

空位缺陷对单层石墨烯薄膜拉伸力学性能的影响

韩同伟^{1,2}, 贺鹏飞¹, 王健³, 吴艾辉¹

(1. 同济大学 航空航天与力学学院, 上海 200092; 2. 江苏大学 理学院, 江苏 镇江 212013;
3. 贝尔法斯特女王大学 机械与宇航工程学院, 贝尔法斯特 BT9 5AH)

摘要: 采用 Tersoff 势对完美的和含空位缺陷的单层石墨烯薄膜的单向拉伸力学性能进行了分子动力学模拟, 分别研究了单个单原子空位缺陷和单个双原子空位缺陷对扶手椅型和锯齿型石墨烯拉伸力学性能及变形机制的影响. 研究表明, 单原子空位缺陷和双原子空位缺陷对扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜的杨氏模量没有影响, 但在一定程度上降低了拉伸强度和拉伸极限应变. 单原子空位缺陷和双原子空位缺陷使拉伸强度降低幅度最高达 8.10% 和 6.41%, 并大幅度降低极限应变. 缺陷对石墨烯的拉伸变形破坏机制也有一定的影响. 在外载作用下, 新的缺陷的萌生位置均出现在空位缺陷附近.

关键词: 空位缺陷; 单层石墨烯薄膜; 拉伸力学性能; 分子动力学

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

Effect of Vacancy Defects on Tensile Mechanical Properties of Single Graphene Sheets

HAN Tongwei^{1,2}, HE Pengfei¹, WANG Jian³, WU Aihui¹

(1. College of Aerospace Engineering and Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Faculty of Science, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 3. School of Mechanical and Aerospace Engineering, The Queen's University of Belfast, Belfast BT9 5AH, UK)

Abstract: The effect of single one-and two-atom vacancy defects on the tensile mechanical properties and deformation mechanism of the zigzag and armchair single graphene sheets was investigated using molecular dynamics simulation with Tersoff bond-order interatomic potential. The numerical simulation results show that there is no effect on the Young's modulus of the graphene due to the presence of vacancy defects, but there is a reduction in the tensile strength and failure strain. One-and two-atom vacancy defects are observed to reduce tensile stresses by as much as 8.10% and 6.41%, respectively, and markedly reduce failure strains. The defects also affect the deformation mechanism of graphene sheets under tension. In most cases, defects serve as

nucleation site for fracture.

Key words: vacancy defects; single graphene sheet; tensile mechanical properties; molecular dynamics

石墨烯(Graphene)^[1-2], 又称二维石墨, 是继富勒烯和碳纳米管之后发现的又一种新型低维碳材料, 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^[3], 被认为是具有战略意义的新材料. 目前对于石墨烯的研究大部分基于石墨烯为完美的由单层 sp² 碳原子组成的六方蜂巢状二维结构, 并没有考虑其中各种缺陷的影响. 然而, 由于制造工艺的限制, 实际制备中几乎无法获得完美的石墨烯, 石墨烯中不可避免地含有各种缺陷^[4-5], 例如空位缺陷(包括单原子空位缺陷和双原子空位缺陷)、SW(Stone-Wales)拓扑缺陷、增原子缺陷和其他非拓扑结构缺陷等, 其中空位缺陷为石墨烯中最为典型的能稳定存在的点缺陷. 这些缺陷对石墨烯的力学变形具有一定程度的影响, 因此, 研究缺陷对石墨烯基础力学性能的影响具有重要的理论意义和应用价值. 虽然国内外学者对含缺陷碳纳米管的力学性能进行了一定的研究^[6-7], 但关于缺陷对二维石墨烯力学性能的影响尚未见相关报道.

本文采用分子动力学方法, 对完美的和含空位缺陷的扶手椅型和锯齿型单层石墨烯薄膜的拉伸力学性能进行了计算机数值模拟, 研究了空位缺陷对石墨烯基本拉伸力学性能和变形机制的影响, 为石墨烯在微/纳米机电系统(M/NEMS)和纳米复合材料领域的应用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

收稿日期: 2009-05-15

基金项目: 上海市科委基础研究重点项目(09JC1414400); 江苏大学高级人才科研启动基金项目(10JDG034)

作者简介: 韩同伟(1979—), 男, 工学博士, 主要研究方向为计算纳米力学. E-mail: 6twhan@tongji.edu.cn; twhan@ujs.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

完美的石墨烯是由单层六角元胞碳原子构成的蜂窝状二维晶体,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.在扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜大约中部位置分别布置一个单原子缺陷和两种类型的双原子缺陷,示意图如图 2 所示.本文采用的模型一共为 8 个,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.原子个数如下:完美的石墨烯为 15 134,单原子空位缺陷和双原子空位缺陷石墨烯分别为 15 133 和 15 132.

