

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАФЕНА С АНСАМБЛЯМИ 5-8-5 ДЕФЕКТОВ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

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

¹Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург 195251, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 198504, Россия

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

* email: ovidko@nano.ipme.ru

Аннотация. Методом молекулярной динамики исследуются механические характеристики (предел прочности при растяжении, степень предельного растяжения до разрушения) листов графена, содержащих ансамбли дефектов типа 5-8-5 высокой плотности. Каждый такой дефект представляет собой бивакансию, которая создает локальную конфигурацию «пятиугольник-восьмиугольник-пятиугольник» в гексагональной кристаллической решетке графена. В работе выявлено, что присутствие ансамблей 5-8-5 дефектов высокой плотности в графеновых листах при растяжении приводит значимому снижению их прочности (на десятки процентов) по сравнению с прочностью идеального (бездефектного) графена. Также, результаты компьютерного моделирования свидетельствуют о том, что предел прочности при растяжении и степень предельного растяжения до разрушения листов графена, содержащих ансамбли 5-8-5 дефектов высокой плотности, чувствительны к температуре. При увеличении температуры наблюдается почти линейное уменьшение предела прочности графенового образца, а также близкое к линейному уменьшение степени предельного растяжения до разрушения.

1. Введение

Графен имеет уникальные механические свойства, которые имеют огромный потенциал для широкого круга технологий [1-3]. В частности, как показано в экспериментальной работе [1], прочность при растяжении для идеального (бездефектного) графена достигает рекордного значения 130 ГПа и превосходит по данной величине все другие известные в мире материалы. Вместе с тем, в подавляющем большинстве случаев реальные графеновые листы содержат топологические дефекты кристаллической решетки, которые существенным образом влияют на прочность и другие механические характеристики графен; например, см. обзоры [3-6]. Например, присутствие границ зерен (линейных дефектов, которые являются геометрически необходимыми, вследствие ненулевой разориентировки кристаллических решеток прилегающих к ним 2-мерных зерен [3-6]) в поликристаллических образцах графена драматически снижают прочность таких образцов по сравнению с идеальным (бездефектным) графеном [3, 5, 7–14]. Согласно результатам компьютерного моделирования методом молекулярной динамики [15-17], такие точечные дефекты как вакансии и дефекты Стоуна-Уолеса также оказывают отрицательное влияние на прочность графеновых листов. Вместе с тем, наряду с границами зерен, дефектов Стоуна-Уолеса и вакансиями, графен может содержать дефекты типа 5-8-5. Каждый такой дефект представляет собой бивакансию,

которая создает локальную конфигурацию «пятиугольник-восьмиугольник-пятиугольник» в гексагональной кристаллической решетке графена (Рис.1).

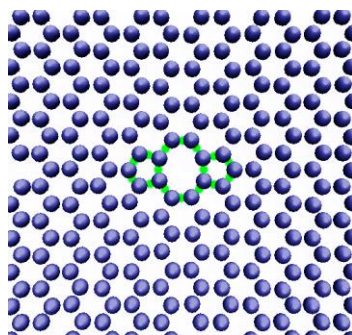


Рис. 1. Единичный 5-8-5 дефект (выделен зеленым цветом) в листе графена.

В частности, 5-8-5 дефекты наблюдались методом просвечивающей электронной микроскопии в графеновых мембранах [18, 19]. Такие дефекты интенсивно зарождаются при радиационном и термических воздействиях, а также способны существенно влиять на свойства графена [4, 18-23]. Влияние единичных 5-8-5 дефектов или 5-8-5 дефектов, распределенных по графеновому образцу с малой плотностью (далеко отстоящих друг от друга), на прочность графена при растяжении исследовалось методами молекулярной динамики в недавней статье [24]. Однако, логично ожидать, что при интенсивных радиационных и термических воздействиях на мембраны/листы графена 5-8-5 дефекты будут зарождаться с высокой плотностью в областях графена, находящихся под такими воздействиями. В связи представляется чрезвычайно интересными особенности поведения графеновых листов при приложении к ним растягивающей механической нагрузки в ситуации, когда графен содержит ансамбли 5-8-5 дефектов высокой плотности, т.е. ансамбли 5-8-5 дефектов, которые близко расположены друг к другу. Основная цель настоящей работы – есть исследование методом молекулярной динамики механических характеристик листов графена, содержащих ансамбли 5-8-5 дефектов высокой плотности.

