



论文

温度对石墨烯条带拉伸力学性能影响的模拟研究

熊立婷^{①②}, 高原文^{①②*}

① 西部灾害与环境力学教育部重点实验室, 兰州 730000;

② 兰州大学土木工程与力学学院, 兰州 730000

*联系人, E-mail: ywgao@lzu.edu.cn

收稿日期: 2011-01-07; 接受日期: 2011-07-07; 网络出版日期: 2012-01-13

国家自然科学基金资助项目(批准号: 11072093)

摘要 利用分子动力学模拟, 分析了单层石墨烯条带在热力学温度[1 K, 800 K]范围内拉伸力学性能对条带手性, 宽度及模拟温度的依赖性. 结果表明, 相同条件下锯齿型石墨烯条带较扶手椅型石墨烯条带具有更大的弹性模量及拉伸强度; 条带宽度的增加对弹性模量有较小影响, 但拉伸强度随宽度的增加有明显变化; 石墨烯条带拉伸强度随温度的升高而减小, 均匀变温模拟条件下拉伸强度较室温恒温模拟结果有所变化, 且温度变化速率是影响拉伸强度的因素之一.

关键词 石墨烯条带, 分子动力学, 拉伸力学性能, 温度相关性

PACS: 62.25.+g, 81.40.Jj, 31.15.Qg

doi: 10.1360/132011-20

石墨烯是由单层碳原子中C—C键依靠共价键键接组成的二维蜂窝状晶体, 是构成零维富勒烯, 一维碳纳米管, 三维石墨等碳质材料的基本结构^[1–3]. 自2004年英国曼彻斯特大学Novoselov等人^[4]科研小组利用胶带剥离高定向石墨方法获得能够独立存在的二维石墨烯晶体后, 石墨烯随即成为了材料科学和凝聚态物理领域的研究热点. 石墨烯具有独特的电子和物理特性, 如室温量子霍尔效应^[5], 极高的载流特性^[6]等, 这些优越而独特的性质使其在热电纤维增强复合材料, 超灵敏传感器, 纳米电子器件和透明电极等领域有着广泛的应用^[3,7]. 石墨烯作为目前已知强度最高的材料^[8], 其力学性能^[9–19]也备受关注. 相关研究表明, 石墨烯力学性能与温度有一定的相关

性^[20,21]. 目前关于石墨烯拉伸力学性能对温度依赖性的研究仅见韩同伟等人^[22]利用分子动力学方法在恒温模拟条件下对石墨烯拉伸力学性能的研究, 由于石墨烯应用的环境温度可能是变化的, 因此进一步研究石墨烯条带拉伸力学性能在不同温度环境下对温度的依赖性具有重要的理论及应用价值.

基于以上原因, 本文利用分子动力学方法^[23–25], 采用Morse势能^[26,27]在恒温模拟条件下分析了石墨烯条带手型、条带宽度对其弹性模量和拉伸强度的影响; 进一步考虑到温度变化对石墨烯力学性能的影响, 不同与之前研究中的恒温模拟, 本文分析了石墨烯条带拉伸强度在均匀变化的温度条件下对不同的温度变化过程的依赖性, 全面揭示了温度变化环境

引用格式: 熊立婷, 高原文. 温度对石墨烯条带拉伸力学性能的模拟研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2012, 42: 156–161

Xiong L T, Gao Y W. Atomistic simulations of temperature dependences of tensile mechanical for graphene nanoribbons (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2012, 42: 156–161, doi: 10.1360/132011-20

对石墨烯条带拉伸力学性能的影响.

1 受力模型及模拟方法

1.1 单层石墨烯条带几何模型

本文选取锯齿型(Zigzag)和扶手椅型(Armchair)石墨烯条带作为研究对象, 其几何模型如图 1 所示.

模型尺寸取决于锯齿型边界和扶手椅型边界所包含的原子数目 m 和 n . 模型含有 $m \times n$ 个原子时, 其锯齿型边界尺寸及扶手椅型边界尺寸分别为

$$Z_l = \left(\frac{m-1}{2} \right) \sqrt{3}\delta, A_l = \left(\frac{3n}{2} - 1 \right) \delta, \quad (1)$$

其中, δ 表示 C—C 键长, 取 0.142 nm. 计算中石墨烯有效厚度取石墨烯晶体层间距^[13] 0.335 nm.

