

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ

Рысаева Л.Х., Баимова Ю.А.

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия,
lesya813rys@gmail.com*

Введение. Графен и другие полиморфы углерода являются перспективными объектами для создания новых трехмерных наноматериалов со сложной архитектурой, обладающих уникальными физическими, электронными и механическими свойствами. Мало изученными являются их устойчивость, детали атомной структуры, природа химических связей, а также свойства – электронные, термические, механические и др. Перспективным представляется их применение в электронике, биомедицине, энергетике и пр. Основным структурным параметром для трехмерных углеродных материалов является их степень гибридизации. Можно выделить три основных типа структур: (а) структуры с sp^2 гибридизацией внутри структурных единиц, связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса, например, скомканный графен; (б) структуры с sp^3 гибридизацией, например, алмазоподобные фазы и (в) структуры со смешанной гибридизацией, например sp^2 - sp^3 каркасные наноструктуры. В работах [1-3] показано, что свойствами подобных структур можно управлять посредством деформации и температуры, а, следовательно, изучение их деформационного поведения и влияния различных видов деформирования на свойства представляет большой интерес.

Углеродные алмазоподобные фазы (УАФ) представляют собой фазы, состоящие из углеродных атомов, в которых каждый атом, как в алмазной структуре, образует четыре σ -связи с соседними атомами. К настоящему времени проведены молекулярно-динамические исследования механических свойств и рассчитаны константы упругости для УАФ на основе фуллереноподобных молекул [4, 5]. В результате были найдены структуры-ауксетики, т.е. материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона.

В данной работе рассмотрены УАФ различной конфигурации на основе фуллереноподобных молекул. Методом молекулярной динамики исследовано их деформационное поведение и проанализированы структурные особенности.

Описание модели. Для исследования были выбраны структуры пяти устойчивых алмазоподобных фаз [4, 5], которые представляют собой sp^3 -материалы. Общей особенностью рассмотренных в работе УАФ являются (1) структура подобная алмазу, (2) sp^3 -гибридизация атомов, и (3) фуллереноподобные молекулы в качестве базовой структурной единицы. Структуры, образованные сшивкой фуллереноподобных молекул имеют обозначение А3, А7, А8, А9, а структуры, образованные совмещением фуллереноподобных молекул с замещением атомов в месте соединения – обозначение В. Примеры УАФ, изображенных в перспективе, показаны на рисунке 1.

В данной работе исследованы устойчивые фазы под действием гидростатического сжатия, на примере А7, поскольку поведение структур аналогично и наибольший интерес представляет сам по себе механизм деформирования.

Моделирование проводилось с использованием пакета моделирования LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) с эмпирическим потенциалом межатомного взаимодействия AIREBO. Данный потенциал был успешно использован для исследования тепловых и механических свойств различных углеродных систем. Для создания необходимых структур была использована написанная авторами программа, а необходимые исходные данные координат атомов для построения структур были взяты из [6]. Первым шагом является релаксация структуры до глобального минимума энергии, что позволяет обнаружить устойчивые УАФ. Затем

ячейка моделирования деформируется в гидростатическом режиме ($\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z = \varepsilon$), где ε - параметр, монотонно уменьшающийся со скоростью деформации $0,005 \text{ пс}^{-1}$. Процедура релаксации и сжатия была проведена для всех устойчивых структур для оценки их механических свойств. Моделирование проводилось при температуре 1 К, температурный режим поддерживался с помощью термостата Носе-Хувера.