2. Исследование: модель и результаты

В настоящей работе для моделирования структурной геометрии графена с 5-8-5 дефектами и процесса его механического растяжения применялся пакет молекулярной динамики «Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator» (LAMMPS). При этом для описания характеристик межатомных связей мы использовали парный межатомный потенциал AIREBO [25], который обычно применяется в компьютерных моделях графеновых структур. Методика подробно изложена в нашей предыдущей работе [24]. Вычисления проводились на компьютерах ресурсного центра «Вычислительный центр СПбГУ» Санкт-Петербургского государственного университета.

В начальном состоянии системы в листе графена размером $100.8 \text{ \AA} \times 102.2 \text{ \AA}$ было сформирован ансамбль («пятно»), состоящий из 9-ти 5-8-5 дефектов. «Пятно» имеет диаметр около 60 \AA . В качестве граничных условий для расчётной области были использованы периодические граничные условия.

Данная графеновая структура была подвержена одноосному растяжению вдоль зигзагообразного направления решётки. Скорость деформации была установлена 0.1% в 1000 шагов, изменение размера расчётной области происходило раз в 1000 шагов с шагом по времени в 0.0001 фс . Моделирование температуры осуществлялось посредством NVT симуляции атомов решётки. Для предварительного приведения

системы в стабильное состояние было выполнено моделирование NVT процесса, длительностью 100'000 шагов, после чего было выполнено моделирование растяжения.

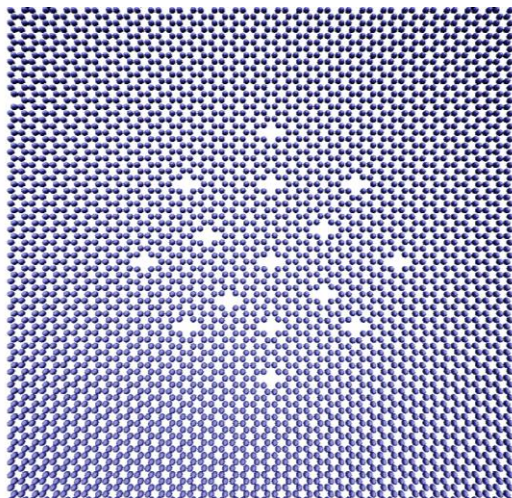


Рис. 2. «Пятно» 5-8-5 дефектов в графеновом листе в исходном состоянии (до начала деформирования).

В результате моделирования были получены кривые «напряжение-деформация» в диапазоне температур от 100 К до 600 К (Рис. 3). Кривые свидетельствуют о значительном снижении прочности графена при наличии в нём ансамблей 5-8-5 дефектов высокой плотности. Так, согласно проведенному моделированию, при температуре 100 К предел прочности составляет 26 ГПа, а при 500 К он едва достигает величины 18 ГПа.

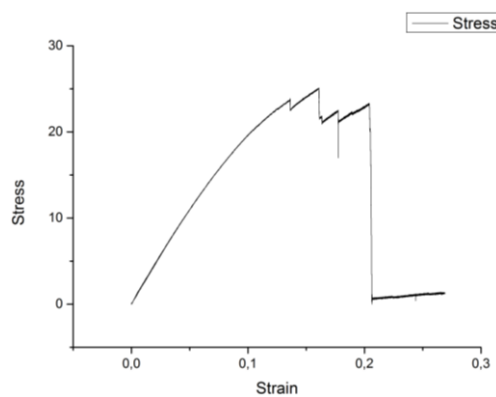
Температура также оказывает влияние на особенности поведения графена при механическом нагружении. Так, процесс разрушения при температуре 100 К начинается при растяжении, характеризуемом степенью деформации около 14 %, и лист разрушается полностью только при деформации 30 %. При температуре же в 1000 К лист графена полностью разделяется на две несвязанные половины, когда деформация едва достигает значения 7 %.

