

Молекулярно-динамическое моделирование сжатия однослойного графена

© А.Е. Галашев¹, С.Ю. Дубовик²

¹ Институт промышленной экологии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: galashev@ecko.uran.ru, voronina.s.u@gmail.com

(Поступила в Редакцию 8 февраля 2013 г.
В окончательной редакции 5 марта 2013 г.)

Методом молекулярной динамики исследовано сжатие однослойного листа графена в направлениях „зигзаг“ и „кресло“. Рассчитаны распределения x - и yx -компонент напряжений для цепочек атомов, образующих графеновый лист. Лист графена выдерживает значительные напряжения сжатия в направлении „зигзаг“, сохраняя свою целостность даже при относительной деформации ~ 0.35 . В то же время напряжения, сопровождающие деформацию сжатия монослойного графена в направлении „кресло“, более чем на порядок уступают соответствующим характеристикам „зигзаг“-направления. При относительной деформации сжатия ~ 0.35 в направлении „кресло“ графеновый лист разрывается на две части.

1. Введение

Графен является двумерным кристаллом с гексагональной структурой, полученной из ковалентно связанных атомов углерода. Благодаря своим уникальным свойствам графен рассматривается как наиболее разносторонний материал для приложений нанотехнологии. Графен имеет один серьезный недостаток: высокую хрупкость. Тонкие листы графена не выдерживают даже относительно небольших сжатий. Каждая такая деформация приводит к ухудшению электропроводимости графена и его прочности. Наличие напряжений в графене может привести к появлению новых электронных, магнитных и кинетических свойств. Поэтому важно понять, как самые тонкие в природе мембраны реагируют на механическое воздействие.

Графен имеет необычные механические свойства. Наряду с хрупкостью он проявляет высокую податливость. Например, его можно упруго растянуть, удлинняя на $\sim 20\%$. При этом он все же сохраняет хрупкость. В большинстве экспериментальных работ исследование механических свойств графена сводилось к изучению деформаций растяжения и изгиба, в то время как сжатие долгое время оставалось не изученным. Однако недавно экспериментально было исследовано и сжатие монослойного графена [1]. В работе [1] для листа графена, помещенного на пластмассовую подложку, было достигнуто сжатие $\sim 0.6\%$ при отношении длины листа к ширине $l_{\parallel}/l_{\perp} > 0.2$, и сжатие $\sim 1\%$, когда $l_{\parallel}/l_{\perp} \leq 0.2$. С образцами графена на пластмассовой подложке можно обращаться как с идеальными пластинами, и их поведение может быть описано механикой Эйлера. Методом просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что гидрогенизация графена не изменяет гексагональную симметрию, но приводит

к некоторому сокращению периода a кристаллической решетки [2], причем уменьшение величины a достигало $\sim 5\%$. Объяснением этого служит образование графана. Графен способен реагировать с атомарным водородом, который превращает этот высокопроводящий полуметалл с нулевой запрещенной зоной в диэлектрический кристалл — графан. После отжига полученной мембраны происходило полное восстановление исходной периодичности решетки.

Теория, основанная на стандартном гармоническом приближении, предсказывает термодинамическую неустойчивость двумерного кристалла, так как тепловые флуктуации, существующие в третьем измерении, разрушают дальний порядок [3]. Наблюдения в просвечивающем микроскопе показывают, что 2D решетка графена может быть стабилизирована путем слабого рифления в третьем измерении [4]. Молекулярно-динамическое (МД) моделирование сжатия однослойной графеновой ленты в направлении „кресло“ показало, что деформация ленты принимает синусоидальный характер только при отсутствии в ней вакансий [5]. Наблюдаемый экспериментально синусоидальный характер шероховатости указывает на отсутствие вакансий в деформируемом образце [6]. Линейный характер зависимости напряжения от деформации сохраняется при малых деформациях даже при наличии в графеновой ленте вакансий. Результат деформации сжатия кристаллического графена, рассматриваемый в трехмерном пространстве, трудно предсказать. Детальные теоретические исследования такого рода не проводились.

Цель настоящей работы — исследовать напряженное состояние листа графена, реализуемое в результате деформации сжатия в направлениях „зигзаг“ и „кресло“, в рамках молекулярно-динамического эксперимента.

