Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 538.9: 539.213.2

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ МЕХАНИЗМЫ В АРМИРОВАННЫХ ГРАФЕНОМ СЛОИСТЫХ И МАТРИЧНЫХ МЕТАЛЛОКОМПОЗИТАХ. ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

В.А. Полухин, Э.Д. Курбанова

ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения РАН»

620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.375

Аннотация: В статье проведен сравнительный анализ результатов МД-моделирования и опытных данных – свойств нанокompозитов (металл/графен, $Me: Mg, Al, Cu, Ni, Ti$). Обсуждены перспективы улучшения структурной и термодинамической стабильности интерфейсных состояний металл/графен, определяющих также прочностные характеристики рассматриваемых нанокompозитов.

Ключевые слова: графен, металлические нанопленки, гибридизация, сорбция, интерфейс, слоистый нанокompозит, армирование, термостабильность, деформация.

1. Введение

В настоящее время именно металл/графеновые (Me/G) нанослойные композиты оказались наиболее востребованными не только в спинтронике, но и в дизайне реакторных материалов стойких к радиационному разрушению, принимая во внимание их способность к структурному восстановлению – «залечиванию» радиационных дефектов [1-3]. И этим свойством такие материалы обладают благодаря энергетически-активированным (под действием радиации) процессам реструктурирования интерфейсных подсистем – восстановления под действием графена – перестройкой поврежденных многоатомных суперячеек муаровой морфологии прилегающих к листам графена металлических суперрешеток. Поэтому дизайн с армированием графеном – листами металлических нанопленок в слоистых, а в матричных – предкристаллизационным диспергированием расплавов наностопками металлокомпозитах, актуален. Благодаря графену достигаются скорости зарядапереноса в интерфейсных зонах слоистых нанокompозитов: $\sim 15 \times 10^3 \text{ см}^2/(B \times S)$ с омическим сопротивлением $\sim 350 \Omega/S$ [4]. Синтезируемые материалы приобретают ранее недостижимую прочность – ввиду сильных связей на разрыв (130 ГПа, модуль Юнга гексагональных плоскостей $\sim 1 \text{ ТПа}$ [3]) с инициацией сети флуктуационных дефектов – узлов Стоуна–Уэйлса с локальной и повышенной энергетикой образованных из 5– и 7–угольников крестообразных координат. Перераспределением такой энергии от графена к металлу адатомами последнего преодолеваются диффузионные барьеры (ΔE_{diff}) и обеспечивается реструктуризация поврежденных треками частиц радиационных распадов участков нанокompозита. Точки плавления никель/ G и титан/ G слоистых нанокompозитов сдвигаются выше на более 1000 К в сравнении с точкой

плавления макрообразцов чистых металлов, а также и самых жаропрочных современных никель-титановых сплавов (лопаток авиационных турбин) [2]. Помимо улучшения прочностных характеристик резко повышается и устойчивость таких слоистых композитов к термическим воздействиям и разрушению интерфейсной структуры (Me/G).

2. Адсорбционные упрочняющие интерфейсные пары G/Me

Повышение прочностных характеристик слоистых металлических нанокompозитов действительно может быть существенным в рамках технологии армирования графеном составляющих слоистый композит металлических пленок, где интерфейсные пары $G/(Me: Al, Cu, Ni \text{ и др.})$ и будут дополнительным упрочняющим элементом с достижением тонкой дисперсности, описываемой уравнением Холла-Петча. Так прочность σ_d растет в соответствии с обратно-квадратичным корнем от достигнутого диспергированием структуры значения диаметра (d) зерна (k – константа):

$$\sigma_d(d) = \sigma_0 + k \times d^{-1/2}. \quad (1)$$

В одной из первых успешных работ CVD-синтеза слоистого нанокompозита, упрочненного $2D$ –кристаллическим графеном (осаждением атомов C на подложку), почти на 85 %, как установлено послеоперационным наблюдением рамановской спектроскопией, что атомами углерода формировалась гексагональную плоскость с приемлемым параметрическим соотношением решеток графена и $2D$ –кристалла ($G/2D=1/2,15$). Эти монолисты графена затем переносились определенной процедурой [3, 6] на идеально чистые поверхности (с чистотой до одного атома).