图 1(a)所示为不同宽度锯齿型石墨烯条带几何模型, 分别包含 100×6, 100×8 和 100×12 个碳原子, 尺寸分别为 12.175 nm×1.136 nm, 12.175 nm×1.562 nm, 12.175 nm×2.414 nm, 图 1(b)所示为不同宽度扶手椅型石墨烯条带几何模型, 分别包含 10×60, 14×60 和 20×60 个原子, 尺寸分别为 1.107 nm×12.638 nm, 1.599 nm×12.638 nm, 2.337 nm×12.638 nm.

1.2 模拟方法

分子动力学模拟是微纳尺度下研究材料性能, 预测材料特性的重要方法之一. 分子动力学模拟中, 纳米尺度下的原子运动依然由经典牛顿运动方程来描述^[23-27]. 对一个由 N 个粒子构成的独立体系, 粒子的运动方程为^[23]

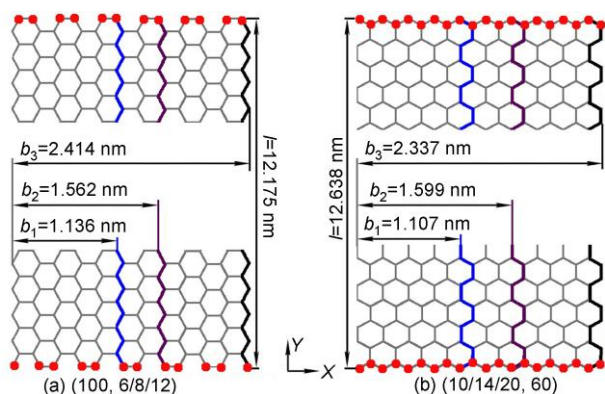


图 1 (网络版彩图) 不同宽度石墨烯条带几何模型

(a) 锯齿型; (b) 扶手椅型

Figure 1 (Color online) Geometric models of graphene nanoribbons with different width. (a) Zigzag, (b) Armchair.

$$a_i = \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i + f_i}{m_i}, F_i = -\nabla_i U, \quad (2)$$

其中, m_i 和 r_i 分别为第 i 个原子的质量和位置矢量, F_i 和 f_i 分别为原子间相互作用力和其他作用力, U 为体系的势函数.

分子动力学模拟的关键在于势函数的选取, 受平面内荷载作用时, 总势能的变化主要由于键的伸缩和键角变化造成^[26], 因此本文研究石墨烯条带在拉伸荷载作用下的力学性能时选取 Morse 势函数可较好模拟. i, j 两原子间的 Morse 势函数表达式为^[27]

$$U_{\text{morse}}(r_{ij}) = D_{ij} \left[e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} \right], \quad (3)$$

其中, α 和 D_{ij} 分别为决定势阱陡度和深度的参数, r_0 为 i, j 两原子间的平衡间距.

本文模拟中石墨烯模型 X 方向控制为自由边界, Y 方向采用周期性边界条件, 下边界碳原子(标记原子)固定, 上边界原子(标记原子)上采用常力加载模式对模型进行 Y 向拉伸模拟. 模拟过程采用 Nose-Hoover 方法控制温度变化, 模拟开始时对模型进行充分弛豫, 使系统处于能量最低的平衡状态, 再对其进行拉伸模拟.

2 计算结果及分析

2.1 手性和温度对石墨烯条带拉伸力学性能的影响

首先考虑了包含 600 个原子的锯齿型(尺寸为 12.175 nm×1.136 nm)和扶手椅型(尺寸为 1.107 nm×12.638 nm)石墨烯条带在拉伸作用下手性对弹性模量及其拉伸强度的影响. 为了避免原子热激活的复杂影响^[19], 模拟温度控制为 1 K.

