, системы УНТ и скомканный графен. Показана возможность управления свойствами таких структур посредством приложения пластической деформации.

В **Главе 6** представлены основные перспективы использования квазидвумерных и трехмерных материалов на основе графена. Описаны возможности управления свойствами графена и его структурными конфигурациями посредством деформации. Даны рекомендации по получению заданных значений скоростей звука и параметров складок в графене при заданных деформациях. Представлены определяющие соотношения, которые позволяют однозначно задавать свойства трехмерных структур при различных схемах нагружения и температурах.

Нумерация уравнений, таблиц и рисунков для удобства чтения произведена отдельно по главам, а ссылки на литературу являются сквозными.

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

Моделирование методом МД основывается на математическом описании взаимодействия между атомами [30]. От точности этого описания зависит успех решения конкретной задачи и точность предсказаний, сделанных на основе результатов моделирования. При моделировании классическими методами, взаимодействие в системе описывается с помощью потенциальной функции $U(r)$, определяющей зависимость потенциальной энергии системы из N атомов от их координат. Из этого потенциала вычисляются силы, действующие на атомы в системе. Таким образом, выбор межатомного потенциала является важной задачей, решение которой требует тщательного сравнения результатов, полученных разными потенциалами, а также подбора потенциала для каждой отдельной проблемы.

1.1. Потенциалы межатомного взаимодействия

В настоящее время наряду с экспериментальными методами исследования графена на передний план выходят так же теория и компьютерное моделирование. Поскольку производство графена все еще является довольно трудоемким и дорогостоящим процессом, экспериментальные исследования графена являются затратными, и многие задачи могут быть решены с помощью моделирования. Особенностью данного материала является его двухмерность, что значительным образом облегчает применение атомистических моделей, визуализацию результатов моделирования и позволяет получать реалистичные

данные. Метод МД опирается на эмпирические межатомные потенциалы и является мощным инструментом для исследования двумерных и трехмерных материалов на основе графена. Для моделирования углеродных и углерод-водородных соединений в работе, в зависимости от поставленной задачи, применялись несколько потенциалов межатомного взаимодействия, а именно, потенциал Бреннера [31], набор межатомных потенциалов, разработанный А. В. Савиным [32] и потенциал Айребо [33], который является стандартным в пакете моделирования LAMMPS [34]. Кроме того, для моделирования квазидвумерных гетероструктур на основе графена использовался потенциал Стиллинжера-Вебера (СВ) [35], который позволяет исследовать материалы с алмазоподобной решеткой. Для описания взаимодействия между разнородными слоями в гетероструктурах и взаимодействия между элементами, составляющими трехмерные наноматериалы на основе графена, используется потенциал Леннарда-Джонса (ЛД).

Набор межатомных потенциалов, разработанный А. В. Савиным

Данный набор межатомных потенциалов, разработан А. В. Савиным с соавторами для моделирования углеродных структур и хорошо учитывает деформацию ковалентных и торсионных углов [32]. Этот набор потенциалов был успешно использован для расчета теплопроводности графеновых нанолент со свободными краями [32], теплопроводности графеновых нанотрубок [36], свойств дискретных бризеров (ДБ) в графеновых нанотрубках [37], колебательных мод, локализованных на краю графена [38, 39] и др.

Для того, чтобы определить особенности данного потенциала рассмотрим примитивную ячейку графена, определяемую векторами трансляции \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 (рисунок 1.1 а), которая содержит два атома, с тремя степенями свободы компонентами вектора перемещения. Ось x совпадает с высокосимметричным

направлением графена зигзаг, а ось y - с высокосимметричным направлением кресло.

Обратное пространство графена представлено на рисунке 1.1 б, где заглавными греческими буквами обозначены высокосимметричные точки и направления первой зоны Бриллюэна. Длина ковалентных связей в недеформированном графене, рассчитанная для данного потенциала $\rho_0 = 1,418 \text{ \AA}$, тогда равновесный параметр решетки равен $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}\rho_0$.

Пронумеруем атомы в решетке тремя индексами m, n, k и определим положения атома радиус-вектором $\mathbf{R}_{m,n,k} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 + \mathbf{s}_k$, где целые числа m и n задают номер примитивной ячейки, а $k = 1, 2$ – номер атома в примитивной ячейке. Вектора трансляции примитивной ячейки заданы как $\mathbf{a}_1 = a(1, 0)$, $\mathbf{a}_2 = (a/2)(1, \sqrt{3})$ и вектора смещения подрешетки как $\mathbf{s}_1 = (0, 0)$, $\mathbf{s}_2 = (0, \rho_0)$ (см. рисунок 1.1 а). В данной работе графен деформируется в пространстве плоской деформации ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{xy} . Равновесное положение атомов в однородно деформированном графене задается как $\mathbf{r}_{m,n,k}^0 = m\mathbf{p}_1 + n\mathbf{p}_2 + \mathbf{q}_k$, где вектора трансляции деформированной примитивной ячейки $\mathbf{p}_1 = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_1\mathbf{H}$ и $\mathbf{p}_2 = \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_2\mathbf{H}$ и матрица \mathbf{H} определяется как

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy}/2 \\ \varepsilon_{xy}/2 & \varepsilon_{yy} \end{pmatrix}. \quad (1.1)$$

В однородно деформированной решетке вектор смещения первой подрешетки графена можно взять равным нулю, т. е. $\mathbf{q}_1 = \mathbf{s}_1 = \mathbf{0}$, а вектор смещения второй подрешетки \mathbf{q}_2 должен быть найден минимизацией потенциальной энергии кристалла. Вектор $\mathbf{q}_2^{(1)} = \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_2\mathbf{H}$ может рассматриваться как первая аппроксимация.

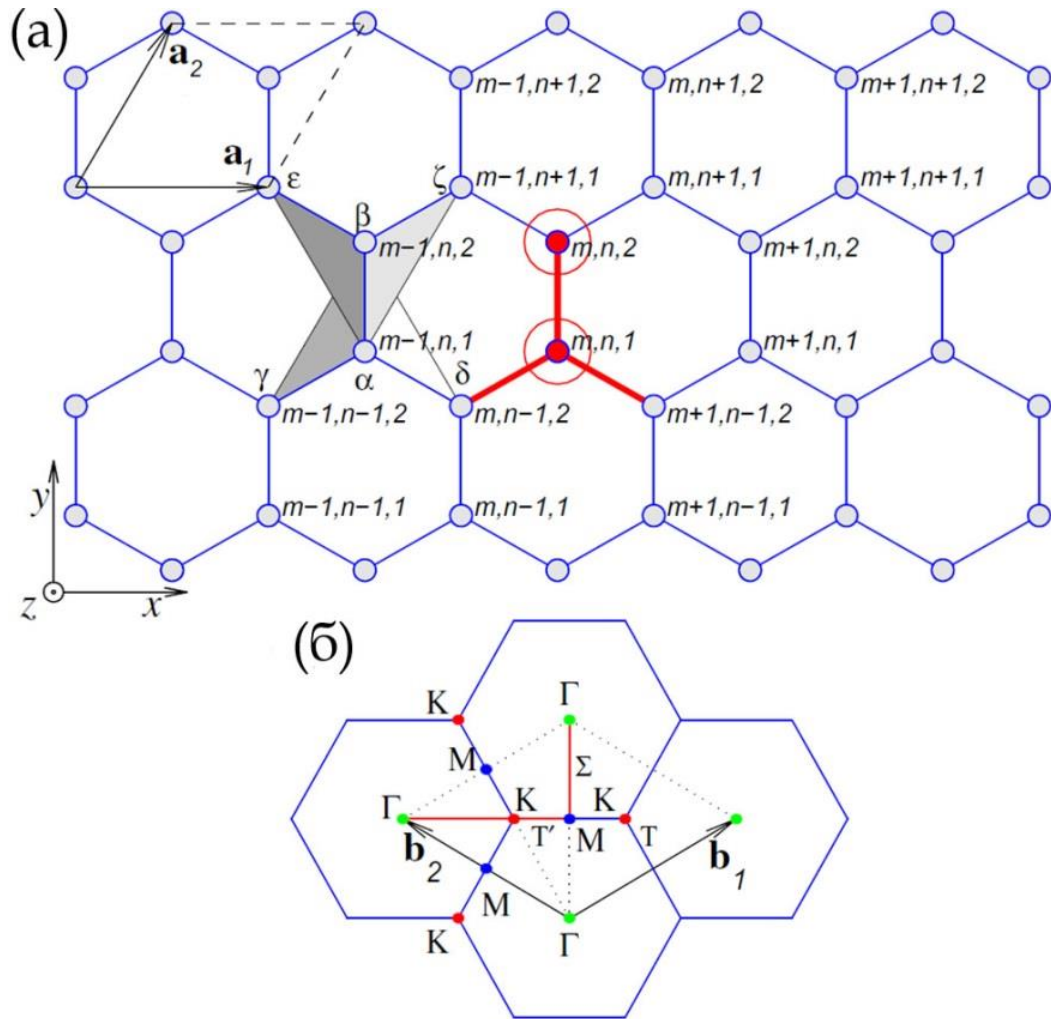


Рисунок 1.1 – (а) Нумерация атомов в плоском графене. Красные атомы принадлежат (m,n) -ой примитивной ячейке, жирные линии соответствуют трем ковалентным связям в ячейке. Четыре плоскости, соответствующие каждой ковалентной связи, показаны для атомов $(m-1,n,1)$ и $(m-1,n,2)$ треугольниками $\alpha\beta\gamma$, $\alpha\beta\delta$, $\alpha\beta\epsilon$, $\alpha\beta\zeta$. Вектора трансляции \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 определяют примитивную ячейку.

(б) Обратная решетка графена с первой зоной Бриллюэна, определяемая векторами \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 . Высокосимметричные точки и линии первой зоны Бриллюэна обозначены заглавными греческими буквами

Пусть $\mathbf{u}_{m,n,k}$ - это вектор смещения (m,n,k) -го атома от положения равновесия, $\mathbf{r}_{m,n,k}^0$. Тогда радиус вектор (m,n,k) -го атома будет

$$\mathbf{r}_{m,n,k} = \mathbf{r}_{m,n,k}^0 + \mathbf{u}_{m,n,k} = m\mathbf{p}_1 + n\mathbf{p}_2 + \mathbf{q}_k + \mathbf{u}_{m,n,k}. \quad (1.2)$$

Гамильтониан однородно деформированного графена [32]

$$H = \sum_{m,n} \left\{ \frac{1}{2} M (\dot{r}_{m,n,1}^2 + \dot{r}_{m,n,2}^2) + P_{m,n} \right\},$$

где $M=12m_p$ – масса атома углерода, кг;

m_p – масса протона, кг;

и $P_{m,n}$ – потенциальная энергия (m,n) -ой примитивной ячейки, эВ.

Потенциальная энергия

$$P_{m,n} = P(\mathbf{r}_{m-1,n,1}, \mathbf{r}_{m,n-1,2}, \mathbf{r}_{m,n-1,2}, \mathbf{r}_{m,n+1,1}, \mathbf{r}_{m,n,1}, \mathbf{r}_{m,n,2}, \mathbf{r}_{m+1,n-1,1}, \mathbf{r}_{m+1,n-1,2}, \mathbf{r}_{m+1,n,1}, \mathbf{r}_{m,n+1,1}) \quad (1.3)$$

описывает деформацию трех ковалентных связей, шести валентных углов и двенадцати углов между четырьмя плоскостями, как показано на рисунке 1.1 а.

Энергия валентных связей определяется как

$$U_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varepsilon_1 \left[e^{-\alpha_0(\rho - \rho_0)} - 1 \right]^2, \quad \rho = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|,$$

где $\varepsilon_1=4,9632$ – энергия связи, эВ.

Изменение угла между двумя ковалентными связями описывается выражением

$$U_2(r_1, r_2, r_3) = \varepsilon_2 (\cos \phi - \cos \phi_0)^2, \quad \cos \phi = (\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) / (|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2| |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|),$$

где $\phi_0 = \pi/3$ – равновесная величина угла, рад;

$\varepsilon_2=1,3143$ – энергия связи, эВ.

Для каждой ковалентной связи мы рассматриваем четыре плоскости, обозначенные на рисунке 1.1 а как $\alpha\beta\gamma$, $\alpha\beta\delta$, $\alpha\beta\varepsilon$, $\alpha\beta\zeta$, и энергия, связанная с шестью углами между этими плоскостями рассчитывается как

$$U_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) = \varepsilon_i (1 - \cos \phi), \quad i = 3, 4, 5,$$

$$\cos \phi = (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) / (|\mathbf{v}_1| |\mathbf{v}_2|),$$

$$\mathbf{v}_1 = (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1) \times (\mathbf{u}_3 - \mathbf{u}_2),$$

$$\mathbf{v}_2 = (\mathbf{u}_3 - \mathbf{u}_2) \times (\mathbf{u}_3 - \mathbf{u}_4).$$

Энергия U_3 описывает деформацию углов $\gamma\alpha\beta\delta$ и $\varepsilon\beta\alpha\zeta$, энергия U_4 – деформацию углов $\gamma\alpha\beta\zeta$ и $\varepsilon\beta\alpha\delta$, энергия U_5 – деформацию углов $\gamma\alpha\beta\varepsilon$ и $\delta\alpha\beta\zeta$. Согласно результатам, представленным в работе [40] величина энергии ε_4 близка к ε_3 , в то время как $\varepsilon_5 \ll \varepsilon_4$ ($|\varepsilon_5 / \varepsilon_4| < 1/20$). Поэтому, далее мы принимаем величины $\varepsilon_4 = \varepsilon_3 = 0,499$ эВ и полагаем $\varepsilon_5 = 0$. Таким образом, мы можем пренебречь соответствующим членом в уравнении $P_{m,n}$.

Потенциал Бреннера

Потенциал Бреннера является широко распространенным потенциалом для моделирования углеродных структур. Потенциал Бреннера апробирован при решении целого ряда задач, например, при изучении динамики уединенных плоских волн в углеродных наноструктурах [41], поведения нанолент при осевом нагружении [42], модулей Юнга в графене [43] и др. Далее в работе используется потенциал Бреннера с модифицированным набором параметров [43].

Опишем данный потенциал более подробно. Пусть r_{ij} – длина рассматриваемой связи двух атомов углерода, с индексами \mathbf{i} и \mathbf{j} , а $\theta_{i,1}$, $\theta_{i,2}$ и $\theta_{j,1}$, $\theta_{j,2}$ – углы, образованные ковалентными связями (рисунок 1.2). Тогда энергия взаимодействия будет [31]

$$U_{ij} = V_R(r_{ij}) - \frac{1}{2}(B_{ij} + B_{ji})V_A(r_{ij}), \quad (1.4)$$

куда входят взаимодействие при отталкивании

$$V_R(r_{ij}) = \frac{D}{S-1} \exp\left[-\sqrt{2S}\beta(r-r_0)\right],$$

и взаимодействие при притяжении

$$V_A(r_{ij}) = \frac{DS}{S-1} \exp\left[-\sqrt{2/S}\beta(r-r_0)\right],$$

части потенциала, где значения модифицированных параметров потенциала равны [43] $r_0 = 1,39 \text{ \AA}$, $D = 6 \text{ эВ}$, $\beta = 2,1 \text{ \AA}^{-1}$, $S = 1,22$.

Коэффициенты

$$B_{ij} = \left[1 + G(\theta_{i,1}) + G(\theta_{i,2})\right]^{-\delta},$$

$$B_{ji} = \left[1 + G(\theta_{j,1}) + G(\theta_{j,2})\right]^{-\delta},$$

определяются через функцию

$$G(\theta) = a_0 \left[1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos\theta)^2}\right],$$

с параметрами $a_0 = 0,00020813$, $c_0 = 330$, $d_0 = 3,5$, $\delta = 0,5$.

Потенциал Бреннера дает значение равновесной длины ковалентной связи в недеформированном графене, $\rho_0 = 1,4505 \text{ \AA}$, при этом равновесный параметр решетки равен $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}\rho_0$.

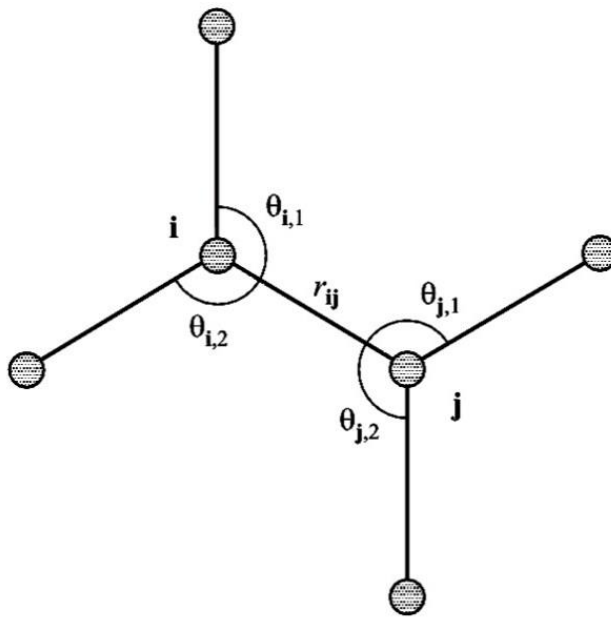


Рисунок 1.2 - Конфигурация углеродной структуры вблизи ковалентной связи, соединяющей атомы углерода с индексами i и j [42]

Потенциал Айребо

В основе потенциала Айребо лежит потенциал Бреннера [31] (или потенциал Ребо), однако в новом потенциале добавлены дополнительные функции. Часть потенциала, которая отвечает за ковалентное взаимодействие в потенциале Айребо остается практически неизменной и хорошо описана выше на примере потенциала Бреннера. Изначально основа потенциала Айребо – потенциал Ребо – является короткодействующим потенциалом. Два атома взаимодействуют друг с другом только если расстояние между ними меньше чем радиус обрезки для ковалентного взаимодействия.

Потенциал Айребо [33] был успешно использован для исследования тепловых и механических свойств различных систем, в основе которых лежит углерод, таких как УНТ и графен [44-47]. В данном потенциале энергия межатомного взаимодействия задается суммированием по связям:

$$E_b = \sum_i \sum_{j(j>i)} [V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij}V_A(r_{ij})], \quad (1.5)$$

где r_{ij} – это расстояние между атомами i и j ;

\bar{B}_{ij} является эмпирической функцией, описание которой представлено в [43];

V_R и V_A – соответственно отталкивающая и притягивающая парные части.

Функции V_R, V_A задаются как

$$V_R(r_{ij}) = \frac{D^{(e)}}{S-1} e^{-\sqrt{2S}\beta(r_{ij}-R^{(e)})} f_c(r_{ij}), \quad (1.6)$$

$$V_A(r_{ij}) = \frac{D^{(e)}S}{S-1} e^{-\sqrt{2S}\beta(r_{ij}-R^{(e)})} f_c(r_{ij}), \quad (1.7)$$

где величины $D^{(e)}$, S , β и $R^{(e)}$ зависят от типа атома и определены в работе [31].

Функция $f_c(r_{ij})$ является гладкой функцией, используемой для обрезки парного потенциала до ближайших соседей, и задается как

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R^{(1)} \\ \frac{1}{2} \left\{ 1 + \cos \left[\frac{\pi(r_{ij} - R^{(1)})}{R^{(2)} - R^{(1)}} \right] \right\}, & R^{(1)} < r_{ij} < R^{(2)}, \\ 0, & r_{ij} > R^{(2)} \end{cases}, \quad (1.8)$$

где $R^{(1)}=1,3 \text{ \AA}$ и $R^{(2)}=1,8 \text{ \AA}$ – это константы обрезки [31].

В выражении также присутствует часть, отвечающая за дальнедействующие силы, поэтому величина энергии зависит от положения и химического типа атомов, близких к связи между атомами i - j .

Часть \bar{V}_{ij} является отличительным признаком потенциала типа Терсоффа: сюда входят различные химические эффекты, влияющие на прочность ковалентной связи. Координационные числа, углы связей и эффекты сопряжения вносят вклад в прочность взаимодействия. Например, взаимодействие между двумя атомами углерода (и величина \bar{V}_{ij}) больше для трех соединенных атомов (sp^2 состояние) чем для четырех атомов (sp^3 состояние), чем объясняется бóльшая прочность двойных связей. Следует отметить, что, не смотря на эту эффективную обработку для гибридизации, потенциал Ребо не учитывает явное участие квантовой механики. Все описания сопряжений или гибридизированных состояний выводятся напрямую из геометрии системы; степени свободы системы учитываются чисто эмпирически. Полное описание вклада \bar{V}_{ij} представлено в первоисточниках по потенциалу [33].

Потенциал Ребо прекрасно описывает внутримолекулярные взаимодействия для углеродных и гидроуглеродных структур. Не смотря на успехи в его применении, в потенциал не включены механизмы, отвечающие за межмолекулярное взаимодействие, например, дисперсию и влияние короткодействующих сил отражения, которые дают вклад во многие свойства жидкостей, полимеров и тонкослойных гидроуглеродных структур. В

потенциале Айребо дисперсия и межмолекулярное взаимодействие описываются потенциалом Леннарда-Джонса (ЛД).

Хотя отталкивающая часть потенциала ЛД как известно является очень сильной, этот потенциал выбран поскольку является математически подходящим, имеет малое количество параметров и широко используется для решения различных задач. Неточности расчетов при использовании этого потенциала пренебрежимо малы для большинства применений.

Наличие межмолекулярного взаимодействия вызывает много сложностей при расчетах, поэтому введение новой части потенциала приводит к появлению дополнительных особенностей. Для того чтобы определить при каком расстоянии и в каких условиях необходимо активировать действие потенциала ЛД выбраны три критерия: (1) расстояние, разделяющее два атома, (2) сила и (3) вид взаимодействия между ними. В общем случае, два атома будут чувствовать взаимодействие ЛД на короткой дистанции, только если они не способны образовать химическую связь и если они не являются четырьмя ближайшими соседями в той же самой молекуле. Расстояние, на котором происходит включение потенциала ЛД, лежит в интервале, который выбран таким образом, чтобы минимум потенциала ЛД оставался независим от не включенных взаимодействий, и так, чтобы не было искусственных барьеров для взаимодействия из-за отталкивания на малом расстоянии, когда действие потенциала ЛД отключается. Таким образом, область действия потенциала определяется как $r_{ij}^{LJ\min} = \sigma_{ij}$ и $r_{ij}^{LJ\max} = 2^{1/6} \sigma_{ij}$. Выбор минимума также обеспечивает гарантию, что вторая производная потенциала является бесконечной при $r^{LJ\min}$. При этом взаимодействие между ближайшими соседями хорошо воспроизводится частью потенциала Ребо, а взаимодействие с дальними соседями описывается потенциалом ЛД.

Еще одной дополнительной частью потенциала является вращательная часть, зависящая от двойных углов между связями. Оригинальный потенциал

Ребо исключает все вращательные взаимодействия вокруг одной связи, поскольку в алмазе такие взаимодействия исключены. Однако в этом случае невозможно описать взаимодействие в гидроуглеродных структурах. Данный потенциал корректно предсказывает барьер для вращения вокруг однородно замещенных sp^2 - sp^3 связей, и не учитывает изгибные компоненты.

В итоге полная энергия для потенциала Айребо задается выражением

$$E = E^{REBO} + E^{LJ} + E^{tors}, \quad (1.9)$$

где E^{REBO} – энергия, рассчитанная с помощью потенциала Айребо, эВ;

E^{LJ} – энергия, рассчитанная с помощью потенциала ЛД, эВ;

E^{tors} – энергия, рассчитанная с помощью потенциала, отвечающего за поворот углов в системе.

Полное описание компонент энергии представлено в работе [33].

Потенциал Леннарда-Джонса

В данной работе потенциал ЛД является частью потенциала Айребо, где отвечает за взаимодействие структурных составляющих в трехмерных углеродных материалах посредством сил ванн-дер-ваальса, а также служит для описания взаимодействия между слоями в двухслойных гетероструктурах.

$$V^{LJ}(r) = 4\chi\zeta \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right], \quad (1.10)$$

где r – расстояние между атомами, Å;

χ – дополнительный коэффициент, определяющий прочность связи;

ζ – энергия, определяющая прочность связи, эВ;

r_m – равновесное расстояние между атомами, Å.

Для описания гетероструктуры графен/силициен используются следующие параметры: $\zeta_{K-G} = 8,909$ мэВ, $r_{mK-G} = 3,326$ Å, $\zeta_{K-H} = 5,767$ мэВ и $r_{mK-H} = 2,932$ Å, что соответствует универсальной модели разработанной Раппе с соавторами

[48]. Радиус обрезки потенциала задан равным 10 \AA , что приблизительно равно трем величинам r_{mK-G} . Параметр χ изменялся от 1 до 2.

Для описания гетероструктуры графен/дисульфид молибдена используются следующие параметры: $\zeta_{S-C} = 7,355 \text{ мэВ}$, $r_{mSi-C} = 3,219 \text{ \AA}$, $\zeta_{Mo-C} = 3,325 \text{ мэВ}$ и $r_{mMo-C} = 2,818 \text{ \AA}$, что соответствует универсальной модели разработанной Раппе с соавторами [48]. Радиус обрезки потенциала задан равным 10 \AA , что приблизительно равно трем величинам r_{mS-C} . По умолчанию параметр χ равен 1, однако проводились исследования с другими значениями масштабного фактора, чтобы проверить влияние прочности связи.

Потенциал Стиллинжера-Вебера

Потенциал СВ в данной работе используется для моделирования взаимодействия между атомами во втором слое квазидвумерных гетероструктур на основе графена. Потенциал Стиллинжера-Вебера (Stillinger-Weber) [35] является одним из первых потенциалов, описывающих материалы, образующие алмазоподобную структуру (C, Si, GaAs, Ge). Потенциал основан на расчете двухчастичного и трехчастичного членов уравнения:

$$E^{sw} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi(r_{ij}) + \sum_{ijk} g(r_{ij}) g(r_{ik}) \left(\cos \theta_{ijk} + \frac{1}{3} \right)^2, \quad (1.11)$$

где θ_{ijk} – это угол между ij и ik связями, рад;

$g(r)$ – это функция с радиусом обрезки, находящимся между первой и второй координационной сферами.

При $\cos \theta_{ijk} = -1/3$, углы между связями близки к равновесным углам в алмазоподобной тетрагональной решетке, что делает структуру устойчивой.

Достоинством потенциала СВ является его простота и достаточно реалистичное описание свойств материалов, поэтому данный потенциал

широко используется для исследования решетки типа алмаза. Однако существуют и недостатки потенциала, например, его трехчастичная часть определяет только равновесные конфигурации, что затрудняет применение этого потенциала для моделирования углерода, где могут быть получены равновесные углы 180° , 120° и $109,47^\circ$. Более того, создание тетраэдрических конфигураций вызывает проблемы при моделировании многих структур: координационные числа в жидком кремнии слишком малы, поверхностные структуры получаются не правильными, поскольку не может быть реализована поверхностная релаксация, энергия и структура малых кластеров также не может быть корректно воспроизведена.

Потенциал СВ неоднократно подвергался различным модификациям, которые осуществлялись опираясь на эмпирические данные. В данной работе используется усовершенствованный набор параметров потенциала СВ, представленный в работе [49], который, например, хорошо описывает изгибные свойства силицена (одного слоя кремния).

1.2. Сравнение потенциалов

При проведении исследований методом МД критическую роль играет именно потенциал межатомного взаимодействия, поскольку он определяет каким образом будет описано взаимодействие атомов в системе. Не смотря на то, что описанные выше потенциалы межатомного взаимодействия хорошо апробированы и активно используются в расчетах, существуют определенные области применимости тех или иных потенциалов.

Различие в результатах, полученных с использованием разных потенциалов межатомного взаимодействия, показано на примере сравнения

скоростей звука и дисперсионных кривых графена. Для того чтобы вычислить скорости звука, координаты атомов записаны через вектора трансляции деформированной решетки $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$

$$x = p_{1x}m + p_{2x}n, \quad y = p_{1y}m + p_{2y}n \quad (1.12)$$

отсюда следует

$$m = (xp_{2y} - yp_{2x}) / \Delta, \quad n = (-xp_{1y} - yp_{1x}) / \Delta, \quad \Delta = p_{1x}p_{2y} - p_{1y}p_{2x}. \quad (1.13)$$

С помощью уравнения (1.13) волна, распространяющаяся в плоскости графена, может быть записана в виде

$$\mathbf{u}(x, y, t) = \mathbf{A}_j e^{\left[\frac{q_x p_{2,y} - q_y p_{1,y}}{\Delta} x + \frac{-q_x p_{2,x} + q_y p_{1,x}}{\Delta} y - \omega_j t \right]}, \quad (1.14)$$

откуда найдены компоненты скоростей звука

$$V_{x,j} = \frac{\omega_j \Delta}{q_x p_{2,y} - q_y p_{1,y}}, \quad V_{y,j} = \frac{\omega_j \Delta}{-q_x p_{2,x} + q_y p_{1,x}} \quad (1.15)$$

При решении данной задачи для описания сил межатомного взаимодействия в графене используется потенциал Бреннера с модифицированными параметрами, а также набор межатомных потенциалов взаимодействия, разработанный А. В. Савиным. Следует напомнить, что потенциал Бреннера дает значение равновесной длины ковалентной связи $\rho_0 = 1,4505 \text{ \AA}$, а набор потенциалов, разработанный А. В. Савиным – $\rho_0 = 1,418 \text{ \AA}$.

На рисунке 1.3 показаны скорости звука недеформированного графена, рассчитанные с использованием двух разных потенциалов. Фононный спектр графена включает три акустические и три оптические ветви. Акустические ветви с наибольшей (LA) и средней (TA) частотами соответствуют продольной и поперечной волнам в плоскости графена. Акустическая ветвь с наименьшей частотой (ZA) соответствует поперечным волнам вне плоскости графена. В недеформированном состоянии графен изотропен и, следовательно, скорости звука не зависят от направления распространения и равны 19,7 (15,9) км/с для фононной ветви LA и 10,7 (7,76) км/с для фононной ветви TA, в расчете с

потенциалом Бреннера (набором межатомных потенциалов, разработанного А. В. Савиным). В обоих расчетах волна ZA имеет нулевую скорость звука, поскольку изгибная жесткость недеформированного графена равна нулю.

На рисунке 1.4 показана ориентационная зависимость скоростей звука в деформированном графене (растяжение вдоль направления кресло) полученные с использованием двух различных потенциалов. Эти результаты отражают понижение симметрии в деформированном графене. График (г) на рис. 1.4 показывает скорости звука в графене, близком к пределу устойчивости. Необходимо отметить, что, несмотря на количественное отличие результатов, полученных с использованием двух разных межатомных потенциалов, качественного различия в зависимости скоростей звука от упругой деформации не наблюдается.

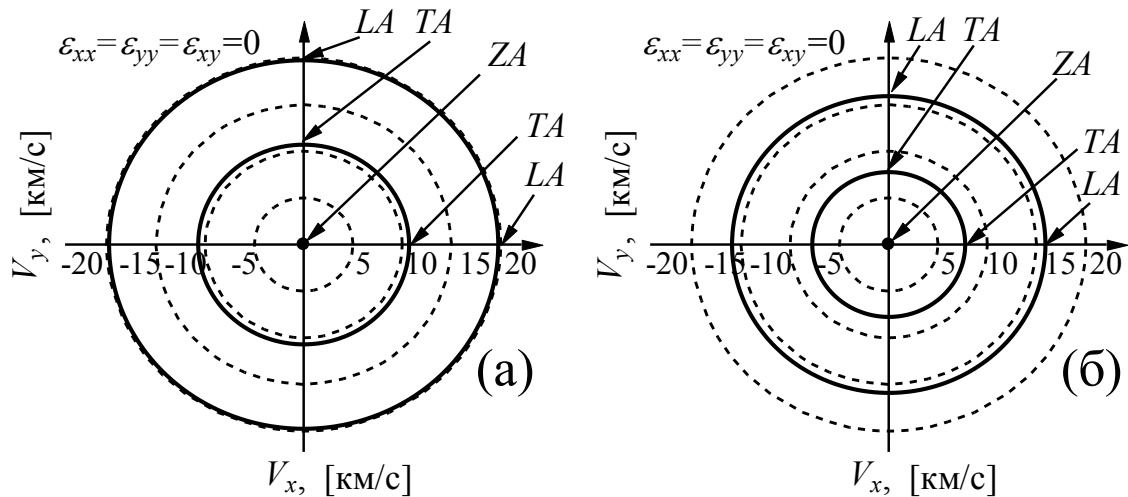


Рисунок 1.3 – Скорости звука недеформированного графена, соответствующие трем типам акустических волн, рассчитанные с помощью (а) потенциала Бреннера и (б) набора межатомных потенциалов, разработанного А. В. Савиным. Пунктирные линии являются линиями координатной сетки

Как показало сравнение, оба вида межатомных потенциалов, использованных в расчетах, приводят к качественно совпадающим результатам, например, неустойчивость достигается при обращении в нуль одних и тех же скоростей звука для всех рассмотренных видов деформации. Сравнение скоростей звука, рассчитанных с использованием двух потенциалов, с известными из литературы экспериментальными данными для недеформированного графена показывает хорошее согласие. В экспериментах по неупругому рассеянию рентгеновских лучей было установлено, что скорость звука в графене составляет 22 км/с для продольных и 14 км/с для поперечных волн в плоскости [50], а скорость звука для продольных волн в плоскости, полученная в опытах по рамановскому рассеянию, составляет 20 км/с [51]. Таким образом, потенциал Бреннера с модифицированным набором параметров дает лучшее описание скоростей звука в недеформированном графене, чем набор потенциалов А. В. Савина. Отклонение значений скоростей звука, полученных с использованием набора межатомных потенциалов, разработанного А.В. Савиным, может быть объяснено тем, что параметры данного потенциала не подгонялись для воспроизведения точных значений скоростей звука.

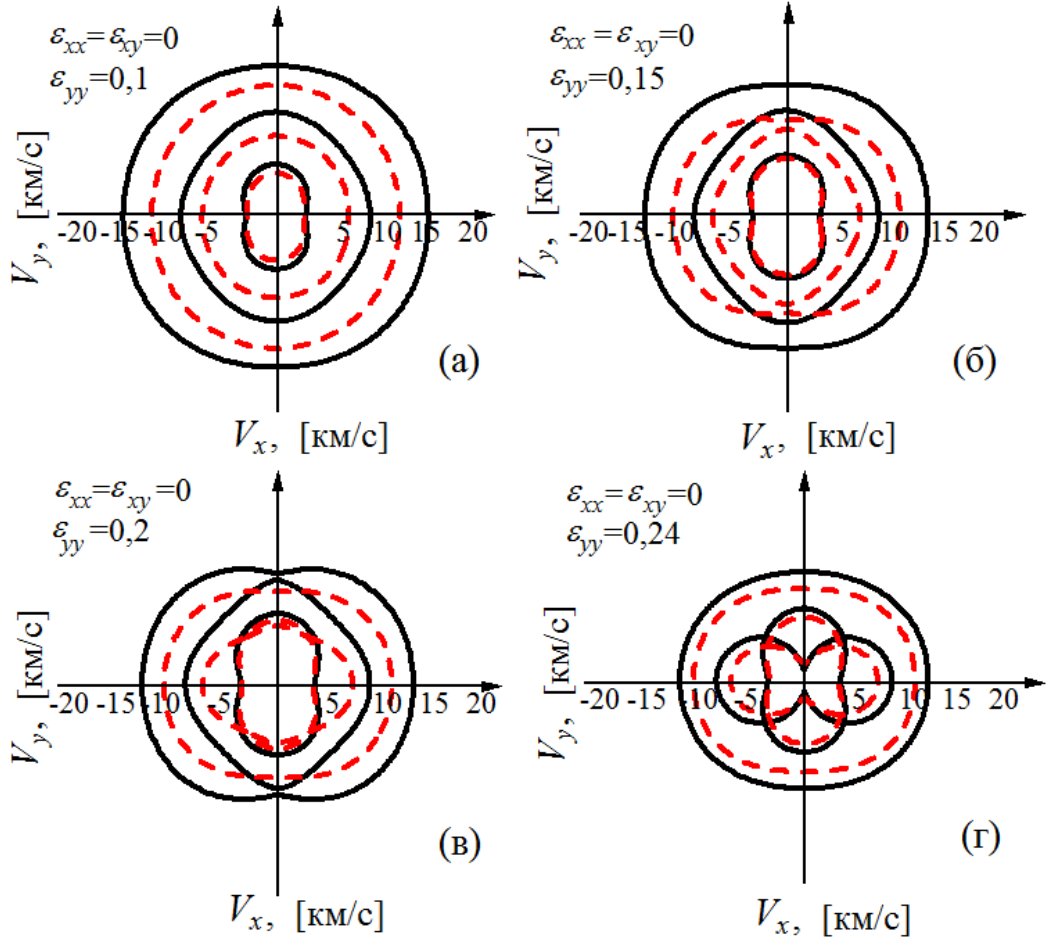


Рисунок 1.4 – Ориентационная зависимость скоростей звука в графене, рассчитанная с использованием потенциала Бреннера (сплошные линии) и набора межатомных потенциалов, разработанного А. В. Савиным (пунктирные линии) при растяжении вдоль направления кресло

Для однородно деформированного графена рассчитываются частоты фононных мод и скорости звука. Уравнение движения атомов в (m, n) -ой примитивной ячейке может быть записано как

$$M \frac{d^2 \mathbf{u}_{m,n,k}}{dt^2} = - \frac{\partial P_{m,n}}{\partial \mathbf{u}_{m,n,k}}, \quad k = 1, 2 \quad (1.16)$$

Предполагая, что относительное перемещение $|\mathbf{u}_{m,n,k}| \ll \rho_0$ уравнение может быть линеаризовано и решение найдено в форме

$$\mathbf{u}_{m,n}(t) = A \mathbf{e} \cdot \exp[i(q_x m + q_y n - \omega t)], \quad (1.17)$$

где $\mathbf{u}_{m,n} = (u_{x,1}, u_{y,1}, u_{z,1}, u_{x,2}, u_{y,2}, u_{z,2})_{m,n}$ – это шестикомпонентный вектор перемещения;

\mathbf{e} – нормализованный шестикомпонентный вектор, $(\mathbf{e}, \mathbf{e}) = 1$;

$A > 0$ – амплитуда волны, Å;

i – мнимая единица;

$0 \leq q_x, q_y < 2\pi$ – компоненты волнового вектора;

ω – частота фонона, ТГц.

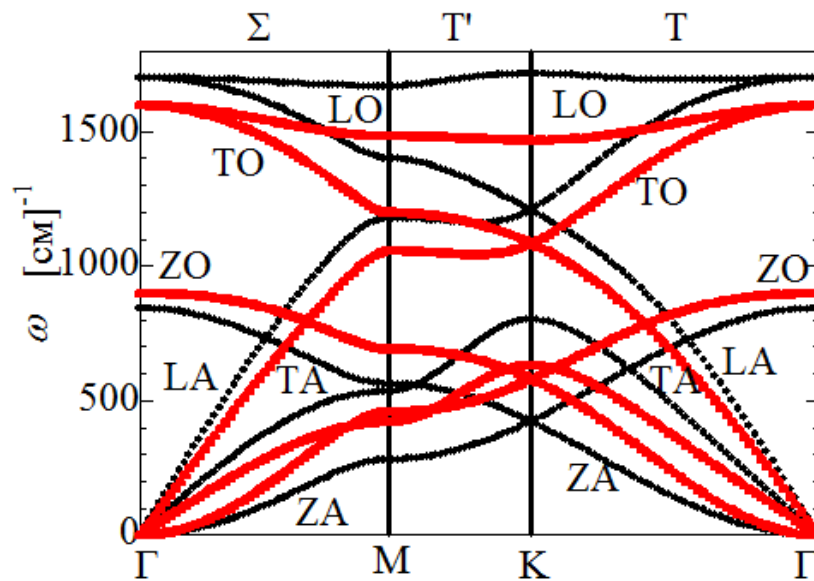


Рисунок 1.5 – Дисперсионные кривые, рассчитанные с использованием потенциала Бреннера (черные кривые) и набора межатомных потенциалов, разработанного А. В. Савиным (красные кривые)

Замена уравнения 1.17 на линеаризованное уравнение движения дает собственные значения частот ω_j^2 , $j = 1, \dots, 6$ и соответствующие значения собственных векторов $(e_{x,1,j}, \dots, e_{z,2,j})$. Шесть пар собственных значений описывают три акустические и три оптические моды. Решив задачу на собственные значения можно рассчитать структурную устойчивость графена, спектр фононных состояний (DOS) и скорости звука.

Как видно из рисунка 1.5, сравнение дисперсионных кривых недеформированного графена также показывает некоторое отличие результатов, полученных разными потенциалами. Потенциал Бреннера дает бóльшие значения, чем набор межатомных потенциалов, разработанный А. В. Савиным, хотя серьезных качественных различий не наблюдается. Тем не менее, сравнение полученных значений с экспериментальными данными, а также с результатами других расчетов показывает, что потенциал Бреннера дает несколько завышенные значения частоты. Следовательно, при расчете дисперсионных кривых и любых других характеристик, которые могут быть рассчитаны исходя из этих данных, следует использовать набор межатомных потенциалов, разработанный А. В. Савиным.

Подобным образом в работе проводилось сравнение результатов полученных разными потенциалами, в том числе и результатов, известных из литературы, и осуществлялся выбор потенциала межатомного взаимодействия, который может быть адекватно использован для решения той или иной задачи.

1.3. Методика построения исходных структур

Для создания исходных структур рассматриваемых двух- и трехмерных материалов в работе использовались написанные авторами программы, которые позволяют комбинировать различные структурные элементы в единую систему.

Построение листа графена, графеновой наноленты или УНТ любого размера и диаметра позволяет осуществлять свободно распространяемая программа визуализации VMD [52]. Для построения наводороженных структур использовались написанные автором программы, которые позволяют создавать

структуры с различным типом наводороживания и добавлять желаемое количество атомов водорода.

Программы для построения исходных трехмерных структур опираются на простую трансляцию единичного элемента (фуллерена, нанотрубки или чешуйки графена) в пространстве с соответствующими векторами трансляции, которые позволяют создавать структуры с необходимой укладкой элементов (ПК – простой кубической или ГЦК – гранецентрированной кубической). Для трехмерных структур также проводилось гидростатическое сжатие ячейки моделирования до достижения плотности структуры равной 1 г/см^3 , поскольку именно при такой плотности структурные элементы находятся на таком расстоянии, что между ними начинают действовать силы ван-дер-ваальса. Программы написаны таким образом, что позволяют выбирать в качестве структурного элемента любой полиморф углерода или любую цельную молекулу другого вещества, и могут быть использованы в дальнейшем для построения любых трехмерных наноструктур.

1.4. Методика расчета коэффициента теплопроводности и теплопередачи наноразмерных структур

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [53-57].

Теплопроводность является одним из важнейших показателей для надежного и эффективного использования наноэлектронных устройств. На нано уровне одной из важных проблем является локальный разогрев отдельных участков устройств [58]. Такое локализованное тепло, если оно не распределяется, будет вызывать появление горячих точек, ограничивающих

максимальную плотность тока, что может вызвать разрушение материала. При исследовании теплопроводности квазидвумерных структур на основе графена в данной работе рассчитывались коэффициенты теплопроводности в плоскости, а также коэффициент теплопередачи через поверхность раздела.

Графен, теплопроводность которого имеет фононную природу, является уникальным объектом для изучения этого явления, поскольку процессы, происходящие в столь миниатюрных системах, можно с достаточно высокой точностью моделировать на основании первых принципов. Тем самым открывается возможность научного разрешения одного из парадоксов физики твердого тела. Этот парадокс связан с монотонным возрастанием коэффициента фононной теплопроводности бездефектного кристалла с увеличением его размера, что обусловлено увеличением числа фононных степеней свободы. Открытие графена и развитие методов измерения его физических характеристик, включая теплопроводность, с одной стороны, и стремительный рост вычислительных возможностей с другой стороны, позволяет на примере графена установить факторы, ограничивающие теплопроводность правильных двумерных структур.

В работе использовалась разработанная авторами методика расчета коэффициента теплопроводности и теплопередачи в двумерных и квазидвумерных структурах.

Расчет коэффициента теплопроводности в плоскости монослоя

Такая модель может применяться для исследования теплопроводности наводороженного графена, плоских гетероструктур на основе материалов с гексагональной решеткой, а также для расчета коэффициента теплопроводности самого графена или структур с подобной решеткой. На рисунке 1.6 показана модель плоской структуры графена длиной L_0 и шириной

W_0 . Параметры структур выбираются в соответствии с выбором конкретного материала и известными из литературы данными по влиянию размерного фактора на теплопроводность. Численные значения размеров наноструктур будут даны в следующих главах при рассмотрении различных материалов, в данном же разделе описан общий подход к расчету коэффициента теплопроводности и теплопередачи в двумерных и квазидвумерных наносистемах на примере графена.

При расчете коэффициента теплопроводности в плоскости центральная часть образца помещается в горячий термостат, а края в холодные термостаты, так, что в образце реализуется градиент температуры. Такая модель подобна эксперименту по изучению коэффициента теплопроводности графена, согласно которому лазерный луч определенной мощности фокусируется на середину подвешенного между опорами однослойного графена в пятно размером 0,5-1 мкм, вызывая нагрев центрального участка образца на несколько десятков кельвин [59]. Движение атомов в образце между термостатами подчиняется законам динамики Ньютона, в соответствии с которыми вычисляется тепловой поток, направленный по градиенту температуры. После установления стационарного режима, коэффициент теплопроводности λ может быть рассчитан с использованием закона Фурье для теплового потока:

$$J = -\lambda \nabla T, \quad (1.18)$$

где ∇T - градиент температур, К;

J – плотность теплового потока, Дж;

На начальном этапе моделирования структура выдерживается при температуре 300 К в условиях постоянства объема и температуры в течение 50 пс с шагом по времени Δt равным 0,5 фс. После реализации равновесного состояния в систему на каждом шаге по времени вводится поток тепла J посредством добавления малого количества теплоты $\Delta \xi$ по середине длины образца, при этом одновременно происходит отвод тепла на величину $\Delta \xi/2$ на

концах образца. Длина нагретой области равна 2δ , а длина каждого из двух участков, где происходит отвод тепла составляет δ .

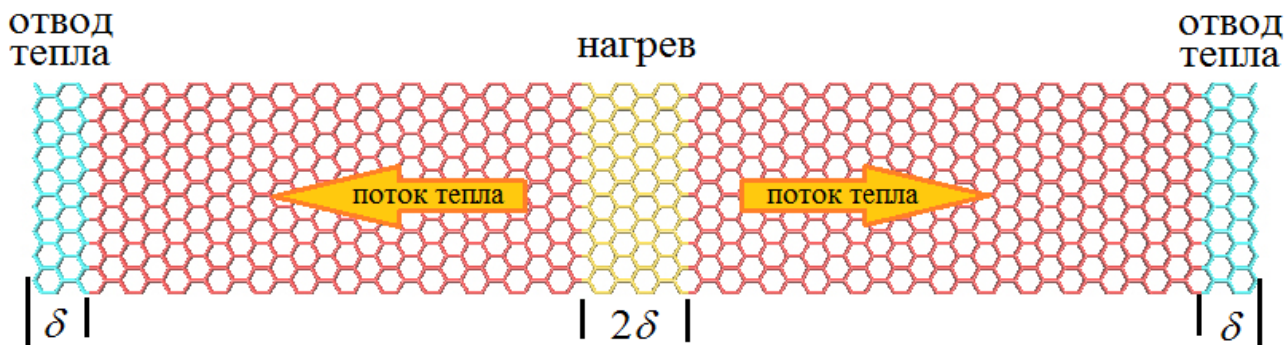


Рисунок 1.6 – Схема расчета коэффициента теплопроводности на примере графена

Далее в течение 3×10^6 шагов по времени проводится моделирование, для установления устойчивого температурного профиля в направлении x . После чего проводится моделирование в течение еще 2×10^6 шагов по времени, чтобы получить осредненный температурный профиль. В системе устанавливается стабильный градиент температур ∇T вдоль направления распространения тепла. При этом, поток тепла задается как $J = \Delta\xi / 2A\Delta t$, где A - площадь поперечного сечения перпендикулярно направлению потока тепла. Отсюда коэффициент теплопроводности может быть рассчитан по формуле

$$\lambda = \frac{J}{\partial T / \partial x} = \frac{\Delta\xi}{2A\Delta t (\partial T / \partial x)} \quad (1.19)$$

Площадь поперечного сечения выбирается исходя из типа рассматриваемой структуры. Так, при расчете коэффициента теплопроводности наводороженного графена A – это площадь поперечного сечения наводороженной части структуры, которая принимается равной 0,34 нм, что соответствует межплоскостному расстоянию в графите. Площадь поперечного сечения для двуслойной структуры (например, графен/дисульфид молибдена)

представляет собой общую площадь поперечного сечения графена и MoS₂. При расчете A , толщина слоев графена и MoS₂ равна $t_G = 3,44$ и $t_M = 6,09$ Å, соответственно, а толщина двухслойной системы $t_C = t_G + t_M$.

Следует отметить, что данная модель расчета коэффициента теплопроводности применима только для плоских структур, поэтому, при рассмотрении некоторых квазидвумерных материалов требуется их оптимизация, для получения устойчивой конфигурации для проведения расчетов. Для наводороженного графена структурная оптимизация реализуется, основываясь на исследовании морфологии наводороженной части. Начальная конфигурация создается с использованием параметра решетки графена при 0 К и затем релаксируется при 300 К для того, чтобы достичь равновесной конфигурации. В случае, когда рассматриваются два разнородных материала, лежащих в одной плоскости однослойной гетероструктуры, имеющих гексагональную решетку (например, графен и силицен) необходимо приложение упругой деформации и модификация поверхности раздела, чтобы достичь наилучшего совпадения решеток. Модификация рассмотренных в работе структур более подробно будет показана в разделах, посвященных структуре и свойствам соответствующих материалов.

Расчет коэффициент теплопередачи G через поверхность раздела разнородных слоев двухслойной гетероструктуры

На рисунке 1.7 в качестве примера представлена квазидвумерная гетероструктура силицен/графен. Взаимодействие между слоями осуществляется за счет слабых сил ван-дер-ваальса и воспроизводится потенциалом ЛД. Для расчета теплопередачу на поверхности двухслойной системы, вместо того, чтобы создавать градиент температур вдоль направления

x , разница температур ΔT создается между двумя разнородными слоями вдоль направления z .

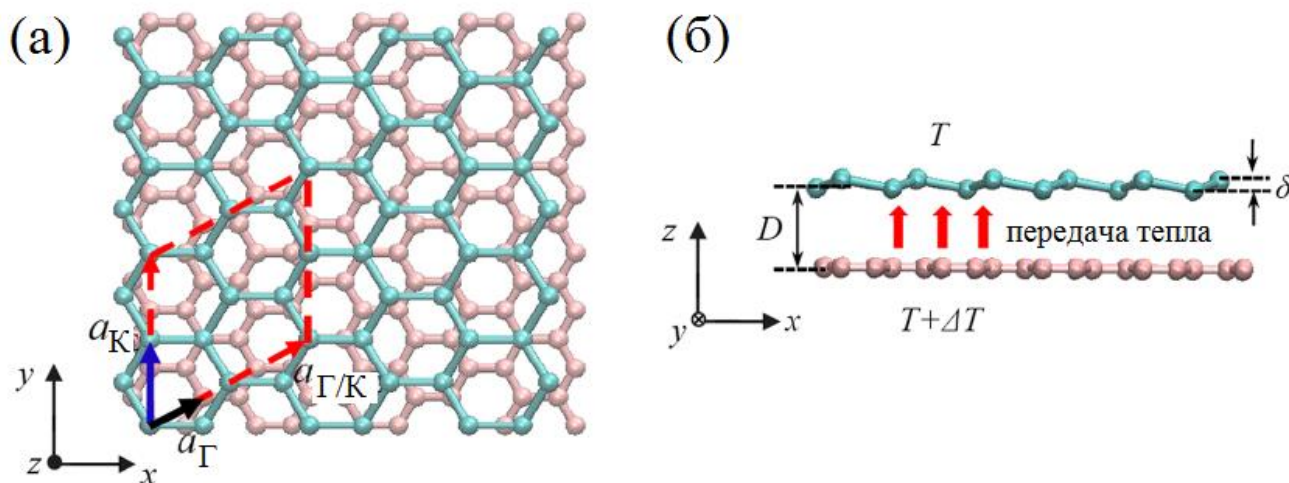


Рисунок 1.7 – Двухслойная гетероструктура силицен/графен в двух проекциях.

Схема передачи тепла в гетероструктуре

Начальная конфигурация системы приводится в равновесие при заданной температуре в условиях постоянства объема и температуры в течение 50 пс с шагом по времени 0,1 фс. Во время реализации равновесного состояния, между разнородными слоями создается разница температур посредством быстрого разогрева одного из материалов (в данной работе - графена) до более высокой температуры, чем у второго материала. Чтобы стабилизировать разницу температур ΔT , проводится дальнейшее моделирование продолжительностью 50 пс в течение которых два материала помещались в два разделенных термостата соответственно при более высокой и пониженной температурах.

Далее система помещается в условия при постоянном объеме и энергии, а термостат отключается. В отсутствии контроля температуры, система релаксирует и при этом устанавливается разница температур ΔT , которая изменяется с течением времени t по экспоненциальному закону $\Delta T(t) = \Delta T(t_0)\exp[-(t-t_0)/\tau]$, где t_0 - это время начала релаксации и τ - это время

окончания релаксации. С другой стороны, градиент температуры в системе можно рассчитать как:

$$\Delta T(t) = \Delta T(t_0) e^{-\left[1/m_1 C_{V1} + 1/m_2 C_{V2}\right] G A t} \quad (1.20)$$

где m – масса слоя, кг;

C_V – удельная теплоемкость, Вт·с/кг·К;

A – площадь поперечного сечения, м².

Значение удельной теплоемкости гетероструктуры может быть вычислено как $C_V = C_1 C_2 / (C_1 + C_2)$ [60], где C_1 – это теплоемкость постоянного объема первого материала, а C_2 – это теплоемкость постоянного объема второго материала в гетероструктуре, которые рассчитываются по формуле:

$$C_V = 3Nk_B \int_0^{\infty} P(\omega) \left(\frac{h\omega}{k_B T'} \right)^2 \exp\left(\frac{h\omega}{k_B T'} \right) / \left(\exp\left(\frac{h\omega}{k_B T'} \right) - 1 \right)^2 d\omega. \quad (1.21)$$

где N – это количество атомов;

k_B – константа Больцмана, Дж/К;

h – постоянная Планка, Дж·с;

$P(\omega)$ – спектральная фононная мощность при частоте ω , которая может быть вычислена с использованием быстрого преобразования Фурье к автокорреляционной функции скорости [54].

$$P(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \left\langle \sum_{j=1}^N v_j(t) v_j(0) \right\rangle dt, \quad (1.22)$$

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

Осреднение в уравнении (1.22) реализуется осреднением по времени в течение 50 пс со скоростью, определяемой каждые 5 фс.

Расчет коэффициента теплопередачи через поверхность раздела двух сред

При исследовании теплопередачи через границу в однослойных структурах рассматривается так называемая теплопроводность Капицы, названная в честь П.И. Капицы, который впервые исследовал изменение коэффициента теплопроводности при переходе через границу двух сред. В этом случае, теплопередача через границу характеризуется падением температуры на границе двух сред и может быть рассчитана как $G = J/\Delta T_C$, где ΔT_C – это градиент температур на границе. При этом расчет коэффициента теплопередачи происходит на основе вычисления коэффициента теплопроводности в системе, который может быть рассчитан как $\lambda^{-1} = \sum f_i \lambda_i^{-1}$, где f_i и λ_i – количество и коэффициент теплопроводности i -го компонента системы [61,62]. Основываясь на данном уравнении, коэффициент теплопроводности гетероструктуры можно рассчитать с учетом наличия поверхности по следующей формуле

$$\lambda_c^{-1} = \frac{1}{2} \lambda_1^{-1} + \frac{1}{2} \lambda_2^{-1} + \frac{1}{2L} (G^{-1}) \quad (1.23)$$

где λ_1^{-1} и λ_2^{-1} – коэффициенты теплопроводности двух сред, Вт/м·К.

Коэффициент теплопроводности любой среды можно рассчитать по приведенным ранее формулам 1.16, 1.17, учитывая градиент температур только в одной из частей гетероструктуры.

Влияние поверхности в системе можно оценить с помощью соотношения $r = (2GL)^{-1} / \lambda_c^{-1}$. Поскольку величина, обратная проводимости – это сопротивление, то r можно рассчитать как соотношение эффективной теплопроводности границы раздела двух сред к теплопроводности гетероструктуры в целом. Чем больше r , тем меньше будет поток тепла, проходящий через границу раздела в гетероструктуре.

Чтобы упростить расчет r , градиент температуры в отдельных средах в составе гетероструктуры может быть аппроксимирован выражениями $-\Delta T_1/L$ и -

$\Delta T_2/L$, где ΔT_1 и $-\Delta T_2$ это определяемые из графиков падения температуры в отдельных частях системы. Заменяя G на $J/\Delta T_C$, λ_1 на $JL/\Delta T_1$ и λ_2 на $JL/\Delta T_2$ получим выражение для вычисления r

$$r = \Delta T_C / (\Delta T_C + \Delta T_1 + \Delta T_2). \quad (1.24)$$

Описанная методика исследования теплопередачи в однослойной гетероструктуре комбинирует расчет коэффициента теплопроводности и теплопередачи и позволяет изучить механизмы теплопереноса через границу раздела двух сред.

Таким образом, метод МД может с успехом применяться для исследования углеродных и гидроуглеродных соединений, поскольку эмпирические потенциалы, применяемые в данной работе, являются хорошо апробированными и проверенными при исследовании многочисленных структур. Достоверность результатов, получаемых в данном исследовании подтверждается сравнением полученных численных данных с известными из эксперимента. Кроме того, проведено сравнение результатов, полученных с использованием разных потенциалов. Например, расчет скоростей звука с использованием двух разных потенциалов (потенциала Бреннера и набора межатомных потенциалов, разработанного А. В. Савиным) показал, что качественных отличий результатов не обнаружено. В количественном отношении, потенциал Бреннера с модифицированным набором параметров дает лучшее согласие скоростей звука в недеформированном графене с экспериментальными значениями, чем потенциал Савина. С другой стороны, набор межатомных потенциалов, разработанный А. В. Савиным, дает лучшее совпадение дисперсионных кривых с результатами, известными из литературы. Таким образом, потенциал межатомного взаимодействия выбирается в зависимости от поставленной задачи с учетом наилучшего воспроизведения свойств системы.

Модель расчета коэффициента теплопроводности, представленная в данной главе, может быть с успехом использована для расчета коэффициентов теплопроводности как однослойных, так и двухслойных квазидвумерных материалов на основе графена. Расчет коэффициента теплопроводности наноструктур методом МД позволяют детально исследовать теплофизические свойства материалов и изучить механизмы переноса тепла. Однако следует отметить, что такой метод, прямо моделирующий эксперимент, имеет ряд недостатков при исследовании образцов нанометрового диапазона. Когда длина моделируемого образца меньше длины свободного пробега фононов, величина коэффициента теплопроводности оказывается недооцененной. Занижение коэффициента теплопроводности также может происходить, если длина моделируемого образца не позволяет учесть вклады длинноволновых фононов. Кроме того, результаты такого моделирования достаточно чувствительны к виду потенциала межатомного взаимодействия, принятого при расчете.

ГЛАВА 2. СТРУКТУРА ГРАФЕНА И КВАЗИДВУМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Создание квазидвумерных структур на основе графена значительно увеличивает его потенциальные возможности применения в нанoeлектронике. Благодаря изменению гибридизации с sp^2 на sp^3 или созданию структур со смешанной гибридизацией можно создавать материалы с новыми свойствами. В настоящее время активно исследуются возможности управления свойствами графена путем осаждения атомов водорода или фтора на поверхность графена. Активно продвигается идея получения алмазных пленок состоящих из нескольких алмазных ячеек в направлении толщины, что позволяет проявлять свойства кардинально отличающиеся от свойств пленок субмикронной толщины [63, 64].

Приведенное в первой главе обоснование возможности использования метода МД и заявленных потенциалов межатомного взаимодействия для исследования углеродных, гидроуглеродных и гибридных структур открывает широкий спектр задач, которые могут быть решены с использованием этого метода. Кроме того, описанные в первой главе программные пакеты позволяют создавать большое многообразие структур, которые могут быть выбраны в качестве предмета исследования. Основным материалом, который лег в основу данной работы является графен.

2.1. Графен

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [65-75].

Графен - это двумерный материал, представляющий собой монослой атомов углерода и обладающий уникальными свойствами [5]. Графен был известен еще с 17-го века, однако только сейчас стало возможно детально исследовать его свойства благодаря развитию экспериментальной и научно-технической базы. Часто на практике получают не только монослои графена, но также и двуслойный графен, который по своим характеристикам сильно отличается от однослойного графена и для некоторых применений демонстрирует лучшие свойства.

Взаимодействие между атомами углерода в решетке графена происходит посредством сильной сигма связи через перекрытие sp^2 орбиталей в плоскости. Так как сигма связи являются насыщенными и направленными, а, следовательно, практически не взаимодействуют с посторонними атомами, природный графен (в виде графита) является материалом без особых нарушений структуры. Большинство нарушений структуры найдены в графене, полученном механическим способом, и причиной несовершенств являются молекулы или атомы, осажденные на его поверхности, а также структурные деформации (складки и т.д.). Выделяют два высокосимметричных направления, это кресло и зигзаг (см. рисунок 2.1 а, б), вдоль которых свойства графена могут сильно отличаться.

Другие полиморфы углерода также могут быть получены из графена. Так, например, УНТ можно получить простым сворачиванием графена, причем свойства УНТ будут сильно зависеть от направления скручивания. Фуллерены также можно получить из графена, добавляя дефекты [76].

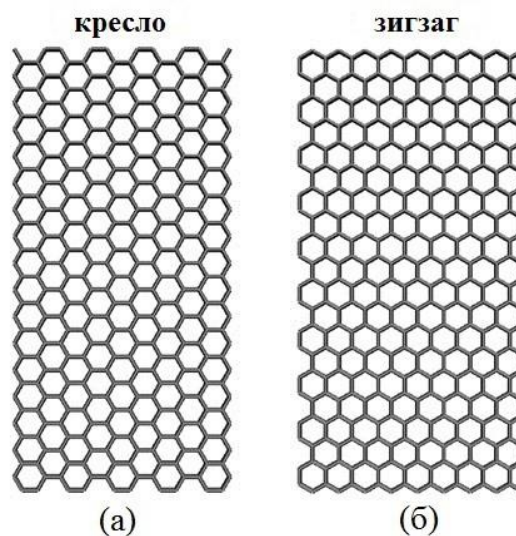


Рисунок 2.1 – Две высокосимметричные ориентации графена:

(а) кресло и (б) зигзаг

На данный момент существует много различных способов получения графена. Например, выращивание графена из SiC является одним из многообещающих путей производства образцов графена большой площади для применения в электронике [77]. Другим эффективным подходом к проблеме разделения графитовых слоев является использование химических окислителей [78]. Согласно этому подходу, при воздействии на графит сильных газообразных окислителей, к которым в первую очередь относятся кислород и галогены, происходит окисление внутренних слоев графита. Это сопровождается увеличением межслойного расстояния в кристалле и, соответственно, снижением энергии взаимодействия между слоями. В результате облегчается возможность разделения графитовых слоев в жидкой фазе, что позволяет синтезировать образцы оксида графена с поперечным размером порядка сотен микрометров [12,79-82]. Последующее восстановление графена из оксида так же происходит с помощью химического воздействия.

Чаще всего для получения графена используется метод химического осаждения паров [83], который стал очень популярным из-за своей простоты и достаточно низкой стоимости. В основе данного метода лежит возможность

каталитического разложения газообразных углеводородов на поверхности некоторых металлов с образованием различных нанокристаллических структур.

Описанные выше методы экспериментального получения графена представляют лишь часть известных способов и являются наиболее распространенными. Каждый из методов получения однослойного графена имеет свои достоинства и недостатки. Например, сильное взаимодействие с подложкой может привести к значительному перераспределению зарядов между материалами; механическая неустойчивость в процессе переноса на пластик (для гибкой электроники) может привести к разрушению структуры; формирование внешних дефектов из-за гетерогенного роста может уменьшать подвижность электронов.

В настоящее время научились получать большие образцы графена с помощью метода химического осаждения паров с достаточной подвижностью электронов ($>5000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$) [84], а это означает, что барьер промышленного производства графена в скором времени можно будет преодолеть. Кроме того, активно исследуются возможности роста углеродных структур методами моделирования, исследование поведения листов графена на других поверхностях [85-87].

Подвижность электронов в графене составляет величину более $10^5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при 300 К, что значительно превышает тот же параметр для кремния (Si) ($\sim 1500 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$), или таких полупроводников, как AlGaAs/InGaAs ($\sim 8500 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$) [88, 89]. Максимальные частоты оптического фононного спектра ($\sim 1600 \text{ см}^{-1}$) являются также одними из самых высоких среди известных материалов, вследствие чего теплопроводность графена [90] сравнима с тем же параметром у алмаза, и на один порядок больше, чем у обычных полупроводников, например, у кремния.

Чрезвычайно привлекательными с точки зрения практического применения являются электронные свойства графена. Известно, что электроны

в графене ведут себя как релятивистские частицы, не имеющие массы (фермионы Дирака). При низких энергиях и больших длинах волн, электроны в графене характеризуются не массой, а скоростью их распространения, так называемой скоростью Ферми-Дирака, которая составляет величину порядка 10^6 мс^{-1} (что примерно в 300 раз меньше скорости света). При этом электроны в графене подчиняются релятивистским волновым уравнениям и распространяются в двух измерениях [91].

Другой важной характеристикой однослойного графена является его амбиполярное электрическое поле при комнатной температуре, что позволяет носителям заряда находиться в промежуточном состоянии между электронами и дырками при приложении соответствующего напряжения [5, 92]. Также графен характеризуется наличием плато на зависимости проводимости Холла от концентрации зарядов при приложении магнитного поля. Преимущество квантового эффекта Холла в графене в том, что он наблюдается при комнатной температуре (в магнитных полях свыше 20 Т). Такое сохранение квантового эффекта Холла при комнатной температуре является уникальным свойством графена [93].

Большой интерес представляют и оптические свойства графена. В литературе показано, что однослойный графен поглощает всего лишь 2,3 % падающего света [84, 94]. Комбинация необычных электронных и оптических свойств открывает возможности для применения графена в оптоэлектронике, фотонике и спинтронике [95].

Теплофизические свойства графена (теплоемкость, коэффициент теплопроводности, коэффициент термического расширения (КТР)) определяются фононами. Особенности фононного спектра графена и материалов на основе графена связаны с его двумерной структурой. Наличие особой мембранной структуры графена и сигма связей между атомами в плоскости приводит к тому, что графен имеет отрицательный КТР (то есть,

графен сжимается при нагреве и расширяется при охлаждении). Когда графен находится в контакте с материалом, имеющим положительный коэффициент термического расширения (что справедливо для большинства твердых тел), могут быть получены различные интересные эффекты, вызванные изменением температуры в области контакта [96].

К настоящему моменту показано, что графен обладает уникальными механическими свойствами [97-99], например, имеет чрезвычайно высокий модуль сдвига 280 ГПа [100], модуль Юнга при растяжении, составляющий 1 ТПа [101, 51], прочность около 100 ГПа [51,102], продольную скорость звука 20 км/с [103,50], и высокую температуру плавления 4900 К [104]. Описание механических свойств и устойчивости графена при различных внешних воздействиях довольно полно представлено в обзоре [105]. Методом МД была изучена деформация сжатия в направлении зигзаг и кресло графена без подложки [106]. Ряд работ посвящен исследованию упругих свойств двумерных гексагональных кристаллов, в том числе и графена [107, 108]. Значительное количество работа также посвящено изучению механизмов разрушения листов графена, где показан, например, трикотаже-подобный механизм разрыва [109, 110].

В двумерных материалах, каким является графен, механические и другие свойства могут сильно зависеть от структурных несовершенств. Кроме того, показано, что свойствами графена можно управлять посредством введения дефектов и границ зерен [111, 112]. Топологические дефекты вносят нелинейное разупорядочение в кристаллическую решетку. Несмотря на множество экспериментальных исследований, дислокации и границы зерен в графене до сих пор изучены очень слабо.

Первые экспериментальные результаты по обнаружению границ зерен в графене были получены с помощью сканирующей туннельной микроскопии [113], а дислокации были обнаружены методом просвечивающей электронной

микроскопии [114]. Было показано, что границы зерен и другие дефекты оказывают значительное влияние на электронные свойства графена [115, 116].

Часто встречающийся в графене дефект – это дефект Стоуна-Троуэра-Уоллеса (СТУ), который представляет собой пару дефектов 5-7 и может рассматриваться как дислокационный диполь. Дефект СТУ может быть получен и охарактеризован в графене с помощью электронной микроскопии [117]. Очевидно, дефект СТУ может оказывать влияние на различные свойства графена, например, изменять локальную плотность состояний [118]. Деформационное поведение графеновой наноленты с дефектом СТУ под действием напряжения исследовалось методом МД [119], где было показано, что механические свойства нанолент чрезвычайно чувствительны к условиям нагружения. Разрушение графена с дефектом СТУ и вакансиями исследовалось методом МД, где было показано, что наличие дефекта приводит к значительной потере прочности [120].

Однако данные, представленные в литературе о влиянии дефекта СТУ на структурную устойчивость и разрушение графена, являются не полными. Важно исследовать область деформаций, которые могут быть приложены к графену, содержащему дефект СТУ, при близких к нулю и конечных температурах.

Важным вопросом также является исследование влияния различного рода механических воздействий на свойства графена. Например, было показано, что деформация графеновых нанолент ориентации кресло приводит к изменению величины запрещенной зоны [121-123]. Исследование возможности управления свойствами графена посредством упругой деформации является одной из основных задач данной работы.

Для однородно деформированного в своей плоскости графена решалась задача линейной устойчивости равновесного положения атомов, а именно определялся спектр малоамплитудных колебаний атомов, описываемых

уравнениями движения, линеаризованными в окрестности их равновесных положений. Система считалась устойчивой, если спектр не содержит мнимых частот. При анализе устойчивости относительно фононных колебательных мод, первая зона Бриллюэна сканировалась по двум координатам с шагом $0,01\pi$, и в каждой точке определялось шесть собственных частот колебаний. Кристалл считался неустойчивым при появлении хотя бы в одной точке зоны Бриллюэна колебательной моды с мнимой собственной частотой. В данном расчете не учитывалась работа внешних сил, связанная с виртуальным изменением размеров и формы примитивной ячейки графена, что соответствует предположению об абсолютной жесткости нагружающего устройства.

Рассматривалась примитивная ячейка графена, определяемая векторами трансляции \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 (рисунок 1.1 а), которая содержит два атома, с тремя степенями свободы компонентами вектора перемещения. Ось x совпадает с направлением зигзаг, а ось y – с направлением кресло. Обратное пространство графена представлено на рисунке 1.1 б, где заглавными греческими буквами обозначены высокосимметричные точки и направления первой зоны Бриллюэна. Некоторые параметры ячейки моделирования менялись в зависимости от выбранного потенциала межатомного взаимодействия.

На рисунке 2.2 а представлены дисперсионные кривые недеформированного графена вдоль линий первой зоны Бриллюэна Σ , T' и T , соединяющих точки $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$, рассчитанные с использованием набора потенциалов А. В. Савина (см. рисунок 1.1). Следует напомнить, что существует три акустических и три оптических ветви, соответствующие продольным и поперечным волнам в плоскости и поперечным волнам из плоскости графена. Акустические ветви LA и TA соответствуют продольным и поперечным волнам в плоскости графена, соответственно. Акустическая ветвь ZA соответствует поперечным волнам из плоскости. На рисунке 2.2 а фононные частоты представлены только для линий Σ , T' и T первой зоны

Бриллюэна. Более полная информация о фоновом спектре показана на рисунке 2.2 б, где плотность фоновых состояний (DOS) недеформированного графена получена для первой зоны Бриллюэна, которая исследовалась с шагом $0,01\pi$ в двух направлениях. Из рисунка 2.2 б видно, что спектр недеформированного графена является сплошным.

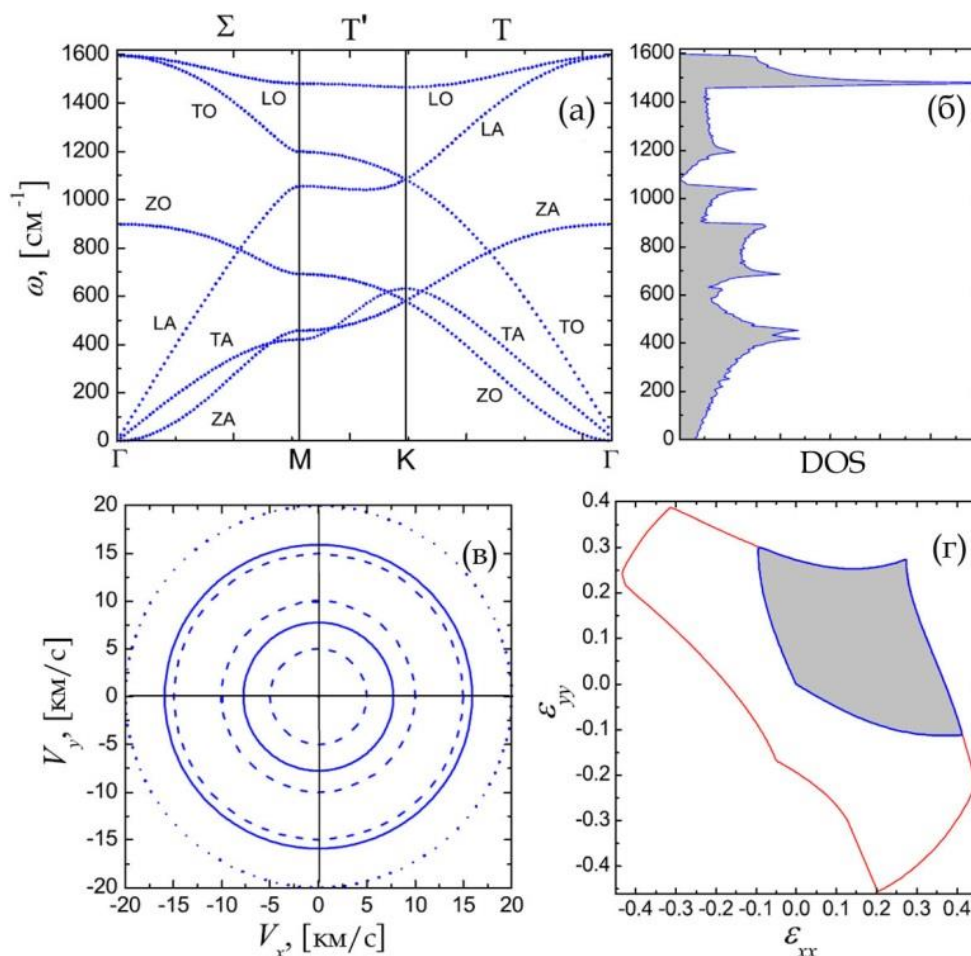


Рисунок 2.2 – Характеристики недеформированного графена:

(а) Дисперсионные кривые, (б) плотность фоновых состояний и (в) скорости звука, соответствующие трем типам акустических волн. Пунктирные линии являются линиями координатной сетки. (г) Область устойчивости ортотропного графена, деформированного при $\epsilon_{xx}=\epsilon_{yy}\neq 0$, $\epsilon_{xy}=0$, по отношению к фоновым колебательным модам (серая область) и по отношению к приращениям однородной деформации (светлая область)

Подробное описание расчета плотности фононных состояний и скоростей звука в графене представлено в главе 1.2.

На рисунке 2.2 в представлены скорости звука недеформированного графена, где штриховые линии являются линиями координатной сетки. Скорости звука не зависят от направления и равны 15,9 км/с для фононной ветви LA, 7,76 км/с для ветви TA. Волны ZA имеют нулевую скорость звука, поскольку изгибная жесткость недеформированного графена равна нулю.

Недеформированный графен является изотропной упругой средой, однако однородно деформированный графен, в общем говоря, анизотропен. Графен остается изотропным только при гидростатическом давлении/сжатии, $\varepsilon_{xx}=\varepsilon_{yy}\neq 0$, $\varepsilon_{xy}=0$, а в случае нулевой сдвиговой деформации, $\varepsilon_{xy}=0$, и ненулевых компонентах $\varepsilon_{xx}\neq\varepsilon_{yy}\neq 0$, графен является ортотропным.

На рисунке 2.2 г приведена область устойчивости ортотропного графена, деформированного при $\varepsilon_{xx}=\varepsilon_{yy}\neq 0$, $\varepsilon_{xy}=0$, рассчитанная из учета фононных колебательных мод (темная область) и однородного приращения деформаций (светлая область). Как следует из рисунка 2.2 г, далее достаточно рассматривать только область, рассчитанную с учетом фононных колебательных мод.

Поскольку в главе 1.2 было показано, что результат расчета сильно зависит от выбора потенциала межатомного взаимодействия, представляется интересным рассмотреть те же характеристики недеформированного графена, полученные с использованием другого потенциала (рисунок 2.3).

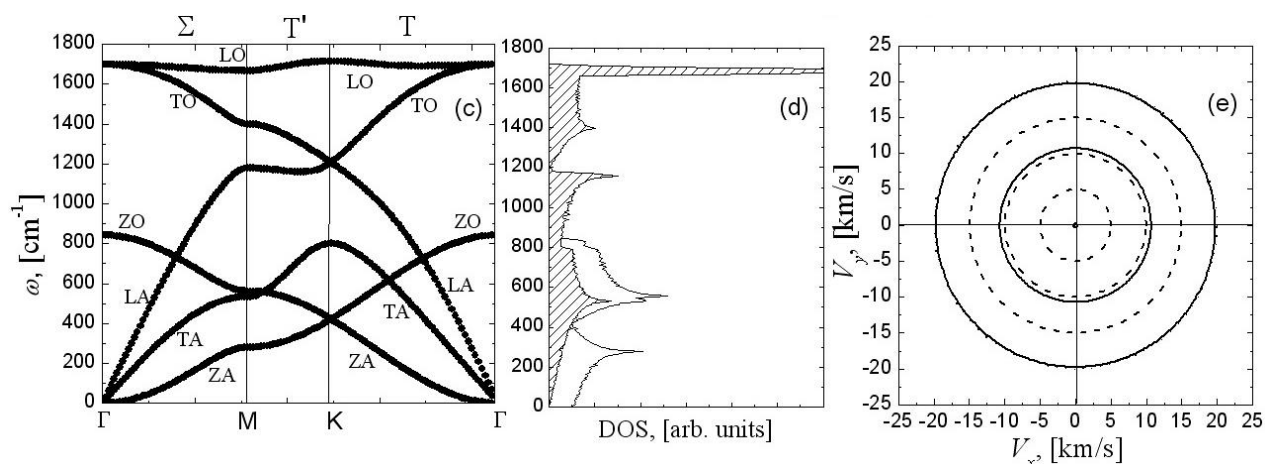


Рисунок 2.3 – Характеристики графена, рассчитанные с использованием потенциала Бреннера: (а) дисперсионные кривые, (б) плотности фоновых состояний и (в) скорости звука

Полученные в работе дисперсионные кривые графена хорошо согласуются с результатами эксперимента, полученными с помощью рентгеновского излучения [124, 125] и Рамановской спектроскопии [126] и более ранними численными расчетами с использованием эмпирических потенциалов [127]. Скорости звука, рассчитанные с использованием набора межатомных потенциалов, разработанного А. В. Савиным для графена также находятся в согласии с экспериментом. Однако данные значения меньше, чем полученные неупругим рентгеновским рассеянием [50] и составляющие 22 км/с для фоновой ветви LA и 14,7 км/с для фоновой ветви TA, а так же полученные Рамановской спектроскопией и составившие 20 км/с для фоновой ветви LA [103]. Отклонение от экспериментальных значений может объясняться тем, что параметры использованного при расчетах набора межатомных потенциалов, разработанного А. В. Савиным, не подгонялись под определение скоростей звука. Показано, что значения более близкие к экспериментальным позволяет получить потенциал Бреннера.

2.2. Наводороженный графен

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [53, 128].

Водород является многообещающим элементом для создания чистого топлива нового поколения. Основанные на водороде топливные ячейки являются перспективным решением для эффективной и чистой выработки электрической энергии. Важно, что при выработке энергии в топливной ячейке, водород реагирует с кислородом, оставляя в качестве отхода чистую воду. До того как водород станет повсеместно используемым источником энергии, предстоит преодолеть основные трудности, связанные с хранением водорода и его транспортировкой, особенно для использования в мобильных устройствах, например, автомобилях. Инновационные материалы, такие как графен, привлекают большое внимание исследователей как многообещающая среда хранения водорода. Графен обладает экстремально большой площадью поверхности и в комбинации с легким весом, прочностью, химической нейтральностью и привлекательными физико-химическими свойствами входит в число материалов, наиболее подходящих для хранения и транспортировки водорода. Хотя графит известен как один из самых химически инертных материалов, однослойный графен может взаимодействовать с атомарным водородом, что превращает этот высокопроводящий полуметалл в полупроводник. Вообще говоря, многие углеродные структуры обладают уникальными сорбционными свойствами, как было показано ранее [129]. Полностью наводороженный графен, который называют графаном, был впервые предсказан теоретически в работе [130], что затем было экспериментально подтверждено Элиасом с коллегами [18]. В такой структуре атомы водорода присоединяются с двух сторон образца графена поочередно,

занимая все свободные места. В результате чего наблюдается выход атомов углерода из плоскости и структура, в отличие от графена, не является плоской [131-137].

Водород может реагировать с поверхностью графена посредством сил вандер-ваальса, либо создавая химическую связь с атомами углерода, и эффективность накопления водорода обычно оценивается двумя параметрами: гравиметрической (вес в процентах накопленного водорода по отношению к весу системы) или объемной (накопленная масса водорода на единицу объема системы) плотностью. Взаимодействием между водородом и графеном можно управлять посредством задания расстояния между соседними слоями или химической функционализацией материала, которая применяется для усиления адсорбционных/десорбционных свойств водорода на графене. Связывание молекулярного водорода слабое и поэтому требует малых температур при высоких давлениях, чтобы добиться устойчивости его накопления. При наилучших условиях (высокое давление и низкая температура), H_2 может формировать однородный компактный монослой на образце графита. Химическое присоединение атомарного водорода - это более благоприятный процесс, поскольку энергия связи Н-Н несколько выше энергии связи С-Н. Формирование димеров водорода на поверхности графена требует затрат большей энергии по сравнению с изолированным связанным водородом Н. Абсорбция атомарного водорода на эпитаксиальный графен на подложке SiC также приводит к формированию димерных структур, преимущественному покрытию водородом выступающих участков графена и образованию кластеров при большой плотности покрытия водородом.

Для практического применения водорода в качестве топлива необходимо решить одну ключевую проблему, относящуюся к реализации механизмов присоединения/отделения водорода, работающих при условиях, близких к нормальным, без применения экстремальных температур или давлений.

Процесс химической адсорбции достаточно прост, по крайней мере, для атомарного водорода, но процесс удаления водорода требует преодоления энергетического барьера порядка 1 эВ. Преодолеть эту проблему, как было недавно предложено, можно контролируя кривизну графена для того, чтобы облегчить разводороживание. При этом атомы водорода осаждаются на графен после его сжатия, что приводит к возникновению складок и углов. В данной конфигурации связь C-H очень устойчивая и таким образом можно производить безопасную транспортировку водорода с минимальными потерями.

Привлекательной особенностью графана является то, что, размещая водород на поверхности графена различным образом, можно создать различные структуры, значительно отличающиеся своими физико-химическими свойствами. Это объясняется изменением в орбитальной гибридизации, поскольку графен, где атомы в sp^2 состоянии становится графаном, где атомы находятся в sp^3 состоянии. Например, найдено, что графан - это изолятор с энергетической щелью в 3 эВ, в то время как графен - это полупроводник. В случае, когда расположение атомов водорода не упорядочено, результирующие электронные и фононные свойства меняются по сравнению с упорядоченными структурами. Упругие свойства также меняются наводороживанием. Например, жесткость в плоскости графана и коэффициент Пуассона меньше, чем те же показатели графена. Предсказано, что величина предела текучести графана изменяется в зависимости от температуры и стехиометрии. Существуют модификации графана, которые не являются изотропными, в то время как графен в отсутствии деформации изотропен.

Поскольку осаждение водорода на поверхность графена является обратимым процессом и может осуществляться контролируемо, можно создать такие гибридные образцы наводороженного графена, которые будут содержать полностью или частично наводороженные полосы. В работах [138-140] показана возможность создания на графене «нанодорожек» - графеновых

нанополос, ограниченных с обеих сторон своеобразными «алмазоподобными линиями» с высоким потенциальным барьером, возникающем при преобразовании sp^2 -гибридизированных атомов графена в sp^3 -атомы при адсорбции водорода. В результате этого графен может быть разделен на части, обладающие разными тепловыми, электрическими или магнитными свойствами. Это означает, что изолирующие/антиферромагнитные или проводящие /ферромагнитные свойства могут быть получены для одного и того же образца графена с участками наводороживания. Таким образом, графен может использоваться для создания нанoeлектронных устройств посредством наводороживания.

