

Эмпирическое моделирование продольного растяжения и сжатия графеновых наночастиц и нанолент

© О.Е. Глухова, А.С. Колесникова

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
Саратов, Россия

E-mail: GlukhovaOE@info.sgu.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 17 января 2011 г.)

С помощью эмпирической модели исследованы продольное растяжение и сжатие графеновых наночастиц и нанолент. Рассчитан псевдомодуль Юнга графеновых наночастиц и нанолент. Исследован размерный эффект: зависимость модуля упругости от линейных параметров графеновых объектов. С увеличением длины при переходе от наночастицы к наноленте рост величины псевдомодуля Юнга прекращается. При одинаковом периметре края графеновые ленты характеризуются меньшим значением псевдомодуля Юнга по сравнению с одноосными углеродными нанотрубками. Упругая деформация графеновых наночастиц и нанолент наблюдается в промежутке относительного изменения длины 0.93–1.12.

1. Введение

Большие перспективы в материаловедении, нанотехнологиях, наноэлектронике и прикладной химии связывают в последнее время с новым материалом — графеном, представляющим собой монослой графита, можно сказать — углеродную нанопластину. Графен наравне с углеродными нанотрубками и фуллеренами классифицируется как низкоразмерная углеродная структура. Однако, согласно системе добровольной сертификации продукции наноиндустрии „Наносертифика“ Российской корпорации нанотехнологий, среди графеновых объектов следует выделять графеновые наночастицы и наноленты. Графеновый объект называют наночастицей, если его размеры в разных направлениях различаются не более чем в 3 раза и не превышают 100 nm. Графеновая нанолента является наноструктурой, протяженной в одном из двух измерений, т.е. характеризуется длиной, трехкратно и более превышающей ширину.

Объектом исследования настоящей работы являются графеновые наночастицы и наноленты. Цель работы заключалась в теоретическом исследовании деформации растяжения/сжатия графеновых наночастиц и нанолент эмпирическим методом.

Вызывают интерес механические [1–8] и прочностные свойства графена [9–14] в связи с его применением в прозрачной гибкой наноэлектронике. Свойства графеновых наноструктур изучаются теоретически [1–11] и экспериментально [12–14]. Теоретическими методами, с помощью которых рассчитываются механические и прочностные свойства графена, являются метод *ab initio*, молекулярно-механический метод, квантово-химический метод, метод функционала плотности. Методом *ab initio* определен модуль Юнга графеновых нанолент: 1.02 [1] и 1.11 TPa [2]. Тем же методом показано, что при значительном увеличении ширины и длины наноленты значение модуля Юнга будет стремиться к 3.23 TPa [3]. Для описания упругих постоянных графена применяется

также модель Китинга [4,5]. Молекулярно-механическим методом ведутся исследования двухслойных и однослойных круглых графеновых структур с дефектами и без дефектов, отдельных графеновых нанолент [6,9]. Изучается, кроме того, зависимость модуля Юнга от температуры: двухслойный графен с радиусом 12 nm при температуре 20 K имеет модуль Юнга 0.69 TPa, что на 14% меньше, чем модуль Юнга при комнатной температуре [6]. Авторами [7] показано, что модуль Юнга бездефектной круглой мембраны радиусом 15 nm составляет 0.5 TPa, а с ростом количества дефектов уменьшается до 0.4 TPa. Для однослойных графеновых нанолент armchair с длиной 7.993 nm и шириной 6.887 nm модуль Юнга составляет 1.22–1.91 TPa [8].

Исследование однослойных графеновых нанолент с заданием элементарной ячейки и периодических граничных условий осуществлялось молекулярно-механическим и квантово-химическим методами. Модуль Юнга нанолент, рассчитанный молекулярно-механическим методом, составляет ~ 1.01 TPa, а методом сильной связи — 0.91 TPa [9]. Авторами [9] исследуется растяжение нанолент с увеличением их размера до момента разрыва. Прочностные свойства нанолент изучаются методом Бреннера. В рамках этого метода разрушение наноленты с краем armchair происходит при увеличении длины на 13%, а наноленты с краем zigzag — на 20%. Имеется хорошее согласование с другой теоретической работой [10], в которой с помощью полуэмпирического метода NDDO (метода пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрытием) показано, что разрыв связей происходит при увеличении длины armchair наноленты на 13%, а наноленты zigzag — на 16%. В работе [11] предел прочности на разрыв для одиночной графеновой ленты оценен методом функционала плотности как 20% от первоначальной длины. Следовательно, имеется основание утверждать, что модуль Юнга зависит как от размеров структуры, так и от киральности.

