

Лабораторная работа №8

Трехмерные структуры на основе полиморфов углерода

Цель: изучить деформационное поведение разных типов трехмерных углеродных структур на основе полиморфов углерода.

Теоретическая часть

В настоящее время активно развивается технология создания новых объемных углеродных наноматериалов, состоящих из молекул фуллерена (фуллериты), из клубков углеродных нанотрубок (УНТ), из смятых чешуек графена и др. [1-5]. Большой интерес представляют такие свойства этих материалов, как сверхпроводимость [6], полевая эмиссия [7], несмачиваемость поверхности [8], ультравысокая удельная поверхность в сочетании с электропроводимостью [9]. Рассматриваются возможности использования данных материалов для создания суперконденсаторов [9] или электродов в устройствах преобразования энергии [10]. Разрабатываются достаточно экономичные и экологически чистые способы получения подобных материалов [9].

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. Возможность существования высокопрочных трехмерных углеродных форм, построенных на основе только ковалентных связей, таких как шварциты (schwarzites) [11,12], полибензены [13], пористые графены [14], была показана теоретически. Эти материалы могут быть классифицированы, основываясь на типе химической связи, а также на количестве ближайших соседей, с которыми каждый атом образует ковалентную связь [15,16].

Простой способ синтеза объемного наноматериала, построенного из скомканых чешуек графена, обладающего ультравысокой удельной поверхностью ($3523 \text{ м}^2/\text{г}$) и высокой проводимостью, был предложен в работе [9]. Анализ структуры показал, что такой материал состоит из множества дефектных/смятых листов графена размером в несколько нанометров. Было показано, что в данной структуре преобладают атомы углерода с гибридизацией sp^2 , то время как sp^3 или sp гибридизация представлена мало. Однако, материал, созданный с использованием подхода [9], помимо смятых чешуек графена может включать и другие нано-полиморфы углерода, такие как фуллерены или УНТ.

Особый интерес представляют механические свойства объемных углеродных наноматериалов и их изменение под действием деформации. Механические свойства отдельных составляющих, таких как фуллерены, УНТ и двумерный графен, интенсивно исследовались в последние десятилетия как экспериментально, так и теоретически [17-29]. В работе [30], где исследовалось влияние деформации на физические свойства фуллеренов C_{240} , было показано, что даже небольшая деформация приводит к смещению электронных спектров. В работе [31] по исследованию шварцита под действием внешнего гидростатического давления методом молекулярной динамики (МД) было показано, что его объемный модуль составляет $B = 70 \text{ GPa}$ при $T=300\text{K}$ и плотности $\rho = 1.05 \text{ g/cm}^3$. Объемный модуль фуллерита C_{60} быстро возрастает с увеличением давления и при $T = 300 \text{ K}$ составляет $B = 6.8 \text{ GPa}$ и $B = 8.7 - 9.5 \text{ GPa}$ для двух различных кристаллических фаз [32]. Значительная разница в модулях упругости для фуллеритов C_{60} и C_{70} была показана методом ультразвуковых измерений в интервале температур $77 - 340 \text{ K}$ при различных гидростатических давлениях до $p = 2.5 \text{ GPa}$ [33].

Рассмотрим три объемных наноматериала состоящих из (i) согнутых чешуек графена (M_{GR}), Рис. 1,а, (ii) коротких углеродных нанотрубок (M_{CNT}), длина которых равна их диаметру, $h=l=14 \text{ \AA}$, Рис. 1,б, и (iii) C_{240} фуллеренов (M_{F} или фуллерит), Рис. 1,с. Структурные элементы всех трех материалов были ориентированы в пространстве

случайным образом. Ввиду высокой симметрии молекул фуллерена можно считать, что M_F является кристаллическим телом, в то время как M_{GR} и M_{CNT} не обладают трансляционной симметрией. Начальная структура имеет плотность и объем равный $\rho = 0.60 \text{ g/cm}^3$, $V = 26.2 \times 10^{-19} \text{ cm}^3$; $\rho = 0.61 \text{ g/cm}^3$, $V = 10.8 \times 10^{-19} \text{ cm}^3$; и $\rho = 0.60 \text{ g/cm}^3$, $V = 10.0 \times 10^{-19} \text{ cm}^3$ для M_{GR} , M_{CNT} и M_F , соответственно.

