Письма в ЖЭТФ, том 116, вып. 10, с. 716 – 723

Механические свойства алмазоподобных муаровых пленок

А. А. Артюх[+1)], *Л. А. Чернозатонский*[+*]

[+]*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 119334 Москва, Россия*

[*]*Школа химии и технологии полимерных материалов,*
Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, 117997 Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 октября 2022 г.
После переработки 11 октября 2022 г.
Принята к публикации 14 октября 2022 г.

Методами молекулярно-механического моделирования изучены механические свойства алмазоподобных пленок – муаровых диаманов Dn21.8, Dn27.8, Dn29.4, сформированных при гидрировании свернутых графеновых слоев под углом вблизи 30° и обычного Dn на основе биграфена в AB-упаковке. Рассчитаны их упругие модули. Показано, что для муаровых диаманов упругие константы заметно отличаются от подобных констант диамана Dn, а их разрыв наступает при бóльших деформациях, чем для последнего. Отклики на приложение сил в плоскости пленок оказались анизотропными для структур Dn21.8, Dn27.8, а для Dn29.4 практически изотропными. Показано, что прорыв при действии острия для Dn29.4 мембраны наступает при бóльших значениях силы, чем для мембраны из самого энергетически устойчивого диамана Dn27.8.

DOI: 10.31857/S1234567822220116, EDN: lzcoij

В последнее время появилось много работ, посвященных изучению свойств свернутых (*twisted*) графенов, слои которых повернуты относительно друг друга на угол Θ [1, 2]. Причем графеновые листы могут быть наложены друг на друга под заданным углом с точностью в 0.1° [3]. Такая возможность открыла для исследователей целое направление получения и изучения уникальных свойств свернутых молекулярно связанных слоев различного атомного состава, которое получило название *твистроника* [4].

С другой стороны, успехи в разработке методов получения ковалентно связанных нескольких *несвернутых* слоев графена путем функционализации их поверхности легкими атомами или молекулами привело к исследованиям свойств и возможных применений таких алмазоподобных пленок [5–7], названных в пионерской работе [8] *диаманами*, где на основе *ab initio* расчетов были описаны структуры и основные характеристики этих новых 2D материалов. Такие диаманы недавно были получены при гидрировании [9] и фторировании биграфенов [10]. Механизм возможного синтеза диаманов подробно описан в работе [11].

Возможности создать различные соразмерные муаровые сверхрешетки из двух монослоев, образующихся при определенных углах их свертки [12], привели к мысли получить 2D муаровый материал, в котором некоторые области бислоя связываются ковалентно (при трансформации их углеродных атомов из sp^2 в sp^3 гибридизацию) [2]. Было показано, что такие структуры обладают механическими свойствами, отличными от диамана (Dn) из *несвернутых* слоев биграфена. Однако не были исследованы механические свойства предсказанных недавно DnΘ диаманов, образованных при функционализации поверхности биграфенов, свернутых под близкими к 30° углами [12, 13]. Описанные в этих работах структуры показали отличные от обычных диаманов электронные свойства – широкую запрещенную зону ($E_g > 3$ эВ) и резонансный электронный спектр, что может быть востребовано в наноэлектронике и оптоэлектронике. Нам было интересно определить их упругие и прочностные свойства, важные для создания на их основе новых элементов опто- и электромеханических наноустройств, а также сравнить их с механическими свойствами свернутых биграфенов с диаманными областями [14].

Методика расчета. Все расчеты, представленные в данной работе, выполнены в рамках пакета GULP [15] с помощью молекулярно механического и молекулярно динамического моделирования. Межатомное взаимодействие задавалось с помощью потенциалов Бреннера и Леннарда–Джонса. Оптимизация структур производилась методом сопряженных градиентов.

