

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИСТОВ ГРАФЕНА С 5-5-5-9 ДЕФЕКТАМИ

А.С. Кочнев^{1,2}, И.А. Овидько^{1,2,3*}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 198504, Россия

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург 195251, Россия

³Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург 199178, Россия

*e-mail: ovidko@nano.ipme.ru

Аннотация. Методом молекулярной динамики исследуются механические характеристики (кривая «напряжение-деформация», прочность при растяжении, максимальная степень упругой деформации) листов графена, содержащих дефекты типа 5-5-5-9. Каждый такой дефект представляет собой 4 вакансии, которые создают локальную конфигурацию «пятиугольник–пятиугольник–пятиугольник–девятиугольник» в гексагональной кристаллической решетке графена. В работе выявлено, что присутствие 5-5-5-9 дефектов в графеновых листах при растяжении приводит к драматическому снижению (в 5-7 раз) их прочности по сравнению с прочностью бездефектного графена. Также, результаты компьютерного моделирования свидетельствуют о высокой чувствительности механических характеристик листов графена с 5-5-5-9 дефектами к геометрии их механического нагружения.

1. Введение

Графен обладает уникальными физическими и механическими свойствами, которые представляют огромный интерес для технологических приложений; см. обзоры [1-5]. В частности, как показано в экспериментальной работе [6], бездефектный графен имеет чрезвычайно высокие механические характеристики, такие как прочность ≈ 130 ГПа, максимальная упругая деформация $\approx 25\%$ и модуль Юнга ≈ 1 ТПа. Вместе с тем, в подавляющем большинстве случаев реальные графеновые листы содержат дефекты кристаллической решетки, которые существенным образом влияют на прочность и другие механические характеристики графена [5, 7-15]. Например, присутствие таких дефектов как вакансии, дефекты Стоуна-Уолеса и 5-8-5 дефекты (дивакансии) оказывают значимое отрицательное влияние на прочность графеновых листов [11-15]. Вместе с тем, наряду с вакансиями, дефектами Стоуна-Уолеса и 5-8-5 дефектами, 5-5-5-9 дефекты также могут присутствовать в графене [16, 17]. Каждый такой дефект представляет собой четыре локализованные в одном месте вакансии, которые создают локальную конфигурацию «пятиугольник–пятиугольник–пятиугольник–девятиугольник» в гексагональной решетке графена. Согласно экспериментальным данным [16] и результатам компьютерного моделирования [17], 5-5-5-9 дефекты зарождаются в листах графена при радиационном воздействии (облучении электронами). Такие дефекты, вообще говоря, могут значимым образом влиять на механические и другие свойства графена. Основная цель настоящей работы – исследование методом молекулярной динамики механических характеристик листов графена, содержащих 5-5-5-9 дефекты, при растяжении.

2. Методы вычислений

В данном исследовании проводилась симуляция растяжения в кресельнообразном и зигзагообразном направлениях листа графена, который в исходном состоянии содержит 5-5-5-9 дефект в центре расчётной области (Рис. 1а).

