



УДК 539.32

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАФЕНОВЫХ ЛИСТОВ РАЗЛИЧНЫХ РАЗМЕРОВ

О. Е. Глухова, И. В. Кириллова, Е. Л. Коссович, А. А. Фадеев

Саратовский государственный университет
E-mail: kossovichel@info.sgu.ru

Исследовались механические свойства графеновых листов макроразмеров. Для всех рассмотренных нанобъектов были определены модули Юнга. Для этой цели графеновые листы были подвержены деформации в двух взаимно перпендикулярных направлениях, определяемых строением атомной решетки материала, а именно в направлениях зигзаг и кресло. Показано, что имеет место размерный эффект для классического модуля Юнга графенового листа. Также было обнаружено, что при больших линейных размерах последнего его упругие свойства становятся близкими к изотропным, а значение модуля Юнга приближается к значению 1.1 ТПа.

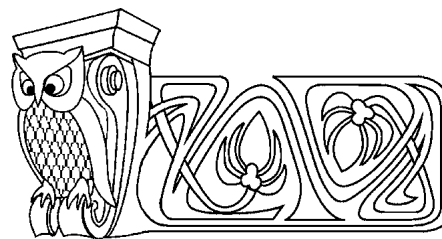
Ключевые слова: модуль Юнга, квантово-химический метод Харрисона, изотропия, ортотропия, атомная решетка, направление зигзаг, направление кресло.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что графен обладает рядом уникальных свойств, среди которых наибольший интерес на данный момент представляют легкость, упругость и прочность, обусловленные однородностью его атомной решетки. Данные свойства позволяют использовать графен как составляющую часть многих композитных материалов [1–5], что чрезвычайно важно при его применении в аэрокосмической отрасли.

Несмотря на широкое распространение различных специализированных методов исследования наноструктур, в настоящее время исследование применимости графена как элемента различных конструкций зачастую сопряжено с его моделированием в рамках теории сплошной среды, что, в свою очередь, требует точного знания его механических свойств. В настоящее время в литературе графен представляется и как изотропный, и как ортотропный материал. При этом обе модели равноценно принимаются авторами. Ведутся жаркие споры о том, какая из этих моделей наиболее применима в тех или иных случаях. Теоретические и экспериментальные исследования проводятся с точки зрения уже принятой нами модели материальных свойств графена и для нее определяются основополагающие механические параметры. К примеру, для изотропной модели это коэффициент Пуассона и модуль Юнга. В качестве примера использования изотропной теории структуры графена можно привести следующие работы: в [6–7] авторы определяют величины для модуля Юнга и коэффициента Пуассона исходя из классического и модифицированного методов Бреннера молекулярной динамики [8, 9]. Метод *ab initio*, использованный авторами в [10], дает несколько другие величины для модуля Юнга. Наконец, было установлено, что в рамках классической изотропной теории сплошной среды модуль Юнга графена равен 1.1 ТПа [5] для случая больших размеров листа.

Теория ортотропии (как частного случая анизотропии) графена появилась при изучении формы гексагональных элементов атомной структуры материала. В данном случае материальных параметров становится значительно больше и в основном они определяются исходя из размерной теории свойств графена, которая заключается в том, что его свойства меняются в зависимости от линейных размеров конкретного образца. Моделирование графеновых пластин как ортотропных уже было приведено (см., например, [11–14]). Определение упругих параметров для ортотропного графена — более трудоемкое занятие по сравнению с нахождением констант для изотропной модели, поэтому работ с экспериментальными исследованиями на данную тему на данный момент сравнительно мало. Среди



Mechanical Properties Study for Graphene Sheets of Various Size

O. E. Glukhova, I. V. Kirillova, E. L. Kossovich, A. A. Fadeev

We studied mechanical properties of large graphene sheets. The Young's modulus was found for each of the considered nanoparticles and sheets. To this end, the deformation was applied in two orthogonal directions — zigzag and armchair directions of the graphene atomic framework. It was established that there exist a size effect on the Young's modulus of graphene. Also, it was found that the mechanical properties of graphene become close to isotropic ones when the linear dimensions of the latter are large enough for it to be considered as a macro-particle. Also, under these conditions, the Young's modulus becomes close to 1.1 TPa.

