

# Влияние температуры и дефектов Стоуна-Троуэра-Уоллеса на прочность углеродных нанотрубок

Букреева К.А.<sup>1,†</sup>, Искандаров А.М.<sup>1,2</sup>, Дмитриев С.В.<sup>1</sup>, Umeno Y.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, 450001 Уфа

<sup>2</sup> Institute of Industrial Science, the University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, 153-8505 Tokyo

<sup>†</sup>karina-buk@yandex.r

## Effect of temperature and Stone-Thrower-Wales defects on strength of carbon nanotubes

K.A. Bukreeva<sup>1</sup>, A.M. Iskandarov<sup>1,2</sup>, S.V. Dmitriev<sup>1</sup>, Y. Umeno<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, Khalturin St. 39, 450001 Ufa

<sup>2</sup> Institute of Industrial Science, the University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, 153-8505 Tokyo

Методом молекулярной динамики исследуется влияние температуры на теоретическую прочность углеродных нанотрубок (УНТ) типа «зигзаг» и «кресло» при одноосном растяжении. Рассматривается влияние дефектов Стоуна-Троуэра-Уоллеса (СТУ) на критическую степень деформации УНТ. Установлено, что критическая степень деформации бездефектных УНТ типа «кресло» на 66% больше прочности УНТ типа «зигзаг» при нулевой температуре, а при 2400 К эта разница составляет 16%. Существенное снижение величины критической деформации УНТ из-за введения дефектов СТУ наблюдается лишь при температурах близких к 0 К.

**Ключевые слова:** теоретическая прочность, углеродная нанотрубка, молекулярная динамика.

Critical tensile strain attainable in carbon nanotubes (CNT) is estimated by means of molecular dynamics simulations at various temperatures and for two types of CNT – «zigzag» and «armchair». Effect of Stone-Thrower-Wales (STW) defects on critical tensile strain is also examined. It is established that at zero temperature critical strain of defect-free «armchair» CNT is 66% higher than that of «zigzag» CNT, while at 2400 K this difference decreases down to 16%. Significant influence of STW defects on critical strain is reported only for temperatures close to 0 K.

**Keywords:** theoretical strength, carbon nanotube, molecular dynamics simulation.

### 1. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают очень высокой прочностью и уникальными электромеханическими свойствами, благодаря чему они широко исследуются в настоящее время. С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлено, что УНТ могут иметь максимальную прочность на растяжение ( $\sigma_{кр}$ ) равную 110 ГПа при модуле Юнга ( $E$ ) равном 1,1 ТПа [1]. Благодаря уникально высокой прочности УНТ используются для создания композиционных материалов, что позволяет повысить прочностные свойства матрицы композита. Так в работе [2] установлено, что добавление 1% УНТ в полистирол, основанный на композитных пленках, приводит к увеличению прочности на 25%.

Наиболее распространенным методом теоретического изучения свойств наноразмерных материалов, в том числе нанотрубок, является компьютерное моделирование, в частности, расчеты методами *ab initio* и молекулярной динамики (МД) [3-8]. С помощью атомисти-

ческого моделирования в работе [3] авторы показали, что УНТ типа «кресло» обладают большей прочностью на сдвиг, чем УНТ типа «зигзаг». Качественно аналогичные результаты были представлены в работе [4] для УНТ подвергнутых одноосному растяжению. При одноосном сжатии, однако, УНТ типа «зигзаг» имеют большую прочность, чем УНТ типа «кресло» [4].

Такие факторы как дефекты кристаллической структуры и температура могут оказывать существенное влияние на прочность наноматериалов и наноизделий. Экспериментальные исследования нанотрубок показали, что наиболее часто встречающимися дефектами являются вакансии [8] и дефекты Стоуна-Троуэра-Уоллеса (СТУ) [9,10]. Вакансионный дефект образуется при удалении одного атома углерода из УНТ, а дефект СТУ образуется при развороте одной ковалентной связи на 90 градусов, что приводит к образованию двух пар семиугольно-пятиугольных карбоновых колец (или дефект 5-7-5-7, см. рис.2). В работах [11-13] было показано, что вакансии снижают критические напряжения и деформации

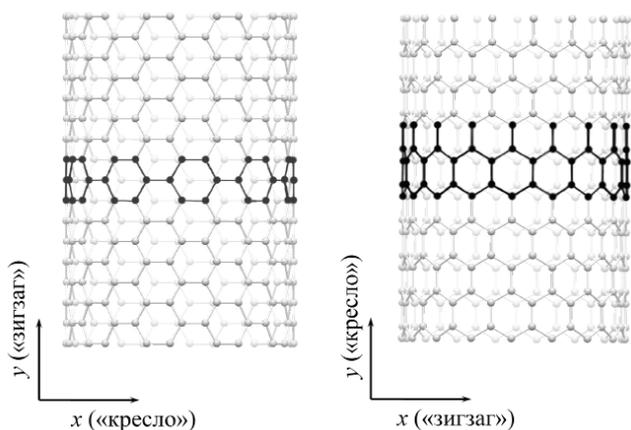


Рис.1. Структура бездефектных УНТ типа «кресло» (а) и типа «зигзаг» (б).

