

Устойчивость и послекритическое поведение листа графена под действием однородной плоской деформации

Баимова Ю.А.^{1,†}, Савин А.В.^{2,‡}

[†]julia.a.baimova@gmail.com; [‡]asavin00@gmail.com

¹Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, 450001 Уфа

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина 4, 119991, Москва

Stability and post-critical behavior of graphene sheet under homogeneous plane strain

J.A. Baimova¹, A.V. Savin²

¹Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, Khalturin St. 39, 450001 Ufa

²Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Kosygina St. 4, 119991 Moscow

В последнее время ведутся интенсивные исследования влияния упругой деформации на механические и физические свойства графена. В данной работе методом молекулярной динамики построена поверхность в трехмерном пространстве компонент тензора плоской деформации, ограничивающая область структурной устойчивости плоского листа графена без учета тепловых колебаний и влияния граничных условий. Рассчитаны плотности фононных состояний в графене, подвергнутом упругой деформации, а также исследовано после-критическое состояние графена. Сравнение результатов, полученных при использовании двух различных межатомных потенциалов, выявило лишь количественные, но не качественные отличия.

Ключевые слова: графен, структурная устойчивость, моделирование, плотность фононных состояний, морщины.

During last few years there has been growing interest of researchers to the effect of elastic strain on mechanical and physical properties of graphene. In this work, by means of molecular dynamics simulations, neglecting the effects of thermal fluctuations and boundary conditions, the stability region of flat graphene was found in the three-dimensional space of plane strain components. Density of phonon states of graphene under elastic strain was calculated and the post-critical behavior was analyzed. Results obtained with the use of two different interatomic potentials were compared, and only quantitative but not qualitative differences were revealed.

Keywords: graphene, structural stability, simulation, density of phonon states, ripples.

1. Введение

Графен, представляющий собой моноатомный слой углерода, привлекает значительное внимание исследователей благодаря своим уникальным электронным [1], механическим [2], физическим [3-5] и оптическим [6,7] свойствам. Высокие модули упругости, прочность, теплопроводность, электропроводность и низкая плотность графена обещают значительный положительный эффект от его применения в технике, например, в электронных устройствах [3], и в качестве основы композитных материалов [8,9]. Упругая деформация может значительным образом повлиять на вышеперечисленные свойства графена [10-14], что открывает дополнительные возможности в модификации и улучшении его свойств, что лежит в русле активно развиваемой технологии упругих деформаций [15-17].

Значительный интерес в этой области привел к появлению ряда работ, посвященных как теоретическому, так и экспериментальному исследованию графена под действием упругой деформации. Например, было обнаружено, что теплопроводность графена и углеродных нанотрубок монотонно падает с увеличением растягивающих напряжений [11]. Моделирование из первых принципов показало, что одноосная деформация до 0.1 не приводит к возникновению щели в спектре фононных колебаний атомов графена [18]. Увеличение модуля Юнга в графене с температурой в интервале от 100 К до 500 К было показано в молекулярно-динамическом исследовании [19]. Область устойчивости плоского листа однородно деформированного графена была рассчитана в [20,21] методом молекулярной динамики с использованием стандартного набора межатомных потенциалов.

Целью данной работы является изучение области устойчивости, послекритического поведения однородно деформированного бездефектного графена и зависимости плотности фоновых состояний от упругой деформации графена без учета тепловых колебаний атомов и влияния граничных условий. Также проводится сравнение результатов, полученных с использованием межатомного потенциала Бреннера [22] и стандартного набора межатомных потенциалов [23].

2. Описание модели

Примитивная ячейка графена, определяемая векторами трансляции $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$, содержит два атома, каждый из которых имеет три степени свободы – компоненты вектора перемещения (см. рис. 1а). Ось x совпадает с направлением «зигзаг», а ось y – с направлением «кресло». Обратное пространство решетки графена представлено на рис. 1б.

Узлы решетки пронумеруем двумя индексами i и j . Пусть x_{ij}, y_{ij}, z_{ij} – координаты узла решетки с этими индексами. Тогда в положении равновесия

$$x_{ij}^0 = ia_x, \quad y_{ij}^0 = (-1)^{i+j} \rho_0 / 4 + ja_y, \quad z_{ij}^0 = 0 \quad (1)$$

где $a_x = \rho_0 \sqrt{3} / 2$, $a_y = 3\rho_0 / 2$, ρ_0 – равновесная длина валентной связи.