图 2 所示为包含 600 个原子两种手性的石墨烯条带在恒温 1 K 模拟条件下弹性范围内拉伸应力应变曲线. 由图可知, 相同模拟条件下同等尺寸的两种石墨烯条带受单向拉伸荷载时, 锯齿型石墨烯条带表现出较扶手椅型石墨烯条带更为优秀的力学性能, 其弹性模量分别为 (1.2 ± 0.1) TPa 和 (1.0 ± 0.1) TPa, 与已有结果具有较好的一致性^[8,10,14,17,26].

同时, 本文考虑了 600 原子石墨烯条带在相同模拟温度下手性和温度变化对拉伸强度的共同影响. 图 3 所示为恒温模拟条件下, 锯齿型和扶手椅型石墨烯条带拉伸强度随温度的变化曲线. 从图中可以看

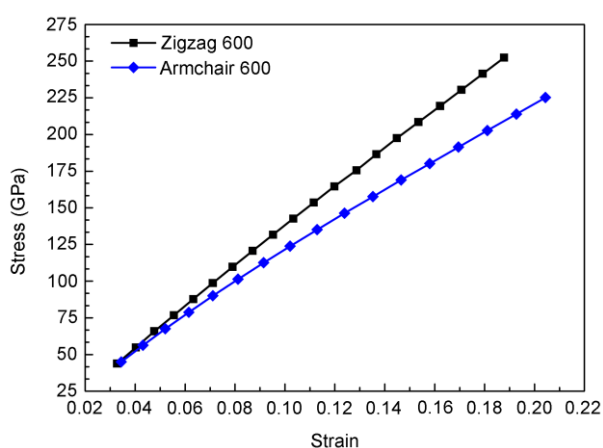


图2 (网络版彩图) 600 原子石墨烯条带拉伸应力应变曲线
Figure 2 (Color online) Stress-strain relation of graphene nanoribbons (600 Atoms) under tensile load

出, 扶手椅型石墨烯条带的拉伸强度明显小于锯齿型石墨烯条带, 且两种石墨烯条带拉伸强度都随着温度的升高而降低. 锯齿型和扶手椅型石墨烯条带在 300 K 时的拉伸强度与 1 K 时相比, 分别减小了 8.44% 和 9.45%, 温度为 800 K 时, 两种边界石墨烯条带的拉伸强度与 1 K 时的结果相比分别下降了 22.35% 与 22.09%.

2.2 宽度和温度对石墨烯条带拉伸力学性能的影响

图 4 所示为不同宽度扶手椅型边界石墨烯条带弹性范围内的拉伸应力应变曲线.

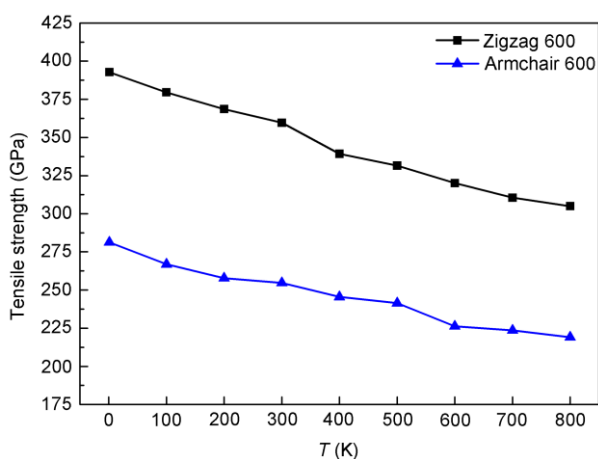


图3 (网络版彩图) 600 原子石墨烯条带拉伸强度随温度的变化

Figure 3 (Color online) Tensile strength of graphene nanoribbons (600 atoms) varying with temperature.

由图知, 在弹性范围内石墨烯条带宽度变化对弹性模量有一定的影响. 在本文列举的三种宽度下, 弹性模量随着宽度的增加具有减小的趋势. 同等应力作用时, b_2 及 b_3 宽度石墨烯条带与 b_1 宽度石墨烯条带相比, 弹性模量分别减小 0.5%–2.9% 和 3.7%–6.9%. 且当应力较小时, 三种宽度石墨烯条带弹性模量相差比值比较大, 随着应力增大弹性模量相差比值减小.

