

# 石墨烯拉伸力学性能温度相关性的数值模拟

韩同伟<sup>1,2</sup>, 贺鹏飞<sup>1</sup>, 王 健<sup>2</sup>, 吴艾辉<sup>1</sup>

(1. 同济大学 航空航天与力学学院, 上海 200092; 2. 贝尔法斯特女王大学, 贝尔法斯特 BT9 5AH)

**摘要:** 采用 Tersoff 势对扶手椅型(Armchair)和锯齿型(Zigzag)单层石墨烯薄膜在不同热力学温度下(0~3 000 K)的单向拉伸力学性能进行了分子动力学模拟, 预测了石墨烯薄膜拉伸力学性能对温度的依赖性, 并比较了不同温度条件下相同几何尺寸的扶手椅型和锯齿型单层石墨烯薄膜拉伸力学性能的差异. 结果表明: 石墨烯薄膜的拉伸力学性能和变形机制对温度有强烈的依赖性, 2 种不同手性的单层石墨烯薄膜的杨氏模量、抗拉强度、拉伸极限应变均随温度的升高而显著减小. 石墨烯薄膜力学性能的各向异性也受温度的影响, 当温度低于 600 K 时, 扶手椅型石墨烯薄膜的力学性能优于锯齿型的; 但当温度超过 600 K 时, 特别是高温时, 扶手椅型薄膜的力学性能的优势逐渐减弱, 甚至低于锯齿型的.

**关键词:** 单层石墨烯薄膜; 拉伸力学性能; 分子动力学方法; 温度相关性  
**中图分类号:** TB 332 **文献标识码:** A

## Numerical Simulation of Temperature Dependence of Tensile Mechanical Properties for Single Graphene Sheet

HAN Tongwei<sup>1,2</sup>, HE Pengfei<sup>1</sup>, WANG Jian<sup>2</sup>, WU Aihui<sup>1</sup>  
(1. School of Aerospace Engineering and Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. The Queen's University of Belfast, Belfast BT9 5AH, UK)

**Abstract:** The tensile mechanical properties of the armchair and zigzag single graphene sheets at different temperatures (0~3 000 K) were investigated based on molecular dynamics simulation with Tersoff bond-order interatomic potential. The dependence of the tensile mechanical properties of the sheets on the temperature was predicted and analyzed. A study was also made of the difference of the tensile mechanical properties between armchair and zigzag sheets at different temperatures. Simulation results indicate that the tensile mechanical properties and deformation mechanism of the sheets are strongly dependent on the temperature. The

Young's modulus, tensile strength and limit tensile strain of the two chiral sheets all decrease significantly with the increasing temperature. It is also found that the mechanical anisotropy of the sheets is also affected by the temperature. When the temperature is less than 600K, the mechanical properties of armchair sheets are superior to those of the zigzag ones. However, when the temperature is over 600 K, this superiority diminishes gradually and even turns into inferiority, especially at a high temperature.

**Key words:** single graphene sheet; tensile mechanical properties; molecular dynamics method; temperature dependence

石墨烯(Graphene)是由单层六角元胞碳原子构成的具有蜂窝状 2 维晶格结构的一种碳质新材料, 它是 2004 年由曼彻斯特大学的 K. S. Novoselov 和 A. K. Geim 小组首先发现的<sup>[1]</sup>, 是构建其他维数碳质材料(如 0 维富勒烯(C<sub>60</sub>), 1 维碳纳米管(CNT), 3 维石墨(Graphite)等)的基本结构单元<sup>[2]</sup>. 这种新型低维碳材料具有极好的结晶性和电学质量<sup>[2-5]</sup>, 近年来迅速成为材料科学和凝聚态物理领域最为活跃的研究前沿<sup>[6]</sup>. 最近的研究<sup>[7-9]</sup>表明, 石墨烯具有极其优异的力学性能. 石墨烯的力学性质与碳原子之间的化学键和电子结构有着紧密联系. 全部由  $\alpha$  键(自然界中最强的化学键)构成的石墨烯, 所有碳原子被束缚在同一个平面内, 使其具有超高的强度、刚度和韧性以及独特的变形机制. 另一方面, 根据统计热力学理论, 温度的高低决定了碳原子热振动的剧烈程度. 因此, 温度的改变必然会引起石墨烯力学行为的变化. Ozaki<sup>[10]</sup>, Ni<sup>[11]</sup> 和 Yakobson 等人<sup>[12]</sup>通过对碳纳米管轴向压缩和轴向拉伸的数值模拟均表明, 碳纳米管的力学性能对温度有一定的依赖性. 关于石墨烯力学性能与温度的相关性尚未见相关报道.