Key words: Young's modulus, Harrison's quantum-chemical method, isotropy, orthotropy, atomic framework, zigzag direction, armchair direction.



подобных работ можно выделить статью [15], в которой показано, что различие между направлениями деформирования графенового листа значительное и превышает величину 1.1 ТПа в полтора раза и выше. Также за последние несколько лет появились работы, опровергающие ортотропную теорию графена при малых деформациях последнего. Например, в статье [16] показано, что при экспериментальном молекулярно-механическом моделировании растяжения графеновых листов модули Юнга и коэффициенты Пуассона в зигзагообразном и кресельном направлениях одинаковы или незначительно различаются (что, может быть, вызвано лишь погрешностями численного эксперимента). Авторы [16], применяя теорию балок к связям между атомами углерода в гексагоне атомной решетки графена, а также численным методом при помощи конечноэлементного пакета ANSYS, показали, что в продольном и поперечном направлениях графен имеет одинаковые модули Юнга (полученные при помощи аналитических выкладок равны 1.04 ТПа, а при помощи численного решения методом конечных элементов — 1.14 и 1.09 ТПа).

Таким образом, целью данной работы является попытка определить, насколько верна та или иная теория механических свойств графенового листа. Впервые для определения величины упругой деформации графена будет использован квантово-химический метод Харрисона, который зарекомендовал себя как наиболее точный метод расчета энергии атомной структуры наночастиц. Сложность использования этого метода заключается в необходимости затрат большого числа вычислительных ресурсов компьютера, а также в трудоемкости и затрате большого количества времени. По этой причине в большинстве случаев применяются молекулярно-механические методы, которые оказываются менее затратными по вычислительным и временным ресурсам, однако при этом погрешность расчета общей энергии системы значительно превышает таковую для квантовых методов.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАФЕНА

С целью определения правильности той или иной теории для свойств графенового листа при его сравнительно больших линейных размерах мы провели квантово-механическое *ab initio* исследование поведения различных квадратных листов графена, по результатам были найдены их механические свойства. В качестве расчетного метода применялся квантовый метод Харрисона [17]. Способ нахождения модулей Юнга был продемонстрирован в работе [18] и успешно применен для определения таких констант для углеродных нанотрубок различных диаметров и длин. Метод зарекомендовал себя как достаточно точный и дающий результаты, чрезвычайно близкие к экспериментальным. Ниже приведена таблица со сравнительными характеристиками линейных размеров исследованных графеновых листов, а также найденными механическими свойствами.

Сравнительные характеристики исследованных листов графена

Длина, Å	Ширина, Å	Модуль Юнга, ТПа, направление зигзаг	Модуль Юнга, ТПа, направление кресло
11.462	7.206	0.736	0.890
11.405	17.086	0.778	0.709
11.411	14.599	0.804	0.747
11.426	12.135	0.780	0.758
11.444	9.672	0.783	0.784
15.696	17.075	0.855	0.894
15.713	14.604	0.849	0.828
15.731	12.141	0.823	0.892
15.762	9.673	0.847	0.815
15.805	7.201	0.812	0.792
20.008	14.60	0.895	0.794
20.035	17.04	0.921	0.841
20.036	12.14	0.892	0.773
20.088	9.668	0.809	0.737
20.130	7.203	0.831	0.721
24.317	17.067	0.848	0.830