Как видно из графиков, представленных на Рис. 3, при более низких температурах процесс разрушения происходит в несколько стадий, т.е. лист претерпевает несколько разрывов в окрестности дефектов 5-8-5, составляющих ансамбль («пятно») высокой плотности. Так, разрушение начинается на наиболее приближенных друг к другу дефектах, образуя трещину, которая растёт, со временем поглощает другие дефекты и в конечном итоге разрушает лист на две части.

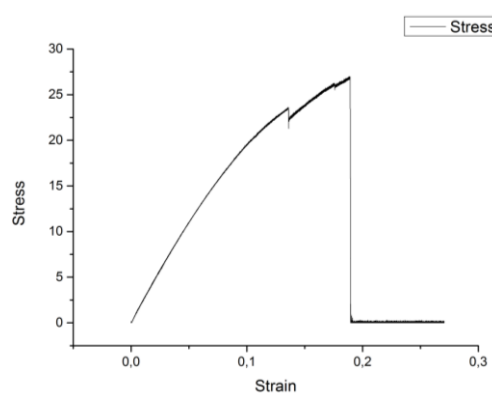
При увеличении температуры разница во времени процессов разрушения, реализующихся в окрестностях различных дефектов, стирается и, уже при температуре 400 К, группа 5-8-5 дефектов часто начинает вести себя как единый «большой» дефект, инициируя разрушение по линии, соединяющей близлежащие 5-8-5 дефекты. Влияние температуры на основные механические характеристики (предел прочности и степень предельного растяжения до разрушения) графена с ансамблем 5-8-5 дефектов количественно представлено зависимостями на Рис. 4.

Далее более детально рассмотрим особенности процесса разрушения при температуре 200 °К, поскольку такой процесс характеризуется как промежуточным спадом напряжений, так и свойственным для более высоких температур лавинообразным разрушением листа графена.

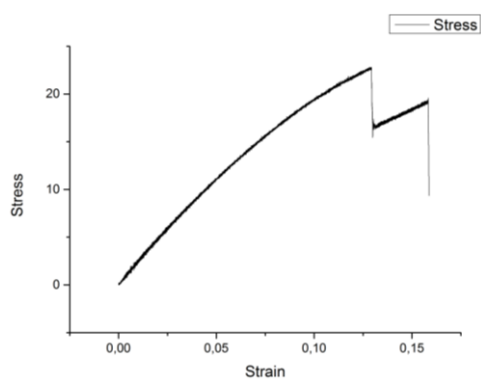
На Рисунке 5 продемонстрирован первый этап разрушения, соответствующий на графике 3b степени растяжения 13 %.



