

多晶石墨烯拉伸断裂行为的分子动力学模拟

何欣 白清顺 白锦轩

Molecular dynamics study of the tensile mechanical properties of polycrystalline graphene

He Xin Bai Qing-Shun Bai Jin-Xuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 116101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.116101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.116101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I11>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

双层 h-BN/Graphene 结构稳定性及其掺杂特性的第一性原理研究

First-principles study on the structure stability and doping performance of double layer h-BN/Graphene

物理学报.2016, 65(13): 136101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.136101>

含单排线缺陷锯齿型石墨烯纳米带的电磁性质

Electromagnetic properties of zigzag graphene nanoribbons with single-row line defect

物理学报.2016, 65(1): 016101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.016101>

第一性原理研究 O<sub>2</sub> 在 TiN<sub>4</sub> 掺杂石墨烯上的氢化

First-principles study on the hydrogenation of the O<sub>2</sub> on TiN<sub>4</sub> embedded graphene

物理学报.2015, 64(21): 216101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.216101>

掺杂六角形石墨烯电子输运特性的研究

Electronic properties of doped hexagonal graphene

物理学报.2015, 64(4): 046102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.046102>

双空位掺杂氟化石墨烯的电子性质和磁性

Electronic and magnetic properties of fluorinated graphene sheets with divacancy substitutional doping

物理学报.2014, 63(18): 186101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.186101>

## 多晶石墨烯拉伸断裂行为的分子动力学模拟\*

何欣<sup>†</sup> 白清顺<sup>‡</sup> 白锦轩

(哈尔滨工业大学机电工程学院, 哈尔滨 150001)

(2016年1月19日收到; 2016年3月13日收到修改稿)

采用分子动力学模拟方法研究了不同晶界对石墨烯拉伸力学特性及断裂行为的影响. 定义了表征晶界能量特性的新参量缺陷能, 并以此为基础分析了晶界结构的能量特性. 探讨了晶界对弹性模量和强度极限等的影响以及强度对晶界能量特性的依赖关系. 结果表明: 晶界能量特性可以间接反映晶界强度; 同时, 晶界中缺陷会使实际承载碳键数量小于名义承载碳键数, 从而在较大范围内影响弹性模量. 分析了不同晶界的断裂过程, 发现了裂纹扩展方向的强度依赖性: 低强度晶界主要是以碳键直接断裂为主要方式的沿晶断裂, 而高强度晶界通常是碳键直接断裂和 Stone-Wales 翻转过程交替进行下的穿晶断裂. 研究结果可为石墨烯器件的设计制造提供理论指导.

**关键词:** 多晶石墨烯, 拉伸, 断裂, 力学特性

**PACS:** 61.48.Gh, 61.72.Mm, 62.25.-g, 81.40.Jj

**DOI:** 10.7498/aps.65.116101

## 1 引言

石墨烯由于具有良好的力学性能, 在复合材料、应力应变传感器、高质量谐振器等方面具有广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>. 化学气相沉积 (CVD) 是宏量制备高质量石墨烯的主要方法, 但该方法制备的石墨烯通常为多晶石墨烯<sup>[4,5]</sup>, 因而晶界 (GBs) 对石墨烯拉伸断裂行为的影响引起了人们极大的研究兴趣<sup>[6]</sup>.

石墨烯晶界主要由 Stone-Wales (S-W) 缺陷组成<sup>[7-9]</sup>. 单个 S-W 缺陷对整体弹性模量的影响较小, 但会引起缺陷周围局部弹性模量的变化, 同时还会显著降低极限应变和断裂强度<sup>[10,11]</sup>. 较多的研究认为由 S-W 缺陷组成的晶界对弹性模量的影响也较弱, 但是对强度有较大影响<sup>[7,12]</sup>. 晶界中的缺陷会引起碳键长度的变化进而导致初始应力, 临近区域的初始应力会相互抵消而使晶界强度随晶向偏转角 ( $\theta$ ) 增大而提高<sup>[13-17]</sup>. 根据向错偶极子

理论能够得到该初始应力和强度的理论值<sup>[14]</sup>, 再借助透射电子显微镜 (TEM) 即可观测到该初始应力场的分布<sup>[18]</sup>. 与此同时, 有研究表明强度和晶向偏转角的关系与手性相关. Cao 和 Yuan<sup>[19]</sup> 认为锯齿型 (ZZ 型) 多晶石墨烯强度随  $\theta$  增加而增大, 但扶手椅型 (AC 型) 与此相反; 而 Han 等<sup>[20]</sup> 认为 AC 手性强度随  $\theta$  的增大而增大, 但 ZZ 型强度和  $\theta$  没有单调依赖关系. Lee 等<sup>[12]</sup> 通过大量的实验研究得出了多晶石墨烯强度仅略低于单晶石墨烯的结论. Zhang 等<sup>[21]</sup> 也研究了大量的对称及非对称晶界, 结果表明晶界的本征强度和晶向偏转角没有确定关系, 而主要是受弯曲角影响. 对更加复杂真实的弯曲晶界而言, 极限应变和本征强度同样与晶向偏转角无关<sup>[22]</sup>, 同时对预置裂纹也不敏感<sup>[23]</sup>. 对石墨烯的断裂行为的研究表明, 具有单个 S-W 缺陷的石墨烯裂纹扩展方向和手性相关, 首键断裂位置可能是 6-7 环共用碳键<sup>[24]</sup>, 也可能是 5-7 环共用碳键<sup>[10]</sup>, 同时还受加载方式的影响<sup>[11]</sup>. 但总的来说, 由于晶界中的 S-W 缺陷在拉伸过程中不能发生迁

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51535003, 51575138) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: x.he@hit.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: qshbai@hit.edu.cn

移, 断裂过程均为脆断<sup>[25,26]</sup>. 关于裂纹的扩展方向, 部分研究认为会沿晶界扩展<sup>[8,27]</sup>, 也有研究认为大多数情况下裂纹沿手性方向扩展所需能量较低<sup>[26]</sup>, 因此裂纹可以跨过晶界<sup>[22,26,28]</sup>, 且扩展方向能够以30°为单位发生偏转<sup>[20,26]</sup>.

关于晶界对石墨烯力学特性影响的研究尚不充分, 且未见关于晶界能量特性对力学性能影响的系统性研究, 而对两种裂纹扩展方向的差异亦未能解释. 本文采用分子动力学模拟方法研究了4类共计29种晶界结构的拉伸断裂过程, 完善了晶界能量特性的表征手段, 并以此为基础, 从能量观点出发分析了晶界对拉伸力学参数的影响规律, 进而揭示了多晶石墨烯断裂行为的强度依耐性. 这些研究结果对石墨烯器件的设计制造等具有重要的理论参考价值.

