

АНИЗОТРОПИЯ ТЕПЛОВЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАФЕНА: МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

М. Имран^{a*}, *Ф. Хуссейн*^{b**}, *Р. М. А. Халил*^b, *М. А. Саттар*^d,
Х. Мехбооб^b, *М. А. Явид*^c, *А. М. Рана*^{b, d}, *С. А. Ахмад*^d

^a *Department of Physics, Government College University
38000, Faisalabad, Pakistan*

^b *Materials Simulation Research Laboratory (MSRL), Department of Physics, Bahauddin Zakariya University
60800, Multan, Pakistan*

^c *Department of Basic Sciences (Physics), University of Engineering & Technology
47050, Taxila, Pakistan*

^d *Department of Physics Simulation Lab, The Islamia University of Bahawalpur
63100, Bahawalpur, Pakistan*

Поступила в редакцию 30 октября 2017 г.,
после переработки 31 мая 2018 г.
Принята к публикации 8 июня 2018 г.

(Перевод с английского)

ANISOTROPIC THERMAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF GRAPHENE: A MOLECULAR DYNAMICS STUDY

**M. Imran, F. Hussain, R. M. A. Khalil, M. A. Sattar,
H. Mehboob, M. A. Javid, A. M. Rana, S. A. Ahmad**

Проведены исследования теплового и механического поведения листа графена методом молекулярной динамики. Для определения температуры плавления лист графена был подвержен динамическому нагреву. Структурные и тепловые свойства проанализированы в терминах функций радиального распределения и энергии, приходящейся на один атом. Установлены факторы, влияющие на температуру плавления, в процессе динамического нагрева четырех листов графена различного размера. Установлено, что температура плавления графена уменьшается с увеличением размера листа, в связи с чем листы графена меньших размеров оказываются более термически стабильными. Для анализа механического поведения лист графена был подвергнут одноосному растяжению вдоль «зигзаговых» и «кресельных» рядов атомов углерода. Показано, что при нагружении вдоль зигзаговых рядов лист графена оказывается более прочным и стабильным по сравнению с нагружением вдоль кресельных краев. Изучено влияние многослойности графеновых структур на их механические свойства. Показано, что прочность таких структур уменьшается с увеличением числа слоев. Одновременно с этим уменьшается их относительная хрупкость.

DOI: 10.1134/S0044451019020093

1. ВВЕДЕНИЕ

Графен с его хорошо известной плотной упаковкой углеродных атомов в виде медовых сот явля-

ется исключительным материалом вследствие его исключительных тепловых, механических, оптических и электропроводных свойств [1]. Графен является одним из прочнейших материалов, когда-либо найденных [2]. Он привлекает своими уникальными свойствами, включающими высокую теплопроводность, исключительные механические свойства,

* E-mail: imraniub86@gmail.com

** E-mail: fayyazhussain248@yahoo.com

характеризуемые высоким значением модуля Юнга порядка 1 ТПа, а также высокую подвижность электронов при комнатной температуре [3]. Из-за малой массы атомов углерода и сильной анизотропии их связывания сам графен и графеноподобные материалы обладают необычными тепловыми свойствами [4]. Большая доля особенностей тепловых свойств графена наследована им из графита вследствие анизотропного характера этого кристалла [5]. Графен имеет прочность и жесткость, сопоставимые с таковыми для алмаза, и обладает уникальными электронными свойствами [2]. Благодаря таким уникальным характеристикам, он рассматривается как один из лучших многофункциональных материалов применительно к прикладной нанотехнологии [6]. Так, графен используется для эффективного армирования высокотехнических нанокompозитов. Его прочность и высокая степень жесткости позволяют использовать его для создания нанокompозитов с исключительными механическими характеристиками [7]. Однослойный графен, обладающий новыми физическими и электронными свойствами, является перспективным кандидатом для различных устройств [8].

Много усилий было приложено для вычисления модуля упругости графена [9]. Было установлено, что модуль Юнга монослойного графена составляет 1.02 ТПа [2]. Для измерения модуля упругости однослойного, двуслойного и многослойных образцов графена было использовано наноиндентирование, в результате чего было показано, что при увеличении числа слоев упругая жесткость образцов уменьшается [10]. В настоящей работе мы попытаемся объяснить этот эффект с помощью молекулярной динамики.

Молекулярная динамика (МД) показала себя хорошим методом моделирования свойств графена на примере описания поведения фермионов Дирака в одно- и многослойных листах графена [3]. Молекулярное моделирование неоднократно применялось для исследования механических свойств графена. Так, были определены модули Юнга однослойных листов графена (ОЛГ) при различном разупорядочении их изотропной структуры, разным размере образцов и разной температуре [11]. Окончательный анализ прочности и разрушения ОЛГ показал, что исследованные материалы оказались намного прочнее при приложении нагрузки вдоль «кресельных» рядов атомов углерода (кресельного направления) по сравнению с «зигзаговыми» [12]. В работе [13] было рассмотрено влияние размера образца и температуры при центральном поперечном нагруже-

нии графена. Было показано, что при увеличении как температуры, так и размера образцов нагрузка разрыва и удлиняющее напряжение уменьшаются. Результаты исследования нагрузок и напряжений разрыва, а также модуль Юнга показали [14], что эти механические характеристики графена чувствительны к изменениям температуры, так что повышение температуры существенно на них влияет. Однако эти характеристики остаются неизменными при увеличении числа слоев в образце. Одновременно с этим МД-моделирование многослойного графена показало, что при увеличении числа слоев модуль упругости графена уменьшается [15]. Не осталось без внимания МД-моделирование и влияние дефектов на прочностные характеристики графеноподобных структур [16]. С помощью МД-моделирования был определен коэффициент теплового расширения графена. Было установлено, что зависимость этого параметра ОСГ от температуры нелинейна [17]. В 2008 г. было сообщено, что графен обладает очень высокой внутренней теплопроводностью, превышающей таковую для углеродных нанотрубок [18].