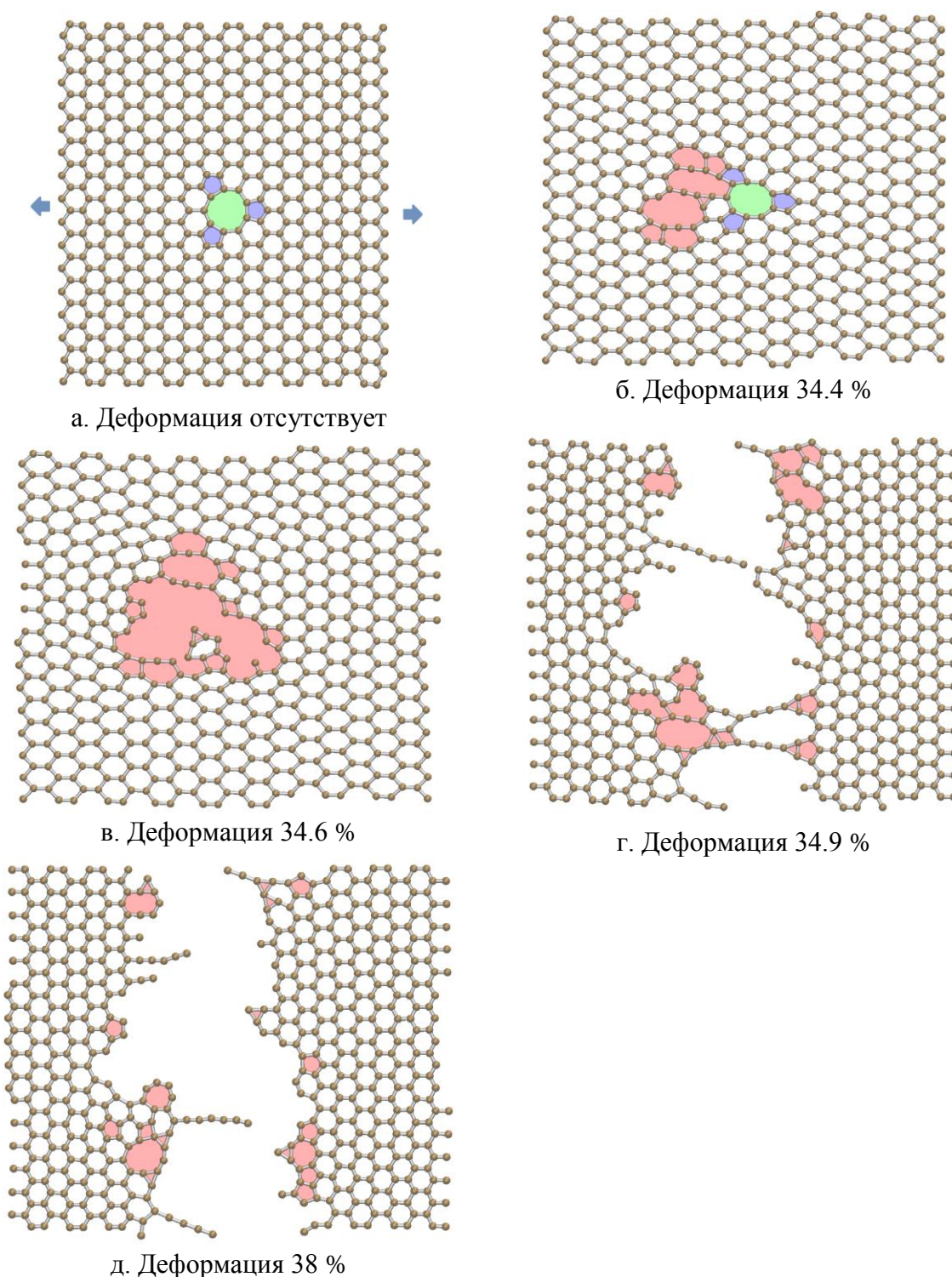


Рис. 1. (а)-(д) Процессы деформации и разрушения в листе графена с исходным 5-5-5-9 дефектом при растяжении в кресельнообразном направлении.

В качестве такой области использовался участок графенового листа с размерами 3.6 нм х 3.9 нм, в который был внесён дефект указанного типа. Количество атомов углерода в

полученной модели составило 590. Использовались периодические граничные условия в горизонтальном и вертикальном направлениях (Рис. 1а).

Для исследования применялись методы молекулярной динамики и пакет программного обеспечения «Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator» (LAMMPS). Моделирование межатомных взаимодействий производилось с применением потенциала AIREBO с параметром обрезания (cutoff) 2.0. Для моделирования температурных процессов использовался термостат Нозе-Гувера со значением температуры 300 К; шаг по времени во время моделирования – 0.1 фс. В начале каждой симуляции проводился процесс минимизации энергии системы. Скорость растяжения составила 0.0001 фс^{-1} , изменение размера расчётной области применялось к модели каждые 1000 шагов симуляции. Расстояние между атомами углерода в начальном состоянии составляло 1.42 Å. За толщину графенового листа во всех случаях было принято значение 3 Å. Растяжение проводилось как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении, что соответствует кресельнообразному и зигзагообразному направлениям растяжения соответственно.