## 2 多晶石墨烯拉伸模型

石墨烯的晶界结构可以有多种组成形式, 本文根据晶界缺陷排列方式的不同选择了如表1所列的29种典型晶界结构, 并将其分为4类. 其中I型晶界由不少于一个的6环将成对紧连的5-7环分开而形成的对称晶界; II型晶界由不少于一个的6环将成对紧连的5-7环分开而形成的非对称晶界; III型晶界由不少于一个的6环将非紧连的5-7环分开形成的对称晶界; IV型晶界由若干个6环将两组以上的5-7环组分开形成的对称晶界. I型、II型为锯齿型, III型IV型为扶手椅型. 本文采用“类型号-平移矢量对”的记法标记各种晶界. 图1所示为4种代表性晶界结构.

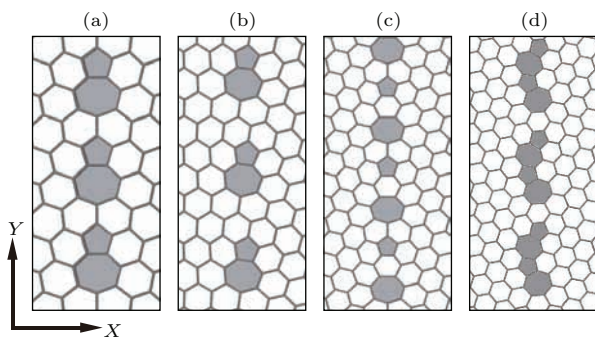


图1 4种代表性晶界结构 (a)–(d) 分别为I-(2,1)|(2,1), II-(3,1)|(2,2), III-(3,1)|(3,1), IV-(4,1)|(4,1)型晶界

Fig. 1. Structures for the 4 representative GBs considered in this work: (a)–(d) The GBs of I-(2,1)|(2,1), II-(3,1)|(2,2), III-(3,1)|(3,1) and IV-(4,1)|(4,1), respectively.

表1 石墨烯晶界结构和主要参数

Table 1. Structural, energetic, and mechanical parameters of the 29 GBs.

序号	晶界类型号	晶向偏转角 $\theta/(^\circ)$	晶界形成能 $E_{\text{form}}/\text{eV}\cdot\text{nm}^{-1}$	晶界缺陷能 $E_{\text{single}}/\text{eV}$	晶界强度 $\sigma/\text{GPa}$
1	ZZ型单晶	—	—	—	116
2	AC型单晶	—	—	—	97.6
3	I-(2,1) (2,1)	21.8	4.45	2.84	96.8
4	I-(3,2) (3,2)	13.2	3.82	4.02	87.7
5	I-(4,3) (4,3)	9.4	3.07	4.53	86.3
6	I-(5,4) (5,4)	7.3	2.63	4.96	86.6
7	I-(6,5) (6,5)	6.0	2.30	5.21	85.4
8	I-(7,6) (7,6)	5.1	1.99	5.38	85.5
9	I-(8,7) (8,7)	4.4	1.82	5.59	85.2
10	I-(9,8) (9,8)	3.9	1.61	5.70	86.6
11	I-(10,9) (10,9)	3.5	1.52	6.03	83.5
12	II-(3,1) (2,2)	16.1	4.62	3.83	90.1
13	II-(4,2) (3,3)	10.9	3.54	4.45	89.8
14	II-(5,3) (4,4)	8.2	2.88	4.81	88.4
15	II-(6,4) (5,5)	6.6	2.46	5.12	87.8
16	II-(7,5) (6,6)	5.5	2.10	5.26	87.3
17	II-(8,6) (7,7)	4.7	1.86	5.45	87.1
18	II-(9,7) (8,8)	4.1	1.66	5.48	85.8
19	II-(10,8) (9,9)	3.7	1.50	5.60	84.1
20	III-(3,1) (3,1)	27.80	5.48	4.78	53.2
21	III-(4,1) (4,1)	21.79	4.95	5.40	51.2
22	III-(5,1) (5,1)	17.90	4.60	6.13	48.9
23	III-(6,1) (6,1)	15.18	4.23	6.65	45.9
24	III-(7,1) (7,1)	13.17	3.75	6.74	44.8
25	IV-(3,1) (3,1)	27.80	3.90	1.70	98.5
26	IV-(4,1) (4,1)	21.79	4.61	2.56	71.4
27	IV-(5,1) (5,1)	17.90	4.47	3.01	63.1
28	IV-(6,1) (6,1)	15.18	4.33	3.33	58.9
29	IV-(7,1) (7,1)	13.17	3.93	3.57	55.8
30	IV-(10,1) (10,1)	11.64	3.17	3.99	48.5
31	IV-(13,1) (13,1)	10.42	2.76	4.41	47.9

石墨烯在自由状态下并非理想的二维平面<sup>[29]</sup>, 而缺陷会进一步导致石墨烯沿晶界的弯曲褶皱<sup>[7]</sup>.

若从自由状态开始拉伸,则在拉伸的初期阶段会出现应变增大、但应力几乎为零的现象.因此在拉伸前先沿垂直于晶界方向施加5 GPa的单向拉伸应力,并将该状态作为初始状态,而未受拉伸的状态为自由状态.该初始应力只影响应力应变曲线的起点,不影响其他力学参数.模型几何尺寸约为12 nm × 12 nm,总原子数约为5000个.为使超胞X及Y向适用周期性边界条件,模型中设置了两条对称反向晶界,两晶界间距离为6 nm.由于晶界间距小至2 nm时对强度影响也非常小<sup>[21]</sup>,因此可以认为本模型中相邻晶界间没有相互作用.采用AIREBO<sup>[30]</sup>势描述碳原子间相互作用,截断半径设为1.92 Å以消除应变钢化现象<sup>[31]</sup>.拉伸过程中采用固定粒子数-体积-温度(NVT)系综维持系统温度为300 K,并允许横向尺寸收缩来调节Y向应力以实现单轴拉伸<sup>[14]</sup>.时间步为1 fs,应变率为10<sup>9</sup>/s,体系的应力计算采用维里应力,石墨烯厚度取3.4 Å.在该设置方式下,模拟得到的ZZ手性和AC手性单晶石墨烯的极限应变、弹性模量和拉伸强度分别为0.30, 926 GPa, 116 GPa与0.21, 942 GPa, 98 GPa,这一结果和实验值<sup>[32]</sup>及理论模拟值<sup>[14,21,33,34]</sup>非常符合,因此可以认为本模型是准确可靠的.