Параметры потенциала Терсоффа для углерода

Параметры	Углерод [13]
A, eV	$1.3936 \cdot 10^3$
B, eV	$3.4674 \cdot 10^2$
$\lambda^{(1)}, \text{\AA}^{-1}$	3.4879
$\lambda^{(2)}, \text{\AA}^{-1}$	2.2119
β	$1.5724 \cdot 10^{-7}$
n	$7.2751 \cdot 10^{-1}$
c	$3.8049 \cdot 10^4$
d	4.384
h	-0.57058
$R^{(1)}, \text{\AA}$	1.8
$R^{(2)}, \text{\AA}$	2.1

2. Компьютерная модель

Потенциал Терсоффа, используемый для описания межатомных взаимодействий в графене, основывается на концепции порядка связи. Потенциальная энергия между двумя соседствующими атомами i и j записывается как [7,8]

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [A \exp(-\lambda^{(1)} r_{ij}) - B b_{ij} \exp(-\lambda^{(2)} r_{ij})],$$

$$f_C(r_{ij}) =$$

$$= \begin{cases} 1, & r_{ij} < R^{(1)}, \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos[\pi(r_{ij} - R^{(1)}) / (R^{(2)} - R^{(1)})], & R^{(1)} < r_{ij} < R^{(2)}, \\ 0, & r_{ij} > R^{(2)} \end{cases}$$

где b_{ij} — многочастичный параметр порядка связи, описывающий, как создается энергия образования связи (притягательная часть V_{ij}) при локальном атомном размещении благодаря присутствию других соседствующих атомов. Потенциальная энергия является многочастичной функцией положений атомов i, j и k и определяется параметрами

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \xi_{ij}^n)^{-1/(2n)},$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}),$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{[d^2 + (h - \cos \theta)^2]},$$

где ξ — эффективное координационное число, $g(\theta)$ — функция угла между r_{ij} и r_{ik} , которая стабилизирует тетраэдрическую структуру. Параметры потенциала Терсоффа для углерода приведены в таблице. Потенциал Терсоффа широко используется для моделирования систем с ковалентными связями [9–11] и дает хорошее описание многих форм углерода, включая графит [12].

Моделируемый при $T = 300 \text{ K}$ лист графена имел прямоугольную форму $3.4 \times 3 \text{ nm}$ (вдоль каждой кромки

листа располагалось 14 атомов). Его толщина полагалась равной 0.142 nm . Деформация сжатия создавалась путем смещения во встречных направлениях двух крайних рядов атомов двух противоположных кромок листа на расстояние, равное 0.001 nm . Таким образом, каждый акт сжатия в направлении оси ox характеризовался относительной деформацией 0.0058 , а в направлении оси oy — 0.0066 . Далее проводилась структурная релаксация длительностью 20 ps , которая состояла из МД-расчетов двух типов. В первом расчете, идущем 18 ps , атомы двух крайних рядов противоположных кромок листа, с помощью которых создавалась деформация, не участвовали в тепловом движении. Это давало возможность перестраиваться другим атомам в соответствии с присутствующими в листе напряжениями. Во втором случае в тепловом движении участвовали все атомы, что позволяло снять лишнее напряжение на кромках листа, а атомам крайних рядов занять энергетически наиболее выгодные положения. Первое очередное встречное смещение противоположных кромок листа графена проводилось спустя 20 ps с начала расчета. Расчеты выполнялись с использованием термостата Берендсена [13].

Для расчета напряжений, возникающих в графене, лист графена разбивался на элементарные площадки. Атомные напряжения $\sigma_j^i(n)$ на элементарной площадке с номером n для каждого из направлений x, y, z с текущим индексом J определяются путем вычисления кинетических энергий атомов на этой площадке и проекций сил f_j^i , действующих на n -площадку со стороны всех других атомов

$$\sigma_j^i(n) = \frac{1}{k} \left\langle \sum_i^k \frac{1}{\Omega} (m v_j^i v_j^i) \right\rangle + \frac{1}{S_n} \left\langle \sum_i^k (f_j^i) \right\rangle,$$

где k — количество атомов на n -площадке, Ω — объем, приходящийся на атом, m — масса атома, v_j^i — J -проекция скорости i атома, S_n — площадь n -площадки. Угловыми скобками обозначено усреднение по времени. Сжимающие напряжения при таком определении могут иметь знак плюс и минус в соответствии с направлениями сил f_j^i . В этом состоит отличие микроскопического напряжения $\sigma_j^i(n)$ от макроскопического $\bar{\sigma}_j < 0$.

Настоящая модель совершенного недеформированного графена при $T = 300 \text{ K}$ характеризуется полной энергией -7.02 eV , что хорошо согласуется с квантово-механическими расчетами (-6.98 eV) [14].