同时我们模拟研究了宽度和恒温模拟温度的变化对石墨烯条带拉伸强度的共同影响, 如图 5 所示. 图中分别绘出了三种宽度锯齿型边界石墨烯条带拉伸强度在恒温模拟条件下随温度的变化趋势图. 由图 5 可知, 石墨烯条带拉伸强度随温度升高而减小, 宽度变化对石墨烯条带的拉伸强度有较为明显的影响. 在同等模拟温度条件下, b_2 及 b_3 宽度石墨烯条带拉伸强度都小于 b_1 宽度石墨烯条带, 减小幅度分别为 2.17%–5.42% 和 1.95%–10.24%, 说明拉伸强度对于条带宽度具有较为明显的尺寸效应. 当温度超过 400 K 时, b_2 宽度与 b_3 宽度石墨烯条带的拉伸强度出现上下交错点, 说明此时温度与宽度对拉伸强度的影响更为明显.

2.3 温度变化对石墨烯条带拉伸力学性能的影响

石墨烯是可以在有限温度下独立存在的二维晶体^[2], 温度的变化可能造成材料性能的改变. 由本文以上两项研究结论可知, 温度对石墨烯拉伸力学性能有非常明显地影响, 现有关于石墨烯对温度依赖性的研究着重于在恒温模拟条件下进行, 因此为了

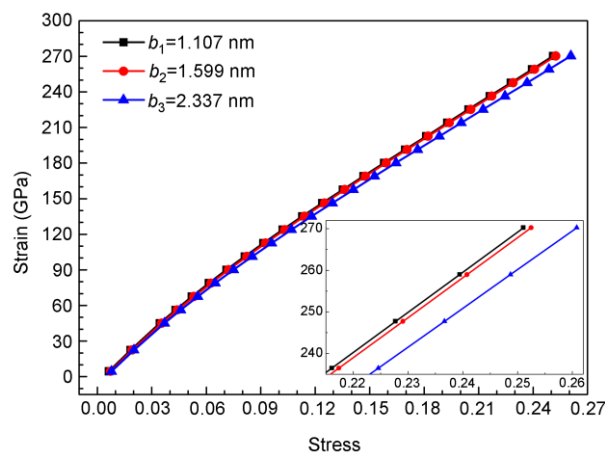


图4 (网络版彩图) 不同宽度扶手椅型石墨烯条带拉伸应力应变曲线图

Figure 4 (Color online) Stress-strain relation of different width Zigzag graphene nanoribbons under tensile load.

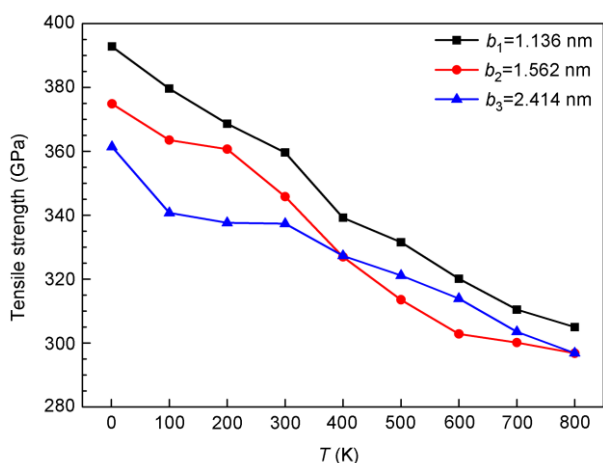


图 5 (网络版彩图) 恒温模拟拉伸强度随宽度和温度的变化

Figure 5 (Color online) Tensile strength of different width Zigzag graphene nanoribbons varying with temperature.

更全面考虑石墨烯力学性能对温度的依赖性, 本文在热力学温度[1 K, 800 K]范围内测定了单层石墨烯拉伸强度对温度变化的依赖性.

本文研究了恒温和均匀变化温度对石墨烯拉伸条带的影响. 文中均匀变温过程是指: 设定模拟开始时初始温度为室温 300 K, 以温度加载速率 2 K/ps 均匀增加或减小到某一特定温度值后保持恒定.