### 3 晶界对石墨烯拉伸力学参数的影响

#### 3.1 晶界能量特性的表征

晶界能量是晶界结构的重要表征,能量越高表明晶格畸变越严重,原有的sp<sup>2</sup>杂化电子结构受到破坏越多,进而会引起强度的变化.图2是部分晶界的能量分布图.模拟结果显示同一类型晶界的能量分布类似,而异种类型晶界的能量分布有较大差异.如图2(b)所示的III型晶界,位于5环上的原子由于受到压缩,能量升高.而图2(a)所示的I型晶界,5环和7环共用碳键的拉压作用相互抵消,使得能量降低,因此位于5-7环中轴线的原子能量最高(图中黑色箭头所示).而如图2(c)和图2(d)所示,两对相互靠近的5-7环进一步抵消了碳键的拉压作用,原来的高能量碳原子(蓝色箭头所示)能量再次降低,而使偏离中轴线的碳原子能量最高.

研究表明晶界形成能( $E_{\text{form}}$ )与晶向偏转角有近似的正弦函数依赖关系<sup>[35]</sup>.然而晶界形成能仅

是晶界长度方向能量的平均度量,不能完全表征晶界的能量特性.为此本文定义了晶界上单个缺陷的形成能 $E_{\text{single}}$ ,简称缺陷能.缺陷能表示对单个缺陷能量的平均度量,其计算式为

$$E_{\text{single}} = (E_{\text{total}} - N_{\text{gr}}E_{\text{gr}})/2N_{5-7}, \quad (1)$$

其中, $E_{\text{total}}$ 是超胞中石墨烯的总能量; $N_{\text{gr}}$ 是超胞中石墨烯的原子数量; $E_{\text{gr}}$ 是单晶石墨烯中单个原子的能量; $N_{5-7}$ 是晶界中5-7环的数量;2表示一个超胞中有两条晶界.据此可以得到 $E_{\text{single}}$ 与晶向偏转角 $\theta$ 的关系如图3(a)所示.显然,晶界缺陷能随晶向偏转角增大均线性减小,且缺陷组成相同或相似的晶界其缺陷能更加一致. $E_{\text{single}}$ 实际包含了单个缺陷的自能以及缺陷间的相互作用.因此可以进一步表示为

$$E_{\text{single}} = k_i\theta + E_i, \quad (2)$$

式中右边第一项为缺陷间的相互作用, $k_i$ 为负值,表示相互作用使得缺陷的能量降低;第二项为缺陷的自能,表示存在于无限大石墨烯中的单个缺陷的形成能.当晶向偏转角趋于零时的缺陷能即为自能,据此得I, II型, III型, IV型晶界的自能分别为6.28, 8.69和5.27 eV,与文献报道结果比较一致<sup>[35-38]</sup>.

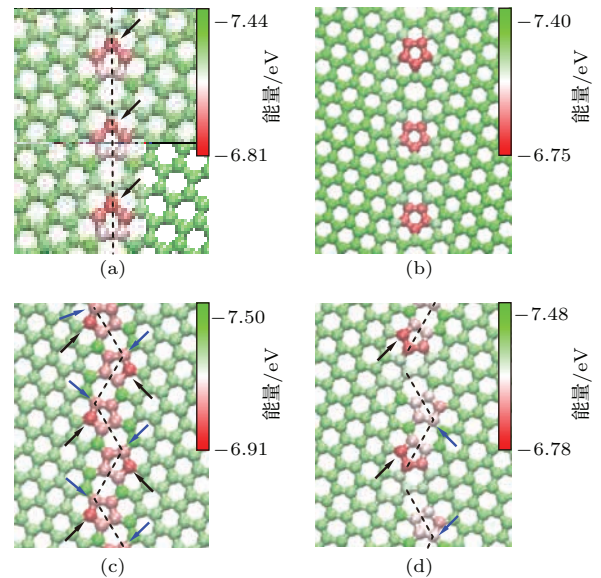


图2 (网刊彩色)晶界上的能量分布 (a)–(d)分别为I-(2,1)|(2,1), III-(3,1)|(3,1), IV-(3,1)|(3,1), IV-(4,1)|(4,1)型晶界

Fig. 2. (color online) Potential energy contours: (a)–(d) The GBs of I-(2,1)|(2,1), III-(3,1)|(3,1), IV-(3,1)|(3,1), IV-(4,1)|(4,1), respectively.



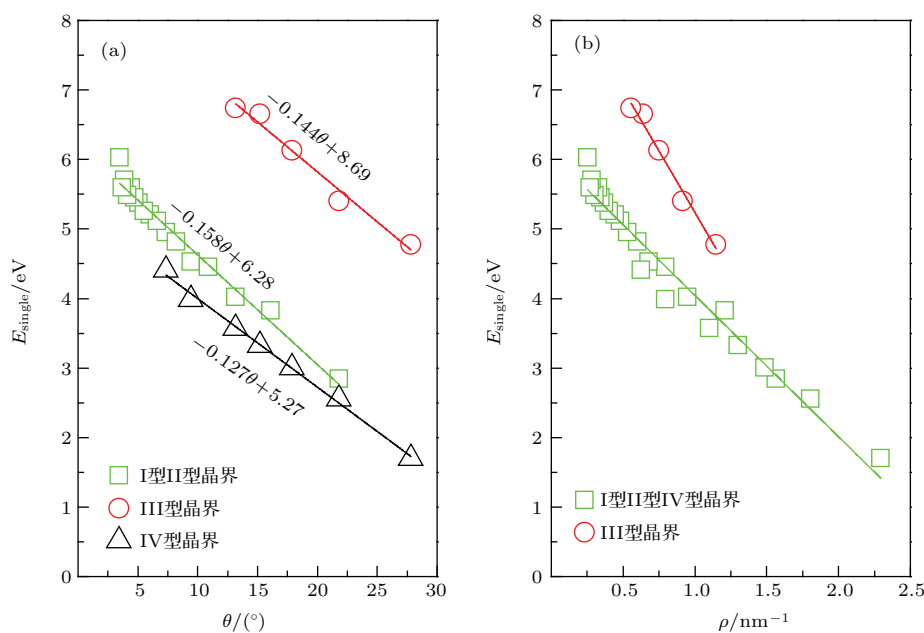


图3 (网刊彩色) 晶界的能量特性 (a) 缺陷能和晶向偏转角的依赖关系; (b) 缺陷能和缺陷密度的依赖关系  
 Fig. 3. (color online) Properties of the GBs energy: (a) Relationship between  $E_{\text{single}}$  and  $\theta$ ; (b) relationship between  $E_{\text{single}}$  and  $\rho$ .

进一步将I、II、IV型晶界合为一类, III型晶界为一类, 考查  $E_{\text{single}}$  和缺陷密度  $\rho$  的关系, 如图3(b)所示. 其中缺陷密度  $\rho$  表示单位长度晶界上的缺陷数量, 可以用式  $\rho = N_{5-7}/L_{\text{GB}}$  计算, 其中  $L_{\text{GB}}$  为晶界长度. 显然缺陷能  $E_{\text{single}}$  随缺陷密度增加亦线性减小, 这与文献报道的应力场相互抵消的理论一致. I、II、IV型晶界由于均由紧邻的5-7环组成, 具有相似的晶界结构, 其缺陷能  $E_{\text{single}}$  和缺陷密度的关系完全一致. 而III型晶界中7环与5环分离, 拉压作用不能有效抵消, 因此III型晶界缺陷能明显高于其他类型晶界. 以上分析表明, 缺陷能对晶界结构具有更加明显的区分度, 同时也更能表征晶界的细部能量特性.