В последнее время было выполнено много исследований по установлению связи между тепловыми и механическими свойствами графена и его наноструктурой. Как уже отмечалось ранее, предельные направления приложения внешних нагрузок в графене могут быть классифицированы как зигзаговые и кресельные. Атомы углерода, образующие эти направления, обладают разными свойствами. Так, атомы на зигзаговой границе ОЛГ проявляют металлические свойства, в то время как атомы на кресельной границе проявляют не только металлические, но и полупроводниковые свойства. Изображения, полученные в просвечивающем электронном микроскопе (ТЕМ), показывают, что зигзаговые границы выявляют большую стабильность по сравнению с кресельными при облучении образца электронным пучком [19]. Что касается граничных атомов, обильная информация об их химических свойствах может быть получена при помощи спектроскопии электронных потерь [20].

Из теории упругости твердых тел следует, что двумерные материалы не могут выдерживать тепловые колебания и в конечном итоге разрушаются. Однако графен оказывает большое сопротивление происходящим тепловым колебаниям благодаря эластичной гофрировке [21]. Одновременно с этим показано, что механическая деформация в бислойном графене в процессе его растяжения полностью делокализована [22]. Теплопроводность ОЛГ высока и может быть измерена с помощью спектроско-

пии комбинационного рассеяния. Исследования подтверждают, что свободно висящий лист графена обладает более высокой теплопроводностью по сравнению с ОЛГ на подложке. Это объясняется интенсивным рассеянием и утечкой фононов [23]. Исследования также показывают, что механическое поведение ОЛГ может сильно меняться в зависимости от разных факторов, таких как дефекты, угол наклона границ и качество приложенных контактов [24, 25]. Сверхзвуковое проникновение снаряда позволяет рассмотреть развитие деформации многослойного графена, которая начинается в виде конуса и сопровождается распространением трещин в радиальном направлении [26]. В работе [27] были рассмотрены сверхмаслянистость и анизотропия трения ОЛГ, имеющие большое значение для устойчивой работы устройств на основе графена и экономии энергии, и предсказано зависящее от угла трение [27].

Несмотря на многочисленные работы в этой области, анализ некоторых важных аспектов требует дальнейшего внимания. Так, для изучения стабильности и поведения графена при плавлении и их зависимости от размера листа необходимо понять причины его размерной анизотропии. Образование дефектов и механизм происходящей диффузии играют существенную роль при управлении плавлением и стабильностью ОЛГ. Помимо этого, поскольку механическое поведение графена крайне анизотропно и существенно изменяется при изменении ориентации приложения нагрузки, оказывается жизненно важным понимание природы анизотропии механических свойств. Деформация образцов многослойного графена также требует специального изучения.

В настоящей работе мы представляем результаты обстоятельного исследования тепловых и механических свойств графена в рамках МД-моделирования. Здесь и ниже структурные и тепловые свойства графена рассчитываются при использовании функций радиального распределения (radial distribution functions, RDF) и энергии E^{at} , приходящейся на один атом. Дополнительно исследуется эффект нагружения вдоль зигзаговых и кресельных направлений применительно к одноосному растяжению. Изучается механический отклик образцов многослойного графена и анализируется влияние многослойности структуры на механическую прочность образца.

2. МЕТОДОЛОГИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В настоящем исследовании тепловых и механических свойств графена используется метод МД-мо-

делирования. Все вычисления выполнены при использовании пакета программ LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator) [28]. Все снимки получены с помощью кода VMD (visual molecular dynamics) [29]. Взаимодействие между атомами графенового листа представлено потенциалом AIREBO (adaptive intermolecular reactive empirical bond order) [30]:

$$H^{AIREBO} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[H_{ij}^{REBO} + H_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i} \sum_{l \neq i, j, k} H_{kijl}^{TORSION} \right].$$

Здесь H^{AIREBO} — полный потенциал системы, индексы i, j, k, l относятся к индивидуальным атомам, H^{REBO} — потенциал, описывающий энергию, запасаемую в химических связях, образованных атомами i и j , H_{ij}^{LJ} — потенциал Леннарда-Джонса, описывающий взаимодействие между несвязанными атомами, $H^{TORSION}$ — потенциал торсионного взаимодействия. Расстояние отсечки для потенциала H^{AIREBO} составляет 2.0 Å, вследствие чего он может быть использован для моделирования как химического, так и межмолекулярного взаимодействия в конденсированных углеводородных системах. Дополненный адаптивным учетом двугранных углов, химически не связанных, и торсионных взаимодействий, этот потенциал позволяет рассмотрение состояний с нефиксированной гибридизацией наряду с взаимодействием, приводящим к образованию и разрыву ковалентных связей [31]. Хорошо известно, что точность МД-моделирования существенно зависит от силового поля, использованного при моделировании. Результаты, полученные с использованием потенциала H^{AIREBO} , близки по величине результатам с использованием методов более высокого порядка, таких как метод функции плотности (density functional theory, DFT), широко используемый для моделирования графена, углеродных нанотрубок (УНТ) и других двумерных (2D) графеноподобных материалов [32–34]. Как следует из литературы, в последнее время большинство исследований по тепловым и механическим свойствам графена, УНТ и других 2D-материалов выполнены при помощи МД-моделирования с использованием потенциала H^{AIREBO} [35–43].

Объектами исследования в настоящей работе являются листы идеального гексагонального кристалла графена разного размера. На рис. 1 приведены изученные ромбовидные образцы, размеры которых

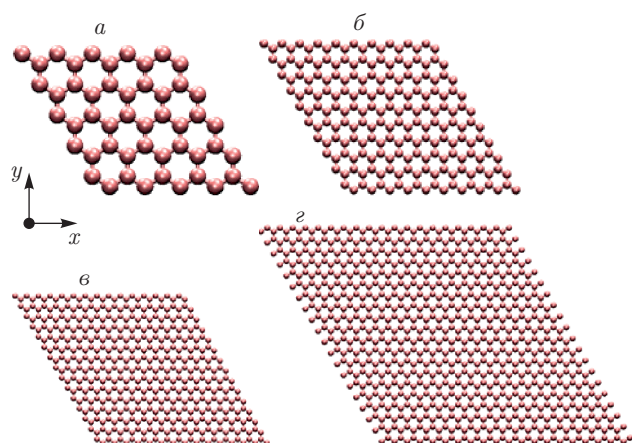


Рис. 1. Начальные конфигурации однослойных графеновых листов (везде размеры даны в единицах постоянной решетки): *a* — 5×5 ; *b* — 10×10 ; *c* — 15×15 ; *d* — 20×20