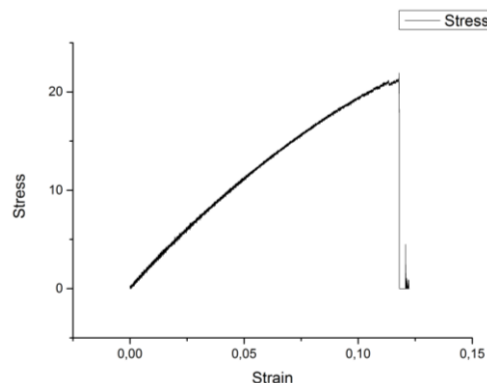
a. 100K



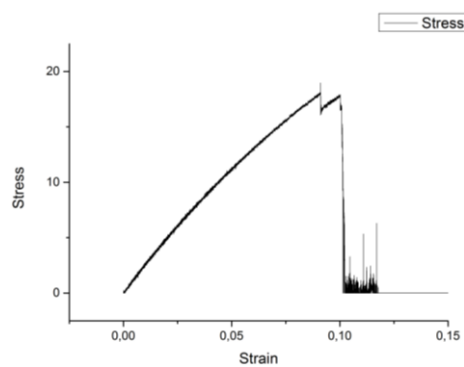
b. 200K



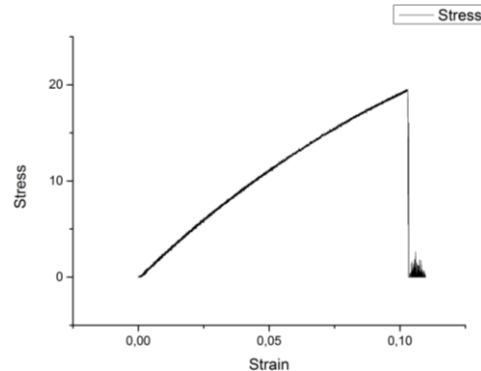
c. 300K



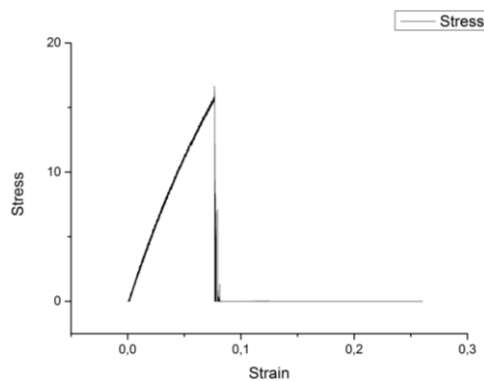
d. 400K



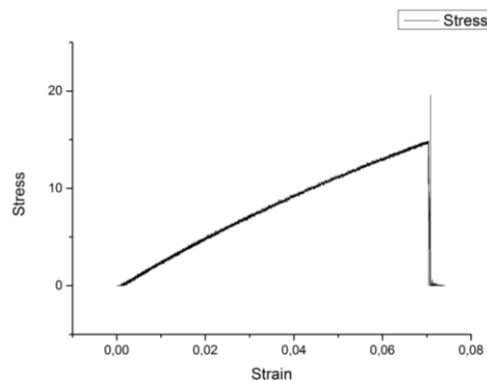
e. 500K



f. 600K



g. 800K



h. 1000K

Рис. 3. Зависимость предела прочности графенового листа с ансамблем 5-8-5 дефектов от температуры.

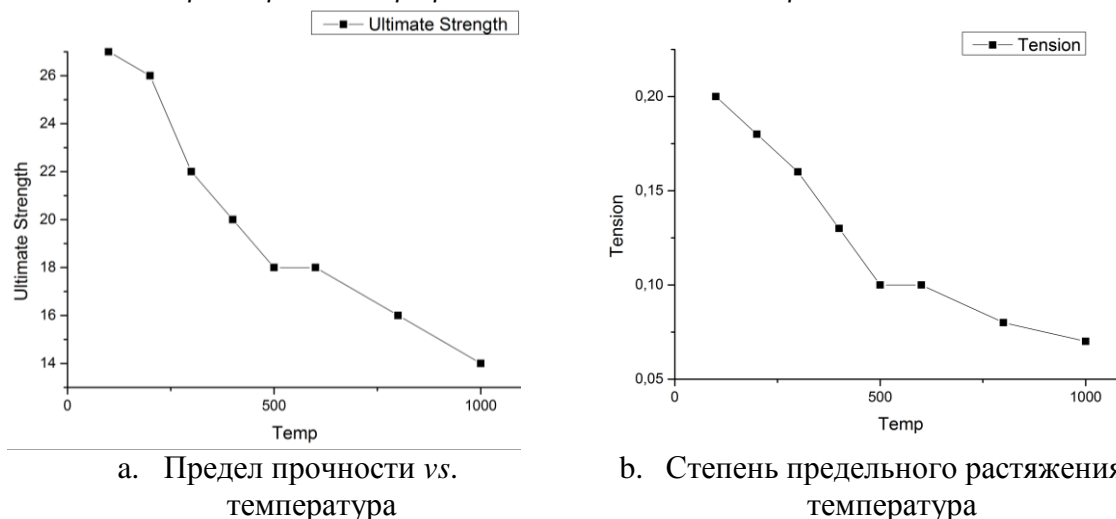


Рис. 4. Влияние температуры на параметры листа с пятном дефектов.

Из Рисунка 5 видно, что разрушение реализуется через одновременное расширение нескольких дефектов. Однако трещина в явном виде на этом этапе не образуется. В таком состоянии лист продолжает деформироваться ещё некоторое время, после чего происходит образование и лавинообразный рост трещины с последующим катастрофическим разрушением материала. Этот процесс представлен на Рис. 6.

