

02

Исследование структуры градиентного аморфного углерода, полученного закалкой жидкого углерода

© В.С. Дождигов, А.Ю. Башарин, П.Р. Левашов

Объединенный институт высоких температур РАН,
125412 Москва, Россия
e-mail: vdozh@mail.ru

Поступило в Редакцию 16 августа 2022 г.

В окончательной редакции 5 января 2023 г.

Принято к публикации 9 января 2023 г.

Предложен новый метод получения градиентного аморфного углерода, использующий закалку расплава графита на алмазной подложке. С помощью молекулярно-динамического моделирования закалки жидкого углерода на холодной алмазной подложке показано, что полученный в эксперименте аморфный углерод является материалом с сильно градиентными структурой и свойствами по глубине образца. Это связано с уменьшением скорости закалки при удалении от подложки в диапазоне 10^{14} – 10^{12} К/с. При этом плотность аморфного углерода изменяется от 1.50 до 1.93 г/см³. Исследовано пространственное изменение структурных характеристик полученного аморфного углерода: распределение атомов углерода по степени гибридизации химической связи (sp^1 -, sp^2 -, sp^3 -), радиальная функция распределения, угловая функция распределения, и проведен статистический анализ углеродных колец. Показано, что при давлении в жидкости 1 ГПа углеродная структура в пределах закаленной зоны изменяется от высокопористой структуры с большим количеством цепочек sp^1 -атомов углерода вблизи подложки до структуры аморфного графена на периферии.

Ключевые слова: аморфный углерод, жидкий углерод, закалка, молекулярная динамика, радиальная функция распределения.

DOI: 10.21883/JTF.2023.03.54844.206-22

Введение

Актуальность исследования аморфного углерода (a -C), не вызывает сомнений в связи с уникальными свойствами таких материалов [1–6]. Уникальные свойства a -C во многом определяются тем, что он представляет собой „смесь“ атомов углерода с разным типом гибридизации химической связи: sp^3 -, sp^2 -, sp^1 -. И его свойства сильно зависят от количественного соотношения между разными типами гибридизации. Особенно много усилий исследователей во всем мире сосредоточено на изучении свойств плотного, алмазоподобного a -C с высоким содержанием атомов с sp^3 -гибридизацией [5]. Описать и понять структуру неупорядоченного или аморфного углерода непросто, поскольку у таких материалов нет определенной кристаллической решетки [7]. Поэтому модельные структуры a -C, создаваемые методами компьютерного моделирования, имеют исключительную важность для понимания того, как формируются такие сложные структуры в реальных процессах или экспериментах, как оптимизировать эти процессы и достичь желаемых свойств a -C.

Градиентные материалы с непрерывным пространственным изменением структуры и свойств находят применение в различных технологиях. Концепция применения градиентных (функционально-градиентных) материалов в промышленности впервые возникла в Японии в 80-х годах [8] для использования в космической техни-

ке. В последние годы это направление продолжает активно развиваться, и градиентные материалы используются в аэрокосмической и автомобильной промышленности, в энергетике, микроэлектронике, проектировании различных конструкций [9]. Градиентные материалы обычно применяются тогда, когда требуются свойства, которые недоступны в обычных технических материалах. Авторам неизвестны публикации о создании градиентного материала на основе аморфного углерода.

Для получения новых, в том числе аморфных материалов с уникальными свойствами широко используется закалка из жидкого состояния [1,10,11]. Авторам удалось провести уникальные эксперименты [12], в которых жидкий углерод подвергается закалке на поверхности холодной алмазной подложки, образуя в результате градиентный a -C. Незначительное количество полученного a -C не позволяет применить инструментальный подход для изучения его структуры. Поэтому потребовалось привлечение методов моделирования. На первом этапе нами были проведены молекулярно-динамические (МД) расчеты [13,14], где мы попытались промоделировать непосредственно саму закалку жидкого углерода на холодной алмазной подложке в двухслойной ячейке моделирования. Но геометрические масштабы ячеек моделирования в проведенных расчетах не позволили воспроизвести углеродные структуры, полученные нами в экспериментах, поскольку были далеки от реальных размеров экспериментальных образцов [12]. Кроме это-

го, в этих расчетах не удалось оценить скорость закалки жидкого углерода в эксперименте, а, как известно [1], скорость закалки является одним из определяющих параметров при образовании аморфного углерода и сильно влияет на его свойства.

В работе [12] с помощью решения задачи нестационарного кондуктивного теплообмена для модели, использующей реальные размеры образцов, участвующих в эксперименте, удалось оценить скорости закалки жидкого углерода на холодной алмазной подложке. Скорость закалки жидкого углерода изменялась в зависимости от удаления от границы алмаз–жидкий углерод. На расстоянии $0.005 \mu\text{m}$ скорость закалки была максимальной — 10^{14} K/s , затем на расстоянии $0.02 \mu\text{m}$ она снижалась до 10^{13} K/s и далее по мере удаления от границы на расстояниях более $0.05 \mu\text{m}$ скорость закалки достигала наименьшего значения 10^{12} K/s . Таким образом, появилась возможность упростить процесс моделирования, исключив из ячейки моделирования алмазную подложку.

В настоящей работе методом МД закалки жидкого углерода при известных скоростях закалки получены модельные структуры *a*-C. Проведено детальное исследование структурных свойств этих модельных образцов. Мы предполагаем, что эти свойства близки к свойствам углеродных структур, полученных в эксперименте [12].

1. МД методы получения аморфного углерода

Несмотря на то что существуют разные методы для моделирования аморфных систем [1], одним из самых популярных методов компьютерного моделирования аморфного углерода является МД закалка жидкого углерода [1,15–35]. Процесс закалки жидкого углерода предполагает охлаждение жидкого углерода с высокой скоростью до твердого аморфного состояния. В 1989 г. авторы [15] опубликовали пионерскую работу, в которой получили аморфный углерод, используя *ab initio* МД моделирование для закалки жидкого углерода со скоростью закалки 10^{16} K/s . В последующие годы и до настоящего времени для МД моделирования закалки использовали не только *ab initio* моделирование [17–19,33,35], но также *tight-binding* моделирование [16,19,20,24] и моделирование с использованием различных (зачастую очень сложных) потенциалов [19,21–23,25–34]. Отдельно можно выделить работы [27,28], авторы которых разработали машинно-обучаемый Gaussian approximation потенциал (GAP). GAP-потенциал, видимо, имеет большие перспективы, так как, с одной стороны, он при соответствующей методике обучения может аккуратно описывать достаточно большие неупорядоченные системы, а с другой на несколько порядков быстрее, чем *ab initio* моделирование.

Существует определенный компромисс при выборе способа описания сил взаимодействия между атомами

при МД моделировании закалки жидкого углерода. С одной стороны, наиболее точный результат дает *ab initio* моделирование, но оно не позволяет сегодня моделировать большие системы атомов. С другой, использование потенциалов взаимодействия даже в виде достаточно сложных функционалов позволяет моделировать большие системы, но, очевидно, уступает в точности *ab initio* методам. Во многом в связи с этим последние годы активно исследуются вопросы [23,25,30–34,36], как все-таки наилучшим образом использовать потенциалы, какие потенциалы лучше применять при тех или иных условиях моделирования закалки жидкого углерода с формированием различных углеродных структур, какие критерии лучше использовать при выборе потенциалов. Авторы [25,32] провели (и продолжают проводить) огромную работу по систематизации существующих на сегодня потенциалов для моделирования различных форм углерода. Но, к сожалению, общий вывод на сегодня состоит в том, что подобрать какой-то универсальный потенциал для анализа различных неупорядоченных структур углерода [32] невозможно. Кроме этого, как подметили авторы [33], некоторые структурные характеристики аморфного углерода (например, содержание углеродных колец) вообще невозможно получить экспериментальным путем, а данные по тем характеристикам, которые определяются экспериментально (например, содержание sp^3 -атомов) достаточно редки. Это, безусловно, затрудняет процедуру оценки достоверности того или иного потенциала. Поэтому, чтобы повысить доверие к результатам моделирования закалки жидкого углерода с помощью того или иного потенциала, необходимо предварительно проанализировать, насколько выбранный потенциал адекватно описывает неупорядоченный аморфный (а, возможно, и жидкий) углерод в выбранных условиях моделирования.

