

05

Термоактивированное разрушение графена под действием растягивающих напряжений

© А.М. Искандаров, С.В. Дмитриев

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
E-mail: a.iskandarov@gmail.com

Поступило в Редакцию 31 июля 2012 г.

Графен привлекает внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам, в том числе рекордной прочности на растяжение. Методом молекулярной динамики исследуется время до разрушения бездефектного графена, подверженного деформации растяжения, при ненулевых температурах. Установлено, что время до термоактивируемого разрушения носит вероятностный характер и имеет экспоненциальное распределение. Среднее время до разрушения обратно пропорционально площади листа графена и подчиняется зависимости Аррениуса–Журкова от температуры и деформации. Зависимость энергии активации разрушения графена от приложенной деформации и от площади листа графена экстраполирована на величины этих параметров, интересные для практики. Проведен анализ механизма разрушения.

Графен представляет собой моноатомный слой атомов углерода, где каждый атом имеет трех ближайших соседей. Число работ, посвященных исследованию графена, стремительно растет, и множатся идеи использования его уникальных свойств в различных областях науки и техники [1–4]. Упругая деформация листа графена заметно влияет на его физические и механические свойства [5–8], что может использоваться на практике с целью модификации и контроля этих свойств. Данный подход получил название технологии упругих деформаций,

и его возможности сейчас активно обсуждаются [9]. Для технологии упругих деформаций очень важно знать предельную величину упругой деформации бездефектного листа графена. Для нулевой температуры эта задача была рассмотрена в работах [8,10]. В реальных условиях на величину предельной деформации существенное влияние способна оказывать температура, так как при ненулевых температурах разрушение обусловлено термофлуктуациями отдельных атомов. Поэтому важным является решение задачи по определению влияния температуры на величину предельной упругой деформации бездефектного графена.

В работе [11] прочность графена при конечных температурах изучалась методом молекулярной динамики в условиях деформации, увеличивающейся пропорционально времени. Было продемонстрировано, что для скорости растяжения $\dot{\epsilon} = 10^9 \text{ s}^{-1}$ максимальные достижимые упругие деформации примерно вдвое меньше при 1500 К, чем при абсолютном нуле температуры, что подтверждает существенное влияние температуры на предел деформируемости графена. Однако из-за ограниченных возможностей современной вычислительной техники в методе молекулярной динамики применяются скорости деформации, на много порядков превышающие используемые в эксперименте. Более того, в работе [11] деформация зависела от времени, что сделало невозможным прямое сравнение полученных результатов с формулой Аррениуса–Журкова [12–14], и авторам пришлось использовать дополнительное предположение Бейли [15]. По этим причинам в данной работе выбран другой способ моделирования, а именно время до разрушения листа графена определялось при заданных температуре и деформации.

Для моделирования графена в условиях теплового равновесия, при задании начальных условий суммировались все линейные колебательные моды расчетной ячейки, найденные из решения соответствующей задачи на собственные значения. Амплитуды мод брались такими, чтобы все они имели одинаковую энергию, а суммарная энергия соответствовала выбранной температуре. Начальные фазы колебательных мод выбирались с помощью датчика случайных чисел.

Плоский лист графена подвергался одному из трех видов деформации (рис. 1, *a*): одноосное растяжение вдоль направления „зигзаг“ ($\epsilon_{xx} > 0, \epsilon_{yy} = 0$), одноосное растяжение вдоль направления „кресло“ ($\epsilon_{xx} = 0, \epsilon_{yy} > 0$) и двуосное растяжение ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} > 0$). Так как графен является двумерным материалом, то периодические граничные условия