Экспериментально исследуются прочностные свойства графеновых нанолент при сжатии и растяжении. Максимальное сжатие нанолент достигается при увеличении давления до 8 GPa [12], прогиб протяженной наноленты (длиной 56 nm и шириной 25 nm) наступает при сжатии на 0.53%. В работе [13] показано, что модуль Юнга достигает наибольшего значения 1 TPa при коэффициенте жесткости 342 N/m.

Как видно из приведенных данных, модуль Юнга оценивается в пределах 0.91–1.91 TPa, что свидетельствует об отсутствии устоявшегося мнения о его величине. С другой стороны, расчет модуля Юнга многослойных нанолент оправдан, поскольку многослойные наноленты характеризуются конечным поперечным размером, определяемым количеством слоев-нанолент. Вычисление модуля Юнга однослойной ленты требует физического обоснования, так как неясно, что понимается под площадью, на которую воздействует сила растяжения/сжатия при деформациях.

К настоящему моменту неизвестны сравнительные оценки модуля упругости графена и нанотрубок. Такие оценки были бы весьма интересны из-за схожести их структуры, построенной исключительно из гексагонов. Не проводились исследования изменения модуля Юнга графена при переходе от наночастицы к наноленте. Следует также заметить, что применение периодических граничных условий [3,9,11] при исследовании деформации не позволяет изучать сжатие графеновых нанолент, поскольку атомная структура ленты при больших напряжениях может вести себя непредсказуемым образом. Следовательно, представляет интерес изучение деформаций неперриодических нанолент, имеющих конечные размеры.

2. Эмпирическая модель

При компьютерном моделировании деформации графеновых наночастиц и нанолент использовался эмпирический метод, базирующийся на потенциале Бреннера для описания химически связанных атомов [14] с введением в выражение для полной энергии системы E_{tot} двух дополнительных термов, описывающих энергию взаимодействия не связанных химически атомов:

$$E_{\text{tot}} = E_b + E_{\text{tors}} + E_{\text{vdW}}. \quad (1)$$

Для удобства описания „сферы действия“ каждого потенциала в (1) топологическую сетку в окрестности атома с номером i удобно разбить на три группы атомов, окружающих данный (рис. 1). Первая группа образована атомами, связанными с i -м атомом химическими связями, вторая группа — атомами, образующими химические связи с атомами первой группы, третья — всеми остальными. Как видно из рис. 1, третья группа наиболее многоатомная и протяженная, ее границами служат только края самой системы.

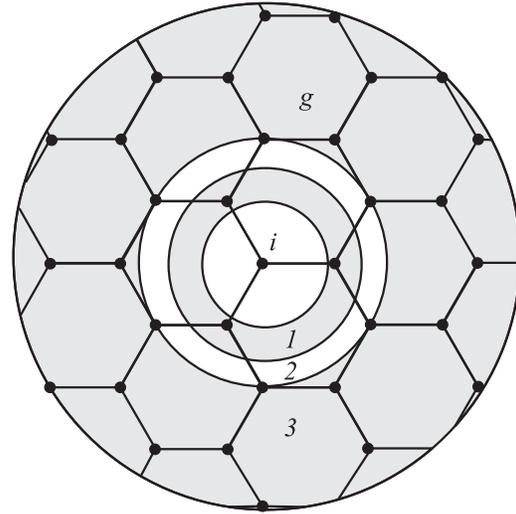


Рис. 1. Топологическая сетка трех групп атомов. 1 — атомы взаимодействия первого порядка, 2 — второго порядка, 3 — третьего порядка.