收稿日期: 2009-01-08  
基金项目: 上海市科委基础研究重点资助项目(09JC141400)  
作者简介: 韩同伟(1979—), 男, 博士生, 主要研究方向为计算纳米力学. E-mail: 6twhan@tongji.edu.cn  
贺鹏飞(1962—), 男, 教授, 工学博士, 博士生导师, 主要研究方向为复合材料力学. E-mail: ph232@tongji.edu.cn

由于高温下实验操作不易控制,分子动力学方法<sup>[13]</sup>在研究温度对石墨烯力学行为的影响方面具有不可替代的优势.本文采用分子动力学方法,对扶手椅型和锯齿型单层石墨烯薄膜在不同温度条件下(0~3 000 K)的拉伸力学性能进行了计算机数值模拟,预测了石墨烯薄膜拉伸力学性能对温度的依赖性,并比较了不同温度条件下相同几何尺寸的扶手椅型和锯齿型单层石墨烯薄膜拉伸力学性能的差异,为纳米材料与纳米器件设计工作者提供一定的理论依据.

## 1 物理模型及模拟方法

### 1.1 单层石墨烯薄膜几何模型

完美的石墨烯是由单层六角元胞碳原子构成的蜂窝状 2 维晶体,其中碳—碳键长大约为 0.142 nm.模拟中选用的扶手椅型和锯齿型石墨烯的结构如图 1 所示,模型尺寸相同,分别为 19.680 0 nm × 19.883 9 nm,19.883 9 nm × 19.680 0 nm,原子个数均为 15 134.

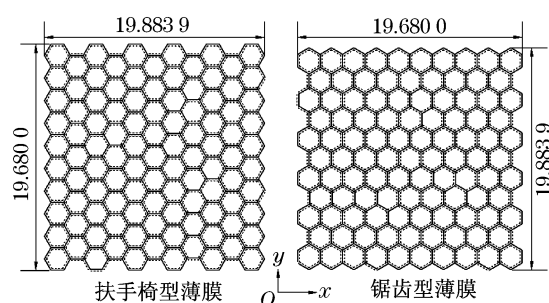


图 1 扶手椅型和锯齿型单层石墨烯薄膜几何模型(单位:nm)

Fig.1 Geometric models of armchair and zigzag single graphene sheet(unit:nm)

### 1.2 模拟方法及过程

在纳米尺度下,分子动力学方法是材料科学研究中不可或缺的重要研究手段,被广泛地用来研究纳米材料的力学性能及其变形机理.分子动力学计算的一个关键问题是原子势函数的选取,它直接决定着模拟的精度.适用于共价键体系使用最广泛的 Tersoff 势函数<sup>[14-15]</sup>,它为三体势函数,能较为真实地模拟共价键材料(如 C, Si, Ge, SiC 等)晶体的力学性质.因此,本文在进行分子动力学模拟时选择 Tersoff 作用势函数. Tersoff 原子间相互作用势函数表示为

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (1)$$

$$V_{ij} = f_c(r_{ij})[f_r(r_{ij}) + b_{ij}f_a(r_{ij})] \quad (2)$$

式中: $E$  为体系的总能量; $V_{ij}$  为  $ij$  原子间的成键能量; $f_a$  和  $f_r$  分别是对势的吸引项和排斥项; $f_c$  是光滑截断函数; $b_{ij}$  为键序函数,其具体形式见文献[14-15]. Tersoff 势形式上象一个二体势,实际上是一个多体势,因为系数  $b_{ij}$  并非是一个常数,而是一个依赖于  $i, j$  原子的位置,并与  $i$  粒子周围其他的近邻原子有关的多体函数项.