В [37] было показано, что скорости закалки, обычно используемые в МД моделировании, согласуются с экспериментами по осаждению тонких аморфных углеродных пленок при распылении графита и составляют порядка 10^{16} K/s . Почти во всех работах [15–35] закалка жидкого углерода проводилась со скоростями $10^{15}–10^{16} \text{ K/s}$ при постоянной плотности ячейки моделирования. Таким образом, во время моделирования число частиц и объем ячейки оставались неизменными: $N, V = \text{const}$. После закалки *a*-C обычно отжигался тем или иным образом, затем производилось сравнение с доступными структурными экспериментальными данными и рассчитывались новые структурные или механические свойства *a*-C. При таких высоких скоростях закалки структура аморфных образцов, полученных методами МД закалки, достаточно хорошо совпадает со структурой промышленных аморфных пленок полученных, например, магнетронным напылением. В некоторых работах [16,20,24,26,33] по тем или иным причинам закалка производилась с довольно „низкими“ скоростями порядка $10^{13}–10^{14} \text{ K/s}$. В работе [29] для генерации атомной модели высокопористого *a*-C углерода, получаемого из

карбидов, закалка жидкого углерода производилась со скоростями 10^{12} , 10^{13} , 10^{14} K/s. В основном используется линейный закон изменения температуры во время закалки, но в ряде работ [18,19,23,26,27,33] закалка жидкого углерода происходит по экспоненциальному закону. И скорость закалки, и закон изменения температуры во время закалки влияют на сам процесс и на свойства (структуру) получаемого *a*-C. Но последующий отжиг *a*-C может естественным образом уменьшить это влияние. В работе [26] очень подробно исследовано влияние на структуру получаемого *a*-C условий закалки жидкого углерода: скорости закалки, типа закалки (линейный или экспоненциальный закон охлаждения), времени отжига, размера ячейки моделирования.

Как уже отмечалось выше, закалка идет при постоянной плотности и, конечно, свойства (структура) получаемого *a*-C очень сильно зависят от этого параметра. Обычно моделирование закалки жидкого углерода производится в диапазоне плотностей от плотности, близкой к плотности графита (sp^2 -атомы) — 2 g/cm^3 до плотности, близкой к плотности алмаза (sp^3 -атомы) — 3.5 g/cm^3 . Однако в некоторых работах исследуется закалка жидкого углерода „низкой“ плотности $< 2.0\text{ g/cm}^3$: в работе [33] до 1.7 g/cm^3 , в работах [25,27,32] до 1.5 g/cm^3 , в работе [31] до 1.4 g/cm^3 , в работе [20] до 1.2 g/cm^3 , в работе [29] до 0.95 g/cm^3 , в работе [35] до 0.923 g/cm^3 , в работе [24] до 0.6 g/cm^3 , в работе [26] до 0.5 g/cm^3 . При закалке такого углерода получаются пористые структуры с полостями сложной формы, содержащие в основном атомы углерода с sp^1 - и sp^2 -гибридизацией. Этот класс углеродных материалов иногда называют неупорядоченным нанопористым углеродом [38–40]. К этому же классу относится и высокопористый *a*-C углерод, получаемый из карбидов [29]. Интерес к высокопористым структурам *a*-C вызван использованием их при обработке воды, в электрохимии (аккумуляторы), для абсорбции газов (например, водорода).

2. Постановка задачи МД закалки

Как уже обсуждалось, в литературе [15–35] в подавляющем большинстве случаев авторы моделируют закалку при постоянной плотности ($N, V = \text{const}$), затем отжигают *a*-C и сравнивают структуру и свойства *a*-C либо с экспериментом, либо с более точным расчетом *ab initio*. При этом во многих работах производится оптимизация условий закалки жидкого углерода (скорости закалки, типа закалки, времени отжига) с целью получить *a*-C со структурой, максимально близкой к структуре, полученной экспериментально. Наша постановка задачи МД моделирования закалки жидкого углерода несколько иная. Нам интересно понять, какая структура *a*-C могла получиться в реальном эксперименте, при закалке тонкого слоя жидкого углерода на холодной подложке из алмаза. Поэтому для МД моделирования мы использо-

вали ансамбль *NPT*, описывающий равновесие системы при фиксированном числе частиц N , постоянном давлении P и температуре T , и скорость закалки из расчетов на макроуровне [12], считая, что эта скорость близка к реальной скорости закалки в эксперименте. В ансамбле *NPT* плотность жидкого углерода может изменяться во время моделирования, как и в реальном эксперименте. Для поддержания постоянного давления в баростате Нозе–Гувера осуществляется динамическая коррекция размеров ячейки моделирования. Другими словами, целевое давление баростата при интегрировании уравнений движения достигается либо механической релаксацией, либо механическим сжатием *a*-C во время моделирования. Таким образом, наши расчеты были максимально приближены к процессу закалки в реальном эксперименте.

Учитывая опыт авторов [23,25,30–34], мы постарались очень тщательно подойти к выбору потенциала для МД моделирования [41]. При выборе способа описания сил взаимодействия между атомами при МД моделировании мы остановились на использовании классического потенциала. Это было связано с тем, что в наших расчетах плотность жидкого углерода при давлении около 1 GPa была $< 2.0\text{ g/cm}^3$ [41]. А как отмечается в работе [26], при МД моделировании закалки жидкого углерода низкой плотности для расчета структурных свойств лучше использовать достаточно большую ячейку моделирования, что пока сложно сделать для расчетов *ab initio*. Для решения поставленной задачи надо было выбрать классический потенциал, адекватно описывающий неупорядоченный жидкий углерод с точки зрения уравнения состояния, чтобы правильно описать изменения плотности во время закалки в ансамбле *NPT*. С другой стороны, важно, чтобы, кроме этого, потенциал адекватно описывал структуру *a*-C. Выбор потенциала основывался на сравнении результатов расчетов методами квантовой и классической МД. Из шести эмпирических потенциалов, рассмотренных в [41], только один потенциал — ReaxFF-Ig [42] — показал хорошее совпадение с расчетами квантовой МД как по уравнению состояния, так и по распределению атомов углерода с разной гибридизацией (sp^1 -, sp^2 -, sp^3 -) в жидком углероде при давлениях порядка 1 GPa.

Потенциал ReaxFF-Ig принадлежит к семейству реактивных координационных потенциалов ReaxFF, которые были разработаны для моделирования химически активных сложных систем [43]. Авторы [23] считают, что для потенциала ReaxFF структура *a*-C, полученная МД закалкой, хорошо совпадает с экспериментальными и данными DFT (Density Functional Theory) при плотностях $< 2.6\text{ g/cm}^3$. В работе [25] проанализировано 6 потенциалов для закалки жидкого углерода с точки зрения описания структуры полученного *a*-C, и было отмечено, что одним из потенциалов, хорошо работающих при низких плотностях, является ReaxFF. Авторы [32] пришли к выводу, что для моделирования больших углеродных систем в течение достаточно длительного

времени потенциал ReaxFF является одним из самых лучших.