Медь/графен

Так слоистый нанокompозит, синтезированный на основе меди с формированием упрочняющих интерфейсных прослоек из монолистов графена/ Cu с повторяющимся интервалом 70 нм, обладал сверхпрочностью от 1,5 ГПа, т.е. с 500 превышением таковой поликристаллических образцов меди [3]. Образцы нанокompозита – в виде наностержней (наноцилиндров, построенных мультислойной упаковкой интерфейсных пар нанопленок металла и графена) тестировались приложением на основания цилиндров нагрузки сжатия с записью диаграмм «stress-strain» и сканированием продольных сечений для анализа структурных деформаций, вызванных нагрузкой сжатия. Данные сравнивались с предсказанными квантово-механической версией МД [3,5].

Нанопленки чистых металлов готовились по такой же послойной технологии, как и слоистые композиты – нанопластины Cu с толщиной в

100 нм синтезировались CVD-методом на оксидированных кремниевых подложках. Испытуемый цилиндрический образец высотой в 600 нм затем подвергался сжатию с нагрузкой в 600 МПа, вызывавшей в нем 5 % пластическую деформацию. Такой же результат 5 % пластической деформации для монокристалла (111) диаметром в 256 нм достигался при нагрузке 580 МПа [3], что в обоих случаях гораздо ниже (в 2,5 раза) прочности для слоистого нанокompозита Cu/G 100 нм с достижением 5 % пластической деформации при 1,5 ГПа.

Ni/графен

Полученный по той же технологической схеме армированный монослоями графена Ni с интервалами между упрочняющими интерфейсными слоями в 100 нм обладал прочностью 4,0 ГПа, т.е. с увеличением прочности в 100 раз по отношению к взятому за эталон такого же поликристаллического образца. Так пластическая деформация в 3 % для монокристалла (111) с диаметром 200 нм достигалась при нагрузке 1,2 ГПа – 52 % от теоретически возможной [6]. Тогда как 5 % деформация для цилиндрического образца слоистого нанокompозита Ni/G (высотой 70 нм) была получена при нагрузке сжатием при 4,0 ГПа. Такой же синтез проводился с вариацией интерфейсных интервалов как и для нанокompозита на основе Cu интервалами Δd в 70, 125, 200 нм, на основе Ni с интервалами 100, 150, 300 нм с последующими экспериментами – тестированием полученных нанокompозитов (стержней) на прочность и анализом ТЕМ, а также рамановских спектров после компрессионных испытаний образцов [6].

Mg/G – литой матричный нанокompозит

Также нами разработана технология получения армированных высокопрочных матричных нанокompозитов кристаллизацией расплавов с предварительным их диспергированием порошком пластинчатой формы – из графеновых наностопок со среднестатистическим размерами – длиной в 14 микрон и толщиной 10–20 нм [4]. Хотя при выбранной форме графеновых стопок диспергирующего компонента армирующий эффект был ниже ожидаемого (прочностных характеристик), однако сами процессы синтеза все-таки более операбельны с учетом химической стабильности порошка. При получении литого нанокompозита Mg/G расплав Mg при 970 К диспергирование порошком из графеновых наностопок велось с параллельной обработкой мощным ультразвуком для равномерности диспергирования графена. Затем применялась

ИПД-технология для более высокой степени гомогенизации графеновых инклюзий и реструктурирования зеренной структуры.

