**Закалка жидкого углерода на алмазной подложке: эксперимент и молекулярно-динамическое моделирование**

Дождиков В.С., Башарин А.Ю., Левашов П.Р.

*Объединенный Институт Высоких температур РАН, Россия*

*Ижорская 13 стр. 2, Moсква 125412, vdozh@ihed.ras.ru*

В настоящее время авторами ведется интенсивный поиск путей практического использования жидкого углерода. Анализ ситуации с жидкими металлами и сплавами показывает, что одним из таких направлений может быть закалка жидкого углерода. С фундаментальной точки зрения определение значений скорости закалки жидкости и предельного переохлаждения расплава расширяют наши представления о веществе и связаны с его основополагающими свойствами. Аморфные металлы и сплавы обладают твердостью, отличными трибологическими свойствами, необычными магнитными свойствами и находят практическое применение, как и нанокомпозиты, получаемые при отжиге аморфизованных жидких сплавов. Широко используется также пленочный аморфизированный углерод, получаемый магнетронным напылением и другими методами [1, 2], а отожженный аморфный углерод дает весьма необычные структуры [3].

Особый интерес представляет структура быстрозакаленного вещества, однако при этом надо помнить, что не всегда структура жидкости тождественна структуре аморфного вещества, закаленного из расплава.

В данной работе жидкий углерод закаливался в результате расплавления дисперсного высокоориентированного графита (ВОПГ) непосредственно на грани (111) природного алмаза импульсом лазера (мощностью 3 Дж, длительностью 1 мс) в атмосфере гелия с давлением 30 МПа, превышавшем давление в тройной точке углерода графит---жидкость---пар. В результате контакта жидкого углерода с изначально холодной алмазной подложкой, он затвердевал в различных твердых формах, в том числе и в аморфной. Определение структуры затвердевшего углерода проводилось на шлифе образца в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения TITAN 200/300. Шлифы вырезались перпендикулярно подложке, приваривались ионами галлия к медной сетке электронного микроскопа и утонялись по самой передовой на сегодня технологии сфокусированного ионного пучка в сдвоенном электрон-ионном растровом микроскопе Helios.

На межфазной границе алмазная подложка---переплав, рассмотренной с атомным разрешением, в области переплава, были обнаружены участки с аморфной структурой, при этом алмаз подложки не был графитизирован. Этот вывод можно сделать по наличию характерных точечных рефлексов, соответствующих алмазной решетке, на картине дифракции электронов от подложки, отсутствию точечных рефлексов и размытому «гало» на дифракционной картине от переплава. На значительном удалении от подложки наблюдался рост сферолитов графита.

Возможности in-situ диагностики в эксперименте сильно ограничены пространственным разрешением аппаратуры, поскольку толщина полученной в эксперименте аморфизованной области составляет лишь десятки нанометров. Определение структуры ближнего порядка вещества является весьма непростой задачей, что связано с малостью объема вещества. Кроме того, существует вероятность частичного отжига аморфного вещества.

Учитывая все это, была поставлена задача исследовать особенности образования аморфного углерода, структуру жидкости и закаленного углерода в условиях, близких к экспериментальным, методами молекулярной динамики (МД).

Одним из определяющих параметров процесса образования аморфного углерода при закалке является ее скорость [4]. Это объясняется тем, что аморфное состояние не является равновесным состоянием, поэтому образование аморфного вещества сильно зависит от кинетики процесса. В литературе широко представлены работы по закалке жидкого углерода методами МД [5-13], проводится сравнение структуры полученных таким образом аморфных образцов со структурой аморфного углерода, получаемого промышленными способами [5, 8, 11, 12]. В отличие от аморфных металлов и сплавов, при получении которых характерные скорости закалки составляют 106–1010 К/с, для получения аморфного углерода эти скорости существенно выше: 1014–1016 К/с [10, 11]. Именно при таких высоких скоростях закалки жидкого углерода структура аморфных образцов, полученных методами МД достаточно хорошо совпадает со структурой промышленных аморфных пленок, полученных, например, магнетронным напылением.

В результате МД-расчетов на первом этапе необходимо было оценить скорости закалки слоев жидкого углерода, находящихся на различных расстояниях от границы с алмазной подложкой и сравнить их с имеющимися литературными данными. Очевидно, что по мере удаления от границы скорость закалки должна падать, что должно привести к изменению структуры закаленного углерода. Возможно, это один из эффектов, приводящих к появлению самых разных твердых форм углерода, обнаруженных в эксперименте.

При проведении классического МД-моделирования использовался известный пакет программ LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [14].