заданы в единицах постоянных решеток графена вдоль ребер ромба. При вычислениях использовались периодические граничные условия. При интегрировании уравнений движения использовался алгоритм Верлета (Verlet). Временной шаг во всех расчетах составлял 1 фс. При решении системы линейных алгебраических уравнений использовался метод сопряженных градиентов. Для поддержания постоянной температуры использовался алгоритм термостата Нузе–Гувера (Nose–Hoover), обеспечивающий достижение равновесия системы при 300 К в течение 1 нс. Для нахождения температуры плавления графеновый лист нагревался от 300 К до 5000 К в течение 5 нс. На протяжении всего процесса нагрева рассчитывались значения радиальной функции распределения (radial distribution function, RDF) и E^{at} .

Механические свойства графенового листа представлены в статье соотношениями напряжение–деформация. Для этой цели использовались прямоугольные графеновые листы размером 46×40 , общая схема деформации одноосного растяжения которых представлена на рис. 2. Несколько (5–10) рядов атомов на верхнем и нижнем краях листов фиксировались и выводились из процесса оптимизации. Образованные таким образом жесткие ленты двигались в противоположных направлениях с постоянной скоростью, обеспечивая тем самым механическую нагрузку, прикладываемую к листу. Представленная на рис. 2 схема относится к двум направлениям приложения нагрузки вдоль зигзаговых и кресельных рядов атомов. В процессе нагружения напряжение σ вычислялось,

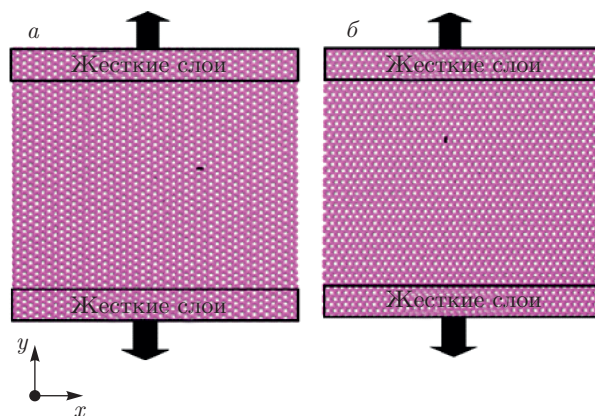


Рис. 2. Схема нагружения прямоугольного листа графена размером 46×40 вдоль зигзагового (*a*) и кресельного (*b*) направлений. Стрелки показывают направление нагрузки со скоростью 15.4 \AA/ps

следуя вириальному алгоритму [44], включенному в программу LAMMPS.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первой задачей проведенного исследования было изучение плавления ОЛГ. Для определения температуры плавления был рассчитан большой набор величин RDF и E^{at} . Была выявлена пространственная анизотропия плавления ОЛГ в зависимости от размера графенового листа. Механические характеристики ОЛГ были изучены в режиме его одноосного растяжения. Анизотропия механического поведения листа оказалась зависящей от направления приложения нагрузки, скорости деформации и числа графеновых листов в образце.

3.1. Плавление графена и анизотропия его теплового поведения

Рисунок 3 представляет зависимость E^{at} от температуры нагрева ОЛГ размером 10×10 . Как видно на рисунке, на начальном этапе нагрева энергия E^{at} растет с температурой линейно. При приближении к точке плавления вблизи 4624 К энергия резко возрастает, свидетельствуя о резком возрастании скорости диффузии атомов. На рис. 4 представлено изменение атомной конфигурации этого ОЛГ перед плавлением, в точке плавления и после плавления. Видно, что температурное изменение в атомной конфигурации листа хорошо заметно уже при температуре 4000 К, которая намного ниже температуры плавления, хотя и остается еще квазипериодичным.

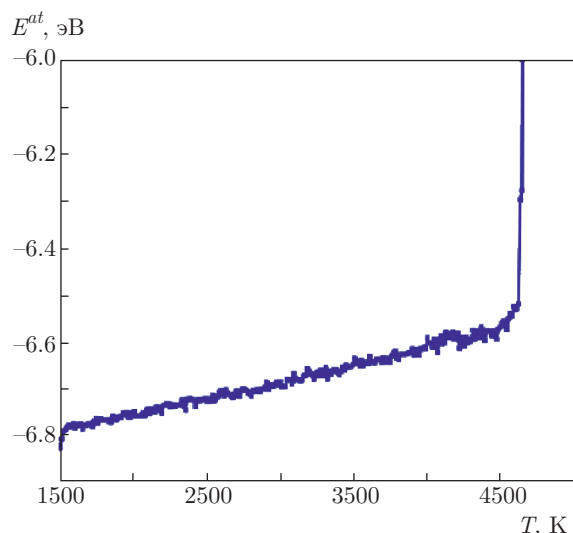


Рис. 3. Энергия однослойного графенового листа размером 10×10 , приходящаяся на один атом, в зависимости от температуры нагрева образца

Когда температура достигает точки плавления, периодичность в расположении атомов резко исчезает (рис. 4б). Дальнейшее повышение температуры приводит к дополнительному разупорядочению структуры, что хорошо заметно на рис. 4в при 4700 К. После плавления ОЛГ перестает быть монослойным образованием и превращается в совокупность трехмерных кластеров разной формы и состава. Подтверждение этого отчетливо следует из рис. 5, который представляет кривые RDF, соответствующие температурам 300, 4000, 4624 К.

