

Лабораторная работа № 7

Влияние дефектов и увеличения слоев графена на его прочность на растяжение

Цель: исследовать три разные графеновые структуры – графен, графен с дефектом СТУ и бислойный графен и определить влияние структурных факторов на прочность материала.

Теоретическая часть

Дефекты в графене

Сильное влияние на свойства графена оказывают несовершенства кристаллической решетки, поэтому много работ посвящено изучению различных дефектов и их влиянию на свойства графена. Графеновые системы настолько уникальны, что могут иметь в своей структуре различные виды дефектов, которые полностью изменяют их структуру, а также влияют на их физико-химические свойства. В частности, дефекты могут изменять топологию или кривизну графена.

Точечные дефекты, характерные для решетки графена, это вакансии и примесные атомы, или атомы замещения. Примеры точечных дефектов представлены на рис. 1. Возникновение примесей может быть либо в виде атомов замещения, либо в форме изотопических примесей, которые преимущественно влияют на фононный спектр графена. Примеси в виде адсорбированных атомов в основном приводят к локальным изменениям электрического поля. Например, бор, который по размеру даже меньше углерода, является особым примесным атомом, который представляет собой общую примесь р-типа для графена.

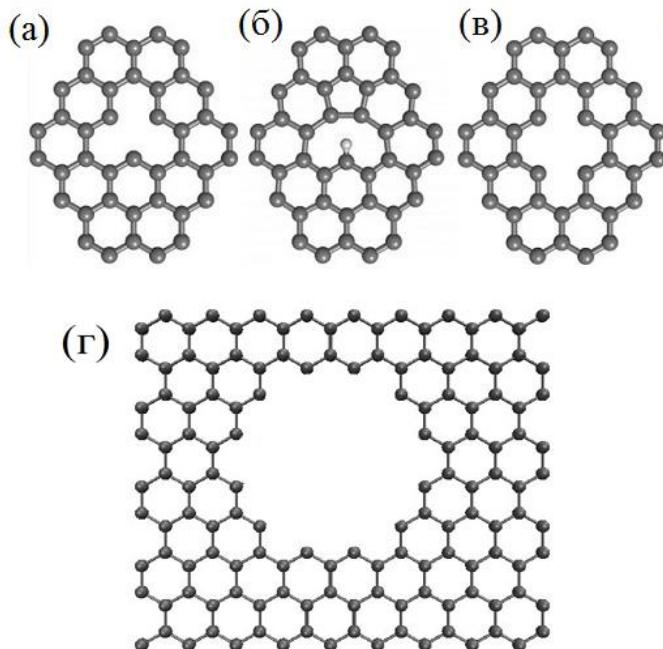


Рис. 1. Дефекты в кристаллической решетке графена: (а) вакансия, (б) примесный атом, (в) бивакансия и (г) вакансационный кластер.

Потеря одного из атомов – не самое важное явление для обычного материала, однако для графена это не так. Появление вакансии в решетке графена ведет к разрыву трех коротких и сильных С-С связей; энергетические затраты при этом равны 7,8 эВ. Ввиду высокой энергии моновакансии (рис. 1а) неустойчивы и могут объединяться в бивакансии (рис. 1в). В графене энергетические затраты на образование бивакансии всего примерно на 1 эВ больше, чем энергия одиночной вакансии, и на 6 эВ меньше, чем энергия двух разделенных вакансий. Таким образом, например, при отжиге, существует тенденция к

объединению вакансий. Предполагается, что в углеродных структурах также имеются дефекты, представляющие собой вакансационные кластеры. На рис. 1г представлен окружлый вакансационный диск, однако считается, что есть второй тип вакансационных дисков вытянутой формы. Оба вида дефектов могут появляться при различных видах обработки. Интересно, что тип вакансационного кластера не оказывает значительного влияния на результаты, при этом оба вида дефектов сильно понижают прочность углеродных структур.

Другой тип дефектов – это пента- и гептагоны, которые также имеют название дефекты 5 и 7 или дисклинации. Из рис. 2а видно, что энергия дефекта 5 превышает энергию дефекта 7, а совокупная энергия дефектов 5–7 оказывается самой низкой, что и объясняет широкое распространение дефекта 5–7, или дислокации, в графене. Для того, чтобы получить дефект 5 геометрически, можно вырезать участок структуры и свести края разреза так, чтобы в результате образовался конус (см. рис. 2б). Аналогичным образом получается дефект 7: для него нужно сделать надрез, развести края и вставить угловой участок, как показано на рис. 2в. При этом дефект 5 можно считать положительной, а дефект 7 – отрицательной дисклинацией. Поскольку существование объединенного дефекта 5–7 энергетически более выгодно, именно этот дефект часто наблюдают в эксперименте.