Рассмотрим подробнее потенциалы в выражении (1). Терм E_b представляет энергию химически взаимодействующих атомов и описывается потенциалом Бреннера [15]:

$$E_b = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\text{Nat}} \left(\sum_{j(\neq i)} (V_R(r_{ij}) - B_{ij} V_A(r_{ij})) \right), \quad (2)$$

где $V_R(r_{ij})$ и $V_A(r_{ij})$ — парные потенциалы отталкивания и притяжения между атомами первой группы по отношению к i -му, определяемые химическими типами атомов и расстоянием между ними r_{ij} ; i, j — номера атомов; Nat — количество атомов; индекс j пробегает все номера атомов первой группы в окружении i -го атома. Многочастичный терм B_{ij} корректирует энергию взаимодействия данной пары атомов $i-j$, учитывая специфику взаимодействия σ - и π -электронных облаков.

Терм E_{tors} в (1) представляет энергию торсионного взаимодействия на связи $i-j$, которая определяется величиной угла между двумя гранями, общим ребром которых является связь $i-j$. Таким образом, этот терм рассчитывается с учетом атомов первой и второй групп по отношению к i -му. Энергия торсионного взаимодействия играет большую роль при расчете атомной структуры и механических свойств деформаций неплоских систем, какими становятся, в частности, графеновые нанопластины при деформациях изгиба. Выражение для энергии E_{tors} можно записать как [15]:

$$E_{\text{tors}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\text{Nat}} \left[\sum_{j \neq i} \left(\sum_{k \neq i, j} \left(\sum_{l \neq i, j, k} V_{\text{tors}}(\omega_{ijkl}) \right) \right) \right], \quad (3)$$

где торсионный потенциал $V_{\text{tors}}(\omega_{ijkl})$ обычно представляется как функция линейного двугранного угла ω_{ijkl} ,

построенного на базе атомов i, j, k, l с ребром на связи $i-j$ (k и l — атомы первой группы по отношению к атомам с номерами i и j соответственно),

$$V_{\text{tors}}(\omega) = t \left[\frac{256}{405} \cos^{10} \left(\frac{\omega}{2} \right) - \frac{1}{10} \right]. \quad (4)$$

Здесь t — высота вращательного барьера, которая задается индивидуально для данного типа структуры (для связи типа углерод–углерод $t = 0.3079$ eV [15]).

Терм E_{vdW} (1) описывает ванд-дер-ваальсово взаимодействие несвязанных атомов:

$$E_{\text{vdW}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\text{Nat}} \left(\sum_{j(\neq i)} V_{\text{vdW}}(r_{ij}) \right). \quad (5)$$

Как известно, этот вид межатомного взаимодействия может быть представлен с помощью потенциала $V_{\text{vdW}}(r_{ij})$ Леннарда–Джонса, Бэкингема, Морзе и пр. Основной проблемой применения подобных потенциалов является возникновение отталкивательного энергетического барьера с крутым профилем на близком расстоянии. Для предотвращения резкого отталкивания несвязанных атомов используется один из двух подходов: 1) дополнение потенциала ванд-дер-ваальсова взаимодействия масштабирующей функцией, регулирующей форму энергетического профиля взаимодействия в зависимости от межатомного расстояния [16]; 2) четкое ограничение области атомов, взаимодействующих с данным i -м атомом, с целью исключения взаимодействия близко дистанцирующихся атомов с данным [17]. В настоящей работе был применен второй подход, который не требует подбора масштабирующей функции, а ванд-дер-ваальсово взаимодействие описывается обычным потенциалом без ограничения по расстоянию. Были рассмотрены наиболее часто используемые потенциалы Леннарда–Джонса и Морзе для расчета энергии ванд-дер-ваальсова взаимодействия i -го атома с атомами третьей группы.

Потенциал Леннарда–Джонса [15]

$$V_{\text{LD}}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (6)$$

где r_{ij}^0 — равновесное межатомное расстояние, ε_{ij} — характерная энергия для рассматриваемого типа взаимодействующих атомов i, j (для углеродных структур $r_{ij}^0 = 0.340$ nm, $\varepsilon_{ij} = 0.00284$ eV).