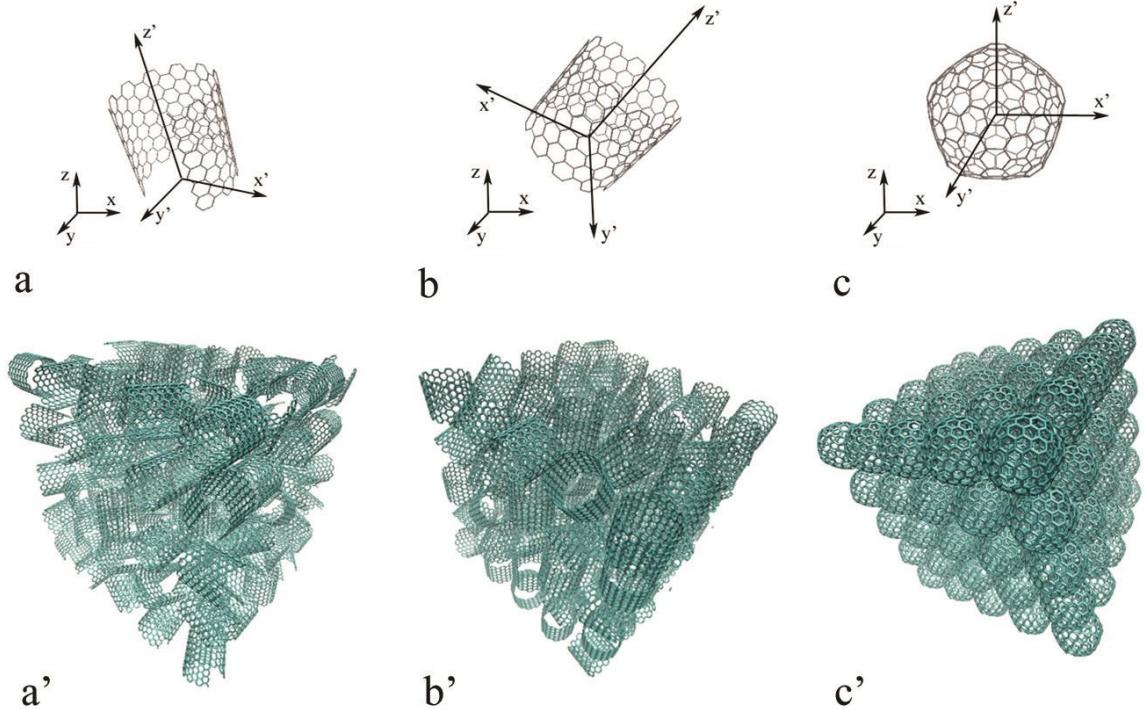


Рис. 1. Основные структурные единицы исследуемых наноматериалов: (а) C_{252} согнутых графеновых чешуек, (б) C_{264} коротких УНТ, и (с) C_{240} фуллеренов. (а')-(с') Ячейка моделирования, состоящая из соответствующих структурных единиц.

Расчетная ячейка подвергалась действию деформационно-контролируемого гидростатического ($\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon$) и одноосного ($\varepsilon_{xx} = \varepsilon$, $\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = 0$) сжатия, где $\varepsilon \geq 0$ это параметр, монотонно возрастающий со скоростью $\dot{\varepsilon} = 0.02 \text{ ps}^{-1}$. Тестовые расчеты с меньшими значениями скорости деформации (в четыре и в восемь раз) не выявили заметного изменения результатов. Гидростатическое давление $p = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$, напряжения $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$, и плотность материала ρ определялись в процессе деформирования. Объемный модуль оценивался как $B = \rho(\Delta p / \Delta \rho)$.