Окончание таблицы

Длина, Å	Ширина, Å	Модуль Юнга, ТПа, направление зигзаг	Модуль Юнга, ТПа, направление кресло
24.329	14.611	0.845	0.808
24.364	12.134	0.820	0.802
24.390	9.673	0.884	0.813
24.492	7.203	0.921	0.785
28.608	17.068	0.924	0.822
28.642	14.593	0.913	0.801
28.690	9.673	0.988	0.811
28.708	12.116	0.937	0,861
28.804	7.204	0.967	0.825
54.030	49.861	0.931	0.923
71.229	71.268	0.993	0.986

Из результатов, приведенных в таблице, можно сделать вывод, что при увеличении размеров графеновых листов значения модулей Юнга, вычисленных при деформировании в двух перпендикулярных направлениях зигзаг и кресло, увеличиваются и приближаются к величине 1.1 ТПа. Также их значения становятся близкими друг к другу, что означает, что имеет место размерный эффект, который заключается в том, что чем больше линейные размеры рассматриваемого образца графена, тем его механические свойства становятся ближе к изотропным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы были получены следующие результаты:

- 1) Модули Юнга графеновых листов имеют незначительную зависимость от размеров последних;
- 2) Видно, что значения вышеуказанной константы зависят не только от размеров листов, но также от соотношения сторон. В случае, когда соотношение сторон приближается к значению 1:1, величины модулей Юнга по обоим направлениям становятся практически одинаковыми;
- 3) При увеличении длин сторон для квадратных графеновых листов модули Юнга увеличиваются, сохраняя свои свойства, и приближаются к значению 1.0 ТПа.

Таким образом, можно заключить, что теория изотропии графена при макроразмерах образцов была подтверждена данным исследованием. Учитывая тот факт, что в нашем исследовании уже при размерах образца 72Å , модуль Юнга увеличивается до значения $E = 1.0$ ТПа, можно сделать вывод о том, что величина $E = 1.1$ ТПа [5] является точным значением для модуля упругости в образцах больших линейных размеров.

Таким образом, при синтезе как однослойного, так и многослойного графена, который в настоящий момент уже успешно проводится в лабораторных условиях [19] в рамках теории Кирхгофа изгиба тонких пластин, целесообразно использовать вышеуказанное значение модуля Юнга.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (XLI очередь мероприятия 1.2.1, технические науки, номер заявки в информационной компьютеризированной системе 2012-1.2.1-12-000-2013-064).

Библиографический список

1. Griffith A. A. The phenomena of rupture and flow in solids // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Ser. A. 1921. Vol. 221. P. 163–198.
2. Cowie J. M. G Polymers : Chemistry and Physics of Modern Materials. N. Y. : Blackie Academic, 1991. 436 p.
3. Geim A. K. Graphene : status and prospects // Science. 2009. Vol. 324. P. 5934.
4. Jiang J. -W., Wang J. -S., Li B. Young's modulus of graphene : a molecular dynamics study // Phys. Rev. Ser. B. 2009. Vol. 80. P. 113–405.
5. Lee C., Wei X., Kysar J. W, Hone J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene // Science. 2008. Vol. 321. P. 385.
6. Reddy C. D., Rajendran S., Liew K. M. Equilibrium configuration and continuum elastic properties of finite sized graphene // Nanotechnology. 2006. Vol. 17. P. 864–870.