### 3.2 晶界强度对晶界能量的依赖性

图4是4类多晶石墨烯拉伸过程的应力应变曲线. 从图中可以看出, 除IV-(3,1)|(3,1)型晶界外, 其余多晶石墨烯的强度和极限应变都显著低于单晶石墨烯, 即晶界对石墨烯强度有较大的削弱作用. 总体来看, 多晶和单晶的应力应变曲线基本重合, 尤其是强度较高的I型和II型晶界. 强度最低的III型多晶石墨烯的应力应变曲线斜率低于单晶, 表明III型晶界的弹性模量有所降低. 同时观察可以发现, 对于单晶石墨烯以及强度较高的I-

(2,1)|(2,1)和IV-(3,1)|(3,1)型晶界, 曲线均没有表现出常见的锯齿波动, 即拉伸过程发生的是脆断, 且裂纹扩展迅速. 而其余晶界应力应变曲线的波动将在第4节中分析.

由于晶界能量可以间接反映晶界强度, 考察两者之间的关系如图5所示. 由图5(a)可见, 对同一类型的晶界而言, 虽然其强度和晶界形成能总体具有一定的依赖关系, 但IV-(3,1)|(3,1)型晶界却严重偏离该类晶界的总体趋势. 分析发现, 这是因为晶界形成能同时受到缺陷密度和缺陷能的影响. IV-(4,1)|(4,1)型晶界相较IV-(3,1)|(3,1)型晶界缺陷密度减小约21%, 而缺陷能却升高了约51%, 结果使得IV-(3,1)|(3,1)型晶界的缺陷能总体减小, 因此偏离了该类晶界强度对晶界能的依赖关系. 由于晶界强度更多地受局部强度而非平均强度的影响, 因此晶界能这一均化的晶界能量指标不能完全反映晶界强度. 考察强度随缺陷能的变化关系如图5(b)所示, 显然IV-(3,1)|(3,1)型晶界能够很好地与总体趋势吻合. 同时可见, 缺陷能越低的晶界种类(如IV型晶界)强度越高, 且强度对缺陷能的变化也更敏感. 对同类晶界结构而言, 随着缺陷能升高, 晶界强度均单调下降. 如I-(2,1)|(2,1)和IV-(3,1)|(3,1)型晶界有最低的缺陷能, 也拥有最高的强度: 96.8 GPa和98 GPa, 这与单晶石墨烯的强

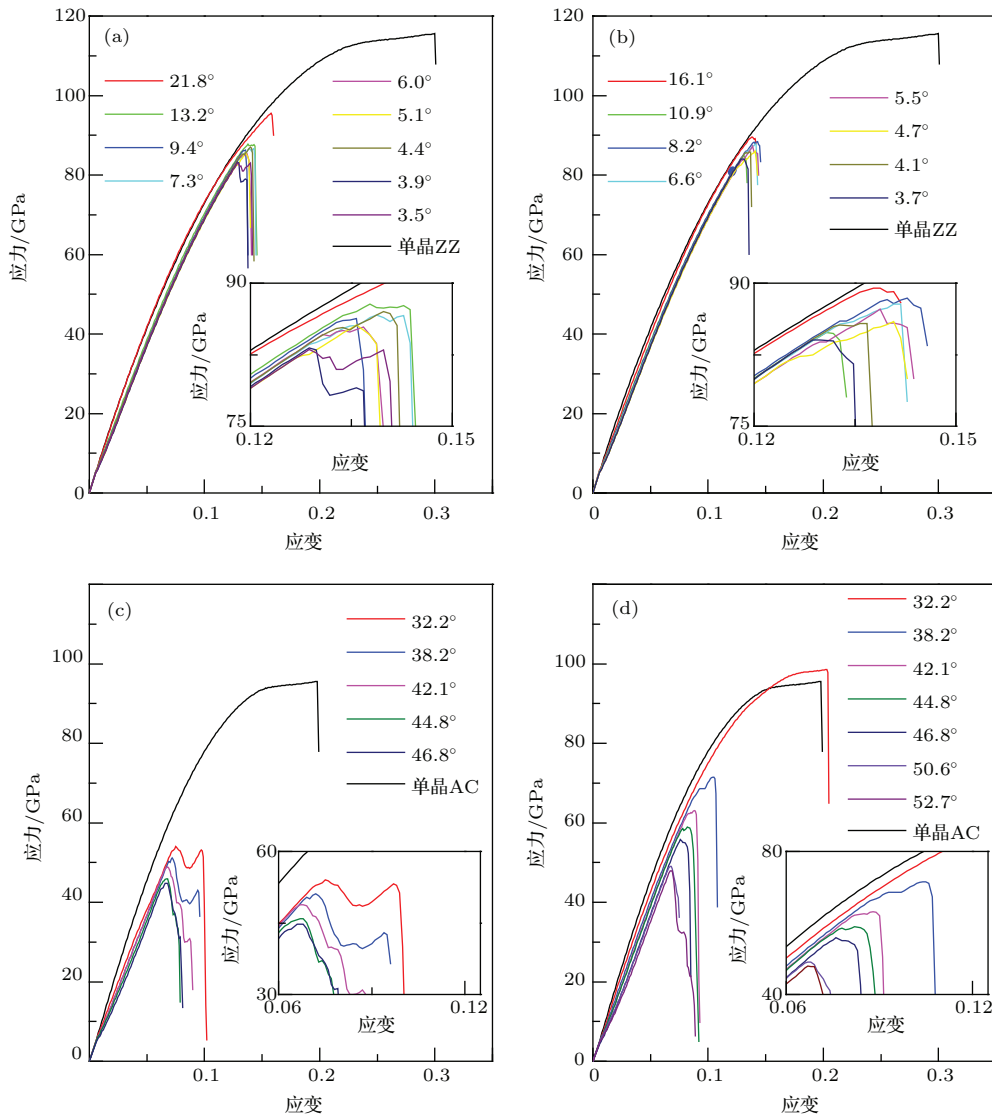


图4 (网刊彩色) 多晶石墨烯的应力应变曲线 (a)—(d) 分别为 I、II、III、IV 型晶界

Fig. 4. (color online) Stress-strain curves of polycrystalline graphene: (a) class I; (b) class II; (c) class III; (d) class IV.