цию в среднем на 35% и 20%, соответственно. Прочность при одноосном растяжении УНТ типа «кресло» с дефектом СТУ при разных температурах и скоростях деформации изучалась в работе [14]. Было обнаружено, что с ростом температуры прочность и критическая степень деформации УНТ снижаются, аналогичное поведение наблюдалось при возрастании скорости деформации. Однако при растяжении вдоль направления «зигзаг», как это было обнаружено в работе [15], прочность листа графена с дефектом СТУ остается равной прочности бездефектного графена, в то время как введение дефектов при растяжении графена в направлении «кресло» по прежнему приводило к заметному снижению прочности по сравнению с бездефектным случаем. Таким образом, можно ожидать, что и для УНТ влияние различных факторов на прочность может также существенно различаться в зависимости от хиральности трубок.

В данной работе будет рассмотрено, как влияют дефекты СТУ двух различных ориентаций на прочность УНТ двух типов - «зигзаг» и «кресло». Будет также изучено влияние температуры на прочность, как бездефектных УНТ, так и УНТ с различными типами дефектов СТУ.

## 2. Описание модели

В данной работе объектами исследования являются углеродные нанотрубки с хиральностью (20;20) и (35;0), соответствующие нанотрубкам типа «кресло» (УНТ-к) (рис.1, а) и типа «зигзаг» (УНТ-з) (рис.1, б) с параметром решетки  $\rho = 1,399 \text{ \AA}$ . Радиус УНТ составлял  $R \approx 13,37 \text{ \AA}$ . В направлении оси растяжения  $y$ , совпадающей с осью УНТ, задавались периодические граничные условия, а начальный размер расчетной ячейки в этом же направлении равен  $L_y \approx 48,5 \text{ \AA}$ .

При изучении влияния дефектов в расчетную ячейку вводились дефекты Стоуна-Троуэра-Уоллеса типа А (СТУ-А) и типа В (СТУ-В), представленные на рис.2 а и б, соответственно. Из рис.2 а и б видно, что ориентация дефектов относительно оси растяжения  $y$  различна, что может влиять на прочность УНТ.

Моделирование одноосного растяжения УНТ проводилось с использованием программного пакета для

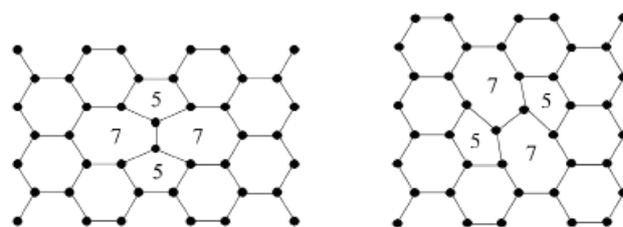


Рис.2. Структура дефектов Стоун-Троуэра-Уоллеса типа А (а) и В (б) в структуре УНТ типа «кресло».

молекулярно-динамического моделирования LAMMPS [16]. Межатомное взаимодействие описывалось с помощью потенциала AIREBO [17], включающего дальнедействующий потенциал Леннарда-Джонса и учитывающего компоненты скручивания, что устраняет некоторые неточности потенциала REBO [18,19]. Уравнения движения атомов интегрировались методом Верле четвертого порядка точности с шагом по времени 1 фс.