7. Arroyo M., Belytschko T. Finite crystal elasticity of carbon nanotubes based on the exponential Cauchy–Born rule // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. P. 115415.
8. Brenner D. W. Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films // Phys. Rev. Ser. B. 1990. Vol. 42. P. 9458–9471.
9. Brenner D. W., Shenderova O. A., Harrison J. A., Stuart S. J., Ni B., Sinnott S. B. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons // J. Phys. : Condens. Matter. 2002. Vol. 14. P. 783–802.
10. Kudin K. N., Scuseria G. E. and Yakobson B. I. C2F, BN and C nanoshell elasticity from ab initio computations // Phys. Rev. Ser. B. 2001. Vol. 64. P. 235406.
11. Shimpi R. P., Patel H. G. A two variable refined plate theory for orthotropic plate analysis // Intern. J. Solids and Structures. 2006. Vol. 43, iss. 22–23. P. 6783–6799.
12. Tsiatas G. C., Yiotis A. J. A microstructure-dependent orthotropic plate model based on a modified couple stress theory // Recent Developments in Boundary Element Methods : A Volume to Honour Professor John T. Katsikadelis / ed. E. J. Sapountzakis. Southampton : WIT Press, 2010. P. 295–308.
13. Setoodeh A. R., Malekzadeh P., Vosoughi A. R. Nonlinear free vibration of orthotropic graphene sheets using nonlocal Mindlin plate theory // Proc. Mech. Part C : J. Mechanical Engineering Science. 2012. Vol. 226. P. 1896–1906.
14. Narendar S., Gopalakrishnan S. Scale effects on buckling analysis of orthotropic nanoplates based on nonlocal two-variable refined plate theory // Acta Mech. 2012. Vol. 223. P. 395–413.
15. Wang Q. Effective in-plane stiffness and bending rigidity of armchair and zigzag carbon nanotubes // Intern. J. Solid Struct. 2004. Vol. 41. P. 5451–5461.
16. Shokrieh M. M., Rafiee R. Prediction of Young's modulus of graphene sheets and carbon nanotubes using nanoscale continuum mechanics approach // Materials and Design. 2010. Vol. 31. P. 790–795.
17. Глухова О. Е., Терентьев О. А. Теоретическое исследование электронных и механических свойств C-N однослойных нанотрубок // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2007. Т. 10, № 4. С. 85–89.
18. Глухова О. Е. Жесткость Y-образных углеродных нанотрубок при деформации растяжения/сжатия // Нано- и микросистемная техника. 2009. № 1. С. 19–22.
19. Das S., Seelaboyina R., Verma V., Lahiri I., Hwang J. Y., Benerjee R., Choi W. Synthesis and characterization of self-organized multilayered graphene-carbon nanotube hybrid films // J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21. P. 7289–7295.

УДК 539.37

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ГРАФЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУР

О. Е. Глухова, И. В. Кириллова, М. М. Слепченков, В. В. Шунаев

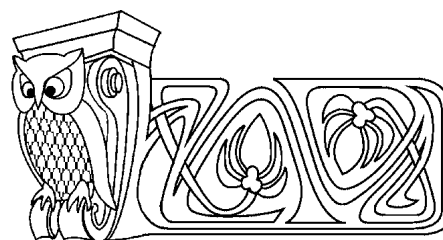
Саратовский государственный университет
E-mail: glukova@info.sgu.ru

В данной работе представлены результаты теоретического исследования свойств деформированных графеновых структур. Исследованы механические свойства бислойных графеновых нанолент с помощью метода молекулярной динамики. Для оценки механических свойств бислойного графена мы применяли нагрузку в виде осевого сжатия. В результате исследования установлено, что бислойный графен становится волнообразным по мере увеличения величины сжатия. Число полуволн, возникающих на поверхности структуры, зависит от размера графенового листа.

Ключевые слова: графен, локальные напряжения, осевое сжатие, молекулярная динамика, кривизна.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из самых перспективных на сегодняшний день материалов для наноэлектроники является графен. С открытием графена началось интенсивное развитие новой науки — графеники. Благодаря своей двумерной структуре атомарной толщины, атомы углерода в которой упакованы в гекса-



Theoretical Investigation of the Deformed Graphene Nanostructures

O. E. Glukhova, I. V. Kirillova, M. M. Slepchenkov, V. V. Shunaev

The results of the theoretical investigations of properties of the deformed graphene structures are presented in this work. We investigated mechanical properties of the bi-layer graphene structures by means of the molecular dynamics method. To evaluate mechanical properties of graphene we applied a compression load to graphene. As a result of the investigations it was found that graphene became a wave-like with the increase of the compression. The number of half-wave, generated on the graphene surface depends on the size of graphene.

Key words: graphene, local stress, axial compression, molecular dynamics, curvature.