Взаимодействие атомов углерода будем описывать двумя различными потенциалами: потенциалом Бреннера [22] с модифицированными параметрами (см., например, [24]), который широко использовался для исследования графена [25,26], и стандартным набором межатомных потенциалов взаимодействия, учитывающих энергии деформации валентных связей, валентных и торсионных углов [23]. Потенциалы, предложенные в [23], были успешно апробированы в работах [27-29] для решения целого ряда задач. Отметим работу [30] по структурному моделированию межатомных взаимодействий графена. Потенциал Бреннера широко распространен для моделирования углеродных наноструктур, включая графен. В то же время, в ряде работ [31-33] показано, что этот потенциал неправильно описывает

механические свойства графена. Таким образом, количественные значения критических деформаций, полученных в статье, могут в несколько раз отличаться от экспериментальных данных. Тем не менее, эти результаты представляют интерес с точки зрения качественного описания поведения графена при различных видах нагружения. Потенциал Бреннера дает значение равновесной длины валентной связи $\rho_0 = 1.4505 \text{ \AA}$, а стандартный набор потенциалов дает значение $\rho_0 = 1.418 \text{ \AA}$.

Решетку графена подвергнем однородной деформации в своей плоскости, которая характеризуется тремя компонентами.

3. Результаты моделирования

Устойчивость плоского листа графена

На рис. 2(а) (расчет с использованием потенциала Бреннера) и 3(а) (расчет с использованием стандартного набора межатомных потенциалов) приведены дисперсионные кривые недеформированного графена для точек зоны Бриллюэна, расположенных на отрезках Σ, T' и T , соединяющих последовательно точки $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$ (см. рис. 1б). Имеются три акустические и три оптические ветви. Наиболее высокочастотная LA и промежуточная по частотам TA акустические ветви соответствуют продольным и поперечным колебаниям атомов в плоскости листа графена, а самая низкочастотная ветвь ZA – поперечным колебаниям атомов из плоскости графена. На 2(б) (расчет с использованием потенциала Бреннера) и 3(б) (расчет с использованием стандартного набора межатомных потенциалов) представлена плотность фоновых состояний (DOS) недеформированного графена. Здесь же штриховкой показана плотность фоновых состояний без учета волн, где атомы колеблются только из плоскости графена. Из рисунка видно, что в недеформированном графене нет щели в фоновом спектре. Данный результат есть отражение симметрии решетки недеформированного графена и не зависит от используемого потенциала.

На рис. 4 поверхность, ограничивающая область устойчивости графена в трехмерном пространстве

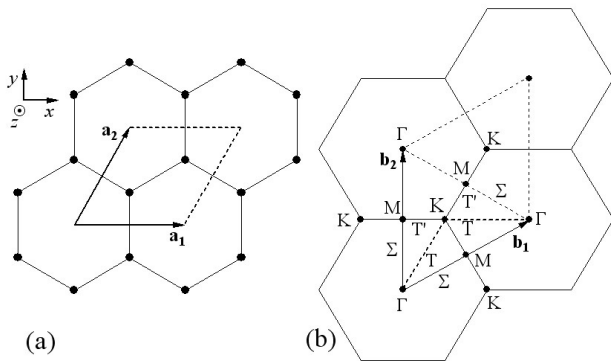


Рис. 1. а) Кристаллическая решетка графена и вектора трансляции примитивной ячейки $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$, содержащей два атома углерода. б) Обратное пространство решетки графена с первой зоной Бриллюэна, определенной векторами $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$. Заглавными греческими буквами обозначены высокосимметричные точки и направления первой зоны Бриллюэна.