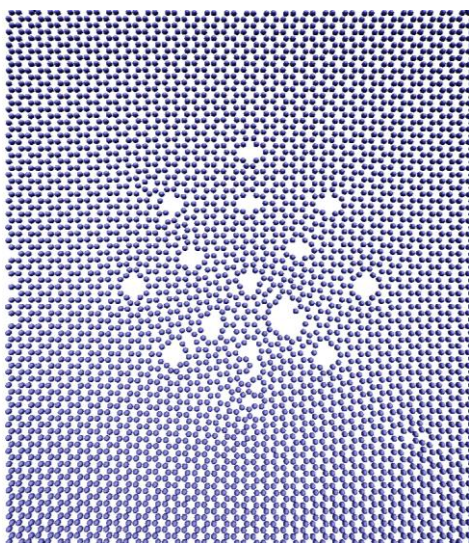
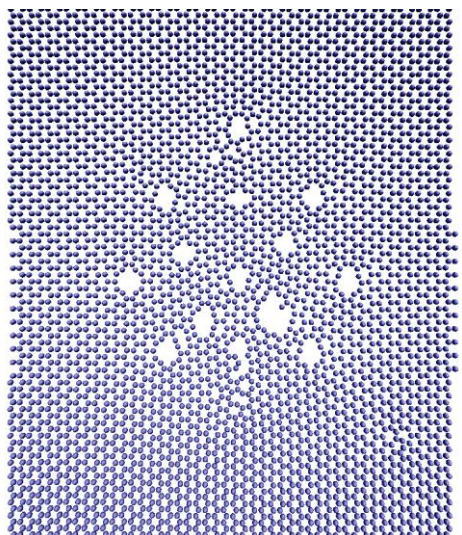


Рис. 5. Начальная стадия разрушения графена при растяжении 13 % и температуре 200 К.

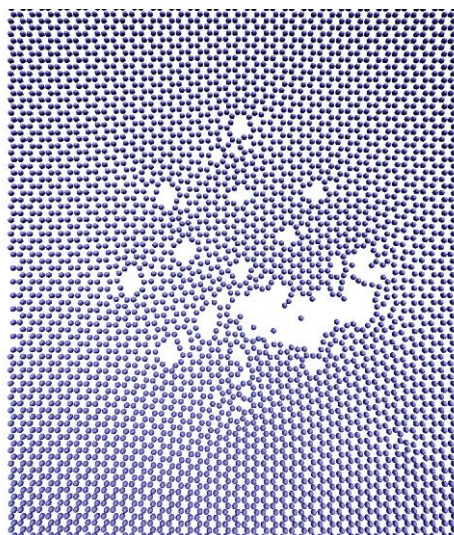
3. Заключение

Таким образом, проведённое исследование показывает, что ансамбль («пятно») 5-8-5 дефектов в графене часто ведёт себя как единый структурный элемент при разрушении графена. Разрушение реализуется либо в окрестности нескольких дефектов «пятна» одновременно, либо путём образования трещины с последующим её лавинообразным развитием, которое ведёт к катастрофическому разрушению материала. Иными словами, для ансамбля 5-8-5 дефектов высокой плотности в высокой степени проявляются коллективные эффекты в поведении дефектов. При увеличении температуры наблюдается почти линейное уменьшение предела прочности

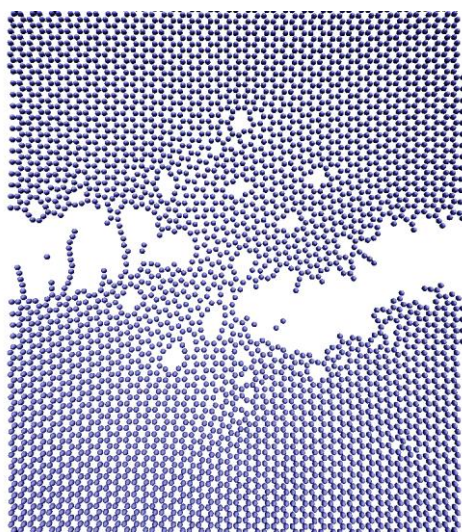
графенового образца, а также близкое к линейному уменьшение степени предельного растяжения до разрушения. При этом ширина образованной трещины превышает ширину трещины, образуемой единичным 5-8-5 дефектом. Также, вследствие высокой скорости образования и развития трещины в графеновых листах с ансамблями 5-8-5 дефектов, в таких листах не успевают образоваться достаточно длинные углеродные нити (которые характерны для разрушения графена с единичными 5-8-5 дефектами [24]), и материал разрушается полностью в короткие сроки.