Параметры МД расчета закалки жидкого углерода были следующими. Исходная кубическая ячейка моделирования с периодическими граничными условиями содержала 11 408 атомов жидкого углерода при температуре 6000 К и давлении 1.0 GPa. В работе [41] самое низкое давление моделирования жидкого углерода было 1.0 GPa. Как подробно обсуждалось в [41], моделирование при давлениях меньше даже 1.0 GPa из-за больших флуктуаций давления во время расчетов и отсутствия точных данных о линии равновесия жидкость–пар на фазовой диаграмме углерода может привести к возникновению пространственных неоднородностей в ячейке моделирования. Интегрирование уравнений движения происходит в ансамбле *NPT* с использованием термостата-баростата Ноэ–Гувера. Временной параметр демпфирования по температуре T_{damp} составлял $100\Delta t$, где Δt это шаг по времени, а временной параметр демпфирования по давлению P_{damp} составлял $1000\Delta t$. Перед закалкой жидкий углерод был уравновешен при температуре 6000 К и был высоко диффузным. Рассчитанный коэффициент самодиффузии для давления 1.0 GPa составлял $13 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Коэффициент самодиффузии по порядку величины соответствовал типичным значениям для жидкого состояния — $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Исходный размер ячейки моделирования для давления 1.0 GPa был $57 \times 57 \times 57 \text{ \AA}$. При использовании потенциалов ReaxFF шаг по времени, особенно при высоких температурах, должен быть примерно на порядок меньше шага, который обычно используется для классического МД моделирования — 1 fs [44]. Поэтому мы при интегрировании уравнений движения использовали шаг по времени 0.1 fs. Для МД расчета использовался программный пакет LAMMPS (Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [45].

МД закалка протекала при скоростях, полученных в [12]: 10^{12} , 10^{13} и 10^{14} K/s. Температура изменялась от 6000 до 300 К по линейному закону. Соответственно процесс закалки длился 5700, 570, 57 ps. Полученный после закалки *a*-C еще некоторое время выдерживался в ансамбле *NPT* при 300 К. Как и ожидалось, расчеты при скорости закалки 10^{12} K/s оказались достаточно времязатратными.

3. Изменение плотности при закалке жидкого углерода

В процессе закалки рассчитывалась текущая плотность ячейки моделирования. На рис. 1 показана зависимость плотности от температуры, соответственно для давления 1.0 GPa для скоростей закалки 10^{12} , 10^{13} и 10^{14} K/s. Представленные графики аппроксимированы по полученным в расчетах данным методом наименьших квадратов.

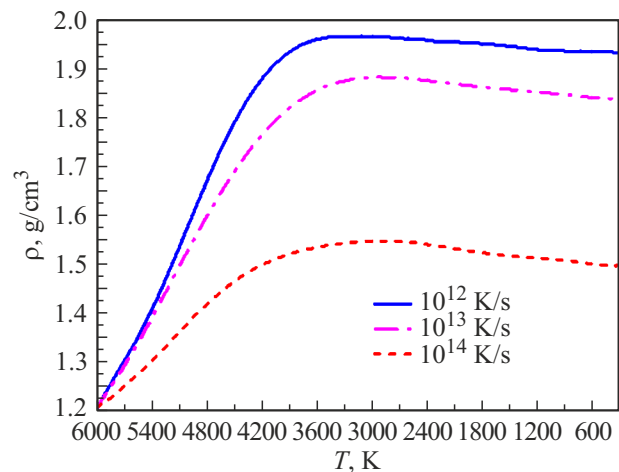


Рис. 1. Изменение плотности ячейки моделирования в зависимости от температуры при различных скоростях закалки жидкого углерода при давлении 1.0 GPa.

Для всех скоростей закалки на начальном этапе плотность жидкого углерода практически линейно увеличивается с уменьшением температуры. Для скорости 10^{14} K/s присутствует небольшая нелинейность. Далее начинается аморфизация жидкого углерода, и графики плотности начинают искривляться, при этом скорость изменения плотности от температуры снижается. Наконец, примерно при температуре 3000 К плотность достигает максимального значения. Мы считаем, что достижение максимума плотности связано с окончанием процесса аморфизации. При дальнейшем снижении температуры происходит релаксация аморфного углерода. Как хорошо видно на рис. 1, плотность аморфного углерода при релаксации немного снижается. По оценкам авторов [46] на основе температурной зависимости среднеквадратичного смещения атомов от начального положения при закалке жидкого углерода, температура 3000 К — это предельно низкая температура, при которой прекращается самодиффузия, и жидкий углерод полностью превращается в аморфный. Таким образом, наши результаты, как следует из анализа графиков на рис. 1, совпадают с выводами, сделанными в работе [46], и температура 3000 К действительно является „критической“ при закалке жидкого углерода. По сути дела, закалка жидкого углерода происходит в диапазоне 6000–3000 К. Дальнейшее снижение температуры происходит уже в аморфном углероде. Авторы [47], проведя достаточно тщательные вычисления зависимости коэффициента самодиффузии от температуры при аморфизации жидкого углерода, пришли к выводу, что аморфный углерод демонстрирует стеклоподобное поведение, о чем свидетельствует резкое изменение наклона на графиках для коэффициента самодиффузии в аррениусовских координатах. В этом случае можно интерпретировать температуру 3000 К как температуру стеклования. На графике рис. 1 хорошо видно, что чем выше скорость закалки,

тем ближе плотность a -C к исходной плотности жидкого углерода. Другими словами, чем больше скорость закалки, тем ближе структура полученного a -C к структуре жидкого углерода. В конце процесса плотность a -C составила: 1.93 g/cm^3 для скорости 10^{12} K/s , 1.84 g/cm^3 для скорости 10^{13} K/s , 1.5 g/cm^3 для скорости 10^{14} K/s . Для всех трех полученных структур a -C плотность оказалась меньше плотности графита — 2 g/cm^3 . Это означает, что во всех трех структурах количество атомов с sp^3 -связью, возможно, малое и, видимо, такие структуры должны быть пористыми, причем, чем меньше плотность, тем больше должен быть объем нанопор.

4. Модельные структуры аморфного углерода

В результате проведенных МД расчетов были получены модельные структуры a -C, которые, как мы считаем, достаточно близки по своему составу и свойствам к a -C, полученному в эксперименте. Здесь следует отметить, что в настоящей работе a -C рассматривается как конденсированное вещество, имеющее ближний атомный порядок и не имеющее дальнего атомного порядка, характерного для кристаллических структур углерода. В разд. 4 на основе визуального анализа структур a -C исследуется ближний атомный порядок в пределах первой координационной сферы.

Как обсуждалось ранее, распределение атомов углерода по степени гибридизации химической связи — важная характеристика структуры a -C. Известно, что реальное распределение невозможно получить методами классического МД моделирования [48]. Поэтому в первом приближении, как правило, полагается, что степень гибридизации атома углерода соответствует числу его ближайших соседей. Если атом имеет 4 соседа, то считается, что он связан с ними химической связью типа sp^3 , если 3, то это химическая связь sp^2 , и, наконец, для 2 соседей химическая связь будет sp^1 . Число ближайших к данному атому соседей рассчитывается в пределах ближнего атомного порядка внутри первой координационной сферы, радиус которой равен первому минимуму радиальной функции распределения (РФР).

На рис. 2–4 показаны структуры аморфного углерода, полученные при скоростях закалки 10^{12} , 10^{13} и 10^{14} K/s , а в подписях к рисункам представлено распределение атомов углерода по степени гибридизации химической связи.

Для удобства визуального анализа на этих рисунках показаны поперечные срезы толщиной 7 \AA . Атомы светло-желтого, зеленого и темно-бордового цвета обозначают соответственно тип гибридизации химической связи sp^1 , sp^2 , sp^3 . На рис. 2, полученном при относительно низкой скорости закалки 10^{12} K/s , видно, что структура a -C образована из перемешанных хаотичным образом и изогнутых графеноподобных слоев из sp^2 -атомов (95%). Такая изогнутость свидетельствует о на-

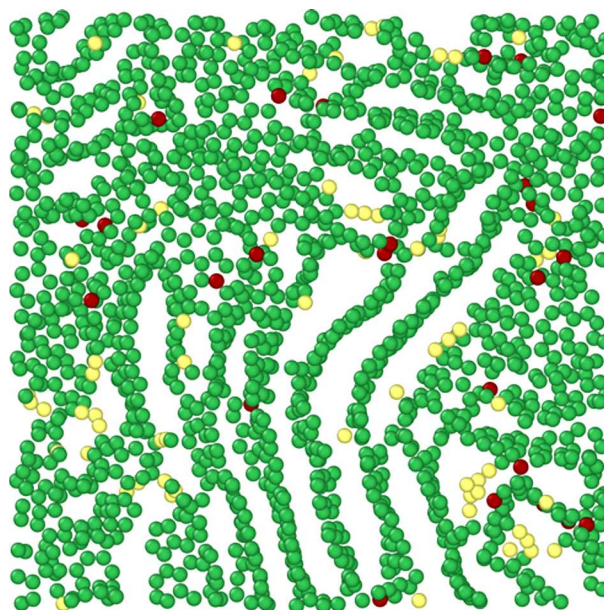


Рис. 2. Поперечный срез структуры a -C для скорости закалки 10^{12} K/s . Структура содержит 1.6% атомов с sp^3 -, 95% атомов с sp^2 -, 3.4% атомов с sp^1 -гибридизацией.