На Рис. 2 показаны кривые напряжение-деформация (а,с,е) и напряжение-плотность (б,д,ф) для M_{GR} (пунктирные линии), M_{CNT} (тонкие сплошные линии), и M_F (толстые сплошные линии). Отметим, что Рис. 2а,б соответствует гидростатическому, а Рис. 2,с-ф одноосному сжатию. Как было отмечено выше, начальная плотность всех материалов составляет около 0.6 g/cm^3 , однако при такой плотности отдельные структурные элементы, составляющие объемный материал, не взаимодействуют друг с другом, поскольку удалены на расстояния, превышающие дальнодействие потенциалов межатомного взаимодействия. Было обнаружено, что взаимодействие структурных элементов начинается только при плотности $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$, когда они сближаются на расстояние, на котором начинают действовать силы Ван дер Ваальса. Такое заключение было сделано из исследования зависимости главных напряжений от плотности материала во всем интервале исследованных плотностей (от 0.6 до 3 g/cm^3), откуда получено, что ненулевые напряжения наблюдаются только при плотности свыше 1 g/cm^3 . Естественно принять, что нулевой

уровень деформации ($\varepsilon = 0$) соответствует плотности $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$, что будет использовано далее. Все три материала были продеформированы до плотности около 3 g/cm^3 , что выше плотности графита $2.09 - 2.23 \text{ g/cm}^3$, но ниже плотности алмаза $3.5 - 3.53 \text{ g/cm}^3$.