系统运动方程求解采用速度形式的 Verlet 算法<sup>[13]</sup>形式,如下式:

$$\left. \begin{aligned} r(t + \Delta t) &= r(t) + v(t)\Delta t + a(t)\Delta t^2/2 \\ v(t + \Delta t/2) &= v(t) + a(t)\Delta t/2 \\ a(t + \Delta t) &= -\nabla E(r(t + \Delta t))/m \\ v(t + \Delta t) &= v(t + \Delta t/2) + a(t + \Delta t)\Delta t/2 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

模型中 C 原子的质量取 12.01 u. 在模拟热力学温度 0, 300, 600, 900, 1 200, 1 500, 1 800, 2 100, 3 000 K 条件下,分别对扶手椅型和锯齿型单层石墨烯薄膜进行拉伸模拟.模拟过程如下:纳米薄膜在  $x$  方向控制为自由边界,在  $y$  方向施加周期性边界条件.采用 Nose-Hoover 方法<sup>[13]</sup>进行等温调节,时间步长取 1 fs.模拟过程先对初始构型进行无约束弛豫,使系统处于能量最低的平衡状态.然后对弛豫过的纳米薄膜沿  $y$  向均匀拉伸.拉伸时固定纳米薄膜一端一层碳环,对纳米薄膜施加均匀拉伸应变,每次施加 0.001 的拉伸应变,然后弛豫 1 000 步,弛豫时间为  $1.0 \times 10^{-12}$  s,应变率为  $1.0 \times 10^9$  s<sup>-1</sup>.重复此拉伸、弛豫过程,直至纳米薄膜被拉伸破坏.

## 2 计算结果及分析

图 2 分别绘出了扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜在不同温度下(0~3 000 K)的拉伸应力应变曲线,其中纵轴为纳米薄膜原子的  $y$  向(拉伸方向)应力的平均值.需要指出的是,由于石墨烯薄膜是由单层碳原子构成,其厚度必须采用连续介质假设后计算应力才有意义.本文在计算应力时石墨烯薄膜的有效厚度取石墨晶体的层间距 0.335 nm<sup>[16-18]</sup>.温度对 2 种不同构型单层石墨烯薄膜拉伸力学性能的影响的计算结果列于表 1.

由应力—应变曲线和表 1 可知,扶手椅型和锯齿型单层石墨烯薄膜的力学性能对温度有强烈的依赖性.

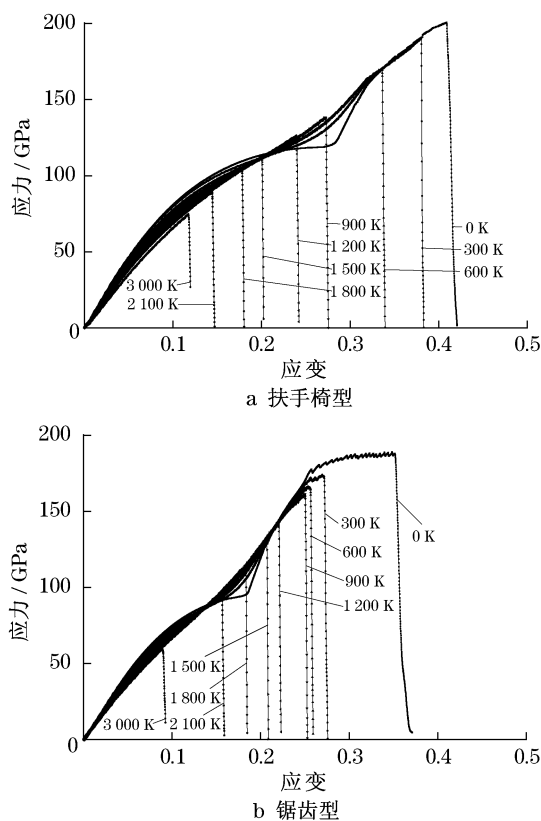


图 2 单层石墨烯薄膜在不同温度下的应力—应变曲线  
Fig.2 Tensile stress-strain curves of armchair and zigzag single graphene sheets at different temperatures

表 1 温度对单层石墨烯薄膜拉伸力学性能的影响  
Tab.1 Effects of simulation temperature on the tensile mechanical properties of single grapheme sheets