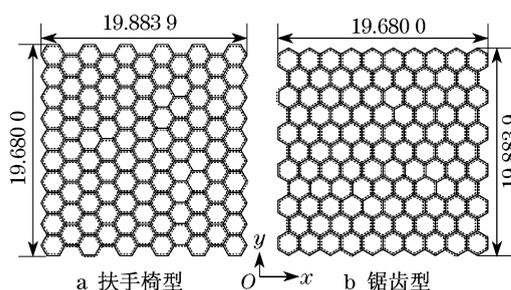


图 1 单层石墨烯薄膜几何模型(单位:nm)

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

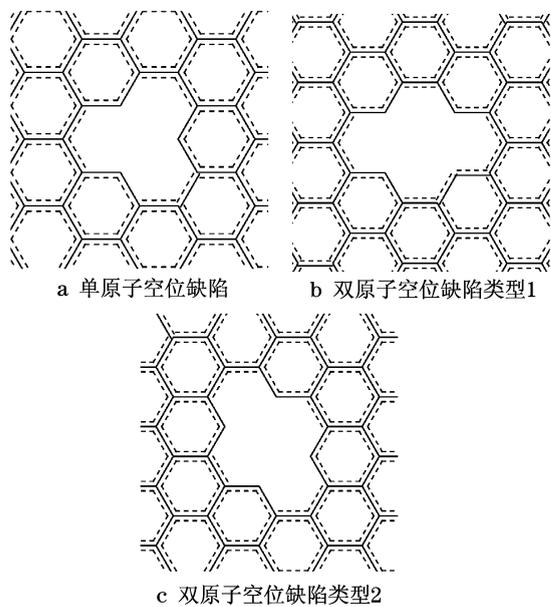


图 2 石墨烯中的原子空位缺陷示意图

Fig.2 Schematic of the vacancy defects in single graphene sheets

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

势函数为 Tersoff 势函数^[8-9],它为三体势函数,可以很好地模拟碳—碳共价键的各种特性,包括键长、键角、键能、晶格常数和键的断裂重组等动态行为,能够较真实地反映碳元素所构成固态材料的物理性质.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

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

式中: E 是体系的总能量; V_{ij} 为 ij 原子间的成键能量.其中, $V_{ij} = f_c(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})]$, 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[8-9].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^[10]形式,如下所示.

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

模型中 C 原子的质量取 12.0 1u.在模拟温度 0 K,应变率 $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 条件下,分别对完美的及含有原子空位缺陷的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^[10]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 $1.0 \times 10^{-12} \text{ s}$.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

2.1 空位缺陷对石墨烯力学性能的影响

图 3 绘出了完美的、含有单原子空位缺陷和两种类型双原子空位缺陷的扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜的拉伸应力—应变关系曲线,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, 必须对石墨烯的有效厚度给出合适的定义, 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 ^[11-13].

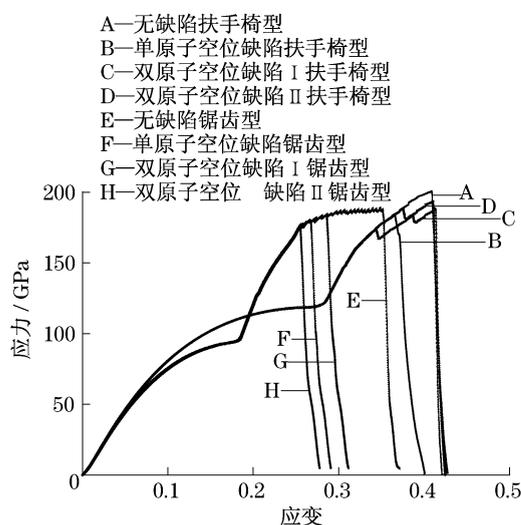


图3 含不同空位缺陷单层石墨烯薄膜的拉伸应力—应变曲线
Fig.3 Tensile stress-strain curves of armchair and zigzag single graphene sheets with vacancy defects

由应力—应变曲线可知, 各种空位缺陷的存在

对扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜的杨氏模量基本没有影响, 经对初始段曲线最小二乘法拟合, 杨氏模量均在 1 TPa 左右. 但缺陷的存在对强度和拉伸极限应变均有一定的影响.