личии в них дефектов, поскольку идеальные графеновые слои, состоящие из шестиугольников с атомами углерода в вершинах, должны быть плоскими. Между графеноподобными слоями имеется небольшое количество sp^3 - и sp^1 -атомов. На некоторых малых участках видны локальные графитовые кластеры, в которых графеновые слои расположены параллельно. В отдельных местах структуры, представленной на рис. 2, образовались поры. Таким образом, можно сделать вывод, что при скорости закалки 10^{12} K/s и моделировании в ансамбле NPT жидкий углерод превращается в неоднородный пористый графитоподобный материал, состоящий из графитовых кластеров, расположенных случайным образом и переплетенных с графеновыми слоями. При закалке жидкого углерода со скоростью 10^{12} K/s процесс графитизации (процесс формирования структур с sp^2 -атомами углерода) является определяющим. Поскольку скорость закалки относительно невелика, исходная структура жидкого углерода успевает превратиться в структуру, состоящую из „перемешанных“ графеновых слоев из sp^2 -атомов. При таких скоростях закалки структуры жидкого и a -C углерода различаются существенно. Авторы [49] называют подобные структуры a -C аморфным графеном. Структура на рис. 2, имеющая плотность 1.93 g/cm^3 , визуально похожа на структуры отожженного после закалки (при $\rho = \text{const}$) a -C с плотностью 1.5 g/cm^3 , полученные в работах [25,32].

Это связано с тем, что при отжиге a -C образуются многочисленные графитовые кластеры и графеновые слои из атомов углерода с sp^2 -гибридизацией. Авторы [33], используя потенциал GAP [27], даже при скорости закалки 10^{14} K/s ($\rho = \text{const}$), получили структуру

a-C в виде удлиненных чешуек графита с плотностью 1.97 g/cm^3 . Эта структура *a*-C затем сравнивалась со структурами, сформированными при графитизации во время моделирования длительного отжига аморфных структур [50]. Структура, представленная на рис. 2, также имеет много общего со структурой высокопористого *a*-C-углерода, получаемого из карбидов [29].

При скорости закалки 10^{13} K/s и моделировании в ансамбле *NPT*, как видно на рис. 3, наблюдается иная картина. Хотя число sp^2 -атомов достаточно велико (85.1%), как и при скорости закалки 10^{12} K/s , ни графеновых слоев, ни кластеров графита в полученной структуре не наблюдается. Структура на рис. 3 состоит из атомов с гибридизацией sp^2 - и sp^1 -, расположенных случайным образом. Число sp^3 -атомов мало (как и на рис. 2), число же sp^1 -атомов увеличилось до 12.1%, что примерно в 3.6 раз выше, чем при скорости 10^{12} K/s . При такой скорости закалки полная графитизация происходит не успевает, а на изменение структуры полученного *a*-C относительно структуры жидкого углерода начинает оказывать влияние скорость самого процесса закалки. Количество пор в этой структуре *a*-C практически такое же, как и в структуре *a*-C, полученной при скорости закалки 10^{12} K/s .

На рис. 4 представлена структура, полученная при довольно высокой скорости закалки 10^{14} K/s . Данная структура существенно отличается от рассмотренных ранее. Хотя в ней, по-прежнему, содержится достаточно большое количество sp^2 -атомов (63.8%), существенную роль начинают играть sp^1 -атомы. Их количество возрастает до 34.6%. Как видно на рис. 4, в структуре *a*-C содержится довольно большое количество карбиноподобных углеродных цепочек. Эти цепочки вместе

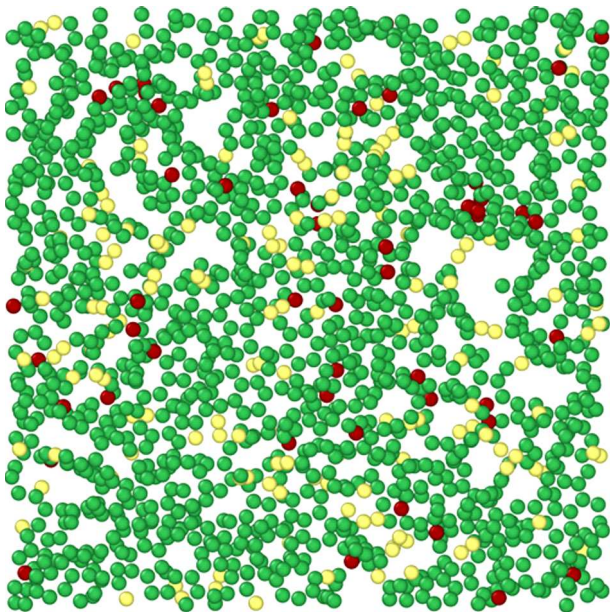


Рис. 3. Поперечный срез структуры *a*-C для скорости закалки 10^{13} K/s . Структура содержит 2.8% атомов с sp^3 -, 85.1% атомов с sp^2 -, 12.1% атомов с sp^1 -гибридизацией.

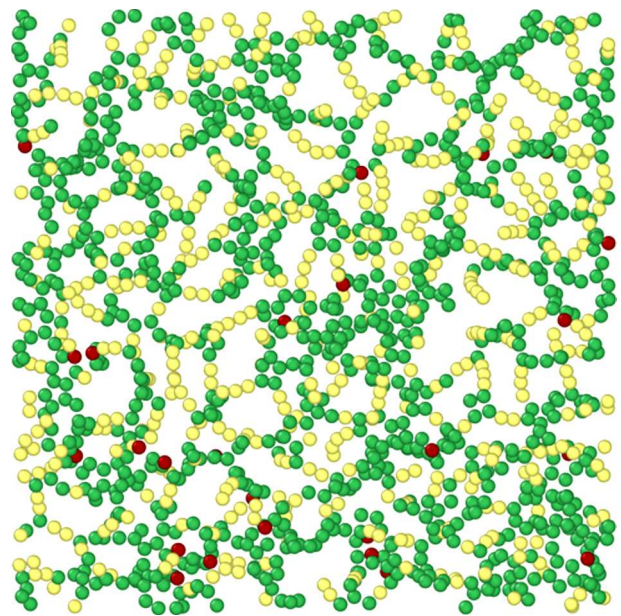


Рис. 4. Поперечный срез структуры *a*-C для скорости закалки 10^{14} K/s . Структура содержит 1.6% атомов с sp^3 -, 63.8% атомов с sp^2 -, 34.6% атомов с sp^1 -гибридизацией.

с sp^2 -атомами образуют сетчатую структуру с большим количеством пор или пустот, что приводит к низкой плотности *a*-C — 1.5 g/cm^3 . Авторы [51] также обнаружили резкое снижение плотности жидкого углерода при давлении $P < 1-2\text{ GPa}$, считая, что этот эффект обусловлен преобладанием sp^1 -цепочек атомов и высокой наноразмерной пористостью. Таким образом, действительно при скорости закалки 10^{14} K/s исходная структура жидкого углерода ближе к структуре полученного *a*-C, чем при скоростях 10^{12} и 10^{13} K/s . Другими словами, высокие скорости закалки позволяют частично „заморозить“ структуру жидкого углерода в *a*-C. В работе [20] при скорости закалки 10^{14} K/s в ансамбле *NVT* и плотности 1.2 g/cm^3 количество атомов sp^1 - в *a*-C составляло 33%. Авторы [25], моделируя закалку жидкого углерода с плотностью 1.5 g/cm^3 со скоростями 10^{15} K/s в ансамбле *NVT* (с последующим отжигом), получили содержание атомов sp^1 - в *a*-C от 18 до 37.7% в зависимости от типа используемого в расчетах классического потенциала. Так, потенциал ReaxFF дает максимальное значение 37.7%. В целом, наши расчеты количества атомов sp^1 - в полученном при закалке *a*-C неплохо согласуются с результатами работ [20,25].