Ячейка моделирования представляла собой прямоугольный параллелепипед с периодическими граничными условиями, внутри которого находятся 20328 атомов углерода. Размеры ячейки: 39 × 90.6 × 39 Å (X × Y × Z). Силы взаимодействия между атомами углерода описывались эмпирическим потенциалом Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order (AIREBO) [15], который относится к классу координационных многочастичных потенциалов, учитывающих образование и разрыв ковалентных химических связей между ближайшими соседями. Вдоль оси Y ячейка моделирования условно разделялась на две части. В нижней части располагалась подложка из алмаза при температуре 300 K, а в верхней – жидкий углерод при температуре 6600 К. Для того, чтобы убедиться, что в верхней части ячейки углерод перед началом моделирования находился в жидком состоянии, был рассчитан средний квадрат смещения частиц. Известно, что в жидкости эта величина линейно зависит от времени, а наклон этой линии пропорционален коэффициенту самодиффузии. Моделирование проводилось в статистическом ансамбле NPH, позволяющем поддерживать давление в ячейке примерно 7 ГПа без внешнего обмена тепловой энергией. Для создания эффекта большого холодного объема подложки алмаза в средней части подложки был организован искусственный сток тепла. Для этого температура 1/10 средней области алмазной подложки поддерживалась на уровне 300 K с помощью термостата Berendsen.

В начальный момент моделирования холодная подложка и расплавленный углерод начинали активно обмениваться теплом. Благодаря очень высокой теплопроводности алмаза происходило резкое охлаждение жидкого углерода (закалка), при этом сама подложка также разогревалась, но не настолько, чтобы расплавился алмаз. На рис. 1 показаны графики изменения температуры двух плоских слоев жидкого углерода (Т16, Т17) толщиной 3.6 Å в зависимости от времени моделирования. Середины слоев Т16 и Т17 расположены на расстояниях 5.3 Å и 8.9 Å от границы алмазной подложки.



Рис. 1.

На начальном этапе графики изменения температур Т16, Т17 практически линейны. Для жидкого углерода принято оценивать скорость закалки V по времени охлаждения расплава до температуры 3000 К [10]. Тогда VТ16 = 1.2×1015 К/с, а VТ17 = 0.9×1015 К/с, что согласуется с характерными скоростями закалки при аморфизации углерода [6, 11]. Таким образом, при удалении от подложки скорость закалки падает. Очевидно, что на значительном удалении скорость уменьшается настолько, что, возможно, приводит к образованию наблюдаемых кристаллических сферолитных форм.

В дальнейшем предполагается определить основные структурные параметры аморфного углерода и сравнить их с аналогичными параметрами для жидкого углерода, а также с литературными данными.

Таким образом, разработан метод закалки жидкого углерода путем лазерного плавления дисперсного графита на алмазной подложке и получен образец аморфного углерода, закаленного из расплава углерода в изобарных условиях при давлении 30 МПа.

Методом МД-моделирования произведена оценка скорости закалки жидкого углерода и показано уменьшение этой скорости при удалении от подложки, что объясняет образование в эксперименте наряду с аморфным кристаллического углерода.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. J. Robertson. *Phys. Stat. Sol*. (a) **205**, No. 9, 2233–2244 (2008).

2. C. Casiraghi, J. Robertson, and A.C. Ferrari. *Materials today*. (Jan-feb 2007), Vol. 10, Num. 1-2. P. 44.

3. D.W.M. Lau, D.G. McCulloch, N.A. Marks, N.R. Madsen, and A.V. Rode. *Phys. Rev. B* **75**, 233408 (2007).

4. N.A. Marks. *Amorphous Carbon and Related Materials*. In Computer-Based Modeling of Novel Carbon Systems and Their Properties. Springer, London, 2010.

5. C.Z. Wang and K.M. Ho. *Phys. Rev. Let*. **71**, N 8, (1993), 1184.

6. Th. Frauenheim, U. Stephan, P. Blaudeck and G. Jungnickel. *Diamond and Related Materials*, 3 (1994) 462-469.

7. D.A. Drabolt, P.A. Fedders, P. Stumm. *Phys. Rev. B*. **49**, N 23, (1994), 16415.

8. N.A. Marks, D.R. McKenzie, B.A. Pailthorpe, M. Bernasconi and M. Parrinello. *Phys. Rev. Let*. **76**, N 5, (1996), 768.

9. N.A. Marks, D.R. McKenzie, B.A. Pailthorpe, M. Bernasconi and M. Parrinello. *Phys. Rev. B*. **54**, N 14, (1996), 9703.

10. N.A. Marks. *Phys. Rev. B*. **56**, N 5, (1997), 2441.

11. N.A. Marks, N.C. Cooper, D.R. McKenzie, D.G. McCulloch, P. Bath, and S.P. Russo. *Phys. Rev. B*. **65**, (2002), 075411.

12. C. Mathioudakis, G. Kopidakis, P.C. Kelires, C.Z. Wang and K.M. Ho. *Phys. Rev. B*. **70**, (2004), 125202.

13. B.-J. Lee, J.W. Lee. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. **29** (2005) 7–16.

14. S. Plimpton. *J Comp Phys*, **117**, 1-19 (1995).

15. S.J. Stuart, A.B. Tutein, J.A. Harrison. *J Chem Phys*, **112**, 6472-6486 (2000).