图 6 所示为恒定温度和均匀变化温度影响下锯齿型石墨烯条带拉伸强度的变化对比图. 图中方块表示在恒温模拟条件下不同温度对应的石墨烯条带拉伸强度结果, 三角形分别代表均匀降温过程 300–1, 100 和 200 K, 以及均匀升温过程 300–400, 500, 600, 700 和 800 K 时石墨烯拉伸强度的结果 (如 1 K 时三角形表示的是初始温度为 300 K, 并以 2 K/ps 的速度减小到 1 K 后保持稳定后所得到的拉伸强度值). 为了验证变温过程结果的可靠性, 以 300–300 K 为参考, 此时认为温度由 300 K 均匀变化至 300 K 且保持恒定, 变温模拟结果(300 K 对应三角形)和恒温模拟结果(300 K 对应方块)重合, 说明了变温模拟过程的准确性和可靠性.

由图 6 知, 在恒温模拟条件下, 石墨烯条带拉伸强度随着温度的升高而降低. 均匀降温过程得到的拉伸强度, 与恒温模拟结果相比, 其值增大; 反之, 升温模拟过程条件下, 与对应温度下的恒温模拟结果相比其值减小. 由上述结果可知, 温度对石墨烯力学性能有明显影响, 石墨烯条带的拉伸强度对模拟

过程中温度的变化具有明显的依赖性, 因此可以考虑通过改变温度环境来改变石墨烯条带的拉伸力学性能.

由于温度变化速率也是变温过程中非常重要的影响因素之一, 为了考虑温度变化速率对拉伸强度的影响, 本文以均匀升温过程 300–500 K 为研究对象, 考虑温度变化速率分别为 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3.3, 4 和 5 K/ps 时对拉伸强度的影响.

由图 7 知, 当温度变化速率小于 2 K/ps 时, 石墨烯条带拉伸强度随温度变化速率的增大而增加, 当温度变化速率大于 2 K/ps 时, 石墨烯条带拉伸强度

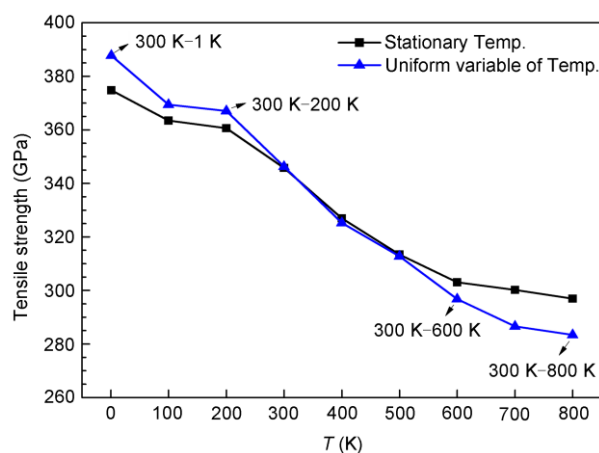


图 6 (网络版彩图) 锯齿型边界石墨烯条带拉伸强度随温度的变化

Figure 6 (Color online) The dependence of tensile strength on temperature for Zigzag graphene nanoribbons.

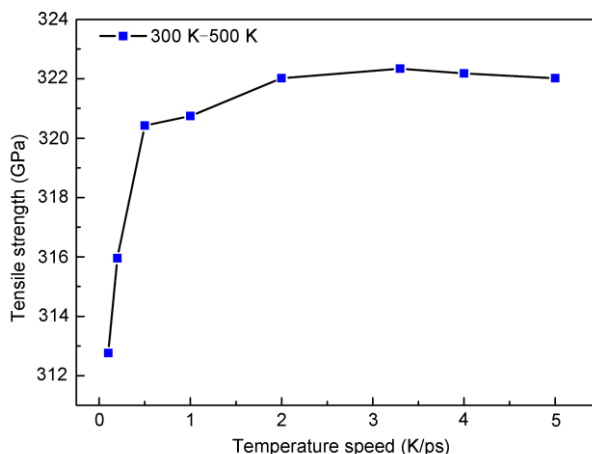


图 7 拉伸强度随温度速率变化曲线

Figure 7 (Color online) The dependence of tensile strength on temperature variation rate.