Сравнение кривых RDF при разных температурах позволяет получить полезную информацию о структурной и термической стабильности графенового листа. Как видно на рис. 5, отчетливые пики на кривой RDF, наблюдаемые при 300 К, свидетельствуют о наличии упорядоченной структуры дальнего порядка. При увеличении температуры пики размываются, указывая на разупорядочение структуры. Действительно, высота пиков и, соответственно, трансляционная периодичность при повышении температуры уменьшаются. Таким образом, структурная стабильность графенового листа с ростом температуры уменьшается. Наиболее стабильной структурой обладает графеновый лист при 300 К. В отличие от этого, как следует из формы кривой RDF, при повышении температуры вероятность обнаружить атом в определенной области пространства постепенно уменьшается и становится пренебрежимо малой при и после плавления графенового листа. Таким образом, резкое изменение

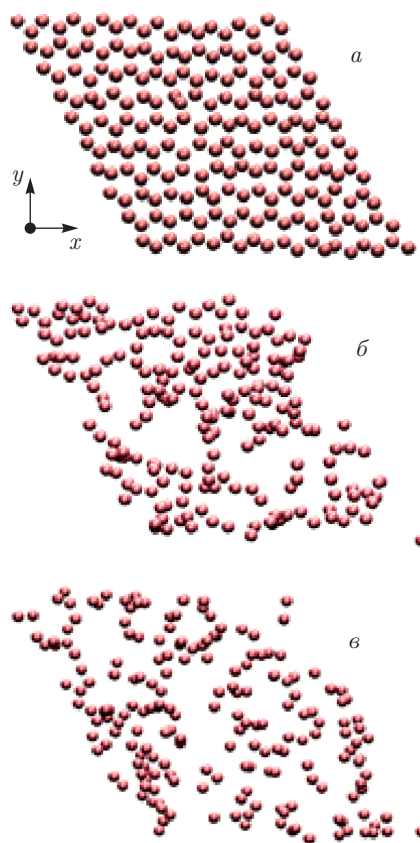


Рис. 4. Атомная конфигурация графенового листа при температурах нагрева 4000 К (а), 4624 К (б), 4700 К (в)

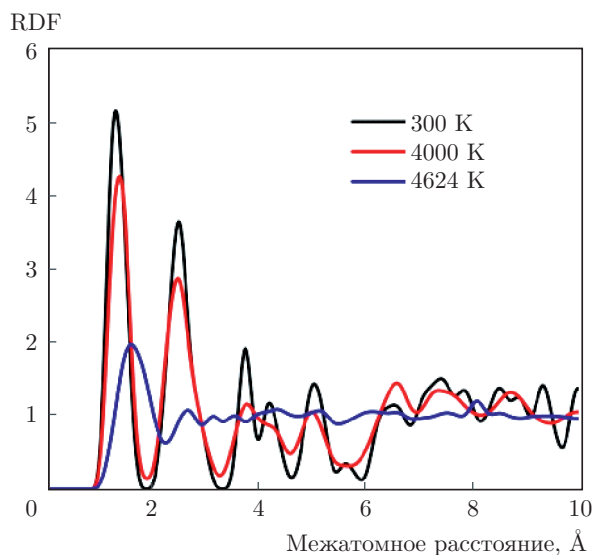


Рис. 5. (В цвете онлайн) RDF-кривые для ОЛГ при температурах 300, 4000, 4624 К

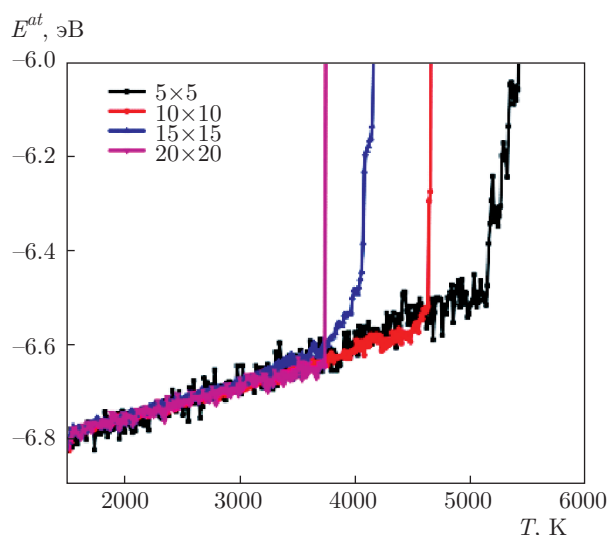


Рис. 6. (В цвете онлайн) Температурные зависимости энергии E^{at} ОЛГ разного размера

формы кривой RDF при 4624 К уверенно свидетельствует о прохождении точки плавления.

3.2. Влияние размера графенового листа на его плавление

Для изучения этого эффекта были исследованы четыре ОЛГ разного размера, а именно, 5×5 , 10×10 , 15×15 и 20×20 . Каждый из этих образцов был подвержен динамическому нагреву, методика которого описана в разд. 2. Начальные атомные конфигурации этих листов представлены выше на рис. 1. Как и прежде, для описания этого процесса были рассчитаны кривые RDF и энергии E^{at} . Как было обнаружено, отклик этих образцов на динамический нагрев оказался различным. При этом начальный этап оказался вполне одинаковым, т. е. энергия E^{at} увеличивалась линейно с ростом температуры. Однако точка на шкале температур, при которой наблюдался резкий скачок энергии, оказалась тем ниже, чем больше размер листа. Таким образом, оказалось, что температура плавления зависит от размера графенового листа, будучи тем ниже, чем больше образец, и наоборот. Температурные зависимости энергии E^{at} исследованных образцов представлены на рис. 6.

Исследование деталей процесса нагрева разных листов показало, что плавление начинается на свободных границах. Таким образом, очевидно, что в образцах с более протяженными свободными границами деформация начинается при более низких температурах и наоборот. Из этого следует, что ОЛГ