Поскольку вид распределения водорода по плоскости графена сильно влияет на свойства материала, в данной работе исследовались несколько различных модификаций графена. На рисунке 2.4 показана структура графена (а) в сравнении со структурами наводороженного графена, где (б) графан, (в) графон и (г) зигзаг-графон. Названия графан и графон являются уже установившимися в литературе названиями для подобных структур, название зигзаг-графон является условным. Такое название зигзаг-графон было дано структуре, поскольку атомы водорода располагаются в пределах одной линии зигзаг с одной стороны листа графена, при этом следующая полоса атомов водорода располагается с другой стороны листа графена также в пределах линии зигзаг. Графон представляет собой наполовину наводороженный графен, т.е. отличается от графана тем, что наводороживание происходит только с одной стороны листа графена. При этом половина мест (атомов углерода) остается не занятыми и половина атомов находится sp^2 -, а половина в sp^3 -состоянии. Конфигурации, представленные на рисунке 2.4 б и в, к настоящему моменту были получены экспериментально [18, 141]. Структура, представленная на рисунке 2.4 г, ранее не была экспериментально получена, однако поскольку наводороживание является управляемым процессом, такая

структура вполне возможна, а потому, необходимо предварительное теоретическое исследование ее свойств, чтобы определить обладает ли подобное распределение водорода по поверхности какими-либо преимуществами по сравнению с двумя другими типами наводороживания.

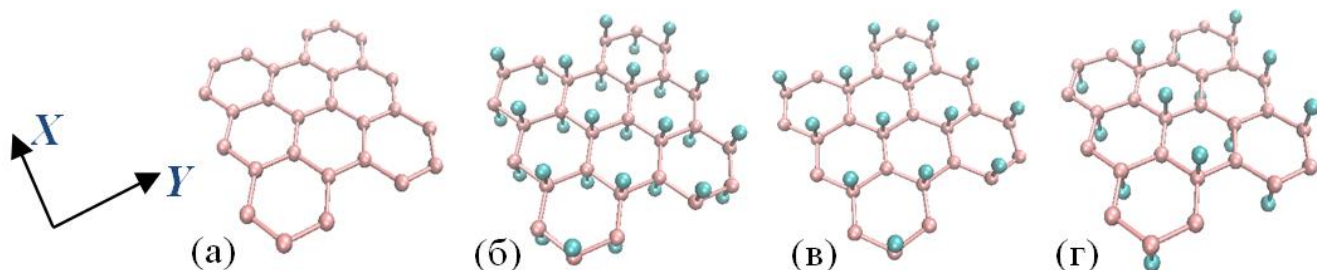


Рисунок 2.4 – Структура графена (а) и наводороженного графена (б-г)

Формирование начальной структуры опишем на примере графена. Начальная конфигурация графена создается расположением всех атомов углерода в плоской шестигранной решетке с расстоянием до ближайших соседей $a = 1,55 \text{ \AA}$. Атомы водорода (Н) связаны с атомами углерода с обеих сторон листа поочередно через один. Длина связи С-Н равна $1,1 \text{ \AA}$ и приблизительно одинакова для всех типов наводороженного углерода. Рассматривается ячейка моделирования, состоящая из шести и десяти ячеек периодичности соответственно вдоль направления x и y , как показано на рисунке 2.5. Каждая единичная ячейка содержит четыре атома углерода (обозначены красными точками) и 4 атома водорода (зеленые точки), в прямоугольной ячейке. Количество атомов водорода в единичной ячейке меняется в зависимости от вида наводороженного графена. Ширина полос наводороживания (в случае, когда наводороживание происходит не по всей поверхности графена) обозначается как W , следовательно, степень наводороживания f определяется как W/W_0 , где W_0 – ширина образца графена. Вдоль направлений x и y приложены периодические граничные условия, таким

образом в данной работе не рассматривается влияния свободных краев. Толщина образца наводороженного графена, как и для чистого графена принимается равной 0,34 нм.

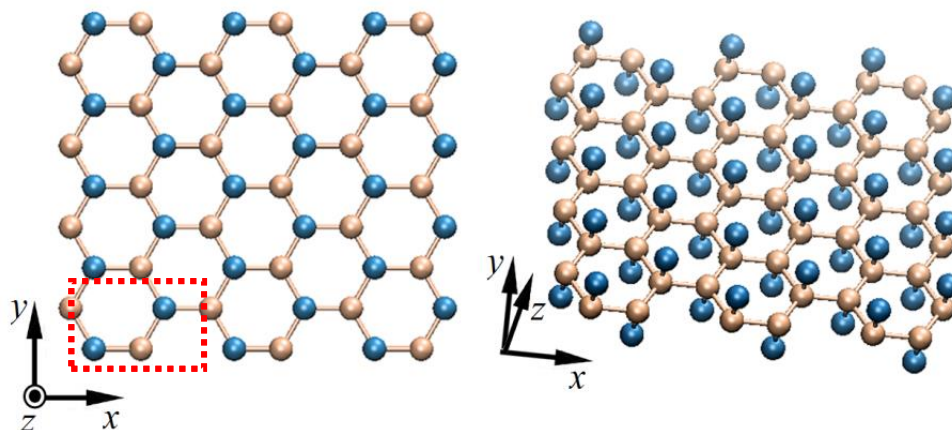


Рисунок 2.5 – Схема графена в двух проекциях (а) на плоскость xy и (б) в перспективе. Атомы углерода показаны светлым цветом, атомы водорода – темным. Единичная ячейка графена показана на (а) прямоугольником

В процессе моделирования проводится оптимизация структуры, чтобы получить устойчивую конфигурацию для расчета коэффициента теплопроводности. Структурная оптимизация реализуется основываясь на исследовании морфологии наводороженной части. Начальная конфигурация создается с использованием параметра решетки графена при 0 К и затем релаксируется при 300 К до достижения равновесной конфигурации. Результаты моделирования показали, что все наводороженные области отклонились от начальной морфологии и приняли несколько измененное положение, как показано на рисунке 2.6. Обнаружено, что сформировались достаточно большие периодические складки для всех видов структур. Для одних и тех же соотношений ширины наводороженной области графена и зигзаг-графена появились периодические складки с малой длиной волны, поскольку водород распределен с двух сторон листа, в то время как для

графена, наводороженного с одной стороны листа, складки имеют большую длину волны, а также изгибы и ступеньки, из чего следует, что параметрами складок можно управлять посредством химической модификации.

Деформация, выражающаяся в появлении складок, ступенек и изгибов в основном объясняется несоответствием решеток графена и наводороженной области. При наводороживании параметр решетки возрастает примерно на 5 %, что находится в хорошем согласии с предыдущими исследованиями [142, 143]. Следовательно, наводороживание приводит к возникновению напряжений на поверхности, приводя к некоторому смятию графена, что близко к явлению заворачивания чистого графена, вызванного наличием сжимающих напряжений на краю образца [33, 144, 145].

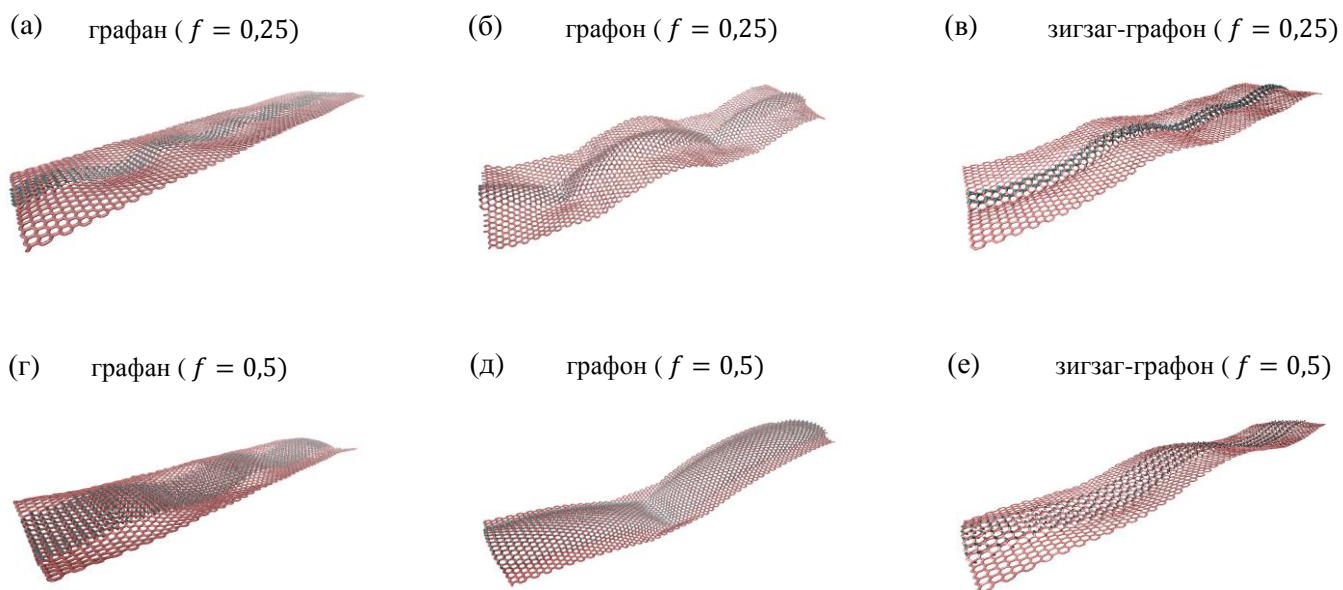


Рисунок 2.6 – Периодические складки, образованные при наводороживании графена для трех типов наводороженных структур при двух значениях степени наводороживания

Механические и физические свойства графена сильно зависят от его структуры и морфологии [146]. На практике графен обычно используется в его плоской форме, которую получают приложением небольшой растягивающей

деформации. В данной работе расчет коэффициента теплопроводности также ведется для растянутых образцов в плоской конфигурации, поскольку методика расчета подходит только для плоских структур. Поэтому прежде чем увеличивать температуру графена/наводороженного графена, проводится структурная оптимизация, чтобы получить плоскую конфигурацию. В данном случае в качестве способа приведения графена к плоской конфигурации выбрано растяжение. Показано критическое соотношение растяжения R при котором наводороженные структуры становятся плоскими при 300 К. Исследование показало, что почти все структуры становятся плоскими для $R \approx 1,05$, величины которая соответствует параметру решетки графана (графона). Более того, приведенные к плоской форме образцы продолжают оставаться плоскими даже после того как вводится поток тепла.

Полный фононный спектр для атомов углерода и водорода показан на рисунке 2.7 а, в то время как на рисунке 2.7 б показаны только xu моды. В полученном спектре существует широкая щель при частоте от 56,92 до 87,83 ТГц. Высоко частотная оптическая фононная щель (выше 80 ТГц) создается Н модами, в то время как низкочастотная акустическая фононная ветвь (ниже 20 ТГц) определяется в основном С модами. Моды С и Н далее делятся на моды вдоль направлений x или y (xu моды) и моды вдоль направления z (z моды). Моды в плоскости (xu моды) показаны на рисунке 2.7 б, откуда видно, что они не имеют частоты выше 60 ТГц, т.е. высокочастотные моды являются модами вне плоскости (z модами).

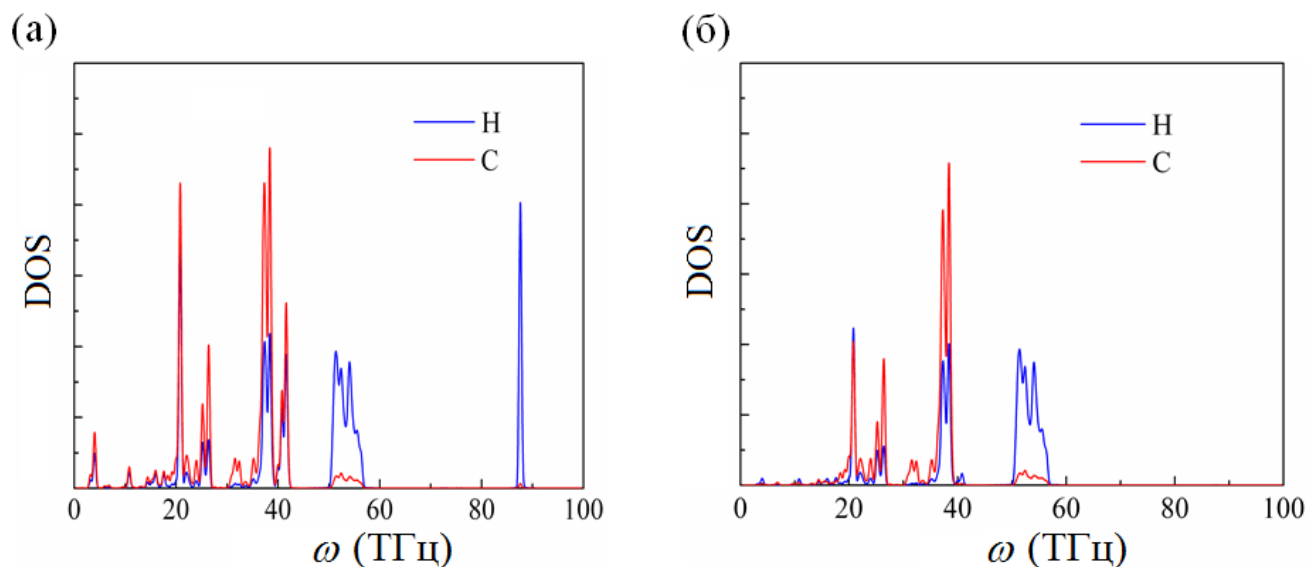


Рисунок 2.7 – (а) Полный фононный спектр графана и (б) колебательные моды вдоль направлений X или Y (XY моды) для атомов C (красные линии) и атомов H (синие линии)

Наличие широкой щели в фононном спектре графена свидетельствует о возможности возбуждения щелевых дискретных бризеров (ДБ), которые являются одним из объектов, интенсивно изучаемых в последнее время в контексте нелинейной динамики кристаллической решетки. ДБ представляют собой нелинейные локализованные колебательные моды в бездефектной решетке. Они имеют частоту, лежащую вне фононного спектра, и потому излучают энергию весьма медленно, что обеспечивает их существование в течение долгого времени. По истечении этого времени энергия оказывается равномерно распределенной по всем колебательным модам.

Возможность существования ДБ как точных решений нелинейных дискретных уравнений доказана в целом ряде уже ставших классическими работ [147, 148]. ДБ экспериментально наблюдаются в нелинейной оптике [149], джозефсоновских сверхпроводящих контактах [150] и др. Однако вопросы о возможных механизмах возникновения щелевых ДБ в моделях

кристаллов с реалистичными нелинейными взаимодействиями, а также об их роли в различных физических процессах, остаются весьма слабо изученными.

Согласно данным компьютерного моделирования, ДБ могут существовать в графене [151-154], на краю графеновых нанолент [38, 155, 156] и других углеродных нано-полиморфов [157-159]. Наличие щели в фононном спектре графана позволяет предположить, что атом водорода может рассматриваться как ядро дискретного бризера, которые ранее не изучались.

2.3. Гетероструктуры

Полупроводниковые гетероструктуры являются предметом многочисленных исследований фундаментальных физических свойств и находят разнообразные приложения в технике. Гетероструктура – это полупроводниковая структура, образуемая в результате контакта двух полупроводников, отличающихся по химическому составу и физическим свойствам. Основной элемент гетероструктуры – гетеропереход, представляющий собой контакт двух химически различных материалов, в области которого кристаллическая решетка одного материала когерентно переходит в решетку другого материала. На гетеропереходе происходит скачкообразное изменение свойств материала: эффективной массы электрона, ширины запрещенной зоны электронных состояний, положения краев валентной зоны и зоны проводимости, упругих и фононных характеристик и т.д. Практически с каждым из перечисленных свойств связаны конкретные применения гетероструктур.

При переходе к наноразмерной шкале скачки зон проводимости на гетеропереходах можно использовать для ограничения движения носителей

заряда и в этом случае определяющую роль будут играть размерные квантовые эффекты, т.е. будет иметь место размерное квантование. При уменьшении объема какого-либо вещества по одной, двум или трем координатам до размеров нанометрового масштаба на гетеропереходах возникают композиции из объектов с квантовыми ямами, нитями (проволоками), точками.

Гетероструктуры, полученные чередованием слоев нанометровой толщины, можно рассматривать как новые, не существующие в природе, полупроводники с необычными свойствами. Их фундаментальные физические свойства могут существенным образом отличаться от свойств трехмерных систем.

2.3.1. Силицен/графен

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [54-56,136].

Одним из перспективных направлений исследований является создание гетероструктур на основе графена и силицена, тем более, что один из способов получения графена связан с его осаждением на кремниевой подложке, что существенно облегчает создание таких структур. Подобно графену силицен представляет собой монослой атомов кремния в гексагональной решетке, обладающий более сильным спин-орбитальным взаимодействием по сравнению с графеном. Напомним, что в графене атомы углерода связаны sp^2 -гибридизацией и лежат в одной плоскости, а атомы силицена (Si), имеющие больший атомный радиус, взаимодействуют друг с другом посредством смешанной sp^2 - и sp^3 -гибридизации. Благодаря такой разнице, силицен в настоящее время широко применяется вместе с графеном для создания новых

электронных устройств. Кремний имеет такую же решетку, как и графен, т.е. гексагональную [137, 160]. Подобно графену, кремний обладает свойством линейной дисперсии в окрестности точки Дирака и поэтому обладает уникальными электронными свойствами [161-163].

Эффективность солнечных батарей на основе кремния можно повысить, используя графен как полупрозрачный электрод. Хорошо известно, что физические свойства межфазных границ во многом определяются их кристаллографией. Межфазные границы с решеткой совпадающих узлов (PCU) высокой плотности, как правило, имеют особые физические свойства по сравнению с прочими взаимными ориентациями контактирующих кристаллов. Степень когерентности графена с подложкой из монокристалла кремния можно варьировать, изменяя его ориентацию. Кроме того, для достижения более высокой степени когерентности, графен можно подвергнуть малой деформации.

Атомы кремния обладают большим ионным радиусом, чем атомы углерода, и взаимодействуют посредством смешанной sp^2 и sp^3 гибридизации в результате чего происходит небольшое смещение атомов из плоскости [137]. Такой легкий изгиб приводит к тому, что возможно провести запрещенную зону кремния через внешне приложенное электрическое поле – метод, который нельзя применить к графену [164, 165]. В результате, кремний является потенциальным кандидатом для преодоления ограничений графена в современных электронных устройствах.

Кремний был успешно синтезирован на многих металлических подложках, таких как Ag [137], ZrB_2 [166], и Ir [167]. Однако, сильное взаимодействие между силицидом и подложкой портит внутренние свойства структуры. Более того, металлические подложки обладают экранирующим эффектом по отношению к внешнему электрическому полю, что приводит к исчезновению эффекта проведения запрещенной зоны кремния [168].

Недавно методом первопринципных расчетов было показано, что свободный лист силицена на одиночном листе графена может быть устойчивым при комнатной температуре, формируя двухслойную структуру силицен/графен [169-171]. Также может быть реализована структура в которой устойчивый свободный лист силицена расположен между двумя слоями графена [172]. Взаимодействие между графеном и силиценом определяется силами ван-дер-ваальса [169]. Из-за такого слабого взаимодействия, характеристики линейной дисперсии типа Дирака вблизи точки Дирака сохраняются и для графена и для силицена [169]. Более того, для такой двуслойной системы могут проявляться новые электронные и оптические свойства. Например, концентрация носителей силицена и графена может быть модулирована посредством их поверхностного соединения так, чтобы были сформированы p-n переходы, также может быть улучшено оптическое поглощение структуры по сравнению с отдельными слоями силицена и графена.

Предыдущие исследования показали, что низкая теплопроводность по поверхности для низкоразмерных материалов как графен и УНТ с их подложками или окружающей матрицей это главное ограничение для эффективной передачи тепла и его рассеивания [173-175]. Например, вследствие низкой теплопроводности на поверхности УНТ/полимер такие композиты показывают достаточно скромный прирост теплопроводности по сравнению с полимерной матрицей [60, 176] не смотря на то, что УНТ являются хорошими проводниками.

Чтобы улучшить поверхностную теплопроводность существуют разные подходы, включая химическую функционализацию [177,178] и интеркаляцию атомов. Одним из эффективных методов поверхностной функционализации является наводораживание, который используется для изменения свойств графена [18, 179-181]. Более того, наводораживание графена может быть обратимым и может проводиться контролируемым способом в различных

частях образца [182, 183], что позволяет сделать теплопроводность структуры управляемой.

Однослойная гетероструктура силицен/графен

Структура монослоя представляет собой участок силицена заключенный между двумя участками графена в одной плоскости (рисунок 2.8). Межатомное расстояние в силиcene составляет $2,3 \text{ \AA}$, что намного больше, чем межатомное расстояние в графене $1,42 \text{ \AA}$. Такая разница затрудняет совмещение решеток, если силицен и графен ориентированы одинаково. Учитывая, что постоянная решетки графена (расстояние до второго соседа) составляет $2,46 \text{ \AA}$, что только на 7 % больше, чем межатомное расстояние в силиcene, возможно соединить две решетки повернув графен направлением зигзаг, а силицен направлением кресло [184].

Атомная конфигурация гибридной структуры показана на рисунке 2.8. Лист силицена длиной $2L$ расположен между двумя листами графена длиной L . Край зигзаг (кресло) графена (силицена) ориентирован вдоль оси x . В начальной структуре все атомы углерода и кремния расположены в гексагональной решетке с постоянными решетки $2,46$ и $3,98 \text{ \AA}$ для графена и силицена соответственно. Экспериментальные наблюдения показывают, что происходит небольшое выпучивание силицена и атомы кремния не располагаются точно в одной плоскости [160]. Чтобы избежать коробления атомы кремния в гибридной структуре первоначально расположены вне плоскости на расстоянии $0,45 \text{ \AA}$ (рисунок 2.8, проекция A-A). Для получения плоской структуры, силицен растянут на 7 % вдоль оси y , чтобы достичь совпадения с решеткой графена. Расстояние между атомами углерода и кремния в плоскости равно $1,8 \text{ \AA}$, причем длина связи Si-C составляет размер межатомной связи в двумерной структуре SiC.

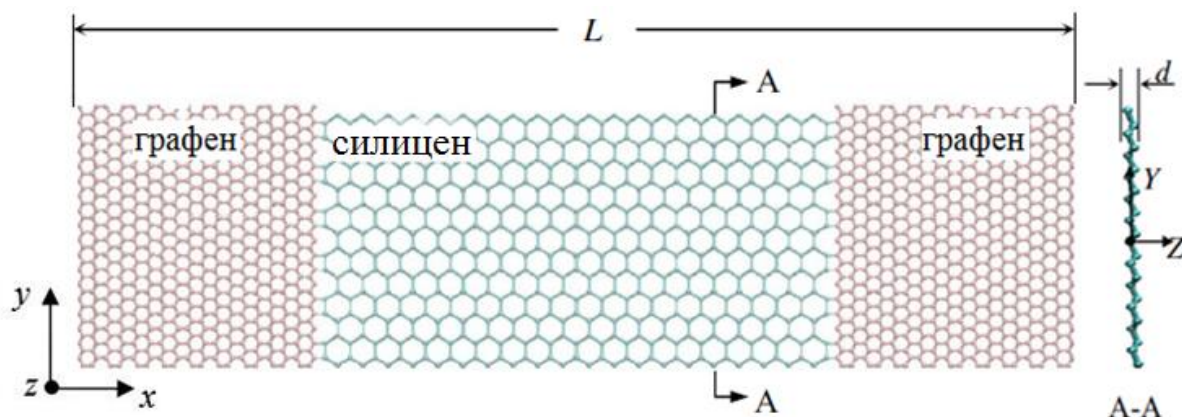


Рисунок 2.8 – Атомная конфигурация гетероструктуры силицен/графен в двух проекциях

Двухслойная структура силицен/графен

Для моделирования двухслойной системы силицен/графен, слой силицена осажден на подложку из графена, как показано на рисунке 2.9. Постоянные решетки для графена и силицен равны, соответственно $a_G = 2,46 \text{ \AA}$ и $a_K = 3,89 \text{ \AA}$. Сверхячейка силицен/графен состоит из 2×2 сверхячеек силицена и 3×3 сверхячеек графена, и показана красной пунктирной линией. Соответственно постоянная решетки двухслойной системы равна $a_{Г/К} = (3 \cdot a_G + 2 \cdot a_K) / 2 = 7,85 \text{ \AA}$, с небольшим несовпадением решеток в $\sim 2,5 \%$ и для графена и силицена.

Чтобы избежать влияния изгибных свойств силицен, атомы кремния изначально расположены вне одной плоскости, так, чтобы ширина слоя составила $\delta = 0,42 \text{ \AA}$ (см. рисунок 2.9 б). Начальное расстояние D между плоскостями составило $3,3 \text{ \AA}$, согласно представленным в литературе данным [169]. Для моделирования силицена использовался межатомный потенциал СВ (см. главу 1).

Улучшить свойства двухслойных гетероструктур можно приложением упругой деформации, для того, чтобы добиться лучшего совпадения решеток,

подобно тому, как это реализовано для случая однослойной гетероструктуры. Когерентность графена на неперестроенных подложках Si(100) и Si(111) исследована на примере изменения ориентации графена на подложке и приложением к графену малой упругой деформации.

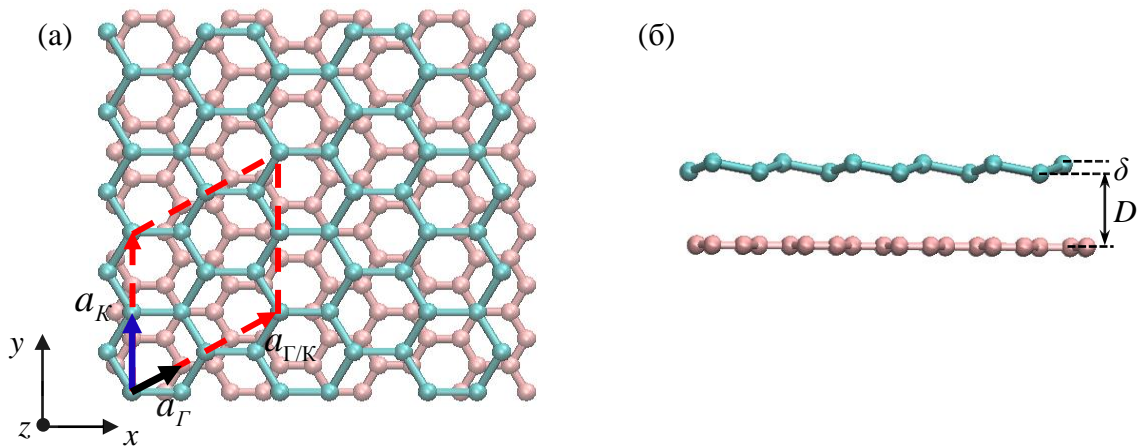


Рисунок 2.9 – Атомная структура системы силицен/графен в двух проекциях.

Светлые атомы соответствуют слою графена, темные – слою силицена

Неперестроенная подложка Si(100) представляет собой квадратную решетку с векторами трансляции $a(1,0)$ и $a(0,1)$, где $a = c/\sqrt{2} \text{ \AA}$, и обозначается как A_1 . Неperестроенная подложка Si(111) представлена треугольной решеткой с векторами трансляции $a(1,0)$ и $(a/2)(1, \sqrt{3})$ и обозначается как A_2 . Примитивная ячейка графена, обозначена как B , и имеет вектора трансляции $b(1,0)$ и $(b/2)(1, \sqrt{3})$. Решетка, повернутая относительно решетки B на угол α , обозначается как B_α . Эта решетка формируется векторами $b(\cos\alpha, \sin\alpha)$ и $(b/2)(\cos\alpha - \sqrt{3}\sin\alpha, \sin\alpha + \sqrt{3}\cos\alpha)$. При $\alpha = 0$ направление зигзаг (кресло) в графене ориентировано вдоль абсциссы (ординаты). В работе проводится анализ когерентности решетки графена B_α и подложки силицена с решетками A_1 и A_2 .

Когерентность поверхности графен/силицен(100)

На рисунке 2.10 показана обратная плотность РСУ на поверхности Si(100) (решетка A_I на рисунке 2.10 а) и графена (немного деформированная решетка B_α на рисунке 2.10 б) как функция угла ориентации α . Из рисунка видно, что $\Sigma(\alpha)$ имеет период 30° .

На рисунке 2.11 а-е, структура узлов представлена для точек а-е, показанных соответственно на рисунке 2.10. Атомы Si(100) (решетка A_I) показаны черными точками. В данном случае, атомы решетки графена разделены на две подрешетки, где одна часть атомов, занимает положения решетки B , а другая часть атомов занимает положения, смещенные от B на вектор $(b/2)(1, 1/\sqrt{3})$. На рисунке 2.11 две подрешетки графена, повернутые на угол α показаны соответственно большими и маленькими точками. Два вектора трансляции РСУ показаны стрелками, причем примитивная ячейка создается векторами и параллельными им линиями. Чтобы получить эту РСУ, решетка графена деформируется с компонентами ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{xy} или главными компонентами (e_1, e_2) (см. таблицу 2.1).

В таблице 2.1 описаны все шесть высококогерентных ориентаций графена на поверхности Si(100). Величины $\Sigma(\text{Si})$ и $\Sigma(\text{графен})$ дают соответственно обратные плотности совпадающих узлов решеток A_I и B_α , деформированных на ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{xy} ; U описывает плотность энергии упругой деформации, необходимой, чтобы получить РСУ. Напомним, что решетка B_α это одна из подрешеток графена. Вторая решетка так же должна быть рассмотрена в расчете действительной плотности совпадения атомов Si и C, обозначенной соответственно как $\Sigma'(\text{Si})$ и $\Sigma'(\text{графен})$. В некоторых случаях, например, как показано на рисунке 2.11 в-е, вторая подрешетка графена (маленькие серые точки) не имеет атомов, совпадающих с поверхностью силицена, и тогда $\Sigma'(\text{Si}) = \Sigma(\text{Si})$ и $\Sigma'(\text{графен}) = 2\Sigma(\text{графен})$. В других случаях (рисунок 2.11 а и б),

один атом второй подрешетки графена в трансляционной ячейке РСУ совпадает с атомом кремния с высокой точностью и тогда $\Sigma'(\text{Si}) = 1/2\Sigma(\text{Si})$ и $\Sigma'(\text{графен}) = \Sigma(\text{графен})$. В расчетах предполагалось, что точки второй подрешетки графена совпадают с точками решетки A_1 с высокой точностью, если их точное совпадение может быть достигнуто приложением главных деформаций не больше чем деформации, использованные чтобы получить РСУ для решетки A_1 и первой подрешетки графена B_α .

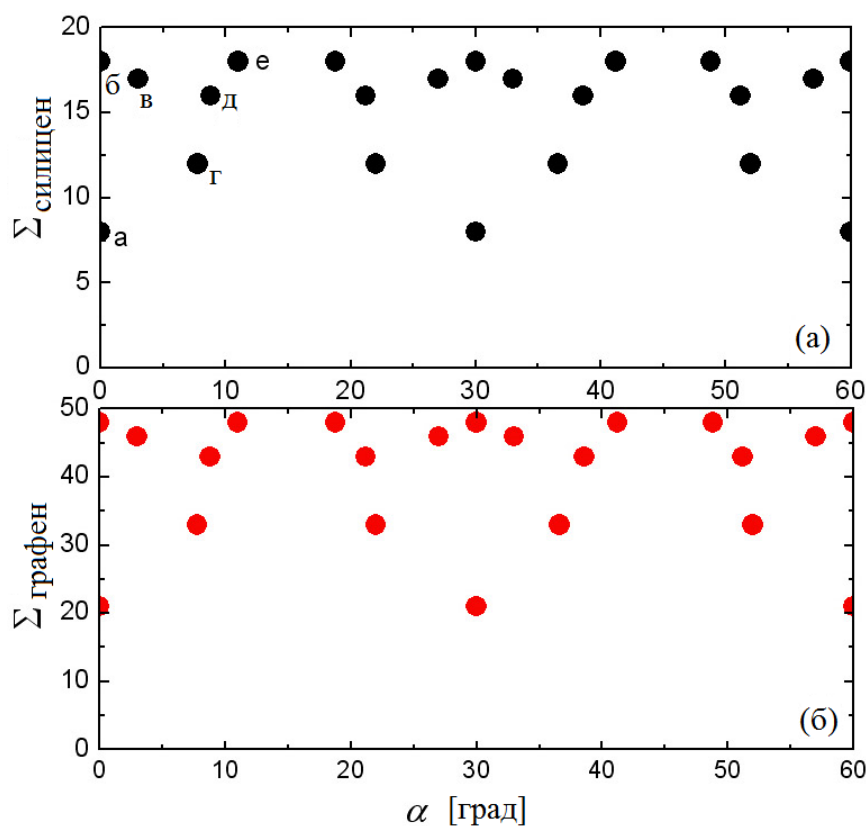


Рисунок 2.10 – Анализ когерентности графена на подложке Si(100). Обратная плотность РСУ для силицена (а) и графена (б) показана как функция угла ориентации для шести высококогерентных ориентаций

Следует отметить, что наименьшие величины $\Sigma'(\text{Si})$ и $\Sigma'(\text{графен})$ тем больше, чем выше когерентность. Наиболее когерентные узлы имеют $\alpha = n30^\circ$ при целых n , т.е., $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Для этих узлов существуют $\Sigma'4(\text{Si})$ и

$\Sigma'21$ (графен), и каждый четвертый (двадцать первый) атом Si (C) совпадает соответственно с атомом C (Si). Чтобы получить такую РСУ, графен продеформирован на $e_1 = 0,0193$ и $e_2 = 0,0087$, что соответствует $U = 2,6 \times 10^4$ ТПа. Обе положительные компоненты главных деформаций показывают, что графен слегка растянут в двух направлениях. Такие малые деформации могут быть легко реализованы на практике в виде однородного растяжения или формированием решетки дислокаций несовпадения малой плотности.

Таблица 2.1 – Параметры шести наиболее когерентных узлов структуры графен/силицен(100) (Γ – графен, Σ – силицен)

№	α (°)	Σ_c	Σ_Γ	Σ'_c	Σ'_Γ	e_1	e_2	ε_{xx}	ε_{yy}	ε_{xy}	U (10^4 ТПа)
1	$n30$	8	21	4	21	0,0193	0,0087	0,0193	0,0087	0	2,6
2	$n30$	18	48	9	48	0,0193	-0,007	0,0193	-0,007	0	1,93
3	$\pm 3+n30$	17	46	17	92	0,0129	-0,0151	-0,0022	0	0,0279	1,69
4	$\pm 7,8+n30$	12	33	12	66	-0,0005	-0,0179	-0,0178	-0,0007	0,0029	1,67
5	$\pm 8,8+n30$	16	43	16	86	0,0143	-0,0099	0,0089	-0,0045	-0,0202	1,31
6	$\pm 11,2+n30$	18	48	18	96	0,0193	-0,007	0,0008	0,0116	0,024	1,94

Следующие наиболее когерентные узлы имеют $\alpha = n30^\circ$, $\Sigma'9$ (Si) и $\Sigma'48$ (графен), где для точного совпадения графен необходимо продеформировать на $e_1 = 0,0193$ и $e_2 = 0,007$. Следует заметить, что узлы такой когерентности имеют те же углы ориентации, что и наиболее когерентные. Не смотря на то, что Σ' для второй наиболее когерентной ориентации больше, чем для наиболее когерентных узлов, это может быть энергетически более выгодно, поскольку его энергия U мала. Среди шести высококогерентных узлов, те, что имеют наименьшую плотность энергии ($U = 1,31 \times 10^4$ ТПа) являются четырема наиболее когерентными и их $\Sigma'16$ (Si) и $\Sigma'86$ (графен) в четыре раза выше, чем для наиболее когерентных ориентаций. Это показывает, что энергия,

необходимая для получения РСУ это не просто монотонная функция когерентности.

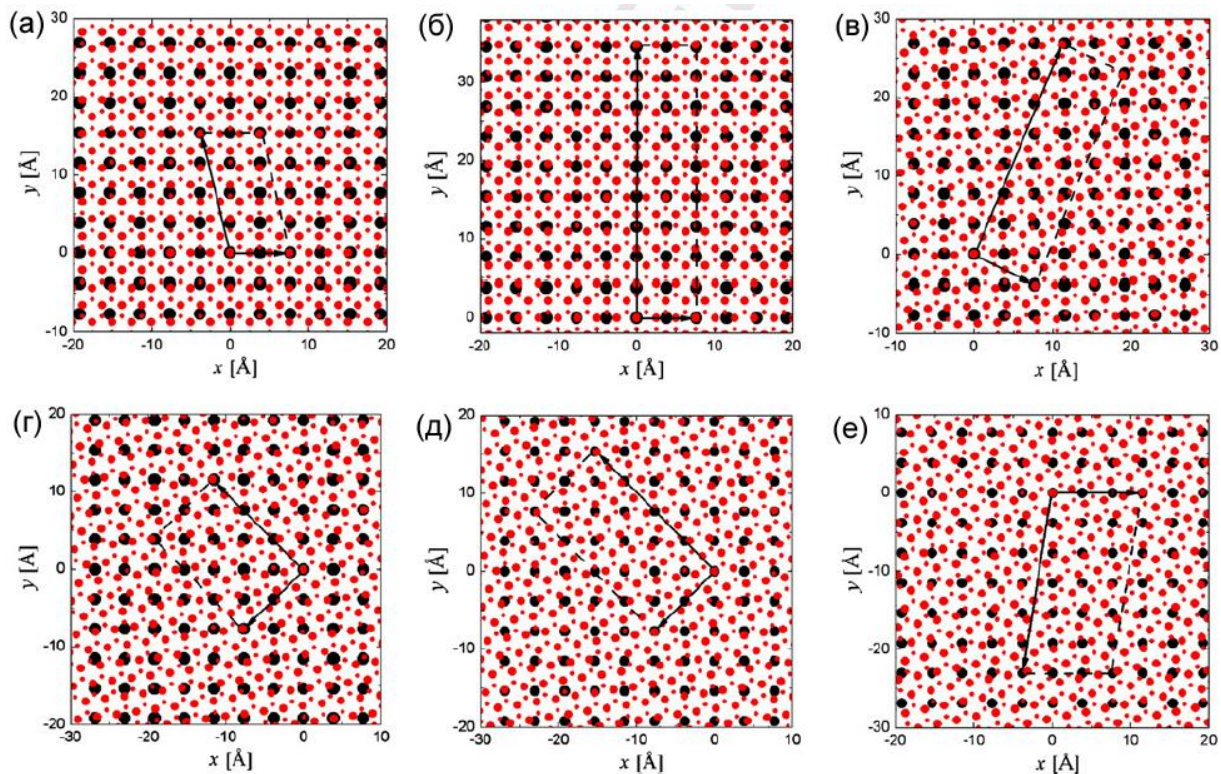


Рисунок 2.11 – Шесть высококогерентных ориентаций полученных вращением графена на поверхности силицен(100): (а) $\alpha = 0^\circ$, $\Sigma 8(\text{Si})$, $\Sigma 21(\text{графен})$; (б) $\Sigma 8$, $\Sigma 18(\text{Si})$, $\Sigma 48(\text{графен})$; (в) $\alpha = 3^\circ$, $\Sigma 17(\text{Si})$, $\Sigma 46(\text{графен})$; (г) $\alpha = 7,8^\circ$, $\Sigma 12(\text{Si})$, $\Sigma 33(\text{графен})$; (д) $\alpha = 8,8^\circ$, $\Sigma 16(\text{Si})$, $\Sigma 43(\text{графен})$ и (е) $\alpha = 11,2^\circ$, $\Sigma 18(\text{Si})$, $\Sigma 48(\text{графен})$. Стрелки соответствуют примитивной ячейке решетки совпадающих узлов. Атомы кремния показаны черным, атомы двух подрешеток графена показаны большими и маленькими красными точками

Когерентность поверхность графен/силицен(111)

На рисунке 2.12 шесть наиболее когерентных ориентаций графена (слабо деформированная решетка на рисунке 2.12 б) на поверхности силицен(111) (решетка A_2 на рисунке 2.12 б) показана, как обратная плотность РСУ для Si и

графена как функция угла ориентации α . Период функции $\Sigma(\alpha)$ равен 60° . Рисунок 2.13 а-е аналогичен рисунку 2.11 а-е, но для поверхности Si (111) и для точек, показанных на рисунке 2.12 соответственно буквами а-е.

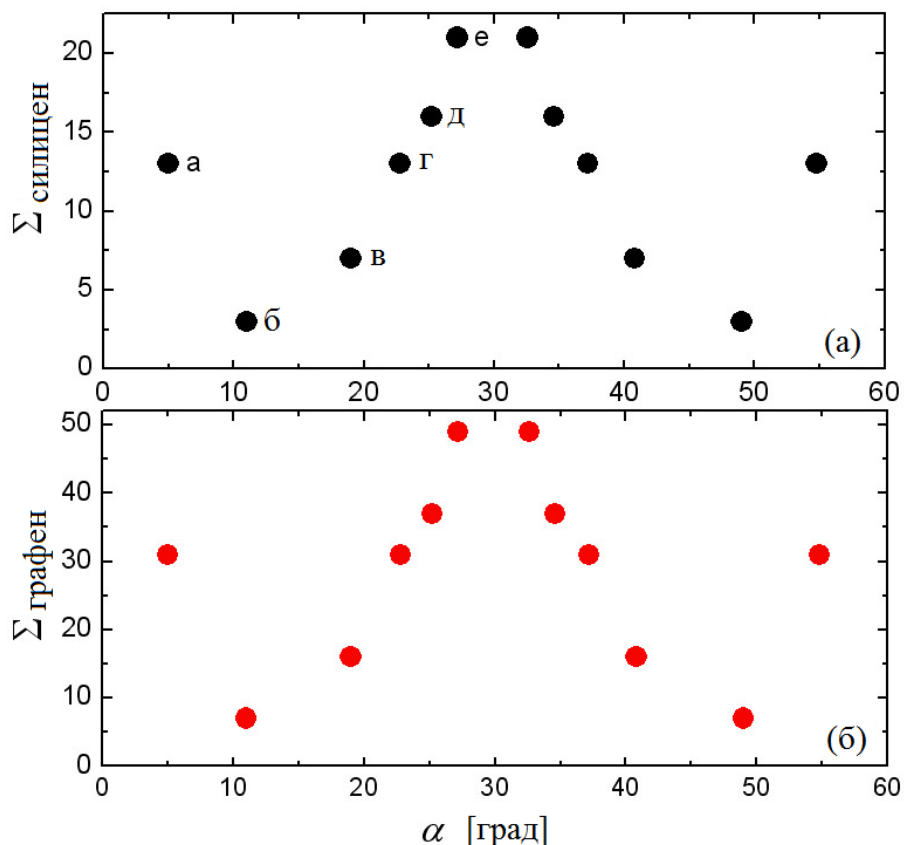


Рисунок 2.12 – Анализ когерентности для графена на поверхности Si(111)

Таблица 2.2 описывает все шесть высококогерентных ориентаций графена на поверхности силицен(111). Наиболее когерентные ориентации это $\alpha = \pm 11 + n60^\circ$, для которых $\Sigma'3/2(\text{Si})$ и $\Sigma'7(\text{графена})$. Такая высокая когерентность, когда два из трех атомов кремния совпадают с атомами углерода получена приложением очень малого гидростатического растяжения к графену, $e_1 = e_2 = 0,0008$, и при малом значении $U = 0,08 \times 10^{-4}$ ТПа. Для всех шести высококогерентных ориентаций графен/силицен(111), РСУ образована приложением гидростатического растяжения или сжатия к графену, при $e_1 = e_2$.

Таблица 2.2 – Параметры шести наиболее когерентных ориентаций графен/силицен(111)

№	α (°)	Σ_c	Σ_Γ	Σ'_c	Σ'_Γ	e_1	e_2	ε_{xx}	ε_{yy}	ε_{xy}	U (10^4 ТПа)
1	$\pm 5+n60$	8	31	13	62	-0,0099	-0,0099	-0,0099	-0,0099	0	1,18
2	$\pm 11+n60$	18	7	3/2	7	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0	0,08
3	$\pm 19+n60$	17	16	7	32	0,0112	0,0112	0,0112	0,0112	0	1,51
4	$\pm 22,8+n60$	12	31	13	62	-0,0099	-0,0099	-0,0099	-0,0099	0	1,18
5	$\pm 25,2+n60$	16	37	16	74	0,0053	0,0053	0,0053	0,0053	0	0,338
6	$\pm 27,2+n60$	18	49	21/2	49	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0	0,08

Следующие по когерентности узлы получены при деформации $e_1 = e_2 = 0,0112$ при $U = 1,51 \times 10^{-4}$ ТПа, и имеют ориентации $\alpha = \pm 19+n60^\circ$ и обратную плотность совпадающих узлов $\Sigma'7(\text{Si})$ и $\Sigma'32(\text{графен})$. Третьи когерентные узлы, полученные при меньшей деформации ($e_1 = e_2 = 0,0008$ при $U = 0,08 \times 10^{-4}$ ТПа), чем для получения вторых когерентных узлов, соответствуют $\alpha = \pm 27,2+n60^\circ$ и имеют $\Sigma'21/2(\text{Si})$ и $\Sigma'49(\text{графен})$. Так же отмечено, что первые и третьи наиболее когерентные узлы имеют одинаковую величину U , но различную когерентность.

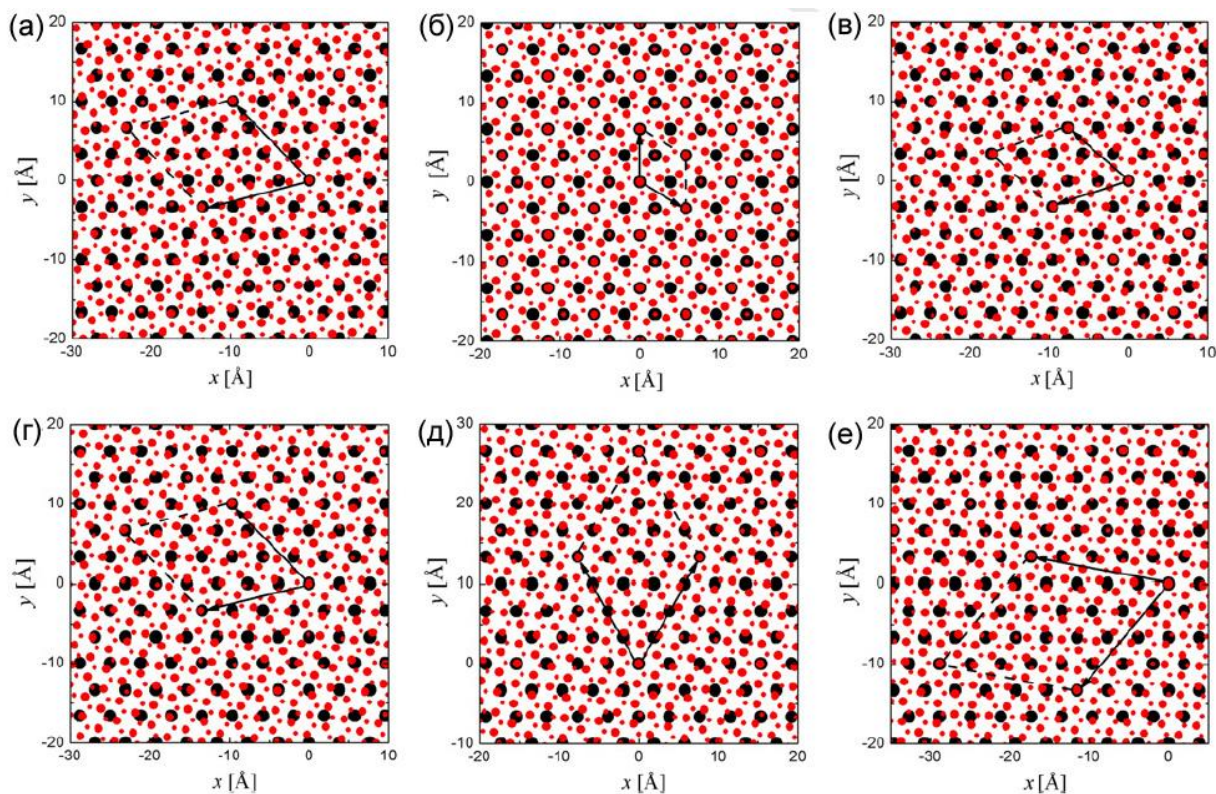


Рисунок 2.13 – Шесть высококогерентных конфигураций полученные вращением графена на поверхности силицен(111): (а) $\alpha = 5^\circ$, $\Sigma_{13}(\text{Si})$, $\Sigma_{31}(\text{графен})$; (б) $\alpha = 11^\circ$, $\Sigma_3(\text{Si})$, $\Sigma_7(\text{графен})$; (в) $\alpha = 19^\circ$, $\Sigma_7(\text{Si})$, $\Sigma_{16}(\text{графен})$; (г) $\alpha = 22,8^\circ$, $\Sigma_{13}(\text{Si})$, $\Sigma_{31}(\text{графен})$; (д) $\alpha = 25,2^\circ$, $\Sigma_{16}(\text{Si})$, $\Sigma_{37}(\text{графен})$ и (е) $\alpha = 27,2^\circ$, $\Sigma_{21}(\text{Si})$, $\Sigma_{49}(\text{графен})$

2.3.2. Графен/дисульфид молибдена

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работе [57].

Дисульфид молибдена (MoS_2) является типичным представителем переходного дихалькогенидного материала. Недавно было показано, что MoS_2 демонстрирует уникальные электронные [185-187] и оптические [188, 189] свойства, если рассматривать его в виде двумерного слоя. Подобно графену, MoS_2 также имеет гексагональную решетку, т.е. каждый атом молибдена

гексагонально уложен между двумя атомами серы. Объемный MoS_2 является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,29 эВ. Однако, однослойный MoS_2 преобразуется в прямой полупроводник с шириной запрещенной зоны 1,8 эВ [187]. Будучи сверхтонким полупроводником, монослой MoS_2 является очень интересным как материал, дополняющий графен, который не имеет запрещенной зоны в чистом состоянии.

Объединение графена и однослойного MoS_2 в гетероструктуру предполагает возможность создания устройств с различной функциональностью [190]. Недавно электронные устройства памяти были экспериментально созданы на основе такой гетероструктуры [190-193]. Гетероструктура графен/ MoS_2 обладает уникальными электрохимическими свойствами и может быть использована для электродов литиевых батарей [194, 195]. Известно, что различные способы объединения двумерных материалов в гибридные гетероструктуры позволяют контролировать и задавать необходимые свойства. Подобно гетероструктурам графен/силицен при изучении структуры графен/дисульфид молибдена важной задачей является изучение механизмов теплопроводности и поиск возможностей избежать локализацию нагрева в таких структурах.

Графен обладает очень высоким коэффициентом теплопроводности ~2500-5000 Вт/м·К [59, 196, 197]. При этом коэффициент теплопроводности MoS_2 намного ниже, порядка 1-35 Вт/м·К [198-200]. Когда графен и MoS_2 соединяются в гибридную гетероструктуру, можно рассчитать величину коэффициента теплопроводности гетероструктуры. Более того, в гибридных системах важную роль в передаче тепла играет поверхность [54,55]. Предыдущие исследования показали, что низкая теплопроводность на поверхности низкоразмерных материалов как графен и УНТ является основным ограничением для эффективной передачи тепла и его рассеяния [173-175].

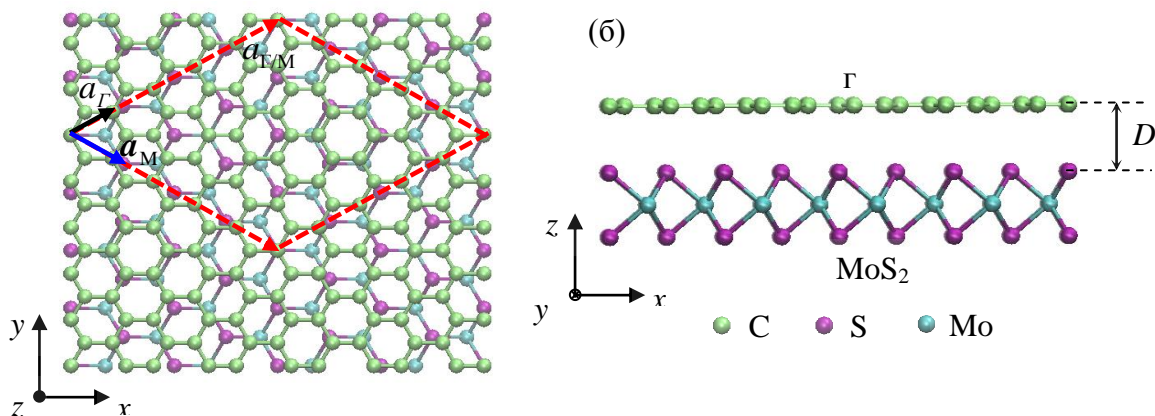


Рисунок 2.14 – Атомная структура гетероструктуры графен/ MoS_2 : (а) вид сверху и (б) вид сбоку (Γ – графен, М – дисульфид молибдена)

Постоянные решетки для графена и MoS_2 равны $a_\Gamma = 2,42 \text{ \AA}$ и $a_M = 3,12 \text{ \AA}$. Чтобы создать структуру графен/ MoS_2 , слой графена уложен на слой MoS_2 как показано на рисунке 2.14. Примитивная ячейка структуры графен/ MoS_2 показанная пунктирной линией, состоит из 4×4 ячеек MoS_2 и 5×5 ячеек графена. Постоянная решетки гетероструктуры составляет $a_{\Gamma/M} = 4 \cdot a_M = 12,48 \text{ \AA}$, при том, что графен растянут на $\sim 3 \%$. Расстояние между слоями D определяется как кратчайшее расстояние между атомами углерода и серы в направлении z и равно $3,32 \text{ \AA}$, согласно представленным в литературе данным полученным из первых принципов [201, 202]. Упаковка графена и MoS_2 описывающая их взаимное положение в соседних плоскостях имеет пренебрежимо малое влияние на структурную устойчивость и физические свойства гетероструктуры [202]. В данной работе влияние упаковки не рассматривалось. Для моделирования слоя дисульфида молибдена используется потенциал СВ, а для моделирования взаимодействия между слоями – потенциал ЛД.

В данной главе описаны рассмотренные в работе двумерные и квазидвумерные структуры: графен, наводороженный графен, гетероструктуры силицен/графен и графен/дисульфид молибдена. В случае гетероструктуры

силицен/графен исследовались как двуслойные, так и однослойные образцы. Для каждой из исследуемых структур описаны используемые модели и их параметры.

Рассмотрены различные виды наводораживания графена, которые во многом будут определять физические свойства структуры. Плотности фононных состояний, полученные в работе с использованием потенциала Айребо, показывают хорошее совпадение с экспериментом.

Приведенные в работе примеры гетероструктур получены приложением упругой деформации, которая позволяет достичь наилучшего совпадения решеток двух разнородных материалов, составляющих гетероструктуру. Показано, что даже незначительная упругая деформация графена ($<1\%$), лежащего на кристаллической подложке силицена, может приводить к появлению решетки совпадающих узлов высокой плотности, что может обеспечить особые физические свойства данной гетероструктуры. Более того, наилучшей сшивки двух материалов (в данном случае графена и силицена) можно достичь, комбинируя взаимное расположение двух высокосимметричных направлений гексагональных структур. Таким образом, показано, что упругая деформация может применяться не только для управления свойствами графена, но и для создания гетероструктур с улучшенными свойствами.

ГЛАВА 3. СТРУКТУРА ТРЕХМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА

Графен и другие полиморфы углерода, являются перспективными объектами для создания новых наноматериалов, обладающих уникальными физическими, электронными и механическими свойствами. Такие полиморфы углерода, как фуллерены и УНТ известны довольно давно и их свойства активно изучаются с момента экспериментального получения [203-205]. Достаточно подробно в литературе представлено описание различных конфигураций и структурных свойств фуллеренов [206-208] и УНТ [209, 210], а также описание возможностей их применения.

В настоящее время активно развивается технология создания новых объемных углеродных наноматериалов, состоящих из молекул фуллерена (фуллериты, фуллериды), клубков УНТ, скомканных чешуек графена и др. [20-22, 97, 211, 212]. В работах [213, 214] исследованы возможности преобразования двумерных структур в трехмерные. Как уже упоминалось, графит, а также объемные углеродные наноматериалы на основе фуллерена, УНТ и чешуек графена, образованы действием слабых межатомных сил ван-дер-ваальса, соединяющих структурные элементы, в которых атомы углерода связаны ковалентными связями. Теоретически была показана возможность существования высокопрочных трехмерных углеродных форм, построенных на основе только ковалентных связей, таких как шварцшиты [215], полибензены [216], пористые графены [217]. Эти материалы могут быть классифицированы, основываясь на типе химической связи, а также на количестве ближайших соседей, с которыми каждый атом образует ковалентную связь. Активно исследуются структурные особенности, физические и оптические свойства кристаллов на основе фуллеренов [218, 219].

Большой интерес представляют такие свойства объемных углеродных материалов, как сверхпроводимость, полевая эмиссия, несмачиваемость поверхности, ультравысокая удельная поверхность в сочетании с электропроводимостью [220]. Рассматриваются возможности использования данных материалов для создания суперконденсаторов или электродов в устройствах преобразования энергии [221, 222], а также для катализа, разделения и накопления газообразных веществ [223-226]. Разрабатываются достаточно экономичные и экологически чистые способы получения подобных материалов. Для того, чтобы развивать создание новых трехмерных материалов на основе графена и других полиморфов углерода необходимо тщательное исследование структурной устойчивости таких материалов, их свойств и влияния внешних воздействий на свойства. Кроме того, на основе различных полиморфов углерода могут быть созданы композитные материалы с различными свойствами [227, 228]. Например, в работах [229, 230] исследована структура и свойства композитов на основе УНТ и нанолент графена.

Метод МД открывает широкие перспективы для прогнозирования возможности создания новых наноматериалов на основе графена, фуллеренов и углеродных нанотрубок. Предсказание существования новых устойчивых наноструктур с необычными свойствами может дать новый импульс в изучении углеродных материалов и открыть новые возможности их практического применения.

3.1. Алмазоподобные структуры

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [231, 232].

Углеродные алмазоподобные фазы (УАФ) – это фазы, состоящие из углеродных атомов, в которых каждый атом, как в алмазной структуре, образует четыре σ -связи с соседними атомами. Эти фазы можно разделить на две группы: в фазах первой группы все атомы имеют одинаковую степень гибридизации, близкую к sp^3 , и находятся в кристаллографически эквивалентных позициях. У другой группы фаз состояния гибридизации атомов также близки к sp^3 , но кристаллографически не эквивалентны [233].

Открытие все новых необычных свойств полиморфов углерода расширяет спектр их применяемости, а, следовательно, растет и востребованность в синтезировании новых материалов на их основе. Примером являются наноалмазы, в составе которых атомы углерода имеют свойственные кристаллическому алмазу координационные числа $k = 4$ и электронные конфигурации, близкие к sp^3 [234]. Наноалмазы по происхождению делятся на три семейства – минеральные (алмазоподобные углеводородные кластеры, выделенные из нефти), космические (метеоритные) и искусственные. К наноалмазам относят достаточно разнородные по атомной структуре и физико-химическим свойствам углеродные наноматериалы, и морфология этих структур может быть достаточно многообразна. Например, sp^3 -атомы могут входить в состав наноигл, нановолокон, наноусов и т.д. Различными способами можно осуществлять переход от sp^3 - к sp^2 состоянию, например, в результате термообработки. Эти материалы привлекают внимание в качестве антифрикционных материалов и добавок к маслам, а также для получения металлоалмазных упрочняющих покрытий [235]. Существуют разработки для применения наноалмазов в медицине и биологии.

К настоящему времени экспериментально синтезированы и теоретически исследованы несколько УАФ, например, кубический алмаз [236], гексагональный политип алмаза (2Н политип – лонсдейлит) [237],

полимеризованный кубический фуллерит C_{24} [238, 239], углеродная C_8 фаза высокой плотности (примеры показаны на рисунке 3.1) [240].

Новые гибридные ($sp^2 + sp^3$) каркасные наноструктуры углерода могут возникать при условии, что пары атомов, располагающихся на противоположных стенках sp^2 -нанокластеров, образуют между собой прямые ковалентные связи, т.е. переходят из sp^2 в sp^3 состояние. Следовательно структурным элементом таких ковалентных наноструктур должна быть зонтообразная группа атомов, включающая пару sp^3 -атомов. Тогда формирование подобных каркасных структур можно представить как результат "сшивки" двух sp^2 -атомных слоев связями по краям и в центре. Конструирование данных наноструктур ($sp^2 + sp^3$) возможно по алгоритму, сходному с таковым для графитоподобных фуллеренов. Как известно, оболочки фуллеренов состоят из 12 пентагональных C_5 и $n/2-10$ ($n \geq 20$) гексагональных C_6 колец sp^2 атомов. Простейшие каркасные наноструктуры ($sp^2 + sp^3$) будут включать два sp^3 атома и варьируемое число sp^2 атомов. Минимальное число последних можно определить, если учесть, что в любой замкнутой структуре должны присутствовать 12 пентагонов C_5 и упомянутая зонтообразная структурная группа, обеспечивающая связь С—С между стенками. Все остальные структурные элементы (для выпуклых наноструктур) — гексагоны C_6 . Из-за наличия центральной связи морфология таких структур отличается от сферической и будет близка к диску.

Ряд алмазоподобных фаз предсказан и рассчитан в результате теоретического анализа. Одним из примеров является суперкубан, структура которого получается сшивкой углеродных каркасов молекул кубана, соединенных между собой углерод-углеродными связями по направлениям диагоналей куба. Была предложена наноалмазная фаза из полимеризованных нанотрубок (4,0), а теоретические исследования показали, что структура такой фазы представляет собой ковалентно связанные нанотрубки (4,0) [241]. В

результате проведенных расчетов авторами установлено, что кристалл из полимеризованных нанотрубок является полупроводником с шириной запрещенной зоны 3,18 эВ [241]. Методом МД были исследованы структуры карбиноидных слоев, карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов и получены их основные характеристики [242]. Структурные характеристики УАФ, получаемых из фуллереноподобных кластеров в [243].

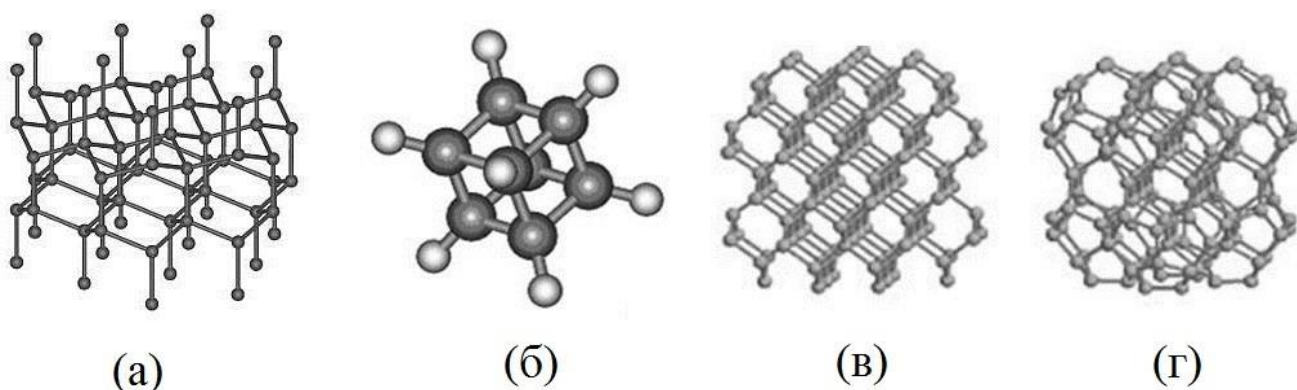


Рисунок 3.1 – (а) Лонсдейлит, (б) кубан, (в, г) алмазоподобные нанокристаллиты [26]

Ряд структур был получен химическим синтезом, например, димер C_{120} , состоящий из фуллеренов C_{60} , и димер C_{130} , состоящий из фуллеренов C_{60} и C_{70} [244]. Активно ведутся исследования полимеров на основе фуллерена C_{60} [245, 246]. Например, исследовано влияние гидростатического давления на формирование кластеров из фуллеренов C_{60} и показано, что приложение давления приводит к формированию димеров, в то время как увеличение температуры приводит к их разрушению [246].

Алмазоподобные кластеры на основе фуллереноподобных молекул C₂₄ и C₄₈

Была высказана гипотеза о возможности существования алмазоподобных фаз на основе кристаллообразующих фуллереноподобных молекул C₂₄ и C₄₈, которые представляют собой одну из разновидностей УАФ, получаемых в процессе сшивки углеродных каркасов фуллереноподобных молекул. Исходные структуры кластеров, исследуемых в данной работе, показаны на рисунке 3.2.

Согласно работе [26], один и тот же фуллерен можно использовать для создания различных кластерных структур. В данной работе рассматриваются три варианта сшивки ковалентными связями фуллереноподобных молекул C₂₄ и два варианта для молекул C₄₈. В первом случае - это структуры СА4 (рисунок 3.2 а, а'), СА6 (рисунок 3.2 б, б') и СА9 (рисунок 3.2 в, в'), а во втором случае – СА4 (рисунок 3.2 г, г') и СА7 (рисунок 3.2 д, д'). Название структур соответствует типу соединения двух фуллеренов между собой, например, структура СА4 получается сшивкой по квадратной грани, СА6 – по ребру, СА7 – по восьмиграннику, а СА9 – по шестиграннику. Длины четырех углеродных связей (L_1, L_2, L_3, L_4) приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Параметры элементарной ячейки алмазоподобных фаз СА4, СА6 и СА7 [26]

СА4		СА6		СА7	
$a, \text{Å}$	$L, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$L, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$L, \text{Å}$
5,866	1,5910	4,413	1,5601	7,38	1,5665

Для получения равновесного состояния рассматриваемых структур выполняется минимизация энергий в системе с помощью многократной корректировки координат атомов по методу градиентного спуска, которая

прекращается, если изменение энергии или силы меньше заданных малых значений. В этот момент система достигает локального или глобального минимума потенциальной энергии, причем, результат может зависеть от начальной конфигурации системы.

Рассмотрим молекулу CA_4 , образованную сшивкой двух фуллеренов C_{24} по грани, имеющей форму квадрата. Структура молекулы до (а, а') и после (б, б') релаксации представлена на рисунке 3.3 в проекциях на плоскости xu (а, б) и xz (а', б'). Атомы углерода А, В, С и D (см. рисунок 3.3 а), образующие четыре ковалентные связи, в исходном состоянии соединены друг с другом под прямым углом, однако после релаксации углы между ковалентными связями отклоняются от 90° (рисунок 3.3 б и б').

Далее рассмотрим алмазоподобный кластер CA_6 , образованный сшивкой двух фуллеренов C_{24} по ребру шестигранника АВ и CD, структура которого до (а, а') и после (б, б') релаксации представлена на рисунке 3.4 в проекциях на плоскости xu (а, б) и xz (а', б'). Аналогично ранее рассмотренному кластеру CA_4 , в структуре CA_6 после релаксации наблюдается трансформация квадрата ABCD в параллелограмм (рисунок 3.4 а, б). В исходной структуре фуллерена C_{24} также имеются атомы (например, 1, 2, 3 и 4 на рисунке 3.4), соединенные ковалентными связями и расположенные под углом 90° , которые смещаются в процессе релаксации, формируя ромб (рисунок 3.4 б). Аналогичная трансформация квадратов в фуллерене C_{24} наблюдалась и при релаксации кластера CA_4 . В обоих случаях трансформация структуры при релаксации приводит к небольшому удлинению (сжатию) вдоль оси x (y).

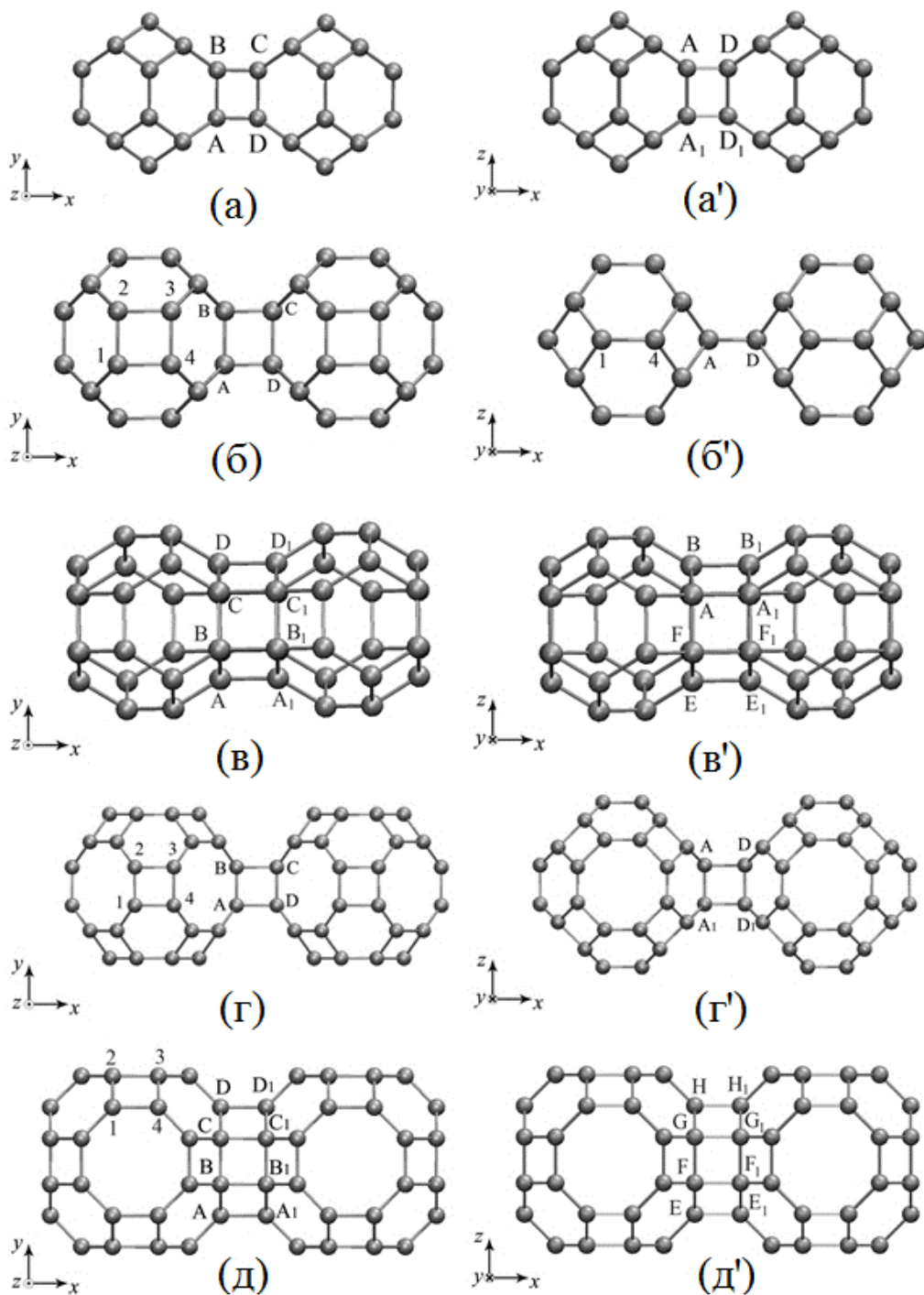


Рисунок 3.2 – Исходные структуры кластеров из фуллереноподобных молекул C_{24} и C_{48} в двух проекциях: (а, а') CA_4 , образованная сшивкой фуллеренов C_{24} , (б, б') CA_6 , образованная сшивкой фуллеренов C_{24} , (в, в') CA_9 , образованная сшивкой фуллеренов C_{24} , (г, г') CA_4 , полученного сшивкой фуллеренов C_{48} , (д, д') CA_7 , полученного сшивкой фуллеренов C_{48}

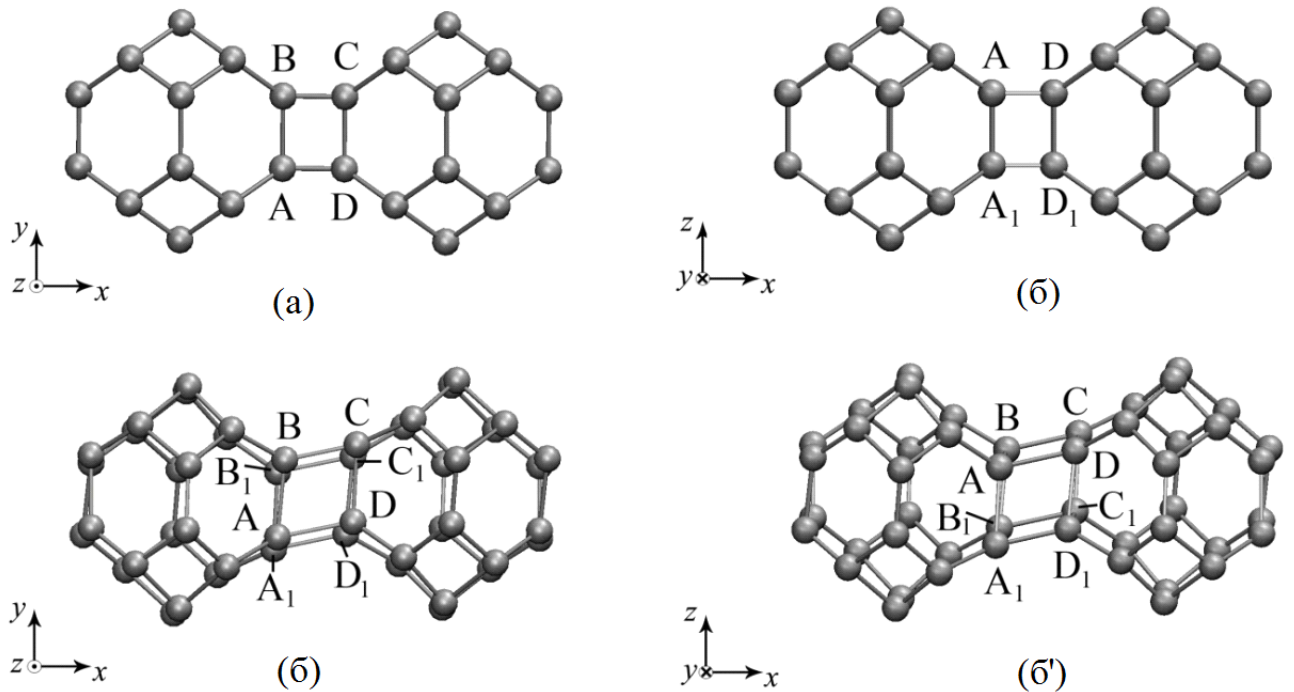


Рисунок 3.3 – Исходная (а, а') и равновесная (б, б') структура фазы СА4, образованная сшивкой фуллеренов C_{24} , в проекциях на плоскости xy (а, б) и xz (а', б')

На рисунке 3.5 показано структурное соединение СА9, образованное сшивкой фуллеренов C_{24} по шестигранникам (на рисунке 3.5 а, а' они обозначены ABCDEF и $A_1B_1C_1D_1E_1F_1$). Релаксация алмазоподобного кластера СА9 приводит к разрыву двух углеродных связей - B_1C_1 и EF , и исходная структура трансформируется в фазу, представленную на рисунке 3.5 б, б', обладающую симметричной структурой. Данную структуру можно отнести к углеродной нанотрубке с закрытыми концами, в которой все атомы углерода имеют три ковалентные связи по типу sp^2 -гибридизации.

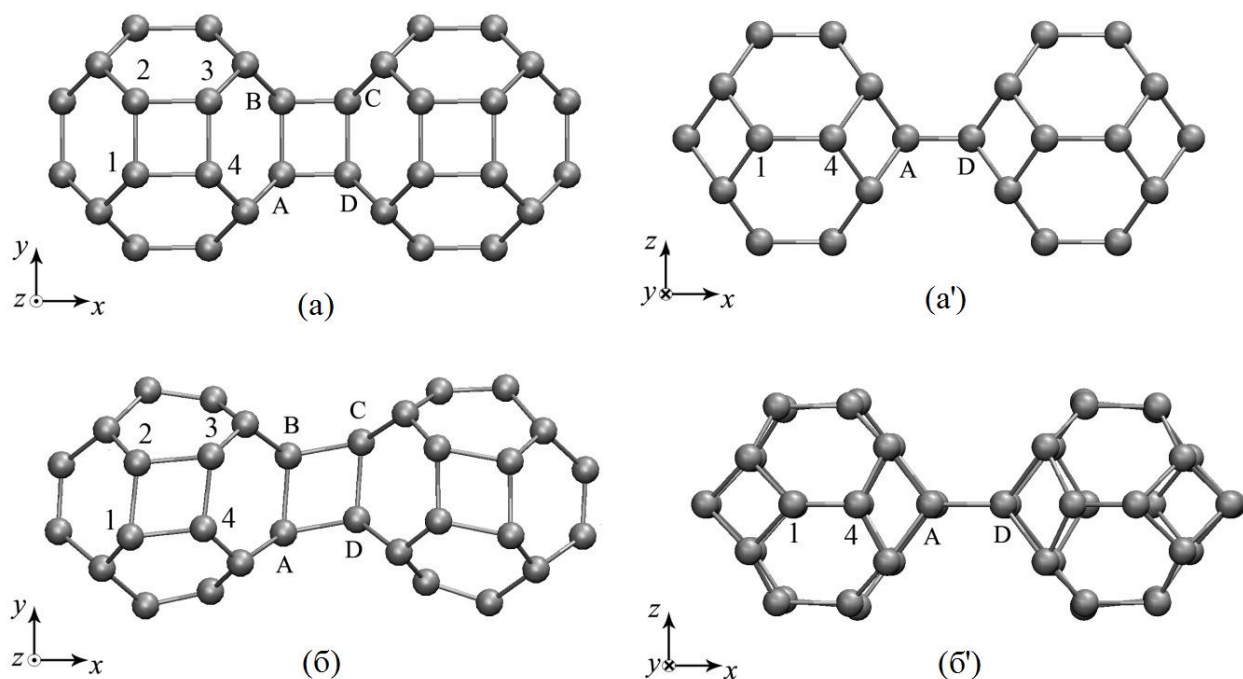


Рисунок 3.4 - То же, что на рисунке 3.3, но для структуры СА6

Структура алмазоподобного кластера СА4, полученного сшивкой фуллерена C_{48} по квадратной грани, представлена на рисунке 3.6 в исходном (а, а') и релаксированном (б, б') состоянии в проекциях на плоскости xu (а, б) и xz (а', б'). Аналогично алмазоподобным кластерам СА4 (рисунок 3.3) и СА6 (рисунок 3.4) полученным сшивкой фуллеренов C_{24} , атомы углерода, образующие квадраты, например, ABCD или 1234 (рисунок 3.6 а), меняют свои положения, формируя параллелограммы (рисунок 3.6 б). Необходимо отметить, что равновесная структура алмазоподобного кластера СА4 из фуллерена C_{24} (рисунок 3.3 б, б') более симметричная, чем СА4 из фуллерена C_{48} (рисунок 3.6 б, б'), хотя в обоих случаях за счет трансформации структуры при релаксации наблюдается удлинение (сжатие) кластера вдоль оси x (y). Однако в отличие от СА4 из C_{24} в кластере СА4 из C_{48} происходит разрыв углеродных связей CD и AA₁ (см. рисунок 3.6 б, б').

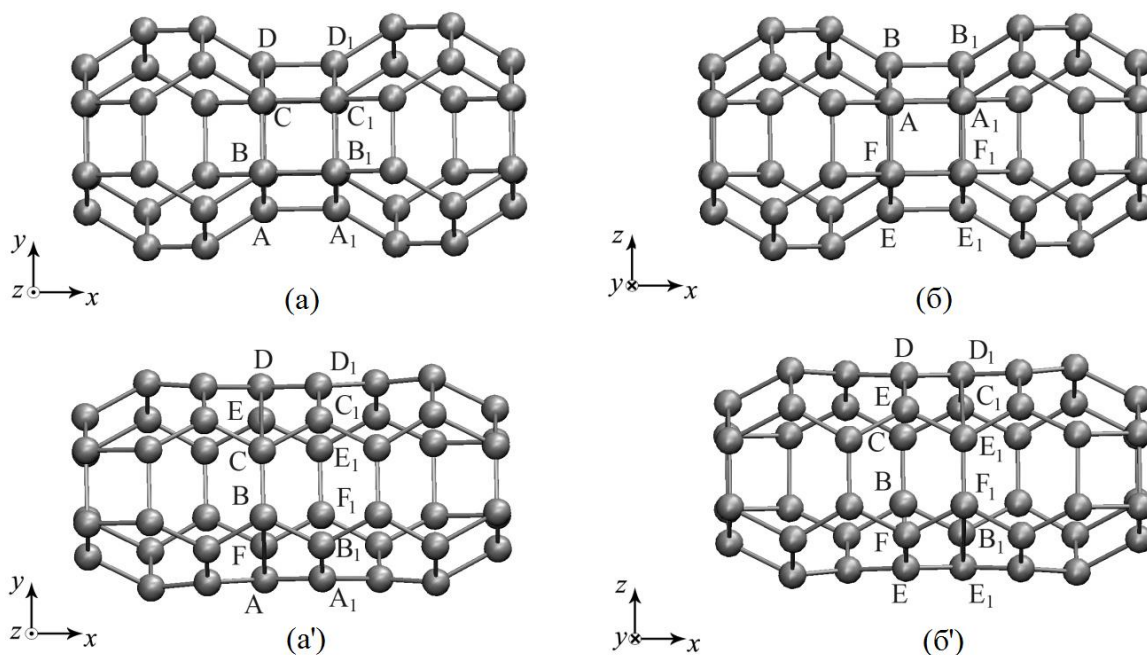


Рисунок 3.5 – То же, что на рисунке 3.3, но для структуры SA9

На рисунке 3.6 б, б' изображена равновесная структура, полученная релаксацией «идеальной» исходной структуры более высокой симметрии. Новая низкосимметричная структура образовалась из-за развития малой (величины порядка ошибок округления) асимметрии молекулы. Для получения других возможных конфигураций проведены расчеты с измененной исходной геометрией молекулы. Это сделано с целью поиска равновесных конфигураций имеющих топологию исходной структуры, иными словами, для того, чтобы избежать разрыва ковалентных связей в ходе релаксации. Для алмазоподобного кластера SA4 из фуллерена C₄₈ перед релаксацией кубическая структура атомов ABCDA₁B₁C₁D₁ преобразована в усеченную пирамиду (тип A) или в сложную фигуру (тип B).

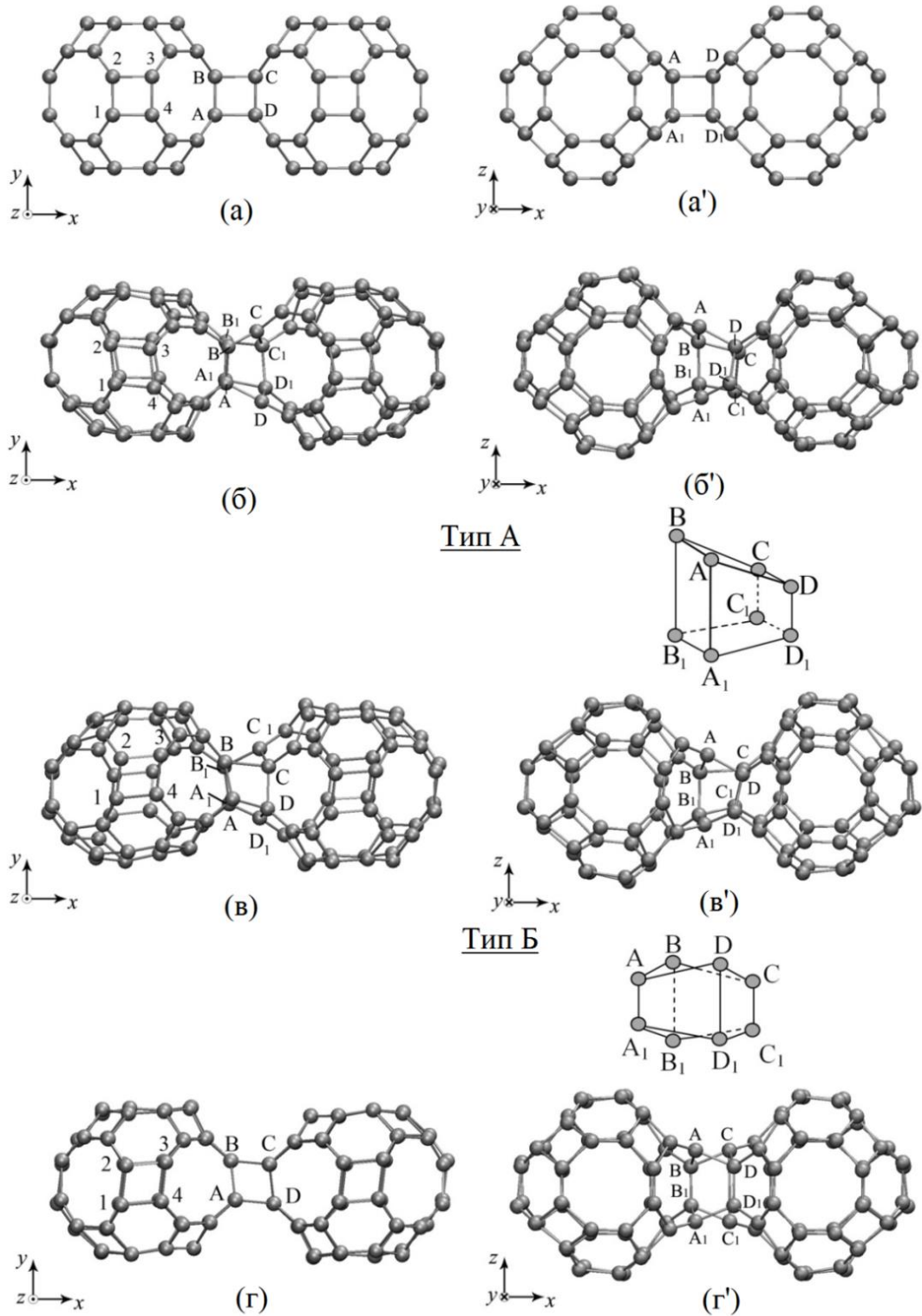


Рисунок 3.6 – Исходная (а, а') и равновесная (б, б') структура алмазоподобного кластера SA4, полученного сшивкой фуллеренов C₄₈ в проекциях на плоскости xy (а, б) и xz (а', б'). Релаксированная структура кластера SA4 типа А (в, в') и типа Б (г, г') в двух проекциях

Данные отклонения атомов в исходном состоянии наследуются в релаксированных структурах, показанных на рисунке 3.6 в, в' и г, г', соответственно, в проекции на плоскости $xу$ (в, г) и xz (в', г'). Релаксация модифицированных структур СА4 типа А и типа Б также приводит к разрыву связей, как и при релаксации исходной структуры (на рисунке 3.6 в' и на рисунке 3.6 г' видна разорванная связь AA_1). Однако алмазоподобный кластер СА4 типа Б (рисунок 3.6 г, г') имеет более симметричную равновесную форму, чем кластеры, представленные на рисунке 3.6 б, б' и рисунок 3.6 в, в'. Таким образом, найти равновесную конфигурацию алмазоподобного кластера СА4 из фуллерена C_{48} , сохраняющего идеализированную топологию, показанную на рисунке 3.6 а, а' не удалось. Тем не менее, во всех релаксированных структурах остаются атомы углерода с четырьмя ковалентными связями. Следует отметить, что представленные расчеты не могут служить доказательством отсутствия равновесных структур с топологией, показанной на рисунке 3.6 а, а'. Возможно, что существует такая исходная конфигурация, которая при релаксации сохранила бы данную топологию. Поиск начальных условий, при которых разрыва связей не происходит, требует дальнейших исследований.