3. Результаты моделирования

Последовательное сжатие листа графена в направлении „зигзаг“ (вдоль оси ox) показана на рис. 1. Первоначально уменьшение размера листа в x -направлении приводит к разрушению ячеистой структуры в верхней и нижней частях листа на глубину порядка двух максимальных размеров соты. При этом с левого и правого краев листа сотовая структура сохраняется приблизительно на такую же глубину.

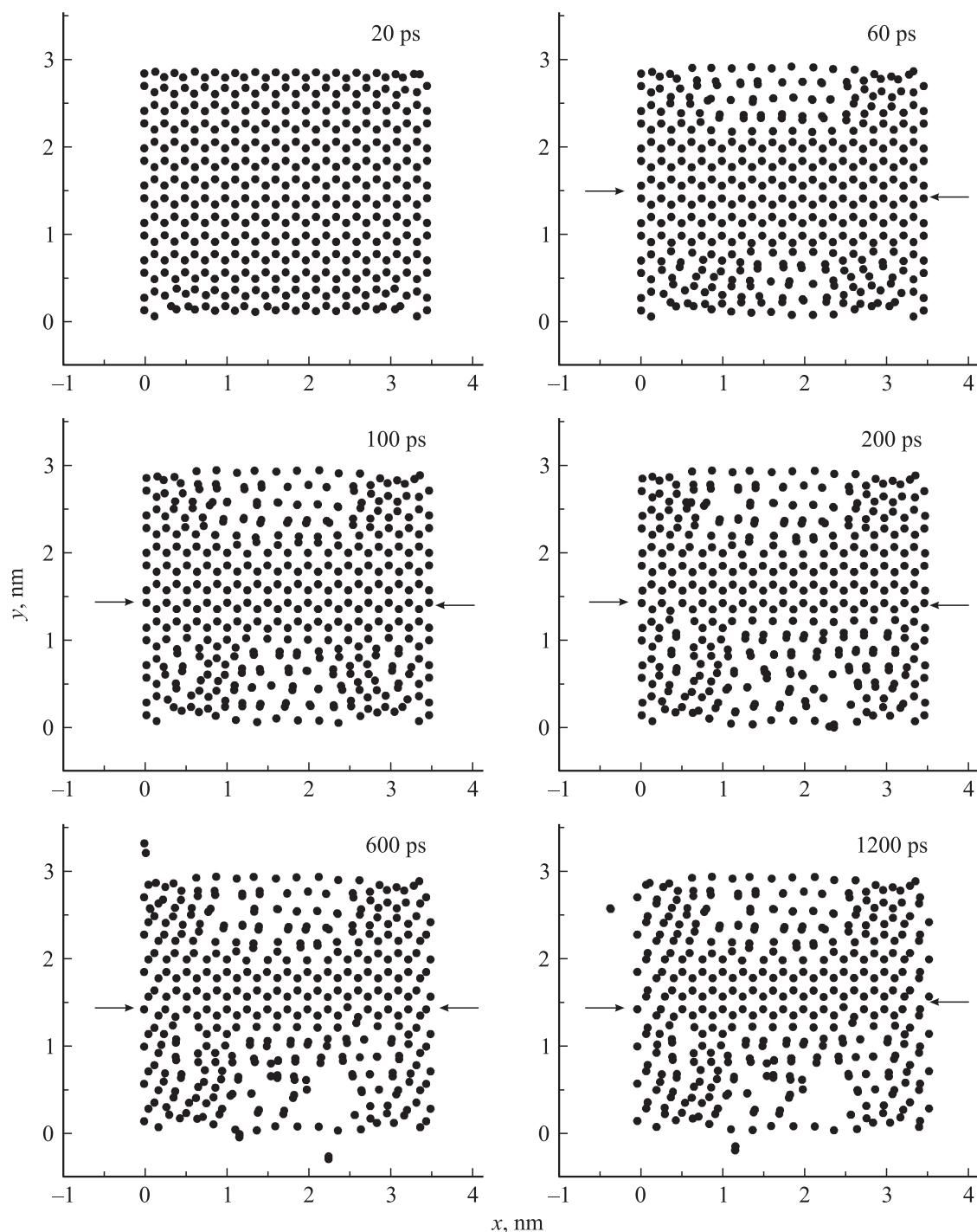


Рис. 1. Проекция листа графена на плоскость xu при его сжатии вдоль направления „зигзаг“. Моменты времени 20, 60, 100, 200, 600 и 1200 ps характеризуются относительными деформациями сжатия 0, 0.0117, 0.0235, 0.0529, 0.1705 и 0.3469 соответственно. Направление деформации показано стрелками.