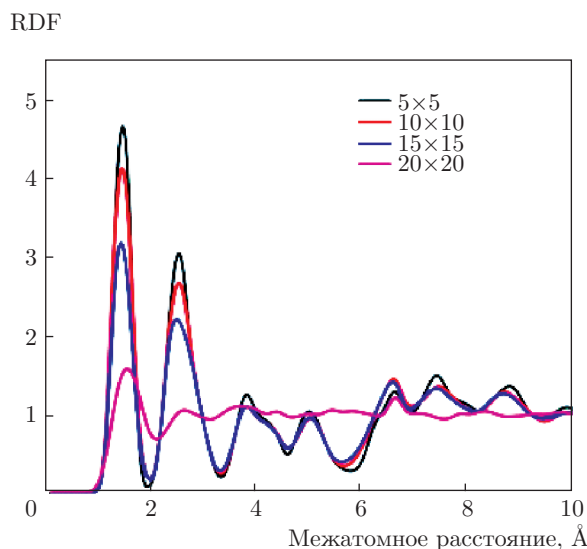


Рис. 7. (В цвете онлайн) RDF-кривые для ОЛГ разного размера при 3550 К

с мало протяженными границами термически более стабильны по сравнению с листами с протяженными границами, т. е. их температура плавления выше таковой у их партнеров большего размера. Термическая стабильность объясняется также тем обстоятельством, что ОЛГ малого размера характеризуются более высоким отношением поверхность/объем по сравнению с листами больших размеров. Исследованному размерному ряду графеновых листов 5×5 , 10×10 , 15×15 и 20×20 соответствует температурный ряд точек плавления 5130 ± 20 К, 4624 ± 20 К, 4050 ± 20 К и 3550 ± 20 К.

Совокупность кривых RDF всех исследованных образцов при температуре 3550 К представлена на рис. 7. Выбранная температура отвечает точке плавления графенового листа размером 20×20 , поскольку она ниже температуры плавления остальных образцов. В соответствии с этим, как видно на рисунке, характерная для плавления форма RDF-кривой наблюдается только для листа размером 20×20 , в то время как структура остальных листов остается значительно более упорядоченной. Таким образом, поведение RDF-кривых также свидетельствует о том, что плавление ОЛГ большого размера происходит намного раньше по температуре, чем плавление листов малого размера.

3.3. Механическое поведение графенового листа

Эффект влияния направления приложения нагрузки на механическое поведение графенового лис-

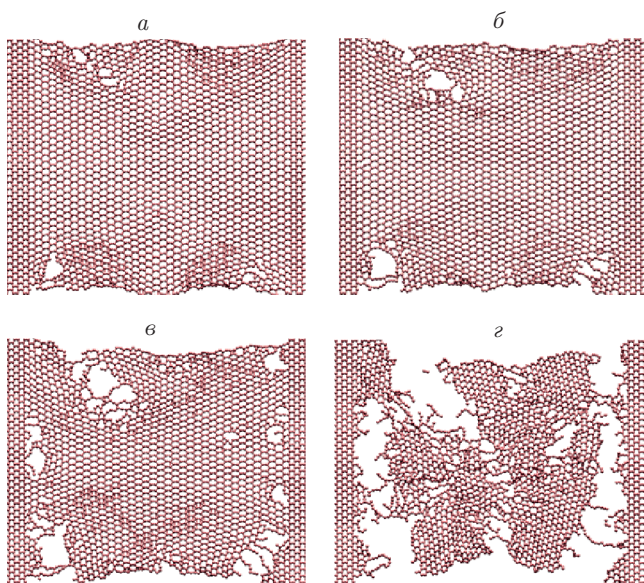


Рис. 8. Снимки ОЛГ в процессе его одноосного растяжения под нагрузкой, приложенной в зигзаговом направлении, $T = 300$ К. Время нагружения увеличивается при переходе от a к $г$

та был рассмотрен на модельном ОЛГ размером 46×40 , состоящем из 3800 атомов и представляющем собой прямоугольный лист графена с линейными размерами $93 \times 97 \text{ \AA}^2$ вдоль осей x и y (см. рис. 2). Этот лист был подвержен одноосному растяжению в соответствии с методикой, описанной в разд. 2. В процессе моделирования температура поддерживалась постоянной (300 К). Внешняя сила была приложена к фиксированным атомам 5–10 слоев на границах листа, и ее величина определялась скоростью перемещения этих слоев. В данном эксперименте скорость составляла $15.4 \text{ \AA}/\text{пс}$. Нагрузка прилагалась в двух направлениях вдоль зигзаговых и кресельных рядов атомов модельной структуры. В процессе нагружения рассчитывались зависимости напряжение–деформация (σ – ε) и фиксировались траектории движения каждого атома в рамках VMD-кода программы, что позволяло получать снимки структуры образца в различные промежутки времени.

На рис. 8 приведена совокупность снимков ОЛГ, подверженного одноосному растяжению в зигзаговом направлении, по мере увеличения времени нагружения. Видно, что разрыв ОЛГ начинается на его границе и проявляется в виде нескольких зон небольших размеров, внутри которых связи С–С разорваны (рис. 8*а*). По мере роста напряжения зоны разрушения увеличиваются и постепенно рас-

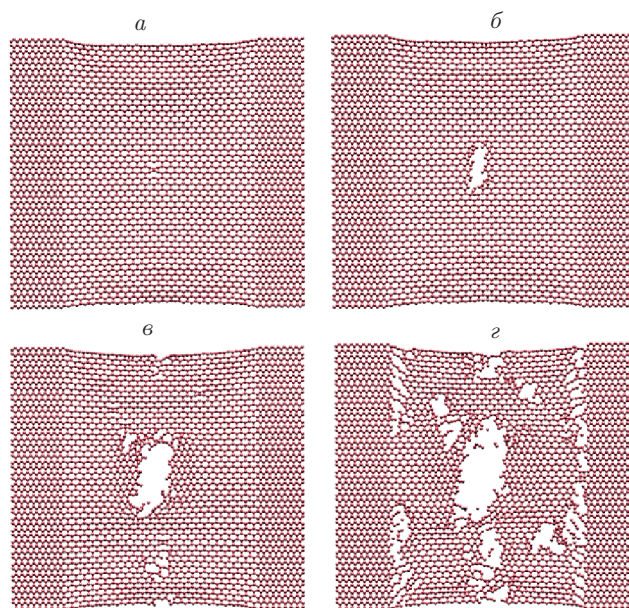


Рис. 9. Снимки последовательного разрушения ОЛГ в процессе его одноосного растяжения под нагрузкой, приложенной в кресельном направлении, $T = 300$ К. Время нагружения увеличивается при переходе от a к $г$

пространяются на весь лист. Характерным структурным элементом зон разрушения является наличие в них цепочек одиночных углеродных атомов. Длина этих цепочек зависит от скорости нагружения и поддерживаемой температуры. Эта особенность деформации графенового листа хорошо согласуется с результатами неограниченного приближения Хартри–Фока (unrestricted Hartree–Fock UHF), использованного для исследования разрушения графена, подверженного одноосному растяжению [35].