Потенциал Морзе [18]

$$V_{\text{Morse}}(r_{ij}) = D_e \left\{ \left[1 - \exp(-\beta(r_{ij} - r_e)) \right]^2 - 1 \right\} + E_r \cdot \exp(-\beta' r_{ij}), \quad (7)$$

где D_e — равновесная энергия связи для данного типа взаимодействующих атомов, r_e — равновесное расстояние между атомами, E_r — энергия, представляющая межъядерное отталкивание, β и β' — величины,

Геометрические и энергетические параметры атомной клетки графита

Вид потенциала ванд-дер-ваальсова взаимодействия	Длина связи, nm	Энергия взаимодействия $i-g$, eV
$V_{\text{LD}}(r_{ij})$ (6)	0.1428	0.0649
$V_{\text{Morse}}(r_{ij})$ (7)	0.1421	0.0043
Эксперимент [12]	0.1415	—

обратные характерным межатомным расстояниям для взаимодействующих атомов (для углеродных структур, подобных графиту, $D_e = 0.0065$ eV, $E_r = 0.00694$ eV, $r_e = 0.405$ nm, $\beta = 10$ nm⁻¹, $\beta' = 40$ nm⁻¹ [19]).

С целью апробации построенной энергетической функции (1) были рассчитаны атомная структура графита и длины связей, энергия взаимодействия i -го атома графита с ближайшим атомом третьей группы (с атомом g , рис. 1) с использованием двух способов задания энергии ванд-дер-ваальсова взаимодействия: с потенциалами (6) и (7). Результаты тестовых расчетов приведены в таблице.

Проведенные тестовые расчеты демонстрируют предпочтительное использование потенциала Морзе для расчета энергии ванд-дер-ваальсова взаимодействия несвязанных атомов. Далее расчет полной энергии системы проводится с применением потенциала Морзе (5).

3. Результаты моделирования

При исследовании наночастиц и нанолент обозначим край armchair как ширину, а край zigzag — как длину. В качестве параметра упругости графена нами выбран псевдомодуль Юнга, который рассчитывается исходя не из площади, а из длины края, на который действует деформирующая сила. Для нанопластины, которой является графен, такая оценка упругости физически более оправдана, чем классический модуль Юнга. Моделирование процесса упругости растяжения и сжатия наночастиц и нанолент осуществляется по следующей схеме.

1) Оптимизация атомной структуры путем минимизации полной энергии (1) трубки по координатам атомов с целью определения равновесной конфигурации каркаса, соответствующей основному состоянию.

2) Длина наночастиц или нанолент увеличивается на 1%. В растянутом состоянии система удерживается за счет фиксации атомов на краях armchair (при этом система не может вернуться в исходное состояние). После этого структура снова оптимизируется по координатам атомов, кроме атомов, зафиксированных на краях.

3) Рассчитывается псевдомодуль Юнга

$$V_P = \frac{F}{D} \frac{L}{\Delta L}, \quad (8)$$

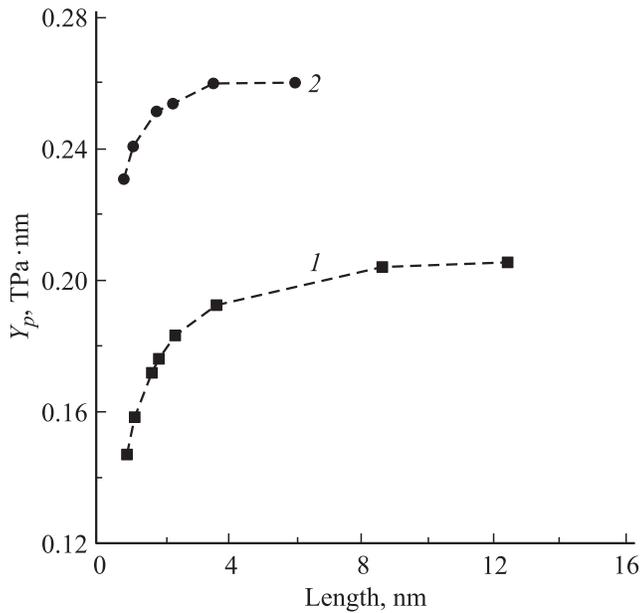


Рис. 2. Расчет псевдомодуля Юнга нанотрубки (5,5) двумя методами: 1 — эмпирический метод, 2 — метод сильной связи.