3. Результаты вычислений

Рассмотрим результаты симуляции растяжения в кресельнообразном и зигзагообразном направлениях листа графена, содержащего 5-5-5-9 дефект в исходном состоянии (Рис. 1а).

Растяжение в кресельнообразном направлении. В случае растяжения вдоль кресельнообразного направления в графене с 5-5-5-9 дефектом вначале реализуется достаточно длинная стадия упругой деформации (когда степень деформации ε увеличивается от 0 до $\approx 34.4 \%$), которая сменяется стадией квазихрупкого разрушения и локализованной пластической деформации (в интервале ε от ≈ 34.4 до 38%) (Рис. 1и 2). Первичная наномасштабная трещина возникает в окрестности 5-5-5-9 дефекта при достижении степени деформации величины около 34.4% (Рис. 1б). Первичная трещина состоит из двух n -ячеек атомов углерода (C) с $n > 10$ (в рассматриваемом случае $n = 11$ и 12) (Рис. 1б). Их образование осуществляется посредством разрыва межатомных C-C связей и перестройки соседних (с разорванными) связей. Первичная трещина, состоящая из 11- и 12-ячеек соседствует с 3-ячейкой и двумя парами 5- и 7-ячеек (Рис. 1б). Каждая из пар 5- и 7-ячеек ($\pi/3$ и $-\pi/3$ -дисклинаций соответственно [10]) представляет собой дислокацию в графене [10]. Такие дислокации являются носителями пластической деформации в графене [18, 19], что позволяет трактовать первичную трещину (Рис. 1б) как трещину с прилегающей пластической зоной.

Рост трещины осуществляется посредством дальнейших разрывов и перестроек межатомных C-C связей и сопровождается трансформациями структуры графена в прилегающей пластической зоне, в которой зарождаются пары 5- и 7-ячеек, а также изолированные 5-, 4- и 3- ячейки атомов углерода (Рис. 1в). При этом остальная (основная) часть графенового листа деформируется упруго (Рис. 1в). В данном контексте рассматриваемая стадия разрушения графена трактуется как стадия квазихрупкого разрушения. На кривой “напряжение-деформация” (Рис. 2) эта стадия соответствует резкому падению напряжения после увеличения напряжения на участке кривой соответствующем стадии упругой деформации.

После того как трещина распространилась на все сечение листа графена, две его половины в течение некоторого времени были соединены двумя моноатомными углеродными нитями (Рис. 1д). При этом в графене реализуется стадия особой локализованной пластической деформации, которая осуществляется посредством удлинения нитей через присоединение атомов углерода из 2D половинок листа графена

к моноатомным нитям и соответствующие трансформации 2D областей вблизи точек соединения этих областей и нитей. Эта стадия деформирования на кривой “напряжение-деформация” (Рис. 2) соответствует участку кривой между первым большим спадом напряжения и итоговым разрушением (которое происходит при степени деформации $\varepsilon \geq 38\%$).