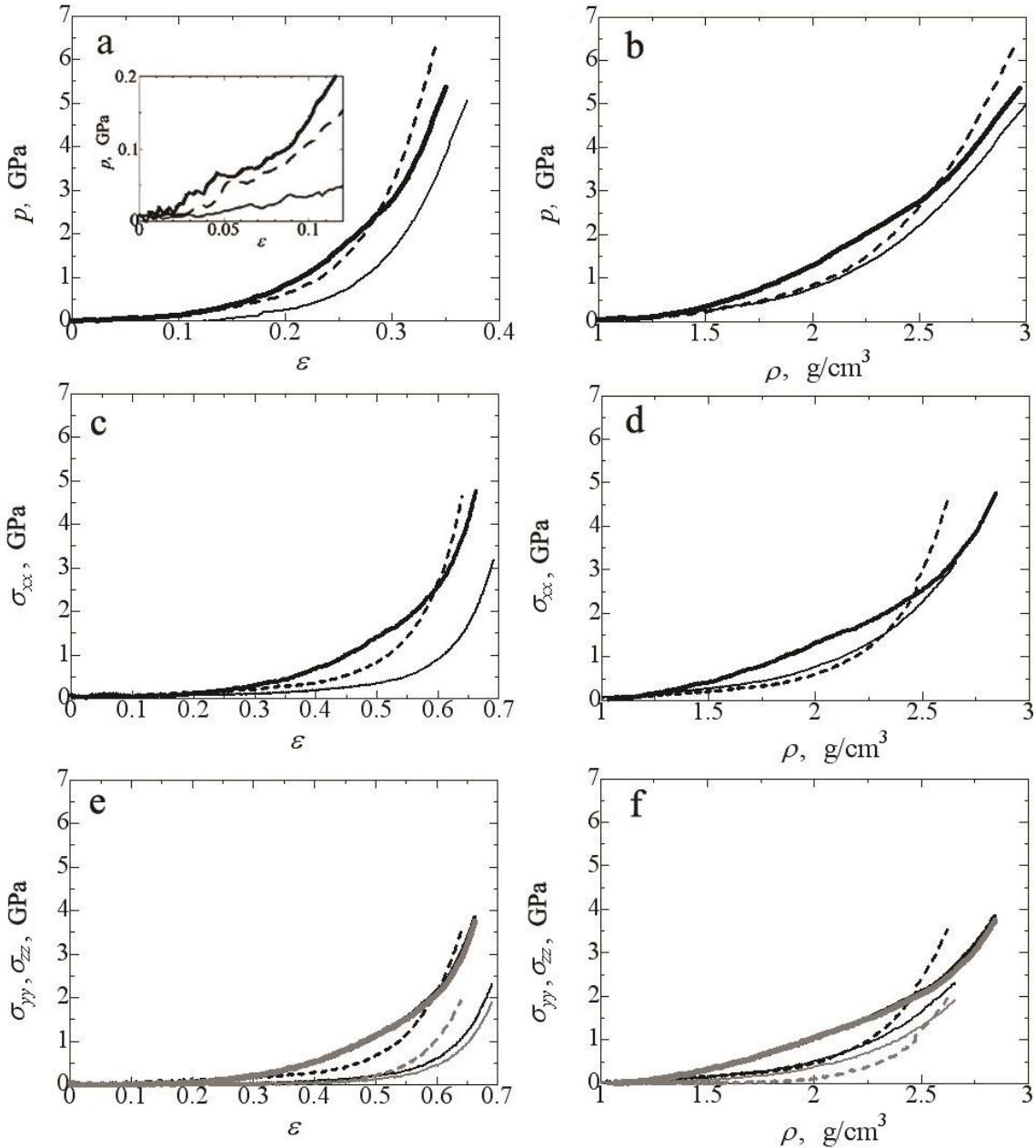


Рис. 2. (a,c,e) Кривые напряжение-деформация и (b,d,f) кривые зависимости напряжения от плотности материала для трех материалов: M_{GR} (пунктирные линии), M_{CNT} (тонкие сплошные линии) и M_F (толстые сплошные линии). На рис. (e, f) черные кривые соответствуют напряжению σ_{yy} , а серые кривые напряжению σ_{zz} .

Из вставки на Рис. 2,а видно, что M_F показывает линейную зависимость между p и ε вплоть до $\varepsilon = 0.08$, в то время как M_{GR} и M_{CNT} являются негуковскими материалами, демонстрируя нелинейную зависимость p для малых ε . Кривая напряжение-деформация позволяет оценить объемный модуль упругости M_F , который составляет $B = 0.35 \text{ GPa}$.

При гидростатическом сжатии фуллерит обладает наибольшей прочностью (то есть деформируется при наибольшем напряжении) до $\rho \approx 2.5 \text{ g/cm}^3$, однако выше этой плотности наиболее прочным из всех рассмотренных материалов становится M_{CNT} . 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. 2,е, для M_F кривые совпадают, для M_{CNT} наблюдается небольшая разница в напряжениях, а для M_{GR} напряжения σ_{yy} и σ_{zz} заметно отличаются. Более высокая степень анизотропии M_{GR} в плоскости перпендикулярной направлению сжатия может быть связана с более рыхлой структурой данного материала, структурные элементы которого имеют возможность расправляться.

Представляется интересным рассмотреть деформацию единичного элемента, выбранного вблизи центра ячейки моделирования, для каждого из трех материалов. В качестве примера выбран случай гидростатической деформации. На Рис. 3 представлены (a-c) чешуйка графена при $\rho = 0.2, 1.0, 1.5, 2.9 \text{ g/cm}^3$, (a'-c') углеродная нанотрубка при $\rho = 0.6, 1.0, 1.5, 2.9 \text{ g/cm}^3$ и (a"-c") фуллерен при $\rho = 0.9, 1.3, 2.0, 2.9 \text{ g/cm}^3$. Как видно из рисунка, легче всего происходит деформация свернутой пластины графена, в то время как фуллерен дольше всего сопротивляется деформации и сохраняет почти идеальную форму до плотности 2 g/cm^3 , что и объясняет наибольшую прочность M_F на начальных стадиях деформации. Однако, при больших степенях деформации, УНТ схлопываются и образуют устойчивую конфигурацию, вследствие чего, при плотности выше 2.5 g/cm^3 этот материал становится наиболее прочным.