Наиболее сложной структурой, по сравнению с уже рассмотренными, обладает алмазоподобный кластер СА7, имеющий большое число атомов углерода в sp^3 состоянии в месте сшивки фуллеренов C_{48} (рисунке 3.7 а, а'). Равновесная структура, полученная в результате релаксации исходной структуры СА7 с возмущениями порядка ошибок округления, представлена на рисунке 3.7 б и б'. Из рисунка видно, что в отличие от предыдущих рассмотренных структур, ковалентные связи, расположенные под прямым углом и образующие квадрат, могут трансформироваться не в параллелограмм, а в равнобедренную трапецию, как, например, BCC_1B_1 . Разрыва ковалентных связей в ходе релаксации структуры СА7 не наблюдалось. Однако отклонение углов между ковалентными связями от 90° при релаксации наблюдается у всех

исследуемых алмазоподобных кластеров, благодаря чему их структура не симметрична. Изменение начальных условий для структуры СА7 не привело к повышению симметрии в равновесном состоянии. Так, например, разворот на 10° плоскости ABCD относительно $A_1B_1C_1D_1$ (рисунок 3.7 а, а') слабо повлиял на вид равновесной структуры, показанной на рисунке 3.7 в, в'.

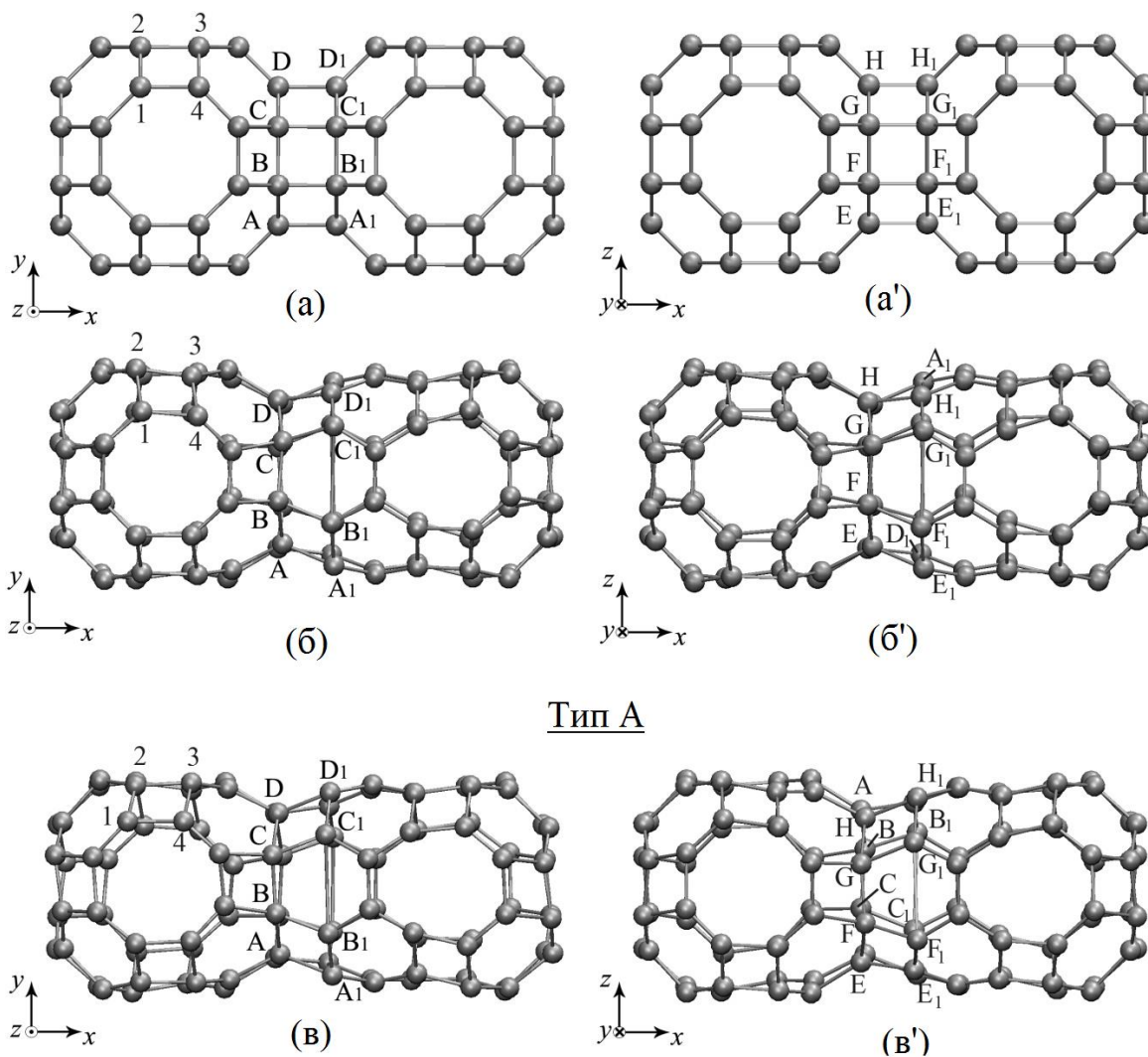


Рисунок 3.7 – Исходная (а, а') и равновесные (б, б') структуры алмазоподобного кластера СА7, полученного сшивкой фуллеренов C_{48} , в проекциях на плоскости xy (а, б) и xz (а', б'). Равновесная модифицированная структура СА7 типа А (в, в') в двух проекциях

Поскольку равновесные углы между ковалентными связями в sp^3 состоянии в кристалле алмаза равны $109,47^\circ$, то следует ожидать, что в наиболее стабильной конфигурации углы вблизи атомов с четырьмя соседями в рассмотренных структурах будут стремиться к данной величине. Анализ всех исследованных структур показал, что формирование устойчивых конфигураций связано с понижением симметрии идеализированных структур и, более того, может сопровождаться разрывом некоторых ковалентных связей. Чаще всего в структуре остаются атомы с четырьмя ковалентными связями, но релаксация структуры СА9 привела к формированию структуры аналогичной углеродной нанотрубке с закрытыми концами, где все атомы имеют по три ковалентные связи (см. рисунок 3.5).

Для всех исследованных кластеров, состоящих из N атомов, рассчитана величина полной потенциальной энергии P_Σ после релаксации структуры. Кроме того, рассчитана энергия одной связи С-С в алмазе $P_0 = 3,725$ эВ. В таблице 3.2 для исследованных структур представлены значения P_Σ и $P = P_\Sigma/N - 1,5 \cdot P_0$, где $1,5 \cdot P_0$ – это оценка энергии одного атома, имеющего три ковалентные С-С связи. Таким образом, величина P характеризует разностную удельную потенциальную энергию кластеров относительно алмаза. Сравнение значений величины потенциальной энергии на атом для алмазоподобных кластеров, полученных из C_{24} , показывает, что наименьшей энергией P обладает структура СА4, а наибольшей СА9 (соответственно $P_{СА4} = 5,839$ эВ/атом и $P_{СА9} = 6,421$ эВ/атом). Из сравнения потенциальных энергий на атом алмазоподобных кластеров из фуллерена C_{48} видно, что структура СА4 также обладает наименьшей величиной P . Необходимо упомянуть, что величина потенциальной энергии P для СА4 и СА7, полученных сшивкой C_{48} , почти не зависит от топологии.

Таким образом, релаксация идеализированных исходных форм алмазоподобных кластеров СА4 и СА6, полученных сшивкой фуллеренов C_{24} ,

не приводит к разрыву ковалентных связей, но приводит понижению симметрии за счет отклонения углов между ковалентными связями от 90° . Формирование равновесной структуры в процессе релаксации алмазоподобного кластера CA9, также полученного сшивкой фуллеренов C_{24} , приводит к разрыву некоторых ковалентных связей между атомами с координационным числом $k = 4$ и к формированию симметричного кластера в котором все атомы углерода имеют три ковалентные связи.

Таблица 3.2 – Потенциальная энергия системы после релаксации алмазоподобных фаз

Фуллереноподобная молекула	Алмазоподобный кластер		P_Σ , эВ	N	$P = P_\Sigma/N - 1,5P_0$, эВ/атом
C_{24}	CA4	исходная структура	280,29	48	0,252
	CA6	исходная структура	282,38	48	0,296
	CA9	исходная структура	308,21	48	0,834
C_{48}	CA4	исходная структура	589,31	96	0,682
		Тип А	589,08	96	0,68
		Тип В	589,8	96	0,687
	CA7	исходная структура	600,61	96	0,802
		Тип А	600,4	96	0,8

При релаксации алмазоподобной молекулы CA4, полученной сшивкой фуллеренов C_{48} по квадратным граням, всегда происходит разрыв нескольких

связей между атомами с координационным числом $k = 4$, но часть атомов сохраняет четыре ковалентные связи. Разрывы ковалентных связей не наблюдались в равновесной структуре СА7, полученной сшивкой фуллеренов C_{48} по восьмигранникам.

В исходной идеализированной структуре всех исследуемых алмазоподобных кластеров углы между некоторыми ковалентными связями прямые, но релаксация структуры привела к отклонению всех таких углов от 90° . Квадратные грани могут трансформироваться либо в параллелограммы, либо в равнобедренные трапеции. Анализ показал, что после релаксации структуры, минимальной величиной потенциальной энергии на атом обладают алмазоподобные кластеры СА4, получаемые сшивкой фуллеренов C_{24} или C_{48} по ребру и, следовательно, такая сшивка фуллеренов является энергетически более выгодной по сравнению со сшивкой по любой из граней.

УАФ на основе кластеров фуллереноподобных молекул

Из фуллереноподобных молекул различной конфигурации могут быть сконструированы трехмерные углеродные алмазоподобные фазы. Устойчивые углеродные фазы обсуждались в работе [26], и, исходя из представленных там расчетов, в данной работе будут исследованы алмазоподобные фазы, состоящие из фуллереноподобных молекул. Согласно [26, 243], один и тот же фуллерен можно использовать для создания различных алмазоподобных фаз, поскольку могут отличаться методы сшивки. Название УАФ соответствует типу соединения двух фуллеренов между собой, например, структура с обозначением А образуется «совмещением», а с обозначением В – «сшивкой» (рисунок 3.8). Исходные параметры алмазоподобных фаз СА1, СА2, СА3, СА4, СА5, СА6, СА7, СА8, СА9 и СВ полученные в работах [26, 243] приведены в таблице 3.3. Фуллереноподобные молекулы, из которых составлены

исследуемые структуры, показаны на рисунке 3.3: C_4 , C_6 , C_8 , C_{16} , C_{24} и C_{48} . Среди десяти УАФ, исследуемых в данной работе (рисунок 3.9), составным элементом которых является фуллереноподобная молекула, восемь (СА1, СА3, СА4, СА6, СА7, СА8, СА9, СВ) имеют кубическую анизотропию, фаза СА2 имеет гексагональную анизотропию и фаза СА5 – тетрагональную [26].

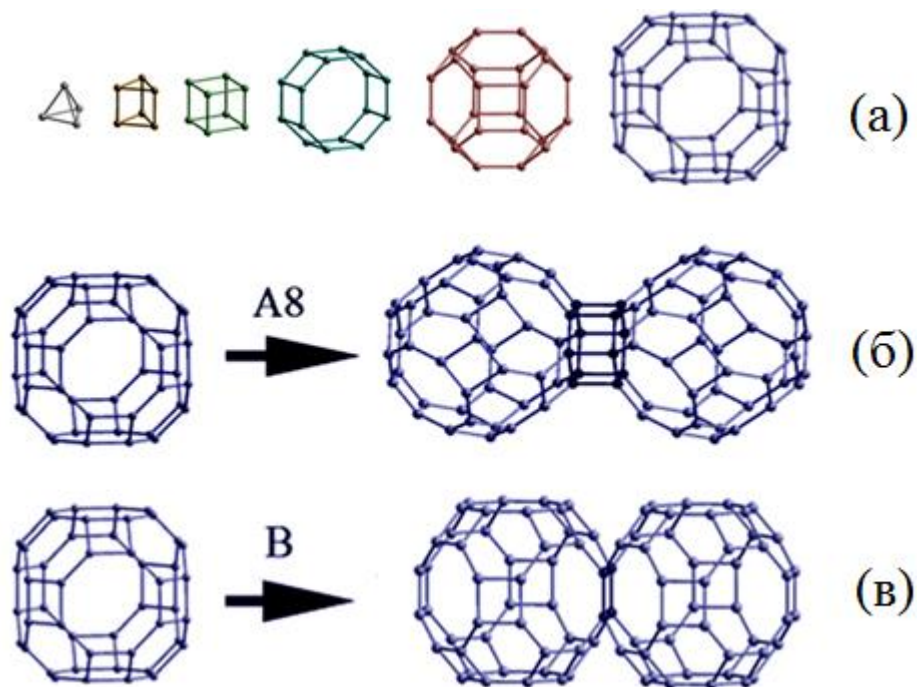


Рисунок 3.8 – (а) Фуллереноподобные молекулы C_4 , C_6 , C_8 , C_{16} , C_{24} , C_{48} . (б, в) Два способа соединения фуллереноподобных молекул в кластер: шивка и совмещение

Для получения равновесного состояния рассматриваемых структур выполняется минимизация энергий с последующей релаксацией. Все структуры релаксируются до того момента, пока не будет достигнут локальный или глобальный минимум потенциальной энергии системы. То есть релаксация заканчивается в тот момент, когда один из критериев (энергия или сила) достигает заданной величины. После нескольких численных экспериментов найдены критические значения энергии и силы соответственно равные 10^{-24} и

10^{-26} эВ/Å. Энергия, достижение которой означает достижение локального минимума потенциальной энергии является безразмерной величиной, и представляет собой минимальную разность энергии между соседними итерациями. Температура в системе поддерживается с помощью термостата Носе-Хувера близкой к 0 К. Ньютоновские уравнения движения атомов интегрируются по алгоритму Верле четвертого порядка. Далее проводится расчет модулей податливости s_{ij} и модулей жесткости c_{ij} .

Таблица 3.3 – Характеристики десяти УАФ [26, 243]

УАФ	$L_1, \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$L_3, \text{Å}$	$L_4, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$\rho, \text{г/см}^3$	N	$N_{\text{общ}}$
СА1	1,4061	1,4945	1,4945	1,4945	7,474	1,529	32	256
СА2	1,4414	1,5431	1,5437	1,5726	5,037	2,203	12	96
СА3	1,4464	1,5702	1,5702	1,5702	4,811	2,867	16	128
СА4	1,4558	1,557	1,591	1,591	5,866	2,372	24	192
СА5	1,5053	1,5106	1,5886	1,5788	7,045	2,679	32	256
СА6	1,5601	1,5601	1,5601	1,5601	4,413	2,786	12	96
СА7	1,5014	1,5014	1,5665	1,5665	7,38	2,382	48	384
СА8	1,5047	1,5998	1,4966	1,5833	8,967	-	96	768
СА9	1,5389	1,4830	1,6139	1,5107	12,244	-	192	1536
СВ	1,499	1,5404	1,4919	1,4919	9,396	2,308	96	768

Для расчета модулей податливости s_{ij} к ячейке моделирования прикладывается линейно увеличивающееся во времени напряжение с одной ненулевой компонентой и вычисляются возникающие при этом деформации. Оказалось, что для деформаций менее 2 % кривые напряжение-деформация практически линейны и по наклонам данных кривых из закона Гука рассчитывались искомые константы s_{ij} . Пример кривой напряжение-

деформация для структуры АЗ показан на рисунке 3.8 в. Из графика видно, что, например, константа $s_{11} = \sigma_{xx}/\sigma_{yy} = 2,86$ ТПа.

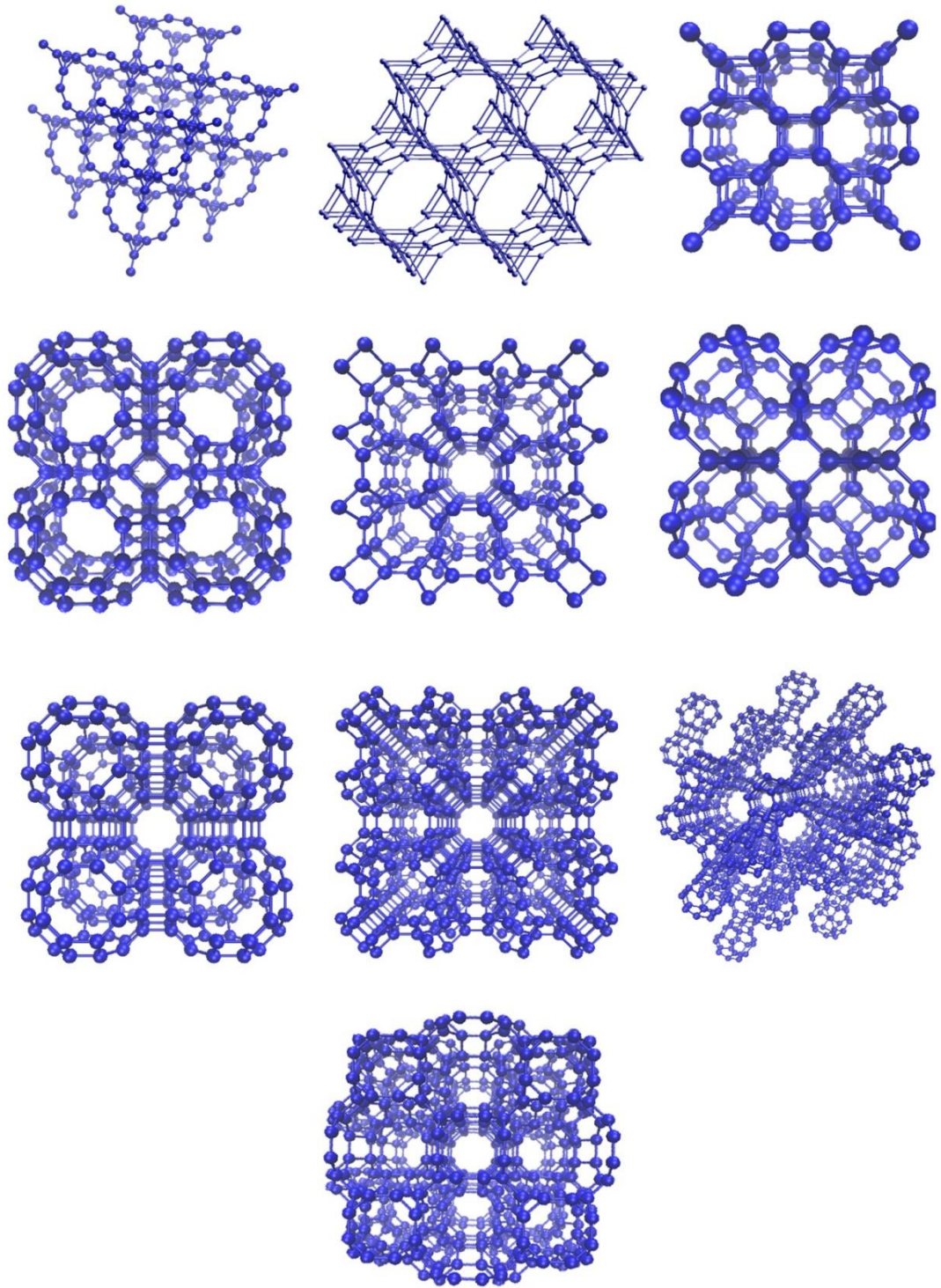


Рисунок 3.9 – (а-к) Углеродные алмазоподобные фазы соответственно СА1, СА2, СА3, СА4, СА5, СА6, СА7, СА8, СА9 и СВ в трехмерном изображении

Кроме того, рассчитать модули податливости и жесткости можно из обратного расчета, когда к ячейке моделирования прикладывается линейно увеличивающаяся во времени деформация с одной ненулевой компонентой и вычисляются возникающие при этом напряжения. Полученные значения напряжений позволяют рассчитать модули жесткости c_{ij} из которых затем рассчитываются модули податливости s_{ij} .

Для кубического кристалла достаточно рассчитать только три модуля податливости из выражения

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}.$$

Здесь подразумевается соответствие $\varepsilon_{xx} \rightarrow \varepsilon_1$, $\varepsilon_{yy} \rightarrow \varepsilon_2$, $\varepsilon_{zz} \rightarrow \varepsilon_3$, $2\varepsilon_{yz} \rightarrow \varepsilon_4$, $2\varepsilon_{xz} \rightarrow \varepsilon_5$, $2\varepsilon_{xy} \rightarrow \varepsilon_6$, $\sigma_{xx} \rightarrow \sigma_1$, $\sigma_{yy} \rightarrow \sigma_2$, $\sigma_{zz} \rightarrow \sigma_3$, $\sigma_{yz} \rightarrow \sigma_4$, $\sigma_{xz} \rightarrow \sigma_5$, $\sigma_{xy} \rightarrow \sigma_6$ и s_{11} , s_{12} и s_{44} – матричные модули податливости кубического кристалла. Для гексагональной анизотропии закон Гука выглядит следующим образом

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix},$$

где s_{11} , s_{33} , s_{44} , s_{12} , s_{13} , $s_{66} = 2(s_{11} - s_{12})$ – матричные модули податливости гексагонального кристалла.

Модули жесткости для структур с кубической анизотропией рассчитываются с учетом модулей податливости следующим образом

$$c_{11} + c_{12} = \frac{s_{11}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})}, \quad c_{11} - c_{12} = \frac{1}{s_{11} - s_{12}}, \quad c_{44} = \frac{1}{s_{44}},$$

а для структур с гексагональной анизотропией как

$$c_{11} + c_{12} = \frac{s_{33}}{s}, \quad c_{11} - c_{12} = \frac{1}{s_{11} - s_{12}}, \quad c_{13} = -\frac{s_{13}}{s}, \quad c_{33} = \frac{(s_{11} + s_{12})}{s}$$

$$c_{44} = \frac{1}{s_{44}}, \quad c_{66} = \frac{1}{s_{66}},$$

где $s = s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2 > 0$.

На основании значений модулей податливости для УАФ с кубической и гексагональной анизотропией проанализирована изменчивость упругих «технических коэффициентов» (модуля Юнга, коэффициента Пуассона и модуля сдвига). «Технические коэффициенты» были рассчитаны соавторами согласно формулам, приведенным в работах [247-251].

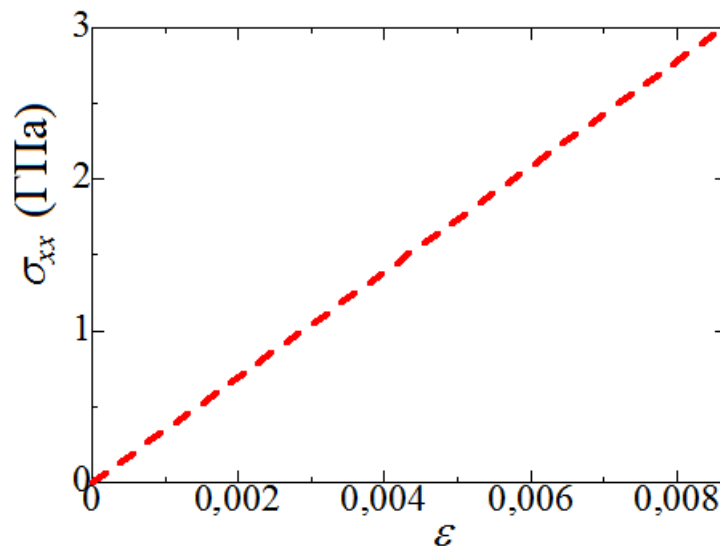


Рисунок 3.10 – Пример кривой напряжение-деформация для структуры СА3

Сравнение результатов, полученных двумя различными методами расчета (в первом случае задаются напряжения, а во втором - деформация) показало, что оба метода показывают согласие в случае, когда рассматривается достаточно устойчивая УАФ, например СА3. В случае, когда рассматривается менее устойчивая или даже малоустойчивая структура, например СА4, наилучший способ расчета первый. Исследование показало, что

деформирование таких УАФ сильно зависит от выбранного направления растяжения. Проверить этот результат можно зная объемный модуль алмаза. Поскольку алмаз является очень жесткой структурой, то оба метода должны давать подобный результат, близкий к известному из литературы значению объемного модуля алмаза (440 ГПа). В результате, полученные из первого метода модули s_{ij} дают величины модулей c_{ij} по величине приблизительно равные модулям c_{ij} , полученным вторым способом и наоборот. Рассчитанная в работе величина объемного модуля алмаза составила 439 ГПа, что находится в согласии с известной из литературы величиной.

3.2. Онионы или слоистые структуры

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работе [252].

Еще один класс структур на основе фуллеренов – это онионы (от англ. onions). Подобно многослойным УНТ, такие структуры представляют собой многослойные фуллерены. Поскольку размеры фуллеренов варьируются от самого малого C_{20} радиусом $3,68 \text{ \AA}$ до самого большого C_{960} радиусом 27 \AA , существует возможность объединения фуллеренов в слоистые структуры, в которых одни фуллерены заключены внутрь решетки фуллеренов большего размера. Подобно тому, как модифицируют свойства отдельных фуллеренов, вводя внутрь молекулы атомы других химических элементов, в данном случае свойства меняют, используя в качестве элемента внедрения другой фуллерен, например C_{60} для внедрения в гигантские фуллерены C_{240} , C_{540} и C_{960} . Структуру таких онионов можно описать выражением $C_n @ C_{m>n} @ \dots$. К настоящему моменту уже были изучены онионы $C_{60} @ C_{240}$, $C_{60} @ C_{240} @ C_{540}$ и т.д. (рисунок 3.11). Ранее были исследованы свойства на примере структуры с

цепочкой превращений $Ag \rightarrow Ag@C_{60} \rightarrow Ag@C_{240}@Ag@C_{540} \rightarrow Ag@C_{60}@C_{240} \rightarrow Ag@C_{60}@C_{240}@C_{540}$, причем свойства этих структур изучались последовательно для того, чтобы определить преимущественное влияние структуры ониона. Показано, что по сравнению с простой структурой $Ag@C_{60}$, свойства ониона меняются довольно значительно и во многом определяются наличием нескольких решеток фуллерена. Исследования таких структур только начаты и по-прежнему остается много открытых вопросов, как по синтезу таких слоистых объемных материалов, так и по их структурным, физическим и механическим свойствам. Однако не оставляет сомнений тот факт, что подобные слоистые структуры могут представлять большое значение для развития наноструктурного материаловедения.

Теоретическое исследование слоистых структур может быть осуществлено приложением различных моделей, например, используя модель сферических наночастиц, соответствующих глобальному или локальному минимуму [253] или моделирование с помощью юстировки осей пятого порядка параллельно силовым линиям магнитного поля [254]. Метод МД так же является эффективным способом исследования таких слоистых структур в динамике и при конечных температурах.

В литературе представлены исследования слоистых структур, например ониона $C_{20}@C_{80}$ и его энергетических характеристик [255], исследование влияния электрического поля на поляризацию ониона $C_{60}@C_{240}$ [256]. Однако, не смотря на наличие некоторых данных по изучению онионов, многие вопросы касательно их свойств остаются не изученными.

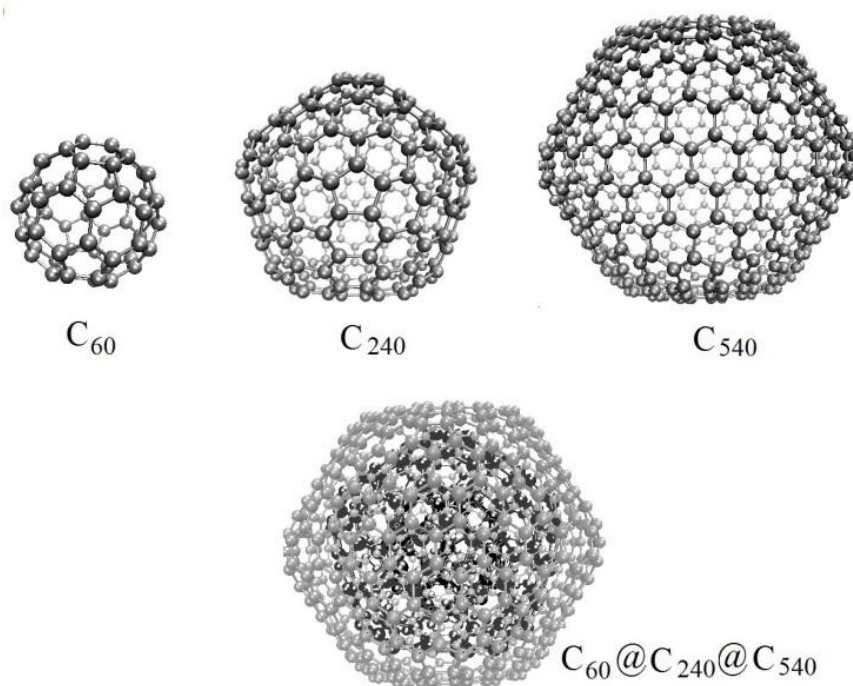


Рисунок 3.11 – Формирование ониона $C_{60}@C_{240}@C_{540}$

В работе рассматриваются простые типы онионов, состоящие из двух и трех слоев, например онион $C_{20}@C_{80}$, показанный на рисунке 3.12 б, где внутренний фуллерен C_{20} показан сплошной сферой, а внешний C_{80} – сеткой линий. Для двуслойных структур исследуется несколько различных положений внутренней оболочки – в центре более крупного фуллерена и вблизи его стенки. Данные конфигурации рассмотрены для того, чтобы исследовать подвижность внутреннего фуллерена, а также возможности его зацепления силами ван-дер-ваальса к стенке внешнего фуллерена. Для трехслойных фуллеренов исследовано только расположение внутренних фуллеренов строго по центру внешних. При изучении трехслойных фуллеренов достаточным условием их устойчивости является устойчивость двухслойного ониона, в состав которого входят фуллерены из трехслойной структуры.

Исходная структура слоистых наноматериалов создается посредством объединения фуллеренов различной размерности в единую структуру и дальнейшей ее релаксации до состояния с минимальной энергией. В работе

использованы наиболее распространенные формы симметричных фуллеренов, структура которых получена программой HyperChem [257]. Диаметры фуллеренов C_{20} , C_{60} , C_{80} , C_{180} , C_{240} и C_{540} равны соответственно 0,391, 0,708, 0,804, 1,27, 1,39 и 2,07 нм. Рассматривались следующие начальные конфигурации: $C_{20}@C_{60}$, $C_{20}@C_{80}$, $C_{20}@C_{240}$, $C_{20}@C_{540}$, $C_{60}@C_{240}$, $C_{20}@C_{180}$, $C_{60}@C_{180}$, $C_{80}@C_{180}$, $C_{20}@C_{80}@C_{240}$, $C_{20}@C_{80}@C_{180}$ и т.д., примеры которых показаны на рисунке 3.12.

Из рисунка 3.12 видно, что в некоторых случаях ($C_{60}@C_{80}$) слои фуллеренов расположены так близко, что фактически происходит сращивание оболочек. В данном случае происходит образование некой кластерной структуры, в которой атомы углерода внешней оболочки присоединяются ковалентными связями к атомам внутреннего слоя. Из-за того, что структуры фуллеренов труднодеформируемы, кластер $C_{60}@C_{80}$ сильно изменяет свою форму, а именно происходит сплющивание обоих слоев. В других случаях внутренний фуллерен имеет достаточно малый диаметр и не соприкасается с внешней оболочкой ($C_{20}@C_{60}$), однако поиск конфигурации с минимальной энергией приводит к образованию структуры с многочисленными разрывами и смятием внутреннего или внешнего фуллерена. В случае, когда диаметр внутреннего фуллерена намного меньше, чем диаметр внешнего ($C_{20}@C_{540}$), происходит довольно активное движение внутренней наномолекулы, что является наиболее интересным в данном исследовании.

Исследование проводится при трех температурах – 0, 1000 и 3000 К. Релаксация структуры к состоянию с минимальной энергией осуществляется вблизи 0 К, в то время как подвижность внутренних слоев моделируется при повышенных температурах.

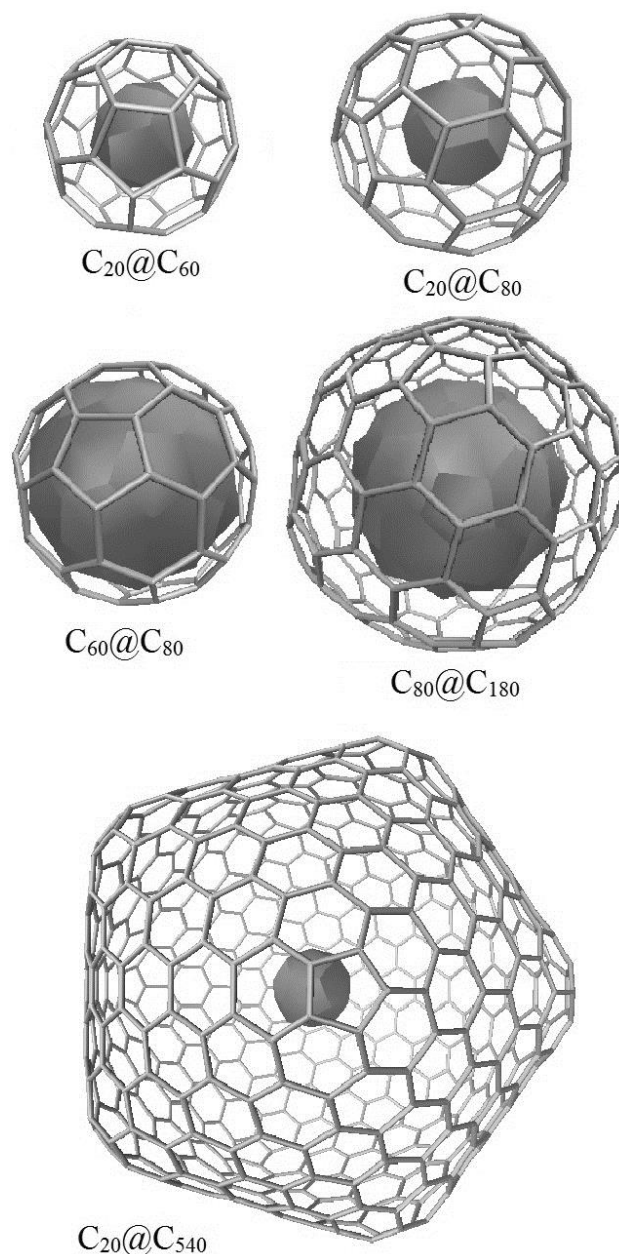


Рисунок 3.12 – Примеры онионов, исследованных в работе, вблизи 0 К

Для того, чтобы лучше охарактеризовать структуру, построены функции радиального распределения (ФРР) в начальный момент времени (рисунок 3.13). В качестве примера выбраны два устойчивых ониона – с малым ($C_{20}@C_{80}$) и большим ($C_{20}@C_{540}$) различием радиусов. Кроме того, ФРР разделены на три вида – общая кривая для ониона, показанная черным цветом, красная кривая –

для фуллерена C_{20} , синяя кривая для фуллерена C_{80} , и зеленая кривая – для ониона C_{540} .

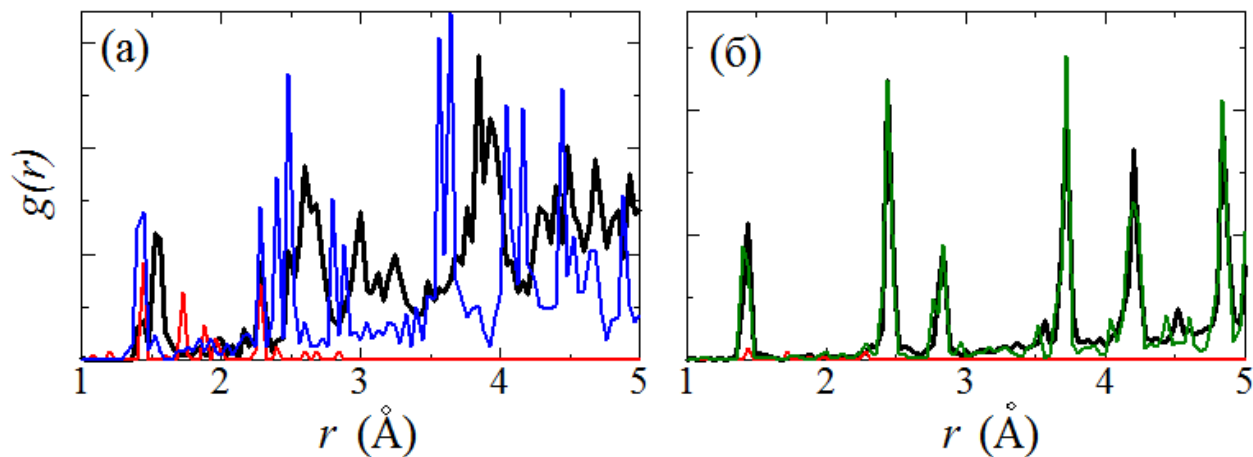


Рисунок 3.13 – ФРР (а) ониона $C_{20}@C_{80}$ и (б) $C_{20}@C_{540}$ вблизи 0 К

ФРР ониона $C_{20}@C_{80}$ выглядит более хаотичной, поскольку в этом онионе, два слоя расположены достаточно близко друг к другу, хотя между ними и не образуется ковалентной связи, приводящей к формированию кластера. Во втором случае, когда разница в диаметрах внешнего и внутреннего фуллеренов очень большая, вид ФРР в основном определяется структурой C_{540} , и малый фуллерен почти не вносит вклад. Как видно из рисунка 3.13, ФРР двух структур плохо совпадают на (а), в то время как ФРР для ониона $C_{20}@C_{540}$ и фуллерена C_{540} почти полностью совпали. Это свидетельствует о том, что объединение фуллеренов C_{20} и C_{80} в единую структуру приводит к образованию нового материала, отличного по своим свойствам от фуллеренов, входящих в состав. В случае, когда фуллерен малого размера C_{20} находится внутри гигантского фуллерена, структурные особенности ониона определяются структурой внешней оболочки.

3.3. Скомканный графен

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [258-262].

Материалы, состоящие из скомканных чешуек представляют собой новый класс структур, привлекающих большое внимание из-за своих уникальных механических и физических свойств и являются перспективными для применения в областях, где важным параметром является большая площадь поверхности [263], которая получается при создании подобных скомканных структур [264]. Понимание свойств таких материалов и процессов смятия структурных единиц, происходящих при механическом воздействии, является в настоящее время важной и интересной задачей.

Исследование скомканных графеновых структур и некоторых других трехмерных материалов на основе графена является последней тенденцией в современной науке, поскольку уже известно достаточно многообещающих результатов и перспектив [263, 265]. Одна из последних находок это то, что смятие ликвидирует скрепление слоев, сопровождающееся последующим переходом в графит и может быть получено даже в промышленных процессах [263]. Сильное увеличение емкости графена при смятии было показано в работе [266]. Смятие графена можно осуществлять контролируемым [267] или неконтролируемым способом [263, 268].

Концентрация напряжений, накапливающаяся в некоторых точках материала при смятии может превышать предел текучести материала и приводит к необратимой неупругой деформации, концентрирующейся вдоль узких стыков и точечных сингулярностей [269, 270]. Постоянное изменение конфигурации складок усложняет процесс исследования. В работе [270] предложена адаптированная концепция исследования методом конечных

элементов, которая заключается в использовании смятой сетки в областях смятия и крупноячеистой сетки в плоских областях.

В настоящее время уже разработан простой способ синтеза объемного наноматериала, построенного из скомканных чешуек графена, обладающего сверхвысокой удельной поверхностью ($3523 \text{ м}^2/\text{г}$) и высокой проводимостью [267]. Первоначально идея создания такого трехмерного углеродного материала была проверена на смеси водного раствора, сахарозы и оксида графена. Была создана целая серия структур, отличающихся по соотношению сахарозы и оксида графена, среди которых были выбраны те, что обладали наилучшими показателями. Например, структуры, созданные из чистой сахарозы и оксида графена, показывали значительно меньшую площадь поверхности, которая является в данном случае важным параметром. Площадь поверхности оптимизированной структуры составила $1739 \text{ м}^2/\text{г}$. Проводимость материалов, как и ожидалось, возросла при увеличении количества оксида графена, что отражает важную роль графена в улучшении проводимости материалов. Анализ структуры показал, что такой материал состоит из множества дефектных/скомканных чешуек графена размером в несколько нанометров. В данной структуре преобладают атомы углерода с sp^2 -гибридизацией, то время как sp^3 - или sp -гибридизация представлена мало. Однако, материал, созданный с использованием такого подхода, помимо скомканных чешуек графена может включать и другие модификации графена, такие как фуллерены (графен, который при определенном распределении дефектов образует сферу) или УНТ (графен, свернутый в трубку).

На рисунке 3.18 а, б показаны две конфигурации скомканного графена – поли- и моно-дисперсная. На вставках рисунка 3.18 показаны единичные структурные элементы и диаграмма распределения единичных элементов по размерам для структуры А (черным цветом) и Б (красным цветом). Дисперсия

размеров структурных элементов введена для того, чтобы исследовать влияние размера элемента на свойства трехмерной структуры.

Скомканный графен состоит из различным образом ориентированных и скомканных хлопьев графена, которые соединены в одну структуру. Ориентация каждого кусочка определяется углом α , β и γ , и новые координаты описываются выражениями $x' = x \cdot \cos\alpha - y \cdot \sin\alpha$ и $y' = x \cdot \sin\alpha + y \cdot \cos\alpha$ при вращении вокруг оси z ; $x' = x \cdot \cos\beta - z \cdot \sin\beta$ и $z' = x \cdot \sin\beta + z \cdot \cos\beta$ при вращении вокруг оси y ; и $y' = y \cdot \cos\gamma - z \cdot \sin\gamma$ и $z' = y \cdot \sin\gamma + z \cdot \cos\gamma$ при вращении вокруг оси x . Начальная структура имеет плотность $\rho = 1 \text{ г/см}^3$. Исследование свойств структуры проводится со значения плотности 1 г/см^3 , поскольку именно при этом значении начинается взаимодействие структурных единиц материала посредством сил ван-дер-ваальса, в то время как при меньшей плотности хлопья графена находятся достаточно далеко друг от друга, чтобы взаимодействовать. Таким образом, начальный уровень деформации ($\varepsilon = 0$) устанавливается при $\rho = 1 \text{ г/см}^3$.

Моделирование проводится для системы, содержащей $N = 10960$ атомов (структура А) и $N = 31500$ атомов (структура Б). Ко всем ячейкам моделирования приложены периодические граничные условия. Шаг по времени составляет $\delta t = 0,0002$ пс. В структуре Б скомканная чешуйка графена получена из короткой углеродной нанотрубки, как в системе УНТ (см. раздел 3.4) удалением 12 атомов углерода в направлении ее оси. Ячейка структуры Б включает $5 \times 5 \times 5$ структурных единиц, ориентированных в пространстве случайным образом соответственно вдоль направлений x , y и z .

На рисунке 3.19 а показана зависимость давления от плотности для моно- и поли-дисперсного материала. Из рисунка видно, что полидисперсный материал легче деформируется, поскольку чешуйки графена большего размера могут претерпевать большую степень смятия и легче деформируются.

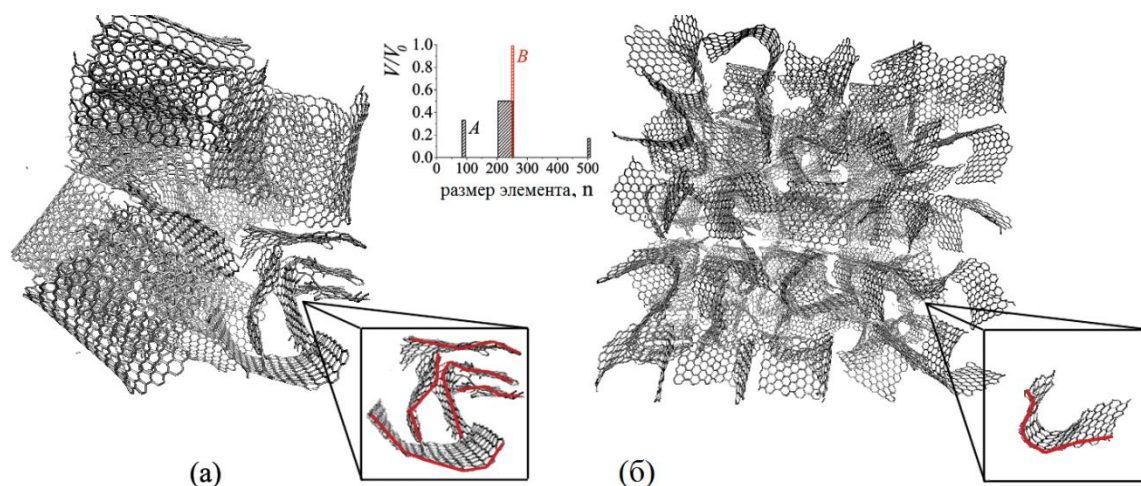


Рисунок 3.18 – Начальная структура двух типов скомканного графена (а) А и (б) Б, где на вставке показан единственный элемент структуры. Верхняя вставка на рисунке (а) показывает распределение структурных элементов по размеру для структура А (черные линии) и Б (красные линии)

Для того, чтобы выбрать правильную скорость деформирования на примере структуры А проведено три численных эксперимента с разными скоростями деформации $\varepsilon' = \{0,0004; 0,02; 0,1\} \text{ пс}^{-1}$. Кривые зависимости гидростатического давления от деформации показаны на рисунке 3.19 для скорости деформации $0,0004 \text{ пс}^{-1}$ (красная кривая), $0,02 \text{ пс}^{-1}$ (черная кривая) и $0,1 \text{ пс}^{-1}$ (синяя пунктирная кривая). Как видно из рисунка, кривые для скоростей $0,0004$ и $0,02 \text{ пс}^{-1}$ совпадают достаточно хорошо, в то время как для скорости $0,1 \text{ пс}^{-1}$ наблюдаются некоторое отклонение от первых двух кривых. Это свидетельствует о том, что скорость $0,02 \text{ пс}^{-1}$ является вполне достаточной величиной для получения адекватных результатов моделирования.

Для того, чтобы исследовать влияние размера ячейки моделирования на свойства материала рассматривается два размера ячейки: ячейка состоящая из 8 структурных блоков и ячейка состоящая из 20 структурных блоков, показанных на вставке рисунка 3.18 а. Для структуры Б также следует оценить анизотропию ориентации структурных единиц. Показано, что в случае гидростатического сжатия различие лежит в пределах 3 %, что видно из рисунка 3.19 б.

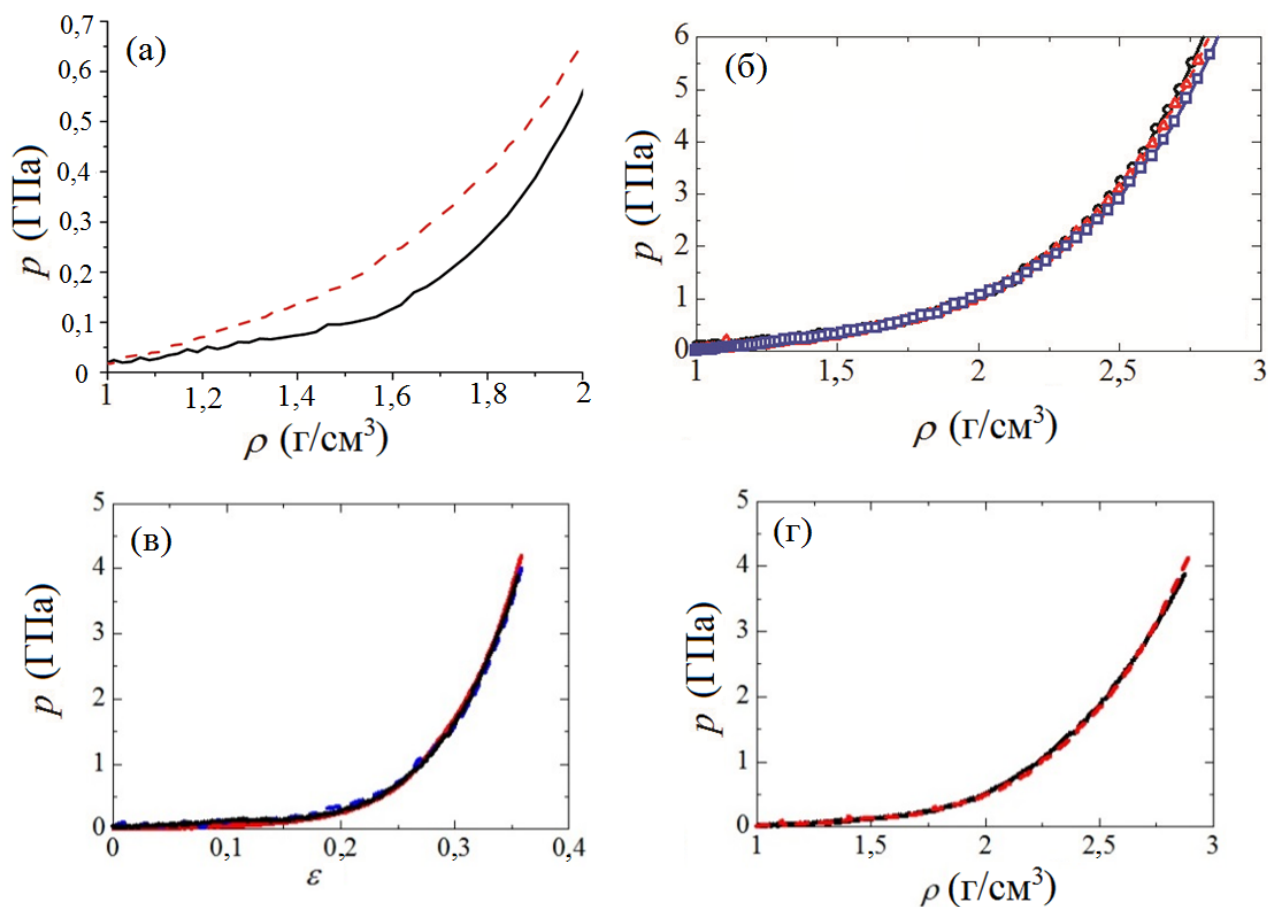


Рисунок 3.19 – (а) Гидростатическое давление как функция плотности для поли- (черная кривая) и моно-дисперсной (красная кривая) структуры. (б) Гидростатическое давление как функция плотности для трех различных ориентаций графеновых чешуек. (в) Гидростатическое давление как функция деформации для трех скоростей деформации $\varepsilon' = \{0,0004, 0,02, 0,1\}$ пс⁻¹ показанных соответственно красной, черной и синей пунктирной линиями. (г) Гидростатическое давление как функция деформации для малой (черная сплошная линия) и большой ячеек моделирования (красная пунктирная линия)

Сравнение кривых деформация-плотность показано на рисунке 3.19 б для меньшей (черная кривая) и большей (красная пунктирная кривая) ячеек. Как видно, кривые практически перекрываются, что свидетельствует о том, что даже малый размер ячейки моделирования содержит представительный объем

чешуек графена. Размер единичного блока определяется как наименьший куб, который содержит скомканную чешуйку графена и обеспечивает его свободное вращение вокруг центра масс. Далее в работе используется ячейка, состоящая из 8 строительных блоков.

Обнаружено, что не смотря на небольшой размер ячейки моделирования, продольные и поперечные компоненты напряжений для трех направлений одноосного нагружения отличаются в пределах 5 %. Далее результаты представлены для осредненных кривых по трем направления приложения деформации.

ФРР в начальный момент времени показана на рисунке 3.21.

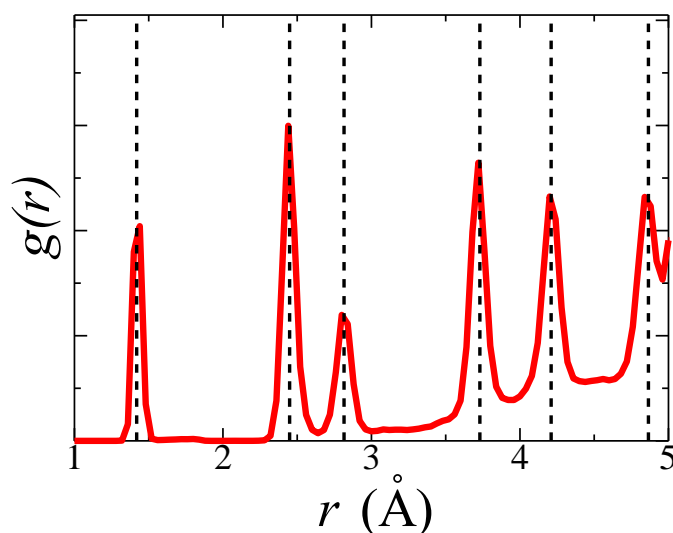


Рисунок 3.21 – ФРР скомканного графена при $\rho = 1 \text{ г/см}^3$. Пунктирные линии соответствуют координационным сферам недеформированного графена

Таким образом, рассмотрены трехмерные наноматериалы, такие как алмазоподобные и слоистые структуры, системы УНТ и фуллеренов, скомканный графен. Формирование начальных структур соответствует экспериментальным данным, представленным в литературе, и осуществляется с помощью написанных авторами программ. Обзор известных к данному моменту исследований трехмерных углеродных наноструктур на основе

графена показал существующие в настоящий момент вопросы и проблемы, которые трудно решить посредством экспериментов, например, изучение свойств алмазоподобных структур, понимание структурных особенностей скомканного графена и механического поведения системы фуллеренов и УНТ.

Для всех созданных структур, проверены различные параметры, влияющие на проведение численных исследований, такие как размер ячейки, количество структурных элементов, их взаимная ориентация (в случае, если данный параметр имеет значение), а также размер структурных элементов. Кроме того, чтобы подтвердить достоверность результатов, получаемых на примере рассмотренных структур, проведено сравнение с экспериментальными параметрами, известными из литературы.

Для начальных структур исследованы различные характеристики. Например, ФРР позволяет численно охарактеризовать структурные особенности, для того, чтобы в дальнейшем проследить за их изменением под влиянием внешних факторов.

3.4. Системы фуллеренов и УНТ

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [271-276].

Трехмерные углеродные структуры могут быть созданы на основе различных полиморфов углерода, например, чешуек графена, как показано в разделе 3.3, фуллеренов и углеродных нанотрубок. Пример таких структур показан на рисунке 3.14.

Достаточно подробно к настоящему времени были изучены фуллерены и кристаллы на их основе. При определенных условиях молекулы фуллерена,

например C_{60} , упорядочиваются в пространстве, располагаясь в узлах кристаллической решетки. Эта система представляет собой типичный молекулярный кристалл, в котором взаимодействие между атомами углерода внутри молекулы C_{60} существенно сильнее, чем между атомами соседних молекул. Отдельные молекулы C_{60} следует рассматривать как инертные молекулы, сохраняющие свою индивидуальность во взаимодействиях с другими подобными молекулами.

Кристалл фуллерита C_{60} обладает кубической структурой с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой, имеющей постоянную решетки $14,2 \text{ \AA}$ и плотность $1,65 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$. При температурах порядка комнатной наблюдается и гексагональная (ГПУ) упаковка молекул, хотя ГЦК укладка является предпочтительной. Вещество устойчиво на воздухе, не плавится и не разлагается до $360 \text{ }^\circ\text{C}$, а выше этой температуры начинает сублимировать. При комнатной температуре центры молекул образуют регулярную ГЦК кристаллическую решетку, но сами молекулы при этом свободно вращаются вокруг своих центров. При понижении температуры до $250\text{-}260 \text{ K}$ происходит фазовый переход первого рода: свободное вращение молекул прекращается, они определенным образом ориентируются друг относительно друга, и их центры несколько смещаются из положений, соответствующих идеальному кубическому расположению. Происходит изменение кристаллической структуры фуллерита. Низкотемпературная фаза ($T < 260 \text{ K}$) имеет примитивную кубическую решетку.

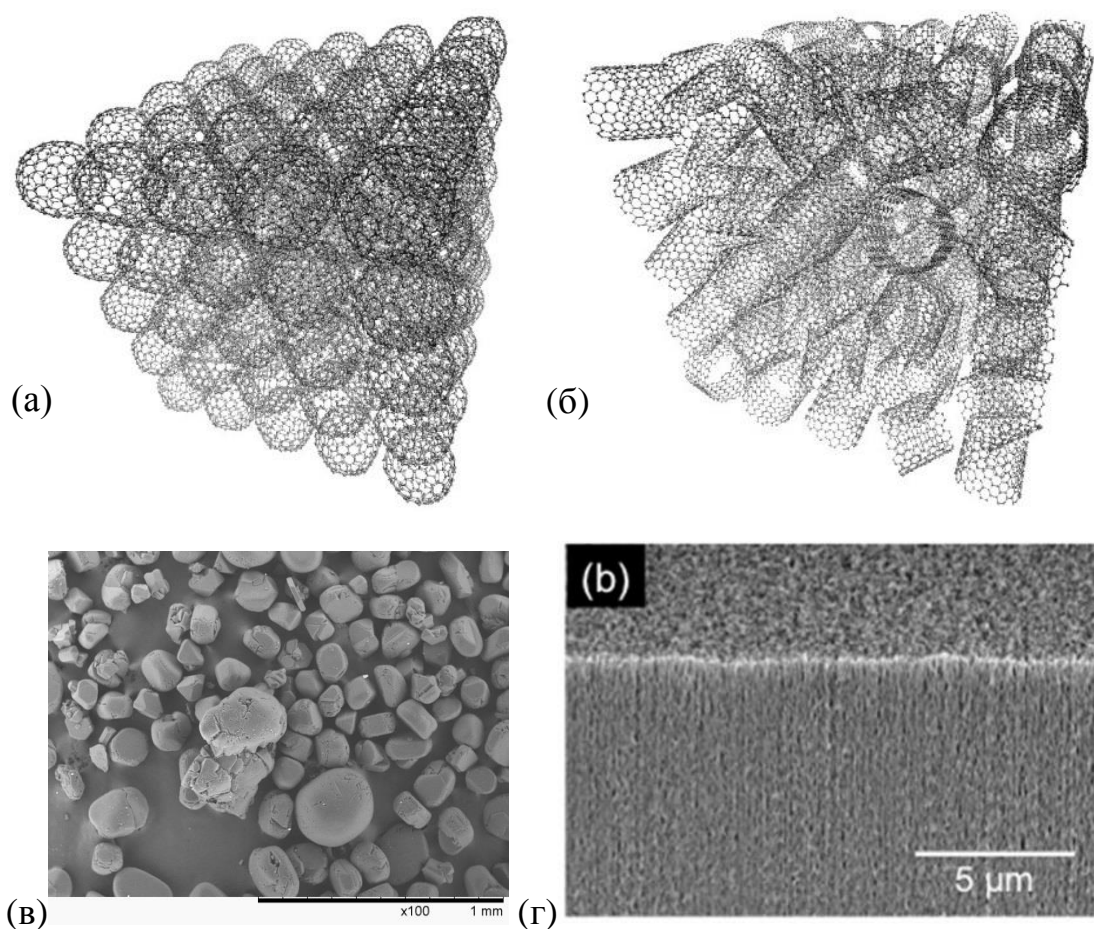


Рисунок 3.14 – Трехмерные структуры с ПК укладкой (а) система фуллеренов и (б) система коротких УНТ в модельном представлении. (в) Крупнокристаллический порошок фуллерита C_{60} в растровом электронном микроскопе [277], (г) лес УНТ [278]

Фуллериты являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны от 1,5 до 1,95 эВ. Поскольку фуллериты - достаточно рыхлые структуры, в первую очередь изучалось изменение удельного электрического сопротивления под давлением. В этом случае образцы чистого C_{60} размером $0,3 \times 0,7 \times 0,04$ мм³ помещались в ячейку диаметром 1 мм, а затем подвергались давлению при различных температурах. Результаты показывают, что электрическое сопротивление уменьшается почти в 10 раз при увеличении давления до 105 атм. Фуллериты обладают фотопроводимостью при оптическом облучении.

Фуллерены в кристаллах характеризуются относительно невысокими энергиями связи, поэтому в таких кристаллах уже при комнатной температуре наблюдаются фазовые переходы, приводящему к ориентационному разупорядочению и размораживанию вращения молекул фуллеренов. Кристаллы C_{60} , легированные атомами щелочных металлов, переходят в сверхпроводящее состояние в диапазоне от 19 до 55 К (рекордный диапазон температуры для молекулярных сверхпроводников).

Ранее был проведен анализ упругих постоянных некоторых алмазоподобных структур и фуллерита [279-282]. Упругие модули монокристаллического C_{60} были определены на основе измерения скоростей ультразвука и составили величины порядка $c_{11} \sim 15$ ГПа, $c_{12} \sim 9$ ГПа и $c_{44} \sim 6$ ГПа [279], исследован релаксационный вклад [280] и температурное поведение [281, 282] модулей упругости. Значения объемных модулей алмазоподобных фаз на основе фуллереноподобных молекул были рассчитаны в работе [243]. Показано, что величина модулей изменяется от 141,2 до 350,5 ГПа, что уступает соответствующему значению объемного модуля кубического алмаза. Однако, не смотря на то, что структурные и энергетические характеристики различных алмазоподобных фаз активно исследуются в последние годы, их свойства остаются мало изученными и требуют дальнейших исследований.

В данной работе рассматриваются следующие структуры: система (M_{Φ}) на основе (i) фуллеренов C_{240} с простой кубической (ПК) укладкой (рисунок 3.14 а), (ii) на основе фуллерена C_{60} с ПК и гранецентрированной (ГЦК) укладкой (рисунок 3.15 а, б) и (iii) на основе фуллерена C_{48} с ПК укладкой (рисунок 3.15 в), а также система коротких углеродных нанотрубок ($M_{УНТ}$), длина которых равна их диаметру, $h = l = 14 \text{ \AA}$ (рисунок 3.14 б).

Системы УНТ и фуллеренов используются для исследования механического поведения подобных трехмерных структур и содержат $5 \times 5 \times 5$

структурных единиц соответственно вдоль направлений x , y и z . Структурные элементы системы УНТ ориентрованы в пространстве случайным образом. Ввиду высокой симметрии молекул фуллерена можно считать, что M_{Φ} является кристаллическим телом, в то время как $M_{УНТ}$ не обладают трансляционной симметрией. Во всех случаях использованы периодические граничные условия вдоль направлений x , y и z . Начальная структура имеет плотность и объем равный $\rho = 0,61 \text{ г/см}^3$, $V = 10,8 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$; и $\rho = 0,6 \text{ г/см}^3$, $V = 10 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$ соответственно для $M_{УНТ}$ и M_{Φ} .

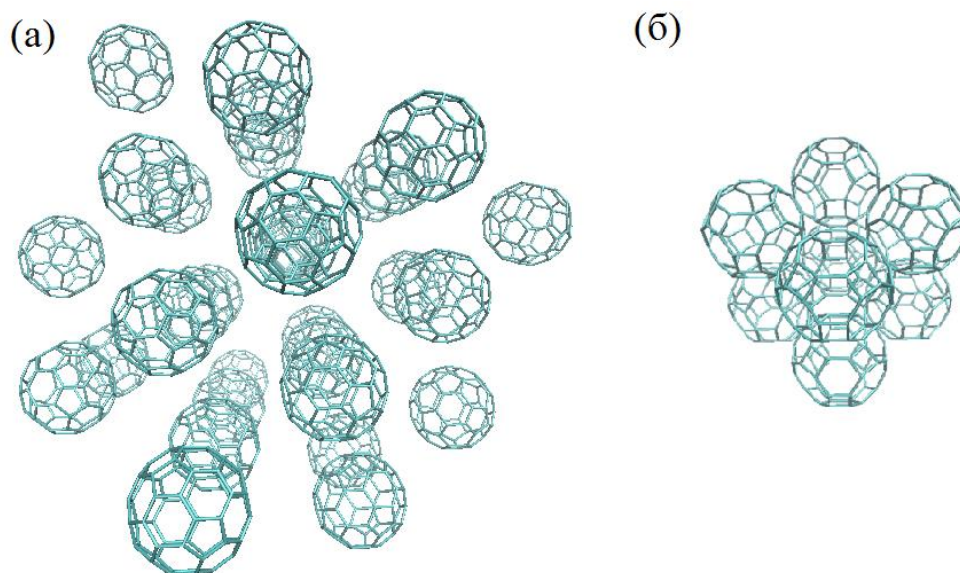


Рисунок 3.15 – Системы фуллеренов (а) C_{60} с ГЦК укладкой, и (б) C_{48} с ПК укладкой

ФРР в начальный момент времени показаны на рисунке 3.16. Для сравнения пунктирными линиями показаны первые шесть координационных сфер недеформированного графена. Как видно из рисунка, при нулевой деформации и плотности $\rho = 1 \text{ г/см}^3$, на ФРР системы фуллеренов появляется небольшой пик вблизи значения $4,5 \text{ \AA}$, что свидетельствует о наличии в структуре дефектов и положительной Гауссовой кривизны. Поскольку система

нанотрубок не имеет Гауссовой кривизны и не содержит дефектов, этот пик на рисунке 3.16 а отсутствует.

Более того, чтобы определить применимость модели и необходимые параметры расчетов рассматривается различная ориентацию строительных единиц в системе УНТ, поскольку вращение фуллеренов, которые являются симметричными элементами, очевидно, не влияет на свойства материала. В качестве примера показаны кривые давление-плотность для трех ориентаций УНТ (рисунок 3.17), отмеченных на графике квадратами, треугольниками и кругами. Из рисунка видно, что кривые хорошо совпадают, что означает отсутствие заметного влияния начальной ориентации структурных элементов. Все результаты, представленные далее, представляют собой результат осреднения кривых по трем различным ориентациям.

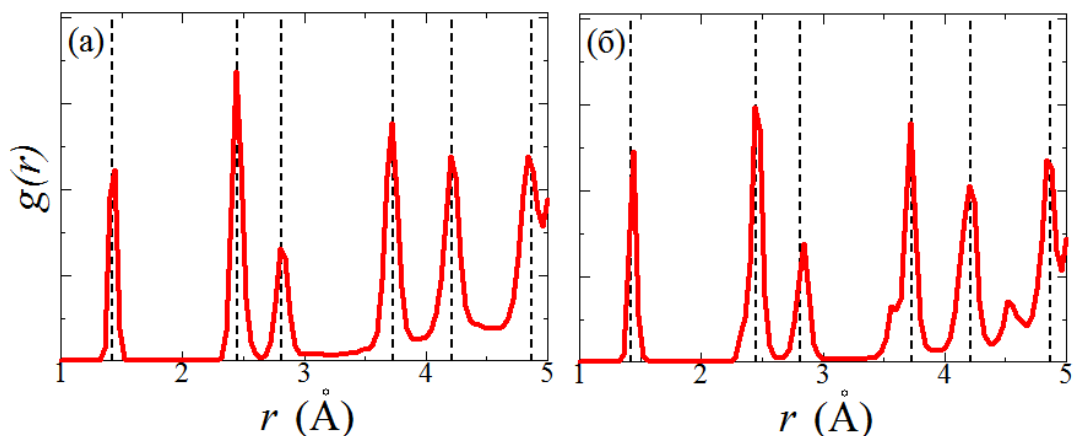


Рисунок 3.16 – ФРР системы (а) нанотрубок и (б) фуллеренов C_{240} . Пунктирные линии соответствуют координационным сферам недеформированного графена

В работе исследовано влияние трех видов деформации – одно- ($\varepsilon_{xx} = \varepsilon$, $\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = 0$), двух- ($\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon$, $\varepsilon_{zz} = 0$) и трех-осной ($\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon$) – на механические свойства трехмерных структур на основе графена и полиморфов углерода. Напряжения в системе вычисляется следующим образом:

(i) в случае трехосной деформации

$$p = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3;$$

(ii) в случае двухосной деформации

$$\sigma_p = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy})/2, \quad \sigma_z = \sigma_{zz};$$

(iii) в случае одноосной деформации

$$\sigma_L = \sigma_{xx}, \quad \sigma_T = (\sigma_{yy} + \sigma_{zz})/2.$$

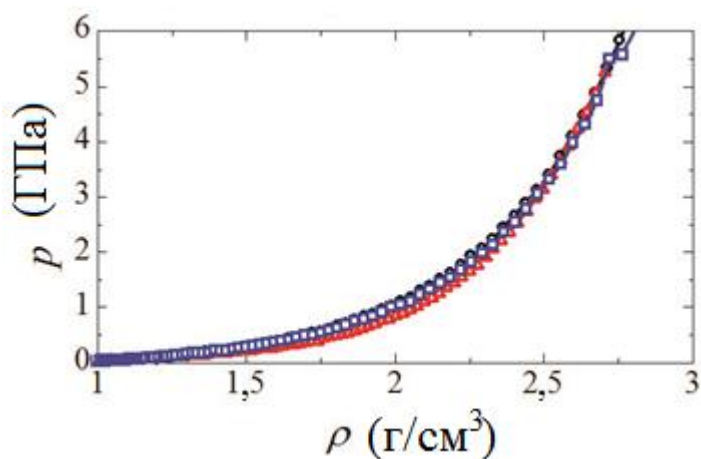


Рисунок 3.17 - Сравнение кривых гидростатическая деформация-плотность для системы УНТ в случае разной ориентации строительных элементов

Системы на основе фуллеренов C_{60} и C_{48} рассматриваются для изучения механических свойств и констант упругости. Формирование начальной структуры осуществляется с помощью разработанной программы, которая позволяет комбинировать различные структурные элементы в объемные структуры. Все исследования проводятся при температуре, близкой к нулю кельвин. Постоянство температур поддерживается с помощью термостата Носе-Хувера. В начальный момент структура релаксировала до достижения локального или глобального минимума потенциальной энергии. После чего, производится расчеты констант жесткости c_{ij} и констант податливости s_{ij} , подобно тому как проводились аналогичные расчеты для трехмерных алмазоподобных структур (см. раздел 3.2). Полученные значения упругих модулей используются в аналитических расчетах.

Поскольку одной из задач данной работы является сравнение механических свойств различных трехмерных материалов на основе полиморфов углерода и в работе рассматривается три материала, состоящих из различных структурных элементов – фуллеренов, УНТ и чешуек графена – представляется интересным рассмотреть трехмерную структуру в которой разнородные единичные элементы собраны в одну. Такая структура (M_{MIX}) представлена на рисунке 3.18.

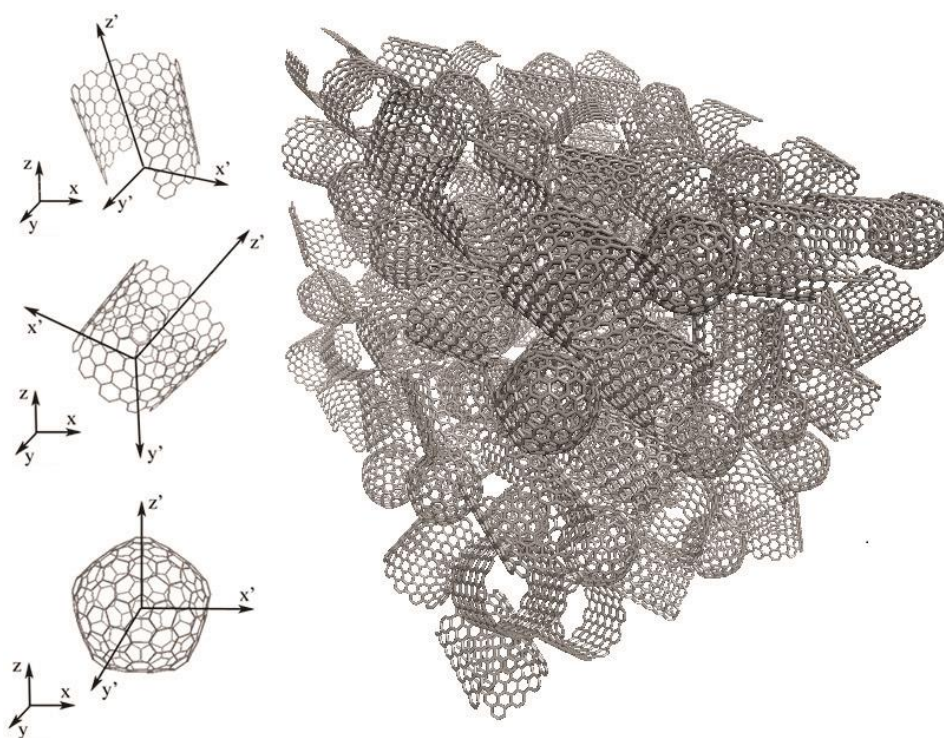


Рисунок 3.18 – Трехмерный материал на основе различных полиморфов углерода

Таким образом, в работе рассмотрено большое многообразие структур на основе графена и других полиморфов углерода, подробно описаны их структуры и некоторые свойства.

ГЛАВА 4. СВОЙСТВА КВАЗИДВУМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА

4.1. Графен

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [65-75, 283-299].

Приведенное во второй главе описание структурных особенностей графена и квазидвумерных наноматериалов на его основе позволяет проводить дальнейшее исследование свойств вышеназванных материалов, поскольку для наноразмерных объектов их свойства во многом определяются структурой.

4.1.1. Область устойчивости

Область устойчивости графена, полученная с использованием набора межатомных потенциалов, разработанного А. В. Савиным, показана на рисунке 4.1 а в трехмерном пространстве плоской деформации (ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz}) сечениями плоскостями $\varepsilon_{xy} = const$. Соответствующие величины ε_{xy} отмечены для каждой плоскости. Следует отметить, что для выбранной системы координат знак ε_{xy} не имеет значения.

В работе рассчитаны величины мембранных сил T_x , T_y , и T_{xy} на границах области устойчивости (рисунок 4.1). Полагая, что графен имеет толщину h , компоненты напряжений могут быть рассчитаны как $\sigma = T/h$. Обычно при

использовании метода МД межплоскостное расстояние в графите выбирают равным $h = 3,34 \text{ \AA}$, что учитывается как толщина графена.

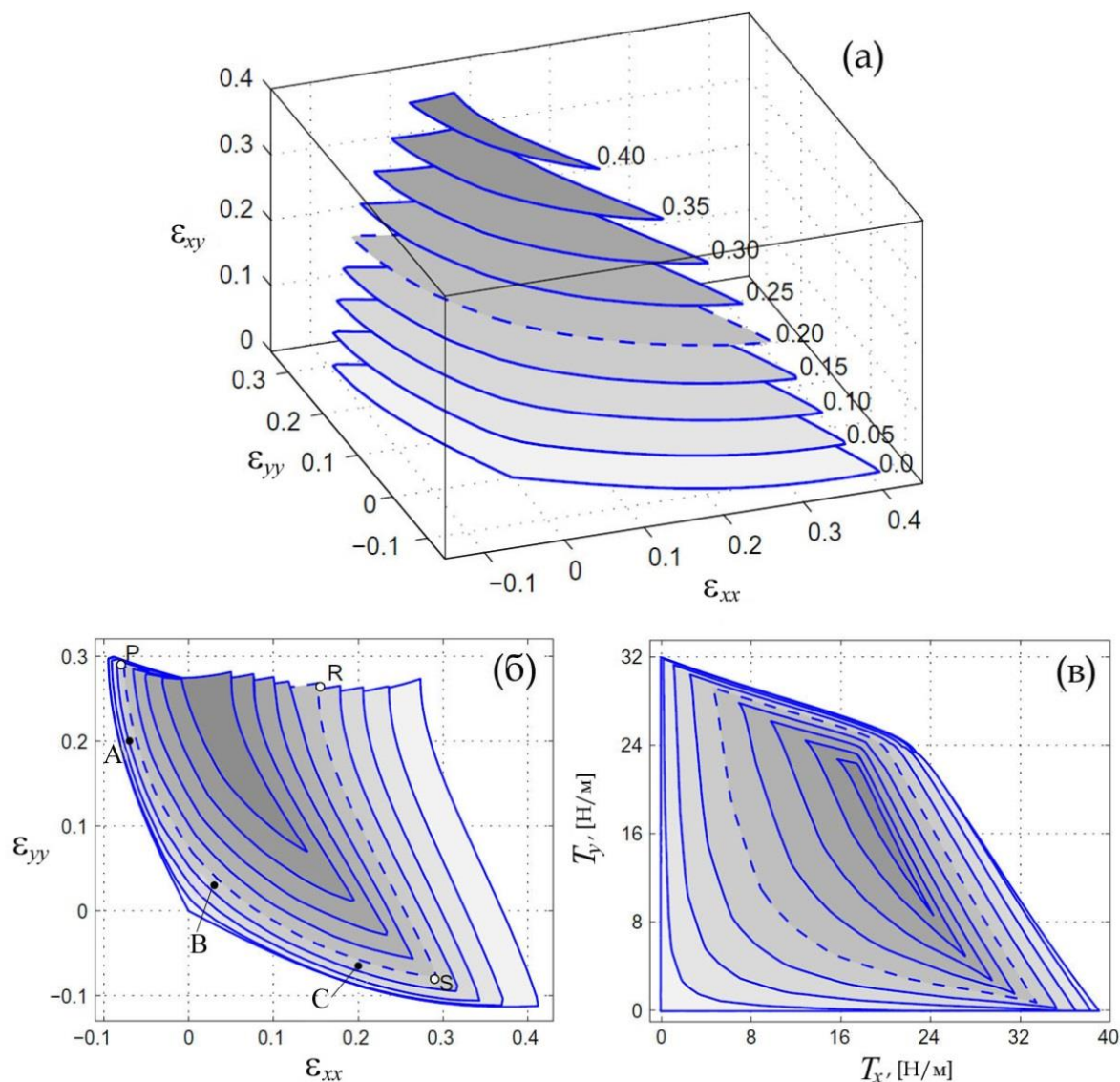


Рисунок 4.1 - (а) Область устойчивости плоского графена в трехмерном пространстве компонент плоской деформации (ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{xy}), показанная сечениями плоскостями $\epsilon_{xy} = const$ (значения отмечены для каждой плоскости). (б) Область устойчивости в проекции на плоскость (ϵ_{xx} , ϵ_{yy}). (в) Мембранные силы T_x и T_y , рассчитанные на границах области устойчивости

Из рисунка 4.1 в видно, что графен является устойчивым только при $T_x \geq 0$ и $T_y \geq 0$. При отрицательных (сжимающих) компонентах мембранных сил графен теряет свою плоскую форму из-за нулевой изгибной жесткости. Послекритическое поведение графена будет обсуждаться в разделе 4.1.2. Значение максимальных сдвиговых мембранных сил, которые выдерживает графен составляет примерно 17 Н/м, а значение максимальных растягивающих мембранных сил – $T_x \approx T_y \approx 18$ Н/м.

Приведенное ранее сравнение дисперсионных кривых и скоростей звука недеформированного графена (см. главу 1.2) показало, что потенциал Бреннера и набор потенциалов, разработанный А.В. Савиным дают несколько отличные результаты, причем первый лучше воспроизводит скорости звука, а второй – дисперсионные кривые. Интересным представляется рассчитать область устойчивости графена с использованием потенциала Бреннера. На рисунке 4.2 поверхность, ограничивающая область устойчивости графена в трехмерном пространстве деформаций, представлена сечениями плоскостями $\varepsilon_{xy} = const$, подобно рисунку 4.1 б. Для выбранной системы координат, область устойчивости графена не зависит от знака деформации ε_{xy} .

Как видно из рисунка, сравнение результатов выявило лишь количественные, но не качественные различия. Согласно расчетам с потенциалом Бреннера, при $\varepsilon_{xy} = 0$ графен может выдерживать деформацию всестороннего растяжения вплоть до $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0,225$, при одноосной деформации вдоль направления зигзаг графен остается устойчив до $\varepsilon_{xx} = 0,3$, а при деформации в направлении кресло до $\varepsilon_{yy} = 0,24$. В то время как потенциал, разработанный А.В. Савиным, дает значения для гидростатического растяжения $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0,27$, а при одноосной деформации вдоль направления зигзаг графен остается устойчив до $\varepsilon_{xx} = 0,35$, при деформации в направлении кресло до $\varepsilon_{yy} = 0,25$.

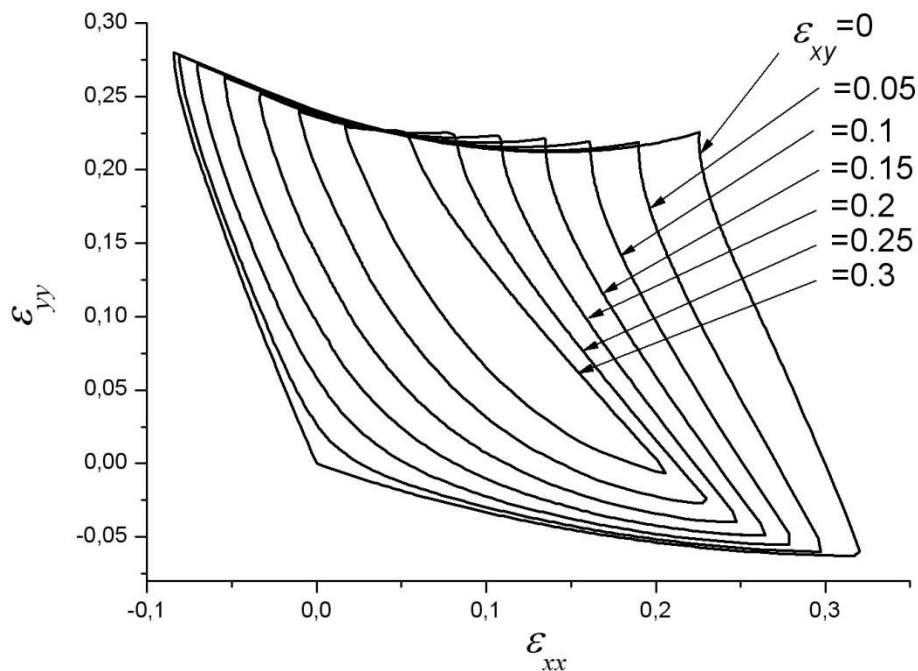


Рисунок 4.2 – Поверхность устойчивости графена в трехмерном пространстве деформаций, представленная сечениями плоскостями ε_{xy}

Теоретически К. Войцеховским было показано, что любое изотропное упругое тело под действием отрицательного гидростатического давления (однородного растяжения) становится ауксетиком (материалом с отрицательным коэффициентом Пуассона) до потери термодинамической устойчивости [300]. Проведенные расчеты (см. рисунок 4.3) находятся в согласии с данным утверждением. Действительно, коэффициент Пуассона становится отрицательным при $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0.12$. Из рисунка 4.3 также видно, что при растяжении вдоль направления зигзаг (вдоль линии $\varepsilon_{yy} = 0$) область отрицательного коэффициента Пуассона значительно шире, чем при растяжении в направлении кресло (вдоль линии $\varepsilon_{xx} = 0$).

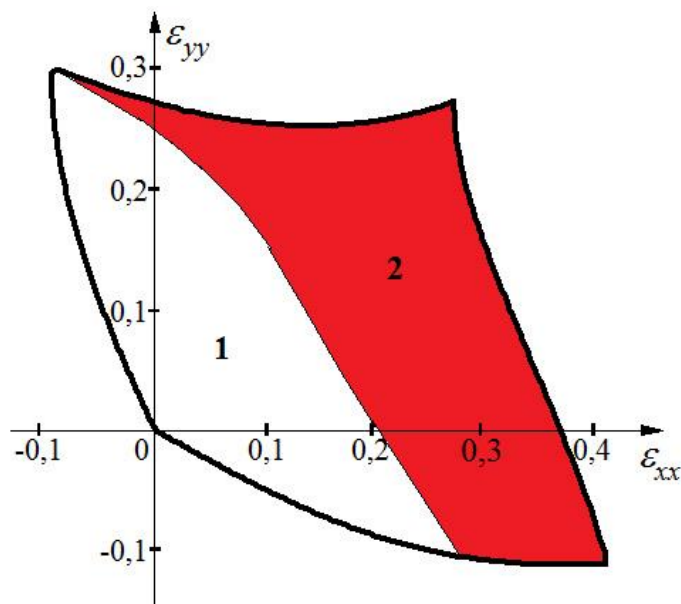


Рисунок 4.3 – Область устойчивости плоского графена при $\varepsilon_{xy} = 0$. В закрашенной области (2) коэффициент Пуассона принимает отрицательные значения

4.1.2. Послекритическое поведение. Коробление графена

Внутри области устойчивости (рисунок 4.1 б) графен сохраняет плоскую форму и возмущения, добавленные к начальным положениям атомов, исчезают с течением времени, при введении вязкого члена в уравнении движения атомов. Вне этой области плоский графен является неустойчивым, начальные возмущения возрастают со временем, и графен переходит в другую устойчивую конфигурацию с меньшей потенциальной энергией.