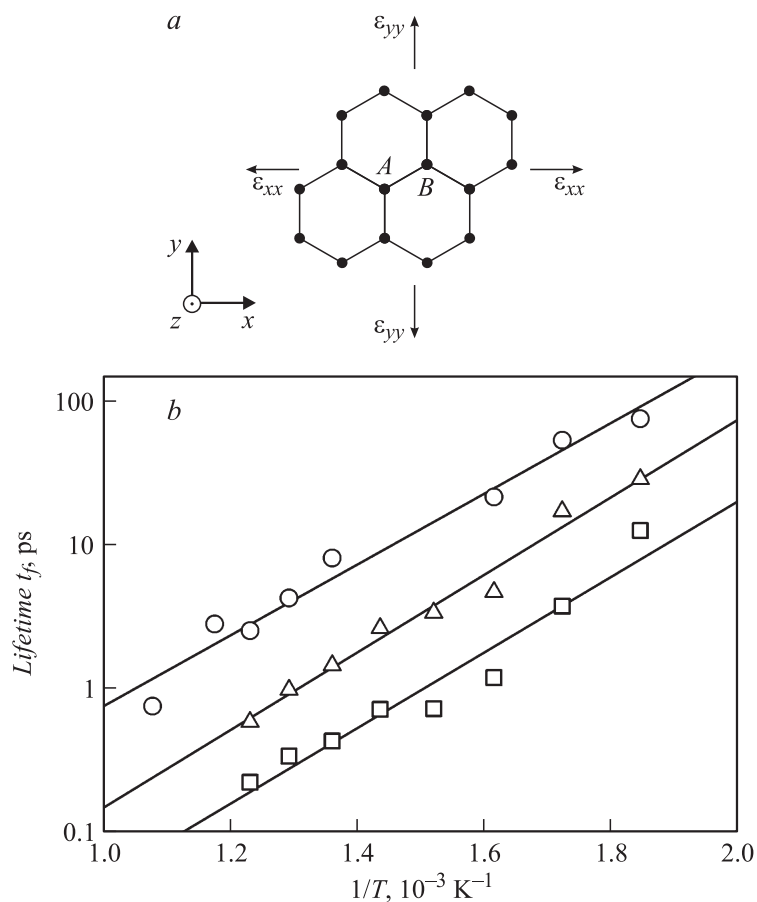


Рис. 1. *a* — структура графена и схема приложения однородной деформации. Направление оси x (y) совпадает с направлением „зигзаг“ („кресло“). *b* — зависимость времени до разрушения графена от обратной температуры при растяжении вдоль направления „зигзаг“. Представлены точки для трех размеров расчетной ячейки, содержащих 512 (\circ), 2048 (Δ) и 8192 (\square) атомов.

использовались только в плоскости листа графена, в перпендикулярном направлении расчетная ячейка не была периодична. В процессе моделирования размер и форма расчетной ячейки не изменялись.

Среднее время до разрушения t_f деформированного графена зависит, в первую очередь, от таких факторов, как температура T и величина приложенной деформации ε . Подобную зависимость t_f от T и ε описывает формула Аррениуса–Журкова вида

$$t_f = \frac{t_0}{n_s} \exp\left(\frac{\Delta Q}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где k_B — постоянная Больцмана, ΔQ — энергия активации разрушения, t_0 — частота попыток разрушения, n_s — число наиболее напряженных межатомных связей, которое пропорционально числу атомов листа графена, поэтому далее для удобства под n_s подразумевается именно число атомов листа графена.

На рис. 1, *b* представлен пример полученной зависимости среднего времени до разрушения графена от обратной температуры для растяжения в направлении „зигзаг“ ($\varepsilon_{xx} = 0.19$). На графике показаны данные для трех размеров расчетной ячейки, содержащей $n_s = 512$ (○), $n_s = 512 \times 4 = 2048$ (Δ) и $n_s = 512 \times 16 = 8192$ (□) атомов. Представленные численные результаты хорошо описываются формулой (1), предсказывающей линейную зависимость логарифма среднего времени до разрушения от обратной температуры и его равномерный сдвиг вниз при пропорциональном увеличении числа атомов в расчетной ячейке.

Величина ΔQ может быть оценена из наклона аппроксимирующих прямых, представленных на рис. 1, *b*, однако значение ΔQ зависит от величины приложенной деформации ε . Зависимости $\Delta Q(\varepsilon)$ представлены на рис. 2. При нулевой температуре при растяжении в направлении „зигзаг“ графен разрушается при деформации около 0.3, а при растяжении в направлении „кресло“ и двусосном растяжении — 0.23 [8]. При критических значениях деформации, соответствующих нулевой температуре, ΔQ обращается в ноль.