不再有明显地变化, 此时拉伸强度对温度变化速率不敏感, 因此本文涉及变化温度过程都温度变化速率为 2 K/ps 条件下进行模拟计算。

3 结论

本文利用分子动力学模拟方法, 在热力学温度为 [1 K, 800 K] 范围内模拟分析了不同手性、宽度以及模拟温度对石墨烯条带拉伸力学性能的影响。结果表明: 石墨烯条带手性特性对其弹性模量和拉伸强度都有明显地影响, 锯齿型边界较扶手椅型边界石墨烯条带具有更高的弹性模量和拉伸强度; 石墨烯条带弹性模量随宽度的增加有减小的趋势, 石墨烯条带拉伸强度对

于宽度具有较为显著的尺寸效应; 石墨烯条带力学性能对温度表现出明显依赖性, 恒温模拟条件下石墨烯条带拉伸强度随着温度的升高而降低, 当模拟温度由室温向较高温或低温变化至稳定时, 石墨烯条带的拉伸强度较室温恒温模拟结果有所变化, 同时由于温度变化速率的不同石墨烯条带拉伸强度也随之发生变化, 当温度加载速率小于 2 K/ps 时, 拉伸强度随温度变化速率的增大而增大, 当温度加载速率大于 2 K/ps 时, 拉伸强度对于温度变化的速率不再敏感。因此可以考虑通过改变温度环境来改变石墨烯条带在拉伸过程中的力学性能, 同时本文结果也对石墨烯在变温环境中的应用给予了一定参考。

参考文献

- 1 LI D, Kaner R B. Materials science—Graphene-based materials. *Science*, 2008, 320(5880): 1170–1172
- 2 Soldano C, Mahmood A, Dujardin E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 2010, 48(8): 2127–2150
- 3 Allen M J, Tung V C, Kaner R B. Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chem Rev*, 2010, 110(1): 132–145
- 4 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306(5696): 666–669
- 5 Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, et al. Room-temperature quantum hall effect in graphene. *Science*, 2007, 315(5817): 1379–1387
- 6 Morozov S V, Novoselov K S, Katsnelson M I, et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(1): 016602
- 7 Jiang J W, Wang J S, Li B W. Young's modulus of graphene: A molecular dynamics study. *Phys Rev B*, 2009, 80(11): 113405
- 8 Lee C, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, 321(5887): 385–388
- 9 Frank I W, Tanenbaum D M, Van der Zande A M, et al. Mechanical properties of suspended graphene sheets. *J Vac Sci Technol B*, 2007, 25(6): 2558–2561
- 10 Konstantinova E, Dantas S O, Barone PM V B. Electronic and elastic properties of two-dimensional carbon planes. *Phys Rev B*, 2006, 74(3): 035417
- 11 Zakharchenko K V, Katsnelson M I, Fasolino A. Finite temperature lattice properties of graphene beyond the quasiharmonic approximation. *Phys Rev Lett*, 2009, 102(4): 046808
- 12 Tsoukleri G, Parthenios J, Papagelis K, et al. Subjecting a graphene monolayer to tension and compression. *Small*, 2009, 5(21): 2397–2402
- 13 Faccio R, Denis P A, Pardo H, et al. Mechanical properties of graphene nanoribbons. *J Phys-Condens Mat*, 2009, 21(28): 285304
- 14 Zhao H, Min K, Aluru N R. Size and chirality dependent elastic properties of graphene nanoribbons under uniaxial tension. *Nano Lett*, 2009, 9(8): 3012–3015
- 15 Gao Y W, Hao P. Mechanical properties of monolayer graphene under tensile and compressive loading. *Phys E*, 2009, 41(8): 1561–1566
- 16 Tsai J L, Tu J F. Characterizing mechanical properties of graphite using molecular dynamics simulation. *Mater Des*, 2010, 31(1): 194–199
- 17 Bu H, Chen Y F, Zou M, et al. Atomistic simulations of mechanical properties of graphene nanoribbons. *Phys Lett A*, 2009, 373(37): 3359–3362
- 18 Ni Z H, Bu H, Zou M, et al. Anisotropic mechanical properties of graphene sheets from molecular dynamics. *Phys B*, 2010, 405(5): 1301–1306
- 19 Han T W, He P F, Wang J, et al. Strain rate dependences of tensile failure process for single graphene sheet: A molecular dynamics study (in Chinese). *Sci China Ser G-Phys Mech Astron*, 2009, 39(9): 1312–1319 [韩同伟, 贺鹏飞, 王建, 等. 单层石墨烯薄膜拉伸破坏应变率相关性的分子动力学研究. *中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学*, 2009, 39(9): 1312–1319]
- 20 Liu P, Zhang Y W. Temperature-dependent bending rigidity of graphene. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(23): 231912
- 21 Shen L, Shen H S, Zhang C L. Temperature-dependent elastic properties of single layer graphene sheets. *Mater Des*, 2010, 31(9): 4445–4449
- 22 Han T W, He P F, Wang J, et al. Numerical simulation of temperature dependence of tensile mechanical properties for single graphene sheet (in