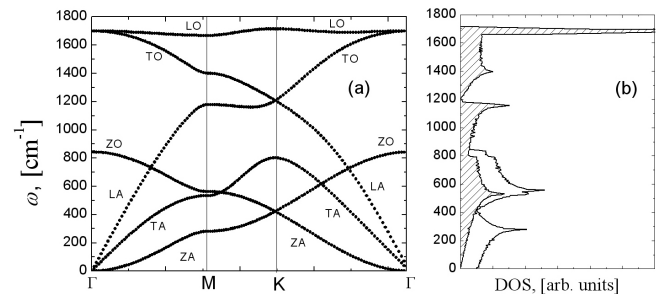


Рис. 2. а) Дисперсионные кривые недеформированного графена. Акустические ветви LA и TA соответствуют продольной и поперечной волнам в плоскости листа графена. Акустическая ветвь ZA соответствует поперечной волне из плоскости листа графена. б) DOS (плотности фоновых состояний) недеформированного графена. Заштрихованная область показывает DOS не учитывающую фононы с колебаниями атомов перпендикулярно плоскости листа графена, т.е. ZA и ZO фононы. Рассчитано с использованием потенциала Бреннера.

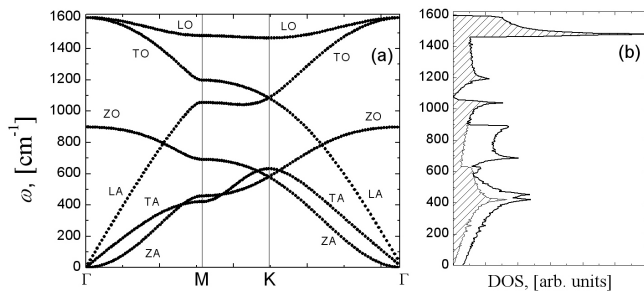


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, но рассчитано с использованием стандартного набора межатомных потенциалов.

деформаций, представлена сечениями плоскостями $\varepsilon_{xy} = \text{const}$, причем на а) даны результаты расчета с использованием потенциала Бреннера, на б) с использованием стандартного набора межатомных потенциалов. Для выбранной нами системы координат область устойчивости графена не зависит от знака деформации. Как видно из рис. 4, графен, подвергнутый деформации сдвига, не может сохранять плоскую форму без приложения ненулевых деформаций ε_{xx} и ε_{yy} . Отметим отсутствие качественных отличий в форме границ устойчивости графена, полученных при использовании двух различных потенциалов. Количественные отличия имеются, так, при одноосной деформации в направлении зигзаг (кресло) потенциал Бреннера дает критическую деформацию $\varepsilon_{xx} \approx 0.3$ ($\varepsilon_{yy} \approx 0.27$), в то время как стандартный набор межатомных потенциалов дает $\varepsilon_{xx} \approx 0.37$ ($\varepsilon_{yy} \approx 0.24$).

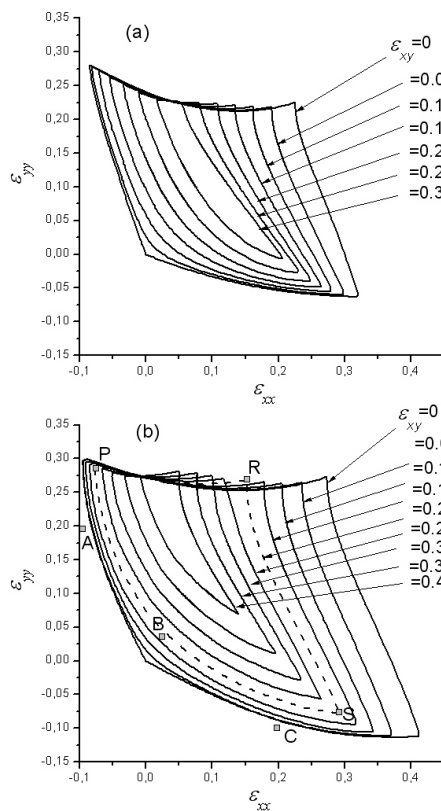


Рис. 4. Поверхность устойчивости графена в трехмерном пространстве деформаций, представленная сечениями плоскостями $\varepsilon_{xy} = \text{const}$. а) Рассчитано с использованием потенциала Бреннера; б) рассчитано с использованием стандартного набора межатомных потенциалов.

В ряде работ уже исследовались критические деформации графена при одноосном растяжении. Методами квантовой механики и квантовой молекулярной динамики были найдены следующие предельные значения одноосной деформации: $\varepsilon_{xx} \approx 0.38$ и $\varepsilon_{yy} \approx 0.19$ [34]. Метод функционала плотности дал критические значения $\varepsilon_{xx} \approx 0.37$ и $\varepsilon_{yy} \approx 0.28$ (см. рис. 3 в работе [18]) и $\varepsilon_{xx} \approx 0.48$ и $\varepsilon_{yy} \approx 0.30$ (см. рис. 3 в работе [19]). Наноиндентирование графена при помощи атомно-силового микроскопа позволило достичь уровня деформации 0.3 [2]. Полученные нами критические деформации хорошо согласуются с приведенными выше расчетными и экспериментальными данными.