На данных, представленных на рис. 2, можно провести экстраполяцию зависимости $\Delta Q(\varepsilon)$ на область меньших деформаций и провести оценку времени ожидания до разрушения графена макроскопических размеров. Для этого точки на рис. 2 были аппроксимированы кривыми вида

$$f(\varepsilon) = a [\exp(b(1 - \varepsilon/\varepsilon_c)) - 1], \quad (2)$$

где a , b — коэффициенты аппроксимации, ε — приложенная деформация, ε_c — критическая деформация при нулевой температуре ($\varepsilon_c = 0.3$

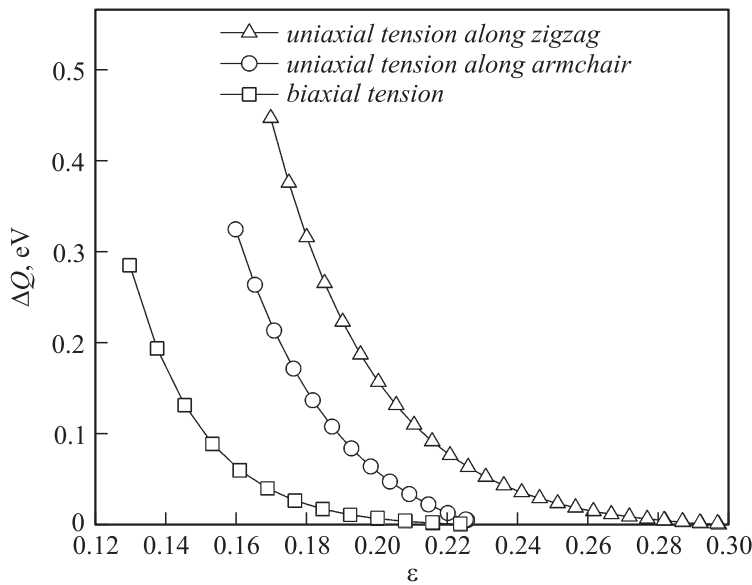


Рис. 2. Энергия активации ΔQ как функция величины приложенной деформации для одноосного растяжения в направлении „зигзаг“ (Δ), „кресло“ (\circ) и двусосного растяжения (\square).

для растяжения вдоль направления „зигзаг“, $\varepsilon_c = 0.23$ для растяжения вдоль направления „кресло“ и двусосного растяжения). Были получены следующие коэффициенты аппроксимации: $a = 2.14 \cdot 10^{-3}$ eV, $b = 11.25$ для двусосного растяжения, $a = 5.75 \cdot 10^{-3}$ eV, $b = 10.06$ для направления „зигзаг“ и $a = 3.3 \cdot 10^{-2}$ eV, $b = 7.81$ для направления „кресло“.

Если t_1 — известное нам среднее время ожидания до разрушения листа графена размером n_s^1 при температуре T_1 и деформации ε_1 , то аппроксимацию (2) можно использовать для оценки деформаций ε_2 , при которых лист графена заданного размера n_s^2 при заданной температуре T_2 способен просуществовать требуемое время t_2 . Действительно, на основе (1) и (2) можно получить

$$\varepsilon_2 = f^{-1} \left(\log \left(\frac{t_2 n_s^2}{t_1 n_s^1} \right) k_B T_2 + f(\varepsilon_1) \frac{T_2}{T_1} \right). \quad (3)$$