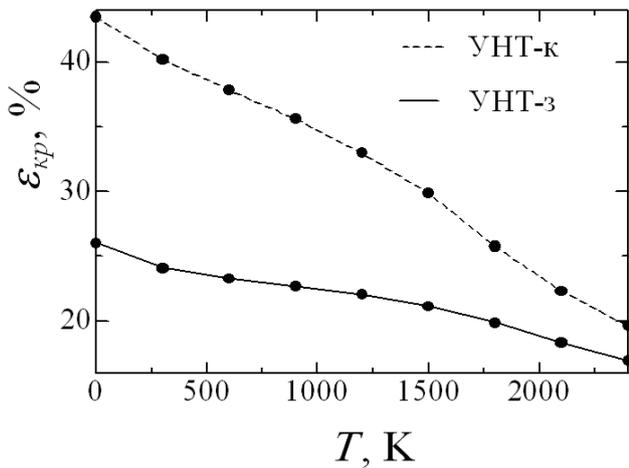
Растяжение в процессе моделирования производилось путем приложения равномерно возрастающей по времени деформации  $\epsilon_{yy}$  расчетной ячейки в направлении оси  $y$ , которое соответствовало в случае УНТ-к направлению «зигзаг», а в случае УНТ-з направлению «кресло». Остальные компоненты (кроме  $\sigma_{yy}$ ) тензора напряжения поддерживались равными нулю с использованием процедуры Паринелло-Рамана. Скорость деформации была равна  $\dot{\epsilon}_{yy} = 10^8 \text{ c}^{-1}$ .

Моделирование проводилось в диапазоне температур от 0 К до 2400К с шагом 300К. В наших расчетах в качестве нулевой температуры принималась температура 10К. Это связано с тем, что в классической молекулярной динамике квантовые эффекты, проявляющие себя при температурах близких к абсолютному нулю, не учитываются. Чтобы снизить роль квантовых эффектов, но при этом не повысить влияние тепловых колебаний, температура деформации выбиралась достаточно низкой.

Таблица 1.

Прочность бездефектных УНТ и УНТ с дефектами СТУ при  $T=0\text{K}$ . Аналогичные данные для графена взяты из работы [15].  $\epsilon_{кр}^0$  - это критическая степень деформации бездефектной УНТ того же типа при нулевой температуре.

Материал	Кол.деф.-тип деф.	$\epsilon_{кр}, \%$	$(1 - \epsilon_{кр} / \epsilon_{кр}^0), \%$
УНТ-к	0	43,46	-
	1-А	41,5	4,5
	1-В	39,49	9
	4-А	41,24	5
	16-А	38,94	10
УНТ-з	0	26,04	-
	1-А	24,75	5
	1-В	23,49	10
Графен, направление «зигзаг»	0	38	-
	1-А	36	8
	1-В	33	13
Графен, направление «кресло»	0	32	-
	1-А	32	-
	1-В	32	-



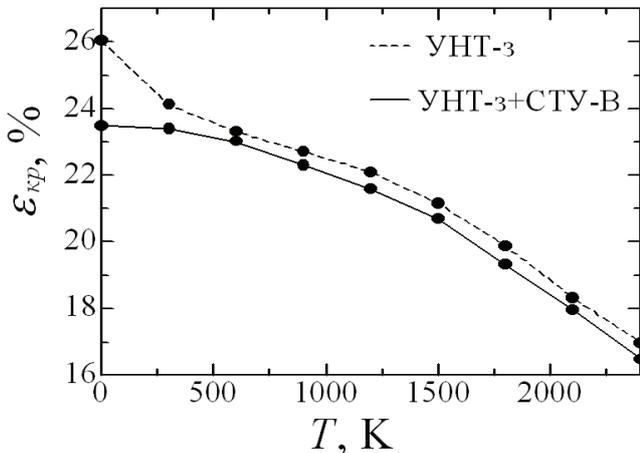
**Рис.3.** Зависимость критической степени деформации  $\epsilon_{кр}$  от температуры для бездефектных УНТ типа «кресло» (пунктирная линия) и «зигзаг» (сплошная линия).

метим, что для каждого исследованного значения температуры было проведено 5 экспериментов, по которым осуществлялось усреднение критической деформации.

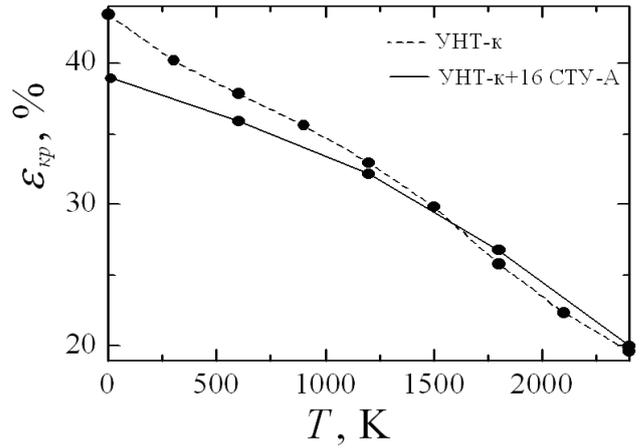
В расчетах определялась критическая степень деформации УНТ до разрушения  $\epsilon_{кр}$ , величина которой соответствовала максимальной точке на кривой напряжение-деформация  $\sigma_{yy}(\epsilon_{yy})$ , полученной при растяжении УНТ.