Морщины, создаваемые сдвиговым напряжением

Обсудим более детально послекритическое поведение графена при пересечении границы устойчивости при деформации $\varepsilon_{xy} = 0.2$, используя стандартный набор межатомных потенциалов. Данной деформации соответствует кривая PRSP, показанная на рис. 4b пунктирной линией, которая ограничивает область устойчивости. Нами было обнаружено качественно разное поведение при пересечении пунктирной линии в различных направлениях. Например, пересечение линии PR(RS) при увеличении ε_{yy} (ε_{xx}) приводит к разрыву и перестройке валентных связей. Наиболее интересный случай представляет собой пересечение линии PS при уменьшении ε_{xx} или/и ε_{yy} . В этом случае вместо разрыва валентных связей наблюдается формирование морщин на поверхности графена. Экспериментальное обнаружение таких структур в графене на подложке [35] делает их

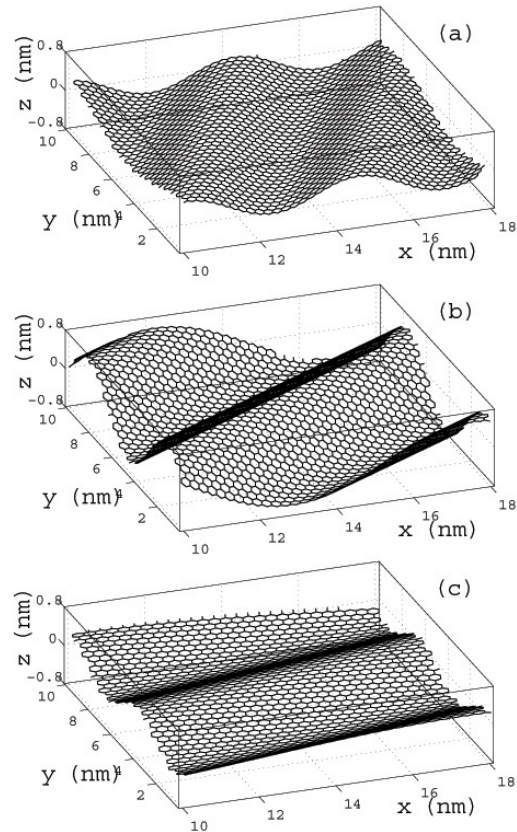


Рис. 5. Морщины, возникающие в графене под действием сдвиговой деформации. Компоненты деформации отмечены на рис. 4б буквами А,В,С.

исследование крайне важным. Однако появление морщин под действием сдвиговой деформации и ее влияние на свойства морщин до сих пор не было исследовано.

Примеры устойчивых конфигураций графена с морщинами даны на рис. 5 (а-с) для точек в пространстве деформаций, отмеченных на рис. 4b буквами A,B,C, соответственно. Компоненты деформаций: (а) $\varepsilon_{xx} = -0.1$, $\varepsilon_{yy} = 0.2$, $\varepsilon_{xy} = 0.2$; (b) $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0.03$; (с) $\varepsilon_{xx} = 0.2$, $\varepsilon_{yy} = -0.08$, $\varepsilon_{xy} = 0.2$. Чтобы достичь устойчивой конфигурации морщин, проводилась релаксация структуры. Как видно из рис. 5, от величины и ориентации приложенного напряжения зависят такие свойства морщин, как угол ориентации, амплитуда и длина волны. На рис. 5 а,b,c показаны три различных вида морщин с углами ориентации по отношению к оси x 60° , 45° и 15° , соответственно, и с амплитудами волн примерно равными 2.68\AA , 5.95\AA и 2.61\AA , соответственно. Длина волны равна, 27\AA , 40\AA , 60\AA на (а)-(с), соответственно. Во всех трех случаях перемещения атомов вдоль осей x и y значительно меньше, чем вдоль оси z .