类型	热力学温度/K	杨氏模量/GPa	拉伸强度/GPa	拉伸极限应变
扶手椅型薄膜	0	1 033.75	200.68	0.409
	300	983.12	190.04	0.380
	600	947.44	170.47	0.336
	900	918.50	138.60	0.271
	1 200	907.21	126.38	0.239
	1 500	875.23	112.05	0.200
	1 800	829.55	104.24	0.178
	2 100	786.99	89.38	0.144
	3 000	743.48	74.89	0.117
锯齿型薄膜	0	977.05	188.93	0.349
	300	946.13	174.01	0.270
	600	915.84	166.16	0.254
	900	897.73	161.43	0.250
	1 200	865.32	142.53	0.220
	1 500	837.58	131.09	0.207
	1 800	843.70	114.26	0.183
	2 100	788.00	97.26	0.156
	3 000	732.42	59.57	0.089

当温度从 0 K 升高至 3 000 K 时,扶手椅型和锯齿型单层石墨烯薄膜的杨氏模量均随温度明显减小,降幅分别达 28.1% 和 25.0%,如图 3 所示.2 种

不同手性石墨烯薄膜的拉伸强度和拉伸极限应变(对应拉伸强度,下同)随温度的变化趋势与杨氏模量的相似,且对温度的依赖性更强.当温度从 0 K 升高至 3 000 K 时,扶手椅型和锯齿型单层石墨烯薄膜的拉伸强度随温度的降低幅度分别为 62.7% 和 68.5%,拉伸极限应变降幅分别为 71.3% 和 74.5%,变化趋势见图 4 和图 5.

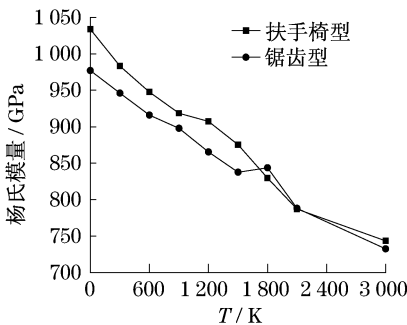


图 3 单层石墨烯薄膜杨氏模量随热力学温度的变化趋势  
Fig.3 Young's modulus of armchair and zigzag single graphene sheets as a function of temperature

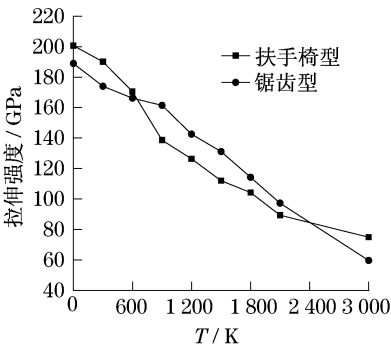


图 4 单层石墨烯薄拉伸强度随热力学温度的变化趋势  
Fig.4 Tensile strength of armchair and zigzag single graphene sheets as a function of temperature

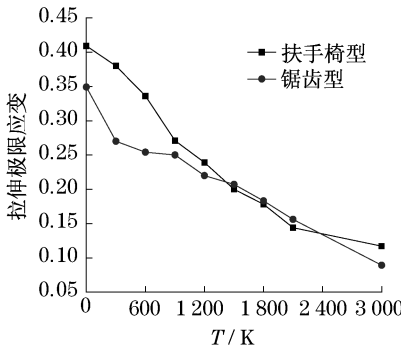


图 5 单层石墨烯薄拉伸极限应变随热力学温度的变化趋势  
Fig.5 Limit tensile strain of armchair and zigzag single graphene sheets as a function of temperature

上述结果的产生可能基于以下原因. 根据统计热力学理论, 系统所有原子的动能与温度一般满足以下关系式<sup>[14]</sup>:

$$E_k = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T \quad (4)$$

式中:  $E_k$  为系统总动能;  $N$  为系统总原子数;  $k_B$  为波尔兹曼常数;  $T$  为系统的热力学温度.

由式(4)可知, 系统温度越高, 系统的总动能就越大, 从热力学观点来看, 系统内部原子的热运动越激烈, 则随着温度的升高, 原子更活跃, 原子在其平衡位置产生振动的幅度越大. 在外载作用下, 高温时原子之间的相互吸引力相对减小, 原子更容易脱离固有的平衡位置而失稳, 抗拉强度和拉伸极限应变减小.