Та же процедура была применена при изучении процесса деформации исследуемого ОЛГ при одноосном растяжении под нагрузкой, приложенной в кресельном направлении. На рис. 9 изменение структуры ОЛГ в процессе деформации представлено совокупностью фотоснимков.

Как видно из рисунка, деформационный отклик графенового листа на приложенную нагрузку разительным образом отличается от приведенного выше на рис. 8, что следует связать с различной ориентацией связей С–С бензольного кольца по отношению к направлению приложения нагрузки. В случае кресельной ориентации графеновый лист оказывается более хрупким, чем в зигзаговом направлении нагружения. Разрыв образца начинается в центре с разрыва нескольких связей С–С (рис. 9*а,б*). При этом не наблюдается устойчивой тенденции к

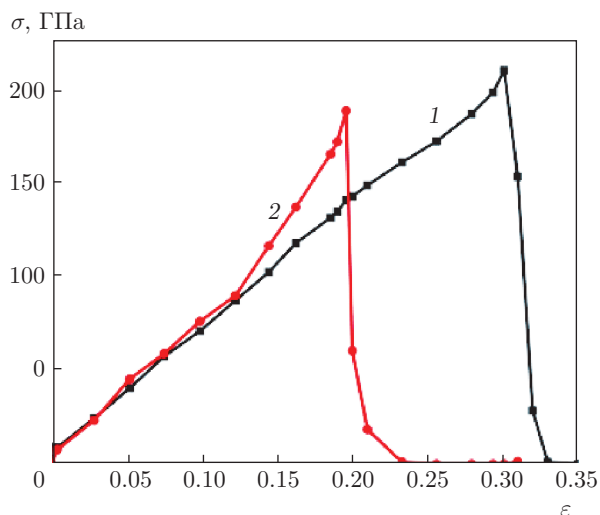


Рис. 10. Зависимости напряжение–нагрузка на начальной стадии деформации ОЛГ, подверженного одноосному растяжению вдоль зигзагового (кривая 1) и кресельного (кривая 2) рядов атомов. Поддерживаемая температура $T = 300$ К

образованию цепочек одиночных углеродных атомов. Если же такие цепочки все же зарождаются, то они существуют лишь в течение короткого времени (рис. 9*б,г*), в то время как разрыв графенового листа осуществляется разделением его на несколько частей (рис. 9*з*). Подобное поведение было также получено при квантово-химическом расчете деформации графена при нагрузке вдоль кресельных рядов атомов в УНФ-приближении [35].

Как известно, зависимости напряжение–деформация (σ – ϵ) обычно используются при силовом представлении деформации. Следует ожидать, что описанная выше сильная анизотропия зигзагового и кресельного типов деформации должна сказаться и на виде этих зависимостей. Как видно из рис. 10, на начальном этапе деформации наблюдается обычное поведение кривых σ – ϵ , описываемое практически линейной зависимостью между напряжением и деформацией. Однако в случае кресельной деформации первый разрыв связей С–С наблюдается намного раньше, чем в случае зигзаговой деформации, а именно, при $\epsilon = 0.19$ и $\sigma = 188$ ГПа по сравнению с $\epsilon = 0.30$ и $\sigma = 210$ ГПа, соответственно. Таким образом, предел прочности оказывается чувствительным к направлению приложения нагрузки, выявляя таким образом анизотропию механического поведения графена. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с другими данными [36–39].

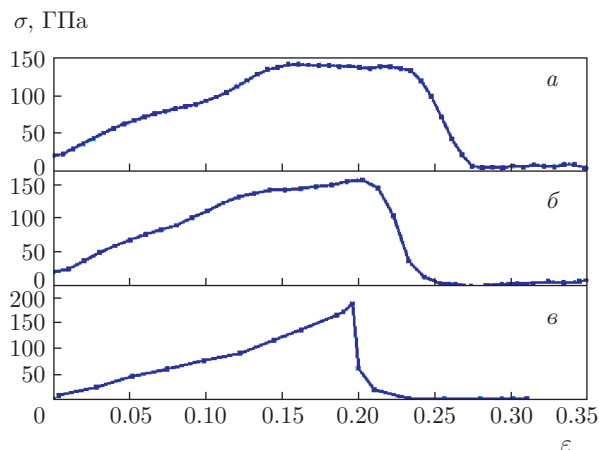


Рис. 11. Зависимости напряжение–нагрузка при деформации ОЛГ, подверженного механической нагрузке в кресельном направлении, при разных скоростях нагружения: *а* — 0.10 ps^{-1} ; *б* — 0.20 ps^{-1} ; *в* — 0.30 ps^{-1} . $T = 300$ К

3.4. Влияние скорости нагружения на механическое поведение графена

Для исследования зависимости деформации графена от скорости нагружения были изучены зависимости напряжение–деформация для графенового листа, подверженного механической нагрузке в кресельном направлении, при разных скоростях нагружения. В этом эксперименте скорость нагружения составляла $0.10, 0.20, 0.30 \text{ ps}^{-1}$. Полученные зависимости представлены на рис. 11.

Как видно из рисунка, силовые характеристики деформации существенно зависят от скорости нагружения. Так, графеновый лист, подверженный самому медленному нагружению, характеризуется наименьшим пределом прочности и выявляет пластический характер деформации, которая характеризуется наименьшей хрупкостью при самых малых скоростях нагружения и наоборот. Следует заметить также, что достижимая относительная деформация в точке разрыва увеличивается при малых скоростях нагружения ($\epsilon = 0.25$ на рис. 11*а*) и становится меньше при больших скоростях нагружения ($\epsilon = 0.19$ на рис. 11*в*). Таким образом, более быстрое нагружение уменьшает деформацию разрыва и приводит к хрупкости графенового листа. Следует также добавить, что быстрое нагружение увеличивает предел прочности при разрыве и наоборот.