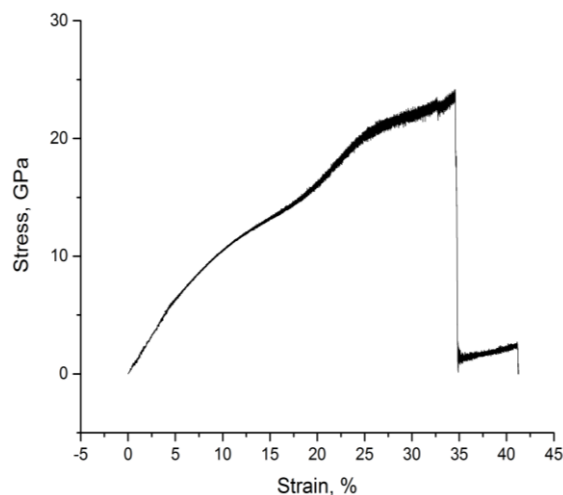


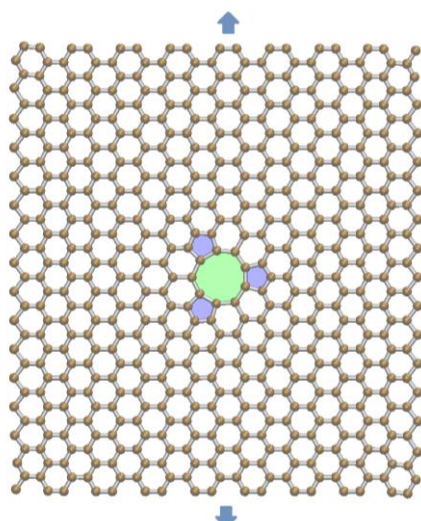
Рис. 2. Зависимость напряжения от деформации при растяжении в кресельнообразном направлении.

Как видно из графика, представленного на Рис. 2, предел прочности листа графена с 5-5-5-9 дефектом при растяжении в кресельнообразном направлении составляет 24 ГПа. Эта величина более чем в 5 раз меньше экспериментально измеренной [6] прочности (130 ГПа) бездефектной графеновой мембраны. Максимальная степень упругой деформации листа графена с 5-5-5-9 дефектом при растяжении в кресельнообразном направлении составляет около 34 % (Рис. 2), что значительно превосходит такую же характеристику (25 %) бездефектной графеновой мембраны, измеренную в эксперименте [6].

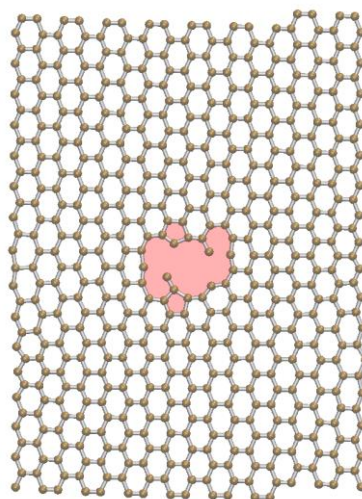
Растяжение в зигзагообразном направлении. В случае растяжения в зигзагообразном направлении (Рис. 3 и 4) процессы деформации и разрушения происходили сходным образом со случаем растяжения в кресельнообразном направлении (Рис. 1 и 2). Вместе с тем, имеются и интересные различия. Так, первичная трещина зародилась не вблизи исходного 5-5-5-9 дефекта, а образовалась непосредственно в 9-ячейке, составляющей ядро этого дефекта (Рис. 3b). Предел прочности листа графена с 5-5-5-9 дефектом при растяжении в зигзагообразном направлении составляет 18 ГПа (Рис. 4), что в 1.33 раза меньше прочности (24 ГПа) такого листа графена при растяжении в кресельнообразном направлении (Рис. 2) и более чем в 7 раз меньше экспериментально измеренной [6] прочности (130 ГПа) бездефектной графеновой мембраны. Максимальная степень упругой деформации графена с 5-5-5-9 дефектом при растяжении в зигзагообразном направлении (Рис. 3 и 4) составляет величину около 22 %. Эта величина примерно в 1.5 раза меньше таковой (34 %) листа графена с 5-5-5-9 дефектом при растяжении в кресельнообразном направлении (Рис. 2) и меньше максимальной упругой деформации (25 %) бездефектной графеновой мембраны.

4. Заключение

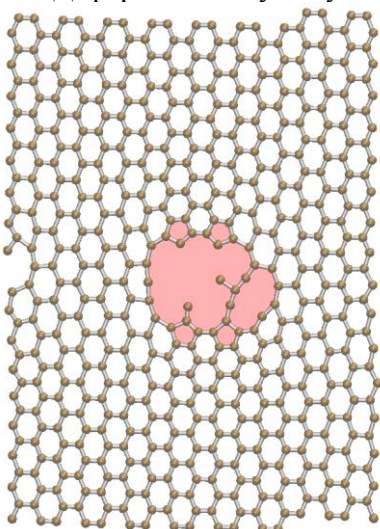
Таким образом, проведенное исследование показывает, что 5-5-5-9 дефекты в графене оказывают драматическое влияние на его прочностные характеристики.