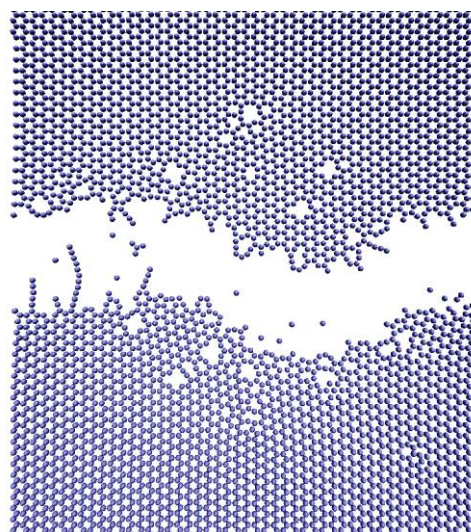
а. Лист перед возникновением трещины



б. Зарождение трещины



с. Развитие трещины



д. Разрушение листа

Рис. 6. Образование трещины в листе графена при температуре 200 К.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00199). Вычисления проводились на компьютерах ресурсного центра «Вычислительный центр СПбГУ» Санкт-Петербургского государственного университета.

Литература

- [1] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone // *Science* **321** (2008) 385.
- [2] A.K. Geim // *Science* **324** (2009) 1530.

- [3] I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science* **34** (2013) 1.
- [4] F. Banhart, J. Kotakoski, A.V. Krashennnikov // *ACS Nano* **5** (2011) 26.
- [5] I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science* **30** (2012) 201.
- [6] L.P. Biro, P. Lambin // *New Journal of Physics* **15** (2013) 035024.
- [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] R. Grantab, V.B. Shenoy, R.S. Ruoff // *Science* **330** (2010) 946.
- [10] Y. Wei, J. Wu, H. Yin, X. Shi, R. Yang, M. Dresselhaus // *Nature Materials* **11** (2012) 759.
- [11] T.-H. Liu, C.-W. Pao, C.-C. Chang // *Carbon* **50** (2012) 3465.
- [12] Y.I. Jhon, S.-E. Zhu, J.-H. Ahn, M.S. Jhon // *Carbon* **50** (2012) 3708.
- [13] J. Zhang, J. Zhao, J. Lu // *ACS Nano* **6** (2012) 2704.
- [14] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Journal of Physics D: Applied Physics* **46** (2013) 345305.
- [15] M.C. Wang, C. Yan, L. Ma, N. Hu, M.W. Chen // *Computational Materials Science* **54** (2012) 236.
- [16] J.A. Baimova, L. Bo, S.V. Dmitriev, K. Zhou, A.A. Nazarov // *Europhysics Letters* **103** (2013) 46001.
- [17] C. Carpenter, D. Maroudas, A. Ramasubramaniam // *Applied Physics Letters* **103** (2013) 013102.
- [18] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Ijima // *Nature* **430** (2004) 870.
- [19] M.M. Ugeda, I. Brihuega, F. Hiebel, P. Maller, J.-Y. Veuillen, J.M. Gomez-Rodriguez, F. Yndurain // *Physical Review B* **85** (2012) 121402 (R).
- [20] J. Zhao, H. Zeng, J. Wei // *Physica B* **407** (2012) 204.
- [21] Z. Wang, Y.G. Zhou, J. Bang, M.P. Prange, S.B. Zhang, F. Gao // *The Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012) 16070.
- [22] J.-M. Leyssale, G.L. Vignoles // *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 8200.
- [23] O. Ori, M.V. Putz // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **22** (2014) 887.
- [24] A.S. Kochnev, I.A. Ovid'ko, B.N. Semenov // *Reviews on Advanced Materials Science* **37** (2014) 105.
- [25] S.J. Stuart, A.B. Tutein, J.A. Harrison // *The Journal of Physical Chemistry* **112** (2000) 6472.