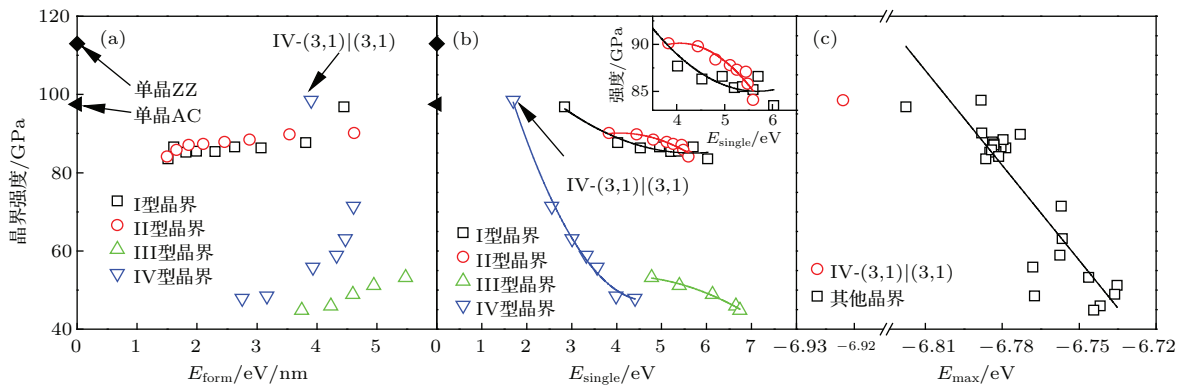


图5 (网刊彩色) 晶界强度和晶界能量参数间的关系 (a) 强度对晶界形成能  $E_{\text{form}}$  的依赖关系; (b) 强度对缺陷能  $E_{\text{single}}$  的依赖关系; (c) 强度对最高原子能量  $E_{\text{max}}$  的依赖关系

Fig. 5. (color online) Relationship between strength and energy parameters: (a) Relationship between strength and  $E_{\text{form}}$ ; (b) relationship between strength and  $E_{\text{single}}$ ; (c) relationship between strength and  $E_{\text{max}}$ .

度相当. 这一结果和文献报道结果也较符合 [13,14]. 然而进一步分析可见, 强度对缺陷能的单调依赖关系不能跨越晶界种类, 如 IV-(4,1)|(4,1) 型晶界缺陷能低于 I-(3,2)|(3,2) 型晶界, 但后者强度高于前者. 我们认为这是因为缺陷能仍然是对单个缺陷能量的平均, 因此考察了晶界中单个原子最高能量  $E_{\max}$  和晶界强度关系, 如图 5 (c) 所示, 其中  $E_{\max}$  是对缺陷中局域能量极值的度量. 由图可见, 除 IV-(3,1)|(3,1) 型晶界外, 其余晶界强度均线性的依赖于  $E_{\max}$ . 这表明石墨烯的本征强度主要依赖于晶界上的 C—C 键强度, 强度最弱的碳键在拉伸载荷下将首先断裂形成裂纹. 而  $E_{\max}$  越大表明晶格偏离单晶石墨烯的程度越大, 碳键强度越低, 进而晶界整体的强度也随之减小.

### 3.3 晶界对弹性模量的影响

拉伸起始阶段 (应变为 0.5% 时) 弹性模量随晶向偏转角的变化如图 6 (a) 所示. 单晶石墨烯的弹性模量  $E$  约为 934 GPa, 而多晶石墨烯弹性模量有明显减小. 缺陷组成类似的晶界其弹性模量随晶向偏转角有相同的线性变化趋势, 缺陷密度越高弹性模量越接近单晶石墨烯, 这一结果显然和 3.2 节所述矛盾. 分析发现, 晶界中晶格的畸变会使石墨烯呈现锥形 (cones) 或薯片形 (nanopringle) [35]. 在拉伸的初期, 受压的碳键 (晶界中的凸起部分) 并不分担载荷. 本模型中施加的 5 GPa 的初始拉

力仅能抑制沿晶界的整体弯曲而不足以消除晶界的局部翘曲. 因而晶格畸变越严重的晶界在拉伸的初期受载碳键就越少, 进而弹性模量就越低. IV-(3,1)|(3,1) 晶界由于畸变小形成的褶皱很小, 其弹性模量可以达到 886 GPa, 与单晶石墨烯相当. 而 III-(7,1)|(7,1) 和 IV-(13,1)|(13,1) 两种晶界由于晶格畸变严重, 形成了较强的褶皱, 弹性模量约为 470 GPa, 仅相当于单晶石墨烯弹性模量的 50%. 由于应变大于 3.8% 时可有效消除晶界的局部褶皱 [14], 因此本文重点分析了应变 5% 后的弹性模量, 如图 6 (b) 所示. 当晶界中的局部翘曲因为应变消除后, 晶界中承载碳键增加, 而石墨烯具有较大的比例极限, 故其弹性模量基本和对应手性的单晶石墨烯相当. I 型、II 型和 IV 型晶界的弹性模量基本不再随晶向偏转角变化, 而 III 型晶界弹性模量随晶向偏转角增大有所降低, 这与 3.2 节所述一致, 且和大多数研究结论符合 [13,14]. 因此, 在应变初期, 多晶石墨烯由于缺陷导致的局部晶格重构使得实际承载碳键数小于名义承载碳键数, 从而表现出弹性模量显著减小的现象. 当应变足够大时, 实际承载碳键数趋于名义承载碳键数, 此时晶界对弹性模量的影响可以忽略. 由于石墨烯应力应变传感器的理论模型中的弹性模量都是基于单晶石墨烯的 [39,40], 而多晶石墨烯的晶界结构通常不可控, 其对弹性模量的影响难以预测, 因此多晶石墨烯不宜应用于对应力应变敏感的元器件上.

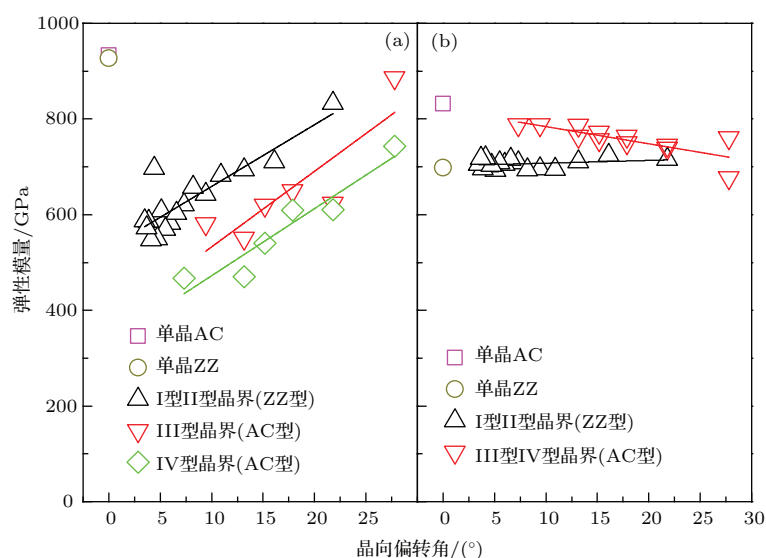


图 6 (网刊彩色) 弹性模量  $E$  和晶向偏转角的关系 (a) 初始状态下弹性模量和晶向偏转角的关系; (b) 应变 5% 后弹性模量和晶向偏转角的关系.