3.5. Разрушение многослойного графена

С целью изучения влияния числа слоев на механическое поведение графенового образца было осу-

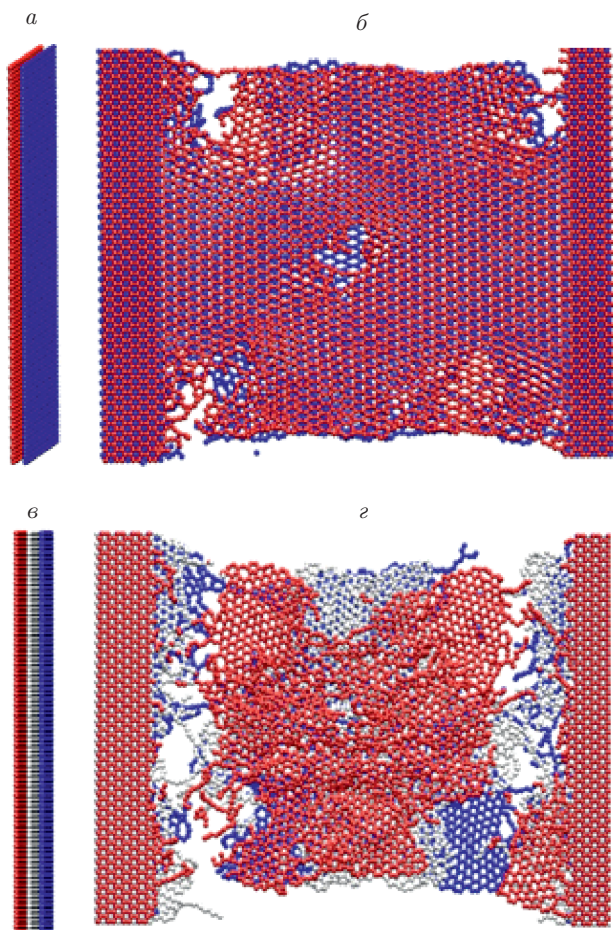


Рис. 12. (В цвете онлайн) Снимки деформации образцов двухслойного и трехслойного графена: *a* и *в* — вид сбоку обоих образцов до деформации; *б* и *г* — деформированные образцы, вид в плоскости. Нагрузка приложена вдоль зигзаговых рядов атомов, $T = 300$ К

ществлено одноосное растяжение образца графена, содержащего один, два и три ОЛГ размером 46×40 . Нагрузка была приложена вдоль зигзаговых рядов атомов, поддерживаемая температура составляла 300 К. Периодические граничные условия были применены в направлениях x , y и z . Моментальные снимки образцов, состоящих из двух- и трехслойного графена, до и после разрыва представлены на рис. 12.

Как видно из рисунка, поведение многослойного образца в этом случае очень похоже на поведение ОЛГ. Отличием является хорошо заметное смягчение механических параметров, что, по-видимому, связано с разной конфигурацией разорванных связей С–С в различных слоях. На моментальных снимках можно увидеть даже слипание слоев. Еще одно отличие заключается в том, что образование це-

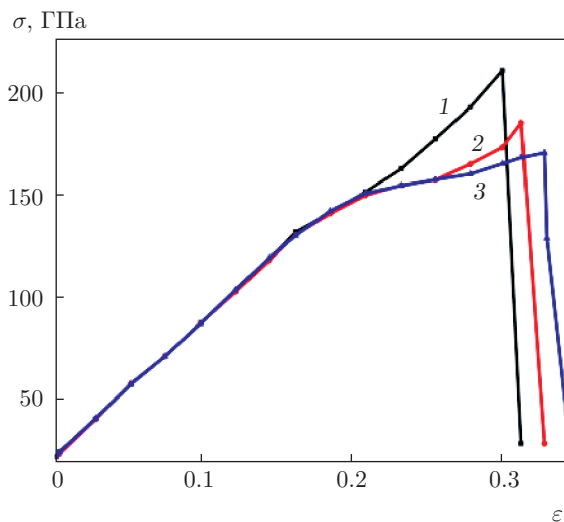


Рис. 13. (В цвете онлайн) Зависимости нагрузка–деформация в образцах однослойного (кривая 1), двухслойного (кривая 2) и трехслойного (кривая 3) графена при нагружении в зигзаговом направлении, $T = 300$ К

почек одиночных углеродных атомов происходит в разных слоях случайным образом и не так отчетливо проявляется, как в однослойном случае. В процессе деформации конфигурация химических связей в слое оказывается зависящей от присутствия соседних слоев.

Анизотропия механического поведения многослойного образца проявляется и в зависимости напряжение–нагрузка. На рис. 13 представлены эти зависимости для образцов одно-, двух- и трехслойного графена. Как видно из рисунка, число слоев в графеновом образце оказывает существенное влияние на его силовые характеристики. Так, предел прочности уменьшается с увеличением числа слоев, так что ОЛГ является самым прочным. Противоположно этому, относительная деформация разрыва увеличивается с увеличением числа слоев, так что трехслойный образец будет более растянут до достижения разрыва. Следует считать, что обнаруженные закономерности отражают влияние слоистой структуры на расположение углеродных атомов по отношению друг к другу, вследствие чего при одной и той же нагрузке атомарные рисунки в области зоны деформации оказываются различными для одно- и многослойного графена. Несомненно, что изменение отношения поверхность/объем также имеет значение для наблюдаемых особенностей, вследствие чего по изменению этого параметра можно проследить изменение свойств многослойного графена при его переходе к объемному веществу.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено систематическое МД-моделирование однослойных и многослойных листов графена при использовании потенциала AIREBO с целью изучения анизотропии их термического и механического поведения. Установлено, что температура плавления ОЛГ зависит от его размера и меняется от 5130 ± 20 К до 3550 ± 20 К при изменении размеров листа от 5×5 до 20×20 в единицах постоянных решетки. Наблюдаемая зависимость объясняется уменьшением свободных границ и увеличением отношения поверхность/объем при уменьшении размера образца. Одноосное растяжение показывает, что механическая прочность графена очень высока по сравнению с другими общепринятыми прочными материалами.