где L , D — длина и ширина недеформированной структуры, F — деформирующая сила.

$$F = \frac{2\Delta E}{\Delta L}, \quad (9)$$

ΔE — изменение полной энергии наночастицы/наноленты при деформировании, ΔL — удлинение наноструктуры.

С целью апробации эмпирической модели для исследования деформации нанообъектов нами рассчитан псевдомодуль Юнга углеродной нанотрубки (5,5) длиной от 1 до 13 nm. Для этой нанотрубки зависимость псевдомодуля Юнга от длины $Y_p(L)$ ранее была рассчитана методом сильной связи [20]. На рис. 2 приведены графики зависимости модуля упругости нанотрубок (5,5) от длины, полученные с помощью описанной выше эмпирической модели и метода сильной связи. Это сравнение показывает, что значения псевдомодуля Юнга нанотрубок, рассчитанные эмпирическим методом, меньше на $\sim 30\%$ по сравнению со значениями, полученными методом сильной связи. Однако эмпирический метод позволяет получить правильную качественную картину (псевдомодуль Юнга возрастает с наращиванием длины) и его можно применять для изучения упругости углеродных нанообъектов.

Нанотрубку можно представить как свернутую в цилиндр графеновую наноленту или наночастицу, поэтому вполне оправдано сравнение упругих свойств наноленты и нанотрубки. Для сравнения рассмотрены графеновые наночастицы и наноленты шириной 2.3 nm, так как графеновая нанолента шириной 2.3 nm и нанотрубка (5,5) имеют приблизительно одинаковую длину края armchair (периметр края armchair нанотрубки ~ 2.1 nm, длина

края ленты 2.3 nm). Поэтому представляет интерес сравнить упругие свойства при наращивании атомной сетки по длине. В качестве исходной графеновой структуры взята графеновая наночастица длиной ~ 2.6 nm, так как при таких параметрах длины и ширины графеновая наноструктура является наночастицей ($L/D \sim 1.13$). Дальнейшее наращивание длины наночастицы до ~ 8 nm ($L/D > 3$) позволяет наблюдать переход от наночастицы к наноленте. Для наночастицы шириной 2.3 nm и дли-

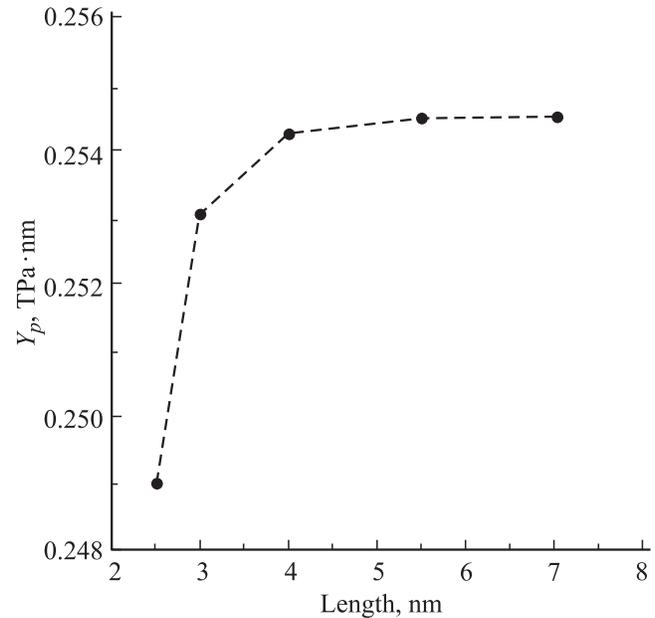


Рис. 3. Изменение псевдомодуля Юнга при наращивании длины наночастицы/наноленты с шириной 2.3 nm.