Fig. 6. (color online) Relationship between Young's modulus  $E$  and  $\theta$ : (a) Relationship between Young's modulus  $E$  and  $\theta$  at the begging of the tension simulation; (b) relationship between Young's modulus  $E$  and  $\theta$  when the strain is 5%.



### 4 多晶石墨烯的断裂行为分析

图7所示为部分代表性晶界的断裂过程及其X向应力分布图. 模拟结果显示, 多晶石墨烯裂纹的形成和扩展都和晶界强度有明显的依赖关系, 并同时受到载荷方向和热振动等的影响.

以III-(7,1)|(7,1)型晶界为例的低强度晶界, 由于缺陷导致的晶格畸变引起了明显的应力集中, 使得X向应力沿晶界方向分布极不均匀. 图7(a)所示为碳键断裂的临界点, 应力分布范围为-41—149 GPa, 这显示出当缺陷中7-6环共用碳键已经接近断裂临界应力时, 两个缺陷之间的部分

区域却仍然受到压应力而未参与承载. 如图7(b), 当7-6环共用碳键发生首键断裂后, 裂纹前缘有沿晶界方向(此时和手性方向一致)向上下两侧推移的趋势. 但由于上方(靠近5环一端)应力较低, 裂纹只能向下单向扩展, 因此缺陷中所有的五环结构均未受到破坏, 如图7(c)所示. 当裂纹逐渐扩展至接近下一缺陷的受压区域时, 由于该区域的碳键还有较高的剩余强度, 裂纹将不再继续扩展, 而是在另一缺陷的7-6环共用碳键上萌生新的裂纹并循环重复以上过程. 当所有的缺陷都萌生出裂纹源后, 裂纹将继续沿单向传播直到与下一个裂纹源贯通而发生沿晶断裂(或称晶间断裂). 这样, 在低强度

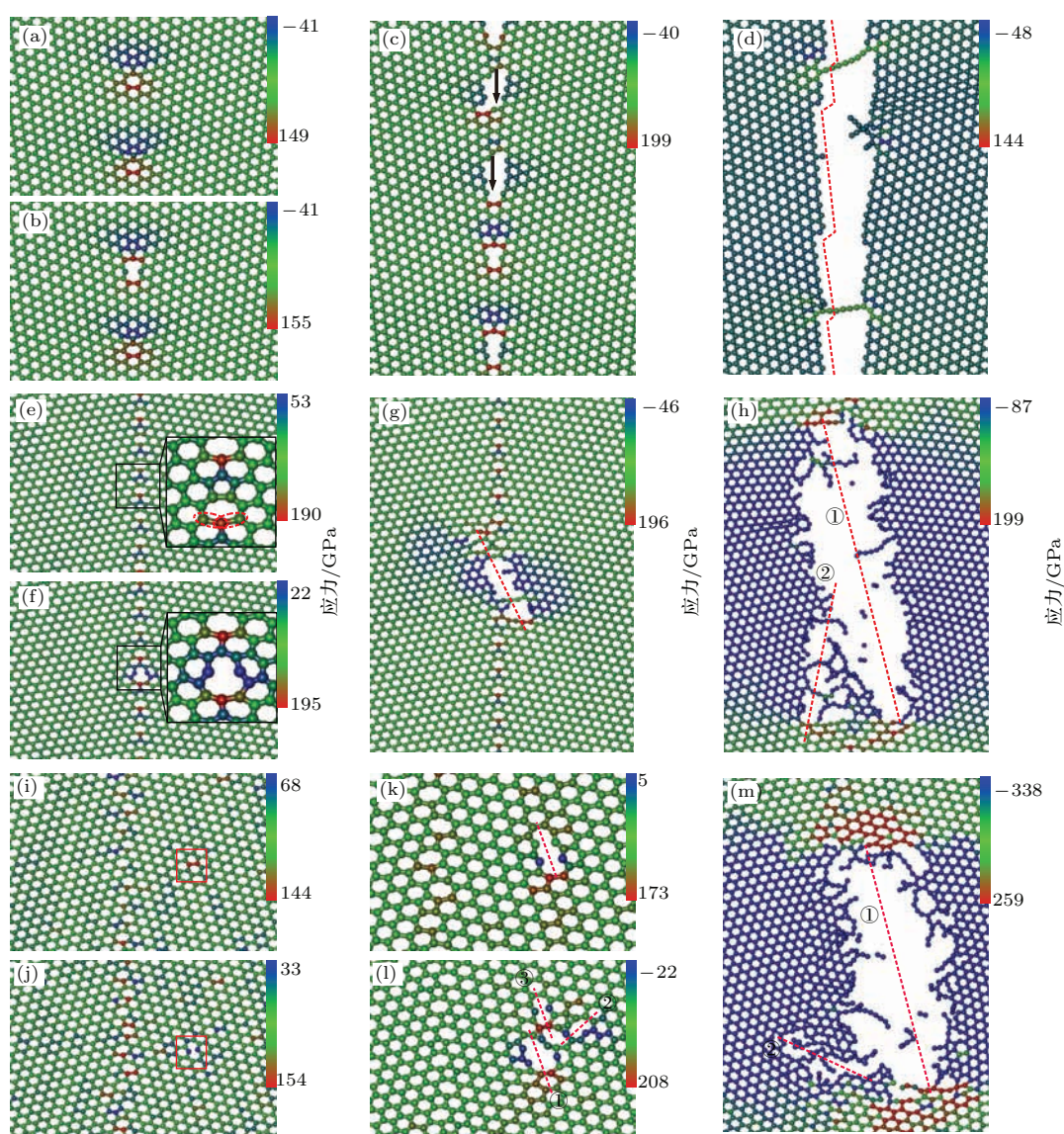


图7 (网刊彩色) 多晶石墨烯拉伸断裂过程及X向应力分布 (a)—(d), (e)—(h), (i)—(m) 分别是III-(7,1)|(7,1), I-(2,1)|(2,1), IV-(3,1)|(3,1)型晶界

Fig. 7. (color online) Fracture process and the stress contour of the polycrystalline graphene: (a)—(d), (e)—(h) and (i)—(m) The GBs of III-(7,1)|(7,1), I-(2,1)|(2,1) and IV-(3,1)|(3,1), respectively.



晶界上就表现出裂纹在两个缺陷之间的局部区域沿手性方向扩展,而在整个晶界长度上沿晶界扩展,并最终形成如图7(d)所示的锯齿型断面.这一断裂过程在图4(c)的应力应变曲线中表现为首键断裂后曲线的波动.我们注意到Huang等<sup>[8]</sup>在实验中观察到的裂纹沿晶界扩展时正好是低强度晶界,这很好地验证了本文的理论分析结果.