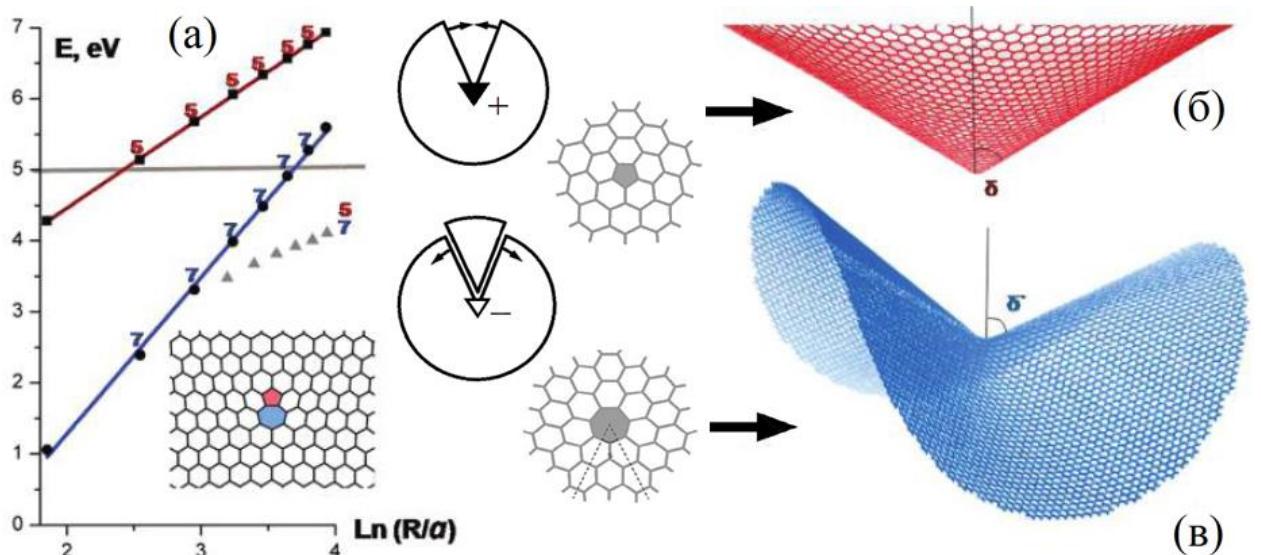


Рис. 2. (а) Энергия дефектов 5 и 7, а также дислокации 5–7 в зависимости от размера графенового кластера. (в, г) Вид дефектов 5 и 7 в графеновой решетке и их геометрическое представление.

Дефект Стоуна-Уэлса в графене

Другими характерными для графена дефектами являются 5-7-5-7, получивший название дефект Стоуна-Уэлса (СУ) и дефект 5-8-5. Дефект СУ двух ориентаций, А и В, показан на рис. 3. Цифры от 1 до 6 обозначают отдельные связи между атомами вблизи дефекта, что необходимо для дальнейшего анализа деформационного поведения графена с дефектом. Связи в идеальной бездефектной ячейке обозначены как I и II и показаны в правом нижнем углу на рис. 30а. В графене были обнаружены три различных вида дислокаций: (1,0), (1,1) и (1,0) + (0,1). Дислокация (1,0) состоит из пары дефектов 5–7 ориентации «кресло»; дислокация (1,1) состоит из пары дефектов 5–7, разделенных одной углеродной связью, а дислокация (1,0) + (0,1) характеризуется суммарным вектором Бюргерса (1,1), имеет ориентацию «зигзаг» и состоит из двух пар дефектов 5–7. Кроме того, в графене встречаются и другие комбинации базовых дефектов 5 и 7.