Плотности фононных состояний в деформированном графене

На рис. 6, (рис. 7) представлены плотности фононных состояний листа графена для деформации вдоль направления зигзаг, полученные с использованием потенциала Бреннера (стандартного набора межатомных потенциалов). Штриховкой показаны DOS, не учитывающие фононов, имеющих колебания атомов только перпендикулярно листу графена. Как видно из рисунков 6 и 7 рассмотренный вид деформации приводит к некоторому уменьшению максимальной частоты фононных колебаний. Кроме того, в фононном спектре появляется щель, причем в случае потенциала Бреннера щель совпадает для двух видов фононов. Наличие такой щели обуславливает возможность существования щелевых дискретных бризеров [16,36].

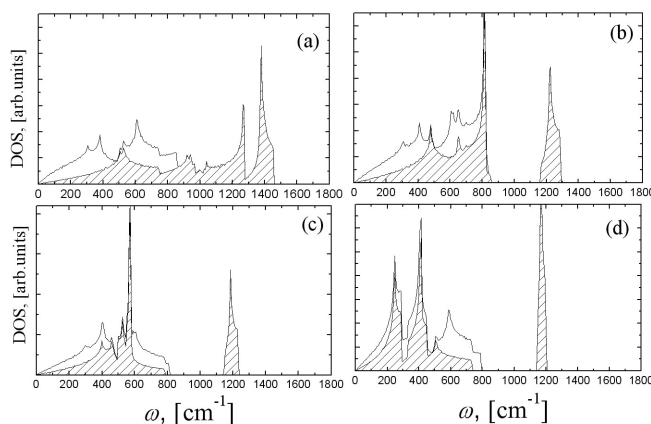


Рис. 6. Плотности фононных состояний (DOS) в графене при растяжении вдоль направления зигзаг. (а) $\varepsilon_{xx} = 0.1$, (b) $\varepsilon_{xx} = 0.2$, (с) $\varepsilon_{xx} = 0.25$, (d) $\varepsilon_{xx} = 0.29$. Штриховкой показаны DOS без учета фононных мод, имеющих смещения атомов только перпендикулярно листу графена. Расчет выполнен с использованием потенциала Бреннера.

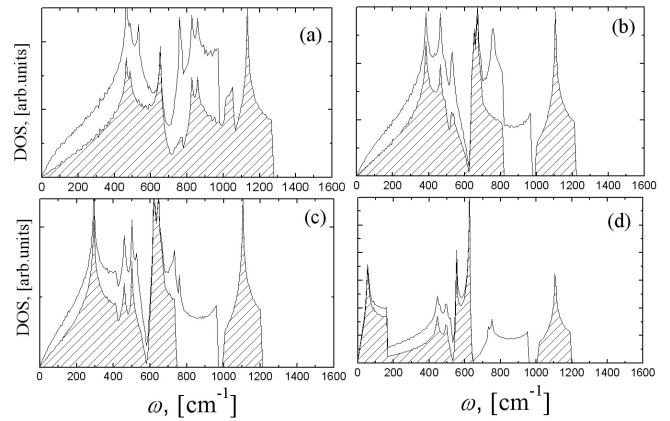


Рис. 7. То же, что и на рис. 6, но рассчитано с использованием стандартного набора межатомных потенциалов. (а) $\varepsilon_{xx} = 0.2$, (b) $\varepsilon_{xx} = 0.29$, (с) $\varepsilon_{xx} = 0.32$, (d) $\varepsilon_{xx} = 0.368$.

4. Заключение

Методом молекулярной динамики рассчитана область устойчивости листа графена в пространстве плоской деформации. Расчеты, полученные с использованием двух межатомных потенциалов, не показали качественного, а лишь некоторое количественное различие. Также изучено послекритическое поведение графена и обнаружены морщины, возникающие в графене под действием сдвигающих деформаций. Построены плотности фононных состояний и показано, что под действием одноосной деформации появляется щель в фононном спектре.

Авторы признательны Дмитриеву С.В. за обсуждения результатов работы. Работа была поддержана грантом РФФИ 11-08-97057-р_поволжье_а.