表1分别列出了存在各种空位缺陷的两种不同手性石墨烯薄膜的抗拉强度以及相应的应变值. 为便于进行直观比较, 将表中的结果绘于图4.

从图4可以看出, 空位缺陷的存在, 使石墨烯薄膜的抗拉强度下降. 对于扶手椅型石墨烯薄膜, 单原子空位缺陷使石墨烯薄膜的抗拉强度下降 8.10% , 两种类型的双原子缺陷的下降幅度分别为 6.10% 和 3.37% , 单原子空位缺陷的影响略大于双原子空位缺陷的影响. 对于锯齿型石墨烯薄膜, 单原子空位缺陷使抗拉强度下降 4.61% , 两种类型的双原子缺陷的下降幅度分别为 2.15% 和 6.41% . 缺陷的存在对石墨烯拉伸极限应变(对应拉伸强度)也有一定程度的影响. 对于扶手椅型石墨烯薄膜, 单原子空位缺陷使极限应变降低 10.95% , 而双原子空位缺陷对极限应变却没影响. 对于锯齿型石墨烯薄膜, 空位缺陷均使石墨烯的拉伸极限应变降低. 单原子空位缺陷、两种类型双原子缺陷是拉伸极限应变降低幅度分别为 24.86% , 19.21% 和 27.97% .

表1 空位缺陷对单层石墨烯薄膜基本拉伸力学性能的影响

Tab.1 Effect of vacancy defects on the tensile mechanical properties of single graphene sheets

手性	性能	无缺陷	单原子空位缺陷	双原子空位缺陷 I	双原子空位缺陷 II
扶手椅型	拉伸强度	200.630	184.370	188.390	193.870
	拉伸极限应变	0.411	0.366	0.413	0.411
锯齿型	拉伸强度	188.17	179.490	184.130	176.100
	拉伸极限应变	0.354	0.266	0.286	0.255

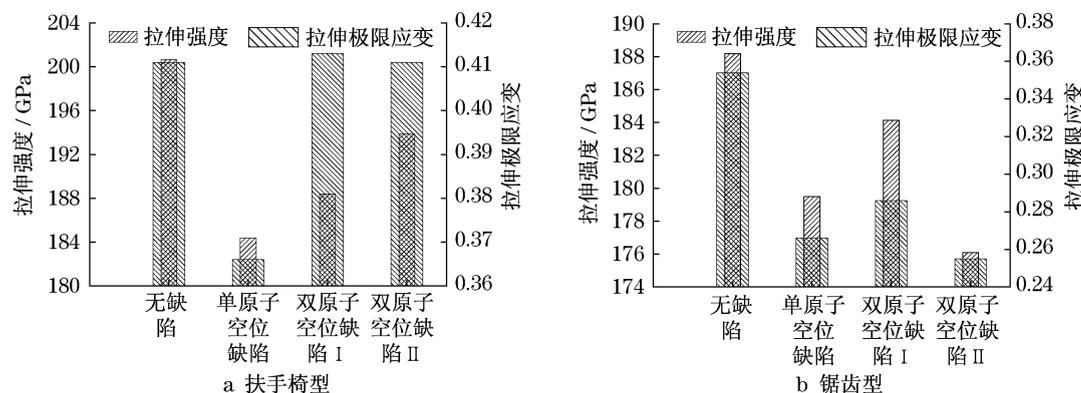


图4 不同空位缺陷对石墨烯薄膜的抗拉强度和拉伸极限应变的影响

Fig.4 Effects of different vacancy defects on the tensile mechanical properties of single graphene sheets

由以上分析可知, 单原子空位缺陷和双原子空位缺陷对扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜的杨氏模量没有影响, 均使拉伸强度和拉伸极限应变下降, 但双

原子空位缺陷对扶手椅型的拉伸极限应变没影响. 另外, 需要说明的是, 空位缺陷的密度及分布方式也是影响石墨烯力学性能的重要因素, 在以后的研究

工作中将陆续开展.