5. Структурные характеристики аморфного углерода. Ближний и средний атомные порядки

Исследование структуры аморфных материалов — довольно сложная задача, поскольку дальний порядок

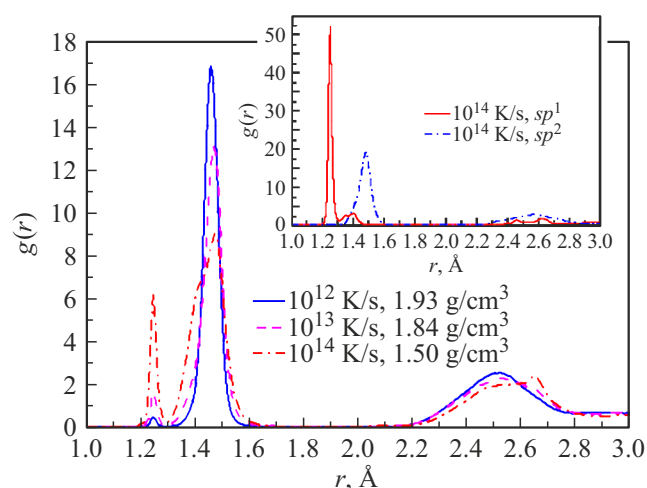


Рис. 5. РФР *a*-С для скоростей закалки: 10^{12} , 10^{13} , 10^{14} К/с. На вставке показаны результаты дифференциального анализа РФР отдельно для атомов sp^1 и sp^2 при скорости закалки 10^{14} К/с.

отсутствует, а ближний, хотя и поддается анализу, но его недостаточно для понимания атомной структуры аморфных твердых тел. Для полной характеристики аморфных материалов необходим дополнительный анализ среднего атомного порядка, который расположен за пределами ближнего порядка, т.е. за пределами первой координационной сферы [52].

Для модельных структур *a*-С, кроме плотности, были проанализированы как ближний, так и средний атомные порядки. Для характеристики ближнего порядка были рассчитаны: распределение атомов углерода по степени гибридизации химической связи (sp -, sp^2 -, sp^3 -), радиальная и угловая функции распределения (РФР и УФР). Одним из существующих методов исследования среднего атомного порядка, как известно [27,53,54], является статистический анализ колец. Следует отметить, что структура среднего атомного порядка в *a*-С оказывает влияние на радиальную и угловую функции распределения.

На рис. 5 показана РФР для структур *a*-С, полученных в наших расчетах при различных скоростях закалки. Первый и второй основные пики РФР, характерные для *a*-С [17,23,26], наблюдаются в окрестности 1.5 и 2.5 Å. Первый пик связан с ближним порядком и находится в пределах первой координационной сферы. Второй пик расположен во второй координационной сфере и свидетельствует о наличии в *a*-С среднего атомного порядка. В отличие от жидкого углерода, в котором РФР показывает ненулевой первый минимум при 1.9 Å, в *a*-С для этой же точки отчетливо виден нулевой разрыв между первым и вторым пиками РФР для всех трех скоростей закалки.

Радиальная функция распределения для скорости закалки 10^{12} К/с имеет ярко выраженный острый первый пик в окрестности 1.46 Å, который соответствует длине

химической связи для sp^2 -гибридизации в *a*-С. Для скоростей закалки 10^{13} и 10^{14} К/с этот пик снижается и немного смещается вправо. При скорости закалки 10^{14} К/с амплитуда пика вблизи 1.46 Å почти в два раза меньше, чем для 10^{12} К/с. Снижение амплитуды этого пика происходит из-за уменьшения содержания атомов с sp^2 -гибридизацией по мере увеличения скорости закалки.

Второй основной пик РФР в окрестности 2.5 Å для скорости 10^{12} К/с не имеет ярко выраженной асимметрии (характерной для многих аморфных структур). Это скорее всего связано с особенностями среднего атомного порядка аморфного графена. При скорости 10^{13} К/с структура среднего атомного порядка начинает меняться. Из-за появления плеча с правой стороны заметна небольшая асимметрия второго пика. А при скорости 10^{14} К/с появилась заметная асимметрия второго пика, с правой стороны пика видно плечо, большее по амплитуде, чем амплитуда средней части второго пика. Отчетливо видно влияние изменения структуры среднего порядка на вид РФР за пределами первой координационной сферы. Возможные причины этого будут обсуждены далее.

На рис. 5 в пределах ближнего атомного порядка привлекает внимание острый пик РФР вблизи 1.24 Å, амплитуда которого растет по мере роста скорости закалки. Аналогичный пик, но небольшой амплитуды, приводится в работах [20,24,34]. Авторы объясняют этот пик наличием в структурах *a*-С атомов с sp^1 -гибридизацией. Особенно этот пик заметен в *a*-С низкой плотности. То, что амплитуда этого пика в [20,24,34] мала, скорее всего, обусловлено отжигом аморфных структур углерода после проведения закалки жидкого углерода. В работе [31] для плотностей *a*-С 2.2, 1.8 и 1.4 г/см³ обнаружена аналогичная полученной нами зависимость амплитуды пика РФР от плотности в окрестности 1.2 Å (рис. 5).

Мы, как и авторы [20,24,34], связываем пик в окрестности 1.24 Å с наличием атомов углерода с sp^1 -гибридизацией, которые, как хорошо видно из рис. 4, образуют в *a*-С искривленные цепочки. Однако в работе [26] в *a*-С низкой плотности 0.5 и 1.0 г/см³ с левой стороны первого пика РФР видно маленькое плечо вблизи 1.2 Å, которое авторы связывают с наличием небольшого количества трехатомных колец углерода. Чтобы прояснить ситуацию, мы сделали для полученных нами структур *a*-С дифференциальный анализ РФР отдельно для атомов с sp^1 - и sp^2 -гибридизацией.

Результат для скорости закалки 10^{14} К/с показан на вставке рис. 5. Как видно на этой вставке, РФР для атомов с sp^1 -гибридизацией имеет один ярко выраженный пик вблизи 1.24 Å, который существенно больше по амплитуде, чем остальные небольшие пики в окрестности 1.4 и 2.5 Å. На РФР для атомов с sp^2 -гибридизацией пик вблизи 1.24 Å отсутствует, есть только первый и второй основные пики РФР, в окрестности 1.5 и 2.5 Å. Таким образом, рост амплитуды пика при 1.24 Å с увеличением

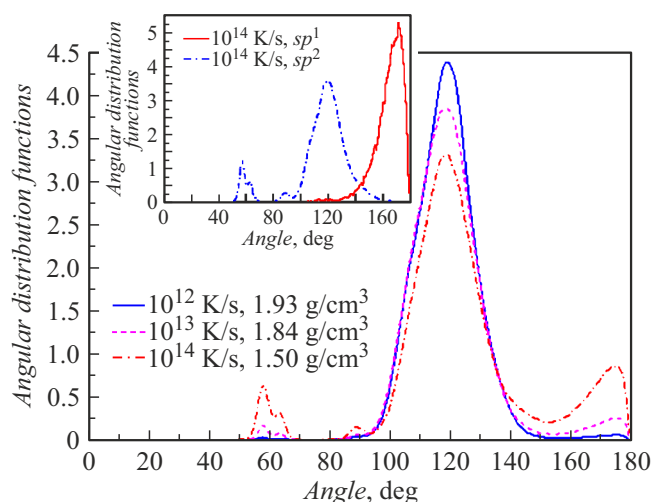


Рис. 6. УФР a -C для скоростей закалки: 10^{12} , 10^{13} , 10^{14} K/s. На вставке показан результат дифференциального анализа УФР отдельно для атомов sp^1 и sp^2 для скорости закалки 10^{14} K/s.