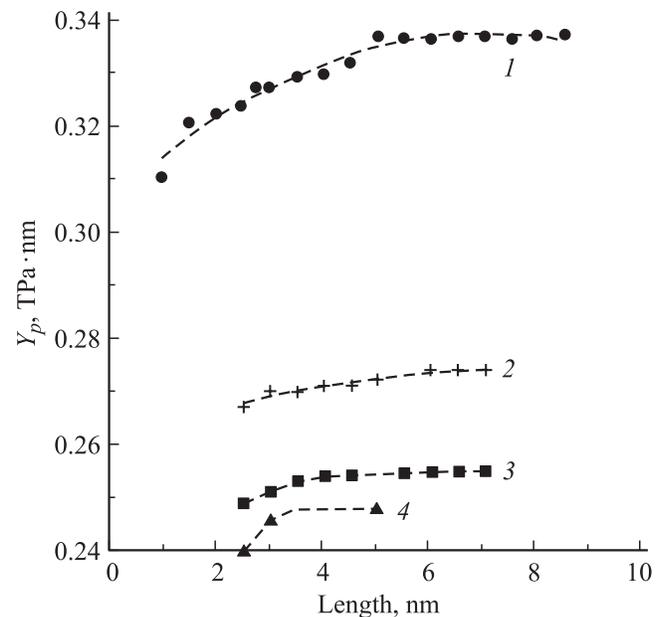


Рис. 4. Зависимость псевдомодуля Юнга графеновых нанолент шириной 0.58 (1), 1.4 (2), 2.3 (3) и 2.7 nm (4) от длины графена.

ной 2.6 nm ($L/D \sim 1.13$) $Y_p = 0.249$ ТПа · nm. У наночастиц псевдомодуль Юнга с увеличением длины плавно возрастает, а у нанолент практически не увеличивается, стремясь к определенному значению (рис. 3). Графики псевдомодуля Юнга графеновой наноленты и нанотрубки (5,5) представлены на рис. 2 (кривая 1) и рис. 3. Из сравнения следует, что большей упругостью характери-

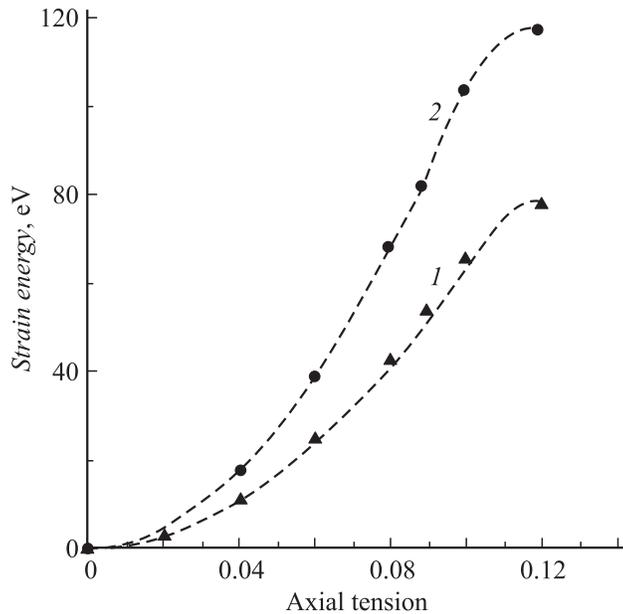


Рис. 5. Изменение энергии деформации при растяжении. 1 — наночастица длиной 4.182 nm, 2 — нанолента длиной 6.642 nm (ширина структур 2.059 nm).