Очевидно, что важное влияние дефекты будут оказывать на механическое поведение и прочность графена. Область устойчивости при 0 К в двумерном пространстве компонент плоской деформации (ϵ_{xx} , ϵ_{yy}) показана на рис. 4 для дефектов ориентации А (светлые точки) и В (серые точки). Черными точками показана область устойчивости для бездефектного

графена. Интересно, что для растяжения вдоль оси y (направление «зигзаг») дефекты А и В не оказывают влияния на прочность графена. Уменьшение критической деформации вследствие наличия дефектов при растяжении вдоль оси x (направление «кресло») является максимальным, причем для дефекта СУ ориентации А понижение прочности более заметно.

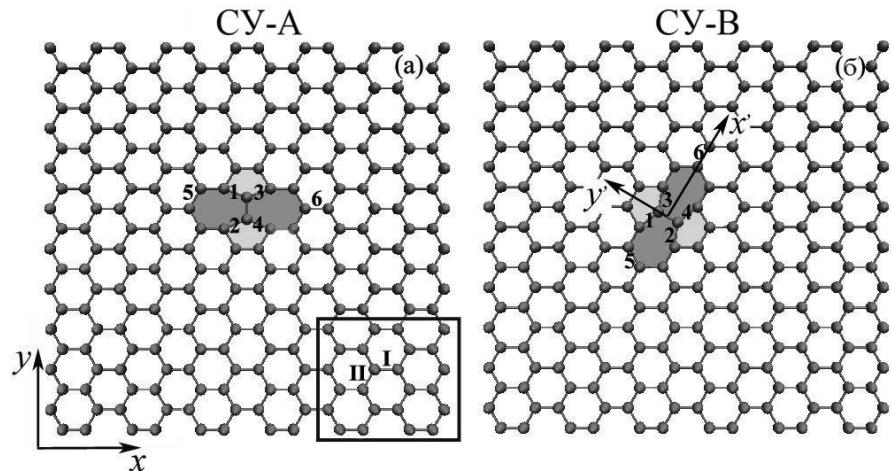


Рис. 3. (а, б) Ячейка графена с дефектом СУ ориентации А и В. Цифрами от 1 до 6 обозначены связи между атомами вблизи дефекта. Для случая бездефектного графена связи пронумерованы как I и II и обозначены в правом нижнем углу на рисунке (а).

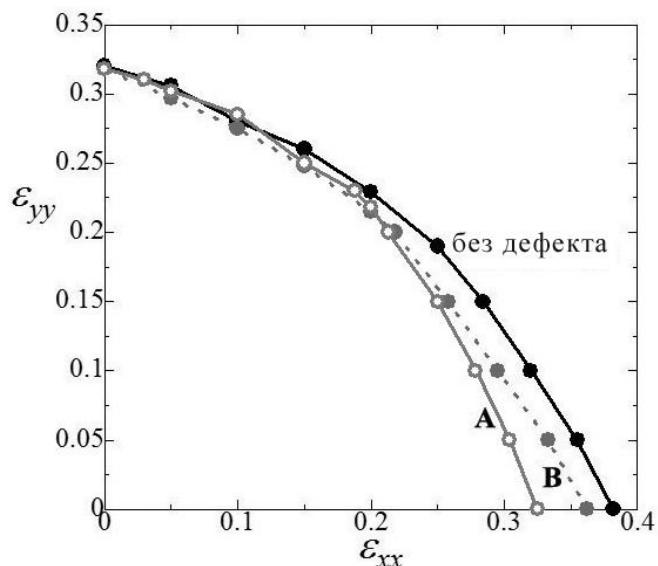


Рис. 4. Область устойчивости бездефектного графена (квадратные значки), графена с дефектом ориентации А (треугольные значки) и дефекта с ориентацией В (круглые значки).

Для объяснения результатов, представленных на рис. 4, проанализируем изменение длины L связей, пронумерованных цифрами от 1 до 6 вблизи дефекта СУ, для бездефектного графена (рис. 5а–в), графена с дефектом СУ ориентации А (рис. 5а'–в') и с дефектом СУ ориентации В (рис. 5а''–в''). Результаты для растяжения вдоль направления «кресло» ($\epsilon_{xx} \geq 0, \epsilon_{yy} = 0$) показаны на рис. 5а–а'', для растяжения вдоль направления «зигзаг» ($\epsilon_{xx} = 0, \epsilon_{yy} \geq 0$) – на рис. 5б–б'', для гидростатического растяжения – на рис. 5в–в''. Номер соответствующей связи показан для каждой кривой. Для рис. 5а–в нумерация связей дана в прямоугольной области на рис. 5а, для а'–в' – на рис. 5а, и для а''–в'' – на рис. 5б.