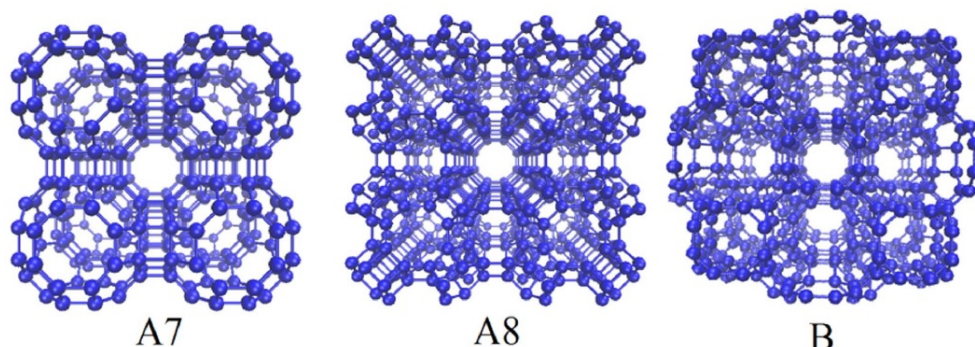


Рисунок 1- Пример устойчивых конфигурации исследуемых УАФ

Результаты. На рисунке 2 представлена зависимость гидростатического давления от приложенной деформации для пяти устойчивых УАФ. Все структуры могут быть гидростатически сжаты до плотностей порядка плотности алмаза ($3.5 - 3.53 \text{ г/см}^3$), однако на графике кривые представлены только в диапазоне, где сохраняется кристаллический порядок. Из анализа кривых видно, что существует два характерных вида кривых: с малым (A3 и A8) и большим (A7, A9 и B) плато. Плато на кривой появляется при переходе структуры из кристаллического в аморфное состояние, о нарушении кристаллического порядка свидетельствует изменение характера функции радиального распределения.

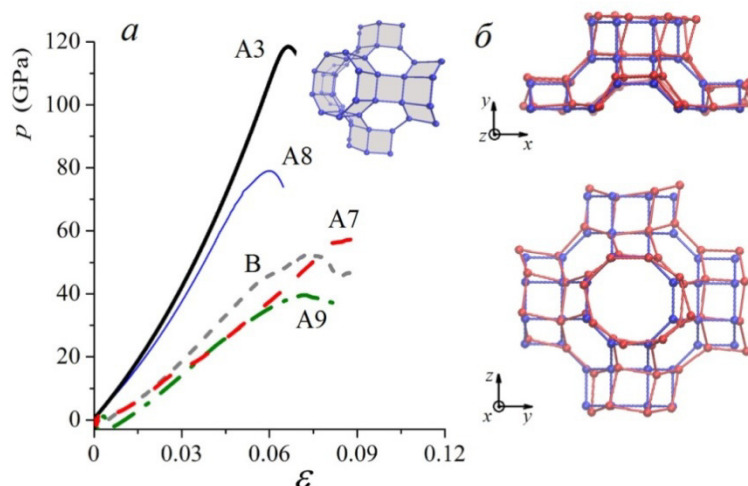


Рисунок 2 - (а) Зависимость гидростатического давления от деформации для устойчивых УАФ при гидростатическом сжатии. (б) Структура A7 в проекции на плоскости yz и xz в начальный и конечный момент времени.

На рисунке 2б показаны структурные изменения на примере A7. Как видно деформирование структуры происходит за счет изменения валентных углов между связями. В начальный момент времени в структуре есть только углы величиной 90° и 120° и их изменение происходит уже при малых деформациях. Детальный анализ структуры показал, что в процессе деформирования квадраты трансформируются в ромбы. Деформация также сопровождается изменением длин валентных связей,

причем, при больших степенях деформации происходит даже небольшое удлинение связей, что характерно и для структуры алмаза [7].

Выводы. Для всех рассмотренных УАФ было обнаружено аналогичное деформационное поведение, описанное на примере УАФ А7: (i) изменение валентных углов и длин валентных связей, которое обеспечивает достаточно большие степени сжатия; (ii) сжатие может осуществляться до плотностей близких к плотности алмаза, однако при больших плотностях структура теряет кристаллический порядок и переходит в аморфную; (iii) выделено два типа деформационного поведения – переход к аморфному состоянию при плотности близко к плотности алмаза (структуры А3 и А8) и переход к аморфному состоянию уже при малых плотностях (структуры А7, А9 и В).

Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских учёных - докторов наук (МД-1651.2018.2)

Список литературы:

1. Баимова Ю. А., Мурзаев Р. Т., Дмитриев С. В. // ФТТ. – 2014. – 56. –С. 1946
2. Baimova J.A., Liu B., Dmitriev S.V., Srikanth N., Zhou K. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. - 16, - P. 1950.
3. Baimova J. A, Liu B., Dmitriev S. V., Kun Zhou. // Journal of Physics D: Applied Physics. - 2015. - 48. - P. 095302.
4. Лисовенко Д.С., Баимова Ю.А., Рысаева Л.Х., Городцов В.А., Дмитриев С.В. // ФТТ. - 2017. - 59.- С. 801.
5. Lisovenko D. S., Baimova J. A., Rysaeva L. Kh., Gorodtsov V. A., Rudskoy A.I., Dmitriev S. V. // PSS (b). – 2016. – 1-8. - P. 1295.
6. Грешняков В.А., Беленков Е.А., Березин В.М. Кристаллическая структура и свойства углеродных алмазоподобных фаз. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ.-2012. -150 с.
7. Occelli F., Loubeyre P., Letoullec R. // Nat Mater. – 2003. – 2. – P. 151.