Обсудим более детально послекритическое поведение графена при пересечении границы области устойчивости, рассчитанной при сдвиговой деформации $\varepsilon_{xy} = 0,2$. Кривая PRSP, ограничивающая область устойчивости в этом случае, показана пунктирной линией на рисунке 4.1 б. Качественно

различные результаты получены при пересечении пунктирной линии при увеличении и при уменьшении мембранных сил T_x и T_y . Пересечение области устойчивости через линию PR (RS) при увеличении T_y (T_x) приводит к разрыву и перестройке ковалентных связей.

Наиболее интересный случай представляет собой пересечение линии PS при уменьшении T_x или/и T_y . В этом случае разрыва связей не происходит, графен теряет свою плоскую форму и в структуре формируются устойчивые одномерные складки.

Для заданных T_x , T_y , и T_{xy} могут быть рассчитаны компоненты главных мембранных сил T_1 , T_2 , и углы ориентации главных осей θ по следующим формулам:

$$\begin{aligned} T_1 &= \frac{T_x + T_y}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(T_x - T_y)^2 + 4T_{xy}^2}, \\ T_2 &= \frac{T_x + T_y}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(T_x - T_y)^2 + 4T_{xy}^2}, \\ \tan 2\theta &= \frac{2T_{xy}}{T_x - T_y}. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Необходимым условием для формирования одномерных складок в графене является то, что в плоском равновесном состоянии одна из главных мембранных сил должна быть отрицательной, а другая положительной, т.е. должно выполняться условие $T_1 T_2 < 0$.

На рисунке 4.4, в плоскости $(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy})$, показаны области с различной комбинацией знаков главных мембранных сил для значений сдвиговой деформации (а) $\varepsilon_{xy} = 0$, (б) $\varepsilon_{xy} = 0,1$, (в) $\varepsilon_{xy} = 0,2$, и (г) $\varepsilon_{xy} = 0,3$. Следует отметить, что компоненты мембранных сил рассчитаны для равновесного плоского графена (устойчивого или неустойчивого), подвергнутого соответствующей однородной деформации в плоскости. В области, показанной светло-серым цветом, $T_1 > 0$ и $T_2 > 0$. В подобласти 1 плоский графен является устойчивым (см. рисунок 4.1 а), в то время как в подобласти 1' наблюдается разрыв

ковалентных связей. Темно-серым цветом показана область 3, где $T_1 < 0$ и $T_2 < 0$. Складки в данной области не являются одномерными и не исследуются в данной работе. В светлой области 2 и 2', одна из главных мембранных сил является растягивающей, а другая сжимающей, $T_1 T_2 < 0$. В подобласти 2' растягивающие мембранные силы слишком большие, что приводит к разрыву графена. Таким образом, продемонстрировано, что устойчивые одномерные складки образуются только в подобласти 2.

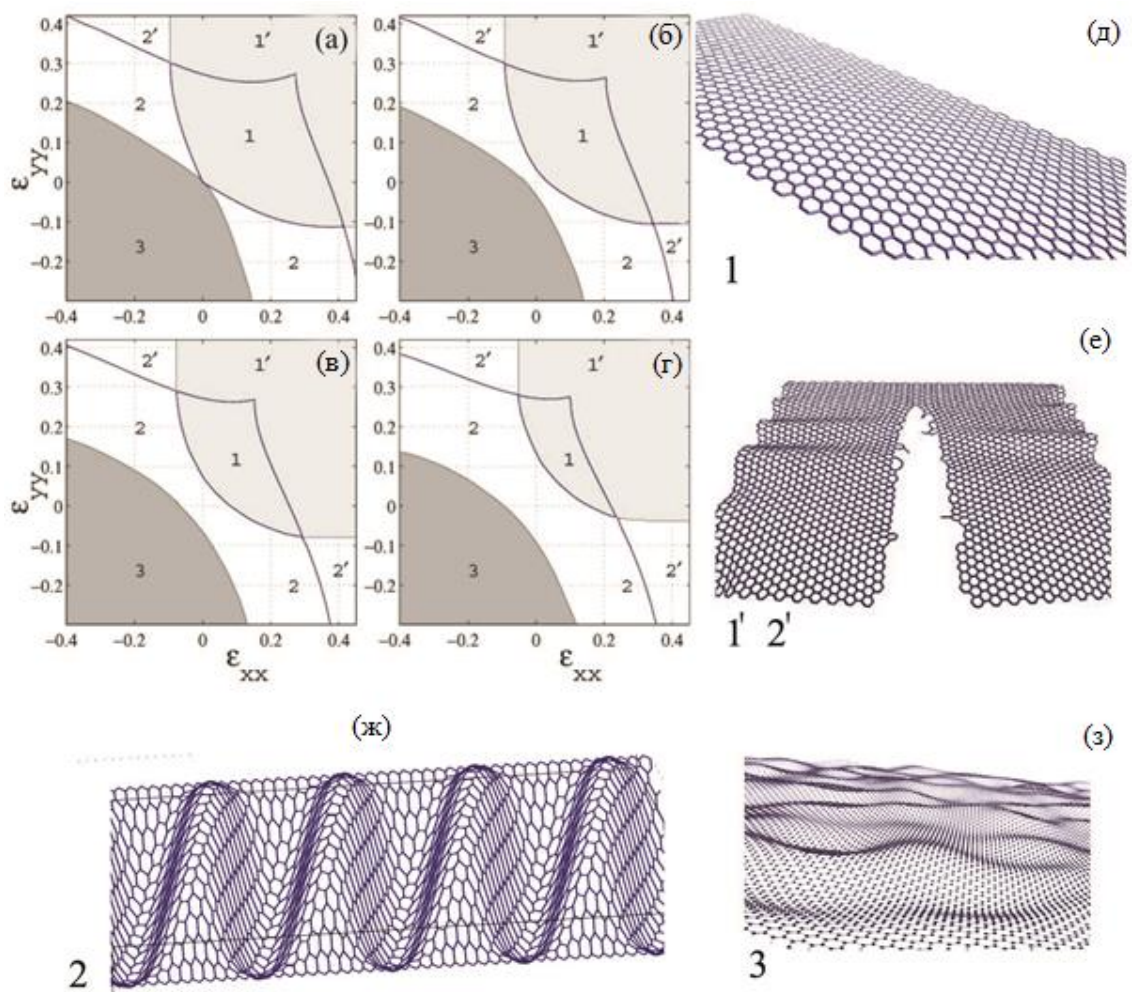


Рисунок 4.4 - Области в плоскости $(\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy})$, с различными знаками главных мембранных сил при сдвиговой деформации (а) $\epsilon_{xy} = 0$, (б) $\epsilon_{xy} = 0,1$, (в) $\epsilon_{xy} = 0,2$, и (г) $\epsilon_{xy} = 0,3$. В светло-серой области $T_1 > 0$ и $T_2 > 0$. (д-ж) Примеры структурного состояния. Соответствующая область деформаций отмечена цифрой

4.1.3. Плотности фононных состояний и скорости звука

Скорости звука и плотности фононных состояний деформированного графена рассчитывались в пределах области устойчивости. Способ расчета скоростей звука представлен в разделе 1.2.

Скорости звука в графене рассчитываются вдоль четырех лучей в пространстве деформаций:

I. Гидростатическое растяжение, $(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{xy}) = \zeta(1,1,0)$;

II. Растяжение вдоль направления кресло (ось y), $(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{xy}) = \zeta(0,1,0)$;

III. Растяжение вдоль направления зигзаг (ось x), $(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{xy}) = \zeta(1,0,0)$;

IV. Комплексная деформация $(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{xy}) = \zeta(0,111,0,455,0)$;

где $\zeta \geq 0$ является параметром.

Лучи I–III лежат в плоскости $\varepsilon_{xy} = 0$, в то время как IV проходит через точку максимального сдвигового напряжения (см. рисунок 4.1 а).

На рисунках 4.5–4.7, представлена ориентационная зависимость скоростей звука в деформированном графене для нагружения вдоль лучей II - IV, соответственно. Компоненты деформации указаны в подрисуночных подписях. Эти результаты отражают симметрию деформированного графена. Для гидростатического нагружения, т.е., для нагружения вдоль луча I, скорости звука не зависят от направления, поскольку гидростатическое растяжение приводит к изотропии свойств. На рисунке 4.5 (растяжение вдоль направления кресло) и рисунке 4.6 (растяжение вдоль направления зигзаг) графен является ортотропным. Ориентационная зависимость скоростей звука для нагружения вдоль луча IV с ненулевыми сдвиговыми компонентами показана на рисунке 4.7.

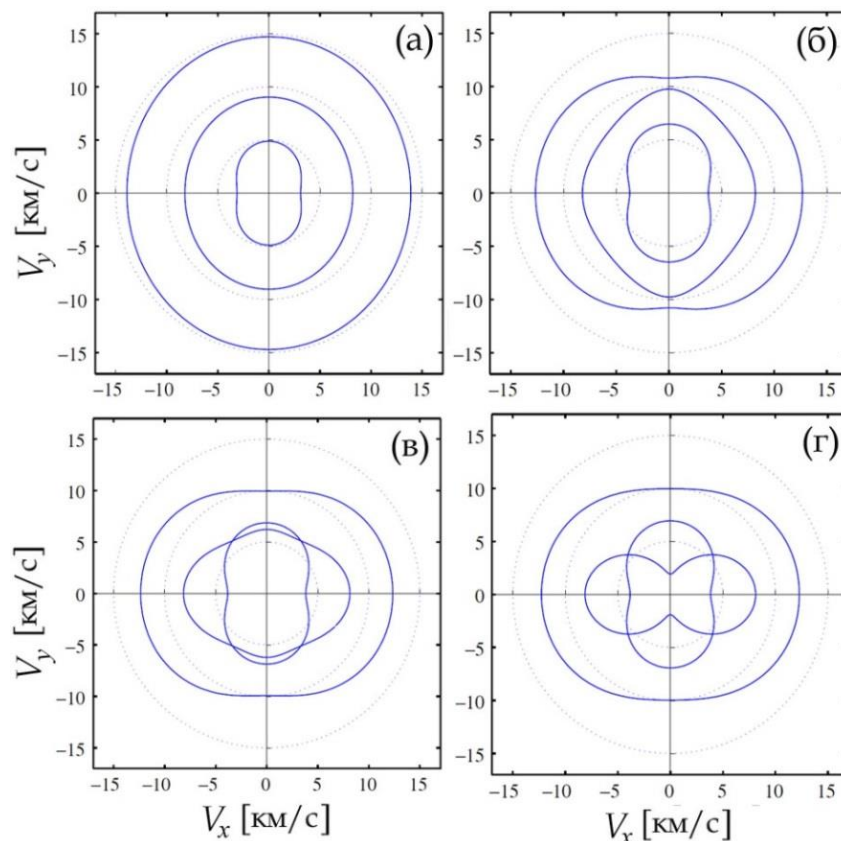


Рисунок 4.5 – Ориентационная зависимость скоростей звука в графене при нагружении вдоль луча II (растяжение вдоль направления кресло). (а) $\varepsilon_{yy} = 0,1$, (б) $\varepsilon_{yy} = 0,2$, (в) $\varepsilon_{yy} = 0,25$, и (г) $\varepsilon_{yy} = 0,27$, при $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{xy} = 0$ во всех случаях

Фрагмент (г) на рисунках 4.5–4.7 показывает скорости звука близко к пределу прочности графена. Как уже было отмечено, приближение к границе области устойчивости приводит к тому, что одна из скоростей звука обращается в ноль. Однако обращение в ноль скорости звука не является общим критерием структурной устойчивости графена. Этот критерий является действующим только для неустойчивости по перестроившимся ковалентным связям, что происходит при относительно высоких растягивающих деформациях.

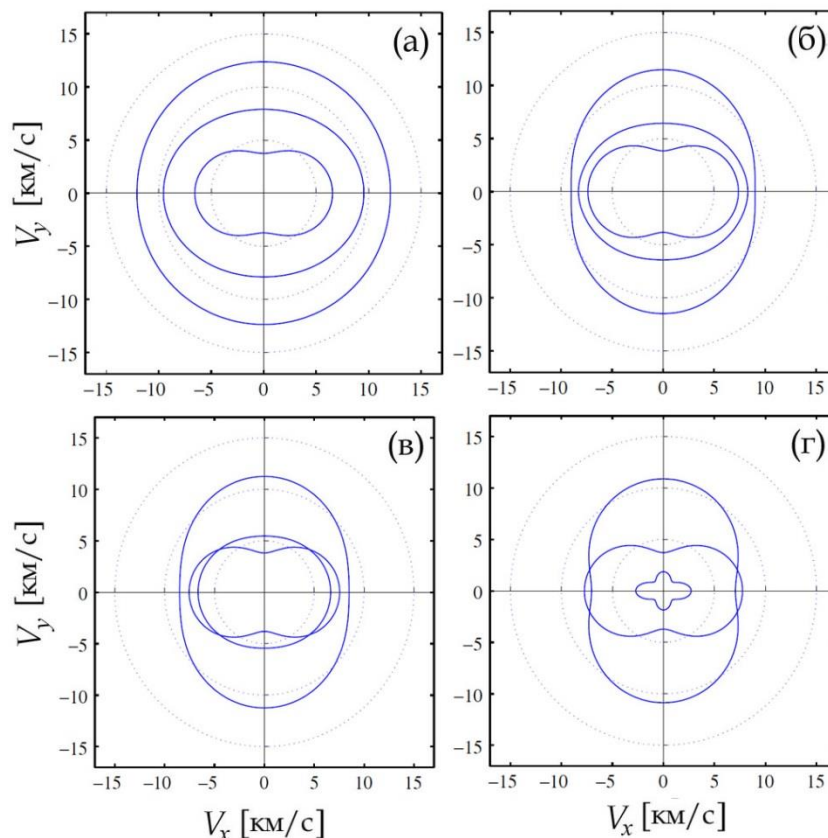


Рисунок 4.6 – То же, что на рисунке 4.5, но для нагружения вдоль луча III (растяжение вдоль направления зигзаг). (а) $\varepsilon_{xx} = 0,2$, (б) $\varepsilon_{xx} = 0,29$, (в) $\varepsilon_{xx} = 0,32$, и (г) $\varepsilon_{xx} = 0,368$, при $\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{xy} = 0$ во всех случаях

На рисунках 4.8–4.10 представлены DOS графена для различных видов нагружения. На рисунках 4.8 и 4.9 графен деформируется вдоль лучей II и III, соответственно. Напомним, что лучи II и III представляют собой деформацию в плоскости при $\varepsilon_{xy} = 0$. Из рисунка 4.10 видно, что щель в спектре при данном виде деформации отсутствует, как и в случае недеформированного графена. Щель появляется в спектре при 1000 см^{-1} на рисунке 4.9 при растяжении вдоль направления зигзаг. Как видно, с увеличением степени деформации, ширина щели изменяется немонотонно, что объясняется различием в спектре колебаний в плоскости и из плоскости графена. Если общий спектр колебаний, представленный на рисунке 4.9 разложить на два подспектра, соответствующие колебаниям в плоскости и из плоскости, то оказывается, что в спектре

колебаний в плоскости графена существует достаточно широкая щель, размеры которой растут с увеличением деформации.

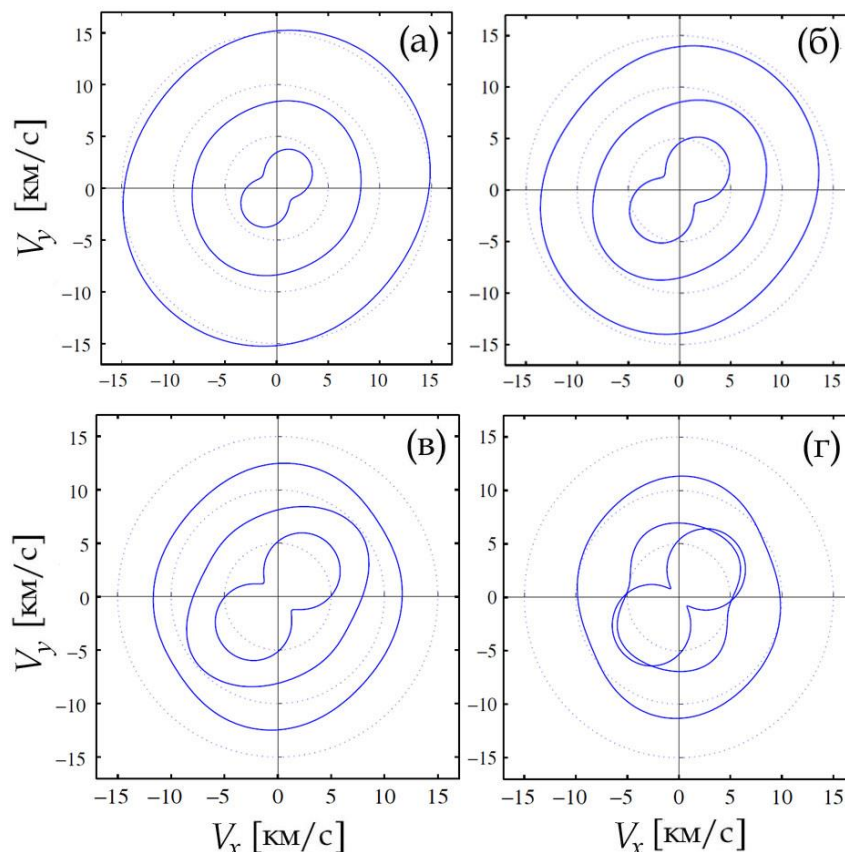


Рисунок 4.7 – То же, что на рисунке 4.5, но для нагружения вдоль луча IV:
 (а) $\varepsilon_{xy} = 0,1$, (б) $\varepsilon_{xy} = 0,2$, (в) $\varepsilon_{xy} = 0,3$, и (г) $\varepsilon_{xy} = 0,4$, для всех случаев $\varepsilon_{xx} = 0,111\varepsilon_{xy}$,
 $\varepsilon_{yy} = 0,455\varepsilon_{xy}$

На рисунке 4.10 DOS представлены для деформации близкой к формированию складок в графене и щель в спектре значительно шире в особенности на рисунках 4.10 а, б, где действует положительная деформация вдоль направления зигзаг в комбинации с отрицательной деформацией вдоль направления кресло. На рисунке 4.10 в, г, где положительная деформация вдоль направления кресло комбинируется с отрицательной вдоль направления зигзаг, щель более узкая.

Появление щели в фононном спектре имеет важное значение, поскольку позволяет сделать вывод о возможности существования так называемых щелевых ДБ, т.е. сильно локализованных нелинейных колебательных мод, имеющих частоты, лежащие в щели спектра.

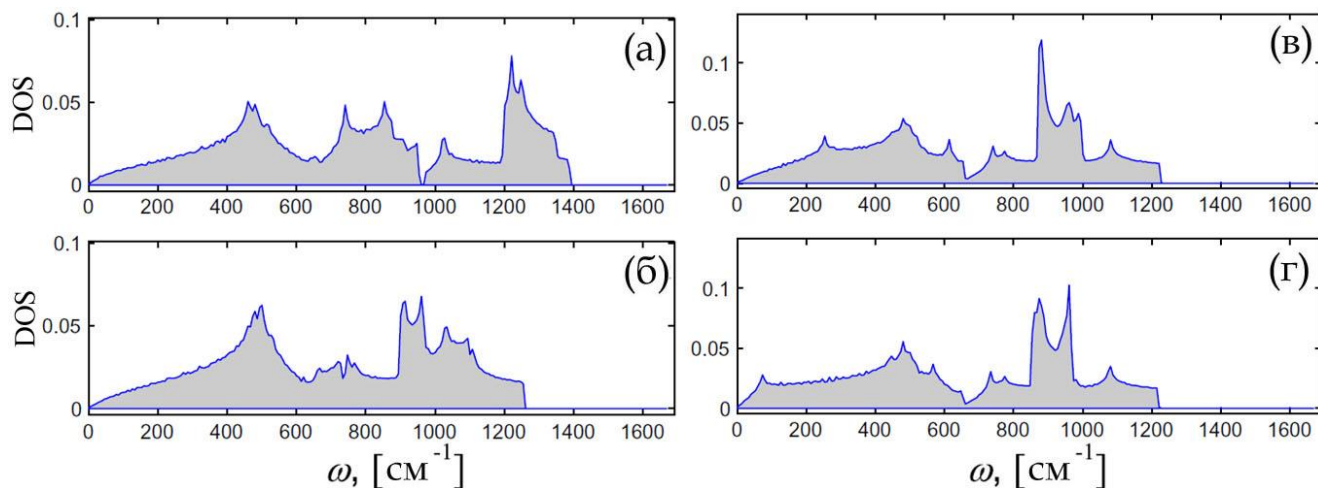


Рисунок 4.8 – DOS в графене при нагружении вдоль луча Π (растяжение вдоль направления кресло): (а) $\varepsilon_{yy} = 0,1$, (б) $\varepsilon_{yy} = 0,2$, (в) $\varepsilon_{yy} = 0,25$, и (г) $\varepsilon_{yy} = 0,27$, во всех случаях $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{xy} = 0$

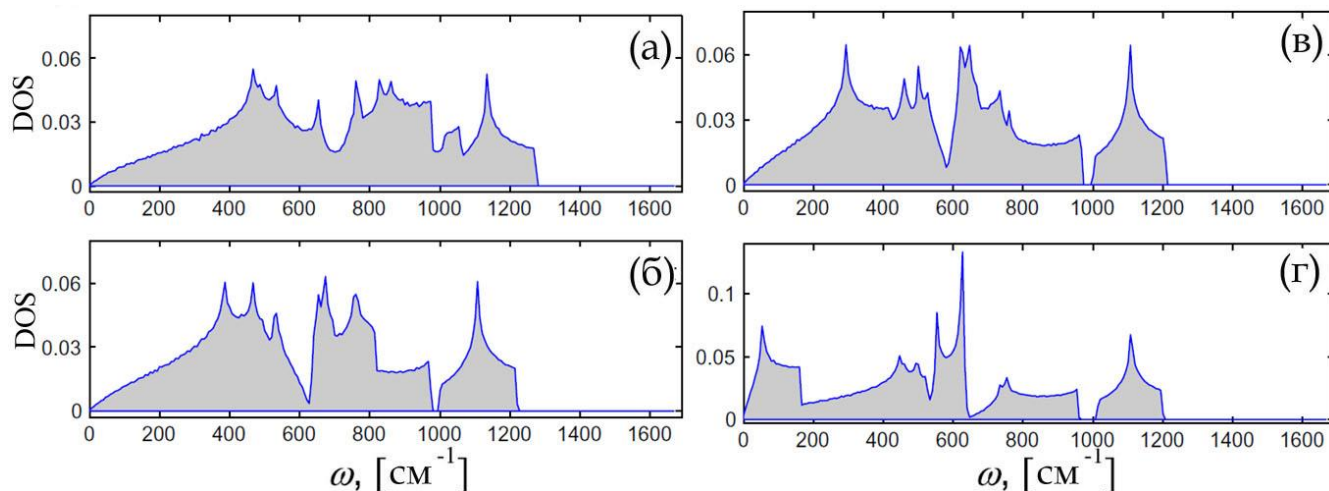


Рисунок 4.9 – То же что на рисунке 4.8, но при нагружении вдоль луча Π (растяжение вдоль направления зигзаг): (а) $\varepsilon_{xx} = 0,2$, (б) $\varepsilon_{xx} = 0,29$, (в) $\varepsilon_{xx} = 0,32$, и (г) $\varepsilon_{xx} = 0,368$, во всех случаях $\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{xy} = 0$

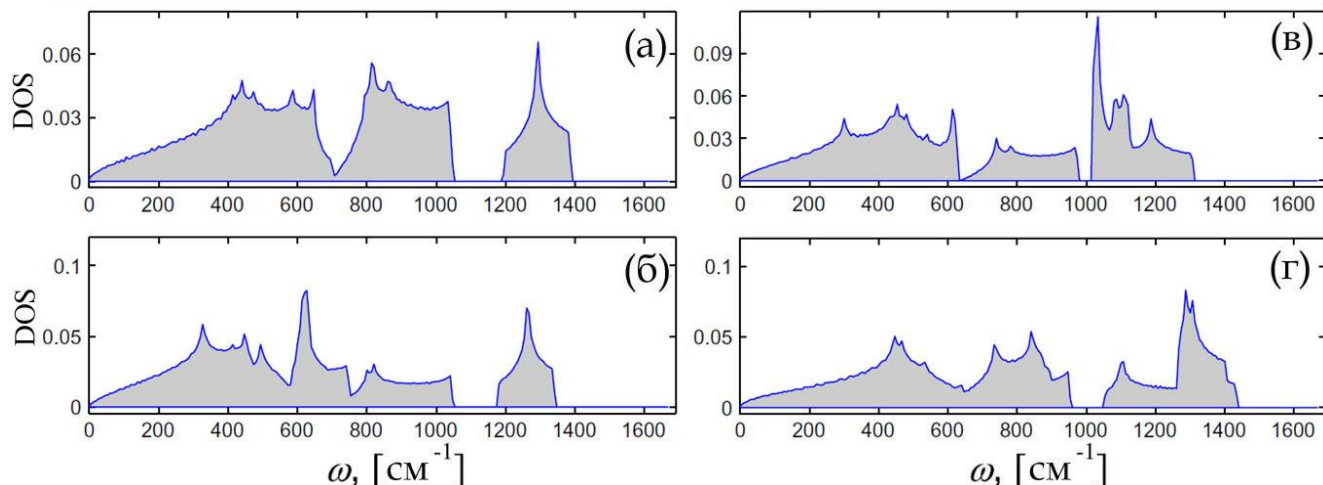


Рисунок 4.10 – Примеры DOS с щелью в спектре: (а, б) положительная деформация вдоль направления зигзаг в сочетании с отрицательной деформацией в направлении кресло; (в, г) отрицательная деформация вдоль направления зигзаг в сочетании с положительной деформацией в направлении кресло: (а) $\varepsilon_{xx}=0,25$, $\varepsilon_{yy} = -0,1$; (б) $\varepsilon_{xx} = 0,35$, $\varepsilon_{yy} = -0,1$; (в) $\varepsilon_{xx} = -0,09$, $\varepsilon_{yy} = 0,27$; и (г) $\varepsilon_{xx} = -0,05$, $\varepsilon_{yy} = 0,12$. Во всех случаях $\varepsilon_{xy} = 0$

4.1.4. Влияние дефекта Стоуна-Троуэра-Уэлса на прочность графена

Дефект СТУ двух ориентаций, А и В, вводится в центре вычислительной ячейки, как показано соответственно на рисунках 4.11 а, б. Сравнение результатов, полученных на примере ячеек разного размера, показывает, что выбранный размер ячейки является достаточным для того, чтобы дефекты в ячейках периодичности не взаимодействовали. Цифры от 1 до 6 обозначают отдельные связи между атомами вблизи дефекта. Связи в идеальной бездефектной ячейке обозначены как I и II, и показаны в правом нижнем углу на рисунке 4.11 а.

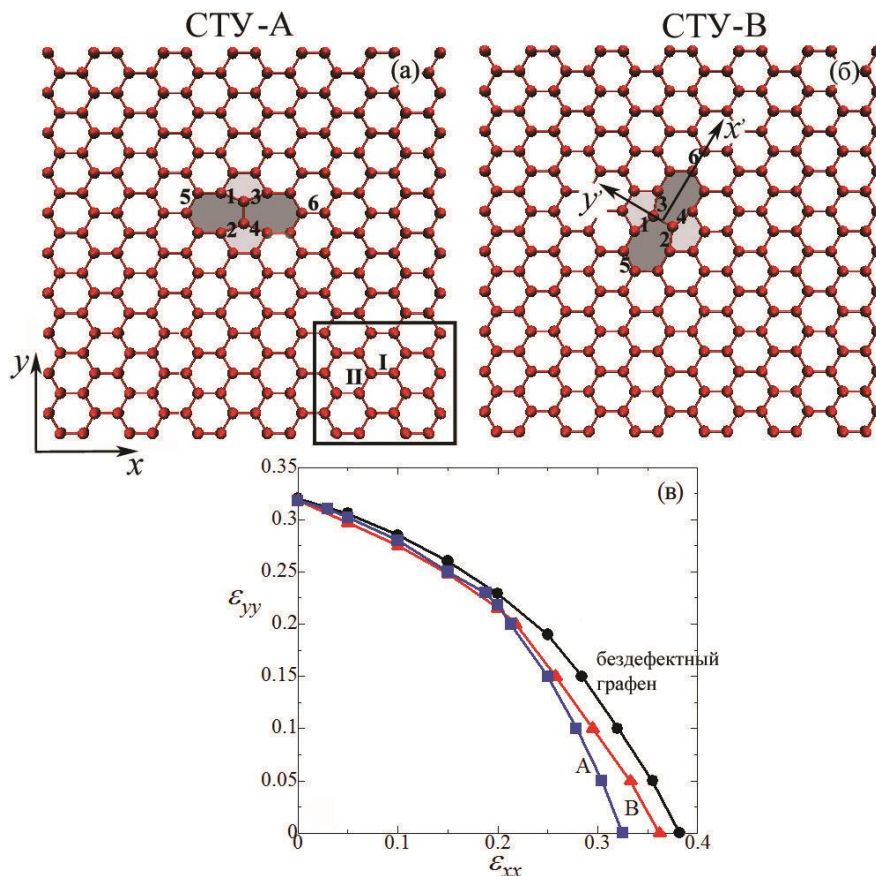


Рисунок 4.11 – (а, б) Вычислительная ячейка графена с дефектом СТУ ориентации А и В, соответственно. Цифрами от 1 до 6 обозначены связи между атомами вблизи дефекта. Для случая бездефектного графена связи пронумерованы как I и II и обозначены в правом нижнем углу на рисунке (а). (в) Область устойчивости бездефектного графена (круглые значки), графена с дефектом ориентации А (квадратные значки) и дефекта с ориентацией В (треугольные значки)

Границы области устойчивости при 0 К в двумерном пространстве компонент плоской деформации (ϵ_{xx} , ϵ_{yy}) показаны на рисунке 4.11 в соответствии для дефектов ориентации А и В квадратными и треугольными значками. Круглыми значками показана область устойчивости для бездефектного графена. Интересно, что для растяжения вдоль оси y (направление зигзаг) дефекты А и В не оказывают влияния на прочность

графена. Уменьшение критической деформации вследствие наличия дефектов при растяжении вдоль оси x (направление кресло) является максимальными, причем для дефекта СТУ ориентации А, понижение прочности более заметно.

Для объяснения результатов, представленных на рисунке 4.11 в, проанализировано изменение длины L связей вблизи дефекта СТУ, пронумерованных цифрами от 1 до 6 (см. рисунок 4.11 а, б), для бездефектного графена (рисунке 4.11 а-в), графена с дефектом СТУ ориентации А (рисунке 4.11 а'-в') и с дефектом СТУ ориентации В (рисунке 4.11 а''-в''). Результаты для растяжения вдоль направления кресло ($\varepsilon_{xx} \geq 0, \varepsilon_{yy} = 0$) показаны на рисунке 4.11 а-а'', для растяжения вдоль направления зигзаг ($\varepsilon_{xx} = 0, \varepsilon_{yy} \geq 0$) показаны на рисунке 4.11 б-б'', и для гидростатического растяжения на рисунке 4.11 в-в''. Номер соответствующей связи показан для каждой кривой. Для рисунка 4.11 а-в нумерация связей дана в прямоугольной области на рисунке 4.11 а, для а'-в' – на рисунке 4.11 а, и для а''-в'' – на рисунке 4.11 б.

На рисунке 4.12 показаны наиболее растянутые при нулевой деформации связи, а также те, которые разрушаются первыми. Даже в наиболее простом случае гидростатического нагружения, результаты являются нетривиальными, за исключением случая, показанного на рисунке 4.12 в, где показаны кривые для бездефектного графена. Совпадение результатов на рисунках 4.12 в' и в'' объясняются симметрией. Из рисунка 4.12 видно, что кривые $L(\varepsilon)$ имеют плато при $L \approx 1,7\text{\AA}$ для связей 1-4 и 6. Это объясняется тем, что деформация в данном интервале происходит за счет поворота связей, а не за счет их растяжения. Другим важным результатом является обнаружение точки бифуркации при $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0,12$, где симметрия нарушается, и связи 1 и 2 с ростом деформации начинают растягиваться медленнее, чем связи 3 и 4, несмотря на то, что все четыре связи деформируются равномерно и до точки бифуркации имеют одинаковую длину. Более того, интересно, что при нулевой деформации, в структуре с дефектом СТУ, связь 6 является наиболее растянутой, однако после

срыва симметрии, наиболее растянутыми становятся связи 3 и 4, которые и рвутся первыми. Этот результат позволяет предположить, что разрыв графена содержащего дефект СТУ, не может быть предсказан из анализа недеформированной структуры.

Рассмотрим растяжение вдоль направления кресло (рисунок 4.12 а-а"). Кривые на рисунке 4.12 а-а" характеризуются наличием плато при $L \approx 1,7 \text{ \AA}$. На рисунке 4.12 а' точка бифуркации возникает при $\varepsilon_{xx} = 0,15$ и приводит к тому, что связи 3 и 4 начинают деформироваться быстрее, чем связи 1 и 2. Хотя при нулевой деформации наиболее растянутой связью является связь 6, в случае с дефектом ориентации А происходит разрыв связей 3 и 4 (рисунок 4.12 в'), а в случае с дефектом В разрыв связи 5 (рисунок 4.12 в").

При растяжении вдоль направления зигзаг, показанном на рисунке 4.12 б для бездефектного графена, существует диапазон деформаций, где длина связи l уменьшается с ростом деформации. Это происходит в результате смены механизма деформирования с растяжения на поворот связей. В случае, показанном на рисунке 4.12 б' первой рвется связь 5, а на рисунке 4.12 б" первыми рвутся связи 2 и 3. Напомним, что на начальном этапе моделирования наиболее растянутой является связь 6. Точка бифуркации не наблюдается в случае, представленном на рисунке 4.12 б', где связи 1-4 имеют одинаковую длину в процессе растяжения.

Максимальное растяжение связей зависит от типа нагружения. При растяжении вдоль направления кресло, максимальная длина растянутой связи достигает $1,8 \text{ \AA}$ (см. рисунок 4.12 а, а'), в то время как при растяжении вдоль направления зигзаг она не превышает $1,77 \text{ \AA}$ (см. рисунок 4.12 б-б").

Разрыв графена при конечных температурах имеет вероятностную природу поскольку нарушение связей происходит вследствие термических флуктуаций.

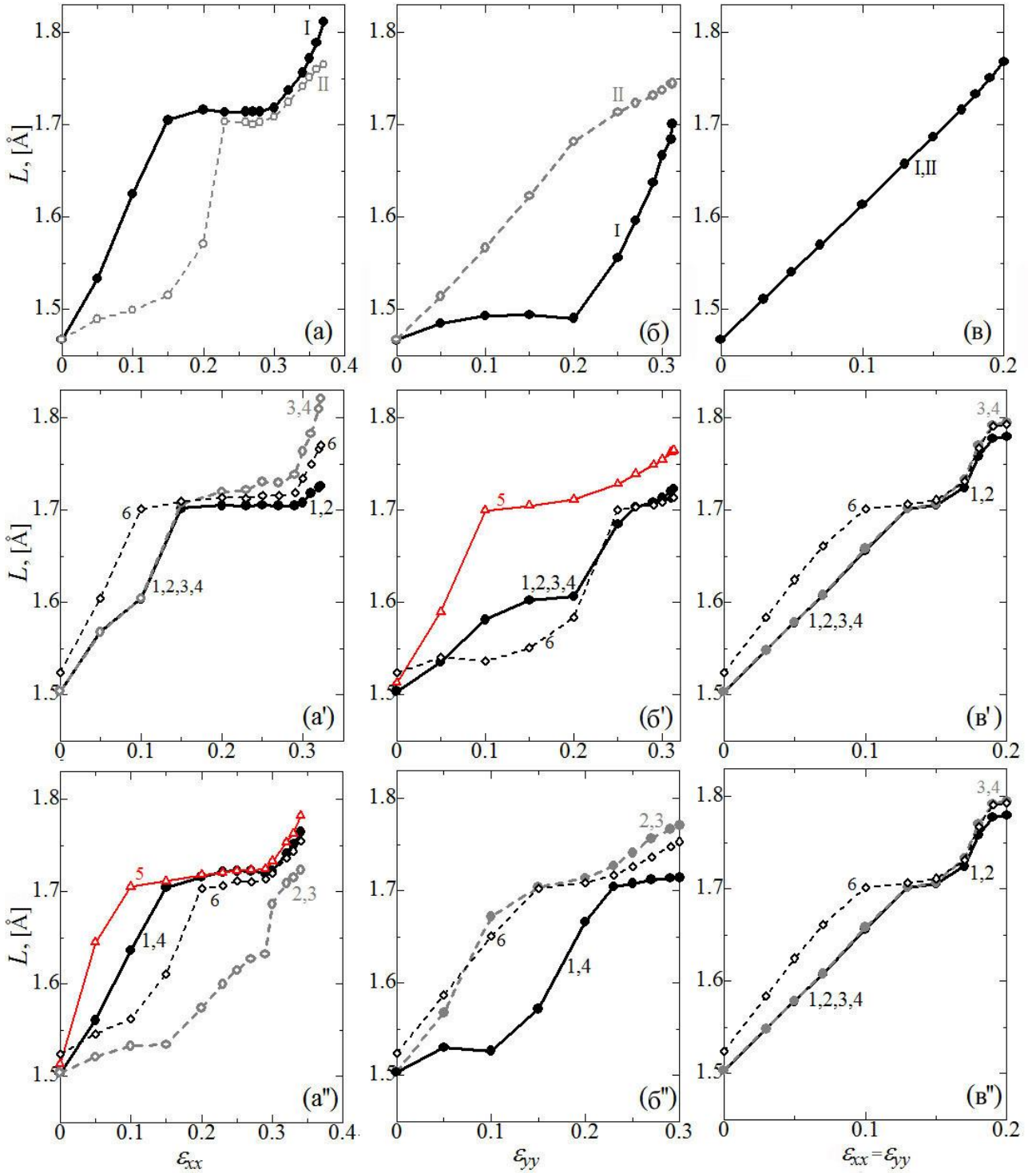


Рисунок 4.12 – Длина связей как функция деформации: (а-в) бездефектный графен, (а'-в') графен с дефектом СТУ ориентации А и (а''-в'') графен с дефектом СТУ ориентации В. (а-а'') Растяжение вдоль направления кресло, (б-б'') растяжение вдоль направления зигзаг и (в-в'') гидростатическое растяжение

При оценке температуры плавления для бездефектного недеформированного графена получена величина 5000 К (4900 К в работе [44]), а для недеформированного графена с дефектом СТУ – 3950 К. Температура плавления оценивается как температура, при которой происходит разрыв связей за время моделирования 5 пс по результатам осреднения десяти численных экспериментов с начальными условиями заданными случайным образом

Среднее время до разрыва графена, τ , зависит от температуры и компонент деформации ε_{xx} , ε_{yy} . Данная зависимость может быть описана формулой Аррениуса-Журкова [133]

$$\tau = \frac{t_0}{n_s} \exp\left(\frac{\Delta Q(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy})}{k_B T}\right), \quad (4.2)$$

где t_0 – частота разрыва и попыток разрыва, равная частоте атомных колебаний;

n_s – количество наиболее нагруженных связей;

ΔQ – энергия активации разрыва, которая зависит от приложенной деформации, эВ;

T – температура, К;

$k_B = 8,617 \cdot 10^{-5}$ – константа Больцмана, эВК⁻¹.

В данной работе рассматривались три вида деформации:

- гидростатическое растяжение $(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}) = (\varepsilon / \sqrt{2})(1,1)$,
- растяжение вдоль направления зигзаг (ось y) $(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}) = \varepsilon(0,1)$,
- растяжение вдоль направления кресло (ось x), $(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}) = \varepsilon(1,0)$,

где $\varepsilon > 0$ является параметром.

На рисунке 4.13 показано время до разрыва плоского графена как функция обратной температуры для различных значений гидростатического растяжения $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ для бездефектного графена (рисунок 4.13 а) и для графена, содержащего дефект СТУ ориентации А (рисунок 4.13 б). Следует отметить, что ордината показана в логарифмической шкале. Каждая точка находится осреднением по

100 численным расчетам. Как видно из рисунка 4.13, время жизни до разрыва уменьшается с увеличением температуры или деформации. Численные расчеты хорошо аппроксимируются линейной функцией.

Результаты, аналогичные представленным на рисунке 4.13, получены для растяжения вдоль направлений кресло и зигзаг для графена, содержащего дефект СТУ ориентации А. Дефект СТУ ориентации А выбран из двух исследованных при температуре близкой к нулю дефектов, поскольку его влияние на прочность (см. рисунок 4.11 в) сильнее, чем дефекта ориентации В. Из полученных результатов оценивается энергия активации разрыва для заданных величин деформации, как тангенс угла наклона линии, аппроксимирующей расчетные данные.

На рисунке 4.14 показана энергия активации разрыва графена как функция деформации для бездефектного графена (открытые значки) и графена с дефектом СТУ ориентации А (закрытые значки). Результаты для растяжения вдоль направления кресло показаны круглыми значками, для растяжения вдоль направления зигзаг – треугольными значками, и для гидростатического растяжения – квадратными значками.

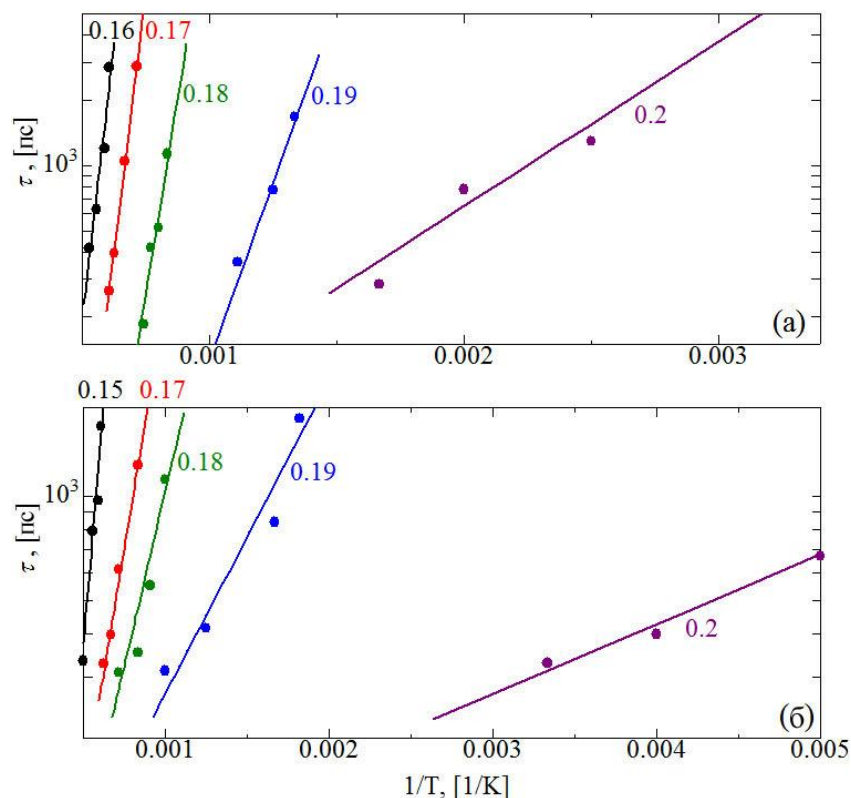


Рисунок 4.13 – Среднее время до разрыва графена τ , как функция обратной температуры для различных значений гидростатического растяжения: (а) бездефектный графен (б) графен с дефектом СТУ ориентации А. Каждая точка является результатом осреднения 100 численных расчетов. Линии представляют собой аппроксимацию полученных данных

Представленные результаты показывают, что энергия активации возрастает почти линейно с уменьшением деформации во всех рассмотренных случаях. Интересно, что при растяжении вдоль направления зигзаг дефект СТУ практически не влияет на энергию активации разрыва. Наиболее заметное влияние дефект оказывает на прочности графена при растяжении вдоль направления кресло. Сравнение с результатами вблизи 0 К показывает, что максимальное влияние дефекта СТУ на прочность также наблюдается при растяжении вдоль направления кресло, в то время как при растяжении вдоль направления зигзаг дефект не оказывает заметного влияния (см. рисунок 4.11).

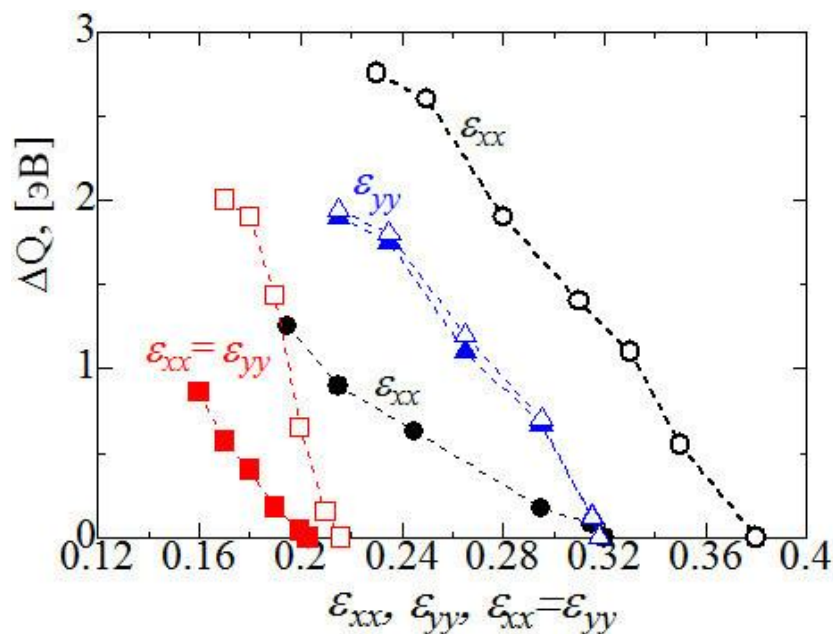


Рисунок 4.14 – Энергия активации разрыва графена как функция деформации для бездефектного графена (открытые значки) и графена, содержащего дефект STU ориентации А (закрытые значки). Результаты для растяжения вдоль направления кресло показаны круглыми значками, для растяжения вдоль направления зигзаг треугольными значками и для гидростатического растяжения – квадратными значками

4.1.5. Дискретные бризеры и их кластеры

Как уже отмечалось в главе 2.2, щелевой ДБ с мягким типом нелинейности является пространственно локализованной колебательной модой, которая может существовать только при наличии щели в спектре фононных колебаний. На рисунке 4.15 а представлена плотность фононных состояний (DOS) для недеформированного графена. Заштрихованные DOS включают в себя моды LA, TA, LO и TO, в то время как незаштрихованные DOS соответствуют ZA и ZO модам. Напомним, что акустические ветви LA и TA, соответствуют

продольным и поперечным колебаниям в плоскости графена (см. рисунок 2.1 а). Акустическая ветвь ZA представляет поперечные колебания из плоскости графена. Необходимо отметить, что и заштрихованный и незаштрихованный спектры являются сплошными для недеформированного графена. На рисунке 4.15 б представлены DOS графена при деформации $\varepsilon_{yy} = -0,1$, $\varepsilon_{xx} = 0,3$ и $\varepsilon_{xy} = 0$. Серая штриховая линия показывает зависимость частоты ДБ от его амплитуды.

Таким образом, ДБ могут быть возбуждены в графене, растянутом вдоль направления зигзаг, так как приложение деформации приводит к появлению щели. Каждый ДБ в кластере имеет два атома, колеблющихся в противофазе с большой амплитудой вдоль оси y , в то время как x и z компоненты перемещений имеют значительно меньшие амплитуды. На рисунке 4.15 в показан пример такого ДБ в графене, подвергнутом упругой деформации $\varepsilon_{yy} = -0,1$, $\varepsilon_{xx} = 0,3$ и $\varepsilon_{xy} = 0$. Стробоскопическая картина показывает смещения атомов, увеличенные в 2 раза. ДБ представляет собой два соседних атома, колеблющихся в противофазе вдоль оси y , т.е. вдоль направления кресло.

На рисунке 4.16 показаны смещения u_x , u_y , и u_z как функции безразмерного времени для ДБ, представленного на рисунке 4.14 в. Здесь Θ – период колебания ДБ.

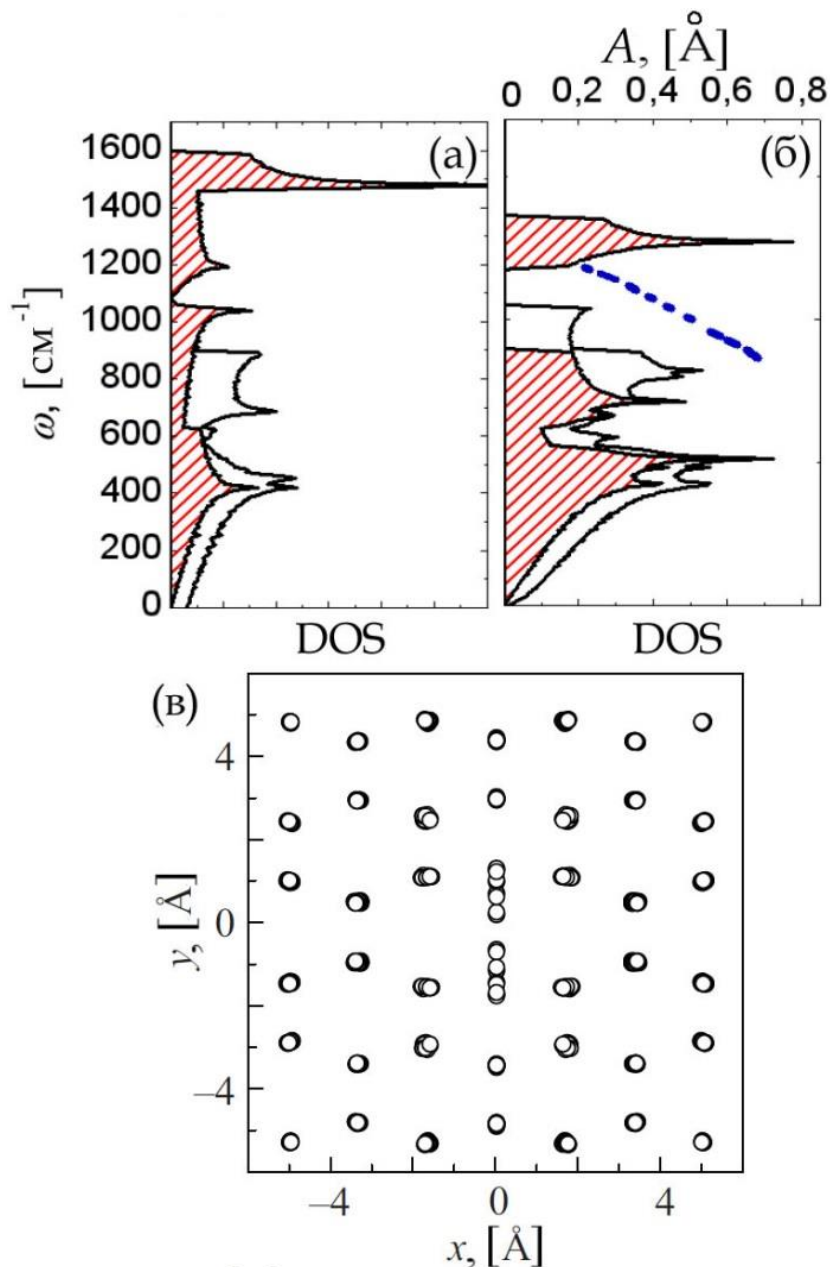


Рисунок 4.15 - (а) Дисперсионные кривые (DOS) недеформированного графена.

(б) DOS деформированного графена при $\varepsilon_{yy} = -0,1$, $\varepsilon_{xx} = 0,3$ и $\varepsilon_{xy} = 0$. Серая штриховая линия показывает зависимость частоты ДБ от его амплитуды.

Заштрихованные DOS на (а) и (б) включают в себя моды LA, TA, LO и TO, в то время как незаштрихованные DOS соответствуют ZA и ZO модам.

(в) Стробоскопическая картина движения атомов в окрестности ДБ в графене, подвергнутом упругой деформации $\varepsilon_{yy} = -0,1$, $\varepsilon_{xx} = 0,3$ и $\varepsilon_{xy} = 0$

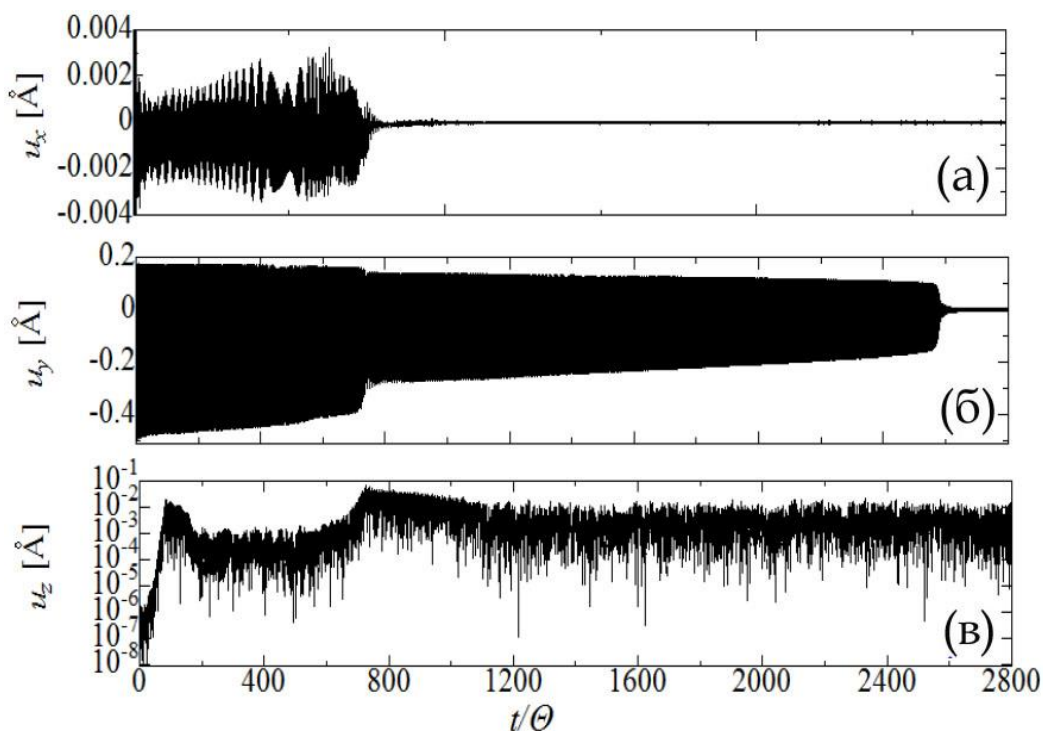


Рисунок 4.16 – Смещения u_x , u_y , и u_z как функция безразмерного времени для ДБ, показанного на рисунке 4.14 в (Θ – период колебания ДБ). Для u_z шкала представлена в логарифмическом масштабе

Из рисунка 4.16 можно оценить устойчивость ДБ по отношению к малым возмущениям порядка 10^{-7} Å, введенным в начальный момент времени в x и z компоненты перемещения двух возбужденных атомов, принадлежащих ДБ. Следует отметить, что для u_z шкала представлена в логарифмическом масштабе для того, чтобы выявить неустойчивость, которая проявляется в том, что u_z растет экспоненциально до величины $0,01$ Å, что однако, на один порядок величины меньше, чем компонента смещений u_y . После этого происходит стабилизация ДБ и в интервале от 200 до 700 колебательных периодов, ДБ имеет смещения u_x и u_z порядка 10^{-3} Å. В то же время, амплитуда ДБ (u_y компонента) постепенно уменьшается с максимальной величины $0,7$ Å до $0,55$ Å, после чего начинается взаимодействие с верхней границей незаштрихованного спектра (см. рисунок 4.15 б) и излучение энергии с резким

понижением амплитуды до $0,4 \text{ \AA}$. После этого ДБ входит в щель как заштрихованного, так и не заштрихованного спектров и интенсивность излучения энергии понижается. Стабилизация бризера так же сопровождается обращением компоненты u_x в ноль. Медленное излучение энергии, наблюдающееся после 750 периодов колебаний продолжается до 2600 периодов, когда ДБ исчезает из-за ненулевых смещений u_z . ДБ исчезает, когда его амплитуда становится равна $0,2 \text{ \AA}$, и его частота входит в фононный спектр (см. рисунок 4.15 б).

Кластеры дискретных бризеров и обмен энергией между бризерами

На рисунке 4.17 показаны одиночный ДБ, а также различные кластеры ДБ в структуре деформированного графена, содержащие два (В), три (С), и четыре (D и E) ДБ. ДБ в кластерах пронумерованы.

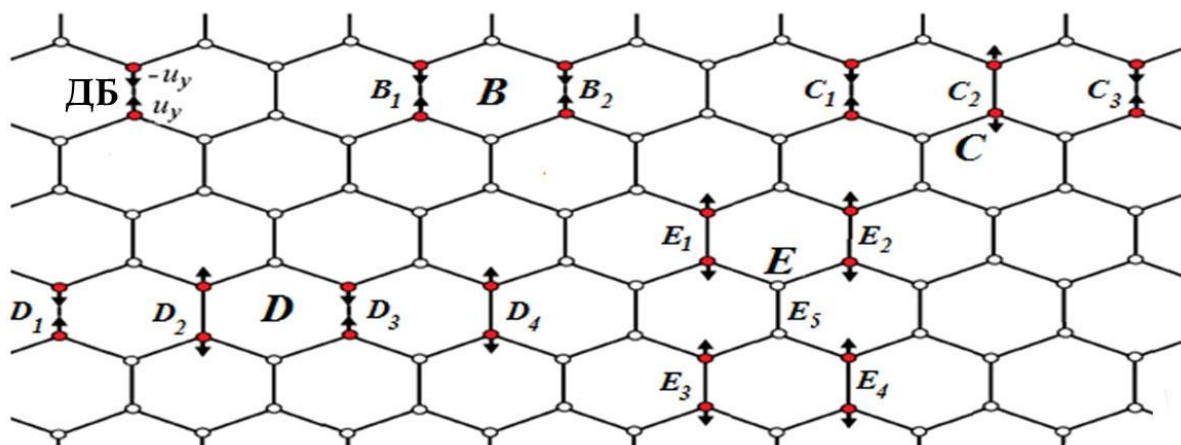


Рисунок 4.17 – Одиночный ДБ и кластеры ДБ в структуре деформированного графена, содержащие два (В), три (С), и четыре (D и E) ДБ. ДБ в кластерах пронумерованы

Пара ДБ, обозначенная на рисунке 4.17 как В, возбуждалась путем задания $u_y^{B_1}(0) = 0,084\rho_0$ и $u_y^{B_2}(0) = 0,14\rho_0$. На рисунках 4.18 а и а', соответственно,

показаны амплитуды и частоты B_1 и B_2 для рассматриваемой пары ДБ как функции безразмерного времени. Видно, что в данной возбужденной паре ДБ начальная амплитуда B_1 намного меньше B_2 и он исчезает после 700 колебательных периодов. С другой стороны, B_2 , имеющий бóльшую начальную амплитуду, затухает после 2600 колебательных периодов.

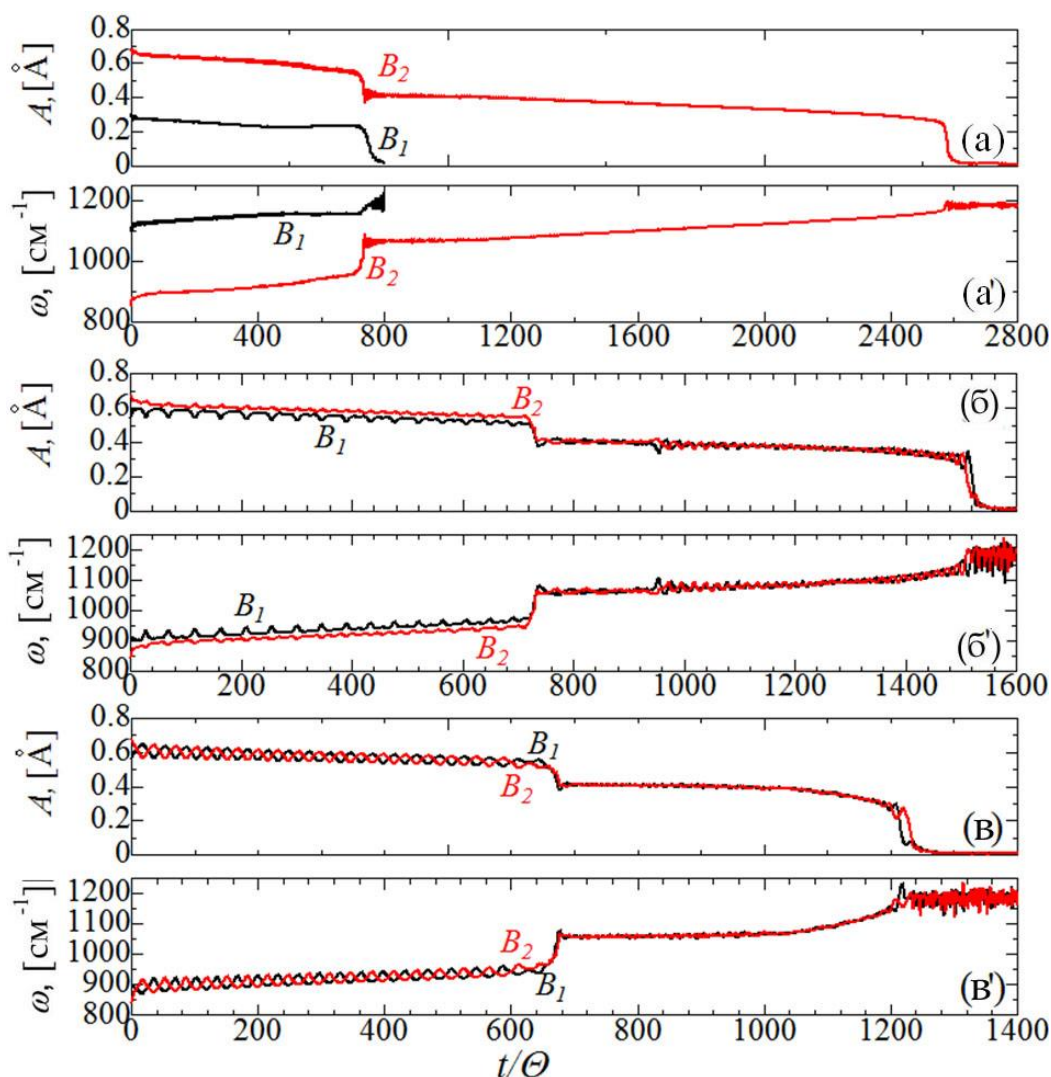


Рисунок 4.18 - Амплитуда, A , и частота, ω , для пары ДБ B_1 и B_2 , возбужденных при начальных условиях (а), (а') $u_y^{B_1}(0) = 0,084\rho_0$ и $u_y^{B_2}(0) = 0,14\rho_0$; (б), (б') $u_y^{B_1}(0) = 0,124\rho_0$ и $u_y^{B_2}(0) = 0,14\rho_0$; и (в), (в') $u_y^{B_1}(0) = 0,1275\rho_0$ и $u_y^{B_2}(0) = 0,14\rho_0$

На рисунках 4.18 б и б' показано тоже, что и на рисунках 4.18 а и а', но для начальных условий $u_y^{B_1}(0) = 0,124\rho_0$ и $u_y^{B_2}(0) = 0,14\rho_0$. Здесь, начальные амплитуды и частоты двух бризеров в паре близки. Периодическое изменение амплитуд ДБ означает обмен энергией между ними в течение 700 колебательных периодов. После излучения части энергии и уменьшения амплитуды оба бризера имеют почти одинаковые амплитуды и исчезают одновременно после 1500 колебательных периодов.

На рисунках 4.18 в и в' показано тоже, что на рисунках 4.18 а и а', но для начальных условий $u_y^{B_1}(0) = 0,1275\rho_0$ и $u_y^{B_2}(0) = 0,14\rho_0$. В этом случае, обмен энергией между ДБ таков, что в среднем они имеют равную амплитуду. Время жизни такой пары составило 1200Θ .

Результаты, представленные на рисунке 4.19 позволяют предположить, что для разных начальных условий, $u_y^{B_1}(0)$ и $u_y^{B_2}(0)$, могут быть обнаружены различные сценарии поведения ДБ в кластерах. Максимальная и минимальная амплитуды ДБ B_1 и B_2 ($a_{\max}^{B_1}, a_{\min}^{B_1}, a_{\max}^{B_2}$ и $a_{\min}^{B_2}$), измеренные в течение около $100t/\Theta$, показаны на рисунке 4.18 как функции $u_y^{B_2}(0) = u_y^{B_1}(0)$. На рисунке 4.19 поддерживалось постоянное значение начального смещения атома B_2 в бризере (а) $u_y^{B_2}(0) = 0,14\rho_0$, и (б) $u_y^{B_2}(0) = 0,13\rho_0$. Видно, что существуют три различных режима обмена энергией между B_1 и B_2 . В режиме I, для $u_y^{B_2}(0) = u_y^{B_1}(0) < 0,7$ на рисунке 4.19 а и $u_y^{B_2}(0) = u_y^{B_1}(0) < 0,75$ на рисунке 4.19 б, B_1 имеет амплитуду больше, чем B_2 и обмен энергией между B_1 и B_2 уменьшается с уменьшением $u_y^{B_2}(0) = u_y^{B_1}(0)$. В режиме II, для $0,7 < u_y^{B_2}(0) = u_y^{B_1}(0) < 1,12$ на рисунке 4.19 а и $0,75 < u_y^{B_2}(0) = u_y^{B_1}(0) < 1,08$ на рисунке 4.19 б, B_1 и B_2 в среднем имеют одинаковую амплитуду. Разница в максимальной и минимальной амплитудах двух бризеров отсутствует для $u_y^{B_2}(0) = u_y^{B_1}(0) = 1$ и увеличивается с отклонением от 1 что свидетельствует об увеличении обмена энергией между B_1 и B_2 . Этот режим

приведен на рисунках 4.18 в и в'. В режиме III, $u_y^{B_2}(0) = u_y^{B_1}(0) > 1,12$ на рисунке 4.19 а и $u_y^{B_2}(0) = u_y^{B_1}(0) > 1,08$ на рисунке 4.19 б, B_2 имеет амплитуду большую чем B_1 . Разница между минимальной и максимальной амплитудами для обоих бризеров возрастает с уменьшением $u_y^{B_2}(0) = u_y^{B_1}(0)$. Этот пример показан на рисунках 4.18 б и б'.

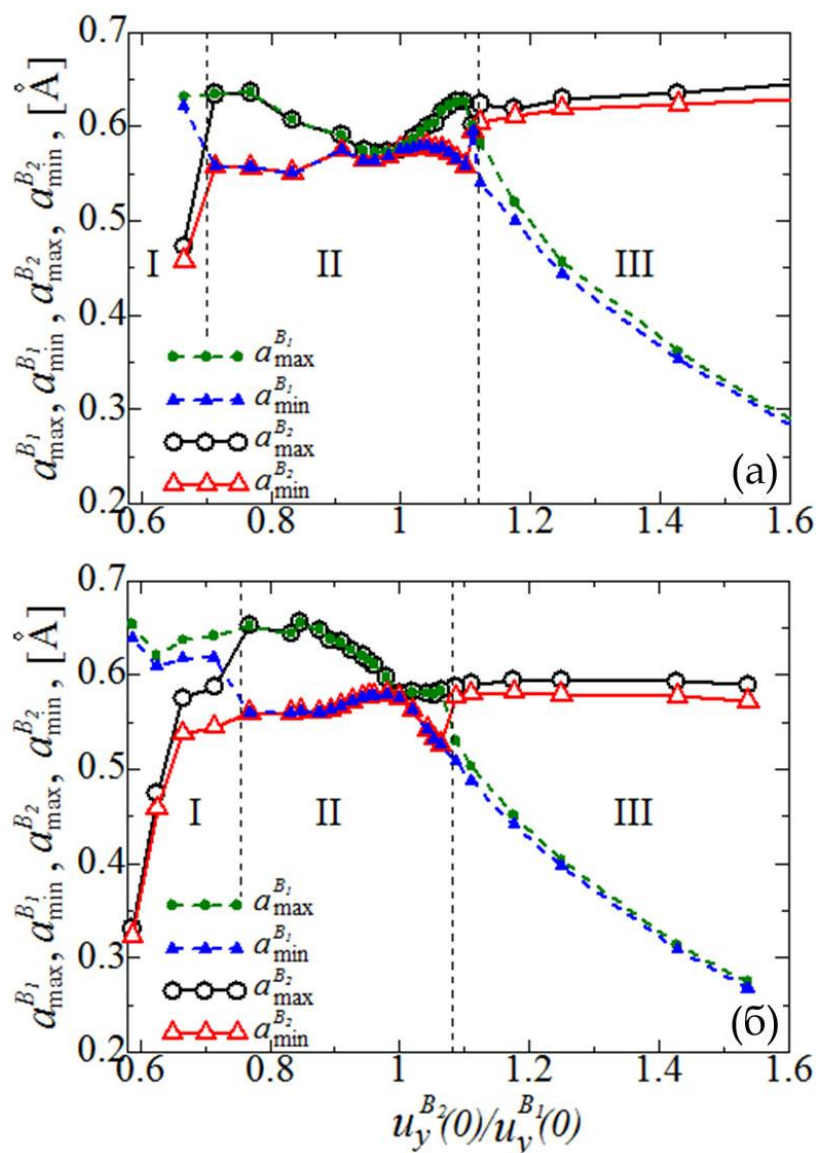


Рисунок 4.19 – Максимальная и минимальная амплитуды, $a_{\max}^{B_1}$, $a_{\min}^{B_1}$, $a_{\max}^{B_2}$ и $a_{\min}^{B_2}$, бризеров B_1 и B_2 как функция отношения начальных амплитуд $u_y^{B_2}(0) = u_y^{B_1}(0)$ с фиксированным начальным смещением B_2 (а) $u_y^{B_2}(0) = 0,14\rho_0$ и (б) $u_y^{B_2}(0) = 0,13\rho_0$

Кластер C из трех ДБ возбужден, как показано на рисунке 4.17. На рисунке 4.20 а, а' показаны, соответственно, амплитуды и частоты трех ДБ как функции безразмерного времени, что соответствует начальным условиям $u_y^{C_1}(0) = u_y^{C_3}(0) = 0,14\rho_0$ и $u_y^{C_2}(0) = 0,119\rho_0$. Видно, что C_2 имеет начальную амплитуду меньше, чем C_1 и C_3 и затухает после 1700 колебательных периодов, в то время как C_1 и C_3 полностью затухают при $t = 3800\Theta$.

На рисунке 4.20 б, б' показано тоже, что на рисунке 4.20 а, а', но для начальных условий $u_y^{C_1}(0) = u_y^{C_3}(0) = 0,14\rho_0$ и $u_y^{C_2}(0) = -0,119\rho_0$. Здесь у всех трех бризеров близкие начальные амплитуды и имеет место частичный обмен энергией между ними. C_1 и C_3 исчезают при $t = 3300\Theta$, однако, они отдают часть своей энергии C_2 , который живет до $t = 5000\Theta$.

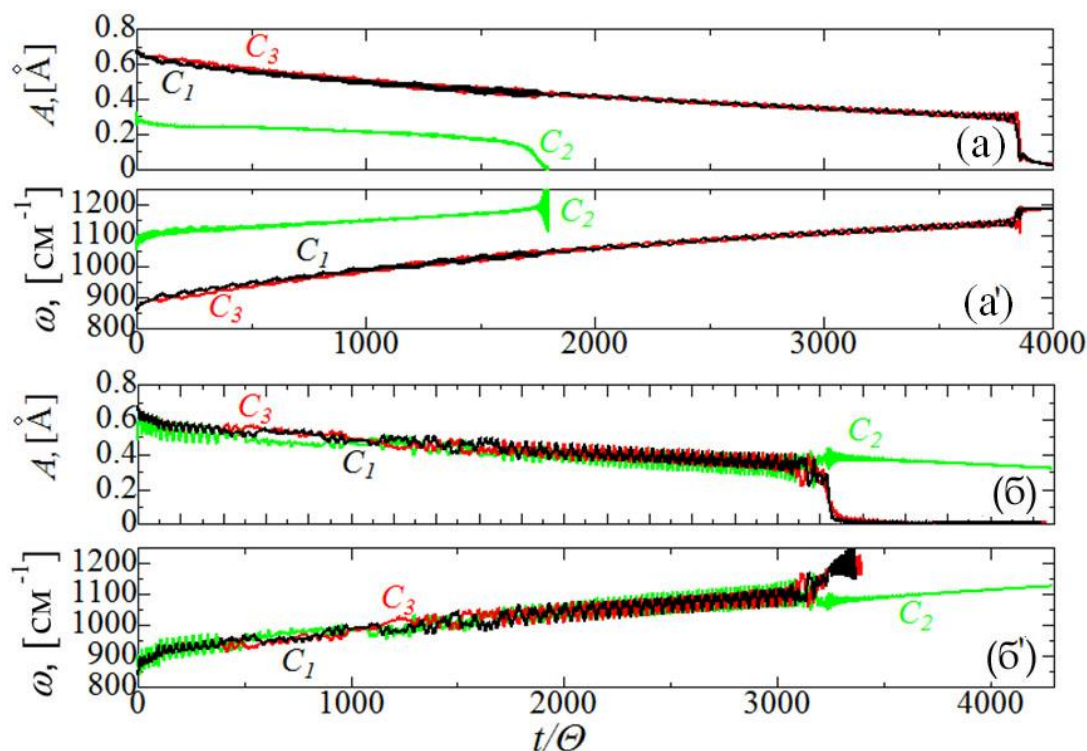


Рисунок 4.20 – Результаты для кластера, состоящего из трех ДБ, C_1 , C_2 , и C_3 с начальными условиями $u_y^{C_1}(0) = u_y^{C_3}(0) = 0,14\rho_0$ и $u_y^{C_2}(0) = 0,119\rho_0$ на (а) и (а'),

$$u_y^{C_1}(0) = u_y^{C_3}(0) = 0,14\rho_0 \text{ и } u_y^{C_2}(0) = -0,119\rho_0 \text{ на (б) и (б')}$$

Кластеры из четырех ДБ, D и E, возбуждены, как показано на рисунке 4.17. На рисунке 4.21 а и а' показаны результаты для следующих начальных условий $u_y^{D_1}(0) = u_y^{D_3}(0) = 0,14\rho_0$ и $u_y^{D_2}(0) = u_y^{D_4}(0) = 0,126\rho_0$. Видно, что ДБ D_4 и D_2 имеют наименьшие амплитуды и исчезают соответственно при $t = 1000\Theta$ и $t = 1600\Theta$. Время жизни других двух ДБ составило $t = 3500\Theta$ для D_3 и $t = 4400\Theta$ для D_1 . Результаты на рисунке 4.21 б и б' получены для $u_y^{D_1}(0) = u_y^{D_3}(0) = 0,14\rho_0$ и $u_y^{D_2}(0) = u_y^{D_4}(0) = -0,126\rho_0$. В этом случае ДБ D_4 и D_2 с наименьшими амплитудами затухают соответственно при $t = 250\Theta$ и $t = 1700\Theta$. Другие два ДБ, D_1 и D_3 , имеют одинаковое время жизни $t = 3700\Theta$.

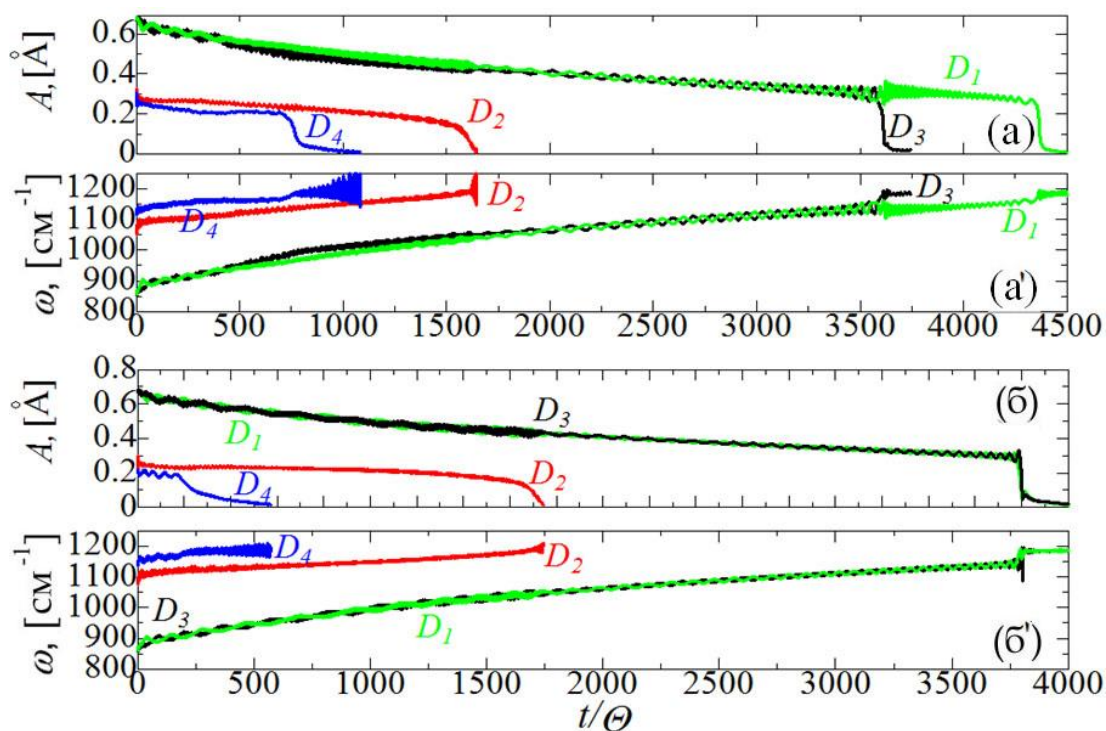


Рисунок 4.21 – Результаты для кластера, состоящего из четырех бризеров, D_1 ,

D_2 , D_3 , и D_4 с начальными условиями $u_y^{D_1}(0) = u_y^{D_3}(0) = 0,14\rho_0$ и

$u_y^{D_2}(0) = u_y^{D_4}(0) = 0,126\rho_0$ на (а) и (а'), и $u_y^{D_1}(0) = u_y^{D_3}(0) = 0,14\rho_0$ и

$u_y^{D_2}(0) = u_y^{D_4}(0) = -0,126\rho_0$ на (б) и (б')

Наконец, на рисунке 4.22 эволюция параметров ДБ в кластере E показана для начальных условий $u_y^{E_1}(0) = u_y^{E_3}(0) = 0,14\rho_0$ и $u_y^{E_2}(0) = u_y^{E_4}(0) = 0,126\rho_0$. Интересно, что все четыре бризера умирают после нескольких десятков колебаний и передают свою энергию ДБ, находящемуся в положении E_5 , который изначально не возбуждался.

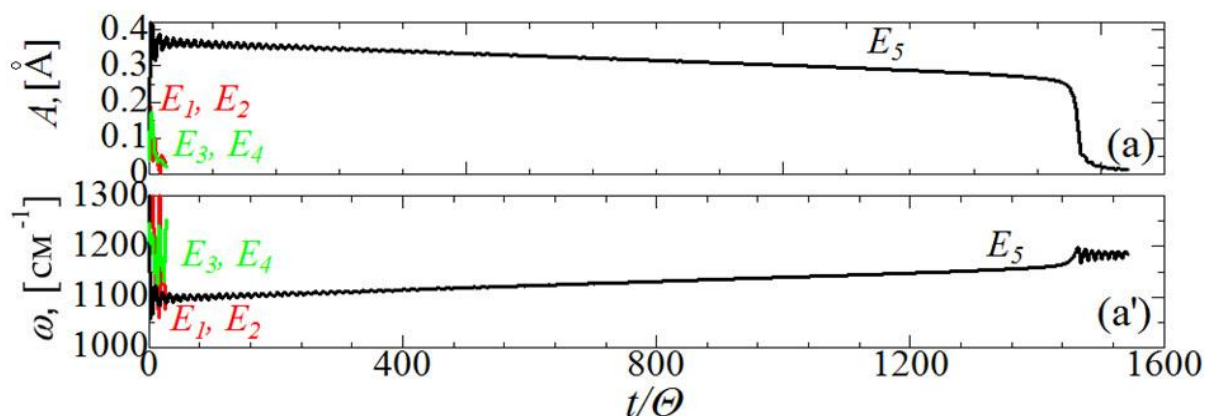


Рисунок 4.22 – Результаты для кластера, состоящего из четырех бризеров, E_1 ,

E_2 , E_3 , и E_4 с начальными условиями $u_y^{D_1}(0) = u_y^{D_3}(0) = 0,14\rho_0$ и

$$u_y^{D_2}(0) = u_y^{D_4}(0) = 0,126\rho_0$$

4.1.6. Теплопроводность

Для того, чтобы проверить методику расчета коэффициента теплопроводности, предложенную в данной работе рассчитывается коэффициент теплопроводности графена. Теплофизические характеристики графена (теплоемкость, коэффициент теплопроводности, КТР) определяются фононами. Так же как и для УНТ, вклад электронов в теплопроводность, оцененный на основании данных по электропроводности с использованием закона Видемана-Франца пренебрежимо мал, по сравнению с вкладом фононов

[301] (менее 1% при комнатной температуре). Поэтому явление теплопроводности будет далее объясняться на основании фононного спектра.

Следует отметить, что метод МД, использованный в данной работе, хорошо зарекомендовал себя при расчете коэффициента теплопроводности УНТ и других наноразмерных углеродных структур. Точность всех расчетов методом МД напрямую зависит от типа и параметризации потенциалов, моделирующих атомные взаимодействия. Вследствие этого, как и в эксперименте, результаты моделирования сильно отличаются по порядкам величины.

В данной работе получено значение коэффициента теплопроводности графена 77,3 Вт/м·К, что хорошо согласуется с результатами подобного расчета [133]. Поскольку наиболее существенный вклад в теплопроводность вносят длинноволновые фононы с линейной дисперсией, получено значительное различие величины коэффициента теплопроводности с известными из эксперимента 3500-5500 Вт/м·К. Как показал анализ литературных источников, использование потенциала АЙРЕБО, также как и потенциала Бреннера, приводит к некоторой недооценке коэффициента теплопроводности. Кроме того, значение коэффициента теплопроводности существенным образом зависит от выбираемой толщины пластины графена. В настоящей работе выбрана толщина $h = 0,335$ нм, что соответствует межплоскостному расстоянию в решетке графита. В то же время, ковалентный радиус атома углерода составляет 0,077 нм. Таким образом, если принять толщину графеновой пластины равно удвоенному значению ковалентного радиуса атома углерода 0,154 нм, то полученное значение коэффициента теплопроводности увеличится в два раза.

Как упоминалось выше в главе 1.3 такое отличие результата связано с влиянием длины образца. Также как и теплопроводность УНТ, теплопроводность графена монотонно растет при увеличении длины образца.

Расчеты на образцах до 2 мкм не выявили сходимости коэффициента теплопроводности к конечному значению, что свидетельствует о достаточно высоком вкладе баллистического механизма теплопроводности для этих длин. Как показали многочисленные исследования наноструктур, зависимость коэффициента теплопроводности от длины образца может быть описана степенной зависимостью

$$\lambda(L) \sim AL^\beta \quad (4.3)$$

где A и β – коэффициенты, изменяющиеся в зависимости от вида материала.

Например, значение коэффициента β для графеновой наноленты составило $1/3$ [32], для графена – $A = 134,72$ и $\beta = 0,22$, для УНТ коэффициент β меняется в диапазоне $0,6 - 0,9$ в зависимости от диаметра УНТ.

Тем не менее, расчеты коэффициента теплопроводности, представленные в данной работе, по порядку величины согласуются с показанными в литературе. Не смотря на то, что подобные исследования дают заниженные по сравнению с экспериментальными результаты, они позволяют изучить механизмы теплопроводности в наноразмерных системах и внести вклад в понимание теплофизических свойств таких наноразмерных структур, как графен.

4.2. Наводороженный графен

4.2.1. Теплопроводность

Коэффициенты теплопроводности графена, графана и графона, рассчитанные в данной работе, показаны в таблице 4.1. Коэффициенты теплопроводности графона и зигзиг-графона получены впервые, а

коэффициенты теплопроводности графена и графана могут быть сопоставлены с известными из литературы [133]. Небольшое отличие значений может быть вызвано отличием количества итераций, техники расчета и длины времени моделирования. Отмечено, что приложение различных потоков тепла также приводит к отклонениям в величине коэффициента теплопроводности [302]. Для того, чтобы упростить сравнение, представленные результаты далее нормализованы по отношению к коэффициенту теплопроводности графена λ_0 .

Коэффициент теплопроводности λ графана составляет 43% от λ_0 . Такой рост вызван преобразованием связей между sp^2 гибридизированными атомами графена в sp^3 гибридизированные атомы в графана, поскольку способность к переносу тепла в sp^3 состоянии меньше чем в sp^2 состоянии [133, 303]. При этом, λ графана составляет 40% от λ_0 , что немного меньше чем для графана, хотя только половина атомов переходит из sp^2 в sp^3 состояние и эти связи изолированы друг от друга. В зигзаг-графана количество атомов в sp^2 и sp^3 состоянии равно их количеству в простом графана. Однако, λ зигзаг-графана на 40% меньше, чем у графана (см. таблицу 4.1).