Рассчитанные значения пределов механической прочности листа составляют 210 ГПа и 188 ГПа при приложении механической нагрузки соответственно вдоль зигзаговых и кресельного направлений. Полученные данные показывают, что лист графена оказывается более прочным и менее хрупким в зигзаговом направлении. Отклик графена на механическую нагрузку зависит от скорости нагружения. Показано, что с ростом скорости увеличивается предел прочности, однако при этом образец разрушается при меньших относительных деформациях. Это может быть объяснено уменьшением времени релаксации в течение деформационного процесса.

Показано также, что однослойный графен обладает наибольшим пределом прочности по сравнению с его многослойными аналогами. Рассчитанные значения модулей упругости составляют 0.740 ТПа, 0.570 ТПа и 0.410 ТПа соответственно для одно-, двух- и трехслойных графеновых образцов. Что касается хрупкости, то эффект является обратным, поскольку она уменьшается при увеличении числа слоев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Q. Zhou and A. Zettl, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 3109 (2003).
2. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, and I. V. Grigorieva, *Nature* **438**, 197 (2005).
4. E. Pop, V. Varshney, and A. K. Roy, *MRS Bulletin* **37**, 1273 (2012).
5. H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes: Properties, Processing and Applications*, NoyesPubl., Park Ridge, NJ (1993).
6. M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805 (2007).
7. Y. Kim, J. Lee, M. Yeom, J. Shin, H. Kim, Y. Cui, J. Kysar, J. Hone, Y. Jung, S. Jeon, and S. Han, *Nature Comm.* **4**, 2114 (2013).
8. B. Wunderlich, *Thermal Analysis*, Acad. Press, New York (1990).
9. G. Cao, *Polymers* **6**, 2404 (2014).
10. Y. P. Zhang and C. X. Pan, *Diam. Relat. Mater.* **24**, 1 (2012).
11. J. W. Jiang, J. S. Wang, and B. Li, *Phys. Rev. B* **80**, 113405 (2009).
12. Z. Ni, H. Bu, M. Zou, H. Yi, K. Bi, and Y. Chen, *Physica B* **405**, 1301 (2010).
13. F. Liu, P. Ming, and J. Li, *Phys. Rev. B* **76**, 064120 (2007).
14. S. Wang, B. Yang, S. Zhang, and J. Yuan, *Chemophyschem.* **15**, 2749 (2014).
15. B. Mortazavi, Y. Remond, S. Ahzi, and V. Toniazzo, *Comput. Mater. Sci.* **53**, 298 (2012).
16. J. R. Xiao, J. Staniszewski, and J. W. Gillespie Jr., *Mater. Sci. Eng. A* **527**, 715 (2010).
17. M. Z. Islam, M. Mehboob, L. R. Lowe, and E. S. Bechtel, *J. Phys. D* **47**, 409501 (2014).
18. A. A. Balandin, *Nature Mater.* **10**, 569 (2011).
19. C. O. Girit, J. C. Meyer, R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowsky, L. Yang, C.-H. Park, M. F. Crommie, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl, *Science* **323**, 1705 (2009).
20. K. Suenaga and M. Koshino, *Nature* **468**, 1088 (2010).
21. J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth, *Nature* **446**, 60 (2007).
22. B. Butz, C. Dolle, F. Niekkel, K. Weber, D. Waldmann, H. B. Weber, B. Mayer, and E. Spiecker, *Nature* **505**, 533 (2014).
23. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Lett.* **8**, 902 (2008).
24. R. Grantab, V. B. Shenoy, and R. S. Ruoff, *Science* **330**, 946 (2010).

25. G. H. Lee, R. C. Cooper, S. J. An, S. Lee, A. van der Zande, N. Petrone, A. G. Hammerberg, C. Lee, B. Crawford, W. Oliver, J. W. Kusar, and J. Hone, *Science* **340**, 1073 (2013).
26. J. H. Lee, P. E. Loya, J. Lou, and E. L. Thomas, *Science* **346**, 1092 (2014).
27. J. S. Choi, J.-S. Kim, I.-S. Byun, D. H. Lee, M. J. Lee, B. H. Park, C. Lee, D. Yoon, H. Cheong, K. H. Lee, Y.-W. Son, J. Y. Park, and M. Salmeron, *Science* **333**, 607 (2011).
28. S. J. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
29. <http://www.ks.uiuc.edu>.
30. D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).
31. S. J. Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison, *J. Chem. Phys.* **112**, 6472 (2000).
32. Guoxin Cao, *Polymers* **6**, 2404 (2014).
33. G. Barbarino, C. Melis, and L. Colombo, *Carbon* **80**, 167 (2014).
34. F. Gayk, J. Ehrens, T. Heitmann, P. Vorndamme, A. Mrugalla, and J. Schnack, <https://scirate.com/arxiv/cond-mat.mtrl-sci>.
35. E. F. Sheka, N. A. Popova, V. A. Popova, E. A. Nikitina, L. H. Shaymardanova, *ЖЭТФ* **139**, 695 (2011).
36. Sh. Wang, B. Yang, J. Yuan, Y. Si, and H. Chen, *Sci. Rep.* **5**, 14957 (2015).
37. Y. Zheng, L. Xu, Zh. Fan, N. Wei, Yu Lu, and Zh. Huang, *Current Nanosci.* **8**, 89 (2012).
38. M. C. Wang, C. Yan, L. Ma, N. Hu, and M. W. Chen, *Comp. Mater. Sci.* **54**, 236 (2012).
39. Y. Yang and X. Xu, *Comp. Mater. Sci.* **61**, 83 (2012).
40. Chun-Wei Pao, Te-Huan Liu, Chien-Cheng Chang, and David J. Srolovitz, *Carbon* **50**, 2870 (2012).
41. Jian Zhu, Ming He, and Feng Qiu, *Chin. J. Chem.* **30**, 1399 (2012).
42. T. Y. Ng, J. J. Yeo, and Z. S. Liu, *Carbon* **50**, 4887 (2012).
43. M. C. Wang, C. Yan, L. Ma, and N. Hu, *Comp. Mater. Sci.* **68**, 138 (2013).
44. A. P. Thompson, S. J. Plimpton, and W. Mattson, *J. Chem. Phys.* **131**, 154107 (2009).