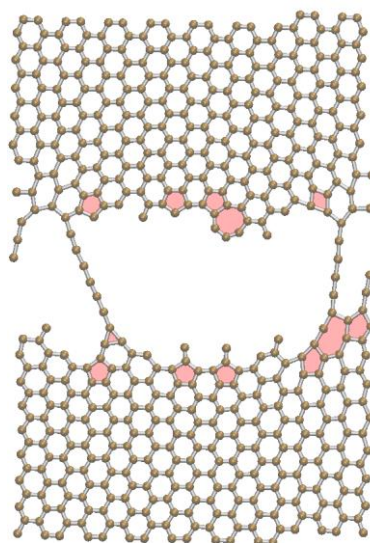
а. Деформация отсутствует



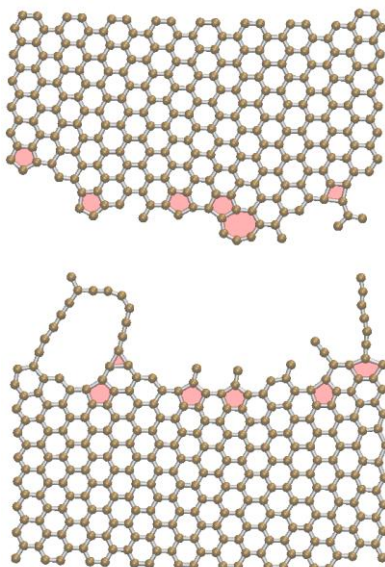
б. Деформация 22.2 %



в. Деформация 22.3 %



г. Деформация 30.3 %



д. Деформация 30.7 %

Рис. 3. (а)-(д) Процессы деформации и разрушения в листе графена с исходным 5-5-5-9 дефектом при растяжении в зигзагообразном направлении.

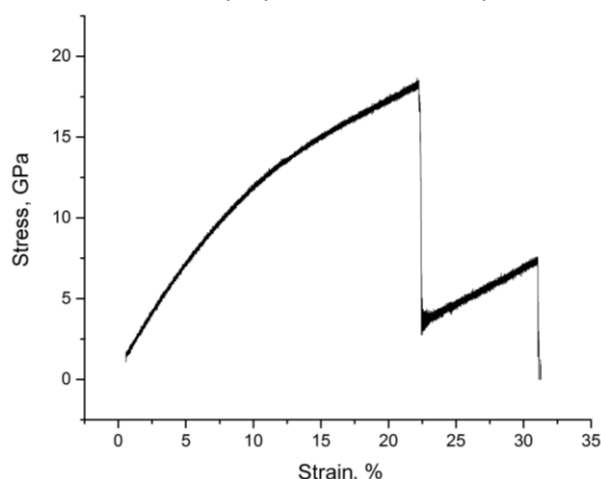


Рис. 4. Зависимость напряжения от деформации при растяжении в зигзагообразном направлении.

Так, прочность листа графена с 5-5-5-9 дефектом при растяжении в кресельнообразном и зигзагообразном направлениях составляет 24 и 18 ГПа соответственно. Эти величины соответственно в 5 и 7 раз меньше экспериментально измеренной [6] прочности (130 ГПа) бездефектной графеновой мембраны. Поскольку 5-5-5-9 дефекты являются типичными дефектами, образующимися в графене при радиационном воздействии [16, 17], то с учетом наших результатов естественно ожидать, что такое воздействие значимым образом (в несколько раз) снижает прочность графена.

Вместе с тем, максимальная степень упругой деформации листа графена с 5-5-5-9 дефектом при растяжении в кресельнообразном направлении составляет величину 34 %, которая существенно превосходит таковую (25 %) для бездефектного графена. При этом максимальная степень упругой деформации листа графена с 5-5-5-9 дефектом при растяжении в зигзагообразном направлении есть 22 %, что меньше подобных характеристик для бездефектного графена и графена с 5-5-5-9 дефектом при растяжении в кресельнообразном направлении. Этот результат, равно как и различие величин прочности (18 и 22 ГПа) при растяжении графеновых листов в зигзагообразном и кресельнообразном направлениях, в частности, свидетельствует о высокой чувствительности механических характеристик к геометрии механического нагружения графена с 5-5-5-9 дефектами.