Предыдущие исследования показали, что теплопроводность наноструктур может быть изменена посредством деформирования [45, 304, 305]. В данной работе коэффициенты теплопроводности графана, графана и зигзаг-графана также рассчитывалась в деформированном состоянии, т.к. для получения плоской конфигурации приложено растягивающее напряжение. Тем не менее, поскольку все структуры подвергнуты одинаковому растяжению, в данной работе это мало учитывается и главным вопросом является влияние на теплопроводность вида и степени наводороживания.

Рисунок 4.23 показывает влияние степени наводороживания f на коэффициент теплопроводности λ плоского наводороженного графана. Величины λ на данном рисунке нормализованы на λ_0 . Соотношение λ/λ_0 для $f=0$ около 0,7 а не 1, что объясняется влиянием растяжения в 5 %. Другими

словами, 5 % двухосного напряжения чистого графена уменьшает теплопроводность на 30 %. При наличии полос наводораживания теплопроводность еще уменьшается. Наблюдается сильное падение λ при $f < 0,2$, сопровождающееся дальнейшим небольшим понижением при $0,2 < f < 0,8$. Однако небольшой рост намечается при $f > 0,8$. Сильное падение можно отнести к добавлению sp^3 связей в листе с sp^2 связями, которые приводят к возникновению рассеяния фононов на поверхности между графеном и полосами наводораживания. Более того, λ зигзаг-графона всегда наименьшая среди трех наводороженных образцов при любой заданной f .

Таблица 4.1. – Коэффициент теплопроводности

структура	λ (Вт/м·К)		λ/λ_0
	Результаты данной работы	Результаты из литературы [133]	
графен	77,3	89,6	1,0
графан	33,2	28,8	0,43
графон	30,7	---	0,40
зигзаг-графон	19,6	---	0,25

Для того, чтобы объяснить лежащий в основе этого явления механизм, проведен детальный анализ фононных спектров. Полные спектры графена, графона, зигзаг-графона и графана показаны на рисунке 4.24 а, среди которых спектры графена и графана находятся в хорошем согласии с ранее полученными спектрами [133, 306, 307]. Обнаружено, что наводораживание сильно сглаживает G-ветвь фононного спектра, что означает смягчение системы и уменьшение температуры Дебая, и таким образом уменьшение теплопроводности.

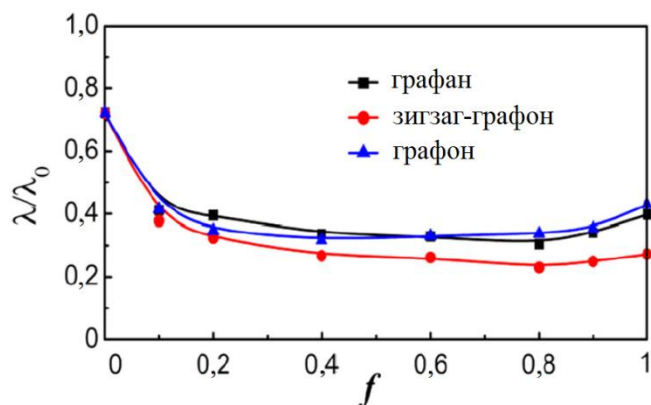


Рисунок 4.23 – Нормализованный коэффициент теплопроводности λ/λ_0 графана и двух типов графона с различной степенью наводораживания f

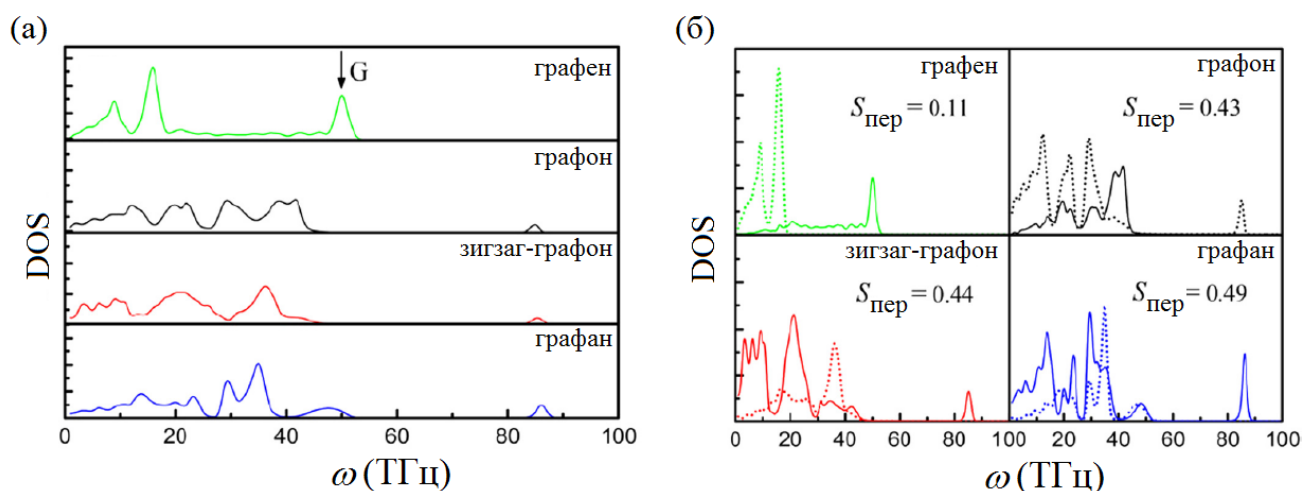


Рисунок 4.24 – (а) Полные спектры соответственно графена, графона, зигзаг-графона и графана. (б) Спектр колебаний, разделенный на колебания в плоскости (пунктирные линии) и из плоскости (сплошные линии) ($S_{\text{пер}}$ величина характеризующая перекрытие спектров)

В дополнение к смягчению G-ветви эффект взаимодействия между фононами в плоскости и из плоскости, наводораживание графена обеспечивает другое объяснение сильному падению теплопроводности. На рисунке 4.24 б, показано перекрытие компонент колебаний в плоскости и из плоскости, которое обозначено как $S_{\text{in-out}}$, и рассчитывается как [303, 308]

$$S = \frac{\int P_1(\omega)P_2(\omega)d\omega}{\int P_1(\omega)d\omega \int P_2(\omega)d\omega},$$

где $P_1(\omega)$ и $P_2(\omega)$ мощность спектра в и вне плоскости.

Обнаружено, что после наводороживания, перекрытие $S_{\text{пер}}$ между спектрами колебаний в плоскости и вне плоскости сильно возрастает от 0,1 до 0,5, свидетельствуя о том, что моды в и вне плоскости взаимодействуют друг с другом. Следовательно, влияние рассеяния фононов между ними увеличивается, что понижает теплопроводность [307]. Дальнейшее исследование показывает, что за перекрытие $S_{\text{пер}}$ во многом отвечает смещение из плоскости атомов углерода. Среднее смещение из плоскости атомов углерода (после того как градиент температур установился) равны 0,09 для графена, 0,22 для графона, 0,31 для зигзаг-графона и 0,8 для графана. При этом величина $S_{\text{пер}}$ соответственно равна 0,11, 0,43, 0,44 и 0,49, т.е. чем больше смещение из плоскости, тем больше $S_{\text{пер}}$.

Чтобы объяснить, почему коэффициент теплопроводности зигзаг-графона намного ниже, чем для графона и графана, рассчитаны фоновые спектры материалов в наводороженном и ненаводороженном состоянии для графона и зигзаг-графона, что показано на рисунке 4.25. Перекрытие спектров, обозначенное как $S_{\text{CC-CH}}$, также рассчитано, но для $P_1(\omega)$ и $P_2(\omega)$ обозначающих мощность фоновых спектров соответственно ненаводороженного и наводороженного углерода. То, что зигзаг-графон имеет намного меньшее $S_{\text{CC-CH}}$ чем просто графон показывает, что влияние рассеяния между ветвями sp^3 и sp^2 более интенсивное чем для зигзаг-графена, что далее понижает теплопроводность по сравнению с графоном и графаном. Более того, фоновые спектры полос графона и зигзаг-графона среди графана также рассчитаны, и результаты подобны тем же результатам для графона и зигзаг-графона. Несмотря на то, что фоновые спектры графена в образцах с разным наводороживанием одинаковые. Поэтому наименьший коэффициент теплопроводности зигзаг-графона можно также отнести к более сильному

рассеянию фононов между sp^2 и sp^3 ветвями графена. Анализ фононных спектров показывает, что комбинированное влияние смягчения G-ветви приводит к $S_{пер}$ и S_{CC-CH} уменьшению теплопроводности графена в присутствии водорода.

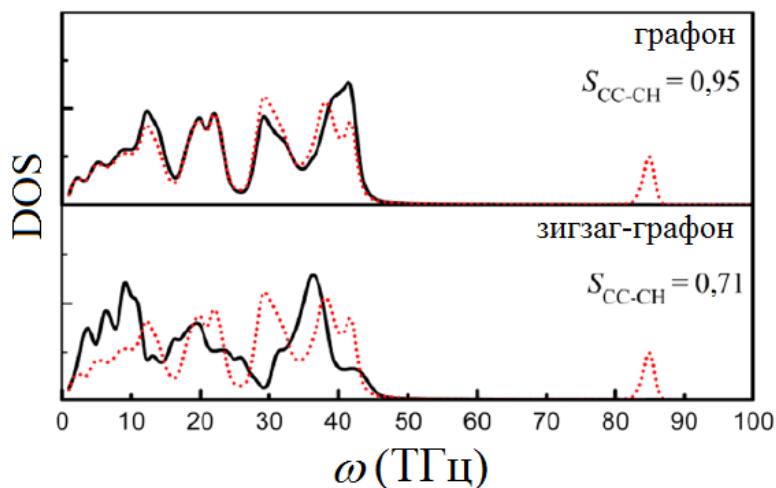


Рисунок 4.25 – Фононный спектр атомов углерода в sp^2 (сплошные черные линии) и sp^3 состоянии (красные пунктирные линии) для графена и зигзаг-графена, где S_{CC-CH} обозначает перекрытие спектров

Таким образом показано, что наводороживание графена сильно влияет на величину коэффициента теплопроводности. Более того, наводороживание, подобно сжатию, вызывает коробление графена и появление складок различной амплитуды и длины волны в зависимости от типа и степени наводороживания. Показано, что коэффициент теплопроводности наводороженного графена от 30 % до 75 % меньше, чем для чистого графена, причем величина сильно зависит от степени наводороживания. Такое поведение объясняется тем, что взаимодействие между фононными модами в плоскости и вне плоскости графена значительно усиливается наводороживанием. Интенсивное рассеяние фононов между наводороженными и не наводороженными участками для

зигзаг-графана приводит к понижению теплопроводности по сравнению с другими структурами.

4.2.2. Дискретные бризеры и их кластеры

Наличие широкой щели в фоновом спектре графана позволяет говорить о возможности возбуждения щелевых дискретных бризеров. ДБ возбуждались в графане приложением начального смещения из плоскости одного из атомов водорода. Данный атом выбирался в центре образца (положение 1 на рисунке 4.26) и обозначен как Н1; его 5 ближайших соседей в положениях 2-6 обозначены как Н2-Н6 и находятся на расстоянии соответственно a , $\sqrt{3}a$, $2a$, $\sqrt{7}a$ и $3a$.

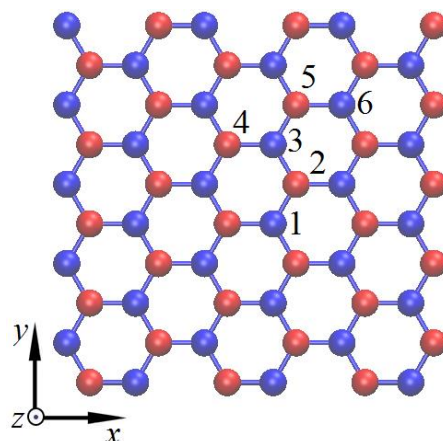


Рисунок 4.26 – Исходная структура графана с обозначением номеров атомов: 1 – атом водорода на котором возбужден ДБ (находится за плоскостью рисунка), 2-6 – соседние положения атомов, рассмотренные для сравнения амплитуды колебаний. Атомы углерода показаны синим, а атомы водорода – красным цветом

Моделирование проводилось в течение времени 107 шагов по времени (5 нс) при сохранении постоянного объема и постоянной энергии ансамбля. В процессе моделирования записывалась смещения и кинетическая энергия шести атомов Н, чтобы исследовать свойства ДБ, а также его влияния на соседние атомы. Смещение в направлении Z u_z атома Н1 использовалось для определения амплитуды A и периода колебаний Θ ДБ. Из рисунка 4.27 а видно, что атом Н1 периодически колеблется после того, как был возбужден в системе, и его амплитуда A составляет линейное соотношение с D_0 , т.е., $A = 0,76D_0$, как видно из рисунка 4.27 б.

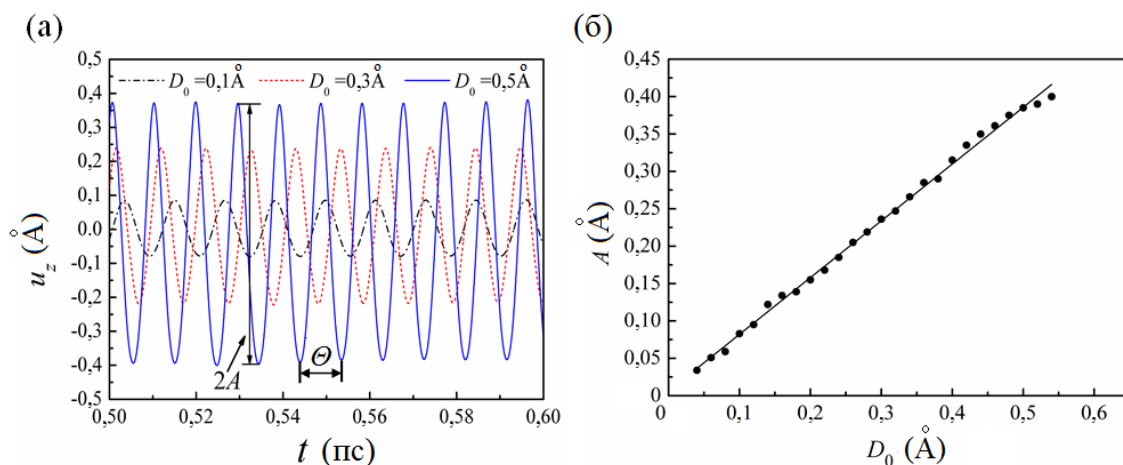


Рисунок 4.27 – (а) Смещение в направлении Z u_z атома Н1 как функция времени t ; (б) линейное соотношение между амплитудой A ДБ и начальным смещением

D_0 , приложенным к атому водорода Н1

ДБ, представляя собой локализованное колебание, может накапливать достаточно большую энергию. Локализация энергии исследовалась посредством анализа максимальной кинетической энергии каждого из 6 атомов Н. На рисунке 4.28 показано значение K_{max} в логарифмическом масштабе соответственно для трех разных значений начального смещения D_0 : 0,1, 0,3 и 0,5 Å. Показано, что K_{max} для 5 соседних атомов (Н2-Н6) показывает общую

тенденцию к понижению по мере удаления от атома Н1. В особенности при $D_0 = 0,1$ и $D_0 = 0,3 \text{ \AA}$, K_{max} атома Н2 меньше чем та же величина для Н1 почти на 3 порядка, что демонстрирует высокую локализацию энергии Н1, которая мало передается его соседям. Однако, для $D_0 = 0,5 \text{ \AA}$, K_{max} атома Н2 достигает более 2 % от энергии Н1 и это почти на два порядка выше чем для $D_0 = 0,1$ и $0,3 \text{ \AA}$. Поэтому, можно заключить, что эффект локализации энергии ДБ уменьшается если приложить слишком большое начальное смещение.

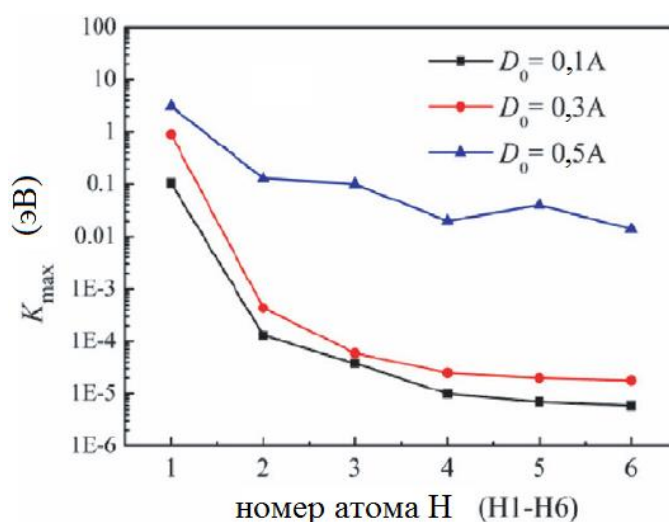


Рисунок 4.28 – Максимальная кинетическая энергия атомов Н1-Н6 для трех различных величин начального смещения Н1

Частота ДБ зависит от его амплитуды как показано на рисунке 4.29, где $\omega = 1/\Theta$. Нижняя (сплошная) и средняя (штрих-пунктирная) горизонтальные линии соответствуют нижней (56,92 ТГц) и верхней (87,83 ТГц) границам щели в фоновом спектре, при этом верхняя граница спектра отмечена пунктирной линией и соответствует 88,70 ТГц. Интересно, что кривая ω - A может быть разделена на три области двумя критическими точками $A^{(1)} = 0,17 \text{ \AA}$ и $A^{(2)} = 0,34 \text{ \AA}$. В области 1, где A изменяется от 0,034 до 0,168 \AA , частота отклоняется от тонкой высокочастотной оптической фоновой ветви и падает с ростом A , что означает мягкий тип ангармоничности ДБ. В области 2 частота

растет при $0,168 < A < 0,34 \text{ \AA}$, что означает жесткий тип ангармоничности, который достаточно редко наблюдается в исследованиях ДБ методом МД. Однако, в области 3, где $0,34 < A < 0,4 \text{ \AA}$, частота снова уменьшается с ростом амплитуды. В области 1, частота лежит в щели фононного спектра, в то время как в области 2 и 3 частота в основном лежит выше спектра.

Дальнейшее исследование показало, что частота ДБ ω сильно связана с силой F , приложенной к атому Н1. Сила F может быть рассчитана как $F = -dE/dr$, где E – это потенциальная энергия графана и r – расстояние между атомом Н1 и его ближайшим атомом углерода С (атом, над которым локализован ДБ), который далее обозначен как С1. Когда Н1 колеблется в центре ядра дискретного бризера при заданной амплитуде, расстояние r постоянно меняется и не принимает одну величину. При расчете E и F , использовалась максимальная величина r для заданной амплитуды. Рисунок 4.29 б показывает результаты расчета E и F как функцию r . Показано, что с ростом r , F сначала монотонно уменьшается, при действии отталкивающей составляющей силы при равновесном положении $r = 1,1 \text{ \AA}$ и затем проявляет немонотонные изменения под действием притягивающей силы. В немонотонной области обнаружены две критических точки $r^{(1)} = 1,3 \text{ \AA}$ и $r^{(2)} = 1,5 \text{ \AA}$ которые делят всю кривую на три области. Величина F демонстрирует значительный рост при $r = r^{(1)} = 1,3 \text{ \AA}$ и достигает максимальной величины при $r = r^{(2)} = 1,5 \text{ \AA}$. Более того, обнаружено, что при $r^{(1)} = 1,3 \text{ \AA}$, амплитуда колебаний $A^{(1)} = 0,17 \text{ \AA}$; при $r^{(2)} = 1,5 \text{ \AA}$, амплитуда равна $A^{(2)} = 0,34 \text{ \AA}$. Поэтому три области на кривой $\omega - A$ (рисунок 4.29 а) хорошо согласуются с тремя областями на кривой $F - r$ (рисунок 4.29 б).

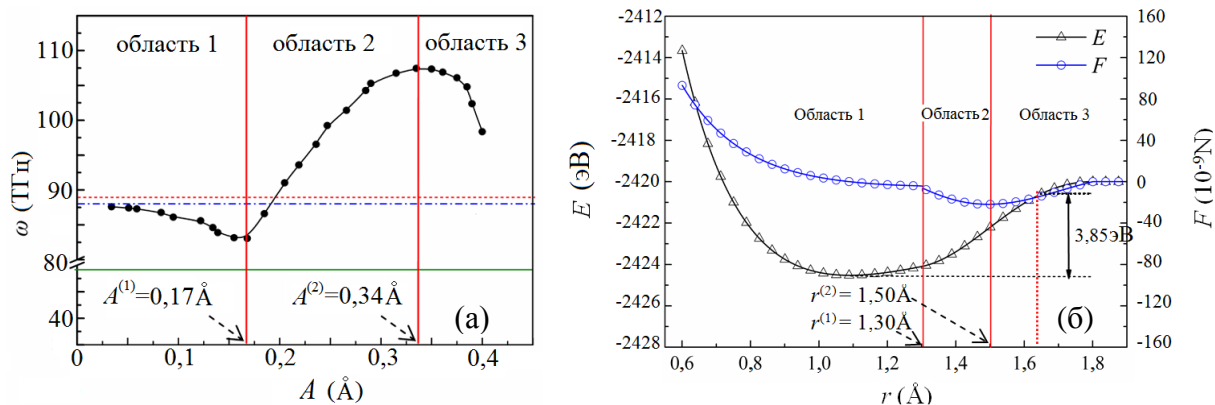


Рисунок 4.29 – (а) Зависимость частоты ДБ ω от амплитуды A . Кривая разделена на три части по типу ангармоничности. (б) Сила F , действующая на атом Н1 и полная энергия E графана как функция расстояния r

Показано, что для того, чтобы создать устойчивый ДБ максимальное расстояние между С1 и Н1 может достигать не больше $1,62 \text{ \AA}$, при этом амплитуда достигает максимальной величины $0,40 \text{ \AA}$. С ростом r от $1,62 \text{ \AA}$ до радиуса обрезки $R^{(2)} = 1,8 \text{ \AA}$, сила взаимодействия С1 и Н1 стремится к нулю, что определяется уравнением (1.8). Попытка задать r больше $1,62 \text{ \AA}$, прикладывая большее начальное смещение D_0 , приводит к отрыву атома водорода от атома углерода С1 или от всего образца графена после нескольких колебаний. При $r = 1,62 \text{ \AA}$, полная энергия E графана возрастает примерно на $3,85 \text{ эВ}$ по сравнению с равновесным положением атома водорода при $r = 1,1 \text{ \AA}$. Таким образом, атом Н1 может быть оторван от атома углерода, если задать ему энергию больше $3,85 \text{ эВ}$. Таким образом, ДБ может быть спонтанно возбужден в кристалле при конечных температурах и локализовать большую энергию, которая может быть использована атомом водорода чтобы преодолеть барьер и оторваться от атома углерода.

Рисунок 4.30 представляет зависимость максимальной кинетической энергии K_{\max} атома Н1 от его амплитуды A . Показано, что K_{\max} увеличивается монотонно с ростом амплитуды и может быть аппроксимирована уравнением $K_{\max} = 15,46 \cdot A^2 + 38,86 \cdot A^4$. При наибольшей амплитуде $A = 0,4 \text{ \AA}$, K_{\max}

принимает значение 3,5 эВ, близкое к энергетическому барьеру отрыва атома водорода 3,85 эВ. Другой фактор, который может спровоцировать отрыв атома Н1 или помочь преодолеть энергетический барьер – это колебания атома С1 вызванные колебанием ядра ДБ, даже не смотря на то, что амплитуда этих колебаний намного меньше амплитуды колебаний атома Н1.

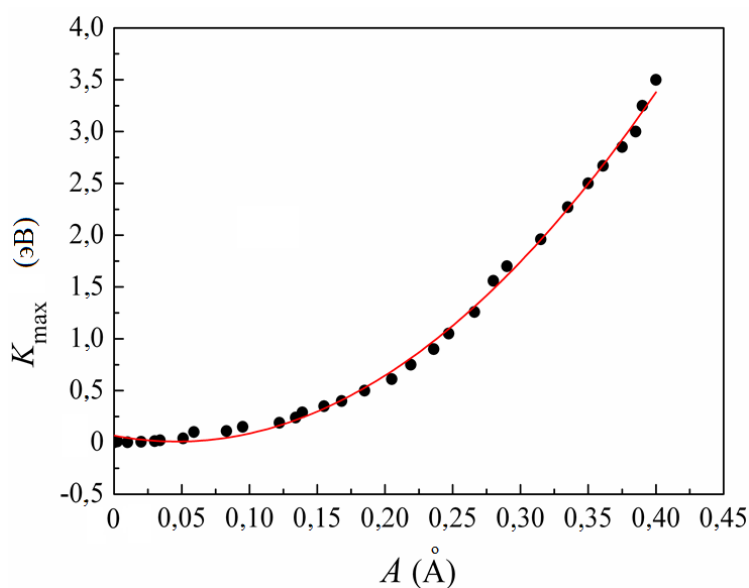


Рисунок 4.30 – Максимальная кинетическая энергия K_{\max} атома Н1 как функция амплитуды колебаний

Теоретически, ДБ не излучают энергию и могут существовать бесконечно долгое время при температуре близкой к нулю. Однако в методе МД не возможно поддерживать абсолютный ноль температуры поскольку сам подход подразумевает колебания всех атомов в системе. Устойчивость ДБ при малых тепловых возмущениях исследована для атома Н1. На рисунке 4.31 а показаны три компоненты перемещения u_x , u_y и u_z атома Н1 как функцию времени t/Θ для $D_0 = 0,1 \text{ \AA}$ при 0,001 К. В течение первых $7,5 \times 10^4$ периодов колебаний амплитуда u_z , т. е. амплитуда ДБ, остается неизменной, в то время как u_x возрастает от 0 до $0,005 \text{ \AA}$. В течении $7,5 \times 10^4$ до 1×10^5 колебательных периодов, u_z начинает медленно уменьшаться, в то время как амплитуда u_x

показывает быстрый рост и достигает величины порядка A . После этого, A сильно уменьшается, а величина u_x остается практически неизменной, что означает, что ДБ начинает затухать после $\sim 1 \times 10^5$ периодов, излучая энергию. Замечено, что амплитуда u_y остается нулевой до значений $1,3 \times 10^5$ периодов и затем растет до величин порядка u_x . Это отставание u_y может быть вызвано разницей в хиральности вдоль осей X и Y графена.

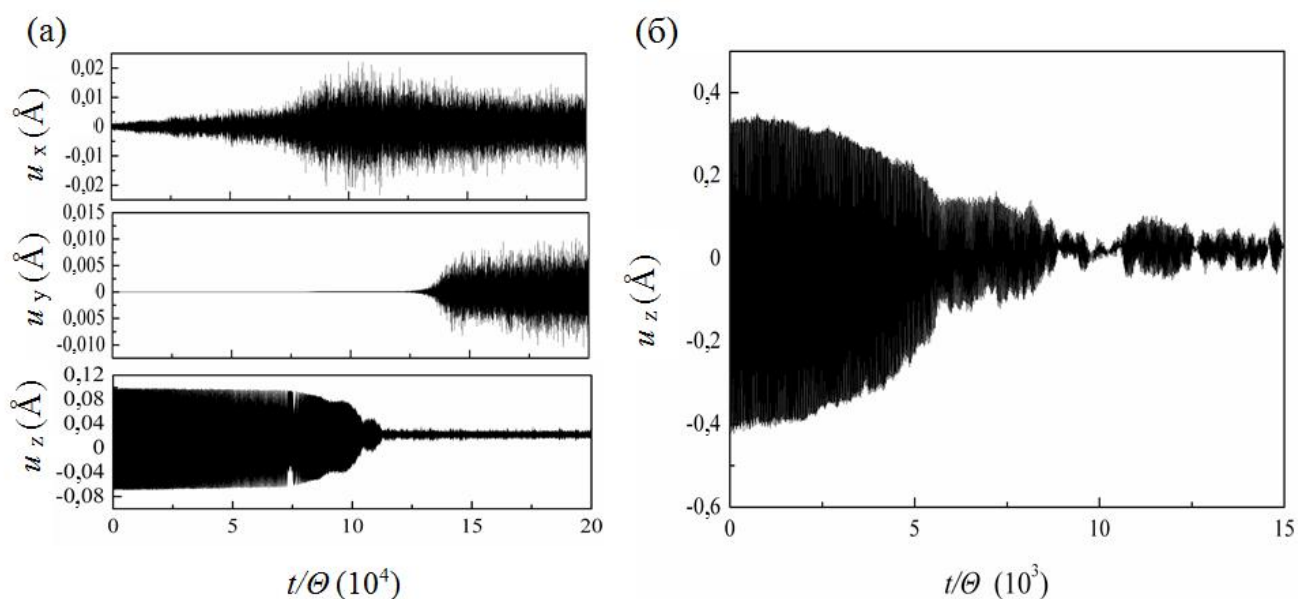


Рисунок 4.31 – (а) Перемещение u_x , u_y и u_z атома N1 при $D_0 = 0,1 \text{ \AA}$; (б) смещение u_z для N1 при $D_0 = 0,48 \text{ \AA}$

Существует две возможности для передачи энергии от ДБ к системе: взаимодействие с модами XU или Z модами атома N1 и с модами всей системы. Колебания в направлении Z атома N1 создаются приложением смещения атома из плоскости и частота колебаний определяется как частота ДБ, которая изменяется в диапазоне от 79,40 до 107,35 ТГц. В этом диапазоне существует только малое количество колебательных мод атома углерода, которые лежат в высокочастотной оптической ветви спектра графана (рисунок 2.7 а). В сравнении с этим, колебательные моды вдоль направления XU для атома N1

возникают спонтанно и из плотности фононных состояний видно перекрытие этих мод с XU модами атомов C , как показано на рисунке 2.7 б. Поэтому наиболее возможный способ распределения энергии между атомом $H1$ и всей системой состоит во взаимодействии XU мод.

Однако также обнаружено взаимодействие между Z модами $H1$ и остальной системой, как показано на рисунке 4.31 б. Амплитуда $u_z(t/\Theta)$, которая также является амплитудой A , при $D_0 = 0,48 \text{ \AA}$ остается постоянной в течение $2,5 \times 10^3$ колебательных периодов и затем постепенно уменьшается. Резкое падение получено для A , которая достигает величины около $0,2 \text{ \AA}$ при $5,5 \times 10^3$ периодов колебаний. При этом из рисунка 4.29 а видно, что когда A уменьшается с $0,375 \text{ \AA}$ (что соответствует $D_0 = 0,48 \text{ \AA}$) до $0,04 \text{ \AA}$, кривая $\omega - A$ пересекает верхнюю границу спектра при $A = 0,2 \text{ \AA}$. Вблизи этой точки, колебания в направлении Z атома $H1$ начинают взаимодействовать с Z модами остальной системы, отдавая часть энергии, что приводит к резкому уменьшению амплитуды. Однако, поскольку спектральная мощность высокочастотных Z мод графана очень слабая, этот тип взаимодействия легко скрывается интенсивным взаимодействием с XU модами и является сложно обнаружимым.

Момент, когда ДБ начинает излучать энергию определяется как его время жизни. Например, время жизни ДБ при $D_0 = 0,1 \text{ \AA}$ равно 1×10^5 колебательных периодов (рисунок 4.31 а). Обнаружено, что время жизни ДБ сильно зависит от величины A , как показано на рисунке 4.32. В соответствии с областями на рисунке 4.29, кривая, представленная на рисунке 4.32 также может быть разделена на 3 области критическими точками $A^{(1)} = 0,17 \text{ \AA}$ и $A^{(2)} = 0,34 \text{ \AA}$. В области 1 и 2, время жизни падает с ростом A , в то время как в области 3 наблюдается обратное поведение. Однако в области 2 наблюдается скачок вблизи границы области, что может быть вызвано тем, что частота ДБ пересекает верхнюю границу спектра при росте A от $0,17$ до значений выше

0,20 Å. Тем не менее, во всех трех областях время жизни ДБ составляет не меньше 100 периодов колебаний, свидетельствуя о том, что ДБ в графене являются очень устойчивыми.

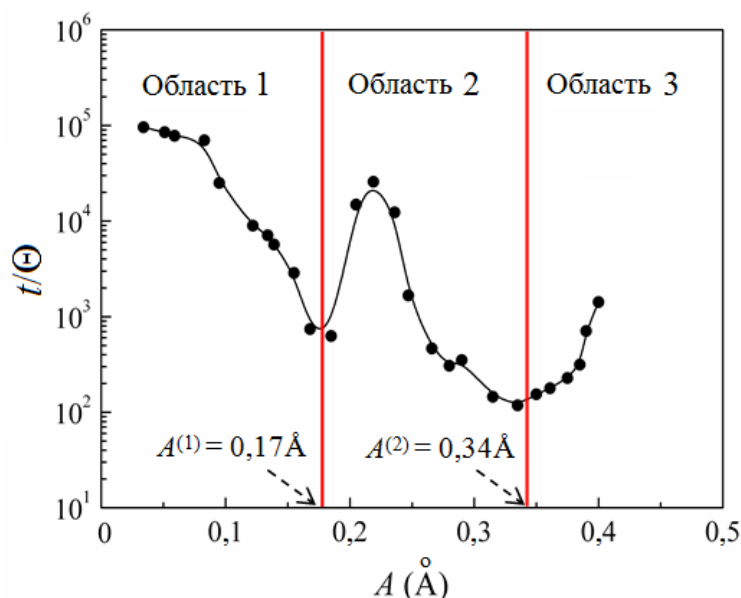


Рисунок 4.32 – Зависимость времени жизни ДБ от его амплитуды

Влияние температуры на характеристики ДБ

Из эксперимента известно, что при вакуумном отжиге разводораживание начинается при температурах 375–400 К [309]. Однако для достижения полного разводораживания за время порядка одного часа температуру отжига необходимо поднять до 700 К [309, 310]. С другой стороны, температуру отжига нельзя поднимать существенно выше 700 К поскольку активные тепловые флуктуации будут приводить к появлению дефектов в структуре графена [18, 310].

Следует отметить, что методом МД не представляется возможным моделирование динамики на макроскопических временных интервалах. Поэтому процесс термофлуктуационного зарождения ДБ в данной работе не рассматривался, поскольку при применяемых на практике температурах отжига

вероятность их зарождения крайне мала. В представленных расчетах ДБ вводился в систему искусственно.

В данной работе рассматриваются ДБ в тепловом равновесии в интервале температур 50-600 К. Сначала графан выдерживается при заданной температуре в течение 1,65 пс с использованием термостата Носе-Хувера, после чего возбуждается ДБ. Результаты моделирования при конечных температурах усреднялись как минимум по 100 случайным реализациям исследуемого процесса.

Для возбуждения ДБ в графанае, в термализованной системе у одного атома водорода в центре расчетной ячейки увеличивалось расстояние до графана на величину A , а скорость не изменялась. Величина A заметно превышала среднюю амплитуду тепловых колебаний атомов водорода. Таким образом, на данном атоме возбуждался ДБ, который может либо затухать спустя время t^* , либо с вероятностью p приводить к отрыву атома водорода от графена за счет вклада тепловых колебаний. Далее величина A будет называться амплитудой возбуждения ДБ.

Амплитуда возбуждения ДБ рассматривалась в интервале от 0,1 до 0,75 Å. При меньших амплитудах в случае повышенных температур, ДБ очень быстро затухает. Верхняя граница амплитуд соответствует отрыву атома водорода с вероятностью близкой к 1 во всем изученном интервале температур. В ходе численного моделирования при $A < 0,4$ Å не наблюдалось отрыва атома водорода от графана.

На рисунке 4.33 а показан типичный пример зависимости кинетической энергии атома водорода на котором возбужден ДБ (черная кривая) и кинетической энергии, приходящейся на каждый атом, для всей остальной системы (серая кривая) от времени моделирования при температуре 50 К. Как видно из рисунка, кинетическая энергия ДБ постепенно уменьшается до полного выравнивания с фоном при затухании локализованного динамического

объекта. В данном примере время до затухания ДБ составляет около $t^* = 10$ пс. При этом считается, что бризер полностью разрушен в тот момент, когда кинетическая энергия ДБ становится близка к кинетической энергии кристалла.

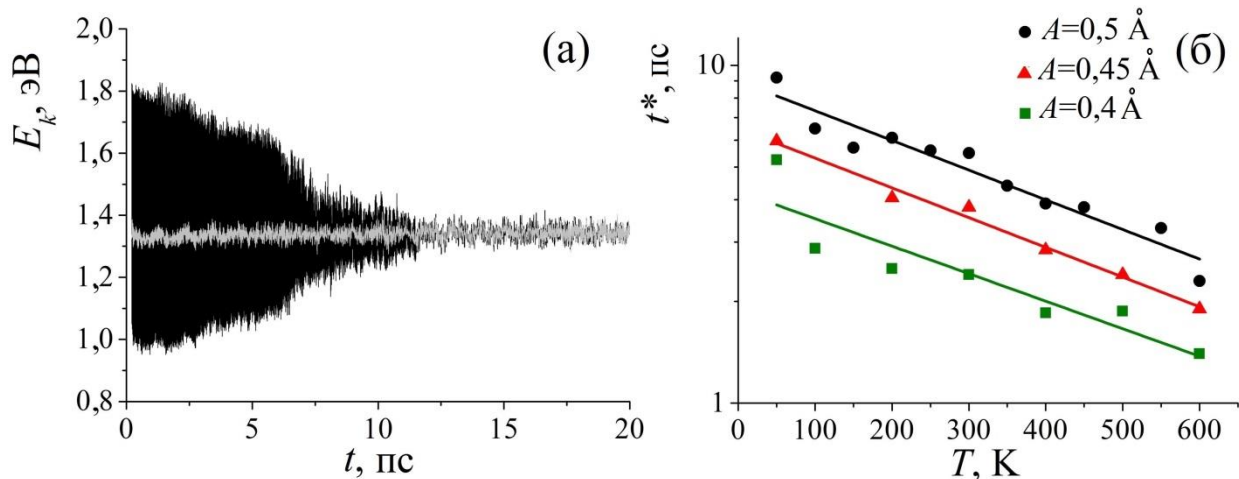


Рисунок 4.33 – (а) Кинетическая энергия атома водорода, на котором возбужден ДБ с начальной амплитудой $0,5 \text{ \AA}$ (черный цвет) и кинетическая энергия, приходящаяся на один атом, для всего остального кристалла (серый цвет) как функции времени. ДБ затухает на протяжении примерно $t^* = 10$ пс. (б) Зависимость времени до полного затухания ДБ t^* от температуры. Сплошными линиями показана аппроксимация данных численных экспериментов

Как будет показано ниже, для $A \leq 0,5 \text{ \AA}$ вероятность отрыва атома водорода близка к нулю для всего исследованного температурного интервала. В данном диапазоне амплитуд возбуждения бризера основным сценарием динамики являлось постепенное затухание ДБ. График зависимости времени до полного затухания t^* в логарифмической шкале от температуры показан на рисунке 4.33 б для трех различных начальных амплитуд возбуждения ДБ: $A = 0,4 \text{ \AA}$ (квадратные значки), $A = 0,45 \text{ \AA}$ (треугольные значки) и $A = 0,5 \text{ \AA}$ (круглые значки). Каждая точка – результат усреднения как минимум по 100

случайным реализациям. Как видно из рисунка, с повышением амплитуды возбуждения растет время затухания ДБ, что вполне ожидаемо. Понижение температуры приводит к росту времени затухания бризеров.

Как видно из рисунка 4.33 б, зависимость $t^*(T)$ может быть аппроксимирована с помощью экспоненциальной функции:

$$t^*(T) = K_A \cdot e^{-\lambda \cdot T}, \quad (4.4)$$

где K_A – коэффициент, который зависит от амплитуды бризера, с;

λ является общим коэффициентом для различных бризеров и равен $8,14 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Значения коэффициента K_A для бризеров с амплитудами $A = 0,4 \text{ \AA}$, $A = 0,45 \text{ \AA}$ и $A = 0,5 \text{ \AA}$ (данные для которых изображены на рисунке 4.34 б) равны соответственно 4,22, 6,47 и 8,92 пс.

Вероятность отрыва атома водорода, на котором возбужден ДБ

Большой интерес представляет изучение процесса термоактивированного разводораживания графена, поэтому важно изучить вероятность отрыва атома водорода, на котором искусственно возбужден ДБ, от графана при различных температурах.

На рисунке 4.34 а показана кривая зависимости кинетической энергии атома водорода, на котором возбужден ДБ, от времени в случае отрыва атома водорода от графана при $T = 300 \text{ K}$, $A = 0,61 \text{ \AA}$. Время до отрыва составило приблизительно 0,19 пс. До отрыва атом водорода совершает колебания с большой амплитудой, а после отрыва движется с постоянной скоростью. Величина скорости мала, поскольку большую часть энергии атом затратил на преодоление потенциального барьера отрыва.

На рисунке 4.35 б показана зависимость вероятности p отрыва атома от амплитуды возбуждения ДБ A , при этом каждая точка рассчитывается по 100 случайным реализациям. Исследуется три температуры: 50 К (круглые значки),

300 К (треугольные значки) и 600 К (квадратные значки). Аппроксимирующие кривые, показанные сплошными линиями, – это полиномы 4 степени, построенные по методу наименьших квадратов. Чем выше температура, тем меньше наклон аппроксимирующей кривой. Следует отметить, что для амплитуд $A < 0,54 \text{ \AA}$ вероятность отрыва атома близка к нулю для всего интервала исследованных температур. Это связано с тем, что при температуре близкой к 0 К атом водорода, находясь от графана на расстоянии, превышающем равновесное более чем на $0,54 \text{ \AA}$, практически полностью теряет с ним связь. Таким образом, вертикальная пунктирная прямая показывает границу, левее которой вблизи 0 К вероятность отрыва равна нулю, а правее – единице. С повышением температуры, за счет роста амплитуды тепловых колебаний атомов происходит уменьшение вероятности отрыва атома водорода при значениях $A > 0,54 \text{ \AA}$, как это видно из рисунке 4.34 б. Значение величины A , при котором вероятность отрыва атома водорода становится практически равной единице, растет с температурой и составляет $\sim 0,64$ для 50 К, $\sim 0,70$ для 300 К и $\sim 0,76$ для 600 К. Согласно представленным расчетам, частота ДБ заданной амплитуды с ростом температуры практически не меняется.

Необходимо отметить, что существуют ограничения метода МД, появляющихся вследствие влияния квантовых эффектов, которые с достаточной точностью могут быть описаны лишь в рамках квантового подхода (например, методом функционала плотности). Позднее ДБ в графанах были исследованы в работе [311] моделированием из первых принципов. Авторы показали, что во всем диапазоне исследованных амплитуд ДБ сохраняет мягкий тип ангармоничности, в отличии от данной работы, где была показана смена типа ангармоничности с ростом амплитуды. Таким образом, учет квантовых эффектов показал, что метод МД может быть использован только для исследования ДБ в области малых амплитуд, где оба метода находят хорошее

согласие. Поэтому далее кластеры ДБ (в отличие от случая одиночного бризера) будут рассматриваться только при малых амплитудах.

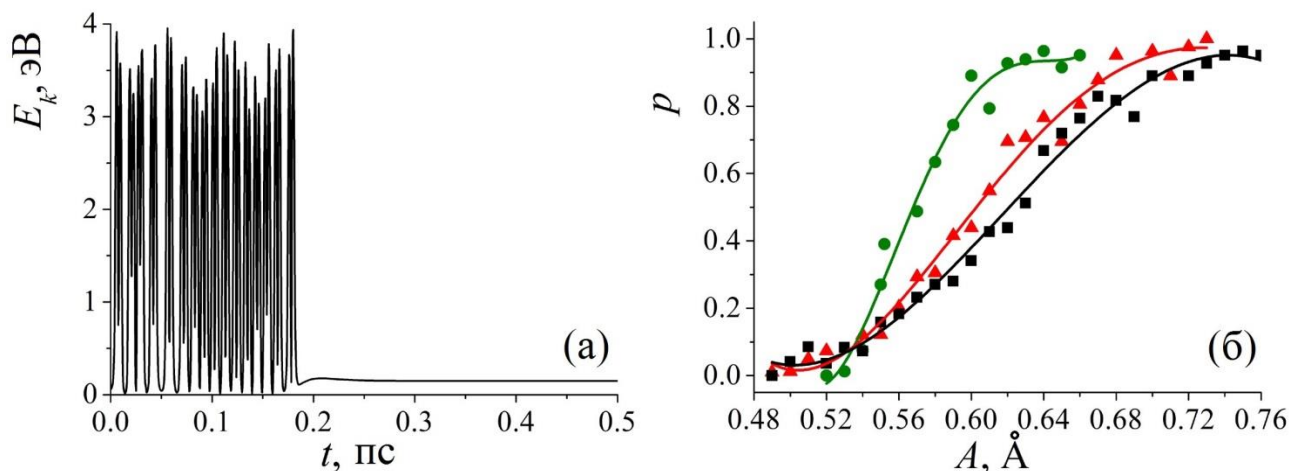


Рисунок 4.34 – (а) Зависимость кинетической энергии атома водорода, на котором возбужден ДБ, от времени в случае отрыва атома от графана при $t = 0,19$ пс. Результат для $T = 300$ К, $A = 0,61$ Å. (б) Зависимость вероятности отрыва атома водорода, p , от амплитуды возбуждения ДБ, A , для трех значений температуры 50 К (круглые значки), 300 К (треугольные значки) и 600 К (квадратные значки)

Кластеры ДБ в графане

В работе рассматривается несколько видов кластеров ДБ, которые показаны на рисунке 4.35. Каждый из кластеров состоит из двух колеблющихся атомов водорода, расположенных в пределах одного кольца из 6 атомов углерода. Стрелками указано возможное направление, в котором задавалось начальное смещение атома Н в кластере. В показанном на рисунке примере, видно что ДБ в кластерах А и С возбуждались в противофазе, в то время как в кластере В - в одинаковой фазе. Представленный пример не является единственно возможным и для каждого вида кластера рассматривались различные начальные смещения двух возбуждаемых атомов водорода, то есть в

отдельных расчетах, атомам Н в начальный момент времени могли быть заданы как синфазные колебания, так и колебания в противофазе. Вследствие симметрии системы, все другие варианты кластеров, состоящих из пары атомов Н в пределах одного шестиатомного кольца, будут эквивалентны одному из приведенных на рисунке 4.35.

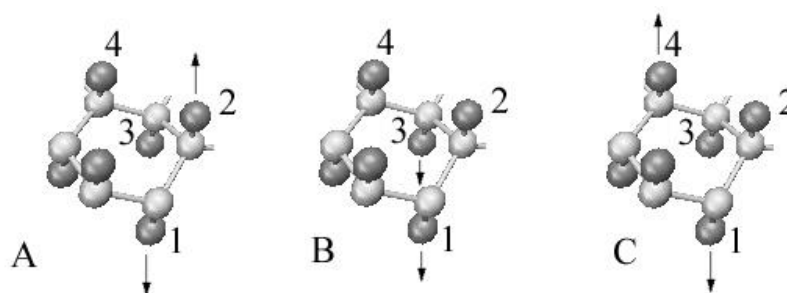


Рисунок 4.35 – Примеры кластеров двух ДБ в графене. Стрелками показан один из возможных вариантов задания начального смещения атомов Н

На рисунке 4.36 а-в сплошной и пунктирной линиями показаны зависимости амплитуды A обоих ДБ в кластере от времени t соответственно для кластеров А и С. На рисунках показан представительный отрезок времени, достаточный для того, чтобы проявились свойства такого кластера. Все виды кластеров являются довольно устойчивыми, и ДБ в них живут на протяжении длительного периода времени.

Рисунок 4.36 а соответствует кластеру А, бризеры в котором запущены в одинаковой фазе. В этом случае наблюдается заметный обмен энергией между ДБ, который выражается в том, что амплитуда одного из ДБ (квази)периодически становится то больше, то меньше амплитуды другого. Интерес представляет так же случай, показанный на рисунке 4.36 б, когда в том же кластере, ДБ запускались в противофазе, в результате чего получены два идентичных бризера, амплитуды колебаний которых полностью совпадали. При этом, если задается небольшая разница в начальных амплитудах двух ДБ в

кластере, то менее чем через 1 пс происходила стабилизация ДБ в кластере, и их амплитуды становились равными. На рисунке 4.36 б, в качестве примера, представлен случай, когда начальные амплитуды двух ДБ равны.

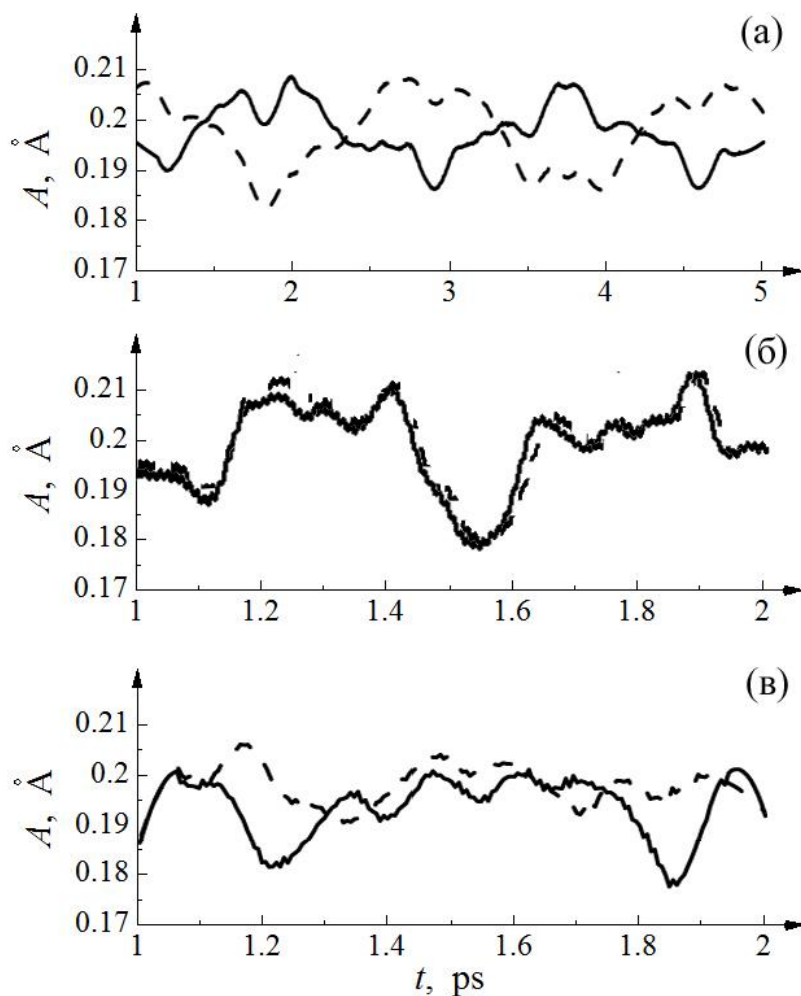


Рисунок 4.36 – Зависимость амплитуд двух ДБ в кластере от времени для кластеров (а) А, где ДБ возбуждены в одинаковой фазе, (б) А, где ДБ возбуждены в противофазе и (в) В, где ДБ возбуждены в одинаковой фазе

На рисунке 4.36 в показан кластер В в случае, когда бризеры запущены в одинаковой фазе. Как видно из рисунка, обмен энергией между ДБ в этом кластере происходит менее регулярно, чем в кластере А. Аналогичная картина

наблюдается и для кластера С. Подробное исследование кластеров с различными начальными условиями показало, что таким же образом ведут себя кластеры В и С и в случае, когда ДБ колеблются в противофазе, причем значение начальной амплитуды не оказывает значительного влияния на общий вид кривых зависимости амплитуды от времени. Это свидетельствует о том, что ДБ в кластерах В и С при любых начальных условиях меньше взаимодействуют друг с другом, чем в кластере А.

Интересно, что обмен энергией между ДБ в кластере А, при синфазном возбуждении колебаний, наблюдается только при наличии некоторой разницы в начальных амплитудах ДБ. В случае, представленном на рисунке 4.36 а, такая разница в амплитудах составила $0,01 \text{ \AA}$. Как показало моделирование, увеличение разницы в амплитудах ухудшает обмен энергией, т.е. наилучшим условием наблюдения обмена энергией между ДБ является малая разница в их начальных амплитудах.

Таким образом, показано, что дискретные бризеры в графене и графене играют значительную роль в локализации и передачи энергии в кристалле. На примере кластеров ДБ в графене и графене показано, что между ДБ происходит активный обмен энергией, в процессе чего может происходить затухание одних ДБ и зарождение других.

Кроме того, концепция дискретных бризеров позволяет пролить свет на процесс и кинетику разводораживания графена, демонстрирует возможность контролируемого разводораживания или понижения температуры разводораживания графана при возбуждении ДБ. Как показано ранее, существует две величины энергии активации разводораживания при температуре 200°C . Меньшие энергии активации полученные для температуры ниже 200°C также были обнаружены ранее и могут быть объяснены метастабильным касанием графена энергетическими ионами в процессе разводораживания в плазме. Однако более высокие уровни энергии активации

разводороживания остаются не понятными. Нелинейная природа ДБ предполагает, что возможность их зарождения при малых температурах также мала, в то время как с ростом температуры эта вероятность повышается. Максимальная кинетическая энергия обнаруженных в работе ДБ по величине близка к величине энергетического барьера, который должен преодолеть атом водорода при разводороживании, что свидетельствует о том, что спонтанно зародившиеся в графене при высокой температуре ДБ могут участвовать в его разводороживании.

4.3. Гетероструктуры на основе графена

4.3.1. Гетероструктура силицен/графен

Теплопроводность двуслойной гетероструктуры

Рисунок 4.37 а показывает изменение температуры для графена и силицена в процессе терморелаксации при $T = 300$ К. С течением времени, температура графена уменьшается, в то время как температура силицена растет, что означает передачу энергии от графена силицену. После релаксации и графен и силицен имеют равновесную температуру ~ 425 К.

Как показано на рисунке 4.37 б, разница температур между силиценом и графеном экспоненциально уменьшается, что согласуется с теоретическими моделями. Экспоненциальная аппроксимация кривой дает время релаксации τ равное 31,95. Поэтому зависимость ΔT от t принимает следующий вид $\Delta T(t) = \Delta T(t_0)\exp[(t-t_0)/31,95]$.

Основываясь на уравнении $G = C_V/(A\tau)$, теплоемкость графена при 500 К равна 17,21 Дж/моль·К. Коэффициент теплопередачи двуслойной системы силицен/графен при 300 К составил 31,82 МВт/м²·К. Эта величина того же порядка, что и для некоторых других поверхностей, где одним из слоев является графен, например 21 МВт/м²·К для поверхности графен/смола [312], 28 МВт/м²·К для поверхности графен/силицен [313] и 20-60 МВт/м²·К для поверхности графен/Si [314]. Чтобы подтвердить достоверность результатов, также рассчитан коэффициент теплопередачи в структуре, состоящей из двух слоев графена, которая составила 81,52 МВт/м²·К, что очень близко к величине 90,9 МВт/м²·К, известной из литературы [315].

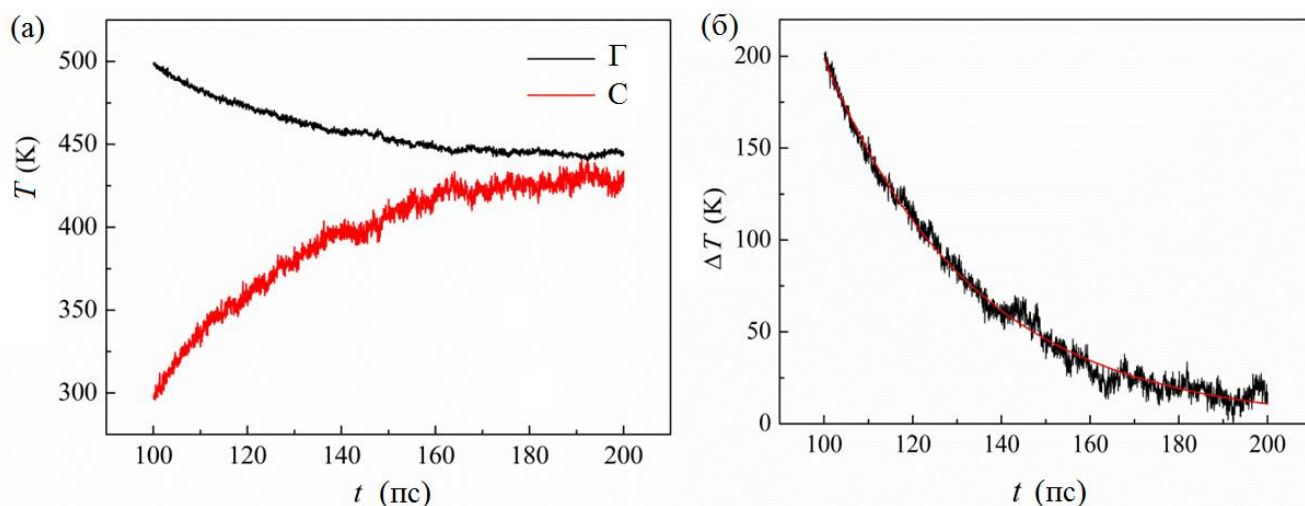


Рисунок 4.37 – (а) Изменение температуры силицена (С) и графена (Γ) и (б) разница температур при релаксации. Экспоненциальная аппроксимация на (б) дает время релаксации τ

Нанoeлектронные устройства обычно работают при высоких температурах из-за существования горячих точек и высоких плотностей тока. Зависимость коэффициента теплопередачи G от температуры T исследована для различных масштабных факторов χ , которые отражают прочность связей между слоями в гетероструктуре (рисунок 4.38 а). Разница температур составляла $\Delta T = 200$ К.

Обнаружено, что G монотонно возрастает с ростом температуры и масштабного фактора. Когда температура возрастает от 200 до 700 К, G возрастает в 3-4 раза. Такая температурная зависимость проводимости находится в хорошем согласии с проводимостью для графен/Cu [314] и УНТ/SiO₂ [316].

На рисунке 4.38 б показано то же, что и на рисунке 4.38 а, но для величины G нормализованной на величину коэффициента теплопередачи при $\Delta T=200$ К для тех же величин χ . Показано, что для меньших величин χ , нормализованная G больше и возрастает с температурой быстрее, что свидетельствует о том, что влияние температуры тем сильнее, чем слабее взаимодействие двух поверхностей. Указанное заключение отличается от ранее обнаруженного явления, что температурная зависимость поверхностной теплопроводности УНТ/SiO₂ не зависит от χ [316]. Данное различие может объясняться тем, что эффективная площадь поверхности для CNT/SiO₂ возрастает с χ из-за деформации УНТ, в то время как поверхностная площадь силицен/графен не меняется.

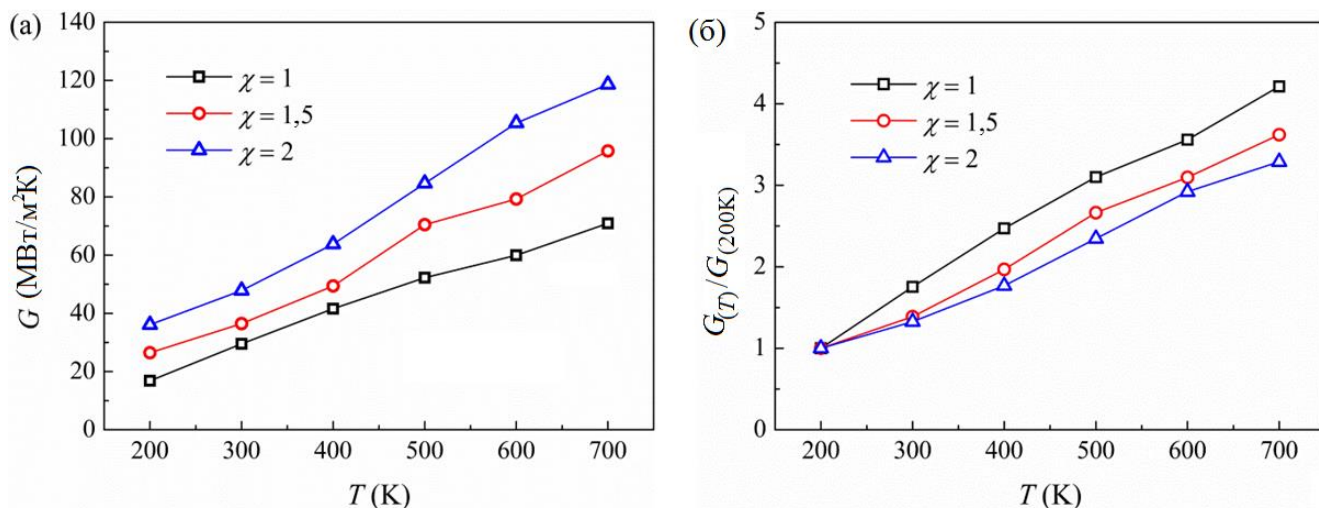


Рисунок 4.38 – (а) Зависимость коэффициента теплопередачи от температуры для различных величин масштабного фактора χ , и (б) температурная зависимость нормированной величины коэффициента теплопередачи

Согласно соотношению $G = C_V/(A\tau)$, коэффициент теплопередачи через поверхность раздела G зависит от теплоемкости C_V и времени терморелаксации τ для заданной площади. Рисунок 4.39 показывает как τ монотонно уменьшается с температурой. С ростом температуры от 200 до 700 К, время релаксации при $\chi = 1$ уменьшается на 65% (что означает 186% роста G), а C_V увеличивается на 50%. Это означает что изменение начальной температуры системы силицен/графен влияет на коэффициент теплопередачи в основном посредством изменения времени терморелаксации.

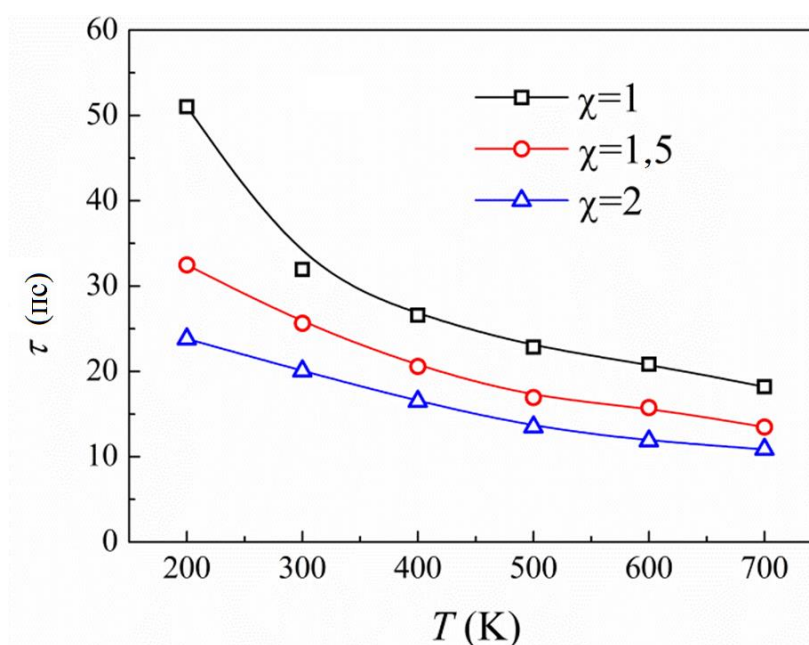


Рисунок 4.39 – Температурная зависимость времени терморелаксации для различных масштабных коэффициентов

Зависимость времени терморелаксации от температуры можно объяснить анализом фононного спектра графена и силицена, как показано на рисунке 4.40. Поскольку графен сильно анизотропный материал, его спектр делится на колебания в плоскости и вне плоскости листа. Обнаружено, что большинство перекрытий между фононными спектрами графена и силицена находятся в диапазоне низких частот 1-17 ТГц, и основной вклад дают колебания из

плоскости в спектре графена. Это означает, что связь между фононами в силицене и нозокчастотными фононами колеблющимися вне плоскости в силицене обеспечивает основной канал для передачи тепла по поверхности силицен/графен. Это находится в хорошем согласии с результатами, полученными по поверхностям между графеном и другими материалами, такими как полимеры [133] и SiO_2 [316].

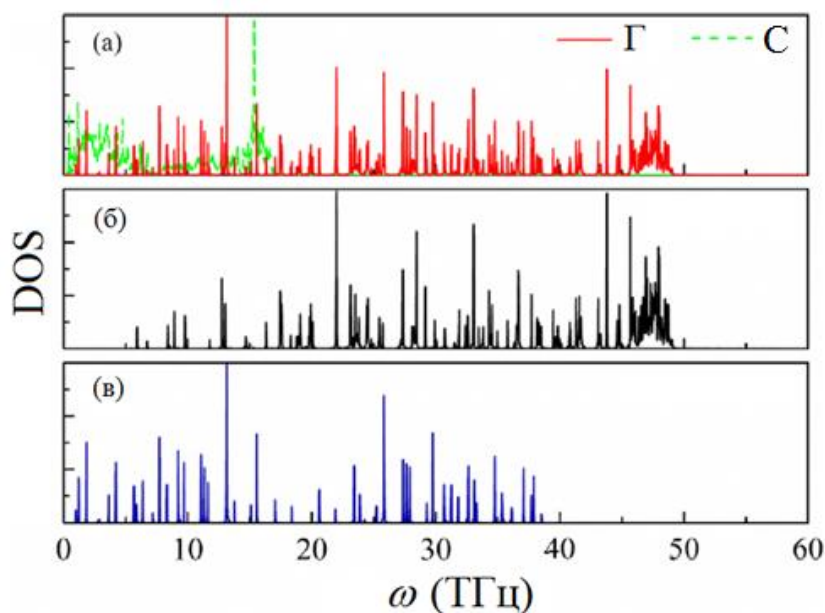


Рисунок. 4.40 – (а) Полный фононный спектр графена и силицена и разделение спектра графена на колебания (б) в плоскости и (в) из плоскости

При низких температурах, в графене возбуждается достаточно мало фононов. Как следствие, связь между фононами через поверхность уменьшается, что ограничивает теплопередачу и приводит к бóльшим временам релаксации. С ростом температуры, больше фононов, в особенности с высокими частотами, возбуждаются в графене. Более того, процесс рассеяния фононов Умклаппа улучшается с ростом температуры. В результате, эти высокочастотные фононы могут быть рассеяны на множество низкочастотных,

которые затем могут взаимодействовать с фононами силицена и вносить вклад в теплопередачу, приводя к росту G .

Рост коэффициента теплопередачи через поверхность раздела с ростом прочности соединения поверхностей χ можно объяснить следующим: (1) взаимодействие между фононами силицена и графена улучшается, что напрямую увеличивает эффективность поверхностной теплопередачи; (2) взаимодействие между фононами в плоскости и вне плоскости графена упрочняется, что не прямо облегчает передачу тепла от графена к силицену, что будет пояснено ниже.

В свободном графене фононы в плоскости и вне плоскости хорошо разделены. Большинство фононов в плоскости имеют частоты выше области перекрытия 1-17 ТГц (рисунок 4.40) и не могут участвовать в переносе тепла. Когда силицен расположен на графене, различные виды симметрии (например, отражательная, трансляционная и поворотная) не работают, и колебания атомов углерода изменяются за счет взаимодействия между силиценом и графеном, особенно в тех местах, где атомы углерода и кремния имеют одну и ту же координату в плоскости. В результате, атомы углерода в этих местах являются центрами рассеяния для фононов в плоскости графена, что приводит к взаимодействию между фононами в плоскости и вне плоскости. Часть тепла накопленного фононами в плоскости графена может быть передана фононам вне плоскости и передана слою силицена, что увеличивает перенос тепла между слоями силицена и графена и, следовательно, увеличивает теплопередачу через поверхность раздела.

Влияние наводороживания на теплопередачу в двухслойной гетероструктуре

Химическая функционализация графена добавлением атомов различных элементов используется для изменения его физических или механических свойств и в последние десятилетия привлекает значительное внимание. Как один из методов функционализации, наводороживание способно значительно изменять проводящие свойства графена. Два типичных образца наводороженного графена рассмотрены в главе 2. Один представляет собой полностью наводороженный графен (рисунок 4.41 а), другой - это графон (атомы водорода в данном случае присоединяются с одной стороны листа графена через один атом углерода, см. рисунок 4.41 б). В данной работе рассматривается взаимодействие двух этих материалов со слоем силицена в составе гетероструктуры.

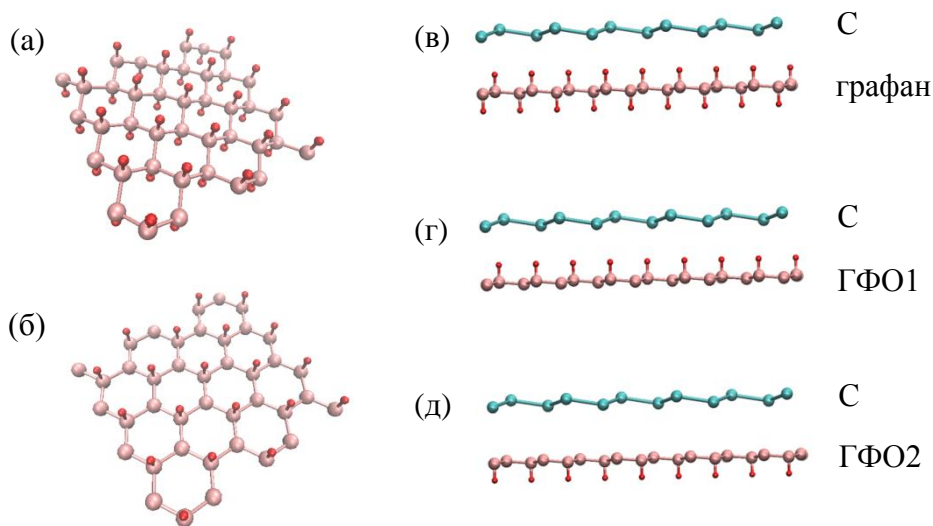


Рисунок 4.41 – Атомная конфигурация (а) графана, (б) графона, (в) системы графан/С, (г) системы ГФО1/С и (д) система ГФО2/С (С – силицен, ГФО1 – графон, где атомы водорода расположены сверху листа графена, ГФО2 – графон, где атомы водорода расположены снизу листа графена)

На рисунке 4.41 в показана атомную конфигурацию двуслойной системы графан/силицен. В реальных применениях степень покрытия водородом f может быть не полной. Здесь частичное наводораживание получено удалением случайно расположенных атомов водорода с обеих сторон листа графана, что может быть описано выражением $f = N_1/N_0$, где N_0 обозначает половину всего количества атомов углерода в графене, а N_1 обозначает количество атомов водорода с одной стороны. Как показано на рисунке 4.41 г, д в соответствии с положением атомов водорода на графене, система графон/силицен может быть двух видов: графон/силицен, где атомы водорода расположены сверху листа графена, т.е. со стороны слоя силицена и система графон/силицен, где атомы водорода расположены снизу листа графена.

Рисунок 4.42 демонстрирует зависимость коэффициента теплопередачи G в зависимости от степени наводораживания f для всех типов структур, показанных на рисунке 4.40. Для структур, где атомы водорода находятся на поверхности между графеном и силиценом, G сильно возрастает до величины f около 50% и затем уменьшается. Для структуры, где атомы водорода находятся снизу плоскости графена, и нет прямого взаимодействия с силиценом изменение G пренебрежимо мало. Это показывает, что наводораживание более эффективно, если атомы водорода находятся между слоями графена и силицена. Максимальные величины G для структуры ГФО1/силицен и графан/силицен составили соответственно 165 и 113 МВт/м²·К, что в три-пять раз больше чем для простой системы графен/силицен.

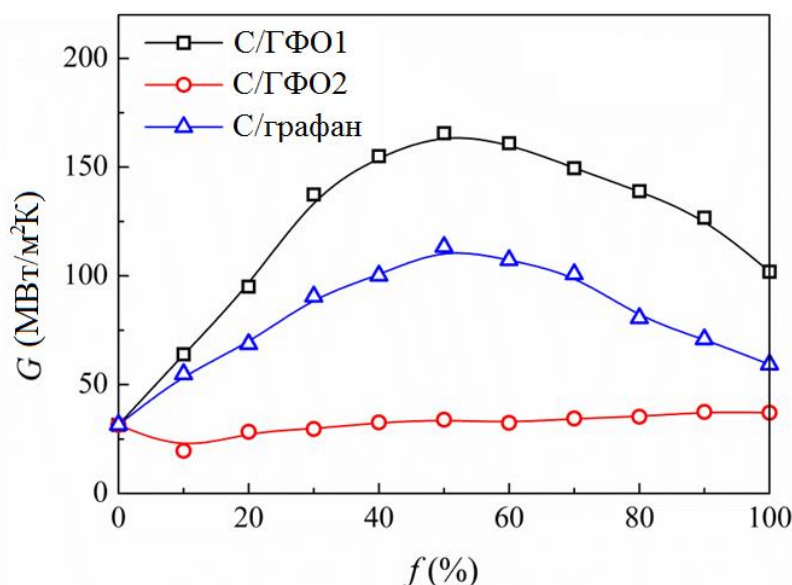


Рисунок 4.42 – Зависимость коэффициента теплопередачи G от степени наводороживания f для трех типов материалов (С – силицен, ГФО1 – графон, где атомы водорода расположены сверху листа графена, ГФО2 – графон, где атомы водорода расположены снизу листа графена)

Для системы наводороженный графен/силицен, перенос тепла по поверхности происходит посредством и взаимодействия атомов Si-H и атомов Si-C. Чтобы показать вклад взаимодействия с атомами водорода, ван-дер-ваальсово взаимодействие отключено посредством изменения параметров $\varepsilon_{\text{Si-H}} \neq 0$ и $\varepsilon_{\text{Si-C}} = 0$. В то же время, чтобы показать вклад взаимодействия атомов Si-C параметры заданы как $\varepsilon_{\text{Si-H}} = 0$ и $\varepsilon_{\text{Si-C}} \neq 0$. Для обоих сценариев, коэффициент теплопередачи для системы силицен/графон с атомами водорода между слоями силицена и графена при $\chi = 1$ рассчитывался для степени наводороживания f (см. рисунок 4.43). Для сравнения также представлены результаты для полного взаимодействия ($\varepsilon_{\text{Si-H}} \neq 0$ и $\varepsilon_{\text{Si-C}} \neq 0$).

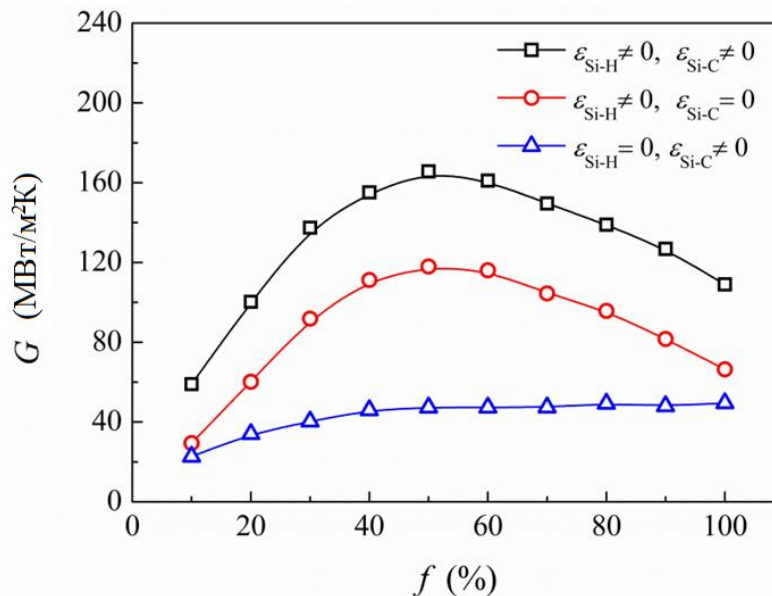


Рисунок 4.43 – Поверхностная теплопроводность G для системы силицен/графен с атомами водорода между слоями силицена и графена как функция степени наводораживания

При $\epsilon_{\text{Si-H}} \neq 0$ и $\epsilon_{\text{Si-C}} = 0$, G возрастает до степени наводораживания 50 % и затем понижается. Такая немонотонная зависимость объясняется двумя механизмами. С одной стороны, при увеличении количества водорода больше атомов Н участвуют во взаимодействии с силиценом и увеличивают теплопередачу. С другой стороны, атомы Н имеют малую атомную массу и тенденцию к колебаниям с большей частотой. Рисунок 4.44 представляет фоннный спектр атомов Н в низкочастотной области для трех степеней наводораживания. Как видно, с ростом степени наводораживания, фоннный спектр смещается в высокочастотную область, и мощность спектра сильно понижается, особенно в области 15-20 ТГц. В результате связь между фононами атомов водорода и силицена ослабляется, что и приводит к уменьшению теплопередачи. Два механизма соперничают друг с другом в определении величины теплопередачи. Когда степень наводораживания небольшая, работает первый механизм, а когда f увеличивается – второй, что и приводит к такому немонотонному виду кривой.

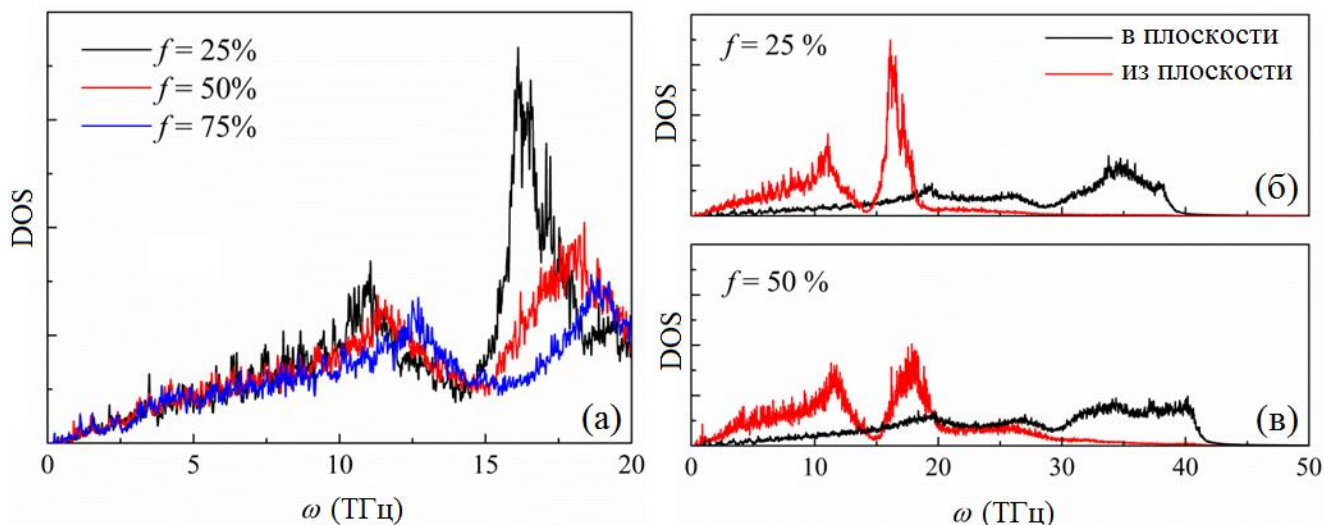


Рисунок 4.44 – (а) Фононный спектр атомов водорода в низкочастотном диапазоне для различной степени наводораживания. (б, в) Спектр колебаний в плоскости и вне плоскости фононного спектра для атомов углерода при различной степени наводораживания

При $\varepsilon_{\text{Si-H}} = 0$ и $\varepsilon_{\text{Si-C}} \neq 0$, G возрастает до степени наводораживания 50% и затем устанавливается на одном уровне. Рост G происходит из-за увеличения связей между фононами атомов углерода в плоскости и вне плоскости графена. На рисунке 4.44 в, г показан фононный спектр, разделенный на колебания в плоскости и вне плоскости графена, для графена с атомами водорода над плоскостью. Видно, что при увеличении f от 25 % до 50 %, перекрытие между колебаниями в плоскости и вне плоскости сильно возрастает, особенно в диапазоне частот 15-30 ТГц. Это приводит к тому, что повышается взаимодействие между фононами в плоскости и вне плоскости, что увеличивает передачу тепла между графеном и силицином. При $f > 50\%$ перекрытие сильно не меняется и поэтому величина коэффициента теплопередачи практически не меняется.

При $\varepsilon_{\text{Si-H}} \neq 0$ и $\varepsilon_{\text{Si-C}} \neq 0$, коэффициент теплопередачи на поверхности силицен/графон с атомами водорода над плоскостью изменяется с увеличением

количества водорода подобно случаю $\varepsilon_{\text{Si-H}} \neq 0$ и $\varepsilon_{\text{Si-C}} = 0$. То же получено для системы силицен/графан. Это показывает, что водород влияет на теплопередачу посредством взаимодействия именно с атомами силицена.

Рисунок 4.43 также показывает, что теплопередача через поверхность раздела силицен/графан с водородом над плоскостью с полным взаимодействием ($\varepsilon_{\text{Si-H}} \neq 0$ и $\varepsilon_{\text{Si-C}} \neq 0$) примерно представляет собой суммарную картину, когда есть только взаимодействие Si-C ($\varepsilon_{\text{Si-H}} \neq 0$ и $\varepsilon_{\text{Si-C}} = 0$) и G , когда есть только взаимодействие Si-H ($\varepsilon_{\text{Si-H}} = 0$ и $\varepsilon_{\text{Si-C}} \neq 0$). Предполагается, что влияние взаимодействия Si-H на перенос тепла вдоль поверхности силицен/графан отделен от влияния взаимодействия Si-C.

Кроме степени наводороживания, вид наводороживания также влияет на теплопередачу в системе силицен/графан. Величина коэффициента теплопередачи для образца, наводороженного с двух сторон всегда лежит между величинами для образцов, наводороженных только с одной стороны, не зависимо от величины f . Данное явление вызвано в основном изменением в среднем расстоянии между атомами Si-C и для атомов Si-H из-за различного вида наводороживания.

Когда атомы H связаны с атомами углерода в графене, они смещаются со своих положений равновесия со смещением из плоскости на $\sim 0,25 \text{ \AA}$. Такое смещение изменяет среднее расстояние между атомами Si-C. Это расстояние увеличивается для структуры, где атомы водорода снизу плоскости графена и уменьшается в случае, когда атомы водорода над плоскостью графена. При увеличении (уменьшении) среднего расстояния Si-C, силы ван-дер-ваальса становятся слабее (сильнее), что приводит к меньшему (большему) значению коэффициента теплопередачи системы силицен/графан с атомами водорода под плоскостью графена (силицен/графан с атомами водорода над плоскостью графена).

Среднее расстояние Si-H в системе силицен/графен с атомами водорода под плоскостью графена намного больше, чем для системы силицен/графен с атомами водорода над плоскостью графена, в результате чего первая система имеет проводимость меньшую, чем вторая. Аналогично, поскольку среднее расстояние для Si-H и для Si-C в силицен/графен лежит между этими величинами для систем наводороженных только с одной стороны, проводимость системы силицен/графен меньше, чем для системы с водородом над плоскостью графена и выше, чем для системы с водородом под плоскостью графена.

Следует отметить, что из-за наводороживания с двух сторон, графан имеет в два раза больше атомов водорода, чем две другие системы. В результате, больше фононов имеют высокие частоты и связь между фононами атомов водорода и атомов силицена для системы силицен/графен становится слабее, чем для системы наводороженным сверху графеном. Это ослабляющее влияние также вносит вклад в уменьшение теплопроводности для системы силицен/графан.

Теплофизические свойства однослойной гетероструктуры

Распределение температуры вдоль длины образца $L = 17$ нм для гибридного слоя силицен/графен для потока тепла J показано на рисунке 4.45 а. На поверхности раздела двух сред наблюдается большой скачек в величинах температуры. В графене и силиcene по отдельности, изменение температуры линейное, за исключением центрального участка в графене, где рассеяние фононов дает некоторый вклад в нелинейность. По сравнению с градиентом температур на границе раздела ΔT_C , градиент температур в пределах одной среды мал и величина соотношения термосопротивления r достигает 70 % для показанного случая. Это показывает, что поверхность является основным

участком сопротивления передаче тепла в подобной гибридной системе, поэтому увеличение теплопередачи является важной задачей для улучшения теплофизических свойств гибридных монослоев.