- Chinese). J Tongji Univ (Nat Sci), 2009, 37(12): 1638–1672 [韩同伟, 贺鹏飞, 王健, 等. 石墨烯拉伸力学性能温度相关性的数值模拟. 同济大学学报(自然科学版), 2009, 37(12): 1638–1672]
- 23 Wen Y H, Zhu R Z, Zhou F X, et al. An overview on molecular dynamics simulation (in Chinese). Adv Mech, 2003, 33(1): 65–73 [文玉华, 朱如曾, 周富信, 等. 分子动力学模拟的主要技术. 力学进展, 2003, 33(1): 65–73]
- 24 Cui S X, Hu H Q, Xiao X G, et al. The Basic Principles and methods of molecular dynamics simulation (in Chinese). J Liaocheng Univ (Nat Sci), 2005, 18(1): 30–34 [崔守鑫, 胡海泉, 肖效光, 等. 分子动力学模拟基本原理和主要技术. 聊城大学学报(自然科学版), 2005, 18(1): 30–34]
- 25 Zhang T Z, Guo W L. Recent advances of numerical simulation methods in nanomechanics (in Chinese). Adv Mech, 2002, 32(2): 175–188 [张田忠, 郭万林. 纳米力学的数值模拟方法. 力学进展, 2002, 32(2): 175–188]
- 26 Cho J, Luo J J, Daniel I M. Mechanical characterization of graphite/epoxy nanocomposites by multi-scale analysis. Compos Sci Technol, 2007, 67(11-12): 2399–2407
- 27 Girifalco L A, Weizer V G. Application of the morse potential function to cubic metals. Phys Rev, 1958, 114(3): 687–690

Atomistic simulations of temperature dependences of tensile mechanical for graphene nanoribbons

XIONG LiTing^{1,2} & GAO YuanWen^{1,2*}

¹ Key Laboratory of Mechanics on Western Disaster and Environment, Ministry of Education, Lanzhou 730000, China;

² School of Civil Engineering and Mechanics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

The molecular dynamics simulation was used to investigate the tensile mechanical behavior of graphene nanoribbons (GNRs) which was influenced by the temperature from 1 K to 800 K. The simulation results showed that the chirality and width of GNRs have the obviously effect on tensile mechanical properties. From the analysis results, we can see that the Young's modulus and tensile strength of Zigzag GNRs (ZGNRs) are larger than that of Armchair GNRs (AGNRs); furthermore, the Young's modulus and the tensile strength have a significant size effect on the width of GNRs. In addition, the tensile mechanical properties of GNRs are strongly depending on temperature. The tensile strength decreases with the increases of the temperature, and the values of uniform variable of the temperature are different from those of stationary temperature. At the same time, the temperature variable speed is one of the factors which influence the tensile strength of GNRs.

graphene nanoribbons, MD, tensile mechanical properties, temperature dependence

PACS: 62.25.+g, 81.40.Jj, 31.15.Qg

doi: 10.1360/132011-20