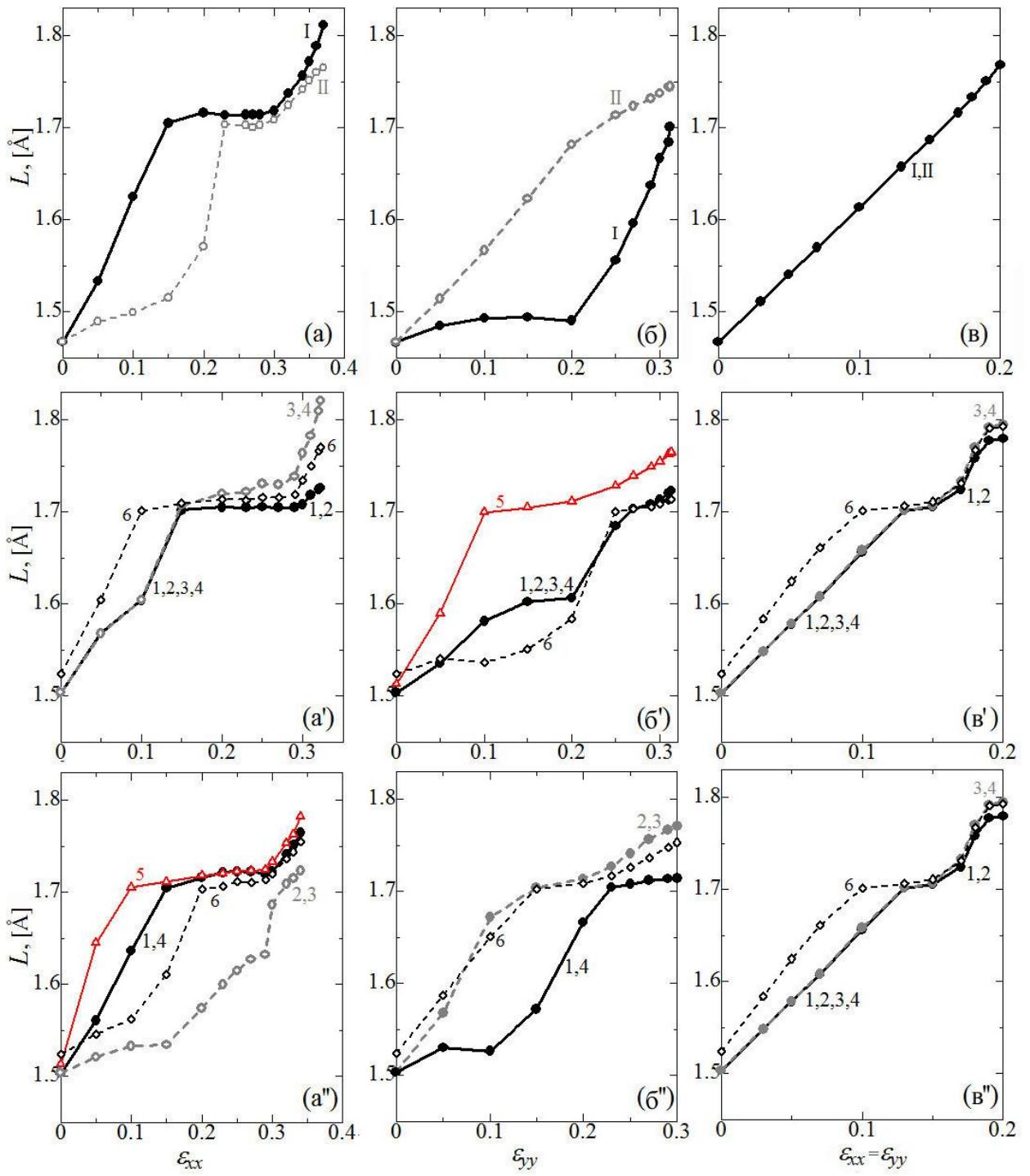


Рис. 5. Длина связей как функция деформации: (а–в) бездефектный графен, (а’–в’) графен с дефектом СУ ориентации А и (а’’–в’’) графен с дефектом СУ ориентации В (а–а’’). Растижение вдоль направления «кресло» (б–б’), растижение вдоль направления «зиг-заг» и гидростатическое растижение (в–в’’).