Al / G – порошковый матричный нанокомпозит

На основе Al также был разработан синтез армированных графеном высокопрочных матричных нанокомпозитов с применением методов порошковой металлургии (с включением стадий контролируемых химических процессов) [4]. Первым шагом был синтез стопок-наночастиц графенового оксида толщиной примерно в полтора нанометра с количеством гексагональных плоскостей не более 5. Параллельно производились порошки алюминия, каждая частица которых представляла собой планарную (2D) чешуйку толщиной в 2 мкм, покрытую гидрофильными ПАВ-мембранами. Порошки графенового оксида и плакированных ПАВ алюминиевых чешуек смешивались и полученная порошкообразная смесь подвергалась термообработке в соответствии с технологически выверенным температурным профилем с целью восстановления графеновых частиц-наностопок, диспергированных в объеме полученного металл-графенового нанокомпозита.

Тестирование образцов

На рис. 1 представлены результаты тестовых испытаний (в координатах «нагрузка сжатия» – «деформация» нанослоистых композитов Ni с вариацией интерфейсных интервалов Δd при 100, 150, 300 нм. Так пластическая деформация в 5 % имела место при нагрузке 4,0 ГПа. Таким образом, 5 % сдвиговая пластическая деформация (составляющая 52 % от теоретической) соответствует сжатию образца Ni нагрузкой $G_{sh} / 10 = 7,6$ ГПа, где G_{sh} – модуль сдвига.

Если же представить графически в логарифмических координатах зависимость сдвиговой деформации $\sigma(\Delta d)$ и нагрузки P , то тангенсы углов наклона построенных касательных нанослоистых композитов G / Si и G / Ni, приобретают значения: -0,402 и -0,537 [3], что согласуется с представленной в тех же логарифмических координатах экспоненциальной зависимостью Холла-Петча ($\sigma \sim \Delta d^{-1/2}$). Для сравнения с результатами для армированных графеновыми плоскостями нанокомпозитов с нанопленками Ni с твердостью в 6,85 ГПа и модулем Юнга в 252,76 ГПа. Тогда как нанокомпозиты с диспергированным графеном в слоистой матрице из нанопленок Ni соответственно обладают более низкими прочностными характеристиками – по твердости 1,81 ГПа и модулем Юнга 166,70 ГПа. Но это почти четырехкратное превосходство по твердости по сравнению с

наноккомпозитами из металлических нанопленок без операции диспергирования графена в слоистой матрице [7].

Рис. 1. Результаты тестовых испытаний нанослоистых композитов Ni : (а) в координатах «нагрузка сжатия» – «деформация»; (б) зависимость 5% пластической деформации $\Delta l/l$ от вариации интерфейсных интервалов Δd при 100, 150, 300 нм [3].

3. Анализ результатов эксперимента и МД-моделирование

Проанализируем результаты исследований механических характеристик (тензоры напряженности и модули упругости) в масштабе атомных нанокординат (порядка 10 нм). Анализ тестирования результатов показал, что микротвердость армированных графеном наноккомпозитов G/Mg в сравнении с таковой слитков чистого магния оказалась существенно выше – для матричного наноккомпозита с долей в 1,2% армирующего графенового наполнения 66 кг/мм^2 , что на 78% превышает значение 37 кг/мм^2 слитков чистого магния приготовленных с такими же техническими условиями [4]. Этот результат был получен благодаря G -армированию, прочными связям атомов C и Mg , а также достигнутой при мехобработке когерентностью координат их границ, формированием непроницаемых для дислокационных движений в металле граничащих гексагональных плоскостей графена. Наноккомпозит G/Al , получен более сложным синтезом в сравнении с технологией для композита G/Mg . При тестировании G/Al образцов растяжением на разрыв при критической нагрузке в 256 МПа зафиксировано максимальное 13% удлинение, что выше 5% стандартных предъявляемых к готовым изделиям. Качественное изменение морфологии поверхности состояло в появлении на поверхности образца по всей его длине равномерно распределенных микроскопических трещин-углублений, как некоего подобия «трансфера деформаций» вдоль силовых линий (по всей длине образцов). Что резко контрастирует с механизмом разрыва литых образцов с появлением лишь одной деформационной шейки, как места потенциального разрыва литых образцов. Деформационные изменения