Параметры и упругие характеристики структур. Рассматриваются четыре структуры биграфенов с адсорбированными атомами водорода:

1)e-mail: Anastasiia2000@mail.ru

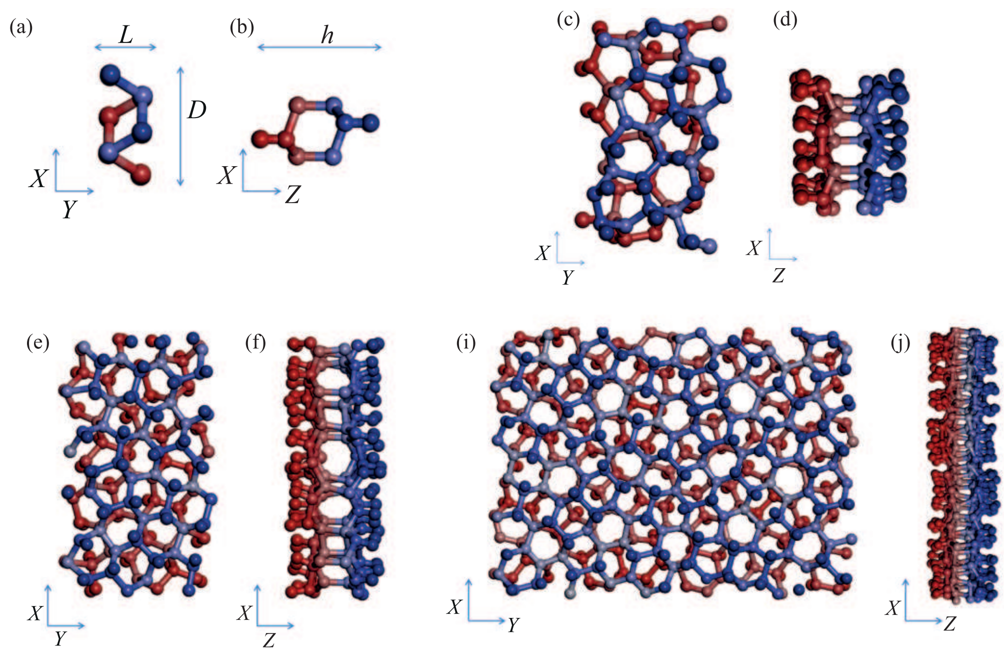

Рис. 1. (Цветной онлайн) Вид сверху и сбоку для расчетных ячеек (РЯ) структур: диамана Dn (a), (b), муаровых диаманов Dn21.8 (c), (d), Dn27.8 (e), (f) и Dn29.4 (i), (j); L и D – длина и ширина РЯ, а h – ее высота

три диамана Dn21.8, Dn27.8 и Dn29.4, а также для сравнения "обычный" Dn диаман на основе биграфена AB (Бернала) укладки [8].

Для рассмотренных структур была рассчитана энергия образования E_F по формуле:

$$E_F = \frac{E - E_C \cdot N_C - E_H \cdot N_H}{N_{\text{atom}}},$$

где E – общая энергия системы, E_C и E_H – энергия атома углерода в листе графена или водорода соответственно, N – общее количество атомов, N_H, N_C – количество атомов водорода и углерода соответственно в каждой расчетной ячейке (РЯ).

Затем были рассчитаны по известным формулам: эффективные модули Юнга и коэффициенты Пуассона μ в рамках упругого поведения структур при малых деформациях:

$$Y = \frac{F \cdot L}{S \cdot \Delta L}, \quad F = 2\frac{\partial E}{\partial L}, \quad \mu = -\frac{\Delta D}{D} \cdot \frac{L}{\Delta L},$$

где F – сила, действующая на структуру вдоль длины L каждой из сторон выбранной прямоугольной РЯ и площади ее поперечного сечения $S = D * (h + d)$, где $d = 3.35$ Å – стандартное межслоевое расстояние в графите; D и h – ее ширина и толщина (рис. 1), ΔL и ΔD – изменения длины структуры вдоль и поперек направления приложенной силы соответственно.

Для этого были выбраны (как обычно в подобных расчетах [14]) расширенные элементарные ячейки диаманов. Расчетные ячейки показаны на рис. 1. Результаты расчетов структур с параметрами представлены в табл. 1.