При растяжении в листах графена с 5-5-5-9 дефектами вначале реализуется достаточно длинная стадия упругой деформации, которая сменяется очень короткой стадией квазихрупкого разрушения (зарождение и рост первичной трещины с локальной пластической зоной в ее окрестности) и последующей особой стадией локализованной пластической деформации (Рис. 1, 2, 3 и 4). Первичная наномасштабная трещина возникает в окрестности 5-5-5-9 дефекта (Рис. 1б) и в 9-ячейке (Рис. 3б) в графене при растяжении в кресельнообразном и зигзагообразном направлениях соответственно. Особая локализованная пластическая деформация осуществляется посредством удлинения нитей через присоединение атомов углерода из 2D половинок листа графена к моноатомным нитям и соответствующие трансформации 2D областей вблизи точек соединения этих областей и нитей (Рис. 1г и 3г).

Данная работа выполнена поддержке (для А.С.К.) Министерства образования и науки РФ (Задание № 9.1964.2014/К) и (для И.А.О.) Российского научного фонда (проект 14-29-00199). Вычисления проводились на компьютерах ресурсного центра «Вычислительный центр СПбГУ» Санкт-Петербургского государственного университета.

Литература

- [1] A.K. Geim, K.S. Novoselov // *Nature Materials* **6** (2007) 183.
- [2] A.K. Geim // *Science* **324** (2009) 1530.
- [3] A.H. Castro Nero, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim // *Reviews of Modern Physics* **81** (2009) 109.
- [4] F. Molitor, J. Guttinger, C. Stampfer, S. Droscher, A. Jacobson, T. Ihn, K. Ensslin // *Journal of Physics: Condensed Matter* **23** (2011) 1.
- [5] I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science* **34** (2013) 1.
- [6] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone // *Science* **321** (2008) 385.
- [7] P. Y. Huang, C.S. Ruiz-Vargas, A. M. van der Zande, W.S. Whitney, M.P. Levendof, J.W. Kevek, S. Garg, J.S. Alden, C.J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P.L. McEuen, D.A. Muller // *Nature* **469** (2011) 389.
- [8] C.S. Ruiz-Vargas, H.L. Zhuang, P.Y. Huang, A.M. van der Zande, S. Garg, P.L. McEuen, D.A. Miller, R.C. Hennig, J. Park // *Nano Letters* **11** (2011) 2259.
- [9] J. Zhang, J. Zhao, J. Lu // *ACS Nano* **6** (2012) 2704.
- [10] I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science* **30** (2012) 201.
- [11] M.C. Wang, C. Yan, L. Ma, N. Hu, M.W. Chen // *Computational Materials Science* **54** (2012) 236.
- [12] J.A. Baimova, L. Bo, S.V. Dmitriev, K. Zhou, A.A. Nazarov // *Europhysics Letters* **103** (2013) 46001.
- [13] C. Carpenter, D. Maroudas, A. Ramasubramaniam // *Applied Physics Letters* **103** (2013) 013102.
- [14] A.S. Kochnev, I.A. Ovid'ko, B.N. Semenov // *Reviews on Advanced Materials Science* **37** (2014) 105.
- [15] A.S. Kochnev, I.A. Ovid'ko, B.N. Semenov // *Materials Physics and Mechanics* **21** (2014) 275.
- [16] A.W. Robertson, G.-D. Lee, K. He, E. Yoon, A.I. Kirkland, J.H. Warner // *Nano Letters* **14** (2014) 1634.
- [17] R. Zhao, J. Zhuang, Z. Liang, T. Yan, F. Ding // *Nanoscale* **7** (2015) 8315.
- [18] J.H. Warner, E.R. Margine, M. Mukai, A.W. Robertson, F. Guistino, A.I. Kirkland // *Science* **337** (2012) 209.
- [19] O. Lehtinen, S. Kurasch, A.V. Krashennnikov, U. Kaiser // *Nature Communications* **4** (2013) 2098.