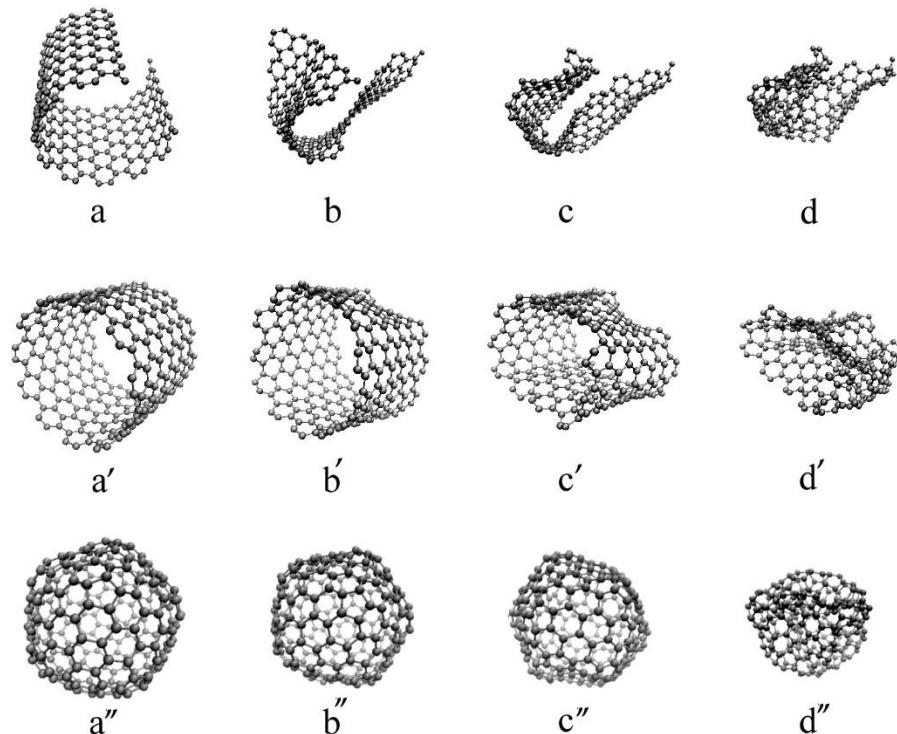


Рис. 3. Деформация единичного элемента каждого из трех материалов для плотности (в g/cm^3) (a-c) M_{GR} , $\rho = 0.2, 1.0, 1.5, 2.9$, (a'-c') M_{CNT} , $\rho = 0.6, 1.0, 1.5, 2.9$ и (a"-c") M_F , $\rho = 0.9, 1.3, 2.0, 2.9$, соответственно.

Практическая часть

ВидеоИнструкция

<https://youtu.be/rSvsu9SUkGA> - часть 1

<https://youtu.be/zGZiymSCdNM> - часть 2

Задание 1.

Рассмотреть предложенные по вариантам структуры и сделать полный анализ деформационного поведения при заданных условиях. Сравнить с результатами, представленными в теоретической части.

Задание 2.

Составить сводную таблицу по всем вариантам:

вариант	Тип структуры	Температура	Вид деформации
0	фуллерит	3000 К	Гидростатическая деформация
1			
2			
3			
4			

После этого в таблице найти совпадение со своим вариантом и исследовать влияние различных факторов, построив графики зависимости напряжения от деформации и плотности от деформации.

Написать вывод о проделанной работе.

Контрольные вопросы:

1. Какие виды трехмерных углеродных структур вы можете назвать?
2. Что такое фуллерит?
3. Можно ли сделать фуллерит на основе гигантских фуллеренов?
4. Чем отличается деформационное поведение структуры на основе фуллерено, нанотрубок и листов графена?
5. В каком направлении схлопывается короткая нанотрубка, а в каком тяжело деформируется?
6. Какой из полиморфов углерода труднее всего сжимается?
7. Для чего можно использовать трехмерные углеродные структуры?