скорости закалки на рис. 5 мы однозначно связываем с ростом содержания атомов с sp^1 -гибридизацией. Для скорости закалки 10^{14} K/s пик при 1.24 \AA примерно равен $2/3$ максимума пика при 1.46 \AA .

Кроме этого, как видно из рис. 5, при скорости закалки 10^{14} K/s с левой стороны пика 1.46 \AA появилось плечо. На отдельных РФР для атомов с sp^1 -гибридизацией и для атомов с sp^2 -гибридизацией не обнаружено пиков, которые могли бы объяснить возникновение этого плеча. Мы считаем, что это плечо могло появиться из-за связей между цепочками атомов с sp^1 -гибридизацией со структурами, состоящими из атомов с sp^2 -гибридизацией.

После подробного описания ближнего атомного порядка необходимо исследовать структуру среднего атомного порядка для модельного a -C, полученного в наших расчетах при разных скоростях закалки. На рис. 6 показана УФР, которая связана не только с ближним, но также и со средним атомным порядком. А на рис. 7 — зависимость общего количества колец, деленного на число атомов в ячейке, от количества атомов в кольце (статистическое распределение колец). Эта зависимость является ключевой для понимания структуры среднего атомного порядка в a -C. Поскольку УФР и статистическое распределение колец связаны между собой через структуру среднего порядка, далее будем обсуждать особенности графиков, приведенных на рис. 6 и 7, совместно. УФР характеризует азимутальный угол, образованный тройками ближайших атомов углерода в пределах первой координационной сферы. Статистическое распределение колец рассчитывалось нами по критерию кратчайшего пути по схеме King's [55] в программе ISAACS [56]. Методика расчета подробно описана в [57].

Максимумы УФР на рис. 6 для всех трех скоростей закалки расположены около 120° , что отражает

определяющие структурные особенности одного из кристаллических аллотропов углерода — графита. Этот угол характерен для атомов с sp^2 -гибридизацией в шестиатомных кольцах углерода, из которых состоит графит и графен. Как видно на рис. 7, при увеличении скорости закалки максимумы УФР снижаются с уменьшением числа шестиатомных колец. Для скорости закалки 10^{12} K/s пик около 120° является практически единственным, что соответствует представленной на рис. 2 структуре аморфного графена. Необходимо отметить, что образование углеродных кластеров в виде шестиатомных колец углерода приводит, по сути дела, к формированию определенной структуры именно в пределах среднего атомного порядка, поскольку расстояния между не соседними атомами в таком кольце больше, чем радиус первой координационной сферы.

Пики в окрестности 120° на рис. 7 для всех трех скоростей закалки довольно широкие, что объясняется наличием в a -C пятиатомных и семиатомных колец углерода. Именно эти кольца формируют изогнутые (выпуклые и вогнутые) графеноподобные слои (рис. 2) и активно участвуют в образовании среднего атомного порядка. Также кольца высоких порядков косвенно указывают на структурные пустоты.

Как видно на рис. 6, при скоростях закалки 10^{13} и 10^{14} K/s на УФР наблюдаются еще три пика: вблизи 60° , 90° и широкий пик около 175° . Физическую природу пика 175° можно объяснить из дифференциального анализа УФР отдельно для атомов с sp^1 - и sp^2 -гибридизацией. Полученный результат анализа для скорости закалки 10^{14} K/s показан на вставке рис. 6. Пик в окрестности 175° формируется, как хорошо видно на рис. 4, благодаря наличию многочисленных изогнутых цепочек атомов с sp^1 -гибридизацией. Поскольку кривизна цепочек разная, и каждой кривизне соответствует свой угол, то в УФР формируется довольно широкий пик, размытый по углам. С повышением

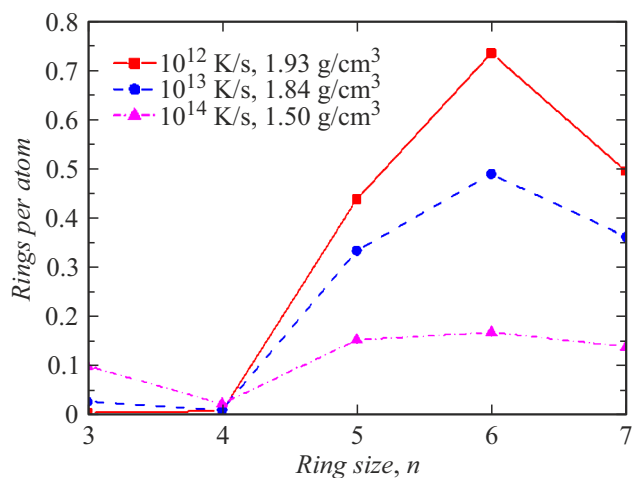


Рис. 7. Зависимость общего количества колец, деленного на число атомов в ячейке, от количества атомов в кольце для структур a -C для скоростей закалки: 10^{12} , 10^{13} , 10^{14} K/s.

скорости закалки растёт количество sp^1 -цепочек в a -С и увеличивается амплитуда этого пика. В работе [27] при низких плотностях a -С менее 2.0 g/cm^3 УФР также имеет широкий пик, но с максимумом при 180° , который авторы [27] объясняют наличием почти линейных связей атомов с sp^1 -гибридизацией. В нашем случае, как видно из рис. 4, все цепочки sp -атомов имеют изогнутую форму, соответственно графики УФР на рис. 6 обращаются в нуль при 180° .

Небольшой пик УФР на рис. 6 в окрестности 90° , видимо, объясняется наличием некоторого количества четырехатомных колец углерода (как видно на рис. 7). Наибольшее количество четырехатомных колец наблюдается при скорости закалки 10^{14} K/s . По мнению авторов [27], асимметрия второго пика РФР вблизи 2.5 \AA , характерная для среднего атомного порядка во многих аморфных материалах, означает присутствие в структуре a -С четырехатомных колец углерода. Другими словами, возникновение плеча на втором пике РФР обусловлено атомами, расположенными по диагонали четырехатомного кольца. Асимметрия второго пика РФР (рис. 5) начинает проявляться для скорости закалки 10^{13} K/s и отчетливо видна при 10^{14} K/s из-за увеличения количества четырехатомных колец при повышении скорости закалки.

Пик УФР около 60° в структуре a -С возникает, как правило, при высоких скоростях закалки из-за наличия трехатомных колец углерода [26,27]. В структуре a -С с плотностью 1.2 g/cm^3 , полученного закалкой жидкого углерода, при расчете методом сильной связи [20] наблюдалось довольно большое количество трехатомных углеродных колец. В работе [18] на основе моделирования закалки жидкого углерода методом *ab initio* в структуре a -С с плотностью 2.0 g/cm^3 были обнаружены трех- и четырехатомные углеродные кольца. Известно, что трехатомные кольца углерода находятся в очень напряженном состоянии и являются энергетически невыгодными структурами [33]. Для образования трехатомных колец углерода, как показывают расчеты DFT [19], требуется затратить довольно большую энергию деформации. Встает вопрос, каким образом трехатомные кольца углерода все-таки появляются в структуре a -С, полученного закалкой жидкого углерода. Видимо, дело в том, что в жидком углероде присутствуют как трех- и четырехатомные кольца углерода [27]. Причем наибольшее количество таких колец [27] наблюдается как раз при относительно низких плотностях жидкого углерода: $2.5, 2.0, 1.5 \text{ g/cm}^3$. Чем выше скорость закалки, тем больше элементов структуры жидкого углерода, в том числе и высоконапряженных трехатомных колец углерода, будет „заморожено“ в a -С. При отжиге a -С количество таких энергетически невыгодных колец будет уменьшаться.