MECHANICAL CHARACTERISTICS OF GRAPHENE SHEETS CONTAINING 5-5-5-9 DEFECTS

A.S. Kochnev,^{1,2} I.A. Ovid'ko^{1,2,3*}

¹Department of Mathematics and Mechanics, St. Petersburg State University, St. Petersburg, 198504, Russia

²Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251, Russia

³Institute of Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199178, Russia

*e-mail: ovidko@nano.ipme.ru

Abstract. Molecular dynamics is exploited to examine mechanical characteristics (stress-strain dependence, tensile strength, and maximum elastic strain) of graphene sheets containing 5-5-5-9 defects. Each such a defect represents a tetravacancy (localized group of four vacancies) associated with “pentagon-pentagon-pentagon-enneagon” atomic

configuration in hexagonal crystal lattice of graphene. We revealed that the tensile strength of graphene sheets dramatically degrades (by 5-7 times) due to the presence of 5-5-5-9 defects in graphene, as compared to the tensile strength of defect-free graphene. Also, results of our computer model indicate that the mechanical characteristics of graphene sheets containing 5-5-5-9 defects are highly sensitive to geometry of their mechanical loading.

Acknowledgements

This work was supported, in part (for ASK), by the Russian Ministry of Education and Science (Zadanie № 9.1964.2014/K) and, in part (for IAO), by the Russian Science Foundation (grant 14-29-00199). The simulations were performed at Resource Center "Simulation Center of St. Petersburg State University".

References

- [1] A.K. Geim, K.S. Novoselov // *Nature Materials* **6** (2007) 183.
- [2] A.K. Geim // *Science* **324** (2009) 1530.
- [3] A.H. Castro Nero, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim // *Reviews of Modern Physics* **81** (2009) 109.
- [4] F. Molitor, J. Guttinger, C. Stampfer, S. Droscher, A. Jacobson, T. Ihn, K. Ensslin // *Journal of Physics: Condensed Matter* **23** (2011) 1.
- [5] I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science* **34** (2013) 1.
- [6] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone // *Science* **321** (2008) 385.
- [7] P. Y. Huang, C.S. Ruiz-Vargas, A. M. van der Zande, W.S. Whitney, M.P. Levendorf, J.W. Kevek, S. Garg, J.S. Alden, C.J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P.L. McEuen, D.A. Muller // *Nature* **469** (2011) 389.
- [8] C.S. Ruiz-Vargas, H.L. Zhuang, P.Y. Huang, A.M. van der Zande, S. Garg, P.L. McEuen, D.A. Miller, R.C. Hennig, J. Park // *Nano Letters* **11** (2011) 2259.
- [9] J. Zhang, J. Zhao, J. Lu // *ACS Nano* **6** (2012) 2704.
- [10] I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science* **30** (2012) 201.
- [11] M.C. Wang, C. Yan, L. Ma, N. Hu, M.W. Chen // *Computational Materials Science* **54** (2012) 236.
- [12] J.A. Baimova, L. Bo, S.V. Dmitriev, K. Zhou, A.A. Nazarov // *Europhysics Letters* **103** (2013) 46001.
- [13] C. Carpenter, D. Maroudas, A. Ramasubramaniam // *Applied Physics Letters* **103** (2013) 013102.
- [14] A.S. Kochnev, I.A. Ovid'ko, B.N. Semenov // *Reviews on Advanced Materials Science* **37** (2014) 105.
- [15] A.S. Kochnev, I.A. Ovid'ko, B.N. Semenov // *Materials Physics and Mechanics* **21** (2014) 275.
- [16] A.W. Robertson, G.-D. Lee, K. He, E. Yoon, A.I. Kirkland, J.H. Warner // *Nano Letters* **14** (2014) 1634.
- [17] R. Zhao, J. Zhuang, Z. Liang, T. Yan, F. Ding // *Nanoscale* **7** (2015) 8315.
- [18] J.H. Warner, E.R. Margine, M. Mukai, A.W. Robertson, F. Guistino, A.I. Kirkland // *Science* **337** (2012) 209.
- [19] O. Lehtinen, S. Kurasch, A.V. Krashenninnikov, U. Kaiser // *Nature Communications* **4** (2013) 2098.