Перестройка структуры верхней и нижней областей середины листа вызывает его поперечное уширение. Уширение максимально в средней части листа и уменьшается при движении от середины как влево, так и вправо. По мере увеличения деформации зона разрушения сот продвигается в глубь листа (вверх и вниз), а затем влево и вправо. К моменту времени 60 ps

(при относительной деформации $\varepsilon = 0.0117$) можно наблюдать „выдавливание“ отдельных атомов из листа графена вверх и вниз. При очень больших деформациях (к моменту времени 1.2 ns) находящиеся в тесноте атомы графена левой и правой кромок листа в значительной степени перестраиваются и даже могут испаряться.

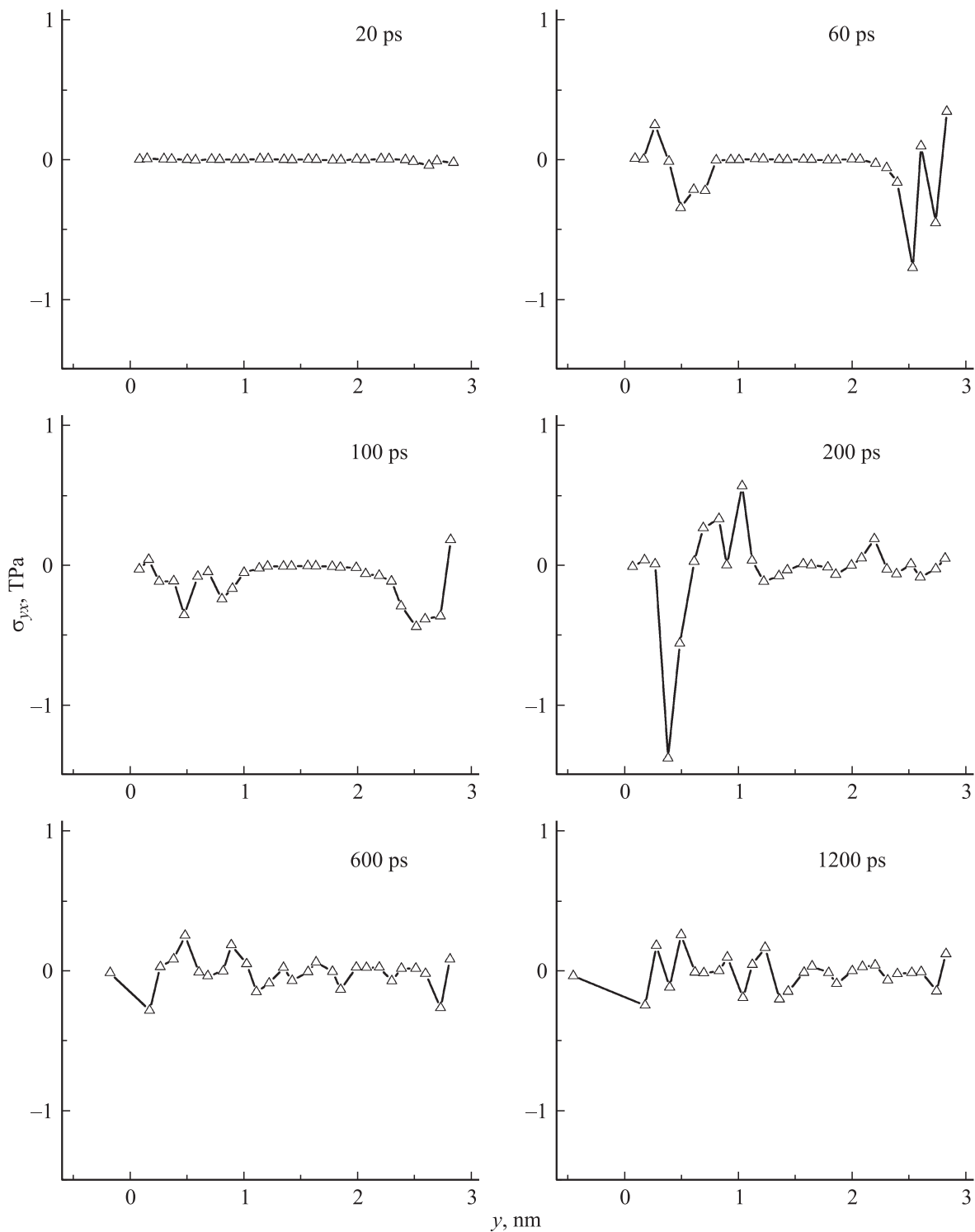


Рис. 2. Распределение $\sigma_{yx}(y)$ компоненты тензора напряжений графенового листа вдоль направления „кресло“ для шести моментов времени при относительных „зигзаг“ деформациях сжатия 0, 0.0117, 0.0235, 0.0529, 0.1705 и 0.3469.