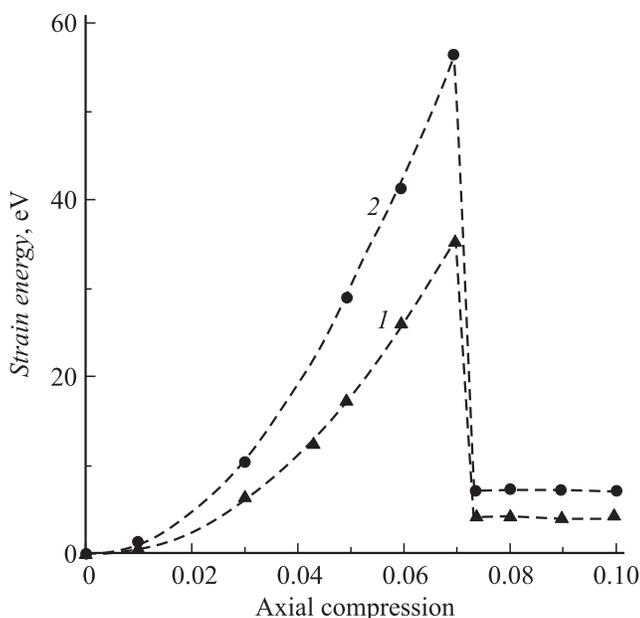


Рис. 6. Изменение энергии деформации при сжатии. 1 — наночастица длиной 4.182 nm, 2 — нанолента длиной 6.642 nm (ширина структур 2.059 nm).

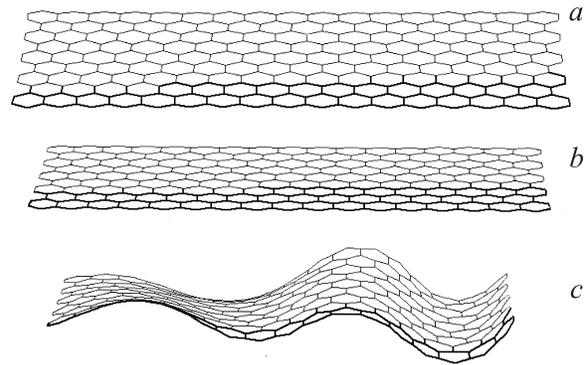


Рис. 7. Углеродная наночастица длиной 4.182 nm и шириной 2.059 nm. a — основное состояние наноленты, b — сжатие наноленты на 7%, c — сжатие наноленты на 8%.

зуются графеновые наноленты: их псевдомодуль Юнга выше на $\sim 26\%$.

С целью изучения зависимости модуля Юнга от ширины при изменении длины рассматриваются еще три наноленты шириной 0.58, 1.4 и 2.7 nm. По характеру изменения псевдомодуля Юнга с длиной и шириной можно предположить, что упругие свойства при увеличении ширины наночастицы/наноленты с одной и той же длиной ухудшаются, о чем свидетельствует уменьшение величины Y_p (рис. 4).

Продольное растяжение и сжатие при увеличении коэффициента деформации исследовалось на двух моделях наночастиц/нанолент. Первая модель представляет собой наночастицу шириной 2.059 nm и длиной 4.182 nm ($L/D \sim 2$), вторая модель — нанолента такой же ширины, но длиной 6.642 nm ($L/D \sim 3.22$). Растяжение этих углеродных наноструктур проводилось на 0–12%. При этом наблюдалось увеличение энергии деформации по квадратичному закону (рис. 5), что соответствует упругой деформации. Дальнейшее растяжение приводит к переходу от упругой деформации к пластической. Таким образом, при деформации растяжения больше чем на 12% структура начнет разрушаться.

При сжатии на 0–8% наночастицы/наноленты остаются плоскими пластинами, при этом энергия деформации возрастает по квадратичному закону (рис. 6). Если сжатие продолжается, то плоская структура сменяется волнообразной (рис. 7), а энергия резко уменьшается и при дальнейшем сжатии будет уже оставаться постоянной. Следовательно, наблюдается переход от упругой к пластической деформации без разрушения структуры, сопровождающийся фазовым переходом атомной клетки наночастицы/нанолента от плоской структуры к волнообразной.

4. Заключение

В результате исследования деформации сжатия/растяжения свойств графеновых наночастиц и нанолент с

помощью эмпирического потенциала, построенного на основе потенциала Бреннера для ковалентно связанных атомов, установлено следующее.