Самым энергетически выгодным из всех оказался диаман Dn, что совпадает с результатами работы [12]. Поскольку значение модуля Y для различных направлений исследованных структур отличалось на малую величину ± 2 %, то в табл. 1 приведен только эффективный модуль Юнга для смещений вдоль направления X. Он для обычного диамана Dn оказался сравним со значением Y, полученным для объемного алмаза [16], а для муаровых диаманов – меньшим. Это связано с тем, что на единицу площади для Dn диамана оказывается больше межслоевых C-C$'$ связей, чем в муаровых диаманах, где в ЭЯ напряжены часть ненаправленных по нормали к пленке связей между C- и C$'$ атомами соседних слоев и "перекрестными" C-C и C$'$-C$'$-атомами [12, 13]. Это означает, что для небольших деформаций, когда еще выполняется закон Гука, требуется прикладывать меньшую силу F в плоскости пленки – первоначально несколько гофрированные поверхности муарового диамана распрямляются из-за наличия таких C-C$'$ связей. Причем в диамане Dn27.8 число "перекрестных" H-C-C-H комплексов на единицу площади больше, а модуль Y меньше, чем в структуре Dn21.8. В высоко симметричной структуре диамана Dn связи C-H, C$'$-H$'$ и C-C$'$ (между слоями), а также C-C и C$'$-C$'$ связи остаются равномерно распределенными в плоскости пленки практически так же, как в алмазе при воз-

Таблица 1. Параметры и упругие характеристики структур

Структура	Энергия образования E_F, эВ	Модуль Юнга Y, ТПа	Коэффициент Пуассона μ	Длина L расчетной ячейки, Å	Ширина D расчетной ячейки, Å
Алмаз (эксперимент) [17]		1.1	0.15		
Dn	−0.11	1.1	0.06	2.53	4.37
Dn21.8	0.06	0.8	0.19	6.73	11.58
Dn27.8	0.06	0.7	0.20	8.96	15.49
Dn29.4	0.09	0.6	0.15	18.10	24.74

действии сил вдоль подобных плоскостей. Коэффициент Пуассона для муарового диамана с существующими C-C′ связями, в отличие от алмаза и Dn, направленными не по нормали, сравним со значением параметра μ для алмаза, поскольку изменения ΔL и ΔD происходят практически на одну и ту же величину. Но для обычного диамана, где в верхнем и нижнем слое С-атомы связаны с Н-атомами слабее, чем с "удерживающими" структуру углеродными атомами в примыкающих друг к другу слоях алмаза, величина μ почти в 2.5 раза меньше, чем для алмаза (см. табл. 1). Это, как будет показано ниже, приводит к бóльшему прогибу диска диамана Dn, чем для такого же по диаметру муарового DnΘ диска при одной и той же силе, приложенной к нему нормально через острие.

Далее проведено моделирование изменения энергетики рассмотренных структур при растяжении вдоль осей X и Y вплоть до их разрыва. Чтобы его увидеть на размерах бóльших, чем размер РЯ, как и в ранее рассмотренных случаях [15, 18], выбирались прямоугольные ($a \times b$) ячейки: Dn – 4.0×5.2 нм (16×12 РЯ); Dn27.8 – 4.6×5.3 нм (3×6 РЯ); Dn29.4 – 4.9×5.4 нм (2×3 РЯ). Такой размер ячеек выбран для того, чтобы при моделировании разрывов пленок исключить влияние граничных эффектов, которые обычно возникают при расчете с малыми размерами РЯ. При растяжении использовался метод, описанный в работе [19].

Изменение деформаций при приложении силы в различных направлениях муаровых диаманов, как и для Dn структуры [18], происходит не одинаково – наблюдается его сильная анизотропия. Это наглядно видно из рассмотрения изменений углов и длин связей для Dn, Dn21.8, Dn27.8 и Dn29.4 при их растяжении.

Изначально в Dn структуре все углы равны величине $109°85'$, а длины всех C-C связей 1.54 Å, что соответствует тетраэдрическому расположению атомов углерода. При растяжении $\varepsilon = 0.10$ ($\varepsilon_X = \delta_a/a$, $\varepsilon_Y = \delta_b/b$) в структуре обычного диамана, формируемого при полном гидрировании AB биграфена, значения четырех углов значительно уменьшаются до $107°40'$, делая структуру заметно несимметричной. Муаровые диаманы изначально имеют менее симметричные атомные структуры с отличными друг от друга C-C-C углами и C-C связями и несколько вспученными участками в РЯ (см. рис. 1). По мере растяжения эти участки делаются более плоскими относительно изначальной формы. Если в обычном диамане Dn по мере растяжения происходит удлинение всех C-C связей, то в структурах Dn27.8 и Dn29.4 при $\varepsilon = 0.15$ не все связи значительно удлиняются – рис. 2.