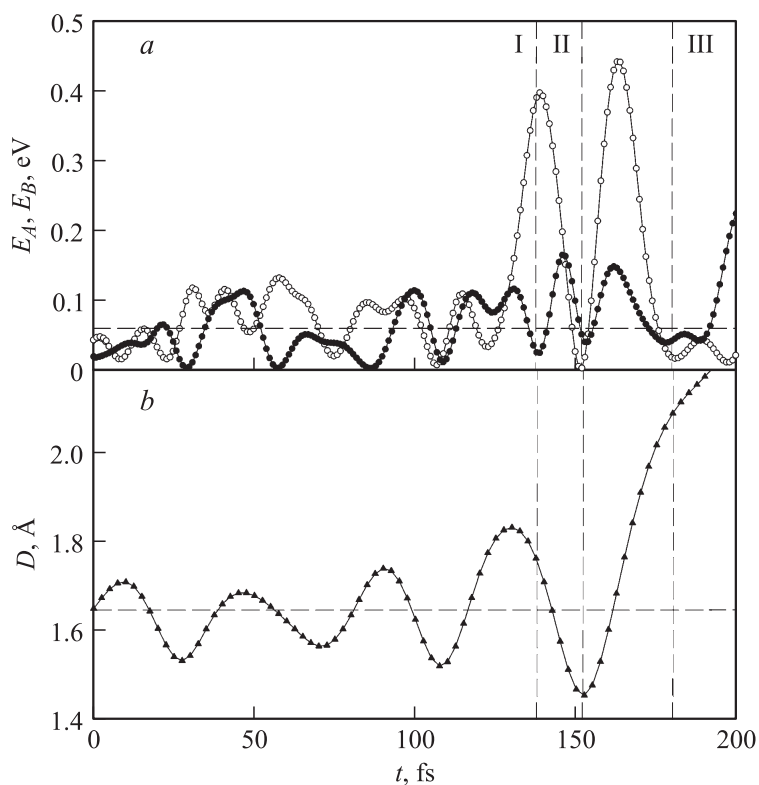


Рис. 3. Зависимость от времени: *a* — кинетических энергий E_A , E_B атомов *A* и *B*, между которыми происходит разрыв первой межатомной связи, *b* — расстояние D между ними. Представлен интервал времени, непосредственно предшествующий разрыву связей между атомами *A* и *B*.

Оценка на основе формулы (3) деформации миллиметрового листа графена для комнатной температуры, при которой среднее время до разрушения равно одному году, для растяжения в направлении „зигзаг“ составляет 0.13, для растяжения в направлении „кресло“ — 0.11, для двусосного растяжения — 0.08.

Что касается механизма разрушения графена, то образованию трещины всегда предшествует разрыв одной межатомной связи, что

инициирует разрыв соседних связей и раскрытие трещины. В реальных условиях раскрытие образовавшейся трещины может быть приостановлено различными дефектами или с определенной вероятностью может произойти залечивание трещины, в результате чего не произойдет разрушения образца графена в целом. Однако в данной работе рассматривается бездефектный кристалл графена под действием больших деформаций растяжения, а при таких условиях разрыв одной связи влечет раскрытие магистральной трещины. Механизм разрыва первой связи состоит в сильном сближении соответствующей пары атомов с последующим их взаимным отталкиванием. Действительно, в момент I (рис. 3) атомы *A* и *B* (рис. 1), между которыми разрывается связь, находятся на среднем расстоянии друг от друга, но атом *A* обладает кинетической энергией E_A в 4 раза выше средней (рис. 3, *a*). После чего в момент II атом *A* с высокой кинетической энергией движется в направлении атома *B*. В результате происходит их сильное сближение и образуется минимум на кривой *D* (рис. 3, *b*), что сопровождается сильным отталкиванием. В результате атомы *A* и *B* начинают двигаться в противоположных направлениях со скоростями, в несколько раз превосходящими среднее значение (момент III), что в конечном итоге приводит к разрыву межатомной связи.

В качестве заключения отметим, что формула Аррениуса–Журкова хорошо описывает среднее время до разрушения графена как функцию температуры, размера листа графена, что позволило провести оценку значений энергии активации разрыва межатомных связей. Графен разрушается хрупко путем быстрого раскрытия трещины, инициированной термоактивированным разрывом одной межатомной связи. Таким образом, учет влияния температуры на прочность бездефектного графена весьма важен.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-02-31519 мол_а.

Список литературы

- [1] Geim A.K., Novoselov K.S. // Nature Mater. 2007. V. 6. P. 183.
- [2] Castro Neto A.H., Novoselov K. // Rep. Progr. Phys. 2011. V. 74. P. 082 501.
- [3] Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R. et al. // Crit. Rev. Solid State. 2010. V. 35. P. 52.

- [4] *Shao Y., Wang J., Wu H. et al. // Electroanalysis. 2010. V. 22. P. 1027.*
- [5] *Li X., Maute K., Dunn M.L. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 245 318.*
- [6] *Pellegrino F.M.D., Angilella G.G.N., Pucci R. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 035 411.*
- [7] *Majid M.J., Савинский С.С. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 11. С. 58.*
- [8] *Дмитриев С.В., Баимова Ю.А., Савин А.В. и др. // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 4. С. 813.*
- [9] *Zhu T., Li J. // Progr. Mater. Sci. 2010. V. 55. P. 710.*
- [10] *Дмитриев С.В., Баимова Ю.А., Савин А.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 93. С. 632.*
- [11] *Zhao A.B., Aluru N.R. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 064 321.*
- [12] *Журков С.Н. // Вестн. АН СССР. 1957. В. 11. С. 78–85.*
- [13] *Zhurkov S.N. // J. Fract. Mech. 1965. V. 1. P. 311–316.*
- [14] *Журков С.Н. // Вестн. АН СССР. 1968. В. 3. С. 46–52.*
- [15] *Bailey J. // The Glass Industry. 1939. V. 20. P. 21.*