### 3. Результаты моделирования

На рис.3 представлены кривые зависимости критической сдвиговой деформации  $\epsilon_{кр}$  от температуры для бездефектных УНТ типа «кресло» (пунктирная линия) и типа «зигзаг» (сплошная линия). Видно, что прочность УНТ снижается с ростом температуры по закону близкому к линейному, однако скорость снижения зависит от их хиральности. При температуре 0К  $\epsilon_{кр}$  у УНТ-к на 66% ниже, чем у УНТ-з, а при 2400К  $\epsilon_{кр}$  бездефектной УНТ типа «кресло» на 16% ниже, чем типа «зигзаг». Отметим, что в работе [20] для УНТ типа «зигзаг» при использовании аналогичного потенциала межатомного взаимодействия было получено  $\epsilon_{кр}=23\%$ , что хорошо согласуется со значением, полученным в результате наших расчетов – 26%. Для УНТ типа «кресло» подобного сравнения критической деформации привести нельзя, так



**Рис.4.** То же, что и на рис.3, но для УНТ типа «зигзаг» с дефектом СТУ типа В (сплошная линия). Для сравнения приведена пунктирная кривая  $\epsilon_{кр}(T)$  для бездефектной УНТ типа «зигзаг».



**Рис.5.** То же, что и на рис.3, но для нанотрубки типа «кресло», содержащей 16 дефектов СТУ типа А (сплошная линия). Для сравнения приведена пунктирная кривая  $\epsilon_{кр}(T)$  для УНТ-к.

как в работах [4,14] при моделировании использовались достаточно упрощенные потенциалы, чем можно объяснить полученные с их помощью значения критической деформации практически в 2 раза ниже, чем в настоящей работе –  $\epsilon_{yy}=43,5\%$ .

В таблице 1 представлена прочность при 0 К бездефектных УНТ в сравнении с прочностью УНТ, содержащих дефекты, так же приведены аналогичные данные, полученные в работе [15] при растяжении графена. Отметим, что как и в работе [4] критическая степень деформации нанотрубки типа «зигзаг» ниже, в нашем случае практически в два раза, чем прочность УНТ типа «кресло». Критическая деформация графена растянутого в направлении «кресло» так же выше, чем растянутого в направлении «зигзаг» (таблица 1). Однако прочность УНТ-к больше прочности графена, направление «кресло» на 12%, а  $\epsilon_{кр}$  нанотрубки типа «зигзаг» меньше прочности графена направление «зигзаг» на 19%. Из таблицы 1 видно, что снижение прочности УНТ с дефектами наблюдается при введении любого типа дефектов СТУ и при любом направлении растяжения нанотрубки. Однако этого эффекта не наблюдалось при растяжении листа графена с дефектами СТУ вдоль направления «зигзаг» [15] (таблица 1). Отметим, что при растяжении нанотрубки типа «кресло» введение дефектов СТУ приводит к меньшему снижению прочности (4,5% или 9%), чем при растяжении УНТ-з с дефектами (5% и 10%). Из таблицы 1 выберем два крайних случая для оценки влияния температуры на прочность УНТ. Первый случай тот, где наименьшая критическая деформация, т.е. трубка типа «зигзаг» и дефект СТУ типа В, имеющий наибольшее влияние на прочность. Второй случай тот, где наблюдается наибольшая критическая деформация, это УНТ типа «кресло» и наименьшее влияние дефекта – дефект СТУ типа А. Первый случай будет обладать наименьшей критической деформацией, а второй – наибольшей прочностью.

На рис.4 приведены кривые  $\epsilon_{кр}(T)$ , полученные при растяжении нанотрубки с дефектом СТУ-В (сплошная кривая) и бездефектной нанотрубки (пунктирная кривая), из которых видно, что введение дефекта приводит к заметному снижению прочности нанотрубки лишь

при нулевой температуре. С ростом температуры разница между УНТ с дефектами и без них составляет менее 0,5% (что сравнимо с погрешностью вычислений критической деформации), что можно объяснить локальным термоактивированным характером зарождения неустойчивости кристаллической решетки при повышенных температурах.

Из таблицы 1 видно, что введение большого числа дефекта СТУ типа А в УНТ-к приводит к снижению ее абсолютного значения критической степени деформации на 10% по сравнению с бездефектной трубкой. В работе [21] было также установлено, что введение 20 дефектов СТУ приводит к заметному снижению прочности углеродной нанотрубки, однако данные получены при нулевой температуре.