В случае приложения напряжения к диаману Dn27.8 (на участке РЯ) вдоль X разрыв наступает при деформации $\varepsilon_x = 0.34$, в другом направлении Y – при $\varepsilon_Y = 0.3$ – рис. 3 (внизу представлены первые шаги разрыва).

В случае растяжения диамана Dn21.8 разрывы начинаются при деформациях $\varepsilon_x = 0.31$ и $\varepsilon_y = 0.33$. При деформациях $\varepsilon_x = 0.35$ и $\varepsilon_y = 0.4$ наблюдается уже значительное разрушение структуры. При $\varepsilon_x = 0.36$ и $\varepsilon_y = 0.37$ наблюдается четкая граница разрыва и фактически полное разрушение листа, когда между двумя частями листа остаются отдельные C-C связи.

В процессе растягивания диаманов Dn21.8 и Dn27.8 сначала формируются дефекты в виде топологических пентагон/гептагон углеродных дефектов, а потом при разрыве отдельных связей между ними образуются "наноотверстия" (см., например, фрагменты на рис. 4). По мере растяжения при $\varepsilon > 0.3$, формируется все больше и больше многоугольников вблизи первых дефектов, которые выстраиваются в длинную цепочку, а затем при $\varepsilon > 0.35$ происходит разъединение разорванных областей с цепочками атомов между ними.

На рисунке 5 для сравнения приведены соответствующие зависимости для обычного диамана Dn. Для него величины критического напряжения в момент появления разрыва ($\varepsilon_x = 0.21$ и $\varepsilon_y = 0.23$), на-