Из zx -проекции координат атомов графена видно, что атомы начинают выходить из листа в z -направлении уже при деформациях $\varepsilon = 0.0235$, т.е. к моменту времени 100 ps. При дальнейшем сдавливании листа число атомных перемещений в z -направлении увеличивается, также

как увеличиваются пути, проходимые атомами в этом направлении.

Сжатие листа графена в направлении „зигзаг“ сопровождалось появлением сжимающих сил, действующих в направлении оси ox . Поэтому первоочередной интерес

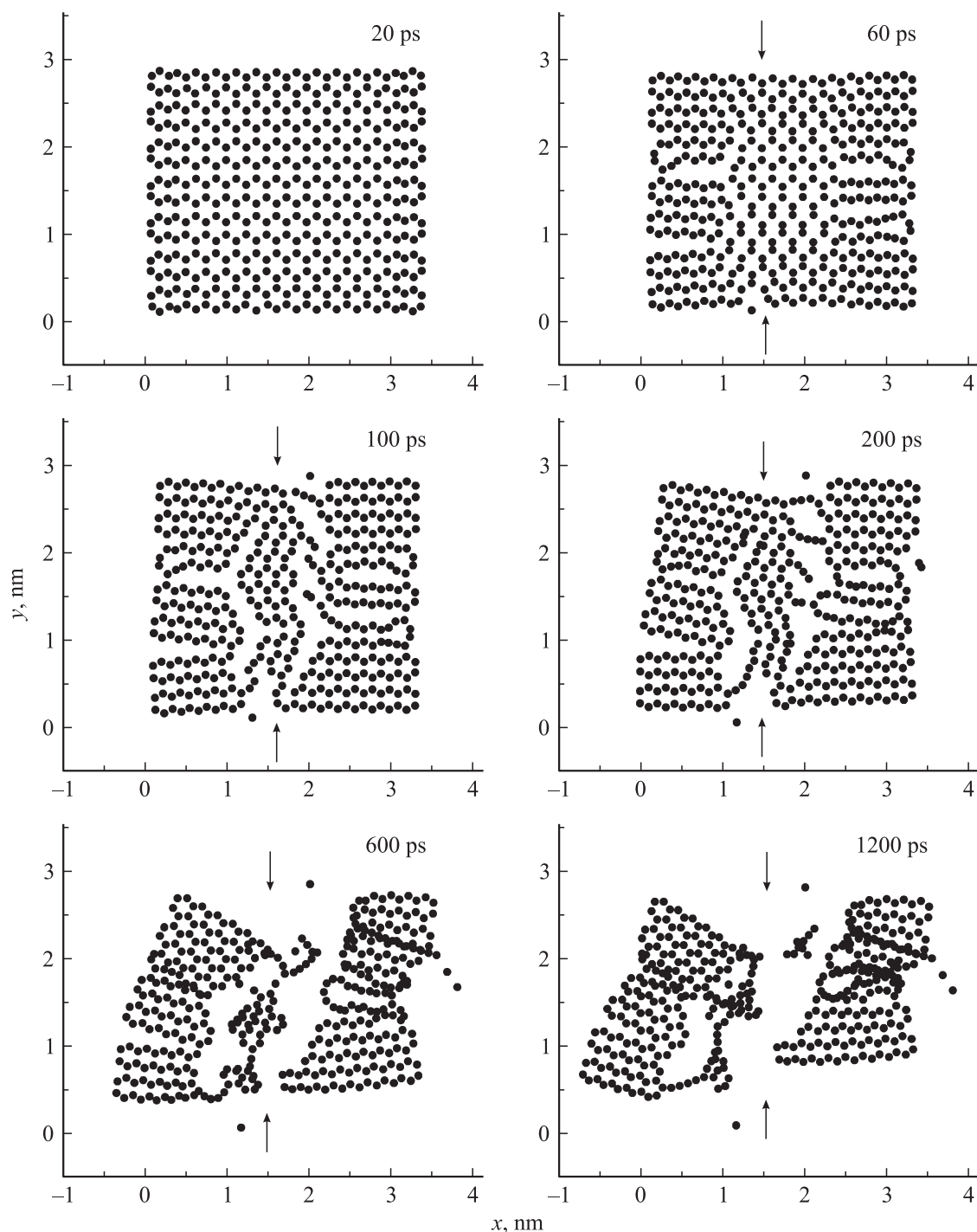


Рис. 3. Проекция листа графена на плоскость xy при его сжатии вдоль направления „кресло“. Моментам времени 20, 60, 100, 200, 600 и 1200 ps соответствуют относительные деформации сжатия 0, 0.0133, 0.0266, 0.0599, 0.1931 и 0.3929. Направление деформации показано стрелками.