MECHANICAL CHARACTERISTICS OF GRAPHENE SHEETS CONTAINING HIGH-DENSITY ENSEMBLES OF 5-8-5 DEFECTS

A.S. Kochnev^{1,2}, I.A. Ovid'ko^{1,2}, B.N. Semenov^{2,3}

¹St. Petersburg State Polytechnical University, St. Petersburg, 195251, Russia

²Department of Mathematics and Mechanics, St. Petersburg State University, St. Petersburg, 198504, Russia

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

Abstract. Classical molecular dynamics is exploited to examine mechanical characteristics (ultimate tensile strength, and tensile strain-to-failure) of graphene sheets containing high-density ensembles of 5-8-5 defects. Each such a defect represents a divacancy associated with “pentagon-octagon-pentagon” atomic configuration in hexagonal crystal lattice of graphene.

We revealed that the ultimate tensile strength of graphene sheets significantly degrades (by tens of percent) due to the presence of 5-8-5 defects in graphene, as compared to the tensile strength of ideal (defect-free) graphene. Also, results of our computer model indicate that both the ultimate tensile strength and the tensile strain-to-failure of graphene sheets containing high-density ensembles of 5-8-5 defects are sensitive to temperature. In particular, when temperature increases, the ultimate strength decreases in the almost linear way, and the tensile strain-to-failure decreases in the way similar to linear one.

Acknowledgement

This work was supported by the Russian Science Foundation (Research Project 14-29-00199).

References

- [1] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone // *Science* **321** (2008) 385.
- [2] A.K. Geim // *Science* **324** (2009) 1530.
- [3] I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science* **34** (2013) 1.
- [4] F. Banhart, J. Kotakoski, A.V. Krashennnikov // *ACS Nano* **5** (2011) 26.
- [5] I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science* **30** (2012) 201.
- [6] L.P. Biro, P. Lambin // *New Journal of Physics* **15** (2013) 035024.
- [7] P.Y. Huang, C.S. Ruiz-Vargas, A.M. van der Zande, W.S. Whitney, M.P. Levendoff, 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] R. Grantab, V.B. Shenoy, R.S. Ruoff // *Science* **330** (2010) 946.
- [10] Y. Wei, J. Wu, H. Yin, X. Shi, R. Yang, M. Dresselhaus // *Nature Materials* **11** (2012) 759.
- [11] T.-H. Liu, C.-W. Pao, C.-C. Chang // *Carbon* **50** (2012) 3465.
- [12] Y.I. Jhon, S.-E. Zhu, J.-H. Ahn, M.S. Jhon // *Carbon* **50** (2012) 3708.
- [13] J. Zhang, J. Zhao, J. Lu // *ACS Nano* **6** (2012) 2704.
- [14] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Journal of Physics D: Applied Physics* **46** (2013) 345305.
- [15] M.C. Wang, C. Yan, L. Ma, N. Hu, M.W. Chen // *Computational Materials Science* **54** (2012) 236.
- [16] J.A. Baimova, L. Bo, S.V. Dmitriev, K. Zhou, A.A. Nazarov // *Europhysics Letters* **103** (2013) 46001.
- [17] C. Carpenter, D. Maroudas, A. Ramasubramaniam // *Applied Physics Letters* **103** (2013) 013102.
- [18] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Ijima // *Nature* **430** (2004) 870.
- [19] M.M. Ugeda, I. Brihuega, F. Hiebel, P. Maller, J.-Y. Veuillen, J.M. Gomez-Rodriguez, F. Yndurain // *Physical Review B* **85** (2012) 121402 (R).
- [20] J. Zhao, H. Zeng, J. Wei // *Physica B* **407** (2012) 204.
- [21] Z. Wang, Y.G. Zhou, J. Bang, M.P. Prange, S.B. Zhang, F. Gao // *The Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012) 16070.
- [22] J.-M. Leyssale, G.L. Vignoles // *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 8200.
- [23] O. Ori, M.V. Putz // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **22** (2014) 887.
- [24] A.S. Kochnev, I.A. Ovid'ko, B.N. Semenov // *Reviews on Advanced Materials Science* **37** (2014) 105.
- [25] S.J. Stuart, A.B. Tutein, J.A. Harrison // *The Journal of Physical Chemistry* **112** (2000) 6472.