($\Delta l/l \sim 23\%$) в нанослоистых композитах из 100 нм фольг *Cu* и *Ni*, армированных плоскостями графена, тщательно были проанализированы с применением высоковольтной электронной микроскопии. Выявлено [3], что дислокационные скопления высокой плотности действительно были сконцентрированы именно в пограничных интерфейсных слоях, подтвердив (с привлечением также ПЭМ-in situ; Nysitron Picoindenter (PI-95) in an FEI Tecnai G2 F20 microscope) их функцию как эффективного блокирования «ползущих» дислокационных и дисклинационных (скользящих) движений.

Рис. 2. Температурная релаксация напряжений σ_{zx} (а) и σ_{zy} (б) в плоскости пленок металлов: 1 – *Al*, 2 – *Ni*, 3 – *Ti*. Типичный механизм блокирования графеном движения ядра скользящей дислокации (в).

Для выявления существенной разницы вызванных нагрузкой сжатия деформационных изменений, атомной динамики и реструктурирования целесообразен параллельный МД расчет модельных композитов (а) из армированных графеном нанофольг (из 4–6 атомных монослоев) и (б) компактированных только на основе фольг из таких же металлических плоскостей. Так образцы *Ni* были представлены столбчатыми кластерами (диаметром 10 нм) (а) собранными на основе армированных графеном (111) – плоскостей и (б) только кристаллитами из плоскостей (111). Были добавлены точно такие же модели, но с точечными дефектами и линейными – дислокационными скользящими. Диагностика многочастичных потенциалов, рассчитанных в рамках теории функционала плотности [7] (версии погруженного «embedded» атома – ЕАМ), и модели в целом – проведена путем расчета энергии дефектов упаковки плоскостей, результат 124 мДж/м² т.е. в хорошем согласии с

экспериментом, $125\text{--}128 \text{ мДж /м}^2$ [3, 5, 8]. Потенциалы взаимодействия атомов переходных металлов с атомами углерода, как показывает практика расчетов, вполне приемлемо описывается потенциалом Ван-дер-Ваальса, параметризованным по результатам *ab initio* расчетов.

Так для МД-модели интерфейса Al/G [3] с наименьшей энергией когезии металл-графен (в сравнении с при Ni/G , Ti/G и одностороннем покрытии) разупорядочения координаций атомов Al и термоактивируемая их самосборка в виде плоской капли, вытянутой (как для Ni и Ti) в направлении координаций «зигзаг» в силу доминирования сил взаимодействия именно в направлении «кресло») наблюдались в интервале $2550\text{--}2650 \text{ К}$, и атомы Al , несмотря на испарение, удерживались вплоть до температур $3250\text{--}3350 \text{ К}$ (т.е. на 1000 К ниже в сравнении с гибридными связями $d_z - \pi_z$ в интерфейсах Ni и Ti).