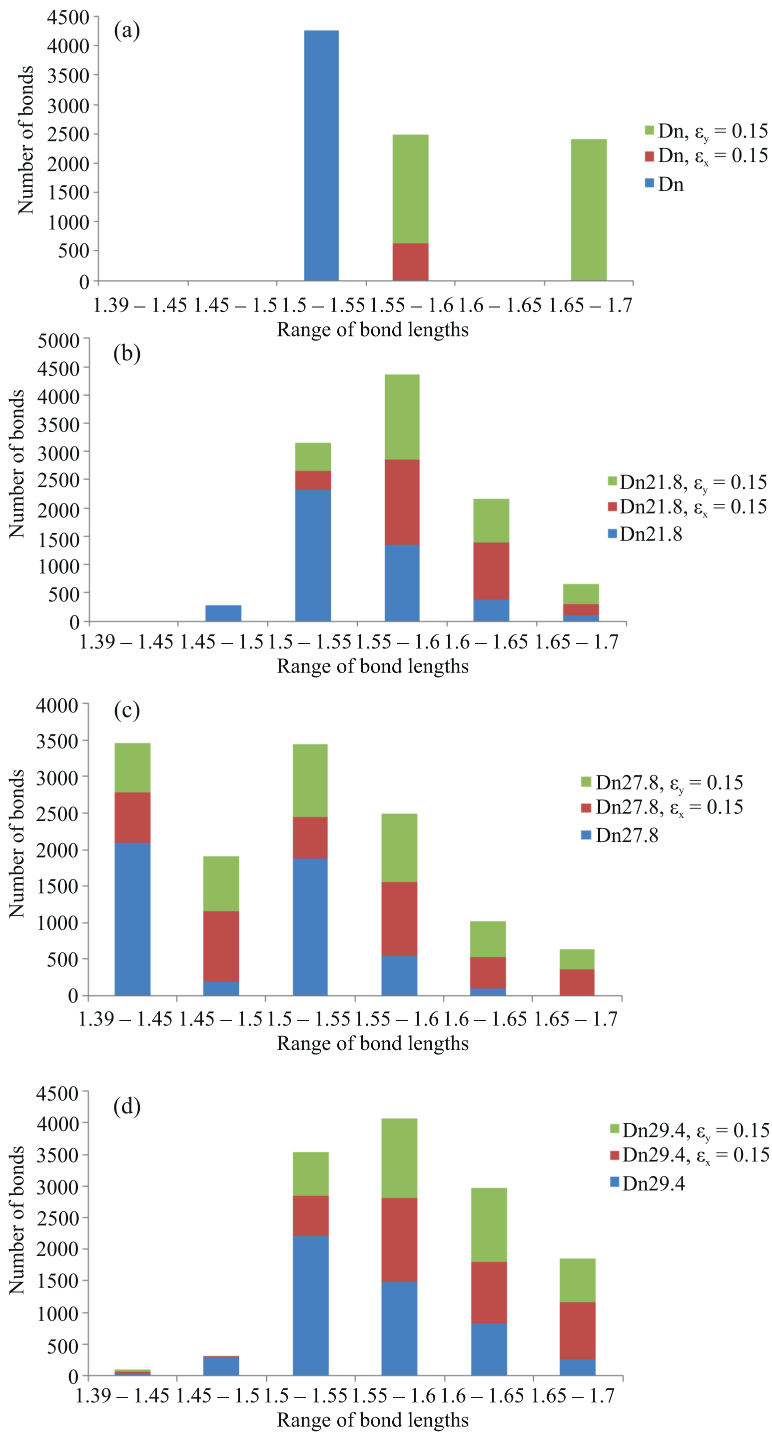

Рис. 2. (Цветной онлайн) Гистограммы длин связей в Dn21.8, Dn27.8 и Dn29.4 при деформации $\varepsilon = 0$, $\varepsilon_x = 0.15$ и $\varepsilon_y = 0.15$

ходятся в хорошем соответствии с результатами работы [18].

Модуль Юнга и прочность на разрыв для диамана Dn также зависит от направления приложения силы в плоскости пленки: для разных направлений модуль Юнга и кривые напряжение/деформация отклоняются друг от друга примерно на 10 %, как показано в работе [18]. И в нашем случае при растяжении Dn структуры (см. рис. 1a) вдоль X-координаты, близкой к направлению "кресло", а разрыв начинается раньше для этого направления приложения сил, чем в "зигзаг" Y-направлении.

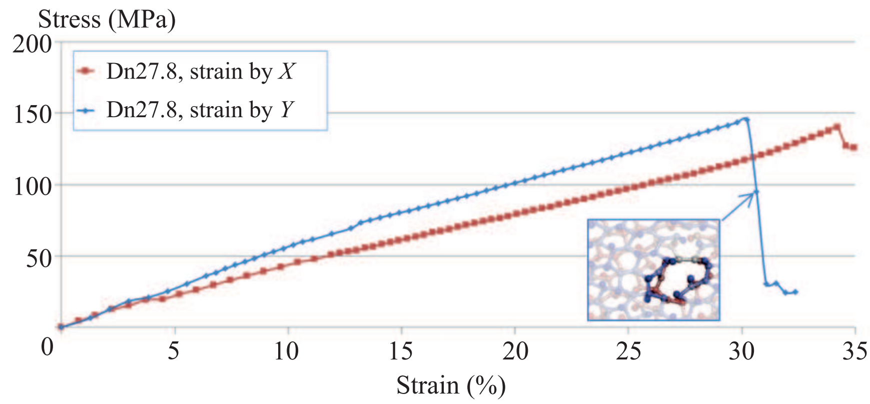

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость изменения напряжения структуры Dn27.8 от величины деформации вдоль осей X и Y

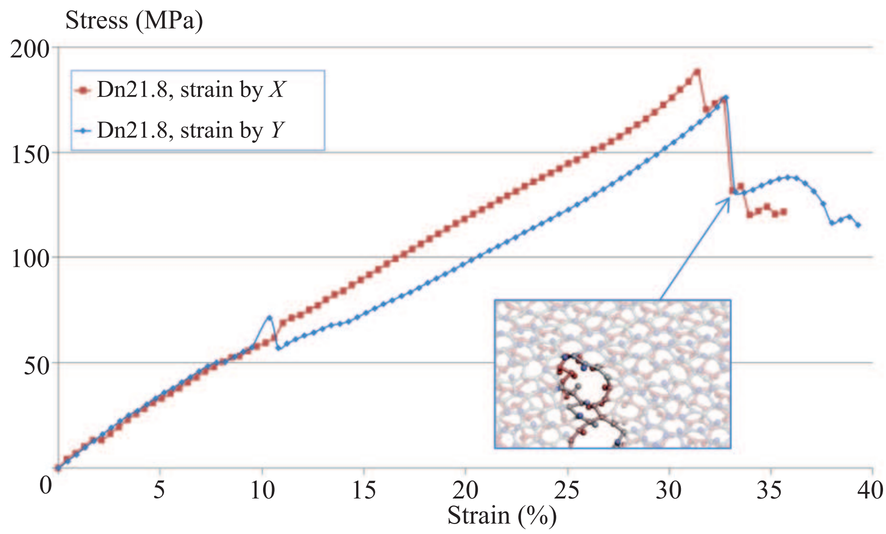

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость изменения напряжения структуры Dn21.8 от величины деформации вдоль осей X и Y; на вставке – кусок РЯ с изображением начала разрыва при приложении силы вдоль направления X (синим обозначены атомы верхнего слоя, бежевым – нижнего слоя)