На рис.5 представлена зависимость критической деформации от температуры УНТ-к, содержащей 16 дефектов СТУ типа А (сплошная кривая), из которой видно, что повышение температуры приводит к снижению прочности нанотрубки. Отметим, что скорость снижения прочности с ростом температуры у бездефектной углеродной нанотрубки типа «кресло» происходит быстрее (пунктирная кривая на рис.5), чем у УНТ-к с 16 дефектами СТУ типа А. Однако при температуре выше 1200К снижение прочности УНТ-к идет примерно с той же скоростью, что и для нанотрубки типа «кресло» с дефектами.

### Заключение

Методом молекулярно-динамического моделирования исследовано влияние температуры на прочность бездефектных углеродных нанотрубок и нанотрубок с дефектами Стоуна-Троуэра-Уоллеса. Установлено, что с ростом температуры критическая деформация бездефектных УНТ снижается по закону близкому к линейному, но скорость снижения  $\epsilon_{кр}$  у УНТ типа «кресло» выше, чем у УНТ типа «зигзаг». Введение дефектов СТУ приводит к снижению критической степени деформации только при нулевой температуре, при больших температурах величина прочности углеродных нанотрубок с дефектами практически не отличается от прочности бездефектных УНТ.

*Работа была поддержана грантом РФФИ 12-02-31519 мол\_а.*

### Литература

1. B. Peng, M. Locascio, P. Zapol, S.Li, S.L. Mielke, G.C. Schatz, H.D. Espinosa. *Nat Nano*, **3**(10), 626 (2008).
2. D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell. *Appl Phys Lett*. **76**(20),2868–70 (2000).
3. V. Vijayaraghavan, C.H. Wong. *Phys. E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. **54**, 206 (2013).
4. N. Toshiaki, E. Marinobu. *Carbon*, **42**, 2147 (2004).
5. A.M. Iskandarov, K.A. Bukreeva, Y. Umeno, S.V. Dmitriev. *Letters on materials*. **2**, 253 (2012) (in Russian) [A.M. Искандаров, К.А. Букреева, Y. Umeno, С.В. Дмитриев. *Письма о материалах*. **2**, 143 (2011)]
6. R.I. Babicheva, K.A. Bukreeva, S.V. Dmitriev, K. Zhou, R.R. Mulyukov. *Intermetallics*. **43**, 171 (2013)
7. K.A. Bukreeva, R.I. Babicheva, S.V. Dmitriev, K. Zhou, R.R. Mulyukov. *JETP Letters*. **98** (2), 91 (2013)
8. A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima. *Nature*. **430**(7002), 870 (2004).
9. P. Thrower jr. in *Chemistry and Physics of Carbon*, edited by Walker P. L.. V.5 (Dekker, New York), 262 (1969).
10. A. Stone, D. Wales. *Chem. Phys. Lett.* **128**(1), 501, (1986).
11. M. Sammalkorpi, A. Krashennnikov, A. Kuronen, K. Nordlund, K. Kaski. *Physical Review B*. **70**(24), 245416 (2004).
12. S.L. Mielke, D. Troya, S. Zhang, J. Li, S. Xiao, R. Car, R.S. Ruoff, G.C. Schatz, T. Belytschko. *Chemical Physics Letters*. **390**(4-6), 413 (2004).
13. Q. Wang, W.H. Duan, N.L. Richards, K.M. Liew. *Physical Review B*. **75**,(20), 201405 (2007).
14. C. Wei, K. Cho, D. Srivastava. *Phys. Rev. B*. **67**, 115407 (2003).
15. J.A. Baimova, L. Bo, S.V. Dmitriev, K. Zhou, A.A. Nazarov. *EPL*. **103**, 46001 (2013).
16. <http://lammps.sandia.gov/>
17. S. Stuart, A. Tutein, J. Harrisonю J. *Chem. Phys.* **112**, 6472 (2000).
18. J. Tersoff. *J. Phys. Rev. Lett.* **61**, 2879 (1988).
19. D. W Brenner. *Phys. Rev. B*. **42**, 9458 (1990).
20. M.A.N. Dewapriya, A.S. Phani, R.K.N.D. Rajapakse. *Proceedings of the 23rd CANCAM*, Vancouver, Canada (2011).
21. J.R. Xiao, J. Staniszewski, J.W. Gillespie. *Mater.Scin. Eng.: A* **527**, Is.3 715 (2010).