И при анализе тензоров σ_{zx} и σ_{zy} их отрицательные значения в пленке Al (см. линию 1 на рис. 2) можно объяснить релаксацией, возникших в ней из-за кристаллографических несоответствий начального наложения с решеткой графена деформационных напряжений. В моделируемых выше интерфейсах взаимодействий пленок Ni и Ti (см. линии 2 и 3 на рис. 2) с графеном появляются достаточно сильные в металлических подсистемах напряжения, постепенно исчезающие с повышением температуры. Однако термостабильность и прочностные характеристики интерфейсов (модули сдвига) даже с двумя пленками $Me/G/Me$ повышаются на 90% с дополнительным армированием графеном ($G/Me/G/Me/G$), гасящими терморазупорядочение (в Al до 2100 К , в Ti и Ni до 3400 К) [2, 5, 6]. Так что механику движения дислокаций, введенных также в модели (армированного и неармированного образцов) с заданными векторами Бюргерса можно также считать вполне корректной. Так исходная МД-модель (без графена) вполне приемлемо к реальности описывает и движение, и трансформации краевой дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[0 \ 1 \ 1]$, скользящей вдоль плотноупакованной диагональной плоскости $[1 \ 1 \ 1]$. На рис. 2 в схематично представлен типичный механизм гашения листом графена скользящей дислокации (пиннинг ее ядра). Механические испытания образцов и на изгиб подтвердили еще раз высокие прочностные характеристики нанослоистого композита Ni/G , поскольку его интерфейс образован не физической адсорбцией, а хемосорбцией с формированием сильных гибридных открытых связей d – переходного металла и s -связей углерода (орбиталей графена). Графен, как монолист, непрерывно испытывающий волнообразные флуктуации (как фактор такой уникальной стабильности 2D-кристалла углерода) с отклонением целых групп атомов C от

среднестатистической плоскости и покрытый сеткой также его стабилизирующих дефектов Стоуна-Уэйлса, тем не менее обладает очень высоким модулем на изгиб (0,192 нано-ньютон-нм [4], да и высокую энергию когезии (сцепления) E_c благодаря тем же уникально сильным связям гибридизации, $E_c = 24$ эВ и это при столь малой плоскости контакта с диаметром опытного образца всего в 200 нм диаметром.

4. Заключение

По результатам МД-моделирования установлено мультислойные границы в нанокompозитах из металлических пленок (с интерфейсом Cu/Ni) не препятствуют дислокационным движениям – эти границы имеют низкие активационные энергетические барьеры и легко преодолеваются дислокационными скольжениями. При этом дислокации блокируются и накапливаются (т.е. имеет место их сток) во второй по отношению к графену координационной плоскости Ni (своеобразный пиннинг), не преодолевая условное «препятствие» в виде сетки связей $C-C$, что и подтверждено анализом *in situ*, *ex situ* (ПЭМ, СТМ и др.) [3].

Библиографический список:

1. **Polukhin, V.A.** Stability and thermal evolution of transition metal and silicon clusters / V.A. Polukhin, N.A. Vatolin // Russian Chemical Reviews. – 2015. – V. 84. – № 5. – P. 498-539.
2. **Kurbanova, E.D.** The comparative analysis of dependence on temperature of diffusion and strength characteristics of graphene reinforced Al, Ni and Ti films / E.D. Kurbanova, V.A. Polukhin, A.E. Galashev // Letters on materials. – 2016. – V. 6. – I. 4. – P. 271-275.
3. **Kim, Y.** Strengthening effect of single-atomic-layer graphene in metalgraphene nanolayered composites / Y. Kim, J. Lee, M.S. Yeom et al. // Nature Communications. – 2013. – V. 4. – Article № 2114. – 7 p.
4. **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.
5. **Liu, X.** Metals on graphene: interactions, growth morphology, and thermal stability / X. Liu, C.-Z. Wang, M. Hupalo et al. // Crystals. – 2013. – V. 3. – P. 79-111;
6. **Frick, C.P.** Size effect on strength and strain hardening of small-scale [111] nickel compression pillars / C.P. Frick, B.G. Clark, S. Orso, A.S. Schneider, E. Arzt // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – V. 489. – I. 1-2. – P. 319-329.
7. **Polukhin, V. A.** Stability, atomic dynamics, and thermal destruction of the d metal/graphene interface structure / V.A. Polukhin, E.D. Kurbanova, N.S. Mitrofanova // Russian Metallurgy (Metally). – 2017. – V. 2017. – I. 2. – P. 116-126.
8. **Meng, L.** Molecular dynamics simulation of chemical vapor deposition graphene growth on Ni (111) surface / L. Meng, Q. Sun, J. Wang, F. Ding // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V. 116. – I. 10. – P. 6097-6102.