2.2 空位缺陷对石墨烯薄膜变形破坏的影响

对于没有缺陷的石墨烯薄膜,缺陷首先形成于薄膜边缘处,如图5所示,薄膜大体沿与载荷方向呈45度方向断裂,但是对于含缺陷的石墨烯薄膜,破坏方式尤其是缺陷的萌生位置,与无缺陷石墨烯不同.

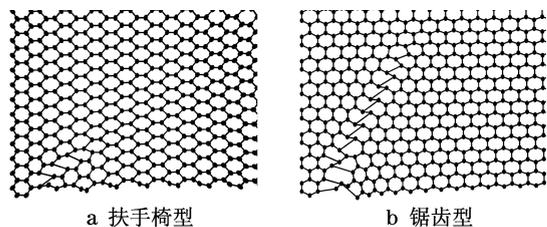


图5 完美石墨烯断裂时的局部原子构型

Fig.5 Local atom configurations of defect free single graphene sheets

图6给出了含原子空位缺陷石墨烯薄膜在拉伸

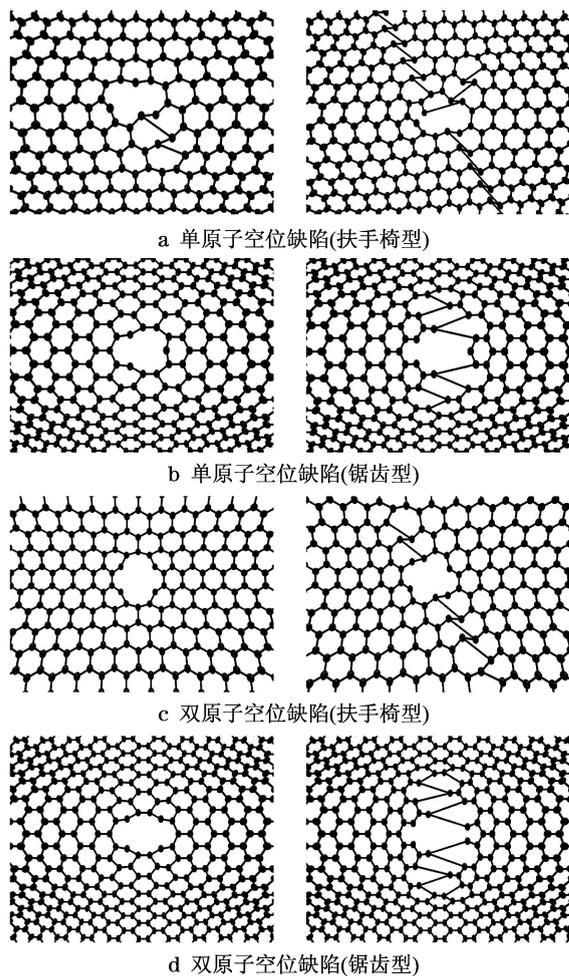


图6 含空位缺陷石墨烯开始出现新缺陷及断裂时的局部原子构型

Fig.6 Local atom configurations of single graphene sheets with vacancy defects under tension

载荷作用下开始出现缺陷及断裂时的原子构型,发现无论扶手椅型石墨烯,还是锯齿型石墨烯,新的缺陷的萌生位置均出现在单原子空位缺陷或双原子空位缺陷附近.缺陷出现后,附近的碳碳键最先断裂,在拉伸载荷继续作用下,碳碳键逐渐断裂,最后薄膜沿着断裂带断裂破坏.

3 结论

利用分子动力学方法,对完美的和含空位缺陷的扶手椅型和锯齿型单层石墨烯薄膜的拉伸力学性能进行了计算机数值模拟,研究了空位缺陷对石墨烯基本拉伸力学性能和变形机制的影响.模拟结果表明,单原子空位缺陷和双原子空位缺陷对扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜的杨氏模量没有影响,但在一定程度上降低了拉伸强度和拉伸极限应变.单原子空位缺陷和双原子空位缺陷使拉伸强度降低幅度最高达8.10%和6.41%,并大幅度降低拉伸极限应变.缺陷对石墨烯的拉伸变形破坏机制也有一定的影响.在外载作用下,新的缺陷的萌生位置均出现在空位缺陷附近.