представляет распределение напряжений σ_{yx} при перемещении вдоль оси oy (рис. 2). В отсутствие сжимающих сил зависимость $\sigma_{yx}(y)$ имеет практически линейный характер. После двукратного применения процедуры сжатия ($\varepsilon = 0.0117$) на краях графенового листа в атомных слоях появляются напряжения того и другого знака, захватывающие до 7 атомных слоев. После

четырёхкратного сжатия ($\varepsilon = 0.0235$), т.е. к моменту 100 ps, центральный прямолинейный участок распределения $\sigma_{yx}(y)$ сузился. В то же время расширились подвергнутые значительным напряжениям краевые участки. Однако вследствие релаксации структуры перепад напряжений между крайними атомными слоями здесь меньше, чем спустя 60 ps ($\varepsilon = 0.0117$). Профиль $\sigma_{yx}(y)$

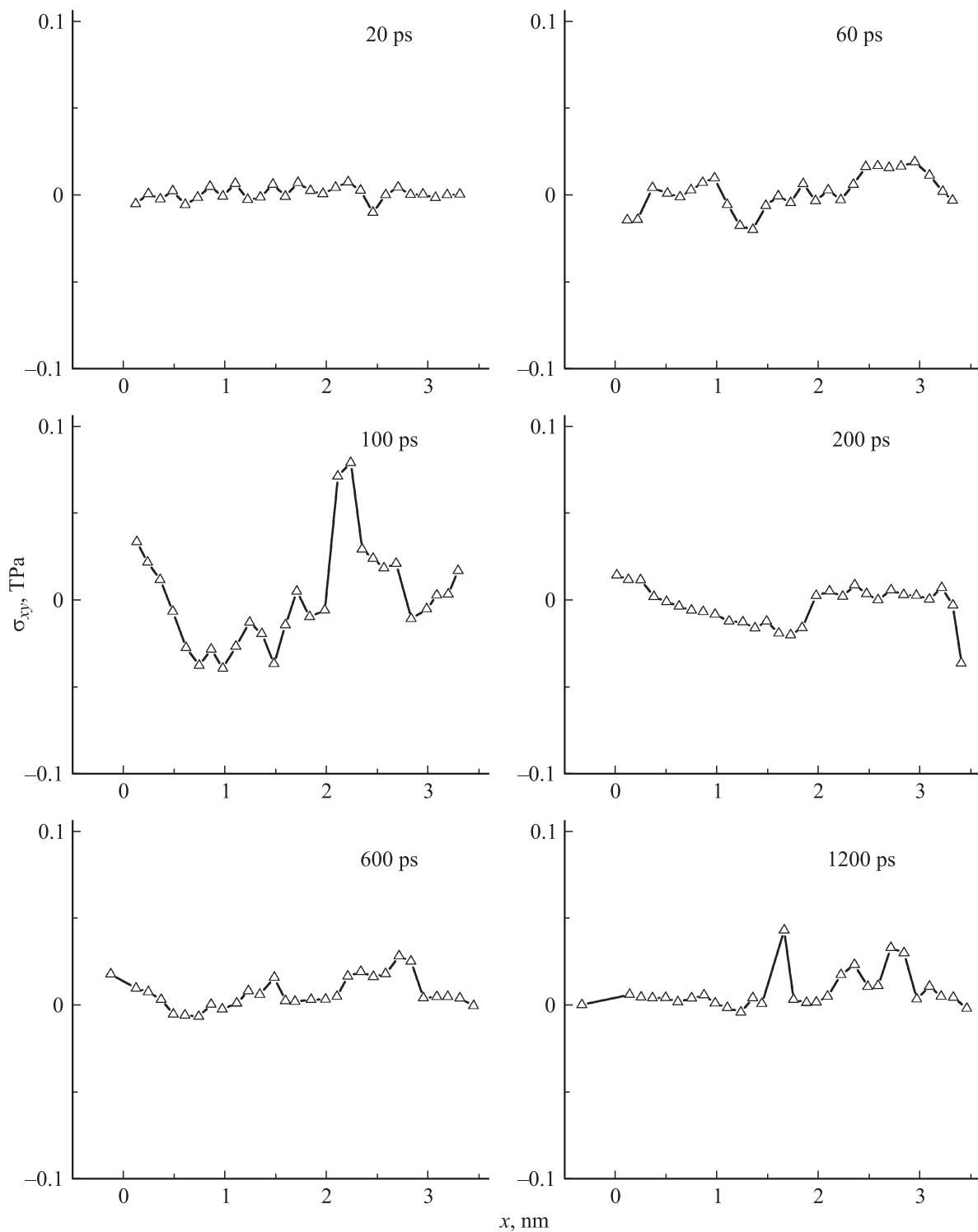


Рис. 4. Распределение $\sigma_{xy}(x)$ компоненты тензора напряжений графенового листа вдоль направления „зигзаг“ для шести моментов времени при относительных „кресло“ деформациях сжатия 0, 0.0133, 0.0266, 0.0599, 0.1931 и 0.3929.