Отличительная особенность диамана Dn29.4 заключается в том, что моменты начала трансформаций его решетки (при ε_x и $\varepsilon_y \approx 0.24$) и величины критических деформаций разрыва вдоль X и Y направлений (ε_X, $\varepsilon_Y \approx 0.4$) по нашим расчетам, подобным рис. 3–5, практически совпадают. Дело в том, что в структуре Dn29.4, где угол разворота листов относительно друг друга составляет практически 30°, и верхний слой содержит "кресло" цепочки С-атомов почти в том же направлении, что и "зигзаг" цепочки в нижнем слое (см. рис. 6 b, c). Поэтому растяжение вдоль X координаты РЯ приводит к такой же ее деформации, как при действии силы вдоль оси Y, поскольку ее воздействие на пленку Dn29.4 как бы "усредняется" однонаправленным присутствием в структуре обоих типов взаимодействующих С-атомных цепочек.

Таким образом, расчет показывает, что при растяжении в плоскости муаровых диаманов Dn21.8, Dn27.8 и Dn29.4 их разрывы наступают при бóльших деформациях, чем в Dn структуре. Это прямо связано с ранее описанным пояснением разности их механических характеристик.

Разрыв мембраны при воздействии щупа. Поведение мембран из диаманов под воздействием щупа были проведены сначала в первой работе 2009 г. [8], а затем недавно более подробно исследованы на мембране частично гидрированного биграфена с углом свертки 7.34° [14] и квазикристалла диамана [20]. Здесь мы провели моделирование разрыва круглых мембран Dn27.8 и Dn29.4 диаметром 7 нм при надавливании острием нанощупа на их центр при фиксированных краях (по методике работы [8]). Расчет проводился до того момента, когда острие прорывало

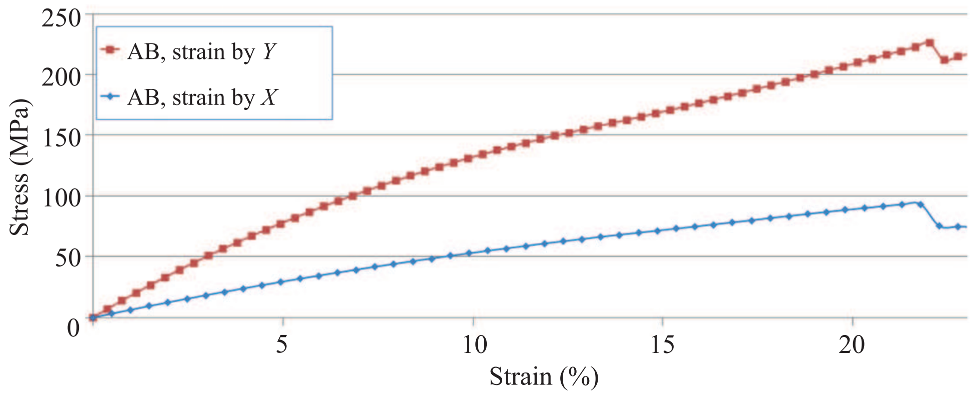

Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимость изменения напряжения структуры Dn от величины деформации вдоль осей X и Y