На рис. 5 показаны наиболее растянутые при нулевой деформации связи, а также те, которые разрушаются первыми. Даже в наиболее простом случае гидростатического нагружения результаты являются нетривиальными, за исключением случая бездефектного графена. Совпадение результатов на рис. 5в’ и в’’ объясняются симметрией. Из рис. 5 видно, что кривые $L(\epsilon)$ имеют плато при $L \approx 1,7$ для связей 1–4 и 6. Это объясняется тем, что деформация в данном интервале происходит за счет поворота связей, а не за счет их растяжения. Другим важным результатом является обнаружение точки бифуркации при $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = 0,12$, где симметрия нарушается, и связи 1 и 2 с ростом деформации начинают растягиваться медленнее, чем связи 3 и 4, несмотря на то, что все четыре связи

деформируются равномерно и до точки бифуркации имеют одинаковую длину. Более того, интересно, что при нулевой деформации в структуре с дефектом СУ связь 6 является наиболее растянутой, однако после срыва симметрии наиболее растянутыми становятся связи 3 и 4, которые и рвутся первыми. Этот результат позволяет предположить, что разрыв графена, содержащего дефект СУ, не может быть предсказан из анализа недеформированной структуры.

Рассмотрим растяжение вдоль направления «кресло» (рис. 5а–а’). Кривые на рис. 5а–а’ характеризуются наличием плато при $L \approx 1,7 \text{ \AA}$. На рис. 34а’ точка бифуркации возникает при $\varepsilon_{xx} = 0,15$ и приводит к тому, что связи 3 и 4 начинают деформироваться быстрее, чем связи 1 и 2. Хотя при нулевой деформации наиболее растянутой связью является связь 6, в случае с дефектом ориентации А происходит разрыв связей 3 и 4 (рис. 5в’), а в случае с дефектом В – разрыв связи 5 (рис. 5в’’).

При растяжении вдоль направления «зигзаг», показанном на рис. 5б для бездефектного графена, существует диапазон деформаций, где длина связи I уменьшается с ростом деформации. Это происходит в результате смены механизма деформирования с растяжения на поворот связей. В случае, показанном на рис. 5б’, первой рвется связь 5, а на рис. 5б’’ первыми рвутся связи 2 и 3. Напомним, что на начальном этапе наиболее растянутой является связь 6. Точка бифуркации не наблюдается в случае, представленном на рис. 5б’, где связи 1–4 имеют одинаковую длину в процессе растяжения. Максимальное растяжение связей зависит от типа нагружения. При растяжении вдоль направления «кресло» максимальная длина растянутой связи достигает $1,8 \text{ \AA}$ (см. рис. 5а, а’), в то время как при растяжении вдоль направления «зигзаг» она не превышает $1,77 \text{ \AA}$ (см. рис. 5б–б’’).

Практическая часть

В каждом варианте предложено по 2 файла на каждую структуру: файл с расширением `.lammpstrj` – для каждой структуры свой, туда записано изменение координат атомов, что позволяет проследить за процессом деформации и файл `stress.txt`, где содержаться данные для построения кривых нагружение-деформация.

Задание 1.

Рассмотреть результаты растяжения трех структур в направлении зигзаг: (1) графена, (2) графена с дефектом и (3) бислойного графена.

1. Построить начальные структуры в двух проекциях, записать размеры структур.
2. Построить график зависимости главной компоненты напряжения от деформации для всех трех структур на одном графике.
3. Построить структуру в процессе растяжения, проанализировать как растягивался материал
4. Установить критические деформации и напряжения

Задание 2.

Рассмотреть результаты растяжения графена в направлении кресло и сравнить их с результатами по растяжению в направлении зигзаг.

1. Построить начальные структуры в двух проекциях, записать размеры структур.
2. Построить график зависимости главной компоненты напряжения от деформации для всех трех структур на одном графике.
3. Построить структуру в процессе растяжения, проанализировать как растягивался материал.
4. Установить и сравнить критические деформацию и напряжение.

Написать вывод к лабораторной работе в котором проанализировать как влияет структурное состояние на прочность при растяжении в направлении зигзаг, а также как отличаются критические деформации графена, растянутого в направлении кресло и зигзаг.