значительно изменился к моменту 200 ps ($\epsilon = 0.0529$). В этом случае с нижней стороны листа возникают самые большие (за весь период компьютерного эксперимента) отрицательные напряжения. Здесь еще можно выделить в центре листа узкую (из ~ 6 атомных слоев)

разгруженную полосу. Напряжения с верхней стороны листа значительно уступают напряжениям, возникающим с его нижней стороны. Благодаря структурной релаксации к моменту 600 ps ($\epsilon = 0.1705$) устанавливается равномерно осциллирующее распределение $\sigma_{yx}(y)$

с несколько более сильными осцилляциями по краям, особенно с нижней стороны. Приблизительно такой же характер распределения $\sigma_{yx}(y)$ сохраняется и на вдвое больших временах. Однако здесь число более сильных осцилляций величины σ_{yx} в нижней части листа увеличивается. Максимальные осцилляции величины σ_{yx} в этом случае приходятся на момент времени 200 ps. При сжатии графенового листа вдоль оси ox напряжения σ_{xy} порождают σ_{yx} -напряжения. Поэтому достаточно сильные краевые осцилляции величины σ_{xy} появляются к моменту 600 ps. К моменту 1.2 ns ($\epsilon = 0.3469$) они достигают наибольшего размаха, особенно при больших значениях y , где величина амплитудных колебаний σ_{xy} сопоставима с амплитудными изменениями величины σ_{yx} в момент 200 ps.

Сжатие в направлении „кресло“ проходит совсем по другому сценарию. Начальное сжатие листа привело к прогибу верхней и нижней границ листа (рис. 3), а на его боковых сторонах слева и справа появились поперечные трещины. При этом центральная часть листа все еще сохраняет сотовую структуру. Дальнейшее усиление сжатия (до момента времени 200 ps) дает две продольные трещины, проходящие через весь лист графена. Между трещинами сохраняется зигзагообразная сотовая структура. К моменту времени 600 ps сжимающие напряжения разрывают лист графена на две части. Каждая часть оказывается разбитой на фрагменты, повернутые друг относительно друга на некоторые углы. Разворот фрагментов для левой части листа больше, чем для правой части. Такая картина в целом сохраняется и при еще большем усилении сжатия (к моменту времени 1.2 ns), при этом увеличивается разрыв между левой и правой частями графенового листа.

Выход атомов из плоскости xy прослеживается в проекции координат атомов на плоскость xz . В этом случае заметные смещения атомов в z -направлении начинают появляться только при деформации $\epsilon = 0.0266$, т.е. к моменту времени 100 ps. К моменту времени 200 ps xz -проекция графенового листа уже имеет волнистый профиль по обе стороны плоскости $z = 0$. К моменту времени 600 ps и в дальнейшем этот профиль уже имеет сложную форму, свидетельствующую о разнообразной шероховатости графенового листа.

При сжатии в направлении „кресло“ силы сжатия действуют вдоль направления oy . Поэтому первостепенную роль здесь играют напряжения σ_{xy} и их распределение вдоль оси ox (рис. 4). Напряжения σ_{yx} появляются как производные от напряжений σ_{xy} . Более высокое разрешение, чем в случае построения $\sigma_{yx}(y)$ -распределения, позволяет выявить небольшие осцилляции в распределении $\sigma_{xy}(x)$ даже при отсутствии сжимающей деформации. Правый край (большие значения x) здесь оказывается более разгруженным, чем левый. После двукратного сжатия ($\epsilon = 0.0133$) с левой и правой стороны листа появляются более сильные изменения напряжения, чем в середине. Со временем сильные изменения напряжения перемещаются к середине листа.