对高强度晶界I-(2,1)|(2,1),有研究认为其断裂首键应位于图7(e)中红色虚线所示的7-6环共用碳键<sup>[13,14]</sup>.而对IV-(3,1)|(3,1)型晶界,首键断裂位置为7-6环共用碳键<sup>[14]</sup>,或远离晶界而位于晶粒内部<sup>[13]</sup>.我们的模拟结果显示,对于以上两种高强度晶界,模拟条件的轻微改变都可能导致断裂首键的不同.当采用3.1节所述模型时,I-(2,1)|(2,1)断裂首键为图7(f)所示的7-5环共用碳键,而IV-(3,1)|(3,1)断裂首键位于图7(j)所示的晶粒内部.但是当沿Y方向施加2 GPa的附加横向应力后断裂首键均位于晶界上的7-6环共用碳键,这主要是由于载荷方向上碳键有效长度<sup>[21]</sup>以及热振动的影响导致的.对I-(2,1)|(2,1)型晶界,虽然7-6环受到的初始拉应力较大,但是该碳键与载荷方向存在夹角,而5-7环共用碳键虽然初始应力较小但碳键和载荷方向完全重合,碳键有效长度更大.这一差异使拉伸过程中碳键应力增长速度不一样,最终导致5-7环共用碳键首先断裂.当施加Y向应力后,5-7环碳键在Y向的有效碳键长度为零,Y向载荷不会导致5-7环的直接受载,故此时7-6环先断裂.对IV-(3,1)|(3,1)型晶界,X向应力在整个晶界上分布较均匀,如图7(i)所示,应力范围在68—144 GPa之间.晶界上的碳键和晶粒内部碳键近似等强度,由于热振动的影响可能在晶粒内部形成瞬时高应力碳键而断裂.

高强度晶界的应力分布均匀,首键断裂前晶界上所有碳键都已参与承载.如图7(g)和图7(k)所示,裂纹源萌生后将沿手性方向扩展并最终跨过晶界而发生穿晶断裂.与低强度晶界不同的是,高强度晶界不能形成局部整齐的断面.因为载荷方向与裂纹优先扩展的手性方向并不完全垂直,且随着裂纹的形成和扩展,局部晶格结构重排会使应力分布发生变化,其结果是裂纹在局部会沿不同的手性方向扩展.如图7(l),裂纹先后有三个扩展方向,虽然三个方向在局部都沿着手性分布,但总体上只能形

成不规则的断面.这种裂纹沿手性方向扩展的断裂模式符合Kim等<sup>[26]</sup>的理论假设.虽然裂纹可以跨过晶界,但晶界对裂纹扩展仍然有阻碍作用.如图7(m),晶粒内部的裂纹沿手性扩展至晶界后,由于受到晶界的阻碍而不能继续扩展,并产生了一条新的裂纹,新裂纹最终跨过晶界发生穿晶断裂.以上分析表明,对高度脆性的石墨烯,裂纹扩展方向具有明显的强度依赖性.这种强度依赖性完全符合脆性材料中关于高强度晶界易发生穿晶断裂、低强度材料易发生沿晶断裂的结论.

正是由于这种碳键受载的不均匀性进一步导致了裂纹扩展机制(断裂机制)的差异. Grantab等<sup>[13]</sup>和Zhang等<sup>[21]</sup>认为多晶石墨烯断裂过程分别为碳键的直接断裂和S-W翻转.我们发现低强度晶界主要是碳键的直接断裂,而高强度晶界同时存在以上两种机制.高强度晶界由于在断裂前承受了很高的拉应力,首键断裂后应力释放,裂纹周围的原子会迅速回弹,原累积的势能将转化为动能而对周围原子产生冲击.在冲击作用以及拉伸应变的联合作用下即会发生S-W反转.这样碳键的直接断裂和S-W翻转循环进行使裂纹得以扩展.低强度晶界由于裂纹扩展及应力释放速度相对较慢,无法完成S-W翻转过程.

## 5 结 论

本文采用分子动力学模拟方法研究了具有不同缺陷组成及排列形式的多晶石墨烯在单轴拉伸下的力学行为.定义了表征晶界能量特性的新参量——缺陷能 $E_{\text{single}}$ ,并讨论了缺陷能、晶界形成能、缺陷密度以及晶向偏转角等之间的关系.分析了晶界断裂过程、能量特性和力学参数间的依赖性.结果表明:多晶石墨烯的拉伸强度线性地依赖于晶界中最高原子能量,同类型晶界对缺陷能亦有单调依赖关系;同时,石墨烯晶界中的缺陷会导致碳键受载不均,因此实际承载碳键数量小于名义承载碳键数量,最终使得弹性模量减小;而晶界能量可以间接反映晶界强度,同时,晶界中裂纹源的形成和扩展又受晶界强度的影响;低强度晶界会在缺陷处不断萌生多个裂纹源,多个裂纹源沿晶界逐渐贯通而发生晶间断裂,其裂纹扩展形式主要是碳键的直接断裂;高强度晶界在首个裂纹形成后,迅速沿手性

方向扩展而发生穿晶断裂, 裂纹扩展方式包括碳键直接断裂和S-W翻转. 本研究对石墨烯器件的设计应用具有理论指导意义.