Литература:

1. E. Barborini, P. Piseri, P. Milani, G. Benedek, C. Ducati, J. Robertson. Appl. Phys. Lett. **81**, 3359 (2002).
2. D. Wei, J. Kivioja. Nanoscale **5**, 10108 (2013).
3. Z. Chen, L. Dong, D. Yang, and H. Lu. Adv. Mater. **25**, 5352 (2013).
4. 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 **66**, 201 (2014).
5. L. Xiao, J. Damien, J. Luo, H.D. Jang, J. Huang, Z. He. J. Power Sources **208**, 187 (2012).
6. L. D. Rotter, Z. Schlesinger, J. P. McCauley, Jr., N. Coustel, J. E. Fisher, and A. B. Smith III. Nature London **355**, 532 (1992).
7. H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, E. W. Seelig, R.P.H. Chang. Appl. Phys. Lett **72**, 2912 (1998).
8. Z. Chen, L. Dong, D. Yang, H. Lu. Adv. Mater. **25**, 5352 (2013).
9. L. Zhang, F. Zhang, X. Yang, G. Long, Y. Wu, T. Zhang, K. Leng, Y. Huang, Y. Ma, A. Yu, Y. Chen. Sci. Rep. **3**, 1408 (2013).
10. P. Simon and Y. Gogotsi. Acc. Chem. Res. **46**, 1094 (2013).
11. D. Vanderbilt and J. Tersoff. Phys. Rev. Lett. **68**, 511 (1992).
12. S. Gaito, L. Colombo, G. Benedek. Europhys. Lett. **44**, 525 (1998).
13. M. O'Keefe, G. B. Adams, and O. F. Sankey. Phys. Rev. Lett. **68**, 2325 (1992).
14. G. Benedek, L. Colombo, S. Gaito, E. Galvani, and S. Serra. J.Chem. Phys. **106**, 2311 (1996).
15. E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov, New Carbon Materials, 28, 273 (2013); E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. Phys. Solid State. **55**, 1754 (2013).
16. A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii. Phys. Status Solidi B **248**, 1879 (2011).

17. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone. *Science* **321**, 385 (2008).
18. F. Liu, P. Ming, J. Li. *Phys. Rev. B* **76**, 064120 (2007).
19. G. Van Lier, C. V. Alsenoy, V. V. Doren, and P. Geerlings. *Chem. Phys. Lett.* **326**, 181 (2000).
20. H. Zhao, K. Min, and N. R. Aluru. *Nano Lett.* **9**, 3012 (2009).
21. S.V. Dmitriev, J.A. Baimova, A.V. Savin, Yu.S. Kivshar. *Comp. Mater. Sci.* **53**, 194 (2012).
22. J.A. Baimova, L. Bo, S.V. Dmitriev, K. Zhou, A.A. Nazarov. *Europhys. Lett.* **103**, 46001 (2013).
23. Ю.А. Баймова, С.В. Дмитриев, А.В. Савин, Ю.С. Кившарь. *ФТТ* **54**, 4 (2012)
24. С.В. Дмитриев, Ю.А. Баймова, А.В. Савин, Ю.С. Кившарь. *Письма в ЖЭТФ* **37**, 13 (2011)
25. M. Shioya, E. Hayakawa, A. Takaku. *Journal of Materials Science* **31**, 4521 (1996).
26. J.A. Baimova, S.V. Dmitriev, K. Zhou, and A.V. Savin. *Phys. Rev. B* **86**, 035427 (2012)
27. М.Б. Белоненко, Н.Г. Лебедев, Н.Н. Янюшкина, М.М. Шакирзянов. *ФТТ* **52**, 1819 (2011).
28. Д.В. Завьялов, В.И. Конченков, С.В. Крючков. *ФТТ* **51**, 2033 (2009).
29. С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **53**, 617 (2011).
30. M. Pudlak, R. Pincak and V.A. Osipov. *Journal of Physics: Conference Series* **129** 012009 (2008).
31. V. Rosato, M. Celino, G. Benedek, S. Gaito. *Phys. Rev. B* **60**, 16 928 (1999).
32. A. Lundin, B. Sundqvist. *Phys. Rev. B* **53**, 8329 (1996).
33. O.F. Yagafarov, E.L. Gromnitskaya, A.G. Lyapin, and V.V. Brazhkin. *Journal of Physics: Conference Series* **215**, 012054 (2010).