Наиболее сильный всплеск, формируемый напряжениями σ_{xy} в смежных слоях атомов, наблюдается в момент 100 ps, когда $\epsilon = 0.0266$. К моменту 200 ps характер распределения напряжений σ_{xy} сильно изменяется. С левой стороны появляется достаточно монотонный ниспадающий участок функции $\sigma_{xy}(x)$. Правая сторона распределения $\sigma_{xy}(x)$ представлена слабо осциллирующим плоским участком со значительным снижением краевого значения этой функции. К моменту 600 ps распределение $\sigma_{xy}(x)$ принимает более однородную осциллирующую форму, вытянутые осцилляции которой становятся более высокими и острыми к моменту 1.2 ns ($\epsilon = 0.3929$). Примечательно, что наибольший размах осцилляций функции $\sigma_{xy}(x)$, наблюдаемый в момент 100 ps, существенно уступает (в 14.5 раза) аналогичной характеристике функции $\sigma_{yx}(y)$, наблюдаемой в момент 200 ps при сжатии в направлении „зигзаг“. При сжатии в направлении „кресло“ наибольший размах осцилляций функции $\sigma_{yx}(y)$, наблюдаемый в моменты 60 ps и 100 ps, не превышает 50% соответствующей величины для распределения $\sigma_{xy}(x)$ при сжатии в том же самом направлении.

В МД изучении [15] с использованием потенциала Терсоффа–Бреннера [8,16] были получены следующие данные для критических напряжения и деформации при растяжении совершенного листа графена: 123 GPa и 23.3% для продольной моды (направление „зигзаг“) и 127 GPa, 21.84% для поперечной моды (направление „кресло“). Если к критическому состоянию отнести состояние сжатого листа графена, при котором реализуется максимальная разница между напряжениями в атомных слоях, то по данным настоящего исследования для сжатия вдоль направления „зигзаг“ получим значения -31.5 GPa и 5.3%, а для сжатия в направлении „кресло“ — -2.2 GPa и 2.6%. Здесь среднее критическое напряжение определено как сумма сил, действующих на отдельные площадки в соответствующий момент времени, деленная на площадь поверхности листа.

4. Заключение

В молекулярно-динамической модели изучена деформация сжатия графенового листа в направлениях „зигзаг“ и „кресло“. Выявлено принципиально разное поведение листа графена при этих деформациях. Сжатие вдоль направления „зигзаг“ ослабляет края листа, параллельные этому направлению, вследствие локального разрушения ячеистой гексагональной структуры вдоль нижнего и верхнего ребер листа. В конечном итоге, после проведения 59 актов сжатия на величину $\epsilon = 0.0058$, лист графена сохранил свою целостность, потеряв при этом лишь небольшое число атомов С. Дефектная ячеистая гексагональная структура сохранилась в виде H -формы. Лист графена не способен выдерживать столь же сильные напряжения сжатия в направлении „кресло“. Сжатие листа графена в направлении „кресло“ уже при

небольших деформациях приводит к формированию трещин вдоль направления „зигзаг“. Затем, благодаря этим трещинам формируются извилистые каналы, имеющие направление „кресло“. Дальнейшее сжатие приводит к развороту отдельных фрагментов графенового листа и смещению левой части листа относительно правой. При этом происходит расширение одного из образованных каналов. Развернутые левая и правая части листа скользят вдоль этого канала, вследствие чего лист окончательно разрывается. Различие в напряжениях атомных слоев графенового листа в этом случае более чем на порядок уступает соответствующей характеристике, наблюдаемой в случае сжатия листа вдоль „зигзаг“ направления.

Список литературы

- [1] O. Frank, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov, C. Galiotis. *ACS Nano* **4**, 3131 (2010).
- [2] J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, G.D. Barber. *Phys. Rev. B* **75**, 153 401 (2007).
- [3] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика. Т. 5, Ч. I.* Наука, М. (1976). 584 с.
- [4] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth. *Nature* **46**, 7131 (2007).
- [5] M. Neek-Amal, F. M. Peeters. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 153 118 (2010).
- [6] W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames, C. Ning Lau. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 562 (2009).
- [7] J. Tersoff. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2879 (1988).
- [8] J. Tersoff. *Phys. Rev. B* **37**, 6991 (1988).
- [9] D.B. Voercker. *Phys. Rev. B* **44**, 11 592 (1991).
- [10] A.Y. Galashev. *Mol. Phys.* **107**, 2555 (2009).
- [11] A.Y. Galashev. *J. Nanopart Res.* **12**, 3003 (2010).
- [12] K. Nordlund, J. Keinonen. *Phys Rev. Lett.* **77**, 699 (1996).
- [13] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. Di Nola, J.R. Haak. *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- [14] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **54**, 821 (2012).
- [15] R. Ansari, S. Ajori, B. Motevalli. *Superlat. Microstruct.* **51**, 274 (2012).
- [16] D.W. Brenner. *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).