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] 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.
- [4] Hashimoto A, Suenaga K, Gloter A, et al. Direct evidence for atomic defects in graphene layers[J]. Nature, 2004, 430:870.
- [5] Meyer J C, Kisielowski C, Erni R, et al. Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes[J]. Nano Lett, 2008, 8(11):3582.
- [6] Mielke S L, Troya D, ZHANG Sulin, et al. The role of vacancy defects and holes in the fracture of carbon nanotubes [J]. Chemical Physics Letters, 2004, 390:413.
- [7] Tserpes K I, Papanikos P. The effect of stone-wales defect on the tensile behavior and fracture of single-walled carbon nanotubes[J]. Composite Structures. 2007, 79:581.
- [8] Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: interatomic potentials for multicomponent systems [J]. Phys Rev B, 1989, 39(8):5566.
- [9] Tersoff J. Erratum: modeling solid-state chemistry: interatomic potentials for multicomponent systems[J]. Phys Rev B, 1990,

- 41(5):3248.
- [10] Allen M P, Tildesley D J. Computer simulation of liquids[M]. Oxford: Clarendon Press, 1991. 71 - 181.
- [11] 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.
- [12] Ni Z H, Wang H M, Kasim J, et al. Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy[J]. Nano Letters, 2007, 7(9): 2758.
- [13] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C. Science of fullerenes and carbon nanotubes [M]. San Diego: Academic Press, 1996.

(上接第 1187 页)

(2) 钢渣吸附阴离子染料刚果红的行为可用准二级吸附速率方程表示. 且随着刚果红初始浓度的减少、钢渣投加量的增加、钢渣粒径的减小, 准二级速率常数增加.

(3) 钢渣吸附阴离子染料刚果红溶液过程可用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程式描述, 且用 Freundlich 等温吸附过程描述更为准确. 钢渣吸附各浓度刚果红的 R_L 值均在 $0 \sim 1$ 之间, $1/n = 0.4095 (0.1 < 1/n < 1)$, 说明该吸附过程容易进行.

(4) 钢渣对阳离子染料孔雀石绿的吸附去除效果优于阴离子染料刚果红, 但对同为阳离子染料的亚甲基蓝的吸附去除效果却很差. 钢渣可与刚果红及孔雀石绿在表面结合成较稳定的晶体结构, 而仅与亚甲基蓝结合成松散的不定型小颗粒结构. 与钢渣表面正负电荷吸引作用相比, 钢渣吸附处理染料的效果, 受钢渣-染料结合方式的影响更大.

参考文献:

- [1] Ramakrishna K R, Viraraghavan T. Use of slag for dye removal [J]. Waste Management, 1997(97): 483.
- [2] 朱洪涛, 王跃利, 许佩瑶. 用粉煤灰及过氧化氢联合处理印染废水[J]. 华北电力大学学报. 2002, 29(3): 89.
ZHU Hongtao, WANG Yueli, XU Peiyao. Treatment of dyeing wastewater by combination of fly ash and H_2O_2 [J]. Journal of North China Electric Power University. 2002, 29(3): 89.
- [3] 谢复青. 碱性品红染料废水处理研究[J]. 大众科技, 2007(10): 167.
XIE Fuqing. Basic fuchsin dyeing wastewater treatment review [J]. Popular Science & Technology, 2007(10): 167.
- [4] 谢复青, 李建章. 钢渣吸附-高温再生处理活性翠蓝染料废水[J]. 化工技术与开发, 2006, 35(9): 42.
XIE Fuqing, LI Jianzhang. Adsorption of activated jade blue dyeing wastewater with steel slag [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2006, 35(9): 42.
- [5] 谢复青, 何星存, 陈孟林. 钢渣/焦炭吸附-微波降解法处理孔雀石绿染料废水的研究[J]. 化工时刊, 2006, 20(3): 3.
XIE Fuqing, HE Xingcun, CHEN Menglin. Treatment of malachite green wastewater by steel slag/coke adsorption-microwave radiation [J]. Chemical Industry Times, 2006, 20(3): 3.
- [6] Gupta V K, Srivastava S K, Mohan D. Equilibrium uptake, sorption dynamics, process optimization, and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using activated carbon and activated slag [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1997, 36(6): 2207.
- [7] Acemioğlu B. Adsorption of Congo Red from aqueous solution onto calcium rich fly ash [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 274(2): 371.
- [8] Wang L, Wang A. Adsorption properties of Congo red from aqueous solution onto N, O-carboxymethyl-chitosan [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(5): 1403.
- [9] Pretsch E, Buhlmann P, Affolter C. Structure determination of organic compounds: tables of spectral data [M]. Berlin, New York: Springer, 2000.