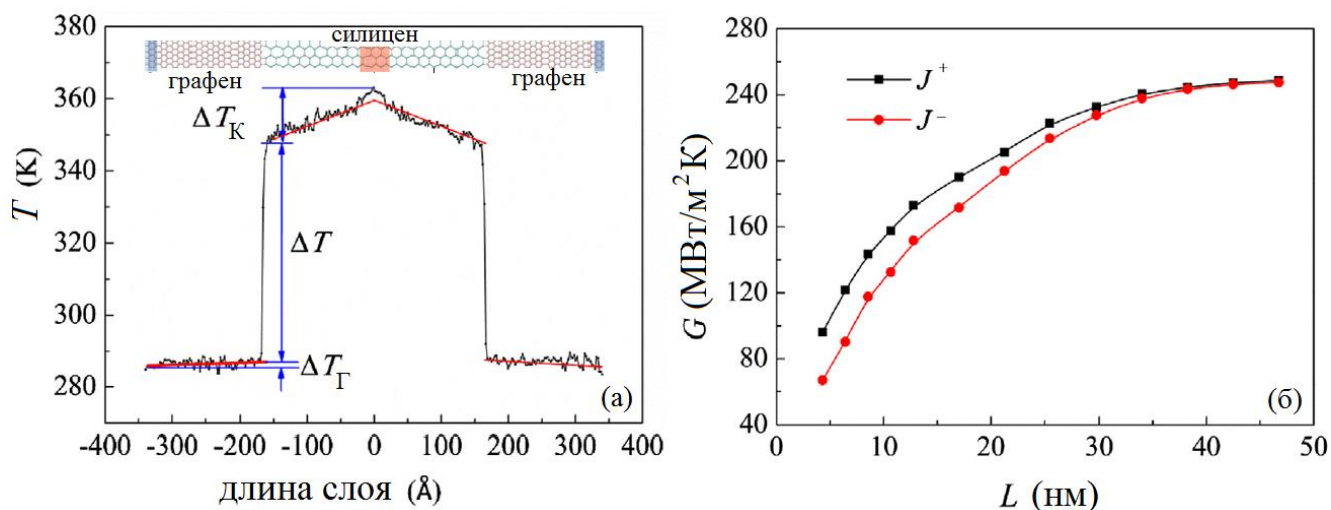


Рисунок 4.45 – (а) Температурный профиль вдоль длины слоя гетероструктуры.
(б) Зависимость коэффициента теплопередачи от длины монослоя для двух направлений теплового потока

На рисунке 4.45 б показана зависимость коэффициента теплопередачи от длины образца L , для теплового потока J в двух направлениях. Показано, что G монотонно возрастает с ростом L и достигает величины насыщения $\sim 250 \text{ М}\cdot\text{Вт}/\text{м}^2\cdot\text{К}$ при $L = 40 \text{ нм}$. И наоборот, соотношение r уменьшается с ростом L , свидетельствуя о том, что влияние поверхности раздела становится меньше с ростом длины образца. Коэффициент теплопередачи в монослое силицен/графен по порядку величины совпадает с подобными величинами для других систем с поверхностью раздела, таких как УНТ/Si ($\sim 300 \text{ М}\cdot\text{Вт}/\text{м}^2\cdot\text{К}$) [317], Si/SiO₂ ($\sim 235 \text{ М}\cdot\text{Вт}/\text{м}^2\cdot\text{К}$) [318] и Si/Ge ($\sim 330 \text{ М}\cdot\text{Вт}/\text{м}^2\cdot\text{К}$) [319], но на один порядок величины больше, чем коэффициент теплопередачи наноструктур с многослойным графеном, таких как графен/резина ($\sim 20 \text{ М}\cdot\text{Вт}/\text{м}^2\cdot\text{К}$) [320] и

графен/SiC ($\sim 50 \text{ М}\cdot\text{Вт}/\text{м}^2\cdot\text{К}$) [173]. Более высокий коэффициент теплопередачи через поверхность раздела для монослоя графен/силицен объясняется действием сильной ковалентной связи по границе раздела, по сравнению со структурами на основе многослойного графена, где взаимодействие на границе осуществляется за счет сил ван-дер-ваальса.

Зависимость коэффициента теплопередачи от длины образца также обнаружена для других наносистем (см. например, главу 4.2). Чтобы детально исследовать природу теплопроводности в гибридных системах, рассмотрим фоннный спектр системы, показанный ранее на рисунке 4.40. Как видно из рисунка, наибольшее перекрытие спектров силицена и графена находится в диапазоне частот 1-15 ТГц, и колебания из плоскости дают при этом наибольший вклад. Когда большее количество длинноволновых фононов, которые могут взаимодействовать с фононами силицена, возбуждается в системе, происходит рост G . Однако, при очень малых частотах ($< \sim 0,5 \text{ ТГц}$) спектральная мощность силицена слабая, т.е. малое количество фононов возбуждается в этом диапазоне. Следовательно, когда длина образца возрастает до 40 нм возбуждаются новые длинноволновые фононы с частотами меньше 0,5 ТГц и в силицене оказывается недостаточно фононов для взаимодействия. Поэтому величина G приходит к насыщению с ростом длины образца.

Как видно из рисунка 4.45 б, теплопередача зависит от направления потока тепла, и становится больше если поток тепла идет в направлении от силицена к графену, что свидетельствует о наличии теплового выпрямления на поверхности. Существование такого явления можно объяснить асимметрией в переходе фононов, которая вызвана несовпадением фоннных спектров вдоль границы раздела двух сред [306, 315].

Рисунок 4.40 показывает, что графен имеет гораздо более широкий спектр частот, чем силицен и может поддерживать более высокочастотные фононы. В результате чего графен может принять большинство фононов от силицена, в то

время как силицен не может поддерживать высокочастотные фононы графена. Тем не менее, эти высокочастотные фононы могут быть неупруго рассеяны в низкочастотные, моды которых могут поддерживаться силицином. Когда поток тепла направлен от графена к силицину, средняя температура графена выше, чем температура силицена. Следовательно, больше высокочастотных фононов возбуждается в графене, но эти фононы не могут быть переданы через поверхность раздела без упругого рассеяния. Когда поток тепла направлен от силицена к графену, средняя температура силицена больше, и в силицине возбуждается большее количество высокочастотных фононов, которые могут быть переданы графену. В результате G меняется в зависимости от направления потока тепла.

Коэффициент теплового выпрямления R определяется формулой

$$R = [(G^+ - G^-)/G^-], \quad (4.5)$$

где G^+ и G^- - коэффициенты теплопередачи, для теплового потока J^+ и J^- соответственно, МВт/м²К.

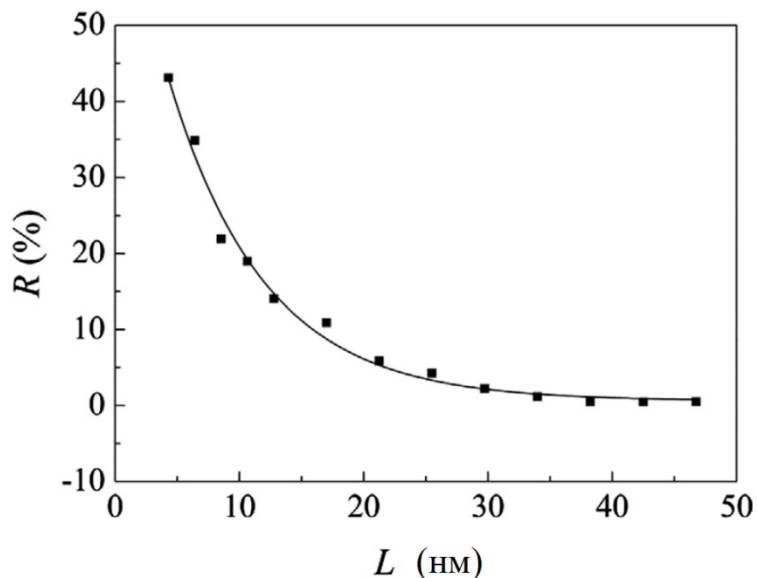


Рисунок 4.46 – Коэффициент теплового выпрямления как функция длины образца

Рисунок 4.46 показывает, что R монотонно падает с ростом длины образца и становится почти нулевым при достижении длины 40 нм. При малых значениях длины 4.3 нм, величина R достигает 44 %, что сравнимо с величинами для некоторых других гибридных систем, например, графен/графен с добавлением изотопов [321], графен/наводороженный графен [306] и др.

Исследование влияния температуры на коэффициент теплопередачи также является важной задачей. На рисунке 4.47 а показана зависимость коэффициента теплопередачи от температуры для образца длиной $L = 17$ нм, откуда видно, что G монотонно увеличивается с ростом температуры. Подобное поведение отмечено и для других гибридных систем [317-319]. Из рисунка 4.47 б видно, что соотношение r с ростом температуры уменьшается.

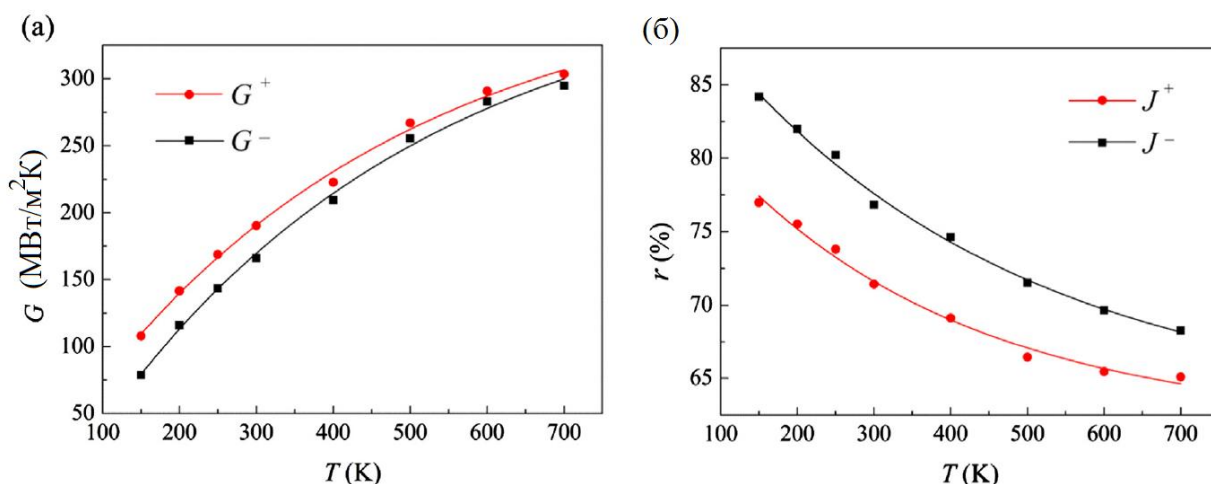


Рисунок 4.47 – Зависимость от температуры величины коэффициента теплопередачи (а) и термического сопротивления (б)

Когда температура достигает величины 700 К соотношение r для потоков тепла J^+ и J^- все еще составляет около 65 %, свидетельствуя о том, что термосопротивление всего гибридного монослоя определяется термосопротивлением поверхности раздела даже при высоких температурах. В результате, с ростом температуры термосопротивление системы падает.

Зависимость коэффициента теплопередачи от температуры можно объяснить следующим. При низких температурах возбуждается малое количество фононов, в особенности фононов с высокими частотами. Как следствие, взаимодействие фононов вдоль поверхности раздела уменьшается, что приводит к уменьшению теплопередачи. С ростом температуры возбуждается больше высокочастотных фононов, давая дополнительный вклад в перенос тепла. Более того, высокие температуры вносят вклад в увеличение неупругого рассеяния фононов, приводя к росту как ангармоничности атомных взаимодействий в системе так и к росту проводимости через поверхность. В результате коэффициент теплопередачи растет с увеличением температуры. При разных температурах величина G^+ всегда больше, чем G^- , т.е. коэффициент теплового выпрямления сохраняется с увеличением температуры. Из рисунка 4.48 видно, что R сильно падает с ростом температуры, но при достаточно высоких температурах (с 600 до 700 К) уменьшается только на 3 %, что пренебрежимо мало.

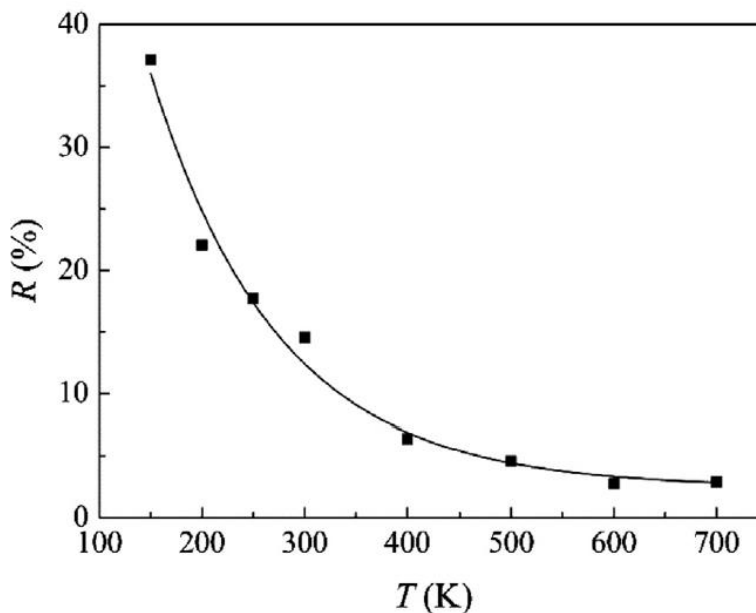


Рисунок 4.48 – Температурная зависимость коэффициента теплового выпрямления

Влияние температуры на тепловое выпрямление объясняется увеличением фонон-фононного взаимодействия, которое начинает доминировать при высоких температурах. Следовательно, когда поток тепла идет от графена к силицину высокочастотные фононы графена рассеиваются на множество низкочастотных фононов, которые могут передаваться вдоль границы раздела, что приводит к росту G^- . Однако фонон-фононное взаимодействие мало влияет на G^+ поскольку высокочастотные фононы силицина всегда могут переходить в графен из-за широкого диапазона возможных частот графена. Следовательно, с ростом температуры G^- будет становиться ближе к G^+ , приводя к уменьшению коэффициента теплового выпрямления.

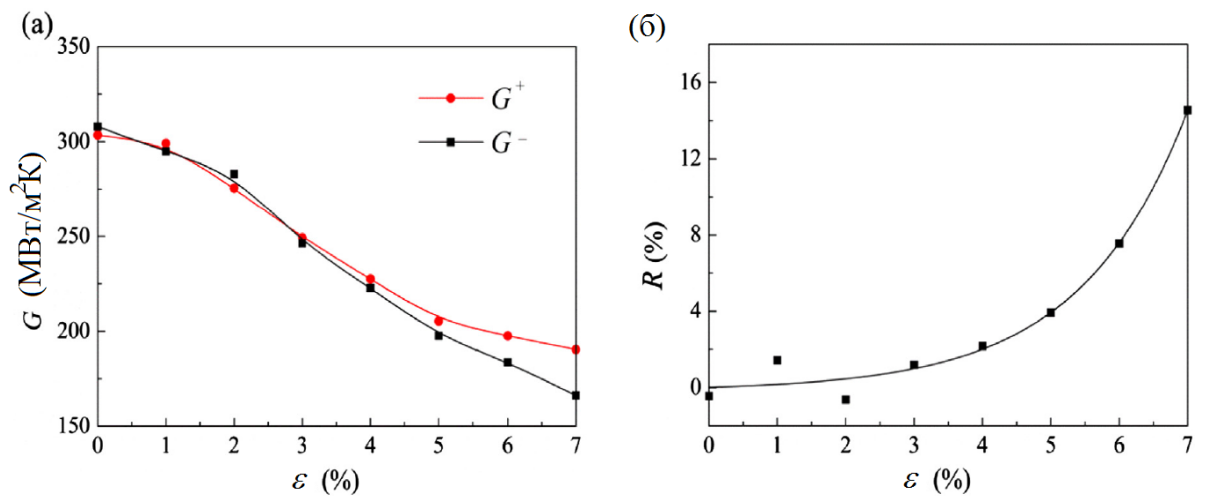


Рисунок 4.49 – Зависимость (а) коэффициента теплопередачи и (б) коэффициента теплового выпрямления от деформации

Теплофизические свойства системы можно изменить, приложением деформации. Как показано выше, растяжение наноленты наводороженного или чистого графена приводит к понижению теплопроводности. В начальный момент времени к силицину приложено растягивающее напряжение 7 %, для того, чтобы добиться наилучшего совпадения решеток. Для изучения влияния

деформации, приложено сжимающее напряжение вдоль границы раздела, в то время как растягивающие напряжения поддерживались нулевыми. С уменьшением растягивающего напряжения в плоскости силицена, коэффициент теплопередачи монотонно растет (рисунок 4.49 а) и G^+ и G^- становятся близкими, что приводит к уменьшению коэффициента теплового выпрямления (рисунок 4.49 б).

Влияние сжатия на теплопередачу через поверхность раздела можно объяснить уширением фононного спектра силицена, показанного на рисунке 4.50. С уменьшением растягивающей деформации, фононный спектр немного смещается к высоким частотам. Более того, пик вблизи 2 ТГц уширяется и разделяется на два пика, увеличивая количество фононов в интервале 1-7 ТГц. Поскольку сопротивление сжимаемости графена в плоскости близко к нулю, его фононный спектр не изменяется под влиянием приложенных деформаций. Поэтому, несовпадение фононных спектров графена и силицена, особенно в области низких частот, уменьшается и происходит лучшее взаимодействие фононов, что приводит к увеличению G и уменьшению R .

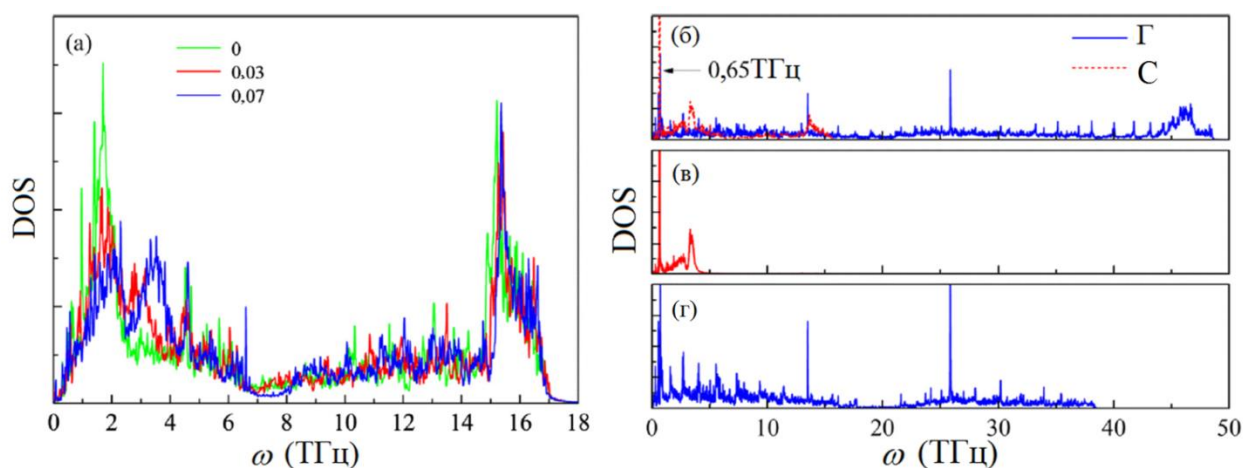


Рисунок 4.50 – (а) Фононный спектр силицена при разных значениях деформации. (б) Полный фононный спектр графена и силицена при $J = 52,5 \text{ ГВт/м}^2$ и (в, г) часть спектра силицена (б) и графена (в), соответствующая колебаниям из плоскости (Г – графен, С – силицен)

Представленные выше результаты получены для постоянной величины потока тепла $J = 10,5 \text{ ГВт/м}^2$, однако на практике, величина потока тепла может меняться, поэтому необходимо изучить влияние различных величин J на теплопередачу в системе.

Критическое значение при котором G почти не зависит от J составило 42 ГВт/м^2 . При $J < 42 \text{ ГВт/м}^2$ теплопередача в основном определяется теплопередачей по закону Фурье. Однако при $J > 42 \text{ ГВт/м}^2$ в силиcene возникают низкочастотные кинетические волны, переходящие затем в весь монослой. Подобные явления обнаружены и в других структурах.

Рисунок 4.50 в-г показывает фоновые спектры графена и силицена при $J = 52,5 \text{ ГВт/м}^2$, чтобы показать возбуждение низкочастотных кинетических волн при $J > 42 \text{ ГВт/м}^2$. Острый пик появляется при $0,65 \text{ ТГц}$ в обоих спектрах. Усредненное значение смещения из плоскости всех атомов углерода и силицена также намного превышают значения смещений при $J < 42 \text{ ГВт/м}^2$. Существование кинетических волн в двумерных решетках и их вклад в теплопередачу представляет большой интерес.

Таким образом, показано, что коэффициент теплопередачи больше при направлении потока тепла от силицена к графену, что свидетельствует о том, что такие гибридные системы могут быть использованы для создания тепловых выпрямителей. Коэффициент теплопроводности системы возрастает с увеличением температуры и размера образца. При этом коэффициент теплового выпрямления с ростом температуры падает. Для системы малого размера коэффициент теплового выпрямления может достигать 44% . Деформация, приложенная к силицену, также приводит к изменению коэффициента теплопередачи, поскольку вызывает уширение фононного спектра силицена.

4.3.2. Графен/дисульфид молибдена

Коэффициент теплопроводности

Рисунок 4.51 а показывает распределение температуры вдоль направления x в системе графен/ MoS_2 для $L = 19,4$ нм после того как установился градиент температур. Поскольку система симметрична относительно очага нагрева, рассматривается только распределение с левой стороны структуры. Температурное распределение в графене и MoS_2 по отдельности также представлено для сравнения. Обнаружено, что распределение температуры гетероструктуры лежит между такими же кривыми для отдельных слоев. И для графена, и для MoS_2 , распределение температуры показывает линейный вид, исключая только области вблизи горячего и холодных областей, где рассеяние фононов дает вклад в нелинейность. Линейная экстраполяция показывает, что градиент температуры ∇T для графена, MoS_2 и двуслойной системы составляют соответственно 0,336, 0,426 и 0,378 К/Å.

Рисунок 4.51 б показывает количество энергии, добавленной или отведенной к горячим или холодным областям, как функцию времени. Линейные наклоны дают величину потока тепла J который течет вдоль слоев графена и MoS_2 по формуле $J = \Delta\xi / (2A\Delta t)$. Поток тепла J_G в графене равен $2,94 \times 10^{11}$ Дж/м²с, что больше чем в 10 раз превышает величину $J_M = 2,31 \times 10^{10}$ Дж/м²с для MoS_2 , при этом поток тепла для двуслойной системы J_B составляет $1,20 \times 10^{11}$ Дж/м²с. Поэтому коэффициент теплопроводности λ системы графен/ MoS_2 , графена и MoS_2 соответственно $\lambda_C = 31,74$, $\lambda_G = 87,5$ и $\lambda_M = 5,42$ Вт/м·К. Чтобы подтвердить достоверность результатов, также рассчитаны коэффициенты теплопроводности графена и MoS_2 , которые имеют такую же размерность в плоскости как двуслойная система графен/ MoS_2 и

составляют 90,87 и 5,48 Вт/м·К, что близко к известным из литературы 89,6 и 5,8 Вт/м·К, величинам [48, 200].

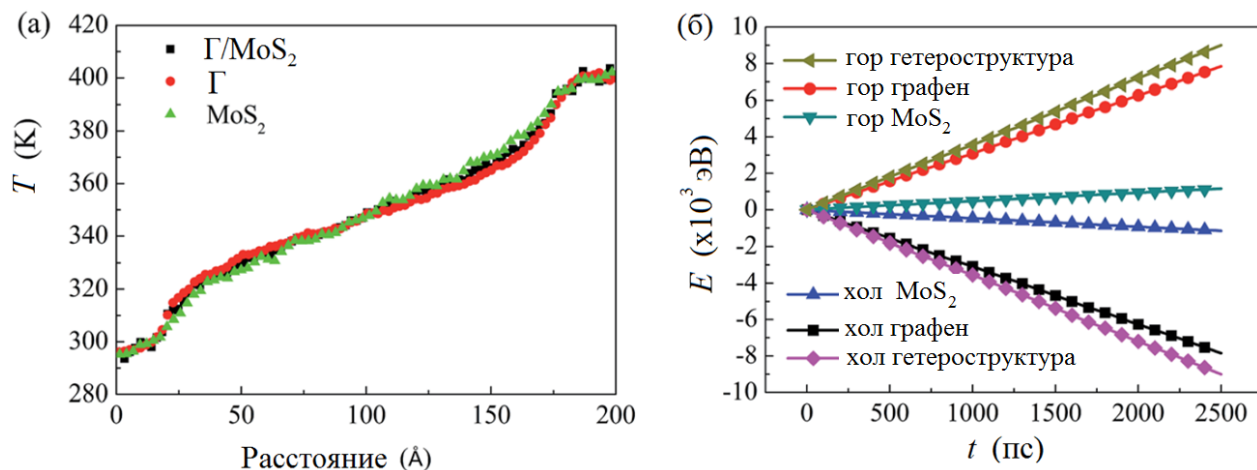


Рисунок 4.51 – (а) Распределение температуры в слое графена, MoS_2 и системы графен/ MoS_2 . (б) Энергия добавленная или отведенная к горячим или холодным областям как функция времени

Слой графена в системе имеет почти такой же коэффициент теплопроводности как и отдельный слой графена. Такое явление также было показано ранее [60, 322]. Однако когда слой графена осажден на кремниевую или металлическую подложку, его теплопроводность сильно меняется из-за взаимодействия с подложкой, как показано выше.

Дисульфид молибдена и графен практически не влияют на теплопроводность друг друга из-за того, что между ними действуют слабые силы ван-дер-ваальса. Однако это слабое взаимодействие может быть усилено различными методами, такими как функционализация и модификация поверхности. Например, когда поверхность MoS_2 функционализована атомами которые имеют более сильную связь с атомами углерода, то взаимодействие между слоями MoS_2 и графена усиливается.

В модели, изменение силы взаимодействия между слоями реализуется через изменение величины масштабного фактора χ . Рисунок 4.52 показывает

зависимость нормализованного коэффициента теплопроводности системы графен/MoS₂ в зависимости от коэффициента χ . С ростом χ , коэффициенты теплопроводности λ_C , λ_G и λ_M монотонно уменьшаются, причем λ_M уменьшается быстрее чем λ_C и λ_G . При увеличении χ в 10 раз, λ_M уменьшается меньше чем на 15 %. Поскольку в общем χ увеличивается меньше чем в 5 раз в практической реализации [323], перенос тепла в плоскости для двуслойной системы, составляющих слоев графена и MoS₂ может быть сохранен и при усилении взаимодействия между плоскостями.

Падение коэффициента теплопроводности в плоскости слоя графена λ_G с ростом прочности взаимодействия между слоями можно объяснить следующим. В свободном слое графена его фононы в плоскости и вне плоскости хорошо разделены. Когда слой графена осаждается на слой MoS₂ различная симметрия (отражение, трансляционная, поворотная) графена нарушается и колебания атомов углерода управляются взаимодействием между слоями, особенно там, где положения атомов углерода и серы совпадают. В результате чего атомы углерода в этих положениях сохраняются как центры рассеяния для фононов в плоскости графена, что приводит к взаимодействию фононов, колеблющихся в и вне плоскости. Из-за усиления фонон-фононного рассеяния, λ_G графена уменьшается. Подобно этому фонон-фононное рассеяние также усиливается в MoS₂ из-за взаимодействия слоев в двуслойной системе, что приводит к уменьшению λ_M . Поэтому, λ_C всей системы уменьшается с увеличением силы взаимодействия поверхностей.

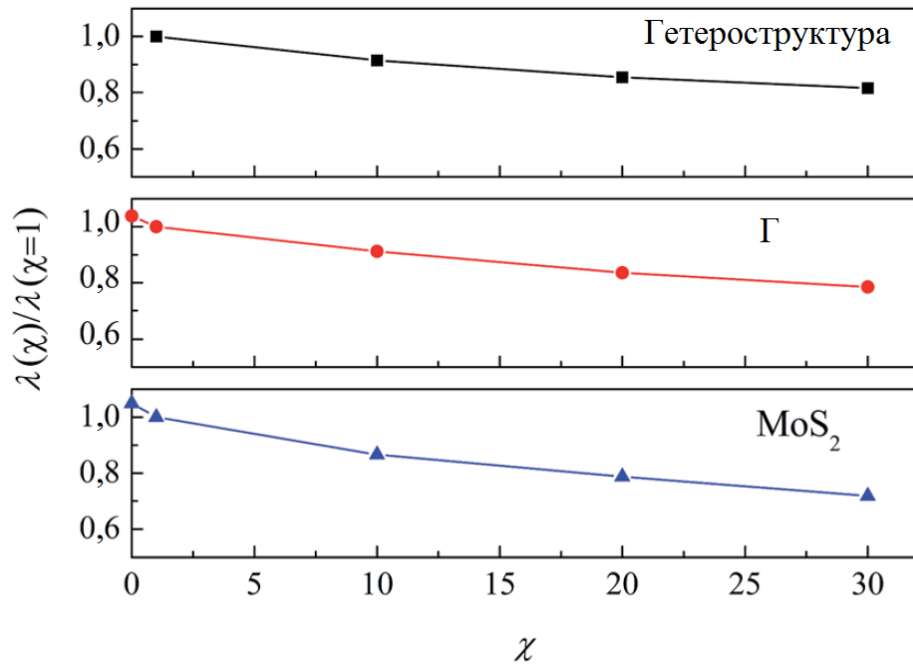


Рисунок 4.52 – Зависимость λ от χ для двуслойной системы графен/MoS₂, и отдельных слоев графена и MoS₂. Величина λ нормализована на ту же величину при $\chi = 1$ (Г – графен)

В эксперименте синтезированная система графен/MoS₂ стремится иметь размер в плоскости от десятков нанометров до нескольких микрометров. До сих пор применение метода МД моделирования для микрообъектов является сложной задачей. Следовательно, для предсказания коэффициента теплопроводности на микроуровне используется аппроксимация данных, полученных для наноуровня.

В двуслойной системе графен/MoS₂ поток тепла, вызванный устойчивым температурным градиентом можно определить как

$$J_C A_C = J_G A_G + J_M A_M \quad (4.6)$$

Ширину образца обозначим как W . Произведем следующую замену: $A_C = t_C W$, $A_G = t_G W$, $A_M = t_M W$ и $J = -\lambda \nabla T$.

Подставляя в уравнение (4.6) получим

$$\lambda_C t_C \nabla T_C = \lambda_G t_G \nabla T_G + \lambda_M t_M \nabla T_M \quad (4.7)$$

Из рисунка 4.51 а видно, что распределение температуры в двуслойной системе и отдельных слоях графена и MoS₂ перекрываются и их температурные градиенты имеют малую разницу, т.е. $\nabla T_B \approx \nabla T_G \approx \nabla T_M$. Следует отметить, что это перекрытие происходит, когда длина L образца возрастает. Поэтому, уравнение (4.7) может быть аппроксимировано следующим упрощенным выражением:

$$\lambda_C t_C = \lambda_G t_G \left(1 + \frac{\lambda_M t_M}{\lambda_G t_G}\right). \quad (4.8)$$

Результаты моделирования показали, что соотношение $\lambda_M t_M / \lambda_G t_G$ уменьшается с ростом L , и падение становится очень заметным при $L > 20$ нм. Соотношение составляет около 0,1 при $L \approx 20$ нм и уменьшается до 0,05 при $L \approx 100$ нм. Поэтому для больших длин L , уравнение (4.8) можно привести к следующему виду:

$$\lambda_C = (t_G / t_C) \lambda_G = 0,358 \lambda_G. \quad (4.9)$$

В уравнении (4.9), λ_G графена в двуслойной системе может быть аппроксимировано величиной для изолированного слоя графена, потому что они близки, как следует из вышеприведенных доводов.

Рост $\lambda_G t_G / \lambda_M t_M$ с увеличением длины происходит потому что графен и MoS₂ имеют разную длину свободного пробега фононов, что приводит к тому, что они имеют разную зависимость коэффициента теплопроводности от длины образца. Длина свободного пробега для MoS₂ составляет ~18 нм [198], что значительно меньше этой величины для графена (~775 нм) [197]. Когда L меньше чем длина свободного пробега фононов, их транспорт в основном баллистический и теплопроводность растет почти линейно с L . Однако, когда L больше длины свободного пробега, транспорт фононов становится диффузионным и рост коэффициента теплопроводности замедляется. Поэтому когда $20 < L < 775$ нм, λ_G возрастает значительно быстрее чем λ_M с ростом L , что приводит к падению $\lambda_M t_M / \lambda_G t_G$. Более того, при $L > 775$ нм, тенденция к

уменьшению $\lambda_M \cdot t_M / \lambda_G \cdot t_G$ с L все еще сохраняется пока обе величины λ_G и λ_M не достигнут соответствующих величин насыщения.

На рисунке 4.55 а показано сравнение коэффициента теплопроводности системы графен/MoS₂ на наноуровне, полученного из уравнения (4.9), с результатами полученными методом МД для коэффициентов $\chi = 1$ и 5. Обнаружено, что коэффициент теплопроводности λ_C , полученный двумя методами, совпадает для $\chi = 1$. С ростом χ , расхождения между результатами, полученными двумя методами увеличиваются. Тем не менее, это расхождение находится в пределах $\sim 5\%$ даже для $\chi = 5$, величины, ниже которой коэффициент χ как правило выбирается в практических исследованиях.

Чтобы оценить коэффициент теплопроводности системы графен/MoS₂ на микроуровне, применяется экстраполяция, использованная в ранних исследованиях [322, 324, 325]. Согласно кинетической теории переноса фононов, величина, равная обратной величине λ_G слоя графена это линейная функция обратной величины длины слоя L , т.е., $1/\lambda_G = A + B/L$ [325]. На рисунке 4.55 б, линейная экстраполяция применена к результатам, полученным методом МД монослоя графена с длиной, изменяющейся от 10 до 100 нм, что дает $A = 3,1 \cdot 10^{-4}$ и $B = 0,205$. Поэтому, λ_G бесконечного слоя графена ($L \rightarrow \infty$) составит $1/A = 3226$ Вт/мК, в то время как длина свободного пробега фононов может быть получена как $B/A = 661$ нм. Два результата хорошо согласуются с ранее известными из литературы 2500-5000 Вт/мК [61, 307, 312,] и 775 нм [197], соответственно. Более того, для графена с длиной $L = 2$ мкм, его λ_G равна 2424 Вт/мК, что также хорошо согласуется с известной величиной 2400 Вт/мК [326].

Поскольку вышеприведенные результаты дают величину λ_G в уравнении (4.9) как $1/\lambda_G = 3,1 + 0,205/L$, уравнение (4.9) можно записать в форме $\lambda_C = 0,358 \cdot (3,1 \cdot 10^{-4} + 0,205/L)^{-1}$ для вычисления коэффициента теплопроводности

системы графен/MoS₂. Отсюда, λ_C для бесконечно длинной системы графен/MoS₂ ($L \rightarrow \infty$) равна 1154 Вт/м·К.

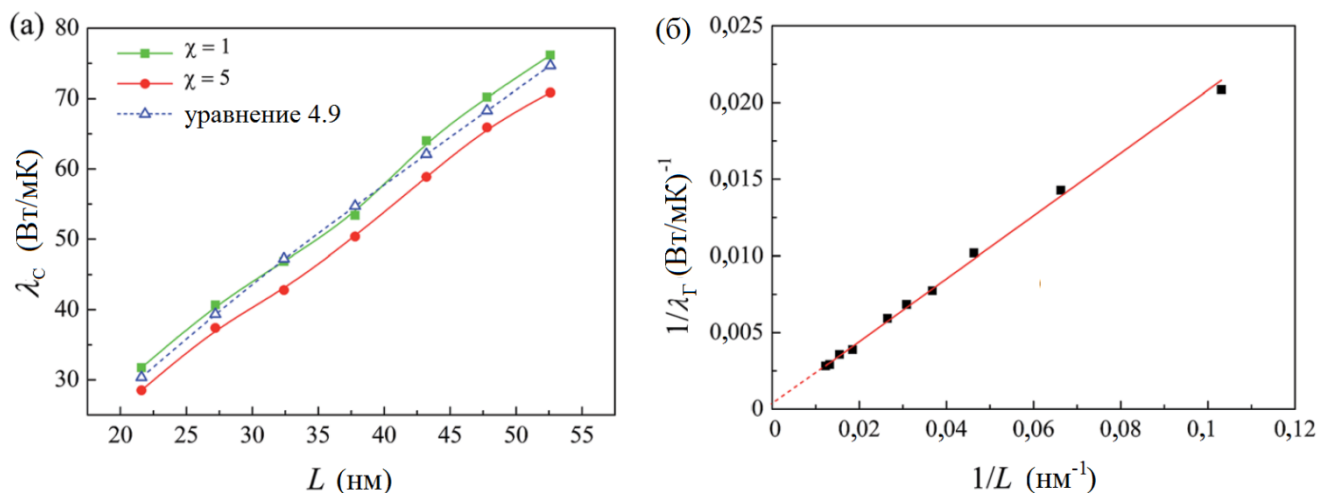


Рисунок 4.55 – (а) Сравнение коэффициента теплопроводности λ_C системы графен/MoS₂ как функция длины полученных методом МД и из формулы (4.9);

(б) линейная аппроксимация результатов МД для монослоя графена на макроуровне. Результаты МД показаны черными точками, аппроксимация – красной линией

Коэффициент теплопередачи

Рисунок 4.56 показывает эволюцию разницы температур ΔT между графеном и MoS₂ в процессе терморелаксации при $T = 300$ К. Наблюдается общее экспоненциальное падение ΔT как предсказывает теоретическая модель. Экспоненциальная аппроксимация дает время релаксации $\tau = 92,59$ пс. Поэтому, коэффициент теплопроводность на поверхности системы графен/MoS₂ при 300 К равен 5,81 МВт/м²·К. Эта величина намного меньше, чем для других систем на основе графена, например, 21 МВт/м²·К для системы графен/смола [327], 28 МВт/м²·К для графен/Si [328].

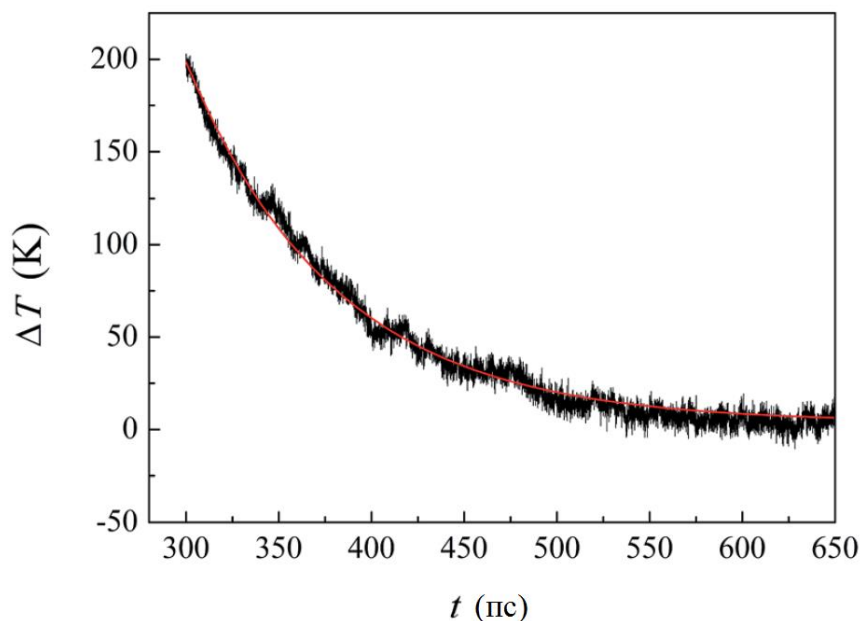


Рисунок 4.56 – Изменение разницы температур ΔT между MoS_2 и графеном в процессе терморелаксации. Экспоненциальная аппроксимация позволяет получить время релаксации τ

Поскольку существуют горячие точки и высокие плотности нагрева, рабочая температура нанoeлектронных устройств обычно достаточно высока. Рисунок 4.57 показывает зависимость коэффициента теплопередачи через поверхность G от температуры T для различных масштабных коэффициентов χ , т.е. разной прочности связи по поверхности при разнице температур $\Delta T = 200$ К. Показано, что G возрастает монотонно с ростом T и χ . Если температура растет от 200 до 500 К, G возрастает примерно в два раза.

Необходимо заметить, что зависимость коэффициента теплопередачи для системы графен/ MoS_2 при коэффициенте χ является величиной обратной коэффициенту теплопроводности в плоскости λ_c . Более того, предыдущая зависимость намного сильнее чем последняя. С ростом χ от 1 до 1,5, G при 300 К возрастает на $\sim 30\%$ в то время как λ_c при той же температуре остается практически неизменной. Эти результаты показывают, что соответствующее повышение прочности связи между поверхностями, является хорошим методом

увеличения теплопередачи в системе графен/MoS₂, при этом не влияя на теплопроводность в плоскости.

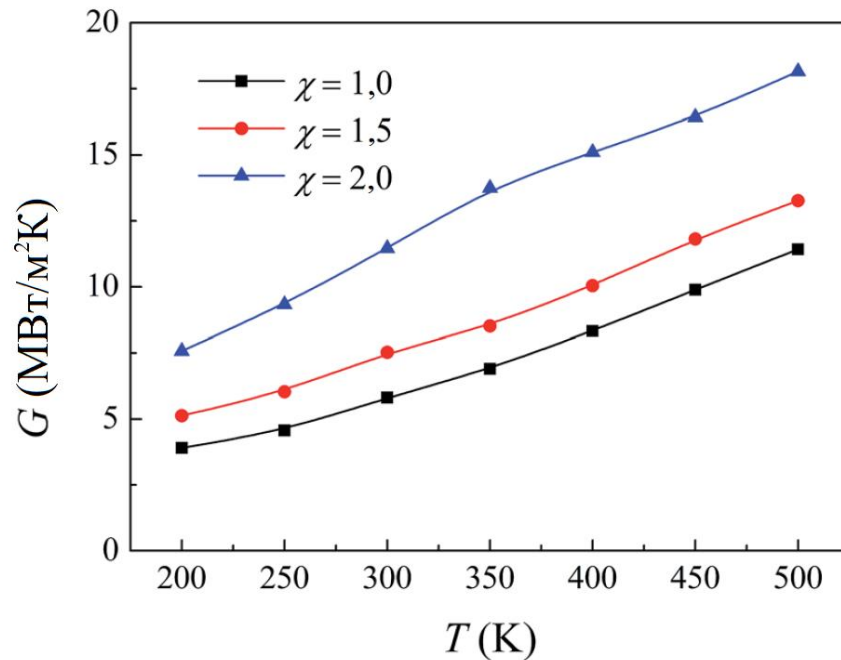


Рисунок 4.57 – Зависимость коэффициента теплопередачи через поверхность G от температуры для различных значений χ

Для заданной площади поверхности A , коэффициент теплопередачи через поверхность G определяется двумя факторами: эффективная теплоемкость C_V системы графен/MoS₂ и время релаксации τ . Моделирование показало, что с ростом температуры от 200 до 500 К, C_V возрастает только на ~5 %, в то время как τ для $\chi = 1$ уменьшается на ~55 % (т.е. 116 % прироста для G), подразумевая влияние температуры на коэффициент теплопередачи G системы графен/MoS₂ в основном через время релаксации.

Чтобы понять зависимость коэффициента теплопередачи от времени релаксации, рассчитаны фоновые спектры графена и MoS₂ (рисунок 4.58). Поскольку графен сильно анизотропен, его спектр разделен на колебания в плоскости и вне плоскости. Получено, что фоновые спектры графена и MoS₂ в

основном перекрываются в области низких частот 1-13 ТГц, и основной вклад вносят компоненты колебаний вне плоскости. Это предполагает, что взаимодействие между низкочастотными фононами MoS_2 и графена обеспечивает основной канал переноса тепла вдоль поверхности графен/ MoS_2 . Это находится в хорошем согласии с данными полученными для системы где графен, взаимодействует с такими материалами как SiO_2 и полимеры.

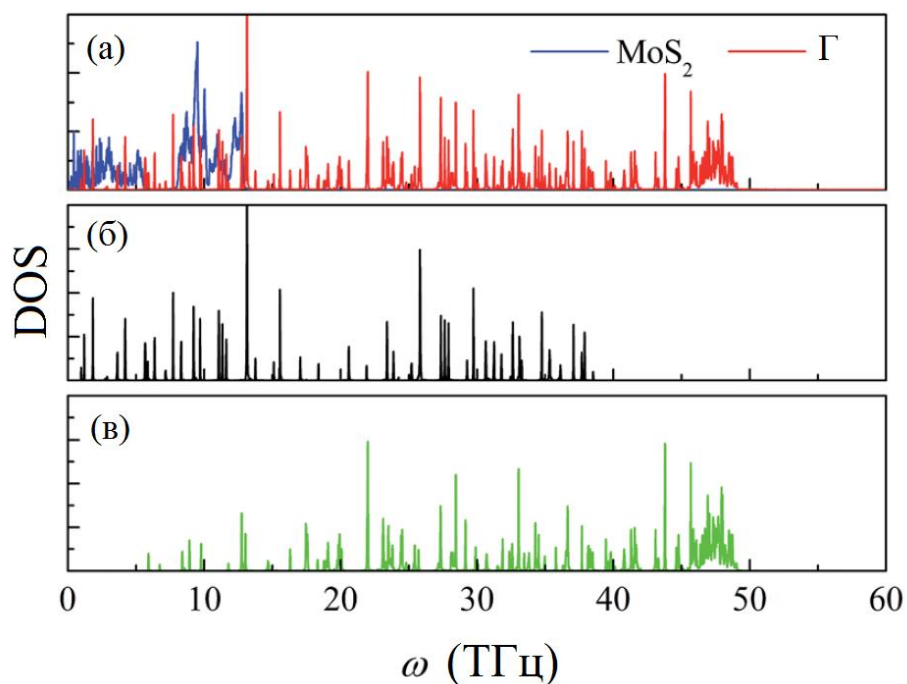


Рисунок 4.58 – (а) Полный фононный спектр графена и MoS_2 , и разделение спектра графена на колебания (б) в плоскости и (в) вне плоскости (Γ – графен)

Когда температура низка, малая часть фононов возбуждается и в графене и в MoS_2 . Как следствие, меньше фононов доступно для переноса тепла через поверхность, ограничивая перенос тепла и приводит к большему времени релаксации и следовательно малой величине коэффициента теплопередачи G . С ростом T возбуждается больше фононов. Хотя большинство новых фононов возбуждающихся в графене имеют высокие частоты и не вносят прямой вклад в теплоперенос через поверхность, они могут быть рассеяны на множество

низкочастотных фононов и затем быть связаны с фононами другого материала посредством рассеяния Умклаппа при высоких температурах. В результате чего наблюдается рост G с ростом температуры.

Когда растет прочность связи между поверхностями χ , с одной стороны взаимодействие между фононами графена и MoS_2 повышается, что напрямую дает вклад в увеличение переноса тепла. С другой стороны, из-за повышения взаимодействия слоев графена и MoS_2 связь между фононами в плоскости и вне плоскости графена тоже упрочняется. Следовательно, передача энергии между MoS_2 и фононами, колеблющимися вне плоскости графена может быть более эффективно передана к фононами в плоскости графена, что непрямо облегчает перенос тепла от MoS_2 к графену. Поэтому, коэффициент теплопередачи через поверхность сильно возрастает с ростом χ .

Таким образом, результаты исследования теплофизических свойств гетероструктур на основе графена и второго материала с гексагональной решеткой демонстрируют перспективы применения подобных гетероструктур для создания новых электронных устройств и устройств памяти. Показано, что в случае двухслойных гетероструктур большое влияние на теплопередачу в системе может оказать химическое модифицирование (например, наводораживание для двухслойной структуры графен/силицен).

ГЛАВА 5. СВОЙСТВА ТРЕХМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА

Исследование квазидвумерных материалов на основе графена показало, что такие структуры обладают новыми интересными свойствами, отличными от свойств графена, и могут найти широкое применение на практике. Еще более интересной задачей представляется создание трехмерных структур на основе графена, поскольку переход от двумерной к трехмерной системе приведет к значительному изменению свойств наноструктур.

5.1. Алмазоподобные структуры

Трехмерные алмазоподобные фазы на основе кластеров фуллереноподобных молекул

Исследование кластеров фуллереноподобных молекул и устойчивого состояния алмазоподобных фаз на их основе показало, что многие из рассмотренных структур являются устойчивыми и могут быть исследованы далее. Среди углеродных трехмерных алмазоподобных фаз обнаружена одна не устойчивая структура – CA5. Даже небольшая деформация приводит к разрыву связей в этой структуре. Кроме того, многие из рассмотренных фаз, например CA1, являются малоустойчивыми и могут быть разрушены даже при незначительном внешнем воздействии.

Значения модулей податливости и модулей жесткости для устойчивых кубических структур (CA3, CA4, CA6, CA7, CA8, CA9 и CB) приведены в

таблице 5.1. Для устойчивой гексагональной структуры СА2, основываясь на аналогичном моделировании, имеем следующие значения модулей податливостей $s_{11} = 2,515 \text{ ТПа}^{-1}$, $s_{33} = 1,92 \text{ ТПа}^{-1}$, $s_{44} = 18,4 \text{ ТПа}^{-1}$, $s_{12} = 0,0906 \text{ ТПа}^{-1}$, $s_{13} = -0,3625 \text{ ТПа}^{-1}$ и $s_{66} = 5,94 \text{ ТПа}^{-1}$. Используя связь между модулями податливости и модулями жесткости, получаем $c_{11} = 409 \text{ ГПа}$, $c_{33} = 550 \text{ ГПа}$, $c_{44} = 54,4 \text{ ГПа}$, $c_{12} = -3,705 \text{ ГПа}$, $c_{13} = 76,5 \text{ ГПа}$ и $c_{66} = 168 \text{ ГПа}$.

Таблица 5.1 – Значения модулей податливости s_{ij} и модулей жесткости c_{ij} для углеродных алмазоподобных фаз с кубической анизотропией

УАФ	s_{11} , ТПа ⁻¹	s_{44} , ТПа ⁻¹	s_{12} , ТПа ⁻¹	c_{11} , ГПа	c_{44} , ГПа	c_{12} , ГПа
СА3	1,87	2,496	-0,44	442,6	401	425,5
СА4	1,87	9,637	-0,437	624	104	190
СА6	0,948	8,66	-0,072	1068	116	87,8
СА7	8,121	-3,642	3,8195	455	262	370
СА8	1,67	5,91	-0,299	650	169	142
СА9	3,732	7,308	-0,9	316	137	101
СВ	5,53	0,1	-2	306	99,9	174

Представленные в разделе 5.1 результаты на основе аналитических расчетов получены совместно с соавторами из Института проблем механики РАН им. А.Ю. Ишлинского Лисовенко Д.С. и Городцовым В.А. с помощью их вычислительных ресурсов.

На основании значений модулей податливости для УАФ с кубической и гексагональной анизотропией была проанализирована изменчивость упругих «технических коэффициентов» (модуля Юнга, коэффициента Пуассона и модуля сдвига). Модуль Юнга, коэффициент Пуассона и модуль сдвига для анизотропных материалов меняются с изменением ориентации оси растяжения относительно кристаллографических осей. В линейной упругости модуль Юнга $E(\mathbf{n})$ и коэффициент Пуассона $\nu(\mathbf{n}, \mathbf{m})$ зависят от тензорных модулей

податливости s_{ijkl} , от единичного вектора \mathbf{n} , направленного вдоль оси растяжения, и единичного вектора \mathbf{m} , перпендикулярного направлению растяжения [248]

$$\frac{1}{E(\mathbf{n})} = s_{ijkl} n_i n_j n_k n_l, \quad (5.1)$$

$$v(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = -\frac{s_{ijkl} m_i m_j n_k n_l}{s_{\alpha\beta\lambda\mu} n_\alpha n_\beta n_\lambda n_\mu}. \quad (5.2)$$

Модуль сдвига $G(\mathbf{n}, \mathbf{m})$ определяется вектором \mathbf{n} , являющимся единичным вектором нормали к плоскости скольжения, и единичным вектором \mathbf{m} , указывающим направления скольжения [248]

$$G^{-1}(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = 4s_{ijkl} n_i m_j n_k m_l. \quad (5.3)$$

Ниже изменчивость «технических коэффициентов» упругости будем описывать тремя углами Эйлера φ , θ , ψ взамен единичных векторов.

Упругость кубических кристаллов характеризуется тремя независимыми матричными модулями податливости s_{11} , s_{12} , s_{44} . Тогда модуль Юнга, коэффициент Пуассона и модуль сдвига можно записать в виде [247, 249]

$$\frac{1}{s_{11}E} = 1 - \frac{\delta}{2} M(\varphi, \theta),$$

$$\frac{v}{s_{11}E} = -\frac{\delta}{2} [N(\varphi, \theta, \psi) - \Pi],$$

$$\frac{1}{s_{44}G} = 1 + (A - 1)N(\varphi, \theta, \psi),$$

$$\Pi \equiv -\frac{2s_{12}}{\Delta},$$

$$\delta \equiv \frac{\Delta}{s_{11}},$$

$$A \equiv 2 \frac{s_{11} - s_{12}}{s_{44}} = 2 \frac{c_{44}}{c_{11} - c_{12}},$$

$$0 \leq M \equiv \sin^2 2\theta + \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi \leq \frac{4}{3},$$

$$0 \leq N \equiv 3 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \cos^2 \psi + (\cos \theta \cos 2\varphi \cos \psi - \sin \psi)^2 \sin^2 \theta \leq 1.$$

Комбинация коэффициентов податливости $\Delta \equiv s_{11} - s_{12} - 0,5 \cdot s_{44}$ известна как параметр анизотропии для кубических кристаллов, а A как коэффициент упругой анизотропии Зенера.

Анализ изменчивости модуля Юнга (1) позволяет определить три экстремальных значения $[250]$, соответствующие растяжению в направлениях $[100]$, $[110]$ и $[111]$:

$$\begin{aligned} E_{[100]} &= \frac{1}{s_{11}}, \\ E_{[110]} &= \frac{1}{s_{11} - \Delta/2}, \\ E_{[111]} &= \frac{1}{s_{11} - 2\Delta/3}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Экстремальные значения модуля Юнга зависят от знака и величины параметра анизотропии Δ . Для кубических кристаллов с положительной анизотропией $\Delta > 0$ имеем $E_{[111]} > E_{[110]} > E_{[100]}$. Для кубических кристаллов с отрицательной анизотропией $\Delta < 0$ следуют противоположные неравенства $E_{[100]} > E_{[110]} > E_{[111]}$.

Таблица 5.2 – Экстремальные значения модуля Юнга и параметра анизотропии Δ

УАФ	Δ , ГПа ⁻¹	$E_{[100]}$, ГПа	$E_{[110]}$, ГПа	$E_{[111]}$, ГПа
СА3	2,72	350	668	958
СА4	-2,51	535	320	282
СА6	-3,31	1055	384	317
СА7	9,85	123	313	644
СА8	-0,99	599	462	430
СА9	0,98	268	308	325
СВ	2,53	181	234	260

В таблице 5.2, основываясь на величинах упругих констант равновесных структур с кубической анизотропией из углеродных алмазоподобных

кластеров, представленных в таблице 5.1, определены экстремальные значения модуля Юнга и значения параметра анизотропии Δ . Три кубических материала из равновесных структур СА4, СА6 и СА8, имеют отрицательную анизотропию, а четыре других – положительную анизотропию. Наибольшие модули Юнга оказываются у фазы СА6 (1,055 ГПа, $\Delta < 0$) при растяжении в направлении [100] и фазы СА3 (958 ГПа, $\Delta > 0$) в направлении [111].

Основываясь на безразмерных комплексах Π и δ , все кубические кристаллы можно поделить на три типа [247]: неауксетики ($\Pi > 1$, $\delta > 0$ и $\Pi < 0$, $\delta < 0$), частичные ауксетики ($0 < \Pi < 1$ при $\delta > 0$ и $\delta < 0$) и полные ауксетики ($\Pi < 0$, $\delta > 0$ и $\Pi > 1$, $\delta < 0$). Неауксетики имеют положительный коэффициент Пуассона при любых ориентациях, а полные ауксетики – отрицательный коэффициент. У частичных ауксетиков возможны как положительные значения коэффициента Пуассона, так и отрицательные. Расчеты безразмерных параметров Π и δ показывают, что две из восьми изученных равновесных алмазоподобных структур с кубической анизотропией СА3 ($\Pi = 0,816$) и СА7 ($\Pi = 0,739$) могут иметь отрицательный коэффициент Пуассона (см. таблицу 5.3), т.е. эти структуры являются частичными ауксетиками. Полных ауксетиков среди исследуемых алмазоподобных фаз не обнаружено. В таблице 5.3 помимо значений безразмерных комплексов Π и δ приведены глобальные максимальные и минимальные значения коэффициентов Пуассона (v_{\max} , v_{\min}), усредненное по всем направлениям значение коэффициента Пуассона $\langle v \rangle$. Наименьший коэффициент Пуассона имеет равновесная УАФ СА7 ($v_{\min} = -0,4$). Для этого ауксетика наблюдается большой диапазон изменения коэффициента Пуассона ($v_{\max} - v_{\min} = 1,54$). Средний коэффициент Пуассона $\langle v \rangle$ для всех представленных кристаллических материалов оказывается положительным и меняется в пределах от 0,21 до 0,38. Коэффициенты Пуассона для некоторых частных ориентаций, определяются по формулам

$$v_{[100],[001]} = -\frac{s_{12}}{s_{11}},$$

$$v_{[001],[110]} = -\frac{s_{12}}{s_{11} - 0.5\Delta},$$

$$v_{[1\bar{1}0],[110]} = -\frac{2s_{12} + \Delta}{2s_{11} - \Delta},$$

$$v_{[111]} = -\frac{3s_{12} + \Delta}{3s_{11} - 2\Delta}.$$

Данные выражения для коэффициентов Пуассона можно записать через безразмерные параметры Π и δ

$$v_{[100],[001]} = \frac{\Pi\delta}{2},$$

$$v_{[001],[110]} = \frac{\Pi\delta}{2 - \delta},$$

$$v_{[1\bar{1}0],[110]} = \frac{\delta(\Pi - 1)}{2 - \delta},$$

$$v_{[111]} = \frac{\delta(1.5\Pi - 1)}{3 - 2\delta}.$$

Численно-аналитический анализ этих формул с использованием термодинамических ограничений $\Pi\delta > 2\delta - 2$, $1 > \Pi\delta > -2$, $\delta < 1.5$ [247] показывает, что при

$$\Pi > 0, 0 < \delta < 1.5: v_{[001],[110]} > v_{[100],[001]} > v_{[111]} > v_{[1\bar{1}0],[110]},$$

$$\Pi > 0, \delta < 0: v_{[1\bar{1}0],[110]} > v_{[111]} > v_{[001],[110]} > v_{[100],[001]},$$

$$\Pi < 0, \delta < 0: v_{[1\bar{1}0],[110]} > v_{[111]} > v_{[100],[001]} > v_{[001],[110]},$$

$$\Pi < 0, 0 < \delta < 1.5: v_{[100],[001]} > v_{[001],[110]} > v_{[111]} > v_{[1\bar{1}0],[110]}.$$

Как видно из таблицы 5.3 значения коэффициентов Пуассона при частных ориентациях для равновесных алмазоподобных фаз удовлетворяют указанным неравенствам. Для структур СА3 и СА7 отрицательные значения будет наблюдаться у коэффициента $v_{[1\bar{1}0],[110]}$.

На рисунке 5.1 проиллюстрированы поверхности ауксетичности $v(\varphi, \theta, \psi) = 0$ для алмазоподобных фаз СА3 и СА7, которые были построены в пространстве углов Эйлера с периодами $T_\varphi = \pi/2$, $T_\theta = 2\pi$ и $T_\psi = \pi$. Для этих материалов ауксетичность имеет место внутри представленных поверхностей. По этим поверхностям можно определить углы Эйлера, т.е. направления растяжения, при которых будет наблюдаться отрицательный коэффициент Пуассона. Как видно из рисунка 5.1 наибольшей зоной ауксетичности будет обладать кристаллический материал СА7.

Таблица 5.3 – Экстремальные значения коэффициентов Пуассона (глобальные максимумы и минимумы v_{\max} , v_{\min} , экстремумы при частных ориентациях $v_{[100],[001]}$, $v_{[001],[110]}$, $v_{[1\bar{1}0],[110]}$, $v_{[111]}$), а также усредненное по всем направлениям значение коэффициента Пуассона $\langle v \rangle$ и значения безразмерных комплексов Π и δ

Материал	Π	δ	v_{\min}	v_{\max}	$\langle v \rangle$	$v_{[100],[001]}$	$v_{[001],[110]}$	$v_{[1\bar{1}0],[110]}$	$v_{[111]}$
СА3	0,83	0,57	-0,07	0,33	0,15	0,24	0,33	-0,07	0,07
СА4	-0,348	-1,34	0,14	0,54	0,32	0,23	0,14	0,54	0,36
СА6	-0,044	-3,49	0,03	0,66	0,31	0,08	0,03	0,66	0,37
СА7	0,739	1,21	-0,4	1,14	0,38	0,45	1,14	-0,4	0,23
СА8	-0,606	-0,59	0,14	0,37	0,24	0,18	0,14	0,37	0,27
СА9	1,84	0,26	0,13	0,28	0,21	0,24	0,28	0,13	0,19
СВ	1,584	0,46	0,17	0,47	0,33	0,36	0,47	0,17	0,3

Анализ формулы модуля сдвига (5.3) позволяет определить максимальное и минимальное значения [249]:

$$G_1 = \frac{1}{s_{44}},$$

$$G_2 = \frac{1}{2(s_{11} - s_{12})}.$$

Какое из экстремальных значений модуля сдвига окажется максимальным, а какое минимальным зависит от величины коэффициента анизотропии Зенера A

$$A \equiv 2 \frac{s_{11} - s_{12}}{s_{44}} = 1 + \frac{2\Delta}{s_{44}}. \quad (5.5)$$

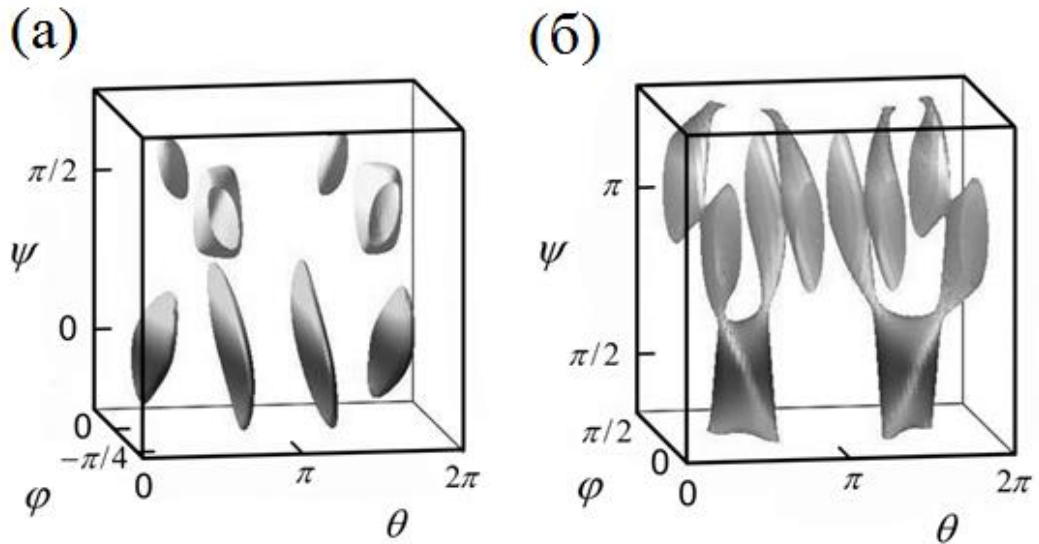


Рисунок 5.1 – Поверхности ауксетичности УАФ СА3 (а) и СА7 (б) с кубической анизотропией

Для кубических кристаллов с положительной анизотропией $\Delta > 0$ (или $A > 1$) имеем $G_1 > G_2$. Для кубических кристаллов с отрицательной анизотропией $\Delta < 0$ (или $0 < A < 1$) следуют противоположные неравенства $G_1 < G_2$. В таблице 5.4 представлены значения коэффициента анизотропии Зенера A , экстремальных значений для модуля сдвига и значения объемного модуля, определяемого по формуле $V = (c_{11} + 2c_{12})/3$ в сравнении с данными из литературы. Наибольший модуль сдвига оказывается у алмазоподобной фазы СА6 (490 ГПа) при экстремальном значении G_2 . Наименьший модуль сдвига наблюдается у структуры СВ ($G_{1\min} = 100$ ГПа). Наибольший объемный модуль выявляется у равновесной структуры СА3 (523 ГПа), а наименьший у структуры СА9 (173 ГПа).

Таблица 5.4 – Максимальные и минимальные значения модуля сдвига, коэффициента анизотропии Зенера А и объемного модуля В

УАФ	А	$G_1 = s_{44}^{-1}$, ГПа	$G_2 = (2(s_{11} - s_{12}))^{-1}$, ГПа	В, ГПа	В, ГПа [233, 329]	В, ГПа [243]
СА3	3,18	401	126	337	342	346,2
СА4	0,48	104	217	335	249	284,5
СА6	0,24	115	490	415	323	350,5
СА7	6,16	262	43	398	207	269,6
СА8	0,67	169	254	311	-	274,5
СА9	1,27	137	108	173	-	239,2
СВ	1,50	100	66	218	-	277,6

Для гексагональных кристаллов модуль Юнга (5.6), коэффициент Пуассона (5.7) и модуль сдвига (5.8) можно записать в виде [251]

$$\frac{1}{E} = s_{11} + (s_{33} - s_{11} - \delta_0 \sin^2 \theta) \cos^2 \theta, \quad (5.6)$$

$$-\frac{\nu}{E} = s_{13} + ((s_{12} - s_{13}) \sin^2 \psi + \delta_0 \cos^2 \theta \cos^2 \psi) \sin^2 \theta, \quad (5.7)$$

$$\frac{1}{G} = s_{44} + ((2s_{11} - 2s_{12} - s_{44}) \sin^2 \psi + 4\delta_0 \cos^2 \theta \cos^2 \psi) \sin^2 \theta, \quad (5.8)$$

$$\delta_0 \equiv s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44}.$$

Зависимости обсуждаемых модулей и коэффициента Пуассона являются периодическими функциями угловых переменных с периодами $T_\theta = T_\psi = \pi$. Упругие «технические коэффициенты» для гексагональных кристаллов зависят от меньшего количества углов в отличие от случая кубических кристаллов. Модуль Юнга зависит только от одного угла Эйлера θ , а модуль сдвига и коэффициент Пуассона от двух углов θ и ψ .

На рисунке 5.2 а представлена поверхность коэффициента Пуассона для кристаллического материала со структурой СА2. Этот материал является частичным ауксетиком. Минимальное значение коэффициента Пуассона получается при растяжении в направлении $[010]$ и равно

$\nu_{\min} = \nu_{[00\bar{1}], [010]} = -s_{12} / s_{11} = -0,04$. Другое экстремальное значение коэффициента при растяжении в направлении $[010]$ принимает значение $\nu_{[100], [010]} = -s_{13} / s_{11} = 0,14$. Максимальное значение коэффициента Пуассона ($\nu_{\max} = 0,67$) достигается при $\theta = 0$ и $\psi = 42^\circ, 138^\circ$. При растяжении в направлении $[001]$ экстремальное значение коэффициента Пуассона равно $\nu_{[001]} = -s_{13} / s_{33} = 0,19$. Усредненное по всем направлениям значение коэффициента Пуассона $\langle \nu \rangle$ принимает значение 0,25. На рисунке 5.2 б представлена кривая ауксетичности, построенная по формуле

$$s_{13} + ((s_{12} - s_{13}) \sin^2 \psi + \delta_0 \cos^2 \theta \cos^2 \psi) \sin^2 \theta = 0.$$

Зона ауксетичности находится внутри области, представленной на рисунке.

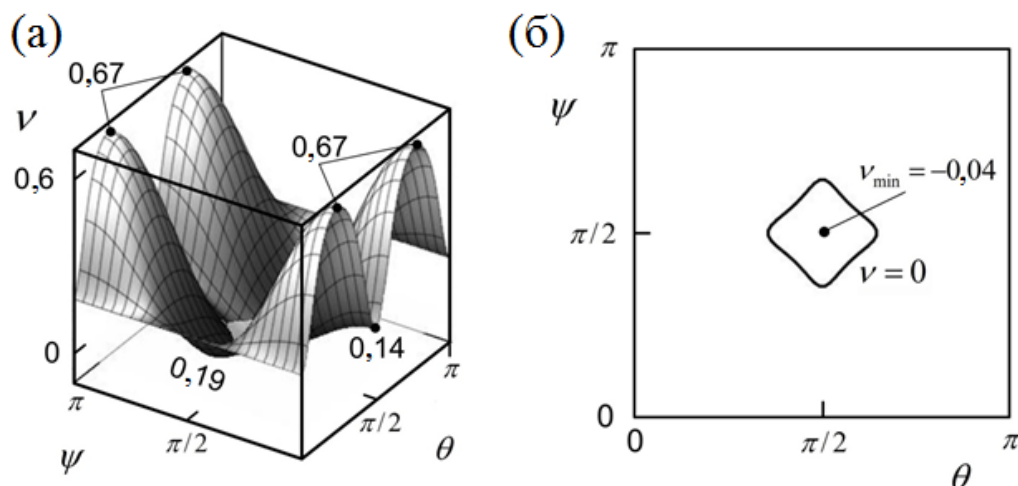


Рисунок 5.2 – Поверхность коэффициента Пуассона (а) и кривая ауксетичности в пространстве двух углов Эйлера (б) для равновесной алмазоподобной структуры СА2 с гексагональной анизотропией

Максимальное значение модуля Юнга структуры СА2 равно 521 ТПа и достигается при растяжении в направлении $[001]$. Минимальное значение модуля Юнга $E_{\min} = 181$ ТПа наблюдается при $\psi = 46^\circ$ и 134° . Значения модуля сдвига для СА2 меняются от 54,4 ТПа при $\theta = 0$ и любом ψ , что соответствует плоскости скольжения (100) , до 206 ТПа при $\theta = \pi/2$ и $\psi = \pi/2$, что

соответствует плоскости скольжения (010) в направлении [001]. Объемный модуль $B = (2c_{11} + c_{33} + 2c_{12} + 4c_{13})/9$ для алмазоподобной структуры СА2 равен 87,1 ТПа. Это значение является одним из самых маленьких в сравнении со значениями объемного модуля для алмазоподобных структур с кубической анизотропией (см. таблицу 5.4).

Таким образом, в работе выявлены устойчивые УАФ, которые сохраняют свою структуру даже при воздействии внешних факторов, например, температуры. Для устойчивых конфигураций углеродных алмазоподобных фаз получены модули упругости и показано, что три из рассмотренных фаз являются ауксетиками – это УАФ СА2, СА3 и СА7. В таблице 5.4 для сравнения приведены также численные значения объемного модуля для таких же алмазоподобных фаз, рассчитанные полуэмпирическими квантовомеханическими методами в работах [233, 329]. Видны количественные различия последних с полученными здесь методом молекулярной динамики значениями B , которые, связаны с большим различием использованных расчетных методов. Тем не менее, результаты находятся в согласии и все полученные модули для УАФ не превышают значения модуля для кристаллического алмаза. Данный результат показывает перспективы поиска среди различных углеродных структур материалов с отрицательным коэффициентом Пуассона.

5.2. Слоистые структуры (онионы)

Наименьшим фуллереном, который является стабильным углеродным кластером и может быть синтезирован, является фуллерен C_{20} . Как показало исследование, следующим наименьшим фуллереном в который может быть

заклучен C_{20} является фуллерен C_{80} (структура $C_{20}@C_{80}$, показанная на рисунке 3.9). Поскольку разница диаметров двух фуллеренов в $C_{20}@C_{80}$ не велика, у фуллерена C_{20} не достаточно пространства для движения и потому существует единственное устойчивое положение C_{20} в центре C_{80} . Подробные энергетические характеристики такой структуры представлены в работе [330]. Повышение температуры приводит к слабой диффузии фуллерена C_{20} внутри внешней оболочки. При этом, движение фуллерена C_{20} ограничено диаметром внешней оболочки и не является значительным.

Заклучение фуллерена C_{20} в оболочку C_{60} (рисунок 5.3 - $C_{20}@C_{60}$) приводит к разрушению обеих оболочек, а именно, смятию внутреннего фуллерена в структуру, подобную нанобатону [26]. Однако, такая трансформированная структура тоже является устойчивой, поскольку атомы двух оболочек меняют свои положения по отношению к начальным, но при этом создают химические связи между собой. Такую структуру уже нельзя назвать слоистой, она называется кластерной [331]. Преобразование начальной структуры в кластерную после релаксации показано на рисунке 5.3.

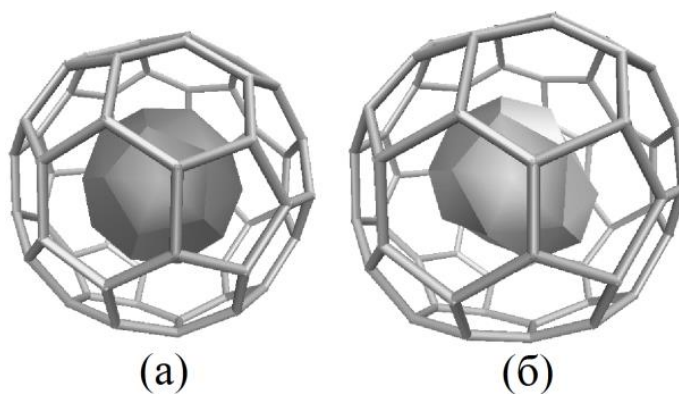


Рисунок 5.3 – Онион $C_{20}@C_{60}$ в (а) начальном состоянии и (б) в состоянии кластера после релаксации

Более интересным случаем является движение фуллерена C_{20} внутри гигантского фуллерена C_{540} (см. рисунок 5.4). Минимизация энергии приводит

к установлению равновесного положения C_{20} в центре C_{540} , при этом начальное положение C_{20} приблизительно соответствовало центру внешней ячейки. Более того, чтобы изучить возможности дрейфа внутреннего фуллерена, были исследованы различные его положения внутри внешней оболочки, помимо центрального расположения: (i) положение вблизи стенки C_{240} , так, что между внутренним и внешним фуллереном действует слабое ван-дер-ваальсово притяжение; (ii) положение вблизи стенки C_{240} , так, что между атомами внутреннего и внешнего фуллерена возникает прочная химическая связь. Пример, где C_{20} расположен вблизи стенки C_{240} показан на рисунке 5.4. В данном примере не возникает химической связи, и внутренний фуллерен может легко двигаться. Однако после релаксации его положение равновесия изменяется не значительно, т.е. в отсутствии температуры сил ван-дер-ваальса достаточно, чтобы удержать его вблизи стенки. Однако нагрев ониона до 1000 К приводит к довольно быстрому дрейфу внутреннего фуллерена (конечное положение C_{20} после 1 пс показано на рисунке 5.4 б). В случае, когда внутренний фуллерен соединен с внешней оболочкой химической связью, в отсутствии температуры он остается на месте, а при 1000 К начинается дрейф, который приводит к нарушению внешней оболочки (конечное положение C_{20} после 1 пс показано на рисунке 5.4 в).

Для того, чтобы охарактеризовать структурные изменения, была построена ФРР для двух температур, показанная на рисунке 5.5, соответственно сплошной (0 К) и пунктирной (1000 К) линиями для онионов $C_{20}@C_{80}$ (а) и $C_{20}@C_{540}$ (б). Как видно из рисунка, температура не приводит к значительным структурным изменениям, в особенности для ониона с большим внешним радиусом. Для ониона $C_{20}@C_{80}$ наблюдается некоторое смещение пиков и их понижение под действием температуры. Данный результат является ожидаемым, поскольку температура плавления фуллерена составляет около 5000 К, и небольшие изменения кривых ФРР объясняются в том числе тепловыми флуктуациями.

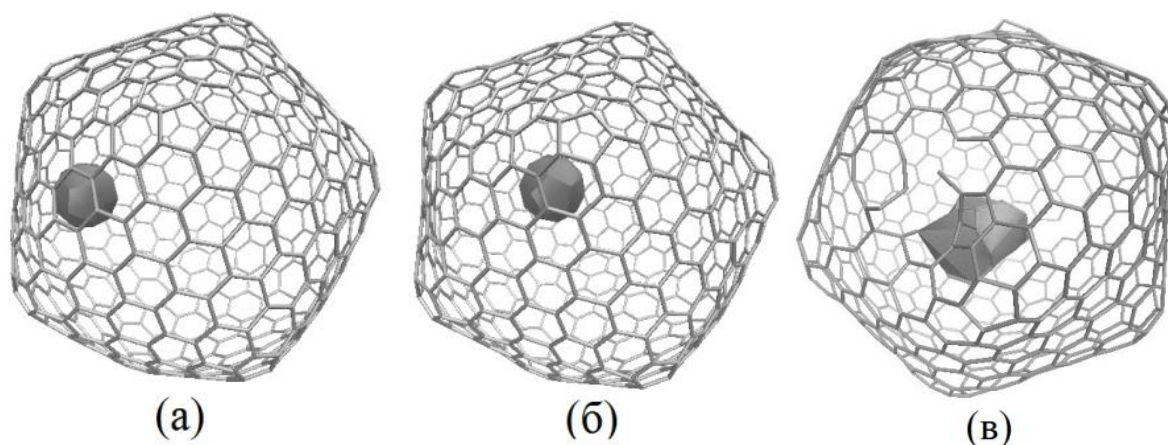


Рисунок 5.4 – Онион $C_{20}@C_{540}$ в (а) после релаксации при температуре 1 К (б) после 1 пс при температуре 1000 К в случае, когда C_{20} и C_{540} связаны ван-дер-ваальсовым взаимодействием и (в) после 1 пс при температуре 1000 К в случае, когда C_{20} и C_{540} связаны ковалентными связями

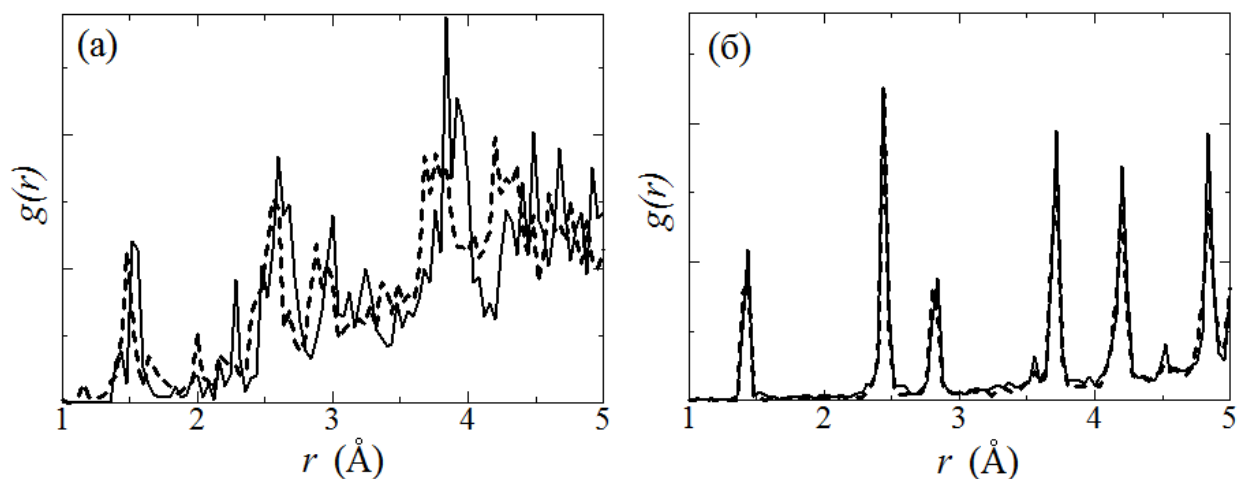


Рисунок 5.5 – Функция радиального распределения $g(r)$ для (а) ониона $C_{20}@C_{80}$ и (б) $C_{20}@C_{540}$ вблизи 0 К (сплошная линия), и при 1000 К (пунктирная линия)

5.3. Скомканный графен

В работе рассматривается отклик полидисперсного материала на одноосное и гидростатическое сжатие. Кривые нагружения и разгрузки показаны на рисунке 5.6. Кривые напряжение-деформация и напряжение-плотность показаны на рисунках 5.6 а, б. Рисунок 5.6 б показывает диапазон плотностей графита 2,09-2,23 г/см³ [332] вертикальной пунктирной линией, а вставка показывает кривые для малого диапазона плотностей. Как видно из рисунка, скомканный графен является не гуконской средой, показывающей нелинейную зависимость напряжения от деформации даже при малых значениях. Жесткость скомканного графена возрастает с увеличением плотности из-за возникновения новых сил ван-дер-ваальса между чешуйками графена и новых ковалентных связей на краю чешуек (детали будут описаны ниже).

Чтобы определить предел упругости скомканного графена при гидростатическом и одноосном напряжении проводилось разгружение материала с разных величин деформации. Рисунки 5.6 в, д показывают зависимость гидростатического давления от плотности и одноосного нагружения от плотности в процессе разгрузки (пунктирные линии) в сравнении с кривой нагружения (сплошная линия). Примерный предел упругости составляет 1,25 г/см³ для гидростатического сжатия и 1,5 г/см³ для одноосного сжатия.

Для того, чтобы численно охарактеризовать изменения в структуре материала в процессе деформации рассчитано соотношения атомов с различным количеством соседей. Пусть полное количество атомов в объемном материале – N , при этом число атомов которые имеют n соседей в пределах расстояния 1,45 Å обозначается как N_n . Соотношение N_2/N и N_3/N как функция

плотности для гидростатического сжатия (темные точки) и одноосного сжатия (открытые точки) показаны соответственно на рисунках 5.7 а, б. Атомы с 2 соседями в основном сосредоточены на краю графеновых чешуек и вблизи дефектов. Количество таких атомов растет для обеих схем нагружения при $\rho < 1,7 \text{ г/см}^3$. При $\rho > 1,7 \text{ г/см}^3$ соотношение N_2/N продолжает уменьшаться для одноосного нагружения, но начинает расти для гидростатического сжатия. Сравнение кривых показанных на рисунке 5.7 а, б показывает, что рост (падение) количества атомов с 2 соседями находится в близком соответствии с падением (ростом) количества атомов с 3 соседями. Соотношение N_2/N для одноосного нагружения (открытые точки на рисунке 5.12 а) падает почти линейно с плотностью с наклоном $-0,023 \text{ см}^3\text{г}^{-1}$ и N_3/N для одноосного нагружения (открытые точки на рисунке 5.7 б) возрастает почти линейно с большим наклоном $0,03 \text{ см}^3\text{г}^{-1}$. Соотношение N_2/N для гидростатического сжатия (темные точки на рисунке 5.7 а) растет с плотностью нелинейно примерно на 2 % в пределах рассмотренного диапазона плотностей, и N_3/N для гидростатического сжатия (темные точки на рисунке 5.7 б) падает нелинейно примерно на 4 %. Падение N_2/N и рост N_3/N на начальной стадии объясняется появлением новых ковалентных связей на краях чешуек, приходящих в соприкосновение. Этот процесс продолжается и для больших плотностей в случае одноосного нагружения, но при гидростатическом сжатии новые дефекты с атомами имеющими 2 соседа начинают формироваться при $\rho > 1,7 \text{ г/см}^3$.

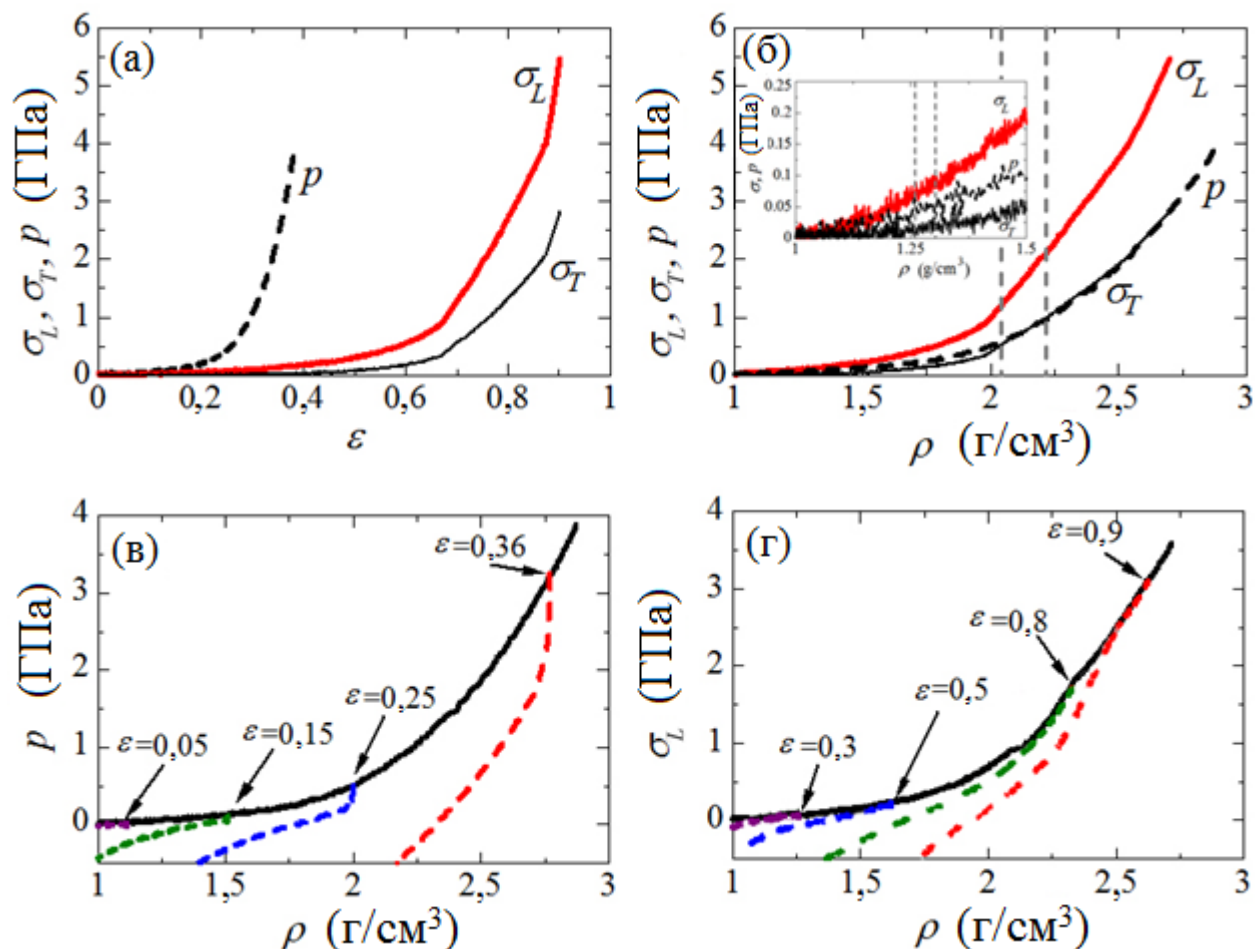


Рисунок 5.6 – (а) Кривые напряжение деформация и (б) напряжение-плотность для гидростатического p (черная сплошная линия) и одноосного σ_L (красная сплошная линия) и σ_T (черная тонкая сплошная линия). На б плотность графита обозначена вертикальными пунктирными линиями. (в, г) Кривые напряжение-плотность для нагружения (сплошная линия) и разгрузки (пунктирная линия) для гидростатического и одноосного сжатия соответственно

Различие в механическом отклике скомканного графена при двух типах нагружения можно объяснить структурными преобразованиями, которые показаны на рисунке 5.8 для (а-г) гидростатического и (д-з) одноосного сжатия. Плотность в г/см^3 составляют 0,9, 1,1, 2,0, 2,85 и 0,9, 1,1, 1,6, 2,4. В процессе одноосного сжатия хлопья графена в основном изгибаются и в структуре

возникает много складок. С другой стороны, гидростатическое сжатие приводит к смятию чешуек графена и формированию углов, складок и двойных складок. Из рисунка 5.8 видно, что более плотная упаковка получается на рисунке г, чем на рисунке з. Рост количества атомов с 2 соседями в процессе гидростатического сжатия при $\rho > 1,7 \text{ г/см}^3$ происходит из-за того, что образуются складки и углы в структуре. Появление таких дефектов также объясняет, что предел упругости при гидростатическом сжатии достигается при меньших плотностях, чем при одноосном нагружении.