Как и авторы [27], мы обнаружили трех- и четырехатомные кольца в структуре жидкого углерода плотностью 1.2 g/cm^3 . Как видно из рис. 7, при скорости

закалки 10^{14} K/s в структуре a -С содержится довольно большое количество трехатомных колец — больше половины числа всех шестиатомных колец углерода. Эти трехатомные кольца и обуславливают пик УФР около 60° (рис. 6). Расщепление этого пика на два локальных максимума, возможно, происходит из-за того, что среди треугольников из трех атомов углерода в среднем преобладают неравносторонние, в которых один или два угла меньше 60° .

Заключение

В результате экспериментальной закалки жидкого углерода на холодной алмазной подложке нами впервые получен новый материал — градиентный аморфный углерод. На сегодняшний день авторы не знакомы с какими-либо еще экспериментальными методами получения углеродного градиентного материала.

В результате МД моделирования закалки жидкого углерода на холодной алмазной подложке с реальными скоростями эксперимента [12] были получены модельные образцы a -С. Использование ансамбля *NPT*, как правило, не применяемого для расчета процесса закалки при получении a -С, позволило приблизить условия моделирования к реальным условиям эксперимента. Поэтому полученные нами структуры модельных образцов a -С должны по своим свойствам быть близки структурам реальных экспериментальных образцов.

Анализ изменения плотности жидкого и a -С при повышении температуры и давления 1 GPa во время процесса закалки позволил определить момент образования a -С и оценить температуру стеклования жидкого углерода около 3000 K .

В результате исследования ближнего и среднего атомных порядков выявлены особенности структуры градиентного a -С. Использовались методы структурного анализа, включающие в себя расчет распределения атомов углерода по степени гибридизации химической связи (sp -, sp^2 -, sp^3 -), РФР, УФР и статистический анализ колец.

Расчет распределения атомов углерода по степени гибридизации подтвердил тенденцию к увеличению содержания sp^1 -связей в аморфном углероде при повышении скорости закалки и уменьшении плотности a -С.

Дифференциальный анализ РФР позволил обосновать возникновение ярко выраженного пика РФР вблизи 1.24 \AA , который обусловлен существенным количеством атомов углерода с sp^1 -гибридизацией в a -С, увеличивающимся при высоких скоростях закалки $10^{13}, 10^{14} \text{ K/s}$.

В результате статистического анализа колец и анализа УФР объяснено возникновение асимметрии второго пика РФР в a -С вблизи 2.5 \AA при высоких скоростях закалки из-за наличия в нем четырехатомных колец. Такая асимметрия характерна для среднего атомного порядка во многих аморфных материалах.

Дифференциальный анализ УФР дал возможность выявить физическую природу появления широкого пика в окрестности 175° , который возник из-за образования многочисленных изогнутых цепочек атомов углерода с sp^1 -гибридизацией в a -С.

Пик УФР в окрестности 60° обусловлен наличием в структуре a -С высоконапряженных трехатомных колец углерода, которые возникают первоначально в высокотемпературном жидком углероде. При закалке с достаточно высокими скоростями они не успевают разрушиться и остаются в полученном a -С.

Уменьшение скорости закалки жидкого углерода по мере удаления от алмазной подложки приводит к неоднородности структуры a -С, и тем самым к образованию градиентного a -С. Вблизи алмазной подложки a -С имеет высокопористую структуру низкой плотности 1.5 g/cm^3 с достаточно большим содержанием искривленных цепочек (34.6%) из атомов углерода с sp^1 -гибридизацией. Далее по мере удаления от подложки a -С постепенно переходит в практически полностью графитизированный углерод, содержащий 95% атомов с sp^2 -гибридизацией, с плотностью 1.93 g/cm^3 , близкой к плотности графита 2 g/cm^3 . Структура такого a -С представляет собой хаотичным образом переплетенные графеноподобные слои, иногда такой a -С называют аморфным графеном.

Благодарности

Результаты, представленные в настоящей работе, были получены с использованием оборудования ЦКП „Суперкомпьютерный Центр ОИВТ РАН“, ЦКП „Дальневосточный вычислительный ресурс“ ИАПУ ДВО РАН и ЦКП МСЦ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N.F. Marks. *Amorphous Carbon and Related Materials. In: Computer-Based Modeling of Novel Carbon Systems and Their Properties: Beyond Nanotubes* (Springer, Dordrecht, 2010), DOI: 10.1007/978-1-4020-9718-8_5
- [2] H.K. Tran, C.E. Johnson, D.J. Rasky, F.C.L. Hui, M.-T. Hsu, Y.K. Chen. *Phenolic Impregnated Carbon Ablators (PICA) for Discovery Class Missions*. In: 31st AIAA Thermophys. Conf. (New Orleans, 1996), p. 1911. DOI: 10.2514/6.1996-1911
- [3] A.S.V. Pulickel, M.B. Chaudhari. *Int. J. Appl. Res. Mech. Eng.*, **1** (3), 1 (2012). DOI: 10.47893/IJARME.2012.1039
- [4] Y. Liu, A. Erdemir, E.I. Meletis. *Surf. Coatings Technol.*, **82**, 48 (1996). DOI: 10.1016/0257-8972(95)02623-1
- [5] J. Robertson. *Mater. Sci. Eng. Reports*, **37** (4–6), 129 (2002). DOI: 10.1016/S0927-796X(02)00005-0
- [6] H. Tsai, D.B. Bogy. *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces and Films*, **5** (6), 3287 (1987). DOI: 10.1116/1.574188
- [7] L. Colombo, A. Fasolino. *Computer-Based Modeling of Novel Carbon Systems and Their Properties: Beyond Nanotubes* (Springer, Berlin, 2010), DOI: 10.1007/978-1-4020-9718-8
- [8] M. Niino, T. Hirai, R. Watanabe. *J. Jpn. Soc. Compos. Mater.*, **13**, 257 (1987).
- [9] P.M. Pandey, S. Rathee, M. Srivastava, P.K. Jain. *Functionally Graded Materials (FGMs). Fabrication, Properties, Applications, and Advancements* (Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, 2022), DOI: 10.1201/9781003097976
- [10] J.C. Sung, J. Lin. *Diamond Nanotechnology: Synthesis and Applications* (Jenny Stanford Publishing, NY., 2010), DOI: 10.1201/9780429066498
- [11] А.Ю. Башарин, В.С. Дождиков, В.Т. Дубинчук, А.В. Кириллин, И.Ю. Лысенко, М.А. Турчанинов. *Письма в ЖТФ*, **35** (9), 84 (2009). [А.Ю. Basharin, V.S. Dozhdikov, V.T. Dubinchuk, A.V. Kirilin, I.Y. Lysenko, M.A. Turchaninov. *Tech. Phys. Lett.*, **35**, 428 (2009). DOI: 10.1134/S1063785009050137]
- [12] В.С. Дождиков, А.Ю. Башарин, П.Р. Левашов. *ТВТ*, **59** (5), 755 (2021). DOI: 10.31857/S0040364421050045
- [13] V.S. Dozhdikov, A.Yu. Basharin, P.R. Levashov. *J. Physics: Conf. Series*, **653** (1), 012091 (2015). DOI: 10.1088/1742-6596/653/1/012091
- [14] V.S. Dozhdikov, A.Yu. Basharin, P.R. Levashov. *J. Physics: Conf. Series*, **1147** (1), 012008 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1147/1/012008
- [15] G. Galli, R.M. Martin, R. Car, M. Farrinello. *Phys. Rev. Lett.*, **62** (5), 555 (1989). DOI: 10.1103/PhysRevLett.62.555
- [16] C.Z. Wang, K.M. Ho. *Phys. Rev. Lett.*, **71** (8), 1184 (1993). DOI: 10.1103/PhysRevLett.71.1184
- [17] N.A. Marks, D.R. McKenzie, B.A. Pailthorpe, M. Bernasconi, M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, **76** (5), 768 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.76.768
- [18] D.G. McCulloch, D.R. McKenzie, C.M. Goringe. *Phys. Rev. B*, **61** (3), 2349 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.61.2349
- [19] N.A. Marks, N.C. Cooper, D.R. McKenzie, D.G. McCulloch, P. Bath, S.P. Russo. *Phys. Rev. B*, **65** (7), 075411 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.65.075411
- [20] C. Mathioudakis, G. Kopidakis, P.C. Kelires, C.Z. Wang, K.M. Ho. *Phys. Rev. B*, **70** (12), 125202 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.125202
- [21] T. Kumagai, S. Hara, J. Choi, S. Izumi, T. Kato. *J. App. Phys.*, **105** (6), 064310 (2009). DOI: 10.1063/1.3086631
- [22] Z.D. Sha, P.S. Branicio, Q.X. Pei, V. Sorkin, Y.W. Zhang. *Comput. Mater. Sci.*, **67**, 146 (2013). DOI: 10.1016/j.commatsci.2012.08.042
- [23] L. Li, M. Xu, W. Song, A. Ovcharenko, G. Zhang, D. Jia. *Appl. Surf. Sci.*, **286**, 287 (2013). DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.09.073
- [24] L.J. Peng, J.R. Morris. *Carbon*, **50** (3), 1394 (2012). DOI: 10.1016/j.carbon.2011.11.012
- [25] C. de Tomas, I. Suarez-Martinez, N.A. Marks. *Carbon*, **109**, 681 (2016). DOI: 10.1016/j.carbon.2016.08.024
- [26] R. Ranganathan, S. Rokkam, T. Desai, P. Keblinski. *Carbon*, **113**, 87 (2017). DOI: 10.1016/j.carbon.2016.11.024
- [27] V.L. Deringer, G. Csanyi. *Phys. Rev. B*, **95** (9), 094203 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.094203
- [28] P. Rowe, V.L. Deringer, P. Gasparotto, G. Csanyi, A. Michaelides. *J. Chem. Phys.*, **153** (3), 034702 (2020). DOI: 10.1063/5.0005084