## 参考文献

- [1] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, Dikin D A, Herrera-Alonso M, Piner R D, Adamson D H, Schniepp H C, Chen X, Ruoff R S, Nguyen S T, Aksay I A, Prud'homme R K, Brinson L C 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 327
- [2] Miao T, Yeom S, Wang P, Standley B, Bockrath M 2014 *Nano Lett.* **14** 2982
- [3] Zhao J, Zhang G Y, Shi D X 2013 *Chin. Phys. B* **22** 57701
- [4] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Science* **324** 1312
- [5] Yang H, Shen C M, Tian Y, Wang G Q, Lin S X, Zhang Y, Gu C Z, Li J J, Gao H J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 096803
- [6] Zhang T, Li X, Gao H 2015 *Int. J. Fract.* **196** 1
- [7] Yazyev O V, Louie S G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 195420
- [8] Huang P Y, Ruiz-Vargas C S, van der Zande A M, Whitney W S, Levendorf M P, Kevek J W, Garg S, Alden J S, Hustedt C J, Zhu Y, Park J, McEuen P L, Muller D A 2011 *Nature* **469** 389
- [9] An J, Voelkl E, Suk J W, Li X, Magnuson C W, Fu L, Tiemeijer P, Bischoff M, Freitag B, Popova E, Ruoff R S 2011 *ACS Nano* **5** 2433
- [10] Wang M C, Yan C, Ma L, Hu N, Chen M W 2012 *Comput. Mater. Sci.* **54** 236
- [11] Xiao J R, Staniszewski J, Gillespie J W 2010 *Mater. Sci. Eng. A* **527** 715
- [12] Lee G H, Cooper R C, An S J, Lee S, van der Zande A, Petrone N, Hammerberg A G, Lee C, Crawford B, Oliver W, Kysar J W, Hone J 2013 *Science* **340** 1073
- [13] Grantab R, Shenoy V B, Ruoff R S 2010 *Science* **330** 946
- [14] Wei Y, Wu J, Yin H, Shi X, Yang R, Dresselhaus M 2012 *Nat. Mater.* **11** 759
- [15] Wu J, Wei Y 2013 *J. Mech. Phys. Solids* **61** 1421
- [16] Yi L, Yin Z, Zhang Y, Chang T 2013 *Carbon* **51** 373
- [17] Liu T H, Pao C W, Chang C C 2012 *Carbon* **50** 3465
- [18] Rasool H I, Ophus C, Klug W S, Zettl A, Gimzewski J K 2013 *Nat. Commun.* **4** 2811
- [19] Cao A, Yuan Y 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 211912
- [20] Han J, Ryu S, Sohn D, Im S 2014 *Carbon* **68** 250
- [21] Zhang J, Zhao J, Lu J 2012 *ACS Nano* **6** 2704
- [22] Kotakoski J, Meyer J C 2012 *Phys. Rev. B* **85** 195447
- [23] Zhang T, Li X, Kadkhodaei S, Gao H 2012 *Nano Lett.* **12** 4605
- [24] Ansari R, Ajori S, Motevalli B 2012 *Superlattices Microstruct.* **51** 274
- [25] Jhon Y I, Zhu S E, Ahn J H, Jhon M S 2012 *Carbon* **50** 3708
- [26] Kim K, Artyukhov V I, Regan W, Liu Y, Crommie M F, Yakobson B I, Zettl A 2012 *Nano Lett.* **12** 293
- [27] Ruiz-Vargas C S, Zhuang H L, Huang P Y, van der Zande A M, Garg S, McEuen P L, Muller D A, Hennig R G, Park J 2011 *Nano Lett.* **11** 2259
- [28] Wang B, Puzyrev Y, Pantelides S T 2011 *Carbon* **49** 3983
- [29] Wang W D, Hao Y, Ji X, Yi C L, Niu X Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 200207 (in Chinese) [王卫东, 郝跃, 纪翔, 易成龙, 牛翔宇 2012 物理学报 **61** 200207]
- [30] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, Stuart S J, Ni B, Sinnott S B 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 783
- [31] Ni Z, Bu H, Zou M, Yi H, Bi K, Chen Y 2010 *Phys. B: Condens. Matter* **405** 1301
- [32] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [33] Liu F, Ming P, Li J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 064120
- [34] Xiang L, Wu J, Ma S Y, Wang F, Zhang K W 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 096801
- [35] Liu Y, Yakobson B I 2010 *Nano Lett.* **10** 2178
- [36] Chen S, Chrzan D C 2011 *Phys. Rev. B* **84** 214103
- [37] Yazyev O V, Louie S G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 195420
- [38] Li L, Reich S, Robertson J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 184109
- [39] Frank O, Tsoukleri G, Riaz I, Papagelis K, Parthenios J, Ferrari A C, Geim A K, Novoselov K S, Galiotis C 2011 *Nat Commun.* **2** 255
- [40] Sakhaee-Pour A, Ahmadian M T, Vafai A 2008 *Solid State Commun.* **147** 336

# Molecular dynamics study of the tensile mechanical properties of polycrystalline graphene\*

He Xin<sup>†</sup> Bai Qing-Shun<sup>‡</sup> Bai Jin-Xuan

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

( Received 19 January 2016; revised manuscript received 13 March 2016 )

## Abstract

Grain boundaries (GBs) are known to have an important influence on material properties, so understanding how GBs in graphene change its physical properties is important both scientifically and technologically. In this paper, we perform a series of molecular dynamics simulations to investigate the energies, mechanical properties and fracture process of 29 graphene GBs (symmetric and nonsymmetric) under tensile strains. With different arrangements of the pentagonal and heptagonal rings, the misorientation angle ( $\theta$ ) ranges from  $3.5^\circ$  to  $27.8^\circ$ . The GBs defects in graphene can produce a pre-strain that will lead to an increase of the energy of GBs. We study the atomic energy distribution around GBs and define a new parameter: single defect energy ( $E_{\text{single}}$ ) to calculate the average energy per GBs defect. It is found that  $E_{\text{single}}$  shows a clear linear relation between  $\theta$  and defect density ( $\rho$ ), because pre-strain filed can be cancelled out locally with the increase of defect density. And this pre-strain can reduce the strength of the C—C bond contained in GBs defects. Hence, with very few exceptions, mechanical failure always starts from the defective region. Furthermore, the energy of GBs can be used to reflect the strength of GBs indirectly. The simulated results show that the tensile strength of GBs is linearly related to the highest atomic energy ( $E_{\text{max}}$ ), and it also depends on  $E_{\text{single}}$  monotonically. Owing to the pre-strain, load distribution along GBs is uneven. Because some bonds are stretched while others are compressed, that is, the real number of bearing carbon bonds is less than the nominal number. Therefore, at the beginning of tension, the Young's modulus of polycrystalline graphene is significantly lower than that of the monocrystal one. But with the increase of strain, it becomes comparable to that of the monocrystal graphene at sufficiently large strain. The results of fracture process indicate that formation and propagation of crack are both dependent on strength GBs. For low GB strength, the fracture mechanism is transgranular fracture in the form of direct fracture of C—C bonds. When stress reaches a critical value, the weakest C—C bonds in GBs will breakdown and form a fracture site. Because of the uneven bearing condition, the C—C bonds in front of the crack possess considerable residual strength and could prevent crack from propagating. As a result, many other fracture sites in the GBs defects can be produced with the increase of strain, and finally, these sites emerge gradually along GBs and form a sawtooth crack. In contrast, the fracture process of high strength GBs is always accompanied with the variations of Stone-Wales transformation and direct fracture of C—C bonds. Once the fracture site forms, the crack will propagate rapidly predominantly along armchair or zigzag direction and finally could cross GBs, this process can be called intergranular fracture. Our present work provides fundamental guidance for understanding how defects affect the mechanical behaviour, which is important for further research and application of graphene devices.

**Keywords:** polycrystalline graphene, tensile, fracture, mechanical properties

**PACS:** 61.48.Gh, 61.72.Mm, 62.25.-g, 81.40.Jj

**DOI:** 10.7498/aps.65.116101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51535003, 51575138).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [x.he@hit.edu.cn](mailto:x.he@hit.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [qshbai@hit.edu.cn](mailto:qshbai@hit.edu.cn)