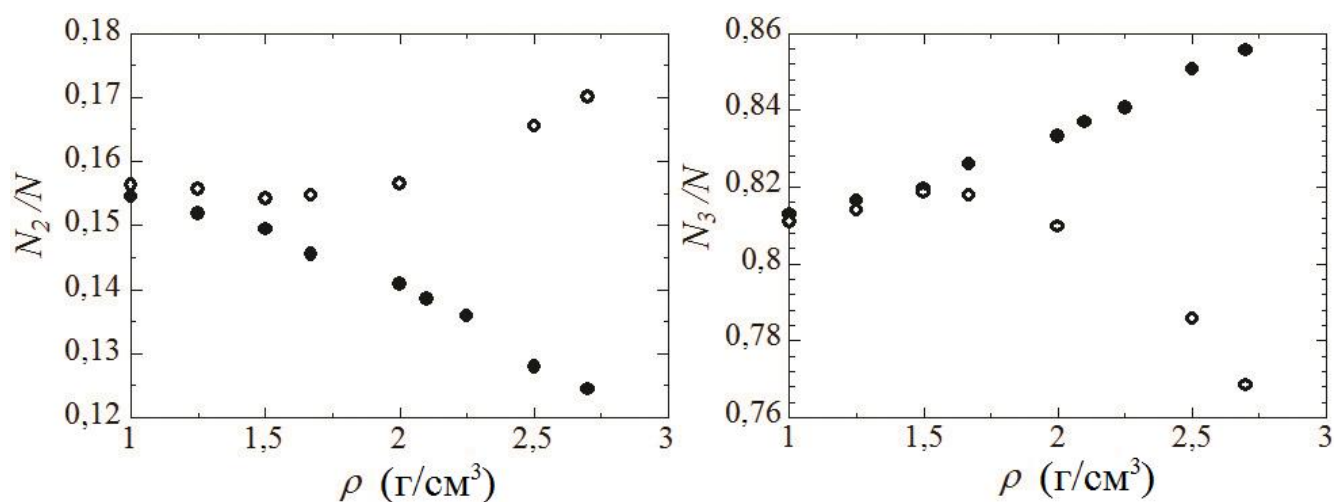


Рисунок 5.7 – Соотношение количества атомов с разным числом соседей для гидростатического (темные точки) и одноосного (открытые точки) сжатия:

(а) N_2/N и (б) N_3/N

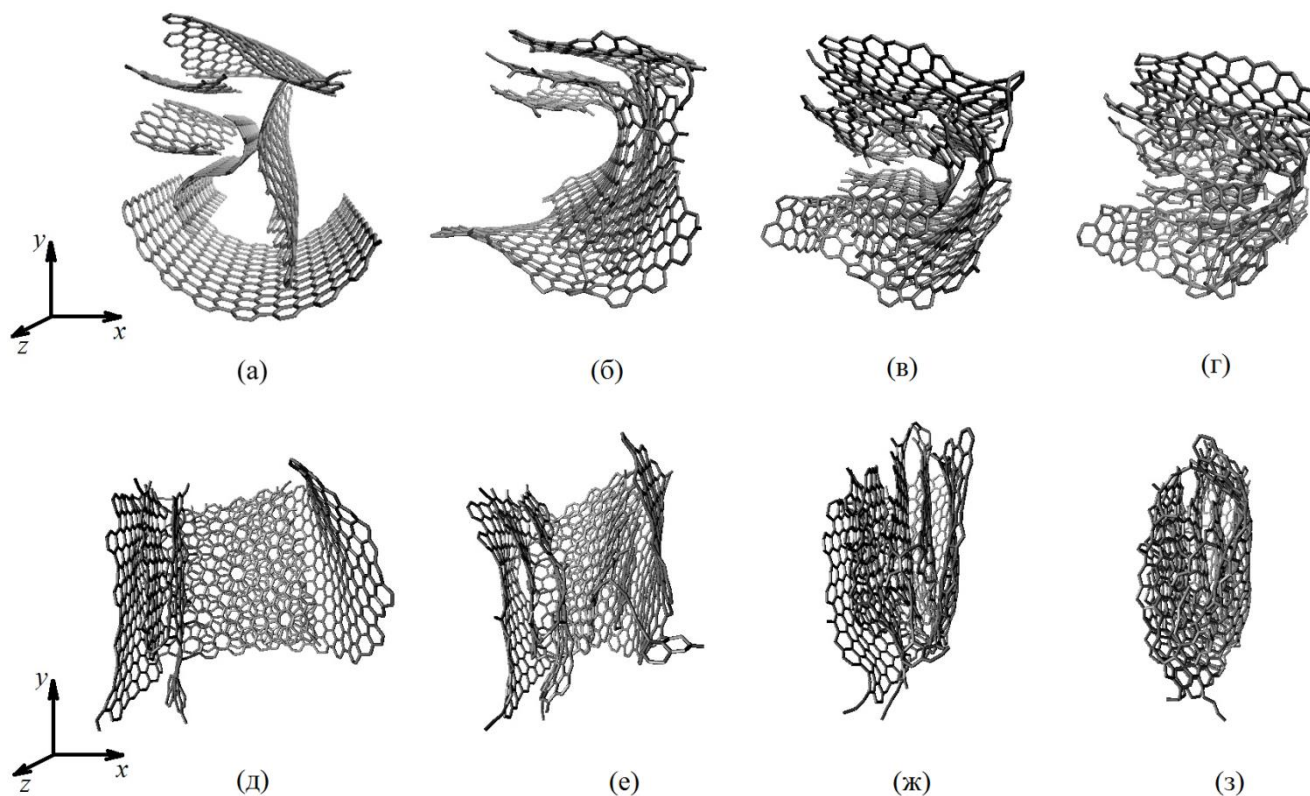


Рисунок 5.8 – Преобразование одной структурной единицы: (а-г) гидростатическое сжатие и (д-з) одноосное сжатие вдоль оси x . Плотности (а-г) 0,9; 1,1; 2; 2,85; и (д-з) 0,9; 1,1; 1,6; 2,4 г/см³ соответственно

Сравнение результатов для двух структур с разной дисперсностью графеновых чешуек показано на рисунке 5.9, где показано соотношение количества соседей как функция плоскости структуры. Количество соседей $n = 3$ соответствует sp^2 гибридизации, $n = 2$ соответствует sp гибридизации и $n = 1$ соответствует одиночным атомам углерода в структуре. Как видно из рисунка, кривые для обеих структур лежат близко, хотя количество атомов с тремя соседями в структуре А немного меньше, чем в структуре В, что можно объяснить меньшим средним размером чешуек в структуре А. Что еще более важно, гибридизация атомов практически не меняется в ходе деформации в исследованном интервале плотностей. Это означает, что в структуре не происходит перестроек ковалентных связей при температуре 300 К и для плотности меньше 2 г/см³, что свидетельствует от том, что скомканный графен

является очень устойчивым к переходу в алмазоподобную фазу (ковалентных связей с sp^3 гибридизацией не было обнаружено).

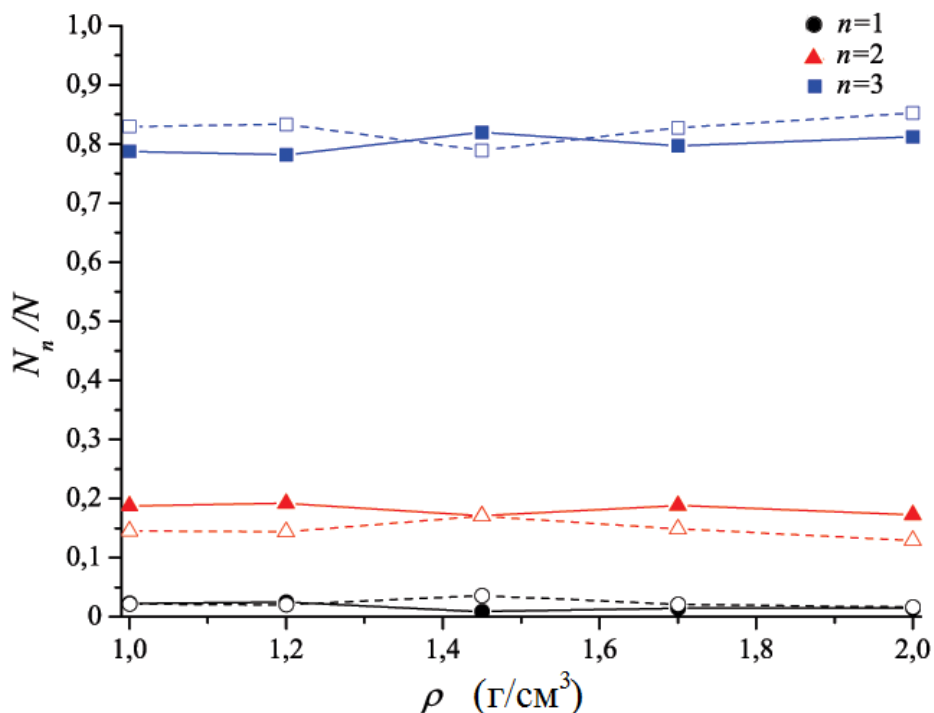


Рисунок 5.9 – Соотношение количества соседей как функция плотности структуры для моно- (пунктирная линия) и полидисперсной (сплошная линия) структур

5.4. Системы фуллеренов и нанотрубок

В предыдущем подразделе показано, что скомканный графен обладает особенными механическими свойствами. Представляется интересным сравнить механическое поведение скомканного графена с другими трехмерными наноструктурами. В качестве таких структур были выбраны система УНТ и фуллеренов (см. главу 3.3-3.4). Для того, чтобы соблюсти подобие

рассматриваются три структуры с равным количеством строительных элементов, причем количество атомов в разнородных структурных элементах приблизительно совпадают.

На рисунке 5.10 показаны кривые напряжение-деформация (а, в, д) и напряжение-плотность (б, г, е) для скомканного графена (M_G) (пунктирные линии), системы УНТ ($M_{УНТ}$) (тонкие сплошные линии), и системы фуллеренов (M_F) (толстые сплошные линии). Следует отметить, что рисунок 5.10 а, б соответствует гидростатическому, а рисунок 5.10 в-е – одноосному сжатию. Все три материала были продеформированы до плотности около 3 г/см^3 , что выше плотности графита $2,09\text{-}2,23 \text{ г/см}^3$, но ниже плотности алмаза $3,5\text{-}3,53 \text{ г/см}^3$ [332].

Из вставки на рисунке 5.10 а видно, что M_F показывает линейную зависимость между p и ε вплоть до $\varepsilon = 0,08$ в то время как M_G и $M_{УНТ}$ являются негуковскими материалами, демонстрируя нелинейную зависимость $p \sim \varepsilon^2$ для малых ε . Кривая напряжение-деформация позволяет оценить объемный модуль упругости M_F , который составляет $0,35 \text{ ГПа}$.

При гидростатическом сжатии система фуллеренов обладает наибольшей прочностью (то есть деформируется при наибольшем напряжении) до $\rho \approx 2,5 \text{ г/см}^3$, однако выше этой плотности наиболее прочным из всех рассмотренных материалов становится $M_{УНТ}$. Аналогичная зависимость наблюдается и для одноосного сжатия. В зависимости от типа материала изменяется поведение кривых напряжений σ_{yy} и σ_{zz} . Как видно из рис. 5.10, е, для M_F кривые совпадают, для $M_{УНТ}$ наблюдается небольшая разница в напряжениях, а для M_G напряжения σ_{yy} и σ_{zz} заметно отличаются. Более высокая степень анизотропии M_G в плоскости перпендикулярной направлению сжатия может быть связана с более рыхлой структурой данного материала, структурные элементы которого имеют возможность расправляться.

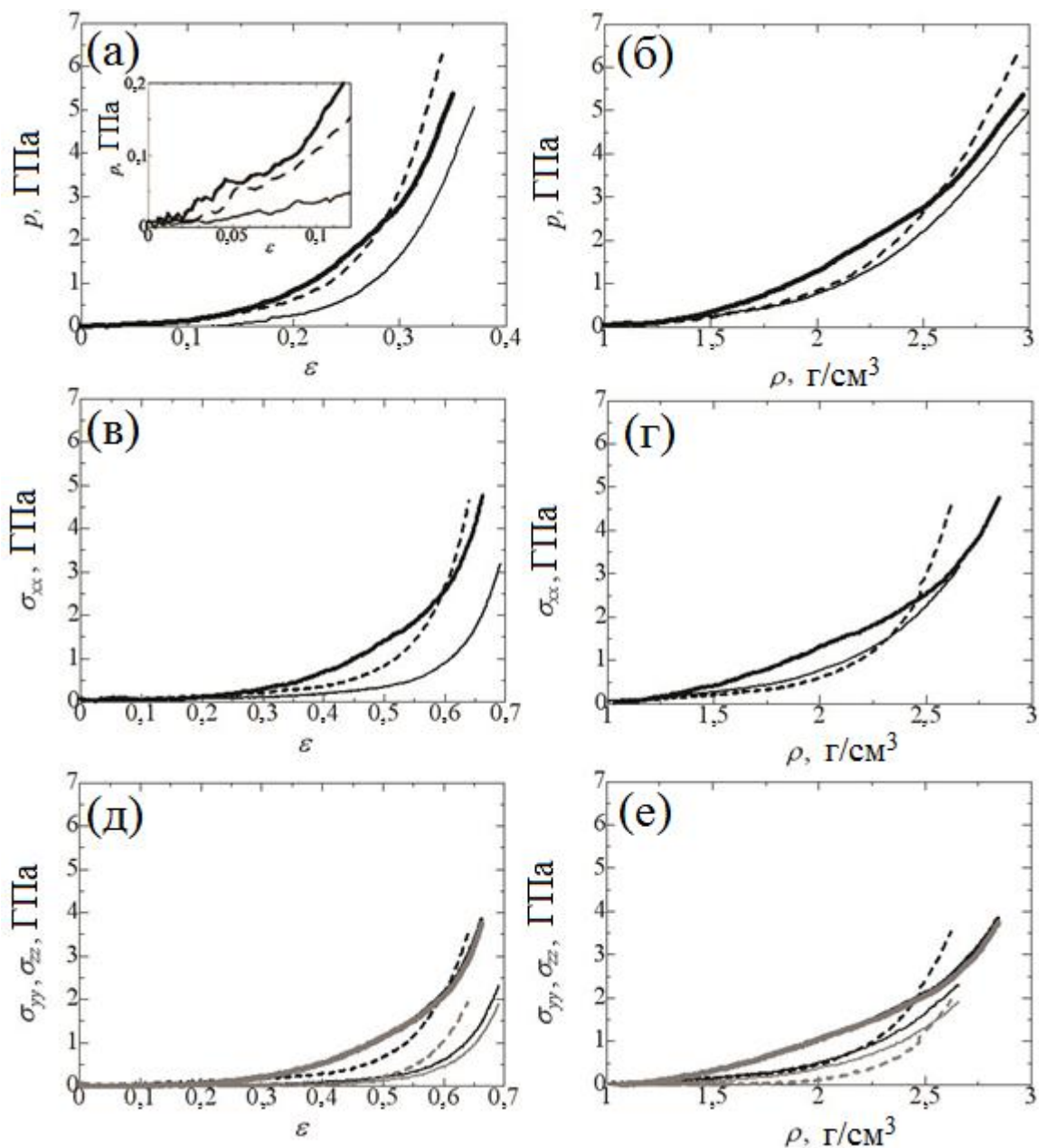


Рисунок 5.10 – (а, в, д) Кривые напряжение-деформация и (б, г, е) кривые зависимости напряжения от плотности материала для: M_{Γ} (пунктирные линии), M_{HNT} (тонкие сплошные линии) и M_{F} (толстые сплошные линии). На рис. (д, е) черные кривые соответствуют напряжению σ_{yy} , а серые – напряжению σ_{zz}

Помимо нагружения материала исследуется также процесс разгрузки. На рисунке 5.11 показаны кривые нагружение-разгрузка для трех рассмотренных структур. Кривая нагружения показана сплошной линией, а кривые разгрузки с

разных степеней деформации – пунктиром. Плотность материала, после достижения которой изменения в структуре не обратимы обозначена как ρ^* . В интервале плотностей $\rho < \rho^*$ кривая разгрузки соответствует кривой нагружения. При плотности больше ρ^* наблюдается отклонение кривой разгрузки от кривой нагружения. Как видно из рисунка, структура на основе фуллеренов деформируется упруго до достижения критической плотности $2,5 \text{ г/см}^3$. Для скомканного графена и системы УНТ предел упругого деформирования гораздо ниже – соответственно $1,5$ и $1,3 \text{ г/см}^3$.

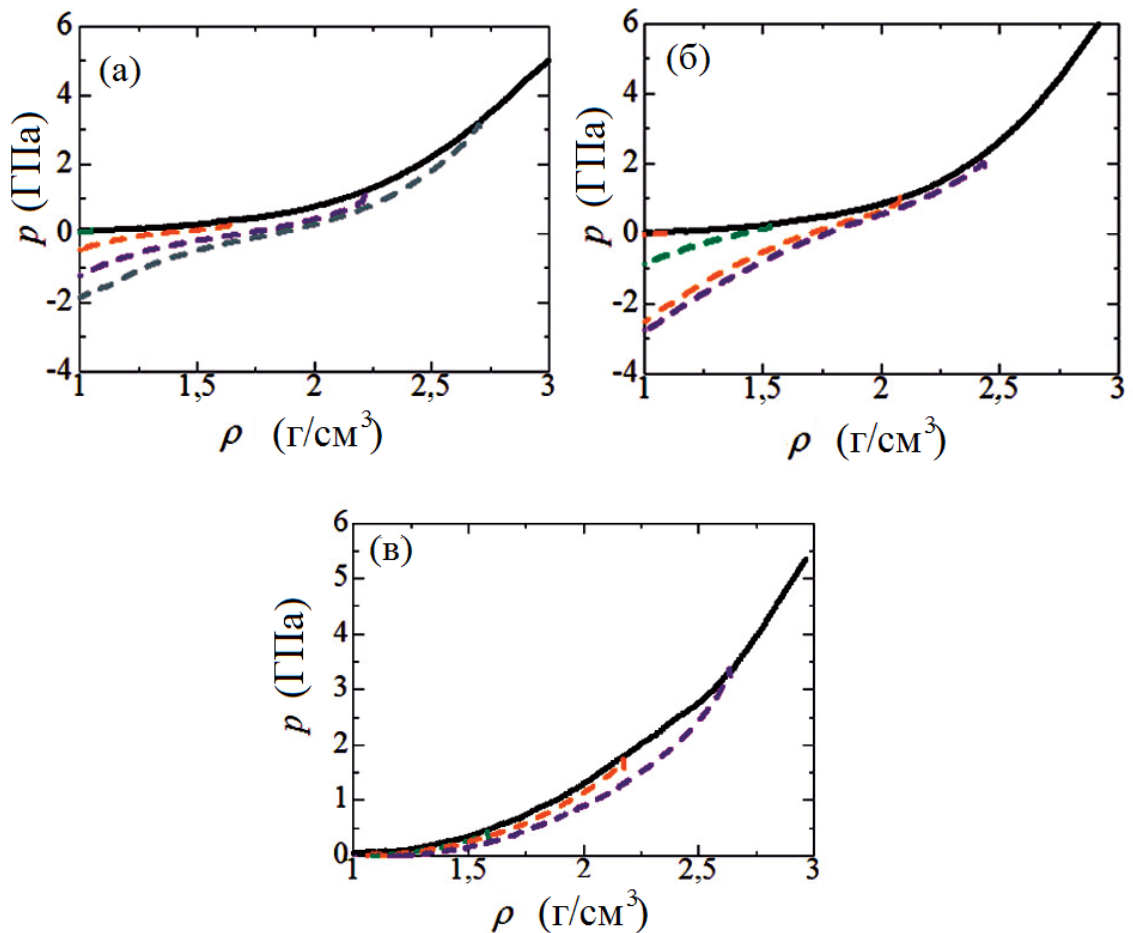


Рисунок 5.11 – Кривые нагружение-разгрузка при гидростатическом нагружении для трех структур: M_{Γ} (а), $M_{\text{УНТ}}$ (б) и $M_{\text{Ф}}$ (в)

Различия отклика рассматриваемых материалов на деформацию могут быть связаны с особенностями их структуры. На рисунке 5.12 функции радиального распределения атомов углерода представлены для M_G (пунктирная линия), $M_{УНТ}$ (тонкая сплошная линия) и $M_{Ф}$ (толстая сплошная линия) для (а) 1 г/см^3 и (б) после гидростатического сжатия до $\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$. Первые шесть координационных сфер недеформированного бесконечного образца графена показаны вертикальными пунктирными линиями. Следует обозначить, что для двумерного материала более естественно говорить не о координационных сферах, а о координационных окружностях, но в литературе по графену нередко используется первый из терминов. Рисунок 5.12 а представляет информацию о структуре с невзаимодействующими структурными единицами, когда напряжение равно нулю, при этом видно, что система фуллеренов имеет дополнительный пик вблизи $r = 4,5 \text{ \AA}$. Этот пик связан с наличием у фуллеренов дефектов дисклинационного типа с кольцами, образованными пятью ковалентными связями, по сравнению с шестью связями в бездефектных структурах. Данный дополнительный пик исчезает в процессе деформации (см. рисунок 5.12 б). При больших деформациях наблюдается размытие координационных пиков, которое в наибольшей степени заметно для $M_{Ф}$ по сравнению с $M_{УНТ}$ и M_G . При $\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$ у всех трех материалов наблюдается появление небольшого пика вблизи $r = 2 \text{ \AA}$, что связано с действием отвечающей за взаимное отталкивание части потенциала ЛД, описывающего действие сил ван-дер-ваальса, достигающих больших значений на столь малых расстояниях. Аналогичные результаты наблюдались для одноосного сжатия.

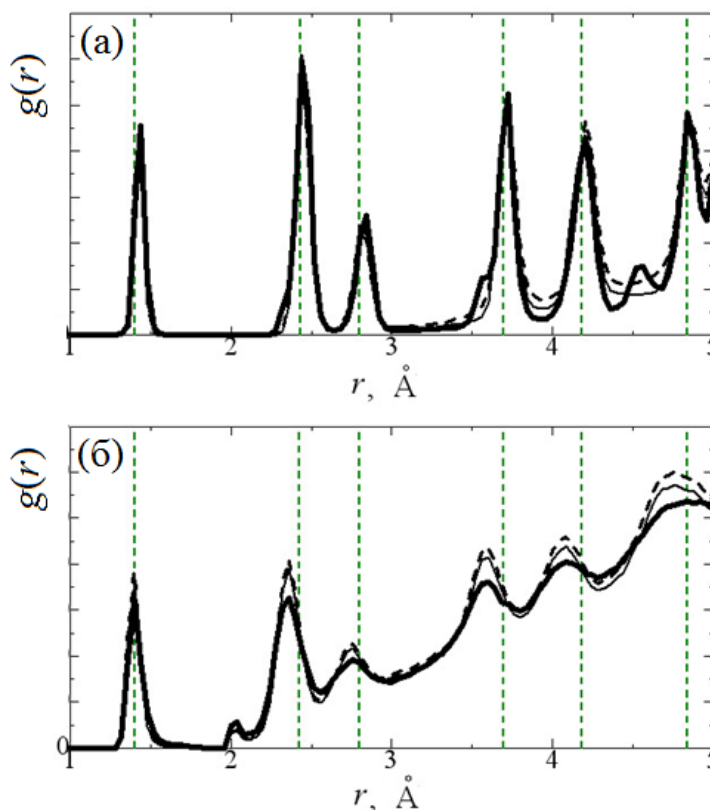


Рисунок 5.12 – Функция радиального распределения в случае гидростатического сжатия при плотности (а) $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ и (б) $\rho = 2,9 \text{ г/см}^3$, для трех материалов M_F (жирная сплошная линия), $M_{УНТ}$ (тонкая сплошная линия) и M_G (пунктирная линия)

На рисунке 5.13 показано относительное количество атомов N_n/N как функция плотности для M_G (треугольные значки), $M_{УНТ}$ (круглые значки) и M_F (квадратные значки) для (а, б) гидростатического и (в, г) одноосного сжатия. Здесь N_n это число атомов с n ближайших соседей, а N количество атомов в расчетной ячейке. Приведены результаты для двух значений координационного числа $n = 2$ (а, в) и $n = 3$ (б, г). Как видно из рисунка, при обоих видах деформации для M_F происходит заметное увеличение количества атомов, имеющих двух соседей и уменьшение количества атомов, имеющих трех соседей. Для M_G и $M_{УНТ}$ изменение координационных чисел атомов происходит значительно слабее. При небольших степенях деформации для M_G и $M_{УНТ}$

можно отметить уменьшение количества атомов с $n = 2$ и увеличение количества атомов с $n = 3$, что связано с появлением новых химических связей на краях свернутых пластин графена и УНТ.

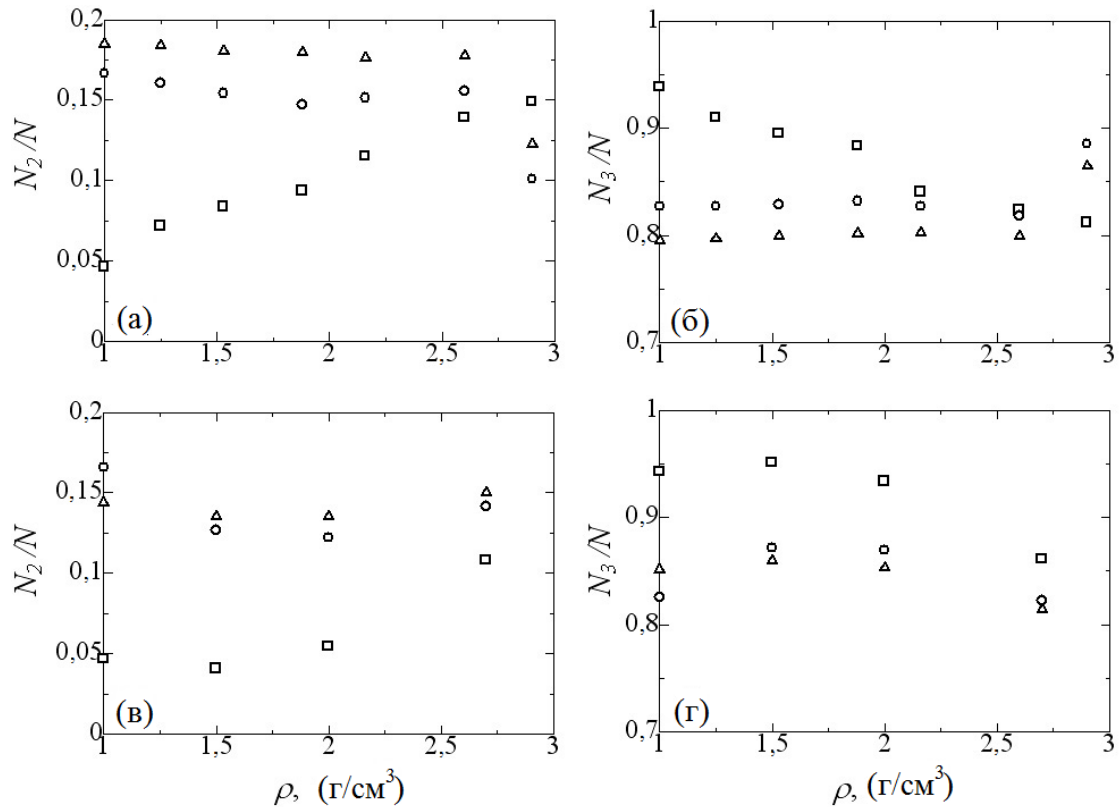


Рисунок 5.13 – Относительное количество атомов, имеющих двух N_2/N (а, в) и трех N_3/N (б, г) ближайших соседей, соответственно, для трех материалов M_G (треугольные значки), $M_{\text{УНТ}}$ (круглые значки) и M_Φ (квадратные значки) в случае (а, б) гидростатической деформации и (в, г) одноосного растяжения

Увеличение жесткости и прочности при сжатии – это уникальное свойство скомканных шариков бумаги и может быть объяснено образованием не поддающихся сжатию складок [333-335]. Давление (напряжение как функция плотности для структур (а) M_G , (б) $M_{\text{УНТ}}$, (в) M_Φ и (г) M_C при 1500 К показано на рисунке 5.14. Кривая $p(\rho)$ вычислена для гидростатического сжатия и показана черной линией. Кривые $\sigma_P(\rho)$ и $\sigma_Z(\rho)$ рассчитаны для двухосного

сжатия и показаны соответственно красной пунктирной и штриховой линиями. Кривые $\sigma_L(\rho)$ и $\sigma_T(\rho)$ рассчитаны для одноосного сжатия и показаны синими пунктирной и штриховой линиями соответственно. Как видно из графика, все структуры сопротивляются сжатию как аналогичные бумажные шарики, поскольку сжатие делает их прочнее и жестче [333]. Получено, что для M_Γ влияние схемы нагружения наиболее слабое, и все кривые близки друг к другу, в то время как для M_Φ наблюдается значительное отличие гидростатического нагружения от других двух видов сжатия. Интересно, что для $M_{УНТ}$, кривые для гидростатического и одноосного сжатия совпадают, однако отличаются от кривой для двухосного нагружения. Здесь также добавлено сравнение свойств материалов, состоящих из однородных структурных единиц с материалом, в котором фуллерены, нанотрубки и чешуйки графена смешаны в равных пропорциях. $M_{МНХ}$ показывает более сложное поведение, поскольку все структурные единицы вносят разный вклад в деформацию.

Чтобы глубже понять влияние схемы нагружения на механические свойства, исследованы структурные преобразования. На рисунке 5.15 показаны структурные трансформации одного структурного элемента, выбранного вблизи центра ячейки моделирования для (а-г) M_Γ , (д-з) $M_{УНТ}$ и (и-м) M_Φ для гидростатического сжатия при $T = 1500$ К и плотности (а, д, и) 1, (б, е, к) 1,5, (в, ж, л) 2 и (г, з, м) 2,8 г/см³. На рисунках 5.16 и 5.17 показано то же самое, что на рисунке 5.15, но для двухосного и одноосного сжатия соответственно. Из рисунков 5.15-5.17 видно, что структурные единицы M_Γ могут быть легко деформированы при любой схеме нагружения, в то время как фуллерены в структуре M_Φ сохраняют сферическую форму вплоть до плотности 2,3 г/см³ во всех случаях. Расчет упругих свойств нанотрубок подтверждает, что они являются очень прочными в направлении оси, однако легко сжимаются в направлении перпендикулярном оси [58]. В структуре $M_{УНТ}$, сжатие УНТ

происходит для всех схем нагружения. Такая устойчивая конфигурация (схлопнутая УНТ) была показана в работе [59].

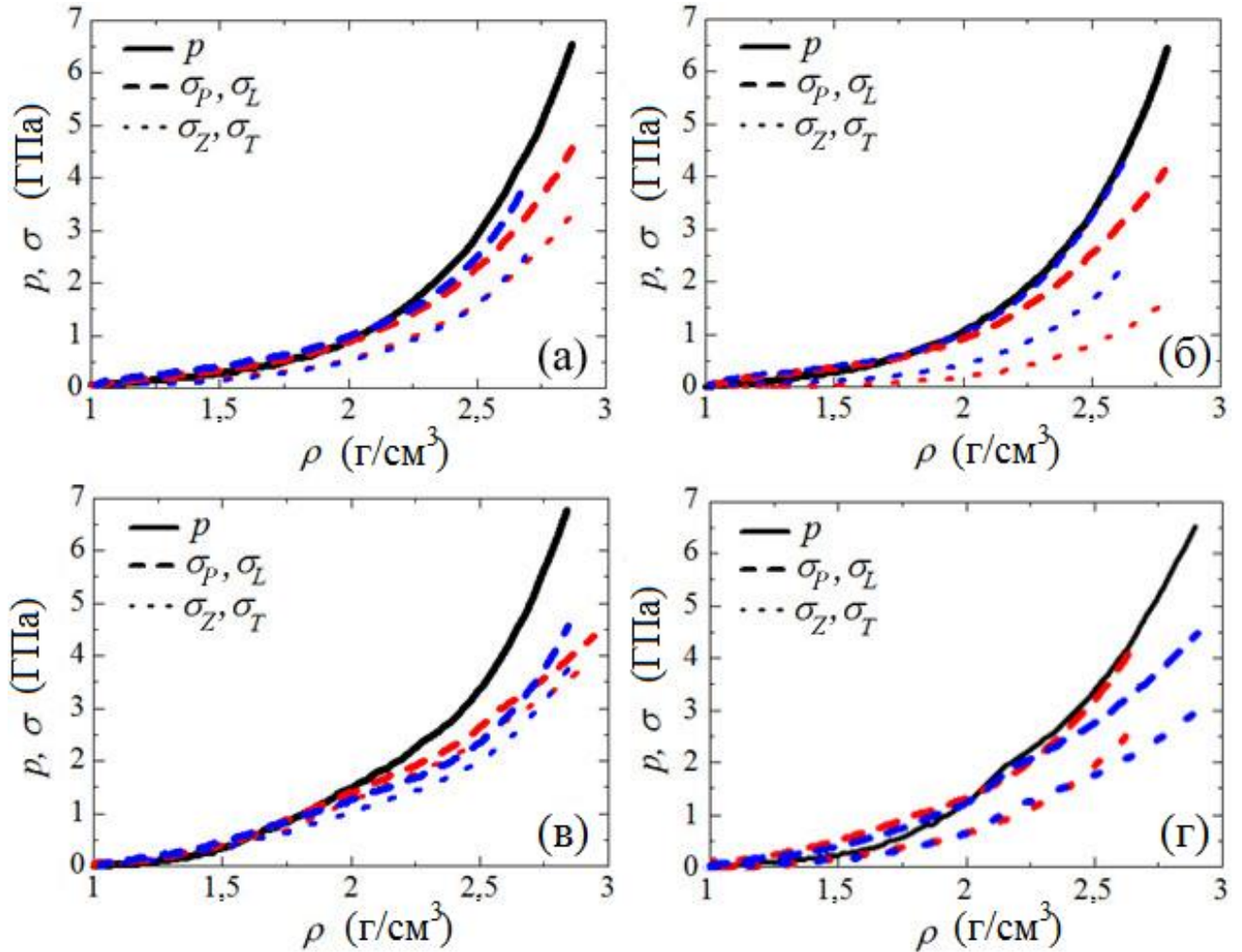


Рисунок 5.14 – Давление (напряжение) как функция плотности при $T = 3000$ К для (а) M_{Γ} , (б) $M_{УНТ}$, (в) M_{Φ} и (г) $V_{МІХ}$ для трех схем нагружения: гидростатическое сжатие (сплошная линия), двухосное сжатие (красная пунктирная линия) и одноосное сжатие (синие штриховая линия)

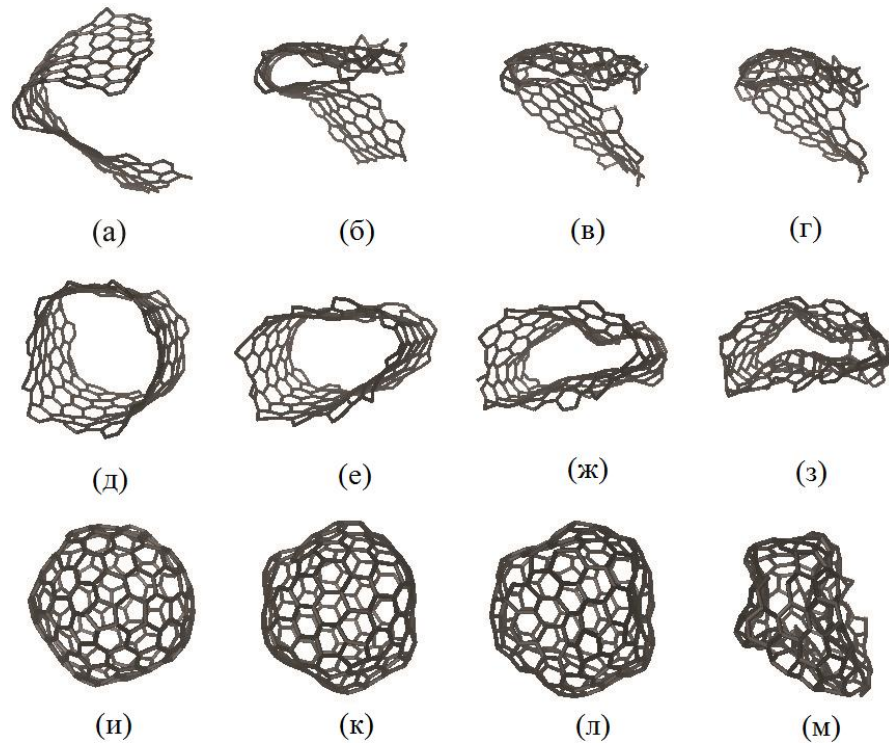


Рисунок 5.15 – Трансформация структурного элемента при трехосном сжатии при плотности (в г/см³) (а, д, и) 1, (б, е, к) 1,5, (в, ж, л) 2 и (г, з, м) 2,5

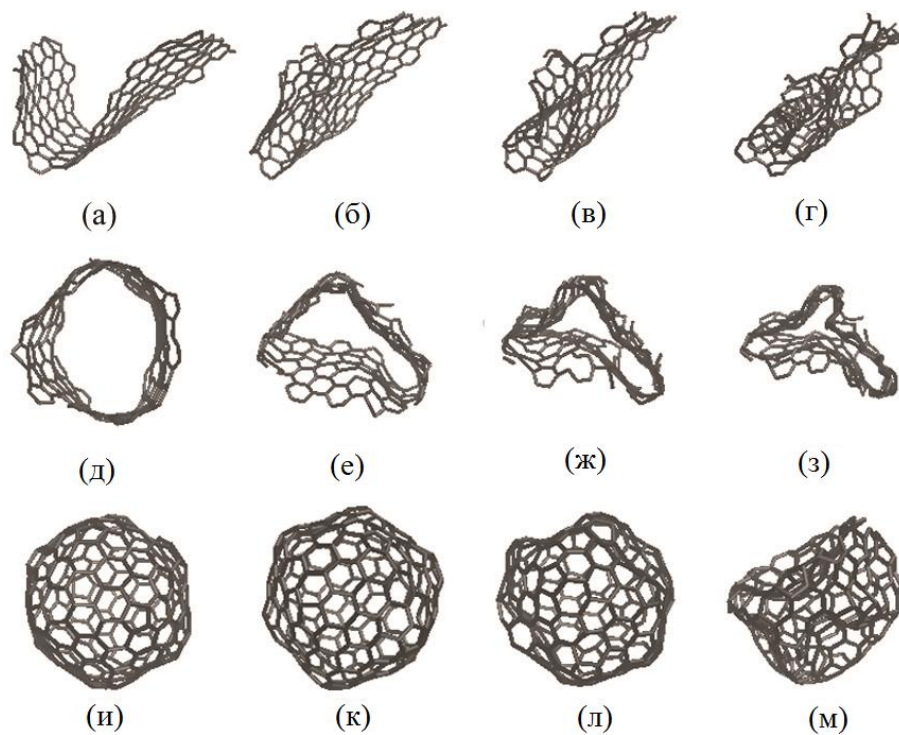


Рисунок 5.16 – То же, что на рисунке 5.15, но для двухосного сжатия при плотности (в г/см³) (а, д, и) 1, (б, е, к) 1,5, (в, ж, л) 2 и (г, з, м) 2,5

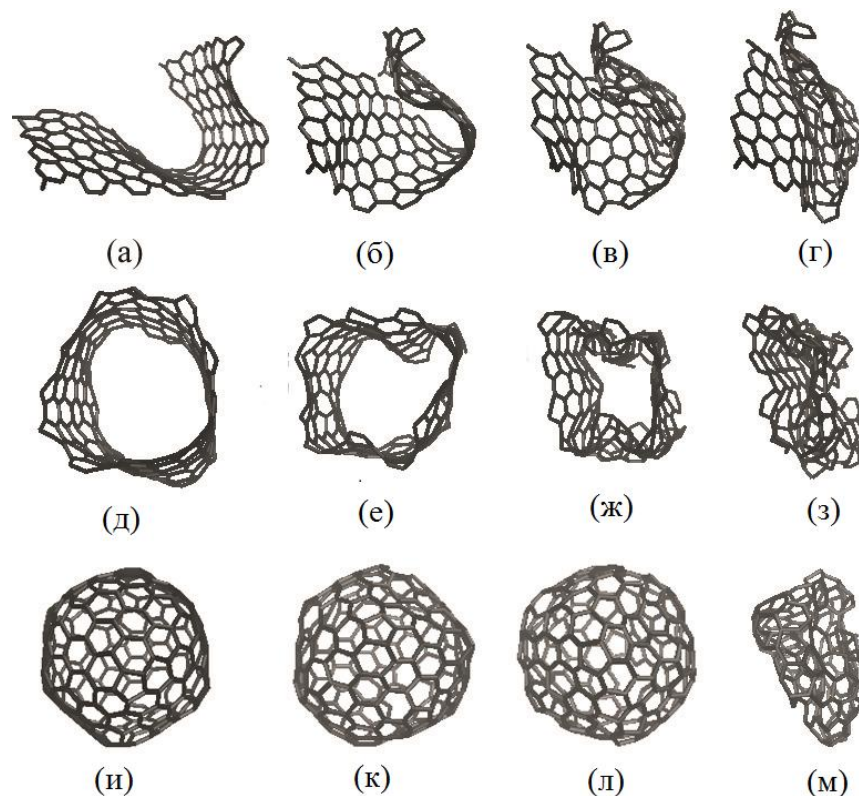


Рисунок 5.17 – То же, что на рисунке 5.15, но для одноосного сжатия при плотности (в г/см³) (а, д, и) 1, (б, е, к) 1,5, (в, ж, л) 2 и (г, з, м) 2,8

Влияние температуры на механические свойства

Далее было исследовано влияние температуры при разных условиях нагружения. Интервал температур 300-3000 К для трех схем нагружения рассмотрено в данной работе. Рисунок 5.18 показывает давление (напряжение) как функцию плотности для четырех материалов M_{Γ} (красные треугольники), $M_{\text{УНТ}}$ (синие квадраты), M_{Φ} (черные точки) и $V_{\text{МІХ}}$ (зеленые ромбы). Две разные температуры 300 К (а-в) и 3000 К (г-е) выбраны в качестве примера для (а, г) гидростатического сжатия, (б, д) двухосного нагружения и (в, е) одноосного сжатия. Сплошные и пунктирные линии на (б, д) соответствуют σ_P и σ_Z , а на (в, е) для σ_L и σ_T . Результаты показаны для плотности больше плотности графита, хотя все структуры были продеформированы до плотности 2,9 г/см³. Сначала рассмотрим деформационное поведение M_{Γ} , $M_{\text{УНТ}}$ и M_{Φ} . При

гидростатическом сжатии, M_{Φ} показывает наиболее высокую прочность, а M_{Γ} – наименьшую. Температура слабо влияет на механические свойства всех структур (около 2-5 % отклонения).

Для двухосного и одноосного сжатия, M_{Γ} и $M_{УНТ}$ показывают поведение сильно зависящее от температуры. Для $\rho < 1,5 \text{ г/см}^3$ при высокой температуры прочность M_{Φ} наименьшая, а для $\rho > 1,5 \text{ г/см}^3$ M_{Φ} показывает наибольшую прочность. Это можно объяснить тем, что при высоких температурах УНТ вращаются так, что их оси становятся перпендикулярно направлению приложения нагружения, что приводит к облегчению деформирования. Упрочнение M_{Γ} и $M_{УНТ}$ для $\rho > 1,5 \text{ г/см}^3$ происходит до того момента, когда получена ориентация которая ускоряет деформирование.

Фуллерены при высоких температурах могут легко двигаться в ячейке моделирования при этом не взаимодействуя друг с другом, поскольку плотность системы фуллеренов при $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ намного больше чем для M_{Γ} и $M_{УНТ}$. При $\rho > 1,5 \text{ г/см}^3$ фуллерены в структуре начинают взаимодействовать, что приводит к упрочнению и прочность становится больше чем для M_{Γ} и $M_{УНТ}$. Для всех схем нагружения при $\rho = 2 \text{ г/см}^3$ M_{Φ} имеет наибольшую прочность и M_{Γ} имеет наименьшую прочность. Структура $V_{\text{МIX}}$ построенная из разных структурных единиц показывает промежуточное поведение. Для двухосного и одноосного сжатия рост напряжения происходит с ростом температуры для $V_{\text{МIX}}$ и становится даже выше прочности M_{Φ} .

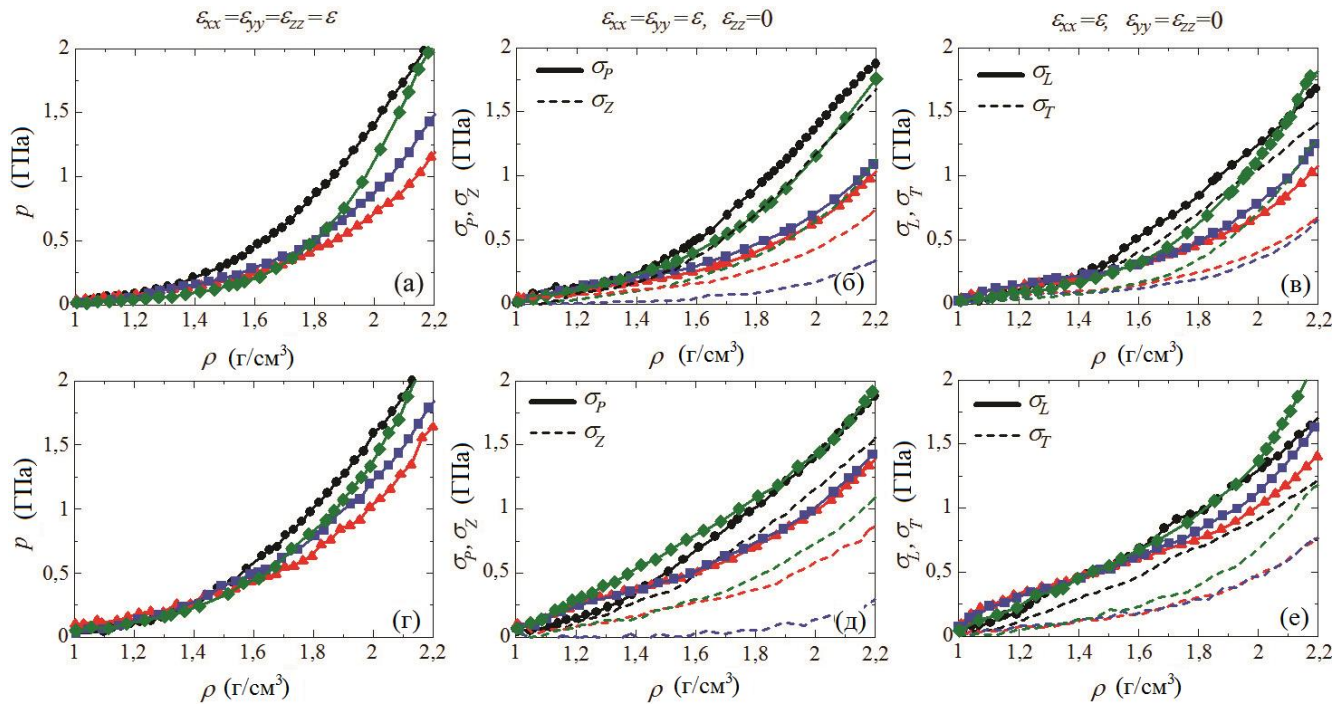


Рисунок 5.18 – Давление (напряжение) как функция давления для M_{Γ} (красные треугольники), $M_{\text{унт}}$ (синие квадраты), M_{Φ} (черные точки) и $M_{\text{мнх}}$ (зеленые ромбы) для двух температур 300 К (а-в) и 3000 К (г-е). Три схемы нагружения: (а, г) гидростатическое, (б, д) двухосное и (в, е) одноосное сжатие

Чтобы охарактеризовать структуры были построены функции радиального распределения (ФРР) для диапазона температур 300-3000 К (см. рисунок 5.19). Влияние двухосного нагружения на ФРР является таким же как и для гидростатического нагружения при $T = 300$ К. При любом виде сжатия наблюдается уширение пиков и их смещение влево. Малый пик при $r = 2 \text{ \AA}$ можно отнести к действию сил ван-дер-ваальса с уменьшением расстояния между атомами. Поскольку схема нагружения не оказывает сильного влияния, далее обсуждается ФРР для гидростатического нагружения. Влияние температуры на ФРР показано на рисунке 5.19 а, б где показаны ФРР для M_{Γ} при плотности 1,5 и 2,8 г/см³, соответственно. Три температуры 300, 1500 и 3000 К показаны черными точками, красными треугольниками и синими квадратами соответственно. Первые шесть координационных сфер

недеформированного графена показаны вертикальными пунктирными линиями. Следует отметить, что M_{Γ} выбран как пример, поскольку этот материал близок к скомканному графену. Видно, что при низкой температуре пики являются узкими, что является типичной характеристикой кристаллической структуры твердого тела. При высоких температурах наблюдается уширение пиков и уменьшение их высоты, при этом положение пиков то же самое, что показывает устойчивость системы.

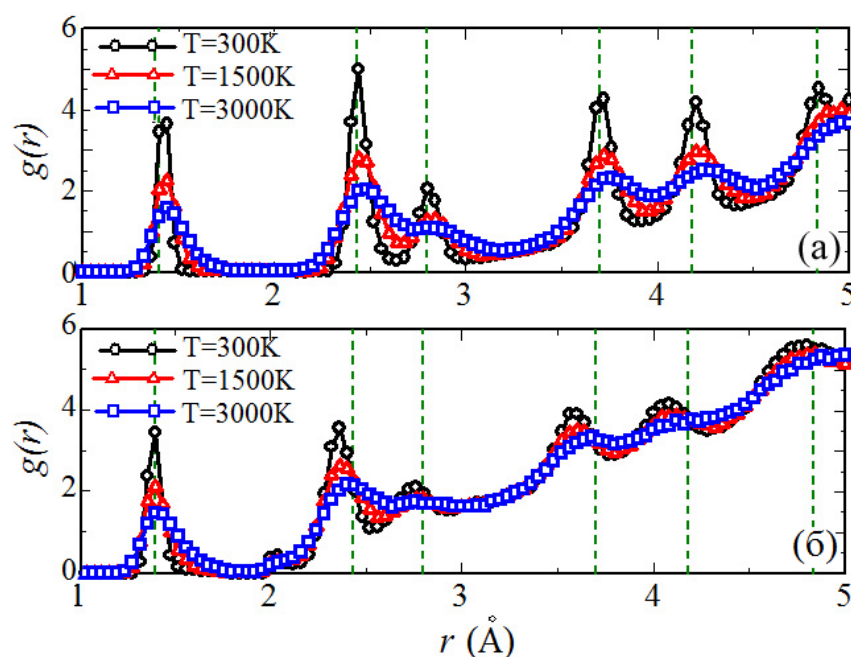


Рисунок 5.19 – (а, б) ФРП для M_{Γ} при $T = 300$ К (черные точки), $T = 1500$ К (красные треугольники) и $T = 3000$ К (синие квадраты) для плотностей $1,5$ г/см³ и $2,8$ г/см³, соответственно. Координационные сферы недеформированного графена показаны вертикальными пунктирными линиями

Таким образом, показано, что в процессе как гидростатической, так и одноосной деформации происходит формирование связей ван-дер-ваальса между структурными элементами материалов, а так же возникновение новых химических связей между атомами на краях чешуек графена и нанотрубок, что находится в соответствии с ранее полученными результатами для УНТ [336].

Обнаруженное в данной работе увеличение жесткости и прочности материала под действием сжатия, происходящее вследствие формирования сгибов и складок отдельных листов, которые являются препятствием для дальнейшей деформации, является уникальным свойством скомканных структур [333-335]. Показано, что на первых стадиях деформации для двух рассмотренных видов нагружения наибольшей прочностью обладает система фуллеренов, структурные единицы которого сохраняют форму близкую к сферической при плотностях до $\sim 2 \text{ г/см}^3$. Однако по достижении плотности $2,5 \text{ г/см}^3$, наиболее прочным становится $M_{\text{УНТ}}$, структурные единицы которого при большой степени деформации образуют устойчивые конфигурации в виде схлопнувшихся взаимно разориентированных УНТ. Подобные результаты были экспериментально получены для скомканного графена [337], аналогом которого в данной работе является структура M_{Γ} , однако полного исследования механических свойств объемных углеродных материалов, составными элементами которых являются различные полиморфы углерода, в литературе представлено не было.

При малых деформациях материал на основе фуллеренов показывает линейную зависимость между деформацией и напряжением, в то время как два других материала являются негуковскими, так что напряжения с увеличением деформаций растут квадратично. Такое отличие в поведении материалов связано с тем, что при деформации материалов из графеновых чешуек и нанотрубок, происходит возникновение новых химических и ван-дер-ваальсовых связей на ранних этапах деформации. Объемный модуль M_{Φ} для малых значений деформации $\varepsilon < 0,08$ составил $0,35 \text{ ГПа}$, что значительно меньше, чем $8,7-9,5 \text{ ГПа}$ полученных для фуллеренов C_{60} при комнатной температуре [28]. Данное различие в значениях объясняется существенно большим размером молекулы C_{240} по сравнению с C_{60} , что и обуславливает меньшую жесткость первой.

Результаты моделирования показывают, что при высоких температурах прочность всех материалов выше, однако, в среднем влияние температуры очень незначительное, особенно в случае гидростатического сжатия. При двухосном и одноосном сжатии M_{Γ} и $M_{\text{УНТ}}$ прочнее чем M_{Φ} для $\rho < 1,5 \text{ г/см}^3$ при высокой температуре, что можно объяснить вращением УНТ и чешуек графена на начальной степени деформирования. Вращением фуллеренов можно пренебречь, поскольку они обладают высокой симметрией. Влияние температуры на упрочнение $M_{\text{МНХ}}$ промежуточное между остальными структурами. Если не учитывать $M_{\text{МНХ}}$ то при $\rho > 2 \text{ г/см}^3$ M_{Φ} имеет наибольшую прочность при всех температурах.

ГЛАВА 6. РЕКОМЕНДАЦИЙ К ПРАКТИЧЕСКОМУ ПРИМЕНЕНИЮ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В РАБОТЕ

6.1. Технология упругих деформаций

Технология упругих деформаций позволяет управлять структурой и физическими свойствами графена. Как показано в главе 4.1, приложение упругой деформации позволяет изменять скорости звука и плотности фононных состояний графена. Кроме того, в зависимости от вида и величины деформации могут быть получены различные структурные состояния, например, графен в смятом состоянии, что, безусловно, будет приводить к изменению его свойств.

6.1.1. Скорости звука и плотности фононных состояний

В данном разделе представлены данные, которые демонстрируют, как скорости звука зависят от степени деформации. Показано, как в зависимости от деформации меняется ширина щели в фононном спектре графена.

Рассмотрим распространение волн вдоль направлений зигзаг и кресло, скорости звука соответственно обозначим, как $U_j = |(v_{x,j}, 0)|$ и $V_j = |(0, v_{y,j})|$.

На рисунке 6.1 а–г показано изменение скоростей U_j (сплошная линия) и V_j (пунктирная линия) вдоль лучей I–IV, соответственно. На рисунке 6.1 а, $U_j = V_j$, поскольку луч I соответствует гидростатическому растяжению, когда

графен остается упруго изотропным. Практически во всех случаях скорость звука уменьшается с увеличением расстояния от начала координат пространства деформаций. Исключение показано на рисунке 6.1 а, где максимальная скорость звука возрастает для $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} > 0,24$. Вблизи начала координат пространства деформации, LA, TA, и ZA моды имеют соответственно наибольшую, среднюю и наименьшую скорости звука, как и в недеформированном графене. С удалением от начала координат пространства деформаций, этот порядок меняется.

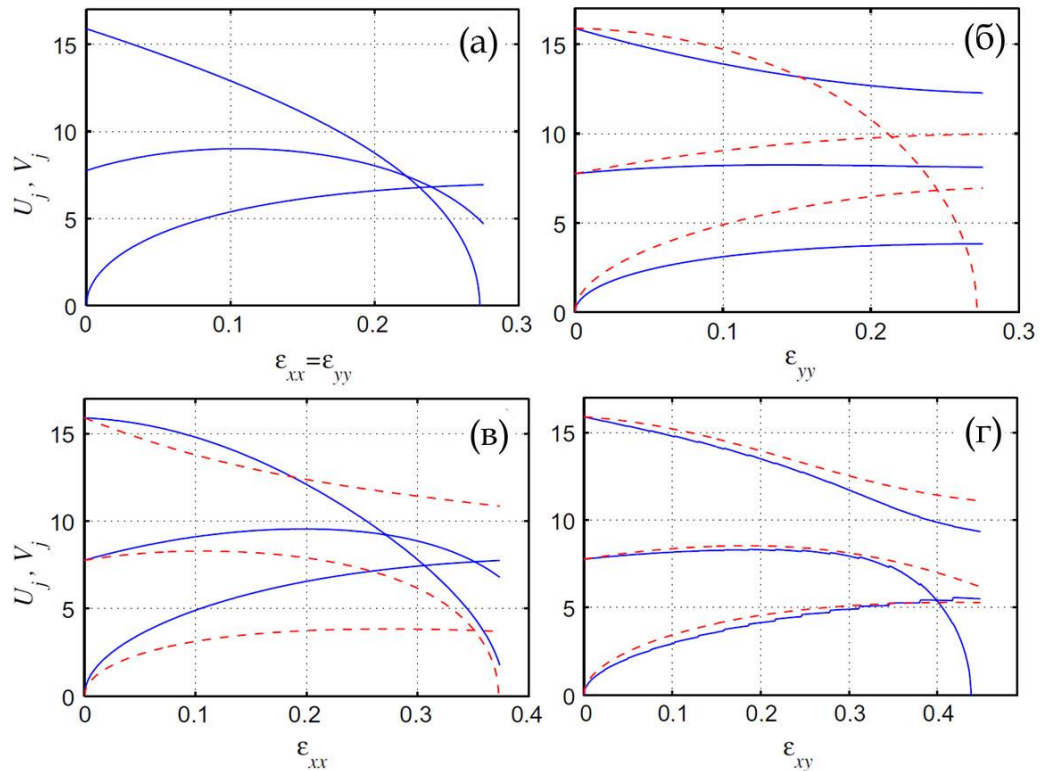


Рисунок 6.1 – (а)-(г) Изменение скоростей распространения звуковых волн вдоль направления кресло, $U_j = |(v_{x,j}, 0)|$ (сплошные линии) и направления зигзаг, $V_j = |(0, v_{y,j})|$ (пунктирные линии), для компонент деформации изменяющихся вдоль лучей I–IV (см. текст), соответственно. Расчет произведен с использованием набора потенциалов А.В. Савина

При приближении к границам области устойчивости графена, одна из скоростей звука обращается в ноль. На рисунке 6.1 а, скорости звука продольной акустической моды обращаются в ноль одновременно для U и V при $\varepsilon_{xx}=\varepsilon_{yy}=0,274$. На рисунке 6.1 б, мода LA скорости звука становится равна нулю для V при $\varepsilon_{yy}=0,273$. На рисунке 6.1 в, мода TA скорости звука обращается в ноль для V при $\varepsilon_{xx}=0,374$. На рисунке 6.1 г, мода TA скорости звука обращается в ноль для U при $\varepsilon_{xy}=0,435$. Подобное качественное поведение скоростей звука было получено с помощью потенциала Бреннера, как показано на рисунке 6.2, однако полученные значения скоростей меньше, чем полученные потенциалом А.В. Савина.

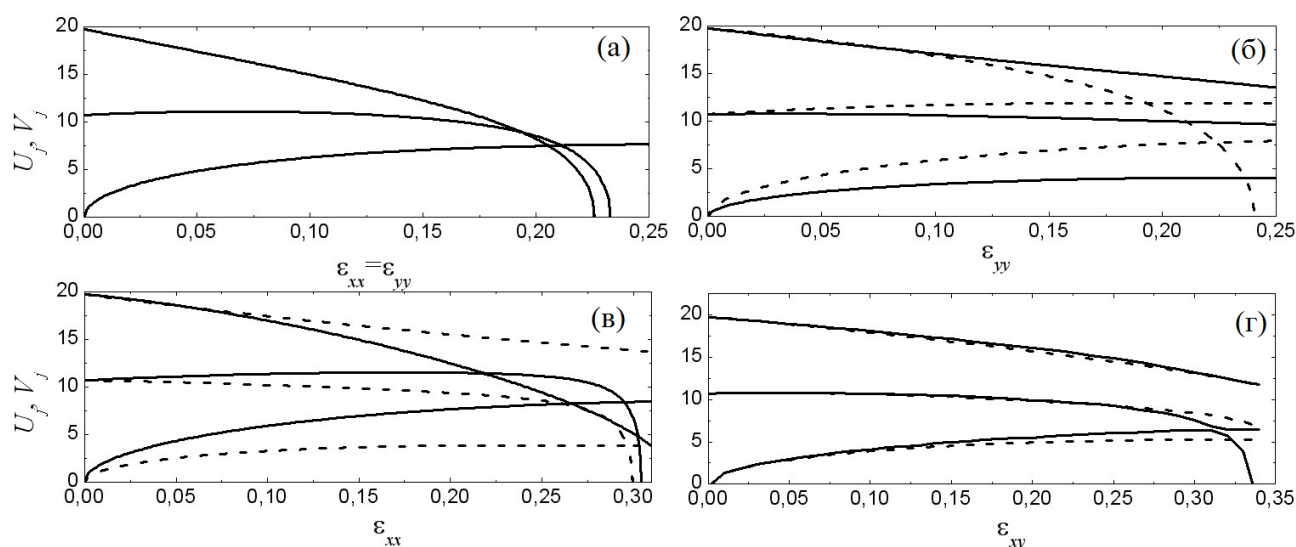


Рисунок 6.2 – То же, что на рисунке 6.1, но расчет проведен с использованием потенциала Бреннера

Представленные графики позволяют однозначно определить скорости звука деформированного графена при различных значениях деформаций. При определении значений скоростей звука лучше пользоваться расчетом с использованием потенциала Бреннера. Кроме того, результаты, представленные

в разделе 4.1.4 позволяют определить, как меняются ориентации скоростей звука трех видов волн под действием деформации.

На рисунке 6.3 показана карта деформаций для $\varepsilon_{xy} = 0$, где черными точками отмечены значения деформаций, при которых в спектре появляется щель. Точки, изображенные на рисунке, могут соответствовать разной ширине щели. Однако, если ширина щели мала, то ее влияние на свойства графена окажутся не значительными, например, не возможно будет возбуждение щелевого дискретного бризера. Из расчета плотности фононных состояний при различных деформациях могут быть найдены данные по зависимости ширины щели в спектре от значения деформации. Интересно, что при $\varepsilon_{yy} = -0,1$ ширина щели во всех четырех точках (см. рисунок 6.3) остается одинаковой. С уменьшением ε_{yy} до $-0,05$ ширина щели начинает также уменьшаться, причем, значение оказывается больше вблизи границы области устойчивости. Аналогично для левого верхнего угла рисунка 6.3: ширина щели тем больше, чем ближе мы находимся к границе спектра. Кроме того следует отметить, что поскольку область, где может быть получена щель в спектре больше в правом нижнем углу рисунка (т. е. при $\varepsilon_{yy} \leq 0$ и $\varepsilon_{xx} > 0,2$), то и ширина щели в этой области больше. Сдвиговая деформация уменьшает область устойчивости, а следовательно и возможность появления щели в спектре. Однако, как показали исследования, например, при $\varepsilon_{xy} = 0,2$ все еще может быть найдена достаточно широкая щель. Максимальная ширина щели при $\varepsilon_{xy} = 0$ составила 4 ТГц ($\varepsilon_{yy} = -0,1$, $0,25 < \varepsilon_{xx} < 0,41$). Таким образом, из рисунка 6.4 можно определить, например, область в которой следует осуществлять поиск дискретных бризеров.

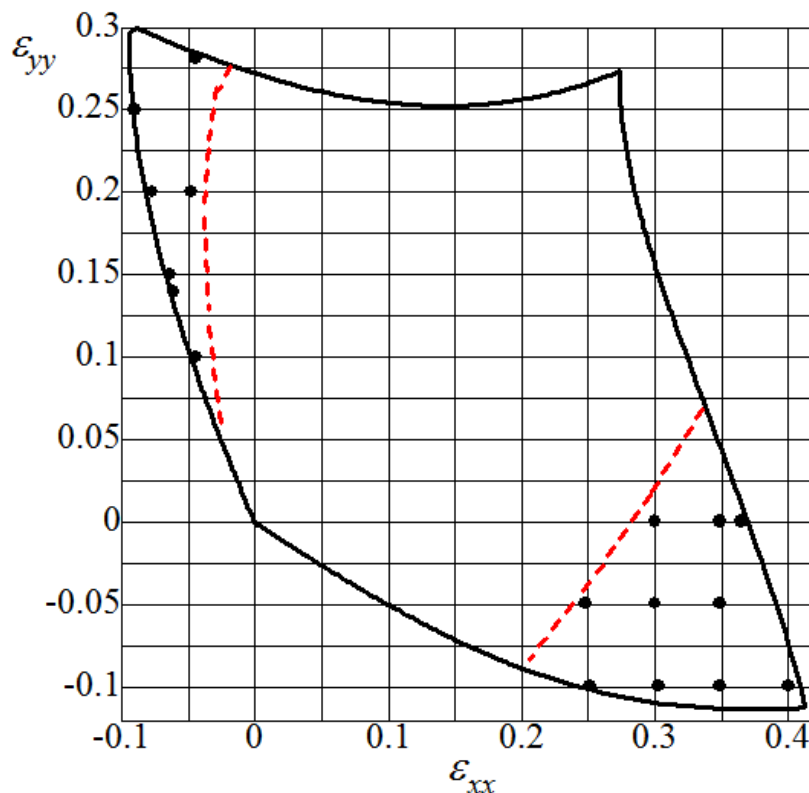


Рисунок 6.3 – Карта деформации при $\varepsilon_{xy} = 0$. Черными точками показаны значения деформаций, при которых наблюдается образование щели в фононном спектре

6.1.2. Коробление графена

К настоящему моменту показано, что плоское состояние графена не является устойчивым и в свободном состоянии наблюдается коробление графена или заворачивание его в рулоны. Появление складок может быть вызвано как термофлуктуациями [338-340], так и механическим воздействием подложки [341-346]. Появление складок, в особенности неупорядоченных, приводит к нарушению симметрии структуры и сильно влияет на электронные свойства графена и его проводящие свойства [347-351]. Изменение

электронных свойств графена в состоянии коробления объясняется следующим: (i) изменение расстояния между атомами углерода, (ii) вращение p_z орбиталей и (iii) изменение гибридизации из-за перестройки π и σ связей [350]. В работе [352] показано различие электронных свойств плоских и коробленных участков графена. Из рисунка 6.4 видно различие в проводимости между плоскими и коробленным участком, причем показано, что проявление отличий наблюдается для амплитуды складок больше 3 Å. Участки коробления показывают меньшую проводимость, чем плоские участки.

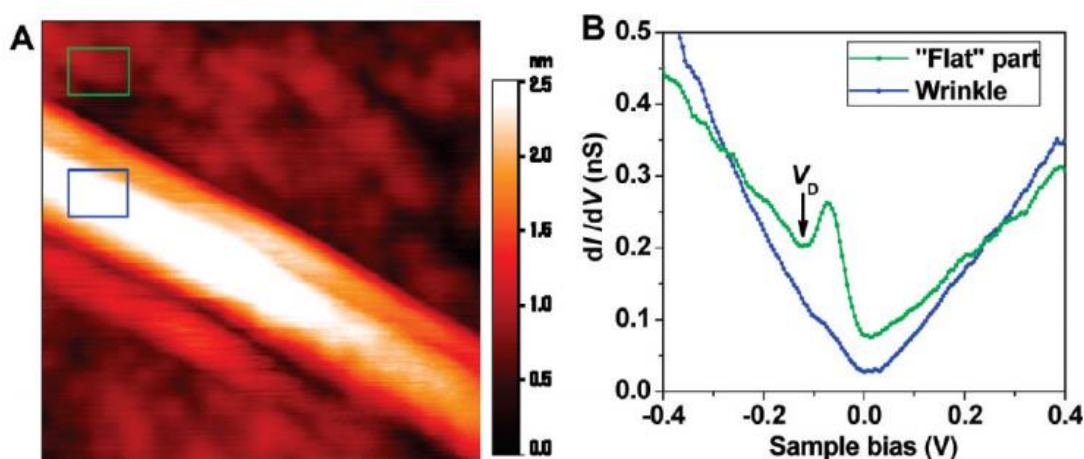


Рисунок 6.4 – Изображение графена полученное посредством сканирующей электронной микроскопии и график величины проводимости для плоского и корругированного участков [352]

На рисунке 6.5 показаны складки, формирующиеся на осажденном на подложку графене (участок длиной 200 нм) и соответствующее этому состоянию эффективное магнитное поле. Даже малое изменение характеристик графена со складками может привести к значительному изменению его проводящих свойств.

Перспективным также представляется использование коробления графена для управляемого наводораживания и, следовательно, для водородной

энергетики [353]. В работе [354] показано, что наводораживание происходит легче, если в структуре есть складки при соотношении амплитуды складок к длине волны больше $0,55 \text{ \AA}$, что позволяет в некоторой степени управлять наводораживанием графена.

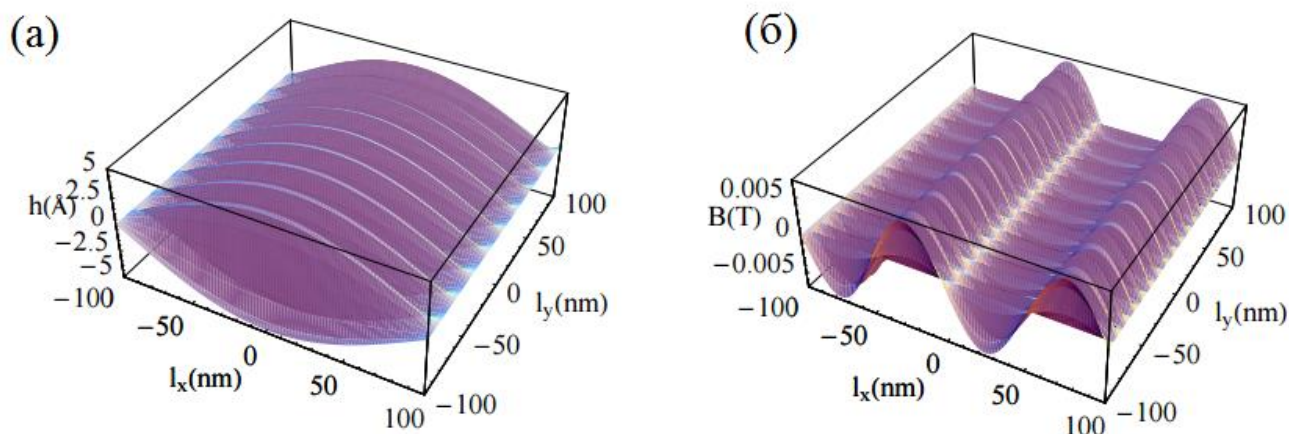


Рисунок 6.5 – (а) Складки в осажденном графене и (б) соответствующее изменение магнитного поля [348]

Ранее был предложен метод контролируемого формирования графена с ориентированными складками посредством термоциклирования графена на подложке [355]. Кроме того, представленный метод позволяет управлять амплитудой и длиной складок.

В данной работе предложен способ управления параметрами складок (длина волны, амплитуда и ориентация) посредством упругой деформации.

Исследуем геометрию одномерных складок, основными параметрами которых являются угол ориентации θ , амплитуда A и длина волны λ . На рисунке 6.6 показаны ожидаемые ориентации складок при сдвиговой деформации (а) $\varepsilon_{xy} = 0$ и (б) $\varepsilon_{xy} = 0,1$. На графике показаны сегменты линий, ориентированных вдоль направления растягивающих мембранных сил. При отсутствии сдвиговой деформации (рисунок 6.6 а) складки ориентированы вдоль направления зигзаг или кресло. На рисунке 6.6 б ориентация складок

меняется от направления кресло к направлению зигзаг при уменьшении ε_{yy} или увеличении ε_{xx} . Как видно из рисунка, наиболее простой способ изменения ориентации складок – это приложение сдвиговой деформации.

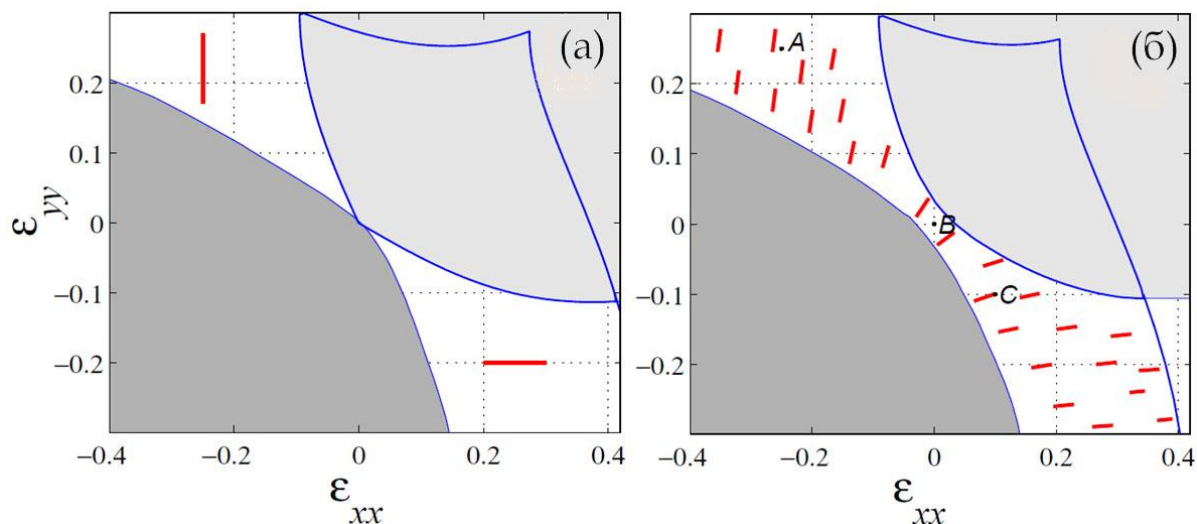


Рисунок 6.6 - Ожидаемые ориентации складок в однородно деформированном графене при (а) $\varepsilon_{xy} = 0$ и (б) $\varepsilon_{xy} = 0,1$, показанные линейными сегментами, ориентированными вдоль направления главных растягивающих сил

Примеры складок для точек А, В и С, обозначенных на рисунке 6.6, при сдвиговой деформации $\varepsilon_{xy} = 0,2$ показаны на рисунке 6.7. В точке А, ориентация складок 60° , в точке В - 45° и в точке С - 15° . Значения амплитуды складок составили соответственно 2, 0,001 и 0,002 Å для случая А, В и С. Амплитуда складок возрастает по мере удаления от границы области устойчивости. Длина волны, представленных на рисунках А, В, С складок соответственно равна 44, 37 и 34 Å. Показано, что длина волны складок уменьшается с ростом сдвиговой компоненты деформации.

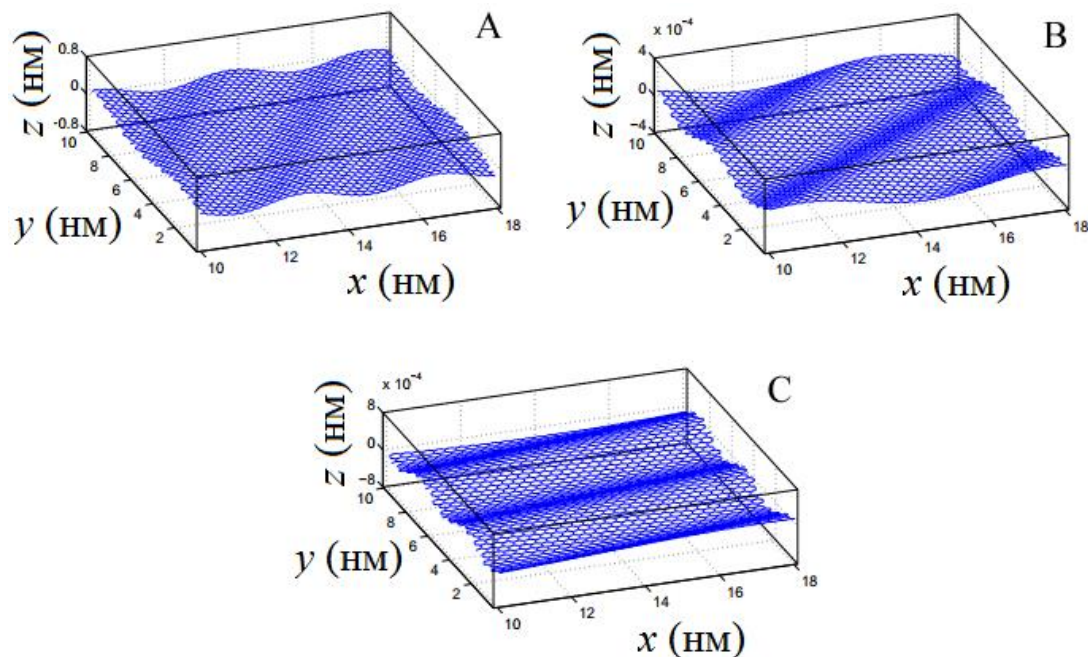


Рисунок 6.7 – Примеры складок при $\varepsilon_{xy} = 0,2$

Представленные результаты получены для бесконечного образца графена из анализа его устойчивости и расчета главных мембранных сил. Поскольку в эксперименте рассматривается не бесконечный образец графена, а графеновые наноленты, далее представлены результаты исследования складок в графеновых нанолентах ориентации зигзаг. Параметры складок в графеновых нанолентах также зависят от значений приложенной деформации. Представленные далее результаты показывают каким образом меняются параметры складок в графеновой наноленте в зависимости от деформации.

На рисунке 6.8 для наноленты зигзаг шириной $N = 10$ (N – количество элементарных ячеек) показана зависимость потенциальной энергии от длины наноленты M . В данном примере $\varepsilon_{xx} = -0,23$, $\varepsilon_{yy} = 0,23$ и $\varepsilon_{xy} = 0$. Минимум потенциальной энергии соответствует наноленте такой длины, чтобы в этот размер укладывалось целое число складок. Отсюда можно определить длину волны складок в наноленте бесконечной длины: $m = 46,5/6 = 7,75$ ячеек периодичности. При этом длина волны $\lambda = ma(1 + \varepsilon_{xx}) = 14,7 \text{ \AA}$.

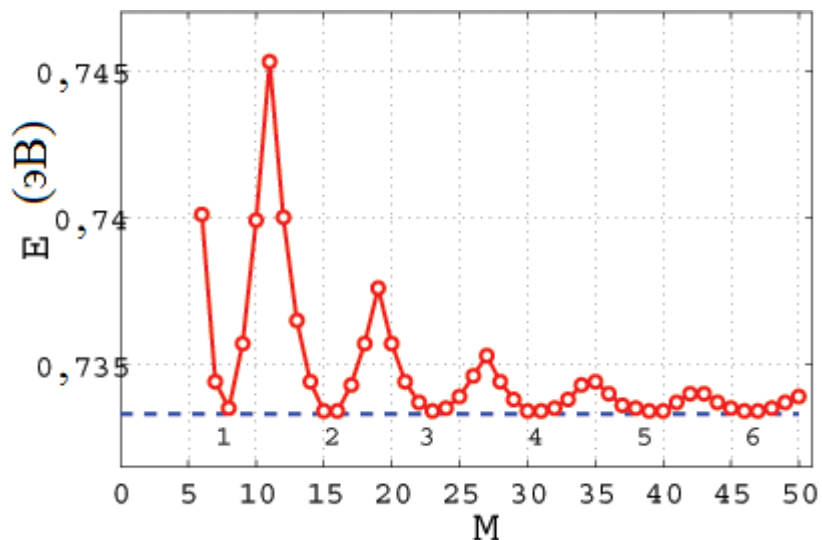


Рисунок 6.8 – Потенциальная энергия, приходящаяся на один атом для наноленты зигзаг в зависимости от ее длины. Длина наноленты выражена в количестве примитивных ячеек

Важной структурной характеристикой, которая позволяет управлять параметрами складок является ширина наноленты. На рисунке 6.9 показана область устойчивости и область существования складок для бесконечного образца графена в сравнении с границами этих областей для нанолент разной ширины. Как видно из рисунка область существования плоской конфигурации растет с уменьшением ширины наноленты. Новые границы области устойчивости показаны линиями разного цвета, рядом с линией указана ширина наноленты, выраженная в количестве примитивных ячеек, где количество примитивных ячеек для бесконечного графена соответствует $N = \infty$. Таким образом, более узкие наноленты являются устойчивыми к короблению.

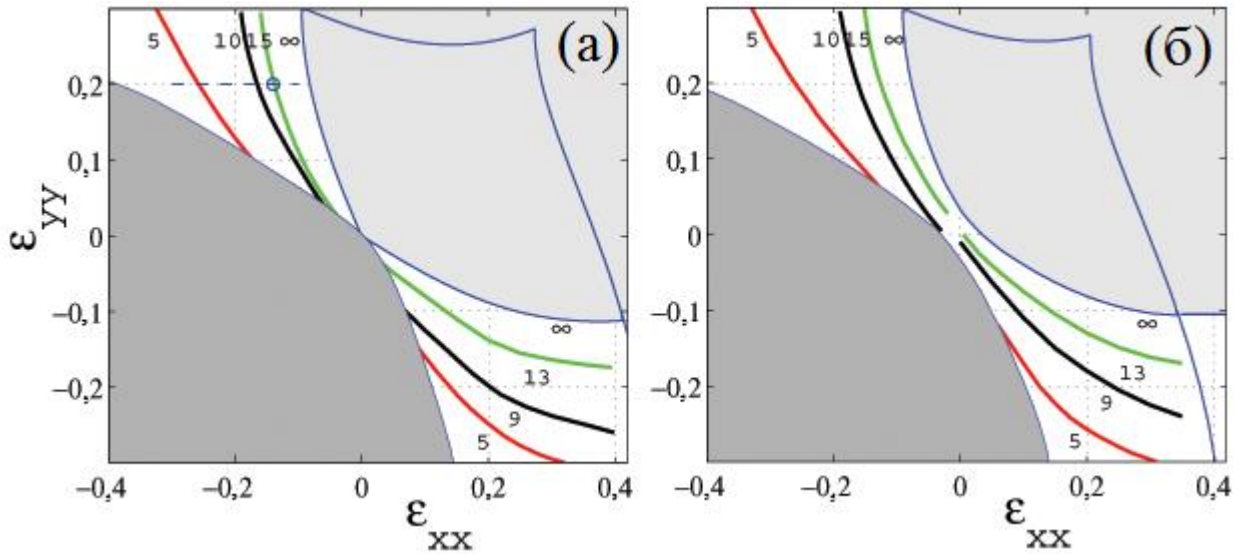


Рисунок 6.9 – Область устойчивости бесконечного образца графена и графеновой наноленты зигзаг шириной N (значение N обозначено рядом с кривыми): (а) $\varepsilon_{xy} = 0$ и (б) $\varepsilon_{xy} = 0,1$

Зависимость амплитуды и длины волны как функции деформации показаны соответственно на рисунках 6.10 а, б. В данном примере рассматривалась нанолента зигзаг шириной $N = 15$, к которой была приложена деформация $\varepsilon_{yy} = 0,2$, $\varepsilon_{xy} = 0$, а деформация ε_{xx} постепенно менялась в интервале от $-0,22$ до $-0,12$. На рисунке 6.9 а эта область деформаций показана пунктирной линией, которая пересекает область устойчивости в точке $\varepsilon_{xx}^* = -0,122$. Как видно из рисунка 6.10 амплитуда складок равна нулю для $\varepsilon_{xx} > \varepsilon_{xx}^* = -0,122$, что означает, что в этом диапазоне устойчивой является плоская форма. В диапазоне $\varepsilon_{xx} < \varepsilon_{xx}^*$ обнаружены складки с амплитудой $A \sim \sqrt{\varepsilon_{xx}^* - \varepsilon_{xx}}$. С другой стороны, длина волны складок мало изменяется с ростом деформации. Однако, увеличения длины волны можно добиться увеличением ширины наноленты, как следует из рисунка 6.11, где показана зависимость длины волны складок от ширины наноленты.