- [29] M.W. Thompson, B. Dyatkin, H.W. Wang, C.H. Turner, X. Sang, R.R. Unocic, C.R. Iacovella, Y. Gogotsi, A.C.T. van Duin, P.T. Cummings. *J. Carbon Research*, **3** (4), 32 (2017). DOI: 10.3390/c3040032
- [30] X. Li, A. Wang, K.-R. Lee. *Comput. Mater. Sci.*, **151**, 246 (2018). DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.04.062
- [31] K. Li, H. Zhang, G. Li, J. Zhang, M. Bouhadja, Z. Liu, A.A. Skelton, M. Barati. *J. Chem. Theory Comput.*, **14** (5), 2322 (2018). DOI: 10.1021/acs.jctc.7b01296
- [32] C. de Tomas, A. Aghajamali, J.L. Jones, D.J. Lim, M.J. Lopez, I. Suarez-Martinez, N.A. Marks. *Carbon*, **155**, 624 (2019). DOI: 10.1016/j.carbon.2019.07.074
- [33] R. Jana, D. Savio, V.L. Deringer, L. Pastewka. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **27** (8), 085009 (2019). DOI: 10.1088/1361-651X/ab45da
- [34] Q. Liu, L. Li, Y.R. Jeng, G. Zhang, C. Shuai, X. Zhu. *Comput. Mater. Sci.*, **184**, 109939 (2020). DOI: 10.1016/j.commatsci.2020.109939
- [35] B. Bhattacharai, D.A. Drabold. *Carbon*, **115**, 532 (2017). DOI: 10.1016/j.carbon.2017.01.031
- [36] N. Orekhov, G. Ostroumova, V. Stegailov. *Carbon*, **170**, 606 (2020). DOI: 10.1016/j.carbon.2020.08.009
- [37] N.A. Marks. *Phys. Rev. B.*, **56** (5), 2441 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevB.56.2441
- [38] L.M. Mejía-Mendoza, M. Valdez-Gonzalez, Jesús Muñiz, U. Santiago, A.K. Cuentas-Gallegos, M. Robles. *Carbon*, **120**, 233 (2017). DOI: 10.1016/j.carbon.2017.05.043
- [39] L. Alonso, J.A. Alonso, M.J. López. *Computer Simulations of the Structure of Nanoporous Carbons and Higher Density Phases of Carbon. In: Many-body Approaches at Different Scales* (Springer, Cham., Catania, 2018), DOI: 10.1007/978-3-319-72374-7_3
- [40] J.C. Palmer, K.E. Gubbins. *Microporous and Mesoporous Mater.*, **154**, 24 (2012). DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.08.017
- [41] V.S. Dozhdikov, A.Yu. Basharin, P.R. Levashov, D.V. Minakov. *J. Chem. Phys.*, **147** (21), 214302 (2017). DOI: 10.1063/1.4999070
- [42] L. Liu, Yi. Liu, S.V. Zybin, H. Sun, W.A. Goddard III. *J. Phys. Chem. A*, **115** (40), 11016 (2011). DOI: 10.1021/jp201599t
- [43] A.C. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W.A. Goddard III. *J. Phys. Chem. A*, **105** (41), 9396 (2001). DOI: 10.1021/jp004368u
- [44] S.B. Kylasa, H.M. Aktulga, A.Y. Grama. *J. Comput. Phys.*, **272**, 343 (2014). DOI: 10.1016/j.jcp.2014.04.035
- [45] S. Plimpton. *J. Comp. Phys.*, **117** (1), 1 (1995). DOI: 10.1006/jcph.1995.1039 (<https://lammps.sandia.gov/index.html>)
- [46] N.A. Marks, D.R. McKenzie, B.A. Pailthorpe, M. Bernasconi, M. Parrinello. *Phys. Rev. B*, **54** (14), 9703 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.54.9703
- [47] S. Best, J.B. Wasley, C. de Tomas, A. Aghajamali, I. Suarez-Martinez, N.A. Marks. *C.-J. Carbon Research*, **6** (3), 50 (2020). DOI: 10.3390/c6030050
- [48] D.R. McKenzie, A.R. Merchant, D.G. McCulloch, H. Malloch, N.A. Marks, M.M.M. Bilek. *Surf. Coat. Technol.*, **198** (1–3), 212 (2005). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.10.043
- [49] B. Bhattacharai, P. Biswas, R. Atta-Fynn, D.A. Drabold. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20** (29), 19546 (2018). DOI: 10.1039/C8CP02545B
- [50] R.C. Powles, N.A. Marks, D.W.M. Lau. *Phys. Rev. B*, **79** (7), 075430 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.79.075430
- [51] N. Orekhov, M. Logunov. *Carbon*, **192**, 179 (2022). DOI: 10.1016/j.carbon.2022.02.058
- [52] Y. Hiraokaa, T. Nakamuraa, A. Hirataa, E.G. Escolara, K. Matsueb, Y. Nishiuraa. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **113** (26), 7035 (2016). DOI: 10.1073/pnas.152087711
- [53] Y. Shi, J. Neuefeind, D. Ma, K. Page, L.A. Lamberson, N.J. Smith, A. Tandia, A.P. Song. *J. Non-Cryst. Solids*, **516**, 71 (2019). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.03.037
- [54] V.L. Deringer, N. Bernstein, A.P. Bartók, M.J. Cliffe, R.N. Kerber, L.E. Marbella, C.P. Grey, S.R. Elliott, G. Csanyi. *J. Phys. Chem. Lett.*, **9** (11), 2879 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b00902
- [55] S.V. King. *Nature*, **213** (5081), 1112 (1967). DOI: 10.1038/2131112a0
- [56] S. Le Roux, V. Petkov. *J. Appl. Cryst.* **43** (1), 181 (2010). DOI: 10.1107/S0021889809051929
- [57] S. Le Roux, P. Jund. *Comput. Mater. Sci.*, **49** (1), 70 (2010). DOI: 10.1016/j.commatsci.2010.04.023