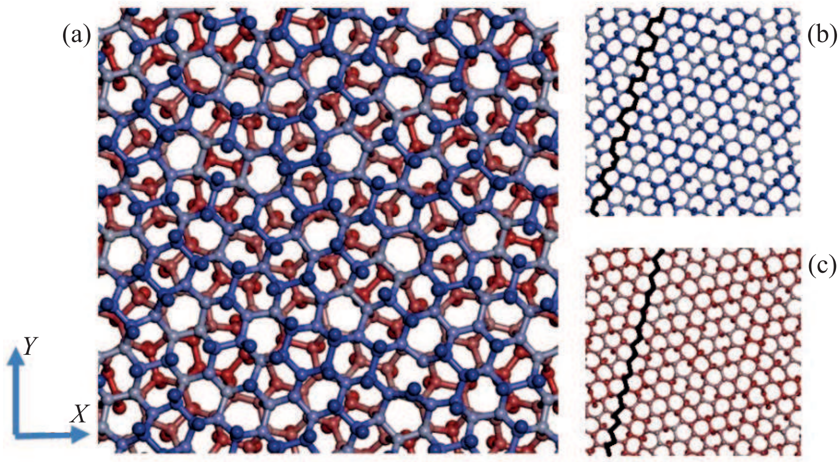

Рис. 6. (Цветной онлайн) Виды сверху диамана Dn29.4: фрагмент структуры РЯ (a), его верхний слой (b) и нижний слой (c), в них жирные ломаные линии – однонаправленные зигзаг и “кресло” цепочки С-атомов

мембрану (рис. 7). Динамика прогиба этих мембран отличается от описанных ранее [8, 20]: при продавливании Dn27.8 мембрана прогибается почти равномерно от середины и до края, тогда как для мембраны из диамана Dn29.4 наблюдается прогиб, более локализованный в центре, по-видимому, за счет более жестких неоднородно направленных связей между углеродными атомами [12, 20].

Мембраны диаманов Dn27.8 и Dn29.4 прогибаются без разрушений вплоть до критических глубин $\delta_c = 11$ Å и 9.4 Å, соответственно. При этом величина приложенной к мембране Dn29.4 “критической” силы $F_c = 265$ нН оказывается на 4 % выше, чем для мембраны Dn27.8. Это говорит о бóльшей жесткости Dn29.4 диамана – аппроксиманта квазикристалла, который оказался более жестким [20] по сравнению с несвернутым диаманом Dn.

Таким образом, в работе было обнаружено, что 2D муаровые структуры Dn21.8, Dn27.8 и Dn29.4 обладают отличными от несвернутого диамана Dn упругими свойствами, их разрыв происходит при бóльших продольных растяжениях, а также для прорыва таких муаровых мембран острием необходимо приложить к нему бóльшую силу, что говорит об их более высокой жесткости. Отметим, что в рассмотренных 2D алмазоподобных пленках с муаровой атомной сверхрешеткой должны при механических воздействиях наблюдаться и специфические опто- и электромеханические эффекты [21]. Поскольку в муаровых бислойных структурах можно изменять резонансные пики плотности электронных состояний приложением внешних механических напряжений [22], то будет интересно это использовать в нелинейной оптике для управления генерацией высших гармоник и смешения волн высокого порядка (см., например, [23]). Такие предполагаемые эффекты потребуют отдельного изучения.

Проведенные исследования позволяют полагать, что муаровые диаманы с подобной алмазоподобной структурой смогут удовлетворить необходимым

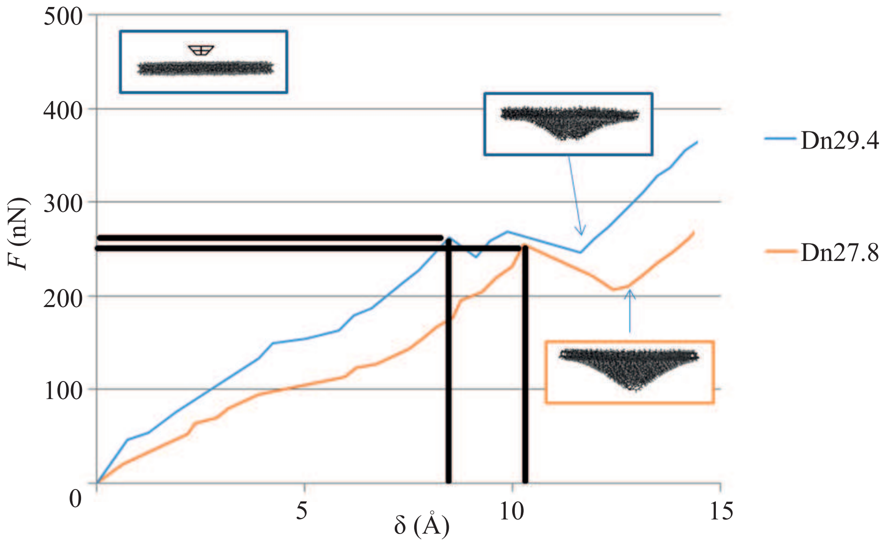

Рис. 7. (Цветной онлайн) Прогиб Dn27.8 и Dn29.4 мембран диаметром 7 нм глубиной δ в их центре под воздействием силы F на наноиндентор. На вставках – вид сбоку на мембраны: вверху – схема начального положения нанощупа, ниже – результаты прорыва мембран Dn29.4 и Dn27.8