1) Нарастивание зигзагообразного края графеновой наночастицы приводит к увеличению псевдомодуля Юнга.

2) При нарастивании зигзагообразного края графеновой наноленты псевдомодуль Юнга стремится к определенному значению.

3) С увеличением armchair-края графеновой наночастицы/наноленты псевдомодуль Юнга уменьшается, стремясь к определенному значению.

4) При одинаковой длине края упругие свойства растяжения/сжатия однослойных armchair-нанотрубок хуже по сравнению с нанолентами.

5) Упругая деформация наночастиц наблюдается в пределах изменения относительной длины 0.93–1.12, а наноленты — в пределах изменения относительной длины 0.96–1.12.

6) Сжатие наночастиц более чем на 7%, а наноленты более чем на 4% индуцирует фазовый переход графеновой наночастицы/наноленты, сопровождающийся сменой нанопластины волнообразной поверхностью.

7) При одинаковом упругом растяжении/сжатии наночастицы выдерживают большее напряжение.

Полученные нами пределы упругой деформации нанолент с протяженным зигзагообразным краем хорошо согласуются с аналогичными результатами для однослойных нанолент. Исследования на модели периодической структуры методом сильной связи обнаружили предел упругости деформации 1.13 [9], а исследования методом функционала плотности — 1.2 [11]. Сжатие нанолент/наночастиц, сопровождающееся фазовым переходом от плоской структуры к волнообразной, было исследовано впервые, и аналогов проведенным расчетам нет. Изучение механических свойств крайне важно в связи с большими перспективами использования графена в гибкой электронике, где к нему предъявляются прочностные требования.

Список литературы

- [1] K.N. Kudin, G.E. Scuseria, B.I. Yakobson. *Phys. Rev. B* **64**, 235 406 (2001).
- [2] G.V. Lier, C.V. Alsenoy, V.V. Doren, S.P. Greelings. *Phys. Lett.* **326**, 181 (2000).
- [3] R. Faccio, P.A. Denis, H. Pardo, C. Goyenola, A.W. Momburu. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 285 304 (2009).
- [4] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **52**, 756 (2010).
- [5] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **52**, 1815 (2010).
- [6] M. Neek-Amal, F.M. Peeters. *Phys. Rev. B* **81**, 235 421 (2010).
- [7] M. Neek-Amal, F.M. Peeters. *Phys. Rev. B* **81**, 235 437 (2010).
- [8] F. Scarpa, S. Adhikari, A.S. Phani. *Nanotechnology* **20**, 065 709 (2009).
- [9] H. Zhao, K. Min, N.R. Aluru. *Nano Lett.* **9**, 3012 (2009).
- [10] Ю.Г. Яновский, Е.А. Никитина, Ю.Н. Карнет, С.М. Никитин. *Физ. мезомеханика* **12**, 61 (2009).
- [11] M. Topsakal, S. Ciraci. *Phys. Rev. B* **81**, 024 107 (2010).
- [12] G. Tsoukleris, J. Parthenios, K. Papagelis, R. Jalil, A.C. Ferrari, A.K. Geim, K.S. Novoselov, C. Galiotis. *Small* **5**, 2397 (2009).
- [13] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. None. *Science* **321**, 385 (2008).
- [14] D.W. Brenner. *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).
- [15] S.J. Stuart, A.B. Tutein, J.A. Harrison. *J. Chem. Phys.* **112**, 6472 (2000).
- [16] Z. Mao, A. Garg, S.B. Sinnott. *Nanotechnology* **10**, 273 (1999).
- [17] S.H. Yeak, T.Y. Ng. *Phys. Rev. B* **72**, 165 401 (2005).
- [18] Yang Wang, D. Tomanek, G.F. Bertsch. *Phys. Rev. B* **44**, 6562 (1991).
- [19] R.S. Ruoff, D. Qian, W.K. Liu. *C. R. Physique* **4**, 993 (2003).
- [20] О.Е. Глухова, О.А. Терентьев. *ФТТ* **48**, 1329 (2006).