对石墨烯在不同温度下的原子变形构型研究发现, 温度对石墨烯薄膜的变形机制也有一定的影响. 在低温下, 石墨烯薄膜在拉伸载荷作用下, 缺陷一般首先形成于边缘处, 薄膜对角线附近缺陷处的碳碳键首先断裂. 但在高温时发现, 缺陷除了在边缘处形成外, 有时还会形成于薄膜内部某处. 在外载作用下, 内部缺陷附近的碳碳键有时会首先断裂. 同时还发现, 高温时在同一时刻, 有时会有几个缺陷同时存在. 产生这种情况的原因, 与高温下原子的热振动有一定的关系. 一般地, 在不为绝对零度的条件下, 石墨烯中碳原子总是以其平衡位置为中心进行热振动. 低温时, 原子的动能较小, 振动的幅度较小, 原子在外载下的运动基本不受热振动的影响, 可认为在外载作用下进行“机械地”运动. 但是在高温时, 原子的动能较大, 原子的运动除了受外载的影响外, 还受热振动的影响, 温度越高, 原子热振动的平均能量越大. 在外载作用下, 当原子的能量大到足以克服周围原子对它的束缚时, 原子即脱离平衡位置, 导致缺陷的形成. 温度愈高, 造成缺陷的机会愈多.

由于本文在模拟时选用相同尺寸的扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜模型, 因此可以比较它们在不同温度环境下拉伸力学性能的差异, 以了解石墨烯薄膜力学性能的各向异性与温度的关系. 由图 3, 4 和 5, 可以发现, 当热力学温度小于 600 K 时, 扶手椅型石墨烯薄膜的力学性能明显优于锯齿型的. 比如, 扶手椅型石墨烯薄膜的杨氏模量、抗拉强度和拉伸极限应变均高于锯齿型的. 当热力学温度超过 600 K 时, 特别是高温时, 扶手椅型薄膜的力学性能的优势逐渐减弱, 甚至低于锯齿型的. 如扶手椅型石墨烯薄膜抗拉强度低于锯齿型的. 这说明石墨烯薄膜力学性能的各向异性也受温度的影响.

### 3 结论

利用分子动力学方法, 对扶手椅型(Armchair)和锯齿型(Zigzag)单层石墨烯薄膜在不同热力学温度下(0~3 000 K)的单向拉伸力学性能进行了数值模拟研究. 模拟结果表明, 石墨烯薄膜的拉伸力学性能对温度有强烈的依赖性. 2 种不同手性的单层石墨烯薄膜的杨氏模量、抗拉强度、拉伸极限应变均随温度的升高而显著减小. 温度对石墨烯薄膜的拉伸变形机制有一定的影响. 在低温下, 石墨烯薄膜在拉伸载荷作用下, 缺陷一般首先形成于边缘处, 薄膜对角线附近缺陷处的碳碳键首先断裂; 在高温时, 缺陷除了在边缘处形成外, 有时还会形成于薄膜内部某处, 内部缺陷附近的碳碳键有时会首先断裂. 而且在高温时, 在同一时刻, 有时会有几个缺陷同时存在. 石墨烯薄膜力学性能的各向异性也受温度的影响. 当热力学温度低于 600 K 时, 扶手椅型石墨烯薄膜的力学性能优于锯齿型的, 但当热力学温度超过 600 K 时, 特别是高温时, 扶手椅型薄膜的力学性能的优势逐渐减弱, 甚至低于锯齿型的.

### 参考文献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306 (22): 666.
- [2] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6: 183.
- [3] Avouris P, CHEN Zhihong, Perebeinos V. Carbon-based electronics[J]. Nature Nanotechnology, 2007, 2: 605.
- [4] Charlier J C, Eklund P C, Zhu J, et al. Electron and phonon properties of graphene; their relationship with carbon nanotubes[J]. Carbon Nanotubes, 2008, 111: 673.
- [5] Chen J H, Jang C, Xiao S, et al. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub> [J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3: 206.
- [6] 中国科学院. 2008 科学发展报告[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 33-38.  
Chinese Academy of Sciences. 2008 Science development report [M]. Beijing: Science Press, 2008: 33-38.
- [7] LIU Fang, MING Pingbing, LI Ju. Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension[J]. Physical Review B, 2007, 76: 064120.
- [8] LEE Changgu, WEI Xiaoding, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385.

(下转第 1672 页)