Литература

1. A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009)
2. C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone. *Science*. **321**, 385 (2008)
3. A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nature Materials*. **6**, 183 (2007)
4. M.B. Belonenko, N.G. Lebedev, N.N. Yanyushkina and M.M. Shakirzyanov. *Physics of the Solid State*. **52**(9), 1952 (2010)
5. D.V. Zav'yalov, V.I. Konchenkov and S.V. Kryuchkov. *Physics of the Solid State*. **53**(10), 2157 (2009)
6. J.I. Inoue. *Phys. Rev. B* **83**, 205404 (2011)
7. V.M. Apalkov, T. Chakraborty. *Phys. Rev. B* **84**, 033408 (2011)
8. S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, et al. *Nature* **442**, 282 (2006)
9. M.A. Rafiee, J. Rafiee, Z.-Z. Yu, N. Koratkar. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 223103 (2009)
10. X. Li, K. Maute, M.L. Dunn, R. Yang. *Phys. Rev. B* **81**, 245318 (2010)
11. F.M.D. Pellegrino, G.G.N. Angilella, R. Pucci. *Phys. Rev. B* **81**, 035411 (2010)
12. M. Huang, H. Yan, C. Chen, et al. *PNAS* **106**, 7304 (2009)
13. M. Ribeiro, V.M. Pereira, N.M.R. Peres, P.R. Briddon,

- A.H. Castro Neto. *New Journal of Physics*. **11**, 115002 (2009)
14. A.M. Krivtsov *Teoreticheskaya mekhanika...* / SPb.: Politechnicheskii un-t. (2009) 127 p.] (in Russian) [A.M. Кривцов. Теоретическая механика. Упругие свойства одноатомных и двухатомных кристаллов: учеб. пособие / СПб.: Изд-во Политех. ун-та. (2009) 127 с.]
15. T. Zhu, J. Li. *Progr. Mater. Sci.* **55**, 710 (2010)
16. S.V. Dmitriev, J.A. Baimova. *Technical Physics Letters*, **37**(5), 451 (2011)
17. S.V. Dmitriev. *Letters on Materials*, **1**, 78 (2011) (in Russian) [Дмитриев С.В. Письма о материалах. **1**, 78 (2011)]
18. F. Liu, P. Ming, J. Li. *Phys. Rev. B* **76**, 064120 (2007)
19. X. Wei, B. Fragneaud, C.A. Marianetti, J.W. Kysar. *Phys. Rev. B* **80**, 205407 (2009)
20. S.V. Dmitriev, J.A. Baimova, A.V. Savin, Yu.S. Kivshar. *JETP letters*. **93**(10), 571 (2011)
21. S.V. Dmitriev, J.A. Baimova, A.V. Savin, Yu.S. Kivshar. *Comput. Mater. Sci.* (2011) (in press)
22. D.W. Brenner. *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990)
23. A.V. Savin, Yu.S. Kivshar, B. Hu. *Phys. Rev. B* **82**, 195422 (2010)
24. S. Maruyama, Y. Igarashi, Y. Taniguchi, J. Shiomi. *J. Thermal. Sci. Technol.* **1**, 138 (2006)
25. A.V. Savin, O.I. Savina. *Physics of the Solid State*. **46**(2), 383 (2004)
26. M. Neek-Amal, F.M. Peeters. *Phys. Rev. B* **82**, 085432 (2010)
27. A.V. Savin, Yu.S. Kivshar. *EPL* **82**, 66002 (2008)
28. A.V. Savin, Yu.S. Kivshar. *Phys. Rev. B* **81**, 165418 (2010)
29. A.V. Savin. *Letters on Materials*. **1**, 3 (2011) (in Russian) [Савин А.В. Письма о материалах. **1**, 3 (2011)]
30. A.M. Krivtsov, N.F. Morozov. *Physics of the Solid State*. **44**(12), 2260 (2002)
31. M. Arroyo, T. Belytschko, *Phys. Rev. B* **69**, 115415 (2004)
32. Q. Lu, R. Huang, *Int. J. of Appl. Mech.* **1**(3), 443 (2009)
33. I.E. Berinskiy, A. M. Krivtsov, *Mechanics of Solids*. **6**, 60 (2009) [И.Е. Беринский, А.М. Кривцов *Известия РАН. Механика твердого тела*. **6**, 60 (2010)]
34. Y. Gao, P. Hao. *Physica E* **41**, 1561 (2009)
35. J.C. Meyer et al. *Nature*. **446**, 60 (2007)
36. L.Z. Khadeeva, S.V. Dmitriev. *Phys. Rev. B* **81**, 214306 (2010)