требованиям для создания разнообразных слоистых наносистем с уникальными механическими свойствами, что делает их перспективными материалами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта # 22-22-01006.

Расчеты выполнены с использованием Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (МСЦ РАН). Авторы благодарны В. А. Демину за плодотворные обсуждения и замечания.

1. Y. Cao, V. Fatemi, A. Demir, S. Fang, S. L. Tomarken, J. Y. Luo, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, R. C. Ashoori, and P. Jarillo-Herrero, Nature **556**, 80 (2018).
2. A. R. Muniz and D. Maroudas, Phys. Rev. B **86**, 075404 (2012).
3. S. J. Ahn, P. Moon, T.-H. Kim, H.-W. Kim, H.-C. Shin, E. H. Kim, H. W. Cha, S.-J. Kahng, P. Kim, M. Koshino, Y.-W. Son, C.-W. Yang, and J. R. Ahn, Science **361**, 782 (2018).
4. Z. Hennighausen and S. Kar, Electronic Structure **3**, 014004 (2021).
5. L. Zhu, W. Li and F. Ding, Nanoscale **11**, 4248 (2019).
6. D. Qiu, Q. Wang, S. Cheng, and N. Gao, Results in Physics **13**, 102240-6 (2019).
7. S. Gupta, J.-H. Yang, and B. I. Yakobson, Nano Lett. **19**, 408 (2019).
8. L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, A. G. Kvashnin, and D. G. Kvashnin, JETP Lett. **90**, 134 (2009).
9. F. Piazza, M. Monthioux, P. Puech, I. Gerber, R. Wiens, G. Paredes, and C. Ozoria, Carbon **145**, 10 (2019).
10. P. V. Bakharev, M. Huang, M. Saxena, S. W. Lee, S. H. Joo, S. O. Park, J. Dong, D. C. Camacho-Mojica, S. Jin, Y. Kwon, M. Biswal, F. Ding, S. K. Kwak, Z. Lee, and R. S. Ruoff, Nat. Nanotechnol **15**, 59 (2020).
11. Л. А. Чернозатонский, В. А. Демин, Письма в ЖЭТФ **115**(3), 184 (2022).
12. L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, and D. G. Kvashnin, Journal of Carbon Research C **7**, 17 (2021).
13. L. A. Chernozatonskii, K. P. Katin, V. A. Demin, and M. M. Maslov, Appl. Surf. Sci. **537**, 148011 (2021).
14. M. Chen, A. Weerasinghe, A. R. Muniz, A. Ramasubramaniam, and D. Maroudas, ACS Appl. Nano Mater. **4**(8), 8611 (2022).
15. J. D. Gale and A. L. Rohl, Mol. Simul **29**, 291 (2003).
16. K. A. Klein and G. F. Cardinale, Proc. SPIE **1759**, Diamond Optics V, 178 (1992).
17. A. R. Muniz, A. S. Machado, and D. Maroudas, Carbon **81**, 663 (2015).
18. Y.-C. Wu, J.-L. Shao, Z. Zheng, and H. Zhan, J. Phys. Chem. C **125**, 915 (2021).
19. Y.-X. Du, L.-J. Zhou, and J.-G. Guo, preprint, https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-748572/v1.

20. L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, and D. G. Kvashnin, Appl. Surf. Sci. **572**, 151362 (2022).
21. В. А. Грешняков, Е. А. Беленков, ЖЭТФ **160**, 884 (2021).
22. L. A. Chernozatonskii, A. A. Artyukh, A. G. Kvashnin, and D. G. Kvashnin, ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 55189 (2020).
23. Б. Р. Авчян, А. Г. Казарян, К. А. Саргсян, Х. В. Седракян, Письма в ЖЭТФ **116**, 426 (2022).