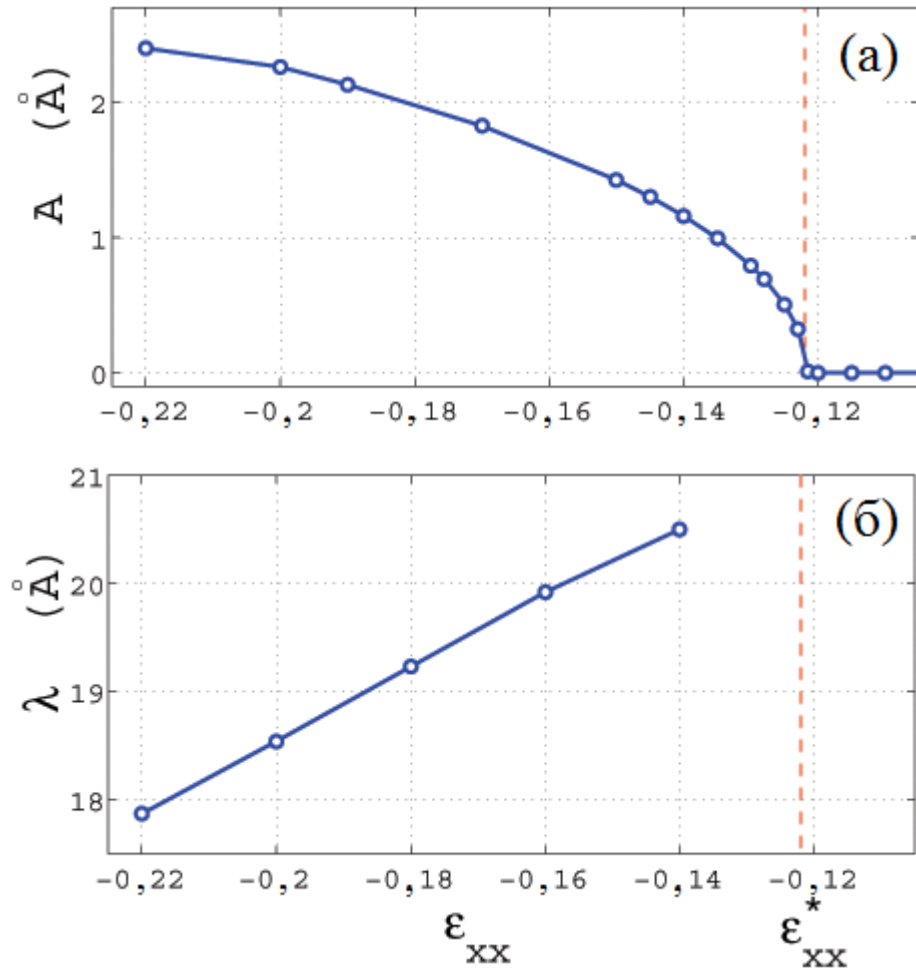


Рисунок 6.10 – Зависимость амплитуды (а) и длины волны (б) складок от деформации для наноленты зигзаг шириной $N = 15$

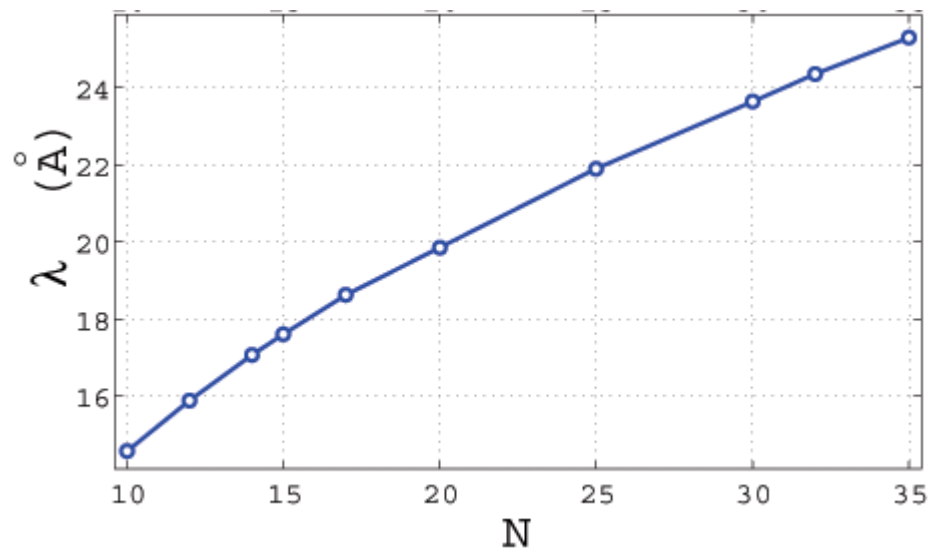


Рисунок 6.11 – Зависимость длины волны складок от ширины наноленты

Коробление графена приводит к значительному изменению его свойств. Связь между свойствами графена и его структурной конфигурацией со складками достаточно полно описана в работе [356] и представлена в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Связь между свойствами графена и короблением [356]

Длина волны/ширина (нм)	Модифицированное свойство/применение
0,1-10	<ul style="list-style-type: none"> - псевдомагнитное поведение - появление щели в спектре - рассеяние носителей заряда
10-100	<ul style="list-style-type: none"> - рассеяние носителей заряда - анизотропия в транспорте электронов
100-1000	<ul style="list-style-type: none"> - ограничение подвижности - уменьшение проводимости - появление щели в спектре - усиление накопления заряда - чувствительность к приложенным деформациям
Больше 1000	<ul style="list-style-type: none"> - усиление химической активности - усиление накопления заряда

Таким образом, создание конфигураций графена со складками представляет большое значение для управления его свойствами. Представленные в работе результаты показывают зависимости ориентации, длины волны и амплитуды складок в графене и графеновых нанолентах от приложенной деформации. Немаловажным параметром также является ширина нанолент графена, изменение которой также позволяет изменять длину волны и амплитуду складок. Полученные экспериментально величины амплитуд

складок в графене, осажденном на подложку, лежат в согласии с полученными в данной работе значениями амплитуд и длин волн.

6.2. Управление свойствами трехмерных материалов на основе графена

Не упругая деформация также позволяет управлять свойствами трехмерных углеродных наноматериалов. В разделе 5.4 показано, что, как приложенная сжимающая деформация, так и температура могут влиять на свойства трехмерного материала. В представленной работе выведены определяющие соотношения, позволяющие однозначно определить деформационное состояние и свойства трех материалов – скомканного графена, системы УНТ и фуллеренов.

Определяющие соотношения, которые могут применяться для предсказания деформирования различных объемных углеродных наноматериалов, представляют собой большой интерес, поскольку свойства таких материалов сильно зависят от истории формирования структуры материала [337].

Кривые давление-плотность (напряжение-плотность) могут быть аппроксимированы функцией:

$$p = A \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\alpha, \quad \sigma_p = A \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\alpha, \quad \sigma_L = A \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\alpha, \quad (6.1)$$

соответственно для гидростатического, двухосного и одноосного сжатия. Здесь p , σ_p , σ_L в Па, ρ в г/см³, A и α параметры и $\rho_0 = 1$ г/см³ это начальная плотность. Для того, чтобы лучше аппроксимировать нелинейные кривые параметры A и α выбраны для двух интервалов $1 < \rho < 1,5$ г/см³ и $1,5 < \rho < 3$ г/см³.

На рисунке 6.12 показан коэффициент α как функция температуры при (а, в, д) $1 < \rho < 1,5 \text{ г/см}^3$ и (б, г, е) $1,5 < \rho < 3 \text{ г/см}^3$ для M_{Γ} (красные треугольники), $M_{\text{УНТ}}$ (синие квадраты) и M_{Φ} (черные точки). Показаны гидростатическое (а, б), двухосное (в, г) и одноосное (д, е) сжатие.

При плотности $1 < \rho < 1,5 \text{ г/см}^3$ коэффициент в степенной функции различный для разных материалов, а при плотности $1,5 < \rho < 3 \text{ г/см}^3$ коэффициенты почти одинаковые, что означает что при большой плотности деформационное поведение всех структур почти одинаковое. Более того, для $1,5 < \rho < 3 \text{ г/см}^3$ разница между коэффициентами α уменьшается с увеличением температуры. Для $1,5 < \rho < 3 \text{ г/см}^3$ M_{Γ} показывает наибольшую степень упрочнения для всех схем деформирования, M_{Γ} и $M_{\text{УНТ}}$ показывают меньшее упрочнение. Для гидростатического сжатия (рисунок 6.12 а) α немного понижается с ростом температуры, а для двухосного сжатия наблюдается небольшой рост α . Для одноосного сжатия, α остается практически неизменной для всех температур. Константы для определяющих соотношений для гидростатического, двухосного и одноосного сжатия соответственно показаны в таблицах 6.2-6.4. Точность представления коэффициентов лежит в пределах погрешности 8 %.

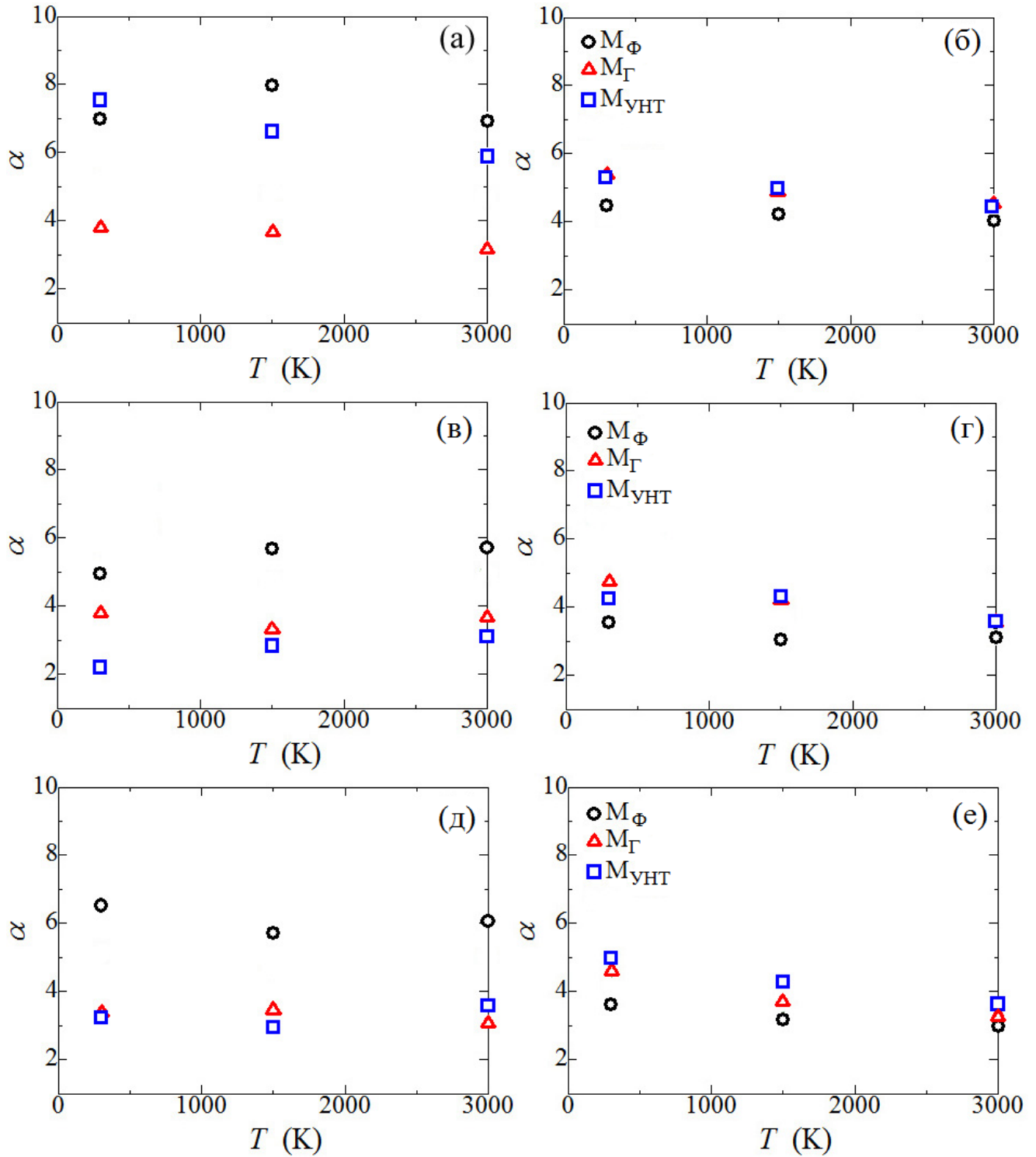


Рисунок 6.12 – Коэффициент α как функция температуры для M_Γ , $M_{УНТ}$ и M_Φ при (а, в, д) $1 < \rho < 1,5$ г/см³ и (б, г, е) $1,5 < \rho < 3$ г/см³ при (а, б) гидростатическом, (в, г) двухосном и (д, е) одноосном нагружении

Таблица 6.2 – Константы определяющих соотношений для гидростатического сжатия

структура	T, K	$1 < \rho < 1,5 \text{ г/см}^3$		$1,5 < \rho < 3 \text{ г/см}^3$	
		$A \text{ (ГПа)}$	α	$A \text{ (ГПа)}$	α
M_{Γ}	300	0,041	3,80	0,018	5,38
	1500	0,066	3,73	0,034	4,85
	3000	0,096	3,18	0,046	4,62
$M_{\text{УНТ}}$	300	0,014	7,52	0,023	5,28
	1500	0,024	6,60	0,035	4,96
	3000	0,04	5,90	0,059	4,43
M_{Φ}	300	0,023	7,00	0,057	4,50
	1500	0,014	8,00	0,076	4,21
	3000	0,027	6,94	0,078	4,30

Таблица 6.3 – Константы определяющих соотношений для двухосного сжатия

структура	T, K	$1 < \rho < 1,5 \text{ г/см}^3$		$1,5 < \rho < 3 \text{ г/см}^3$	
		$A \text{ (ГПа)}$	α	$A \text{ (ГПа)}$	α
M_{Γ}	300	0,048	3,80	0,026	4,76
	1500	0,088	3,33	0,048	4,23
	3000	0,114	3,66	0,090	3,56
$M_{\text{УНТ}}$	300	0,095	2,21	0,038	4,24
	1500	0,117	2,83	0,047	4,33
	3000	0,131	3,12	0,092	3,58
M_{Φ}	300	0,046	4,95	0,105	3,55
	1500	0,041	5,67	0,163	3,05
	3000	0,050	5,72	0,155	3,15

Таблица 6.4 – Константы определяющих соотношений для одноосного сжатия

структура	T, К	$1 < \rho < 1,5 \text{ г/см}^3$		$1,5 < \rho < 3 \text{ г/см}^3$	
		A (ГПа)	α	A (ГПа)	α
M _Г	300	0,070	3,38	0,032	4,61
	1500	0,113	3,46	0,082	3,69
	3000	0,171	3,07	0,117	3,29
M _{УНТ}	300	0,077	3,23	0,027	4,98
	1500	0,127	2,94	0,058	4,28
	3000	0,142	3,59	0,102	3,64
M _Ф	300	0,028	6,52	0,096	3,61
	1500	0,051	5,70	0,139	3,16
	3000	0,061	6,06	0,156	3,10

Механические свойства описываются простой степенной зависимостью, коэффициентами которой можно предсказать деформационное поведение структур при различных условиях. Определяющие соотношения, показанные в данной работе, предсказывают механические свойства трехмерных углеродных структур в широком интервале плотностей $1 < \rho < 3 \text{ г/см}^3$. Представленные соотношения могут быть использованы для модификации структуры и свойств трехмерных наноматериалов на основе графена посредством термомеханической обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью данной работы было исследование различных наноматериалов на основе графена, прогнозирование и поиск новых уникальных свойств. Для достижения данной цели был использован хорошо апробированный метод молекулярной динамики. На основе работы были сделаны следующие 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. Рассматривались также такие углеродные нанокластеры как онионы и 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.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному консультанту д. ф.-м. н., проф. Дмитриеву С.В. за многолетнюю плодотворную совместную работу. Автор благодарит д. ф.-м. н., проф. А. В. Савина за предоставленные данные по межатомным потенциалам и обсуждение результатов работы.

Автор выражает глубокую признательность следующим людям, без которых эта работа не состоялась бы: д. т. н. Р. М. Имаеву, д. ф.-м. н. А. А. Назарову, к. ф.-м. н. Е. А. Корзниковой, к. ф.-м. н. Д.С. Лисовенко, к. ф.-м. н. И. П. Лобзенко, Л. Х. Рысаевой и к. ф.-м. н. Р.Т. Мурзаеву.

И самая большая благодарность автора - маме, самому главному в жизни человеку, которая всегда была терпелива и поддерживала во всех начинаниях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guerriero, E. Graphene audio voltage amplifier / E. Guerriero, L. Polloni, L. G. Rizzi, M. Bianchi, G. Mondello, R. Sordan // *Small*. – 2012. – V. 8. – № 3. – P. 357-361.
2. Hsu, A. High frequency performance of graphene transistors grown by chemical vapor deposition for mixed signal applications / A. Hsu, H. Wang, K. K. Kim, J. Kong, T. Palacios // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2011. – V. 50. – P. 070114.
3. Lee, S. K. All graphene-based thin film transistors on flexible plastic substrates / S.K. Lee, H.Y. Jang, S. Jang, E. Choi, B.H. Hong, J. Lee, S. Park, J.H. Ahn // *Nano Letters*. – 2012. – V. 12. – P. 3472-3476.
4. Lee, S. Homogeneous bilayer graphene film based flexible transparent conductor / S. Lee, K. Lee, C.-H. Liu, Z. Zhong // *Nanoscale*. – 2012. – V. 4. – P. 639-644.
5. Geim, A. The rise of graphene / A. Geim, K. Novoselov // *Nat. Mater.* – 2007. – V. 6. – P. 183-191.
6. Simon, P. Capacitive energy storage in nanostructured carbon–electrolyte systems / P. Simon, Y. Gogotsi // *Acc. Chem. Res.* – 2013. – V. 46. – P. 1094–1103.
7. Zhu, J. An overview of the engineered graphene nanostructures and nanocomposites / J. Zhu, M. Chen, Q. He, L. Shao, S. Wei, Z. Guo // *RSC Adv.* – 2013. – V. 3. – P. 22790–22824.
8. Xu, Y. X. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process / Y. X. Xu, K. X. Sheng, C. Li, G. Q. Shi // *ACS Nano*. – 2010. – V. 4. – P. 4324–4330.
9. Shanmugam, M. Two-dimensional layered semiconductor/graphene heterostructures for solar photovoltaic applications / M. Shanmugam, R. Jacobs-Gedrim, E. S. Song, Bin Yu // *Nanoscale*. – 2014. – V. 6. – P. 12682-12689.

10. Dean, C. Graphene based heterostructures / C. Dean, A.F. Young, L. Wang, I. Meric, G.-H. Lee, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Shepard, P. Kim, J. Hone // *Solid State Commun.* – 2012. – V. 152. – № 15. – P. 1275-1282.
11. Ponomarenko, L. A. Tunable metal–insulator transition in double-layer graphene heterostructures / L. A. Ponomarenko, A. K. Geim, A. A. Zhukov, R. Jalil, S. V. Morozov, K. S. Novoselov, I. V. Grigorieva, E. H. Hill, V. V. Cheianov, V. I. Fal’ko, K. Watanabe, T. Taniguchi, R. V. Gorbachev // *Nature Physics.* – 2011. – V. 7. – P. 958–961.
12. Stankovich, S. Graphene-based composite materials / S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E.A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff // *Nature.* – 2006. – V. 442. – P. 282-286.
13. Strobel, R. Hydrogen adsorption on carbon materials / R. Strobel, L. Jorissen, T. Schliermann, V. Trapp, W. Schutz, K. Bohmhammel, G. Wolf, J. Garche // *J. Power Sources.* – 1999. – V. 84. – P. 221–4.
14. Yang, R. T. Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes—revisited / R. T. Yang // *Carbon.* – 2000. – V. 38. – P. 623–6.
15. Xu, W. C. Investigation of hydrogen storage capacity of various carbon materials / W. C. Xu, K. Takahashi, Y. Matsuo, Y. Hattori, M. Kumagai, S. Ishiyama, K. Kaneko, S. Iijima // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2007. – V. 32. – P. 2504–12.
16. Flach, S. Discrete breathers—advances in theory and applications / S. Flach, A. V. Gorbach // *Phys. Rep.* – 2008. – V. 467. – P. 1–116.
17. Sluiter, M. H. F. Cluster expansion method for adsorption: application to hydrogen chemisorption on graphene / M. H. F. Sluiter, Y. Kawazoe // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 68. – P. 085410.
18. Elias, D. C. Control of graphene’s properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane / D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov // *Science.* – 2009. – V. 323. – P. 610–3.

19. Peelaers, H. Vibrational properties of graphene fluoride and graphane / H. Peelaers, A. D. Hernandez-Nieves, O. Leenaerts, B. Partoens, F. M. Peeters // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 98. – P. 051914.
20. Wei, D. Graphene for energy solutions and its industrialization / D. Wei, J. Kivioja // *Nanoscale.* – 2013. – V. 5. – P. 10108.
21. Chen, Z. Superhydrophobic graphene-based materials: surface construction and functional applications / Z. Chen. L. Dong. D. Yang. H. Lu. // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25. – P. 5352.
22. Zhang, X. Exceptional thermal interface properties of a three-dimensional graphene foam / X. Zhang, K.K. Yeung, Z. Gao, J. Li, H. Sun, H. Xu, K. Zhang, M. Zhang, Z. Chen, M.M.F. Yuen, S. Yang // *Carbon.* – 2014. – V. 66. – P. 201-209.
23. Rotter, L. D. Infrared reflectivity measurements of a superconducting energy scale in Rb_3C_{60} / L. D. Rotter, Z. Schlesinger, J. P. McCauley, Jr., N. Coustel, J. E. Fisher, A. B. Smith III // *Nature London.* – 1992. – V. 355. – P. 532.
24. Wang, H. A nanotube-based field-emission flat panel display / H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, E. W. Seelig, R.P.H. Chang // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 72. – P. 2912.
25. Zhang, L. Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors / L. Zhang, F. Zhang, X. Yang, G. Long, Y. Wu, T. Zhang, K. Leng, Y. Huang, Y. Ma, A. Yu, Y. Chen // *Sci. Rep.* – 2013. – V. 3. – P. 1408.
26. Е.А. Беленков. В.В. Ивановская. А.Л. Ивановский. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение. 2008. Екатеринбург: УрО РАН.
27. Pudlak, M. How the spheroidal deformation changes the spectra of fullerenes / M. Pudlak, R. Pincak, V.A. Osipov // *Journal of Physics: Conference Series* – 2008. – V. 129. – P. 012009.

28. Lundin, A. Compressibility of C_{60} in the temperature range 150–335 K up to a pressure of 1 GPa / A. Lundin, B. Sundqvist // *Phys. Rev. B* – 1996. – V. 53. – P. 8329.
29. Yagafarov, O.F. Elastic properties of fullerenes C_{60} and C_{70} under pressure / O.F. Yagafarov, E.L. Gromnitskaya, A.G. Lyapin, V.V. Brazhkin // *Journal of Physics: Conference Series* – 2010. – V. 215. – P. 012054-1-012054-4.
30. Назаров, А.А. Атомистическое моделирование материалов. наноструктур и процессов нанотехнологии. Учебное пособие для студентов-физиков. / А.А. Назаров, Р.Р. Мулюков. – Уфа: РИО БашГУ, 2010. – 156 с.
31. Brenner, D.W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films / D.W. Brenner // *Phys. Rev. B* – 1990. – V. 42. – P. 9458.
32. Savin, A.V. Suppression of thermal conductivity in graphene nanoribbons with rough edges / A.V. Savin, Yu.S. Kivshar, B. Hu // *Phys. Rev. B*. – 2010. – V. 82. – P. 195422-1-195422-9.
33. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular-dynamics / S. Plimpton // *J. Comput. Phys.* – 1995. – V. 117. – P. 1–19.
34. Stuart, S.J. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions / S. J. Stuart, A. B. Tutein, J. A. Harrison // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 112. – P. 6472–6486.
35. Stillinger, F.H. Computer-simulation of local order in condensed phases of silicon. / F. H. Stillinger, T. A. Weber // *Phys. Rev. B* – 1985. – V. 31. – P. 5262–5271.
36. Savin, A.V. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes / A.V. Savin, B. Hu, Yu.S. Kivshar // *Phys. Rev. B*. – 2009. – V. 80. – P. 195423-1-195423-6.
37. Savin, A.V. Discrete breathers in carbon nanotubes / A.V. Savin, Yu.S. Kivshar // *EPL*. – 2008. – V. 82. – P. 66002-1-66002-6.

38. Savin, A.V. Vibrational Tamm states at the edges of graphene nanoribbons / A.V. Savin, Yu.S. Kivshar // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – P. 165418-1-165418-9.
39. Kinoshita, Y. Selective excitations of intrinsic localized modes of atomic scales in carbon nanotubes / Y. Kinoshita, Y. Yamayose, Y. Doi, A. Nakatani, T. Kitamura // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – P. 024307-1-024307-6.
40. Miranda, R. Graphene: surfing ripples towards new devices / R. Miranda, A.L. Vazquez de Parga // *Nature Nanotechnology.* – 2009. – V. 4. – P. 549-550.
41. Савин, А.В. Нелинейная динамика углеродных молекулярных решеток: солитонные плоские волны в графитовом слое и сверхзвуковые акустические солитоны в нанотрубках / А.В. Савин, О.И. Савина // *ФТТ* – 2004. – Т. 46. – С. 372-379.
42. Jiang, J.-W. Young's modulus of graphene: A molecular dynamics study / J.-W. Jiang, J.-S. Wang, B. Li // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 80. – P. 113405-1-113405-5.
43. Maruyama, S. Anisotropic heat transfer of single-walled carbon nanotubes / S. Maruyama, Y. Igarashi, Y. Taniguchi, J. Shiomi // *J. Thermal. Sci. Technol.* – 2006. – V. 1. – P. 138-148.
44. Varshney, V. Modeling of thermal transport in pillared-graphene architectures / V. Varshney, S.S. Patnaik, A.K. Roy, G. Froudakis, B.L. Farmer // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4. – P. 1153-1161.
45. Wei, N. Strain engineering of thermal conductivity in graphene sheets and nanoribbons: a demonstration of magic flexibility / N. Wei, L. Q. Xu, H. Q. Wang, J. C. Zheng // *Nanotechnology.* – 2011. – V. 22. – P. 105705-1-105705-10.
46. Xu, Z.P. Nanoengineering heat transfer performance at carbon nanotube interfaces / Z.P. Xu, M.J. Buehler // *ACS Nano* – 2009. – V. 3. – P. 2767-2775.
47. Pei, Q.X. A molecular dynamics study of the mechanical properties of hydrogen functionalized graphene / Q.X. Pei, Y.W. Zhang, V.B. Shenoy // *Carbon.* – 2010. – V. 48. – P. 898-904.

48. Rappe, A. K. UFF. a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations / A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. – V. 114. – P. 10024-10035.
49. Zhang, X. Thermal conductivity of silicene calculated using an optimized Stillinger-Weber potential / X. Zhang, H. Xie, M. Hu, H. Bao, S. Yue, G. Qin, G. Su // *Phys. Rev. B* – 2014. – V. 89. – P. 054310.
50. Bosak, A. Elasticity of single-crystalline graphite: Inelastic x-ray scattering study / A. Bosak, M. Krisch, M. Mohr, J. Maultzsch, C. Thomsen // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75. – P. 153408-1-153408-4.
51. Gillen, R. Raman-active modes in graphene nanoribbons / R. Gillen, M. Mohr, J. Maultzsch // *Phys. Stat. Sol. (b)* – 2010. – V. 247. – P. 2941-2944.
52. URL: <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>
53. 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.
54. 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 // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2014. – V. 47. – N 16. – P. 165301.
55. 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.
56. 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.
57. 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.

58. Freitag, M. Energy dissipation in graphene field-effect transistors / M. Freitag, M. Steiner, Y. Martin, V. Perebeinos, Z. Chen, J. C. Tsang, P. Avouris // Nano Lett. – 2009. – V. 9. – P. 1883–1888.
59. Balandin, A. A. Superior thermal conductivity of single-layer graphene / A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Z. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau // Nano Lett. – 2008. – V. 8. – P. 902-907.
60. Carlborg, C. F. Thermal boundary resistance between single-walled carbon nanotubes and surrounding matrices / C. F. Carlborg, J. Shiomi, S. Maruyama // Phys. Rev. B – 2008. – V. 78. – P. 205406.
61. Bagri, A. Thermal transport across twin grain boundaries in polycrystalline graphene from nonequilibrium molecular dynamics simulations / A. Bagri, S.P. Kim, R.S. Ruoff, V.B. Shenoy // Nano Lett. – 2011. – V. 11. – P. 3917–3921.
62. Zhou, Y. Phonon thermal conductivity in nanolaminated composite metals via molecular dynamics / Y. Zhou, B. Anglin, A. Strachan // J. Chem. Phys. – 2007. – V. 127. – P. 184702.
63. Чернозатонский, Л. А. Алмазоподобный нанослой C₂H - диамант: моделирование структуры и свойств / Л. А. Чернозатонский, П. Б. Сорокин, А. Г. Квашнин, Д. Г. Квашнин // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 90. – С. 144.
64. Chernozatonskii, L. A. Influence of size effect on the electronic and elastic properties of diamond films with nanometer thickness / L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, A. A. Kuzubov, A. G. Kvashnin et al. // J. Phys. Chem. C – 2011. – V. 115. – P. 132.
65. 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.
66. 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.

67. 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.
68. Dmitriev, S.V. Ultimate strength, ripples, sound velocities, and density of phonon states of strained graphene / S.V. Dmitriev, J.A. Vaimova, A.V. Savin, Yu.S. Kivshar // *Comput. Mater. Sci.* – 2012. – V. 53. – P. 194-203.
69. 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.
70. Vaimova, J.A. Unidirectional ripples in strained graphene nanoribbons with clamped edges at zero and finite temperatures / J.A. Vaimova, S.V. Dmitriev, K. Zhou, A.V. Savin // *Phys. Rev. B*. – 2012. – V. 86. – P. 035427-1-035427-8.
71. Vaimova, J. Strain induced ripples in graphene nanoribbons with clamped edges / J. Vaimova, S. Dmitriev, K. Zhou // *Phys. Stat. Solidi B*. – 2012. – V. 249. – № 7. – P. 1393-1398.
72. 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.
73. Vaimova, J.A. Effect of Stone-Thrower-Wales defect on structural stability of graphene at zero and finite temperatures / J.A. Vaimova, L. Во, S.V. Dmitriev, K. Zhou, A.A. Nazarov // *EPL*. – 2013. – V.103. – 46001-1-46001-6.
74. 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.
75. Мулюков Р.Р., Баимова Ю.А. Углеродные наноматериалы: учебное пособие. Уфа: РИЦ БашГУ. 2015. – 160 с.

76. Chuvilin, A. Direct transformation of graphene to fullerene / A. Chuvilin, U. Kaiser, E. Bichoutskaia, N. A. Besley, A. N. Khlobystov // *Nature Chem.* – 2010. – V. 2. – P. 450-453.
77. Berger, C. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics / C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 19912-19916.
78. Park, S. Chemical methods for the production of graphenes / S. Park, R.S. Ruoff // *Nature Nanotechnol.* – 2009. – V. 4. – P. 217-224.
79. Eda, G. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material / G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla // *Nature Nanotechnol.* – 2008. – V. 3. – P. 270-274.
80. Dikin, D.A. Preparation and characterization of graphene oxide paper / D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff // *Nature.* – 2007. – V. 448. – P. 457-460.
81. Li, D. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets / D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace // *Nature Nanotechnol.* – 2008. – V. 3. – P. 101-105.
82. Li, X. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors / X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai // *Science.* – 2008. – V. 319. – P. 1229-1232.
83. Kim, K.S. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes / K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B.H. Hong // *Nature.* – 2009. – V. 457 – P. 706-710.
84. Bae, S. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes / S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H.R. Kim, Y.I. Song, Y.-J. Kim, K.S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B.H. Hong, S. Iijima // *Nature Nanotechnol.* – 2010. – V. 5. – P. 574-578.

85. Lebedeva, I.V. Interlayer interaction and vibrations of graphene layers / I. V. Lebedeva, A. A. Knizhnik, A. M. Popov, Yu. E. Lozovik, B. V. Potapkin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – P. 5687–5695.
86. Lebedeva, I. V. Diffusion and drift of graphene flake on graphite surface / I. V. Lebedeva, A. A. Knizhnik, A. M. Popov, O. V. Ershova, Yu. E. Lozovik, B. V. Potapkin // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 134. – P. 104505.
87. Lebedeva, I. V. Fast diffusion of a graphene flake on a graphene layer / I. V. Lebedeva, A. A. Knizhnik, A. M. Popov, O. V. Ershova, Yu. E. Lozovik, B. V. Potapkin // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82. – P. 155460.
88. Bolotin, K.I. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene / K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer // *Solid State Commun.* – 2008. – V. 146. – P. 351-355.
89. Du, X. Suspended graphene: a bridge to the Dirac point / X. Du, I. Skachko, A. Barker, E.Y. Andrei // *Nature Nanotechnol.* – 2008. – V. 3. – P. 491-495.
90. Ghosh, S. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene materials / S. Ghosh, W. Bao, D.L. Nika, S. Subrina, E.P. Pokatilov, C.N. Lau, A.A. Balandin // *Nature Mater.* – 2010. – V. 9. – P. 555-558.
91. Castro Neto, A.H. New directions in science and technology: two-dimensional crystals / A.H. Castro Neto, K. Novoselov // *Rep. Prog. Phys.* – 2011. – V. 74. – P. 082501.
92. Liu, X. Shear modulus of monolayer graphene prepared by chemical vapor deposition / X. Liu, T. Metcalf, J. Robinson, B. Houston, F. Scarpa // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12. – N. 2. – P. 1013- 1017.
93. Novoselov, K.S. Two-dimensional atomic crystals / K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, et al. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 2005. – V. 102. – P. 10451-10453.

94. Nair, R.R. Fine structure constant defines visual transparency of grapheme / R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, et al. // *Science*. – 2008. – V. 320. – P. 1308-1308.
95. Елецкий, А.В. Графен: методы получения и теплофизические свойства / А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков // *Успехи физических наук*. – 2011. – Т. 181. – № 3. – С. 233-268.
96. Mueller, T. Graphene photodetectors for high-speed optical communications / T. Mueller, F. Xia, P. Avouris // *Nature Photon*. – 2010. – V. 4. – P. 297-310.
97. Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных нанотрубок и материалов на их основе / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 2007. – Т. 177. – Вып. 3. – С. 233-274.
98. Orlov, A.V. Mechanical properties of graphene nanoribbons: a selective review of computer simulation / A.V. Orlov, I.A Ovid'ko // *Rev. Adv. Mater. Sci*. – 2015. – V. 40. – №3. – P. 249-256.
99. Ovid'ko, I.A. Mechanical properties of graphene / I.A Ovid'ko // *Rev. Adv. Mater. Sci*. – 2013. – V. 34. – P. 1-11.
100. Kusminskiy, V.S. Lenosky's energy and the phonon dispersion of graphene / V.S. Kusminskiy, D.K. Campbell, A.H. Castro Neto // *Phys. Rev. B*. – 2009. – V. 80. – P. 035401-1-035401-5.
101. Lee, C. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene / C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone // *Science*. – 2008. – V. 321. – P. 385-388.
102. Shao, T. Temperature dependent elastic constants and ultimate strength of graphene and graphyne / T. Shao, B. Wen, R. Melnik, S. Yao, Y. Kawazoe, Y. Tian // *J. Chem. Phys*. – 2012. – V. 137. – P. 194901.
103. Novoselov, K.S. Electric field effect in atomically thin carbon films / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov // *Science*. – 2004. – V. 306. – P. 666-669.

104. Zakharchenko, K. Atomistic simulations of structural and thermodynamic properties of bilayer graphene / K. Zakharchenko, J. Los, M. Katsnelson, A. Fasolino // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – P. 235439-1-235439-6.
105. Галашев, А.Е. Устойчивость графена и материалов на его основе при механических и термических воздействиях / А.Е. Галашев, О.Р. Рахманова // *УФН.* – 2014. – Т. 184. – № 10. – С. 1045.
106. Галашев, А.Е. Молекулярно-динамическое моделирование сжатия однослойного графена / А.Е. Галашев, С.Ю. Дубовик // *ФТТ.* – 2013. – Т. 55. – С. 1859-1866.
107. Давыдов, С.Ю. К теории упругих свойств двумерных гексагональных структур / С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник // *ФТТ.* – 2015. – Т. 57. – №4. – С. 819-824.
108. Давыдов, С.Ю. Об упругих характеристиках графена и силицена / С.Ю. Давыдов // *ФТТ.* – 2010. – Т. 52. – № 1. – С. 172-174.
109. Sheka, E.F. A tricotage-like failure of nanographene / E.F. Sheka, N.A. Popova, V.A. Popova, E.A. Nikitina, L.Kh. Shaymardanova // *Journal of Molecular Modeling.* – 2011. – V. 17. – № 5. – P. 1121-1131.
110. Sheka, E.F. Structure-sensitive mechanism of nanographene failure / E.F. Sheka, N.A. Popova, V.A. Popova, E.A. Nikitina, L.H. Shaymardanova // *ЖЭТФ.* – 2011. – Т. 139. – Вып. 4. – С. 695-705.
111. Ovid'ko, I.A. How to fabricate new carbon nanostructures through grain boundary engineering in graphene / I.A. Ovid'ko // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2012. – V. 32. – P. 1-6.
112. Ovid'ko, I.A. Review on grain boundaries in graphene. Curved nano- and polycrystalline graphene structures as new carbon allotropes / I.A. Ovid'ko // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2012. – V. 30. – N 3. – P. 201-224.

113. Albrecht, T.R. Observation of tilt boundaries in graphite by scanning tunneling microscopy and associated multiple tip effects / T. R. Albrecht, H. A. Mizes, J. Nogami, S.-I. Park, C. F. Quate // *Appl. Phys. Lett.* – 1988. – V. 52. – P. 362-364.
114. Hashimoto, K. Direct evidence for atomic defects in graphene layers / K. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima // *Nature London.* – 2004. – V. 430. – P. 870-873.
115. Červenka, J. Structural and electronic properties of grain boundaries in graphite: Planes of periodically distributed point defects / J. Červenka, C.F.J. Flipse // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 195429-1-195429-5.
116. Červenka, J. Room-temperature ferromagnetism in graphite driven by two-dimensional networks of point defects / J. Červenka, M.I. Katsnelson, C.F.J. Flipse // *Nat. Phys.* – 2009. – V. 5. – P. 840-844.
117. Meyer, J. Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes / J. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. Rossell, M. Crommie, A. Zettl // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – N. 11. – P. 3582-3586.
118. Duplock, E. Hallmark of perfect graphene / E. Duplock, M. Scheffler, P. Lindan // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 92. – N. 22. – P. 225502-1-225502-4.
119. Sun, Y. Stress-induced annihilation of Stone–Wales defects in graphene nanoribbons / Y. Sun, F. Ma, D. Ma, K. Xu, P. Chu // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2012. – V. 45. – P. 305303-1-305303-5.
120. Wang, M.C. Molecular dynamics investigation on edge stress and shape transition in graphene nanoribbons / M.C. Wang, C. Yan, L. Ma, N. Hu, M.W. Chen // *Comput. Mater. Sci.* – 2012. – V. 54. – P. 236-239.
121. Chang, C. P. Deformation effect on electronic and optical properties of nanographite ribbons / C. P. Chang, B. R. Wu, R. B. Chen, M. F. Lin // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101. – P. 063506-1-063506-6.

122. Sun, L. Strain effect on electronic structures of graphene nanoribbons: a first-principles study / L. Sun, Q. Li, H. Ren, H. Su, Q. W. Shi et al. // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 129. – P. 074704-1-074704-6.
123. Lu, Y. Band gap of strained graphene nanoribbons / Y. Lu, J. Guo // *Nano Res.* – 2010. – V. 3. – P. 189.
124. Maultzsch, J. Phonon dispersion in graphite / J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, P. Ordejon // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 92. – P. 075501-1-075501-4.
125. Mohr, M. Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering / M. Mohr, J. Maultzsch, E. Dobardzic, S. Reich, I. Milosevic, M. Damnjanovic, A. Bosak, M. Krisch, C. Thomsen // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76. – P. 035439-1-035439-7.
126. Saito, G.R. Determination of two-dimensional phonon dispersion relation of graphite by Raman spectroscopy / G.R. Saito, T. Kimura, L.G. Cancado, M.A. Pimenta, A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – P. 155405-1-155405-7.
127. Karssemeijer, L.J. Phonons of graphene and graphitic materials derived from the empirical potential LCBOP-II / L.J. Karssemeijer, A. Fasolino // *Surf. Sci.* – 2010. – V. 605. – P. 1611-1615.
128. 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. 305302-1-305302-9.
129. Елецкий, А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А.В. Елецкий // *УФН.* – 2004. – Т. 174. – Вып. 11. – С. 1191-1231.
130. Sofo, J. O. Graphane: a two-dimensional hydrocarbon / J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, G. D. Barber // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75. – P.153401.

131. Roman, T. Hydrogen pairing on graphene / T. Roman, W. A. Dino, H. Nakanishi, H. Kasai, T. Sugimoto, K. Tange // *Carbon*. – 2007. – V. 45. – P. 218–20.
132. Jones, J. D. Formation of graphane and partially hydrogenated graphene by electron irradiation of adsorbates on graphene / J. D. Jones, K. K. Mahajan, W. H. Williams, P. A. Ecton, Y. Mo, J. M. Perez // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – P. 2335–2340.
133. Pei, Q. X. A theoretical analysis of the thermal conductivity of hydrogenated graphene / Q. X. Pei, Z. D. Sha, Y. W. Zhang // *Carbon*. – 2011. – V. 49. – P. 4752–9.
134. Dzhurakhalov, A. A. Structure and energetics of hydrogen chemisorbed on a single graphene layer to produce graphane / A. A. Dzhurakhalov, F. M. Peeters // *Carbon*. – 2011. – V. 49. – P. 3258–66.
135. Sahin, H. Electronic and magnetic properties of graphane nanoribbons / H. Sahin, C. Ataca, S. Ciraci // *Phys. Rev. B* – 2010. – V. 81. – P. 205417.
136. 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.
137. Feng, B. Evidence of silicene in honeycomb structures of silicon on Ag(111) / B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen, K. Wu // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12. – P. 3507-3511.
138. Чернозатонский, Л. А. Сверхрешетки, состоящие из "линий" адсорбированных пар атомов водорода на графене / Л. А. Чернозатонский, П. Б. Сорокин, Е. Э. Белова, Й. Брюнинг, А. С. Федоров и др. // *Письма в ЖЭТФ*. – 2007. – V. 85. – С. 84.
139. Chernozatonskii, L. A. Electronic superlattices and waveguides based on graphene: structures, properties and applications / L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin // *Phys. Status Solidi (b)* – 2008. – V. 245. – P. 2086.

140. Chernozatonskii, L. A. Nanoengineering structures on graphene with adsorbed hydrogen “lines” / L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – P. 3225.
141. Sessi, P. Patterning graphene at the nanometer scale via hydrogen desorption / P. Sessi, J. R. Guest, M. Bode, and N. P. Guisinger // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9. – P. 4343-4347.
142. Reddy, C.D. Interfacial properties and morphologies of graphene-graphane composite sheets / C. D. Reddy, Q. H. Cheng, V. B. Shenoy, Y. W. Zhang // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 109. – P. 054314.
143. Jaiswal, M. Controlled hydrogenation of graphene sheets and nanoribbons / M. Jaiswal, C. Lim, Q. L. Bao, C. T. Toh, K. P. Loh, B. Ozyilmaz // *ACS Nano.* – 2011. – V. 5. – P. 888-896.
144. Brenner, D. W. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons / D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, S. B. Sinnott // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2002. – V. 14. – P. 783-802.
145. Reddy, C. D. Patterned graphone - a novel template for molecular packing / C. D. Reddy, Y. W. Zhang, V. B. Shenoy // *Nanotechnology.* – 2012. – V. 23. – P. 165303.
146. Shenoy, V. B. Edge-stress-induced warping of graphene sheets and nanoribbons / V. B. Shenoy, C. D. Reddy, A. Ramasubramaniam, Y. W. Zhang // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 101. – P. 245501.
147. Sievers, A.J. Intrinsic localized modes in anharmonic crystals / A.J. Sievers, S. Takeno // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – V. 61. – P. 970-973.
148. Flach, S. Discrete breathers / S. Flach, C.R. Willis // *Phys. Rep.* – 1998. – V. 295. – P. 181.
149. Henning, D. Wave transmission in nonlinear lattices / D. Henning, G. Tsironis // *Phys. Rep.* – 1999. – V. 307. – P. 333-432.

150. Kevrekidis, P.G. The discrete nonlinear Schrodinger equation: a survey of recent results / P.G. Kevrekidis, K.O. Rasmussen, A.R. Bishop // *Int. J. Mod. Phys. B.* – 2001. – V. 18. – P. 2833-2862.
151. Doi, Y. Structure and stability of nonlinear vibration mode in graphene sheet / Y. Doi, A. Nakatani // *Procedia Engineering.* – 2011. – V. 10. – P. 3393-3398.
152. Yamayose, Y. Excitation of intrinsic localized modes in a graphene sheet / Y. Yamayose, Y. Kinoshita, Y. Doi, A. Nakatani, T. Kitamura // *EPL.* – 2007. – V. 80. – P. 40008-1-40008-6.
153. Dmitriev, S.V. Discrete breathers in strained graphene / S.V. Dmitriev, L.Z. Khadeeva, Yu.S. Kivshar // *Nonlinear theory and its Applications. IEICE* – 2012. – V. 3. – № 1. – P. 77-86.
154. Khadeeva, L.Z. Discrete breathers in deformed graphene / L.Z. Khadeeva, S.V. Dmitriev, Yu.S. Kivshar // *JETP Lett.* – 2011. – V. 94. – P. 539-543.
155. Savin, A.V. Surface solitons at the edges of graphene nanoribbons / A.V. Savin, Yu.S. Kivshar // *EPL* – 2010. – V. 89. – P. 46001-1-46001-6.
156. Kinoshita, Y. Selective excitations of intrinsic localized modes of atomic scales in carbon nanotubes / Y. Kinoshita, Y. Yamayose, Y. Doi, A. Nakatani, T. Kitamura // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – P. 024307-1-024307-6.
157. Savin, A.V. Nonlinear breatherlike localized modes in C60 nanocrystals / A.V. Savin, Yu.S. Kivshar // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 85. – P. 125427-1-125427-7.
158. Savin, A.V. Localized modes in capped single-walled carbon nanotubes / A.V. Savin, Yu.S. Kivshar // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94. – P. 111903-(1-3).
159. Savin, A.V. Discrete breathers in carbon nanotubes / A.V. Savin, Yu.S. Kivshar // *EPL.* – 2008. – V. 82. – P. 66002-1-66002-6.
160. Vogt, P. Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon / P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 108. – P. 155501.

161. Cahangirov, S. Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium / S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Akturk, H. Sahin, S. Ciraci // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 102. – P. 236804.
162. Ezawa, M. Valley-polarized metals and quantum anomalous hall effect in silicene / M. Ezawa // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 109. – P. 055502.
163. Liu, C.-C. Quantum spin hall effect in silicene and two-dimensional germanium / C.-C. Liu, W. Feng, Y. Yao // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V. 107. – P. 076802.
164. Drummond, N. D. Electrically tunable band gap in silicene / N. D. Drummond, V. Zolyomi, V. I. Fal'ko // *Phys. Rev. B* – 2012. – V. 85. – P. 075423.
165. Ni, Z. Tunable bandgap in silicene and germanene / Z. Ni, Q. Liu, K. Tang, J. Zheng, J. Zhou, R. Qin, Z. Gao, D. Yu, J. Lu // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12. – P. 113-118.
166. Fleurence, A. Experimental evidence for epitaxial silicene on diboride thin films / A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, Y. Yamada-Takamura // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 108. – P. 245501.
167. Meng, L. Buckled silicene formation on Ir(111) / L. Meng, Y. Wang, L. Zhang, S. Du, R. Wu, L. Li, Y. Zhang, G. Li, H. Zhou, W.A. Hofer, H.J. Gao // *Nano Lett.* – 2013. – V. 13. – P. 685-90.
168. Kaloni, T. P. Quasi free-standing silicene in a superlattice with hexagonal boron nitride / T. P. Kaloni, M. Tahir, U. Schwingenschloegl // *Sci. Rep.* – 2013. – V. 3. – P. 3192.
169. Cai, Y. Stability and electronic properties of two-dimensional silicene and germanene on graphene / Y. Cai, C.-P. Chuu, C. M. Wei, M. Y. Chou // *Phys. Rev. B* – 2013. – V. 88. – P. 245408.
170. Yu, S. Novel electronic structures of superlattice composed of graphene and silicene / S. Yu, X. D. Li, S. Q. Wu, Y. H. Wen, S. Zhou, Z. Z. Zhu // *Mater. Res. Bul.* – 2014. – V. 50. – P. 268-272.

171. Zhou, R. Properties of two-dimensional silicon grown on graphene substrate / R. Zhou, L. C. L. Y. Voon, Y. Zhuang // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 114. – P. 093711.
172. Neek-Amal, M. Realization of free-standing silicene using bilayer graphene / M. Neek-Amal, A. Sadeghi, G. R. Berdiyurov, F. M. Peeters // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 103. – P. 261904.
173. Xu, Z. Heat dissipation at a graphene–substrate interface / Z. Xu, M. J. Buehler // *J. Phys. Condens. Mat.* – 2012. – V. 24. – P. 475305.
174. Mak, K. F. Measurement of the thermal conductance of the graphene/SiO₂ interface / K. F. Mak, C. H. Lui, T. F. Heinz // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 97. – P. 221904.
175. Shenogin, S. Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon nanotube composites / S. Shenogin, L. P. Xue, R. Ozisik, P. Keblinski, D. G. Cahill // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95. – P. 8136-8144.
176. Moniruzzaman, M. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes / M. Moniruzzaman, K. I. Winey // *Macromolecules.* – 2006. – V. 39. – P. 5194-5205.
177. Shenogin, S. Effect of chemical functionalization on thermal transport of carbon nanotube composites / S. Shenogin, A. Bodapati, L. Xue, R. Ozisik, P. Keblinski // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 85. – P. 2229-2231.
178. Konatham, D. Thermal boundary resistance at the graphene-oil interface / D. Konatham, A. Striolo // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 95. – P. 163105.
179. Reddy, C. D. Structure manipulation of graphene by hydrogenation / C. D. Reddy, Y. W. Zhang // *Carbon.* – 2014. – V. 69. – P. 86-91.
180. Reddy, C. D. Patterned graphone - a novel template for molecular packing / C. D. Reddy, Y. W. Zhang, V. B. Shenoy // *Nanotechnology.* – 2012. – V. 23. – P. 165303.
181. Boukhvalov, D. W. Chemical functionalization of graphene / D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson // *J. Phys.-Condes. Mat.* – 2009. – V. 21. – P. 344205.

182. Balog, R. Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption / R. Balog, B. Jorgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, et al. // *Nat. Mater.* – 2010. – V. 9. – P. 315-319.
183. Singh, A. K. Electronics and magnetism of patterned graphene nanoroads / A. K. Singh, B. I. Yakobson // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9. – P. 1540-1543.
184. Matthes, L. Ab initio investigation of graphene-based one-dimensional superlattices and their interfaces / L. Matthes, K. Hannewald, F. Bechstedt // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 86. – P. 205409.
185. Radisavljevic, B. Single-layer MoS₂ transistors / B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis // *Nat. nanotechnol.* – 2011. – V. 6. – P. 147-150.
186. Radisavljevic, B. Integrated circuits and logic operations based on single-layer MoS₂ / B. Radisavljevic, M. B. Whitwick, A. Kis // *ACS Nano.* 2011. – V. 5. – P. 9934-9938.
187. Mak, K.F. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor / K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 105. – P. 136805.
188. Splendiani, A. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂ / A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, F. Wang // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10. – P. 1271-1275.
189. Lee, H. S. MoS₂ nanosheet phototransistors with thickness-modulated optical energy gap / H. S. Lee, S.-W. Min, Y.-G. Chang, M. K. Park, T. Nam, H. Kim, J. H. Kim, S. Ryu, S. Im // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12. – P. 3695-3700.
190. Roy, K. Graphene–MoS₂ hybrid structures for multifunctional photoresponsive memory devices / K. Roy, M. Padmanabhan, S. Goswami, T. P. Sai, G. Ramalingam, S. Raghavan, A. Ghosh // *Nat. nanotechnol.* – 2013. – V. 8. – P. 826-830.

191. Bertolazzi, S. Nonvolatile memory cells based on MoS₂ / Graphene heterostructures / S. Bertolazzi, D. Krasnozhan, A. Kis // *ACS Nano*. – 2013. – V. 7. – P. 3246-3252.
192. Yu, L. Graphene/MoS₂ hybrid technology for large-scale two-dimensional electronics / L. Yu, Y.-H. Lee, X. Ling, E. J. G. Santos, Y. C. Shin, Y. Lin, M. Dubey, E. Kaxiras, J. Kong, H. Wang, T. Palacios // *Nano Lett.* – 2014. – V. 14. – P. 3055-3063.
193. Yu, W. J. Vertically stacked multi-heterostructures of layered materials for logic transistors and complementary inverters / W. J. Yu, Z. Li, H. Zhou, Y. Chen, Y. Wang, Y. Huang, X. Duan // *Nat. Mater.* – 2013. – V. 12. – P. 246-252.
194. David, L. MoS₂/graphene composite paper for sodium-ion battery electrodes / L. David, R. Bhandavat, G. Singh // *ACS Nano*. – 2014. – V. 8. – P. 1759-1770.
195. Zhou, X. Synthesis of MoS₂ nanosheet–graphene nanosheet hybrid materials for stable lithium storage / X. Zhou, L. J. Wan, Y. G. Guo // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – 1838-1840.
196. Cai, W. Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition / W. Cai, A. L. Moore, Y. Zhu, X. Li, S. Chen, L. Shi, R. S. Ruoff // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10. – P. 1645-1651.
197. Ghosh, S. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits / S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92. – P. 151911.
198. Cai, Y. Lattice vibrational modes and phonon thermal conductivity of monolayer MoS₂ / Y. Cai, J. Lan, G. Zhang, Y. W. Zhang // *Phys. Rev. B*. – 2014. – V. 89. – P. 035438.
199. Liu, X. Phonon thermal conductivity of monolayer MoS₂ sheet and nanoribbons / X. Liu, G. Zhang, Q.-X. Pei, Y.-W. Zhang // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 103. – P. 133113.

200. Jiang, J.-W. Molecular dynamics simulations of single-layer molybdenum disulphide (MoS_2): Stillinger-Weber parametrization. mechanical properties. and thermal conductivity / J.-W. Jiang, H. S. Park, T. Rabczuk // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 114. – P. 064307.
201. Ma, Y. Graphene adhesion on MoS_2 monolayer: an ab initio study / Y. Ma, Y. Dai, M. Guo, C. Niu, B. Huang // *Nanoscale.* – 2011. – V. 3. – P. 3883-3887.
202. Shao, L. Electronic properties of MoS_2 sandwiched between graphene monolayers / L. Shao, G. Chen, H. Ye, Y. Wu, H. Niu, Y. Zhu // *EPL.* – 2014. – V. 106. – P. 47003-1-47003-6.
203. Kroto, H. W. C: buckminsterfullerene / H. W. Kroto. J. R. Heath. S. C. O'Brien. R. F. Curl. R. E. Smalley // *Nature.* – 1985. – V. 318. – P. 162.
204. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature.* – 1991. – V. 354. – P. 56-58.
205. Ebbesen, T. W. Large-scale synthesis of carbon nanotubes / T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan // *Nature.* – 1992. – V. 358. P. 220-222.
206. Елецкий, А.В. Фуллерены и структуры углерода / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // *УФН.* – 1995. – Т. 165. – Вып. 9. – С. 977-1009.
207. Керл, Р.Ф. Истоки открытия фуллерена: эксперимент и гипотеза / Р.Ф. Керл // *УФН.* – 1998. – Т. 168. – Вып. 3. – С. 331-342.
208. Елецкий, А.В. Фуллерены / А.В. Елецкий. Б.М. Смирнов. // *УФН.* – 1993. – Т. 163. – Вып. 2. – С. 33-60.
209. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // *УФН.* – 1997. – Т. 167. – Вып. 9. – С. 945-972.
210. Елецкий, А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок / А.В. Елецкий // *УФН.* – 2009. – Т. 179. – Вып. 3. – С. 225-242.
211. Barborini, E. Negatively curved spongy carbon / E. Barborini, P. Piseri, P. Milani, G. Benedek, C. Ducati, J. Robertson // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 81. – P. 3359-3361.

212. Xiao, L. Crumpled graphene particles for microbial fuel cell electrodes / L. Xiao, J. Damien, J. Luo, H.D. Jang, J. Huang, Z. He // *J. Power Sources*. – 2012. – V. 208. – P. 187-192.
213. Lebedeva, V. Kinetics of 2D-3D transformations of carbon nanostructures / V. Lebedeva, A. A. Knizhnik, B. V. Potapkin, A. A. Bagatur'yants // *Physica E*. – 2008. – V. 40. – P. 2589–2595.
214. Лебедева, И. В. Кинетика 2D-3D превращения углеродных наноструктур / И. В. Лебедева, А. А. Книжник, Б. В. Потапкин // *Химическая физика*. – 2007. – Т. 26. – С. 94–103.
215. Pereira, L. F. Focus on novel materials discovery / L. F. Pereira, I. Savic, D. Donadio // *New J. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 105019.
216. O'Keefe, M. Predicted new low energy forms of carbon / M. O'Keefe, G. B. Adams, O. F. Sankey // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V. 68. – P. 2325–2328.
217. Lin, W. Low-aspect ratio graphite hollow nanostructures / W. Lin, C. Li, F. Gao, J. Zheng, G. Wei, W. Yang // *Cryst. Eng. Comm.* – 2013. – V. 15. – P. 8907–8911.
218. Шека, Е.Ф. Влияние структуры молекул фуллерена на их кластеризацию в кристаллической матрице / Е.Ф. Шека, Б.С. Разбирин, А.Н. Старухин, Д.К. Нельсон, М.Ю. Дегунов, Г.М. Фазлеева, В.П. Губская, И.А. Нуретдинов // *ФТТ*. – 2009. – Т. 51. – Вып. 10. – С. 2065-2069.
219. Разбирин, Б.С. Эффект Шпольского в оптических спектрах замороженных растворов органического производного фуллерена C₆₀ в толуоле / Б.С. Разбирин, Е.Ф. Шека, А.Н. Старухин, Д.К. Нельсон, М.Ю. Дегунов, П.А. Трошин, Р.Н. Любовская // *ФТТ*. – 2009. – Т. 51. – Вып. 6. – С. 1238-1242.
220. Singh, V. Graphene based materials: past, present and future / V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal // *Prog. Mater. Sci.* – 2011. – V. 56. – P. 1178–1271.

221. Wu, Z.-S. Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities / Z.-S. Wu, K. Parvez, X. Feng, K. Mullen // *Nat. Commun.* 2013. – V. 4. – P. 2487–2494.
222. Kim, T. Activated graphene-based carbons as supercapacitor electrodes with macro- and mesopores / T. Kim, G. Jung, S. Yoo, K. S. Suh, R. S. Ruoff // *ACS Nano.* – 2013. – V. 7. – № 8. – P. 6899–6905.
223. Simon, P. Capacitive energy storage in nanostructured carbon–electrolyte systems / P. Simon, Y. Gogotsi // *Acc. Chem. Res.* – 2013. – V. 46. – P. 1094–1103.
224. Zhu, J. Overview of the engineered graphene nanostructures and nanocomposites / J. Zhu, M. Chen, Q. He, L. Shao, S. Wei, Z. Guo // *RSC Adv.* 2013. – V. 3. – P. 22790–22824.
225. Xu, Y. X. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process / Y. X. Xu, K. X. Sheng, C. Li and G. Q. Shi. // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4. – P. 4324–4330.
226. Zhang, L. L. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes / L. L. Zhang, R. Zhou, X. S. Zhao // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – 5983–5992.
227. Гуткин, М.Ю. Влияние тройных стыков на упрочнение и вязкость разрушения керамических нанокомпозитов / М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько // *ФТТ.* – 2010. – Т. 52. – Вып. 7. – С. 1305-1310.
228. Ovid'ko, I.A. Metal-graphene nanocomposites with enhanced mechanical properties: a review. / I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science.* – 2014. – V. 38. – № 2. – P. 190-200
229. Chernozatonskii, L. A. Graphene-nanotube ribbon structures: architecture, electronic properties and applications / L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin // *ECS Trans.* – 2009. – V. 19. – P. 35.
230. Artyukh, A. A. Mechanical and electronic properties of carbon nanotube - graphene compounds / A. A. Artyukh, L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin // *Phys. Status Solidi (b).* – 2010. – V. 247. – P. 2927.

231. Крылова, К.А. Расчет структуры углеродных кластеров на основе фуллереноподобных молекул C_{24} и C_{48} / К.А. Крылова, Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев, Р.Р. Мулюков // ФТТ. – 2016. – Т. 58. – № 2. – С. 384-391.
232. 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.
233. Грешняков, В.А. Кристаллическая структура и свойства углеродных алмазоподобных фаз / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков, В.М. Березин – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 150 с.
234. Плотников, В.А. Детонационный наноалмаз / В.А. Плотников. Д.Г. Богданов. С.В. Макаров. – Барнаул: Изд-во Алтайского государственного университета, 2014 – 224 с.
235. Долматов, В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применения / В.Ю. Долматов. – СПб.: Изд-во ГПУ, 2003 – 344 с.
236. Pierson, H.O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications / H.O. Pierson – Noyes. Park Ridge, 1993 – 402 p.
237. Wen, B. First-principles studies of diamond polytypes / B. Wen, J. Zhao, M.J. Bucknum, P. Yao, T. Li // Diamond & Related Materials. – 2008. – V. 17. – P. 356-364.
238. Покропивный, В.В. Структура кубического графита - простой кубический фуллерит C_{24} / В.В. Покропивный, А.В. Покропивный // ФТТ. – 2004. – Т. 46. – № 2. – С. 380-382.
239. Бекенев, В.Л. Электронная структура и модули упругости новой аллотропной модификации углерода - простого кубического фуллерита C_{24} / В.Л. Бекенев, В.В. Покропивный // ФТТ. – 2006. – Т. 48. – № 7. – С. 1324-1328.

240. Crain, J. Theoretical study of high-density phases of covalent semiconductors. I. Ab initio treatment / J. Crain, S.J. Clark, G.J. Ackland, M.C. Payne, V. Milman, P.D. Hatton, B.J. Reid // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49. – № 8. – P. 5329.
241. Domingos, H.S. Carbon allotropes and strong nanotube bundles / H.S. Domingos // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2004. – V. 16. – P. 9083.
242. Беленков, Е.А. Структура карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов / Е.А. Беленков. И.В. Шахова // *ФТТ.* – 2011. – Т. 53. – № 11. – С. 2265.
243. Беленков, Е.А. Алмазоподобные фазы, получаемые из фуллереноподобных кластеров / Е.А. Беленков. В.А. Грешняков // *ФТТ.* – 2015. – Т. 57. – № 11. – С. 2262-2271.
244. Komatsu, K. The fullerene dimer C₁₂₀ and related carbon allotropes / K. Komatsu, K. Fujiwara, T. Tanaka, Y. Murata // *Carbon.* – 2000. – V. 38. – P. 1529-1534.
245. Davydov, V. A. Particularities of C₆₀ Transformations at 1.5 GPa / V. A. Davydov, L. S. Kashevarova, A. V. Rakhmanina et. al. // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – № 11. – P. 1800-1804.
246. Persson, P.-A. NMR and Raman characterization of pressure polymerized C₆₀ / P.-A. Persson, U. Edlund, P. Jacobsson, D. Johnels, A. Soldatov, B. Sundqvist // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – V. 258. – P. 540-546.
247. Гольдштейн, Р.В. Отрицательный коэффициент Пуассона для кубических кристаллов и нано/микротрубок / Р.В. Гольдштейн, В.А. Городцов, Д.С. Лисовенко, М.А. Волков // *Физ. Мезомех.* – 2013. – Т. 16. – № 6. – С.13-31.
248. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука. 1975. – 680с.
249. Гольдштейн, Р.В. Модуль сдвига кубических кристаллов / Р.В. Гольдштейн, В.А. Городцов, Д.С. Лисовенко // *Письма о материалах.* – 2012. –

Т. 2. – № 1. – С. 21-24.

250. Гольдштейн, Р.В. Модуль Юнга кубических ауксетиков / Р.В. Гольдштейн, В.А. Городцов, Д.С. Лисовенко // Письма о материалах. – 2011. – Т. 1. – № 3. – С. 127-132.

251. Гольдштейн, Р.В. Изменчивость упругих свойств гексагональных ауксетиков / Р.В. Гольдштейн, В.А. Городцов, Д.С. Лисовенко // ДАН. – 2011. – Т. 441. – № 4. – С. 468-471.

252. Рысаева, Л.Х. Слоистые структуры на основе фуллеренов / Л.Х. Рысаева, Ю.А. Баимова // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2015. – Т. 12. – № 4. – С. 439-443.

253. Лозовик, Ю.Е. Исследование ориентационного плавления и термодинамических свойств наночастицы $C_{60}@C_{240}$ методом молекулярной динамики / Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов // ФТТ. – 2002. – Т. 44. – № 1. – С. 180.

254. Ru, Q. Attraction and orientation phenomena of bucky onions formed in a transmission electron microscope / Q. Ru, M. Okamoto, Y. Kondo, K. Takayanagi // Chem. Phys. Lett. – 1996. – V. 259. – P. 425.

255. Глухова, О.Е. Вращение внутренней оболочки наночастицы $C_{20}@C_{80}$ / О.Е. Глухова, А.И. Жбанов, А.Г. Резков // ФТТ. – 2005. – 47. – № 2. – С.376.

256. Zope, R.R. Electronic structure and static dipole polarizability of $C_{60}@C_{240}$ / R.R. Zope // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2008. – V. 41. – P. 085101.

257. URL: <http://www.hyper.com/>

258. 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 // physica status solidi (b). – 2015. – V. 252. – №7. – P. 1502-1507

259. Baimova, J. A. Mechanical properties of crumpled graphene under hydrostatic and uniaxial compression / J. A. Baimova, B. Liu, S. V. Dmitriev, K. Zhou // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2015. – V. 48. – №9. – P. 095302.

260. 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 // *Reviews on Advanced Materials Science Journal*. – 2014. – V. 39. – P. 92-98.
261. Baimova, J. A. Review on crumpled graphene: unique mechanical properties / J. A. Baimova, E. A. Korznikova, S. V. Dmitriev, B. Liu, K. Zhou // *Reviews on Advanced Materials Science Journal*. – 2014. – V. 39. – P. 69-83.
262. 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.
263. Zhang, L. Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors / L. Zhang, F. Zhang, X. Yang, G. Long, Y. Wu, T. Zhang, et al. // *Sci. Rep.* – 2013. – V. 3. – P. 1408.
264. Balankin, A.S. Power law scaling of lateral deformations with universal Poisson's index for randomly folded thin sheets / A.S. Balankin, D. Samayoa, E. Pineda León, R. C. Montes de Oca, A. Horta Rangel, M. Á. Martínez Cruz // *Phys. Rev. B*. – 2008. – V. 77. – P. 125421.
265. Zhao, Z. Three-dimensional graphene-based hydrogel/aerogel materials / Z. Zhao, X. Wang, J. Qiu, J. Lin, D. Xu, et al. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2014. – V. 36. – P. 137-151.
266. Luo, J. Huang effect of sheet morphology on the scalability of graphene-based ultracapacitors / J. Luo, H. Jang, J. X. Huang // *ACS Nano*. – 2013. – V. 7. – P. 1464-1471.
267. Zang, J. Multifunctionality and control of the crumpling and unfolding of large-area graphene / J. Zang, S. Ryu, N. Pugno, Q. Wang, Q. Tu, M.J. Buehler, X. Zhao // *Nature Mat.* – 2013. – V. 12. – P. 321-325.
268. Ovid'ko, I. A. Mechanical properties of graphene / I. A. Ovid'ko // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2013. – V. 34. – P. 1-11.

269. Ben Amar, M. Crumpled paper / M. Ben Amar, Y. Pomeau // Proc. Roy. Soc. Lond. – 1997. – V. A 453. – P. 729-755.
270. Narain, R. Folding and crumpling adaptive sheets / R. Narain, T. Pfaff, J. F. O'Brien // ACM Transactions on Graphics. – 2013. – V. 32. – P. 1-8.
271. Баимова, Ю. А. Механические свойства фуллерита: влияние гидростатического сжатия / Ю. А. Баимова // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2014. – Т. 11. – № 4/2. – С. 562-566.
272. 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.
273. 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.
274. Baimova, J.A. Mechanical properties and structures of bulk nanomaterials based on carbon nanopolymer / J.A. Baimova, B. Liu, S.V. Dmitriev, K. Zhou // Physica Status Solidi - Rapid Research Letters. – 2014. – V. 8. – N 4. – P. 336-340.
275. 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.
276. 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.
277. URL: <https://ru.wikipedia.org>
278. Roy, P. Nanostructured anode materials for lithium ion batteries / P. Roy, S. K. Srivastava // J. Mater. Chem. A. – 2015. – V. 3. – P. 2454-2484.

279. Кобелев, Н.П. Упругие модули монокристаллического C_{60} / Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Я.М. Сойфер, С.С. Хасанов // ФТТ. – 1998. – Т. 40. №1. – С. 173-175.
280. Кобелев, Н.П. О релаксационном вкладе в сдвиговые модули упругости низкотемпературной фазы твердого C_{60} / Н.П. Кобелев // ФТТ. – 2002. – Т. 44. – №1. – С. 188-191.
281. Кобелев, Н.П. Особенности температурного поведения упругих модулей твердого C_{60} / Н.П. Кобелев. Р.К. Николаев. Н.С. Сидоров. Я.М. Сойфер // ФТТ. – 2002. – Т. 44. – N 3. – С. 415-416.
282. Кобелев, Н.П. Температурная зависимость упругих модулей твердого C_{60} / Н.П. Кобелев. Р.К. Николаев. Н.С. Сидоров. Я.М. Сойфер // ФТТ. – 2001. – Т. 43. – N 12. – С. 2244-2250.
283. Баимова, Ю.А. Влияние температуры на устойчивость морщин, образованных под действием деформации в графеновой наноленте с закрепленными краями / Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев // Перспективные материалы. – 2013. – Т. 15. – С. 20-25.
284. Vaimova, J. A. Wrinkles and wrinklons in graphene and graphene nanoribbons under strain / J. A. Vaimova, E.A. Korznikova, B. Liu, S. V. Dmitriev, K. Zhou // Current Nanoscience. – 2015. – V. 11.
285. Корзникова, Е.А. Топология ринклонов в графеновых нанолентах вблизи закрепленного края / Е.А. Корзникова, Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев // Известия ВУЗов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 6. – С. 61-66.
286. Корзникова, Е.А. Коробление и складки тонких пленок и мембран / Е.А. Корзникова, Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев, А.И. Потекаев, Е.А. Мельникова // Известия ВУЗов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 8. – С. 24-28.
287. Vaimova, J.A. Discrete breather clusters in strained graphene / J.A. Vaimova, S.V. Dmitriev, K. Zhou // Europhys. Lett. – 2012. – V. 100. – P. 36005-1-36005-4.

288. 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 ЖТЭФ. – 2012. – Т. 96. – № 4. – С. 238-242.
289. 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.
290. 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.
291. Korznikova, H.A. Effect of strain on gap discrete breathers at the edge of armchair graphene nanoribbon / H.A. Korznikova, J.A. Vaimova, S.V. Dmitriev // Europhys. Lett. – 2013. – V. 102. – P. 60004-1-60004-5.
292. 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.
293. Баимова, Ю.А. Обмен энергией между дискретными бризерами в графене / Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев // Известия ВУЗов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 6. – С. 42-46.
294. Vaimova, J.A. Discrete breathers in carbon and hydrocarbon nanostructures / J.A. Vaimova, E.A. Korznikova, I.P. Lobzenko, S.V. Dmitriev // Reviews on Advanced Materials Science. – 2015. – V. 42. – P. 68-82.
295. 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.

296. Baimova, J. Clusters of discrete breathers in carbon and hydrocarbon nanostructure / J. Baimova, I. Lobzenko, S. Dmitriev // *Materials Science Forum.* – 2016. – V. 845. – P. 255-258.
297. Lobzenko, I. Discrete quasi breathers in graphene in numerical studies in the framework of density functional theory / I. Lobzenko, S. Dmitriev, J. Baimova, G. Dzelauhova // *Materials Science Forum.* – 2016. – V. 845. – P. 215-218.
298. 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.
299. Дмитриев, С.В. Дискретные бризеры в кристаллах / С.В. Дмитриев, Е. А. Корзникова, Ю. А. Баимова, M.G. Velarde // *УФН.* – 2016. – Т. 186. – С. 471–488.
300. Wojciechowski, K.W. Negative Poisson ratio at negative pressure / K.W. Wojciechowski // *Mol. Phys. Rep.* – 1995. – V. 10. – P. 129-136.
301. Nika, D. L. Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering / D. L. Nika, E. P. Pokatilov, A. S. Askerov, and A. A. Balandin // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 155413.
302. Reddy, C. D. Edge elastic properties of defect-free single-layer graphene sheets / C. D. Reddy, A. Ramasubramaniam, V. B. Shenoy, Y. W. Zhang // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94. – P. 101904.
303. Chien, S. K. Influence of hydrogen functionalization on thermal conductivity of graphene: Nonequilibrium molecular dynamics simulations / S. K. Chien, Y. T. Yang, C. K. Chen // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 98. – P. 033107.
304. Li, X. B. Strain effects on the thermal conductivity of nanostructures / X. B. Li, K. Maute, M. L. Dunn and R. G. Yang // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – P. 245318.
305. Xu, Z. P. Strain controlled thermomutability of single-walled carbon nanotubes / Z. P. Xu and M. J. Buehler // *Nanotechnology.* – 2009. – V. 20. – P. 185701.

306. Rajabpour, A. Interface thermal resistance and thermal rectification in hybrid graphene-graphane nanoribbons: A nonequilibrium molecular dynamics study / A. Rajabpour, S. M. V. Allaei, F. Kowsary // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 99. – P. 051917.
307. Schelling, P. K. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity / P. K. Schelling, S. R. Phillpot, P. Keblinski // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – P. 144306.
308. Kong, L. T. Phonon dispersion measured directly from molecular dynamics simulations / L. T. Kong // *Comput. Phys. Commun.* – 2011. – V. 182. – P. 2201.
309. Luo, Z.Q. Thickness-dependent reversible hydrogenation of graphene layers / Z. Luo, T. Yu, K. Kim, Z. Ni, Y. You, S. Lim, Z. Shen, S. Wang and J. Lin // *ACS Nano.* – 2009. – V. 3. – P. 1781–1788.
310. Jones, J. D. On the mechanism for plasma hydrogenation of graphene / J. D. Jones, W. D. Hoffmann, A. V. Jesseph, C. J. Morris, G. F. Verbeck and J. M. Perez // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 97. – P. 233104.
311. Chechin, G.M. Properties of discrete breathers in graphane from ab initio simulations / G.M. Chechin, S.V. Dmitriev, I.P. Lobzenko, D.S. Ryabov // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 90. – P. 045432-1-045432-6.
312. Zhang, H. J. Thermal transport in graphene and effects of vacancy defects / H. J. Zhang, G. Lee, K. Cho // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84. – P. 115460.
313. Hu, J. N. Thermal conductivity and thermal rectification in graphene nanoribbons: A molecular dynamics study. / J. N. Hu, X. L. Ruan, Y. P. Chen. // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9. – P. 2730–2735.
314. Hu, M. Thermal rectification at silicon-amorphous polyethylene interface. / M. Hu, P. Keblinski, B. Li // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92. – P. 211908.
315. Pei, Q. X.; Carbon isotope doping induced interfacial thermal resistance and thermal rectification in graphene. / Q. X. Pei, Y. W. Zhang, Z. D. Sha, V. B. Shenoy // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 100. – P. 101901.

316. Ong, Z.-Y. Molecular dynamics simulation of thermal boundary conductance between carbon nanotubes and SiO₂ / Z.-Y. Ong, E. Pop // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – P. 155408.
317. Diao, J. Molecular dynamics simulations of carbon nanotube/silicon interfacial thermal conductance / J. Diao, D. Srivastava, M. Menon // *J. Chem. Phys.* –2008. – V. 128. – P. 164708.
318. Chen, J. Thermal contact resistance across nanoscale silicon dioxide and silicon interface / J. Chen, G. Zhang, B. Li // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 112. – P. 064319.
319. Samvedi, V. The role of interface thermal boundary resistance in the overall thermal conductivity of Si–Ge multilayered structures / V. Samvedi, V. Tomar // *Nanotechnology.* – 2009. – V. 20. – P. 365701.
320. Luo, T. Enhancement of thermal energy transport across graphene/graphite and polymer interfaces: a molecular dynamics study. / T. Luo, J.R. Lloyd // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – V. 22. – P. 2495–502.
321. Alaghemandi, M. Thermal rectification in nanosized model systems: a molecular dynamics approach. /M. Alaghemandi, F. Leroy, F. Muller-Plathe, M.C. Bohm // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – P. 125410.
322. Jiang, J.-W. Mechanical properties of MoS₂/graphene heterostructure / J.-W. Jiang and H. S. Park // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – V. 105. – P. 033108.
323. Rajabpour, A. Tuning thermal conductivity of bilayer graphene by inter-layer sp³sp³ bonding: A molecular dynamics study / A. Rajabpour and S. M. V. Allaei // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 101. – P. 053115.
324. Guo, Z. X. Substrate effects on the thermal conductivity of epitaxial graphene nanoribbons / Z. X. Guo, J. W. Ding and X. G. Gong. // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 85. – P. 235429.
325. Ong, Z. Y. Effect of substrate modes on thermal transport in supported graphene / Z. Y. Ong and E. Pop // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84. – P. 075471.

326. Chantrenne, P. Finite size effects in determination of thermal conductivities: comparing molecular dynamics results with simple models / P. Chantrenne, J. L. Barrat // *J. Heat Transfer*. – 2004. – V. 126. – P. 577–585.
327. Kong, B. D. First-principles analysis of lattice thermal conductivity in monolayer and bilayer graphene / B. D. Kong, S. Paul, M. B. Nardelli and K. W. Kim // *Phys. Rev. B*. – 2009. – V. 80. – P. 033406.
328. Nika, D. L. Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering / D. L. Nika, E. P. Pokatilov, A. S. Askerov, A. A. Balandin // *Phys. Rev. B*. – 2009. – V. 79. – P. 155413.
329. Грешняков, В.А. Структура алмазоподобных фаз / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // *ЖЭТФ*. – 2011. – Т. 140. – N 1. – С. 99.
330. Глухова, О.Е. Вращение внутренней оболочки наночастицы $C_{20}@C_{80}$ / О.Е. Глухова, А.И. Жбанов, А.Г. Резков // *ФТТ*. – 2005. – V 47. – N 2. – С. 376.
331. Schwerdtfeger, P. The topology of fullerenes. / P. Schwerdtfeger, L.N. Wir, J. Avery // *WIREs Comput. Mol. Sci*. – 2015. – №5. – P. 96-145.
332. J.W. Anthony, R.A. Bideaux, K.W. Bladh, M.C. Nichols, ed. (1990). *Graphite. Handbook of Mineralogy. I (Elements, Sulfides, Sulfosalts)*. Chantilly, VA, US: Mineralogical Society of America. ISBN 0962209708.
333. Lobkovsky, A. Scaling properties of stretching ridges in a crumpled elastic sheet / A. Lobkovsky, S. Gentges, H. Li, D. Morse, T.A. Witten // *Science*. – 1995. – V. 270. – P. 1482-1485.
334. Tallinen, T. The effect of plasticity in crumpling of thin sheets / T. Tallinen, J.A. Astrom, J. Timonen // *Nat. Mater*. – 2009. – V. 8. – P. 25-29.
335. Matan, K. Crumpling a thin sheet / K. Matan, R.B. Williams, T.A. Witten, S.R. Nagel // *Phys. Rev. Lett*. – 2002. – V. 88. – P. 076101.
336. Park, M. H. Interwall support in double-walled carbon nanotubes studied by scanning tunneling microscopy / M. H. Park, J. W. Jang, C. E. Lee and C. J. Lee. // *Appl. Phys. Lett*. – 2005. – V. 86. – P. 023110.

337. Luo, J. Compression and Aggregation-Resistant Particles of Crumpled Soft Sheets / J. Luo, H. D. Jang, T. Sun, L. Xiao, Z. He, A. P. Katsoulidis, M. G. Kanatzidis, J. M. Gibson, and J. Huang // *ASCNano.* – 2011. – V. 5. – N 11. – P. 8943-8949.
338. Meyer, J. C. The structure of suspended graphene sheets / J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth and S. Roth // *Nature.* – 2007. – V. 446. – P. 60-63.
339. Fasolino, A. Intrinsic ripples in graphene / A. Fasolino, J. H. Los, M. I. Katsnelson // *Nat. Mater.* – 2007. – V. 6. – P. 858-861.
340. Chen, C. C. Raman spectroscopy of ripple formation in suspended graphene / C. C. Chen, W. Bao, J. Theiss, C. Dames, C. N. Lau and S. B. Cronin // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9. – P. 4172-4176.
341. Sinitskii, A. Corrugation of chemically converted graphene monolayers on SiO₂ / A. Sinitskii, D. V. Kosynkin, A. Dimiev and J. M. Tour // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4. – P. 3095-3102.
342. Lee, V. Substrate hybridization and rippling of graphene evidenced by near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy / V. Lee, C. Park, C. Jaye, D. A. Fischer, Q. Yu, W. Wu, Z. Liu, J. Bao, S.-S. Pei, C. Smith, P. Lysaght and S. Banerjee // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – V. 1. – P. 1247-1253.
343. Vazquez de Parga, A. L. Periodically rippled graphene: growth and spatially resolved electronic structure / A. L. Vazquez de Parga, F. Calleja, B. Borca, M. C. G. Passeggi Jr, J. J. Hinarejos, F. Guinea and R. Miranda // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 100. – P. 056807.
344. Wang, B. Comment on “Periodically rippled graphene: growth and spatially resolved electronic structure” / B. Wang, M.-L. Bocquet, S. Gunther and J. Winterlin // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 101. – P. 099703.
345. Chae, S. J. Synthesis of large-area graphene layers on poly-nickel substrate by chemical vapor deposition: wrinkle formation / S. J. Chae, F. Guinea, K. K. Kim,

- E. S. Kim, G. H. Han, S. M. Kim, H.-J. Shin, S.-M. Yoon, J.-Y. Choi, M. H. Park, C. W. Yang, D. Pribat and Y. H. Lee // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 2328-2333.
346. Li, Z. Spontaneous formation of nanostructures in graphene / Z. Li, Z. Cheng, R. Wang, Q. Li and Y. Fang // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9. – P. 3599-3602.
347. Guinea, F. Gauge field induced by ripples in graphene / F. Guinea, B. Horovitz and P. L. Doussal // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – P. 205421.
348. Guinea, F. Gauge fields, ripples and wrinkles in graphene layers / F. Guinea, B. Horovitz and P. L. Doussal // *Solid State Commun.* – 2009. – V. 149. – P. 1140-1143.
349. Deshpande, A. Spatially resolved spectroscopy of monolayer graphene on SiO₂ / A. Deshpande, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau and B. J. LeRoy // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 205411.
350. Atanasov, V. Tuning the electronic properties of corrugated graphene: Confinement, curvature, and band-gap opening / V. Atanasov and A. Saxena // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – P. 205409.
351. Yu, Z. Transport properties of corrugated graphene nanoribbons / Z. Yu, L. Z. Sun, C. X. Zhang and J. X. Zhong // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 96. – P. 173101.
352. Xu, K. Scanning tunneling microscopy characterization of the electrical properties of wrinkles in exfoliated graphene monolayers / K. Xu, P. Cao, J. R. Heath // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9. – P. 4446-4451.
353. Boukhvalov, D. W. Enhancement of chemical activity in corrugated graphene / D. W. Boukhvalov and M. I. Katsnelson // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 14176-14178.
354. Gao, X. Regioselectivity control of graphene functionalization by ripples / X. Gao, Y. Wang, X. Liu, T.-L. Chan, S. Irle, Y. Zhao and S.B. Zhang // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – P. 19449–19453.

355. Bao, W. Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes / W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames and C. N. Lau // *Nat.Nanotechnol.* – 2009. – V. 4. – P. 562-566.
356. Deng, S. Wrinkled, rippled and crumpled graphene: an overview of formation mechanism, electronic properties, and applications / S. Deng, V. Berry // *Materials Today.* – 2016. – V. 19. – N 4. – P. 197-212.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

УНТ – углеродные нанотрубки

МД – молекулярная динамика

ДБ – дискретные бризеры

Потенциал СВ – потенциал Стиллинжера-Вебера

Потенциал ЛД – потенциал Леннарда-Джонса

КТР – коэффициент теплового расширения

DOS – плотность фононных состояний

Дефект СТУ – дефект Стоуна-Троуэра-Уэлса

РСУ – решетка совпадающих узлов

ПК укладка – простая кубическая укладка

ГЦК укладка – гранецентрированная кубическая укладка

ФРР – функция радиального распределения