

多晶石墨烯力学性质的分子动力学研究*

鲁莹¹, 钱劲^{1,2}

(1. 浙江大学 应用力学研究所 软物质科学研究中心, 杭州 310027;
2. 浙江省软体机器人与智能器件研究重点实验室(浙江大学), 杭州 310027)

(我刊编委钱劲来稿)

摘要: 实验中纳米压痕被广泛用于测量单晶或多晶石墨烯的力学性质,而分子动力学模拟中研究者们更多地使用单轴拉伸来测量石墨烯的力学性质.两种测量方法对于多晶石墨烯弹性模量和破坏强度的预测是否存在差异?多晶石墨烯的力学性质是否依赖于其晶粒大小?对于固定晶粒大小的多晶石墨烯,拓扑结构的不同是否影响其力学性质?围绕以上问题,通过对比纳米压痕和单轴拉伸两种方法的分子动力学模拟,研究了多晶石墨烯弹性模量和破坏强度对晶粒尺寸、拓扑结构和测量方法的依赖性.

关键词: 多晶石墨烯; 纳米压痕; 单轴拉伸; 弹性模量; 破坏强度; 分子动力学

中图分类号: O34; O39 **文献标志码:** A

doi: 10.21656/1000-0887.370121

引 言

石墨烯(graphene)是从石墨材料剥离的由单层碳原子组成的二维晶体.它具有六角形蜂巢结构,是迄今为止最薄、强度最高的材料,其破坏强度比最好的钢材还要高出约200倍.除电学、光学方面的特殊性能之外,石墨烯优异的力学性能使其成为力学领域的研究热点之一.实验中制备石墨烯的方法通常有机械剥离法^[1]、SiC分解法^[2]、氧化石墨还原法和化学气相沉积(chemical vapor deposition,简称CVD)法^[3-7]等,其中CVD法是目前制备高质量、大面积石墨烯最常用的实验方法.然而,CVD法生成的大面积石墨烯中不可避免地含有晶界等拓扑缺陷^[5],所得产品一般是由纳米级到微米级尺寸的石墨烯晶畴(或晶粒)拼接而成的多晶材料^[4, 8-9],其二维结构中晶界的存在将不可避免地影响石墨烯的力学性质.近年来,关于多晶石墨烯弹性模量和破坏强度的研究工作越来越多,研究者通过实验和模拟手段量化多晶石墨烯的缺陷与其力学性能的对立关系,即结构-功能关系.例如, Lee等^[4]利用纳米压痕的方法系统研究了单晶及多晶石墨烯的力学性质,发现多晶石墨烯弹性模量和单晶石墨烯基本没有差别,平均晶粒尺寸为1~5 μm的多晶石墨烯的破坏强度则显著小于单晶石墨烯.

分子动力学模拟被广泛用于石墨烯力学行为的研究中,分子动力学主要是运用Newton(牛顿)力学来模拟相互作用的分子或原子体系运动,计算机软硬件的快速发展为利用分子动力

* 收稿日期: 2016-04-18; 修订日期: 2016-05-23

基金项目: 国家自然科学基金(11321202); 浙江省自然科学基金(LR16A020001)

作者简介: 鲁莹(1989—),女,硕士生(E-mail: yinglu@zju.edu.cn);

钱劲(1978—),男,教授,博士生导师(通讯作者. E-mail: jqian@zju.edu.cn).

学来研究石墨烯提供了愈来愈强的计算能力,对比实验中测量石墨烯力学性质的高难度和大成本,分子动力学方法可以更好地考虑多晶石墨烯在原子尺度晶界和拓扑缺陷的力学响应、动态演化以及与整体力学行为的跨尺度交联.运用分子动力学方法研究多晶石墨烯力学性质方面的工作主要集中在单轴拉伸模拟,例如 Song 等^[10]利用单轴拉伸的分子动力学模拟研究了由五七位错理想晶界和正六边形规则晶粒构成的多晶石墨烯的力学性质,结果表明多晶石墨烯的破坏强度和断裂应变均随晶粒大小的增加而减小;Mortazavi 和 Cuniberti^[11],Chen 等^[12]分别采用单轴拉伸的分子动力学方法研究了具有随机拓扑结构的多晶石墨烯的力学性质,发现其弹性模量和破坏强度随晶粒增大而增大,而断裂应变随晶粒增大而减小,Chen 等^[12]还专门讨论了温度和加载速率对模拟结果的影响;Becton 等^[13]同样进行了单轴拉伸的分子动力学模拟,研究了高温退火对多晶石墨烯力学性质的影响,发现其破坏强度和断裂应变均随晶粒大小增加而减小;Yang 等^[14]则预测了多晶石墨烯的破坏强度和断裂应变并不依赖于晶粒的尺寸,而弹性模量随晶粒的增大而增大.以上分子动力学的工作都是基于对单轴拉伸的模拟,关于纳米压痕的模拟则相对少得多.Sha 等^[15]利用纳米压痕的分子动力学模拟研究了多晶石墨烯的破坏机制,结果表明多晶石墨烯的破坏强度依赖于压头下原子的结构和形貌.

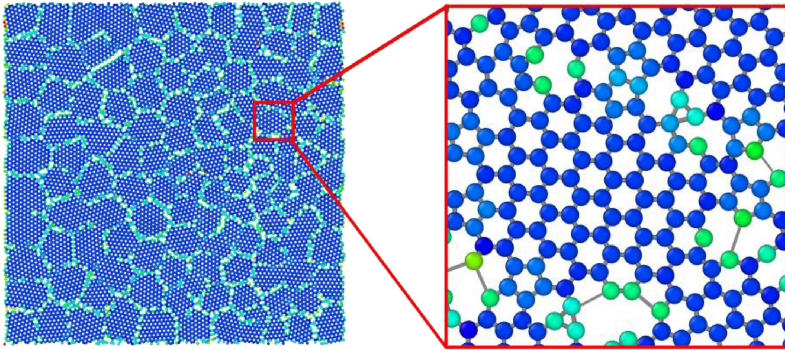
在前期研究的基础上,本文将针对多晶石墨烯,分别开展纳米压痕和单轴拉伸的分子动力学模拟,主要回答以下问题:1) 纳米压痕和单轴拉伸两种测量方法对石墨烯这种二维材料力学性质的预测是否存在差异? 2) 多晶石墨烯的力学性质是否依赖于其晶粒大小? 3) 对于固定晶粒大小的多晶石墨烯,其拓扑结构的不同是否导致力学性质的分散性? 围绕以上问题,对于每一晶粒尺寸,本文将模拟 100 组具有随机拓扑结构的多晶石墨烯对于纳米压痕和单轴拉伸的响应,并统计归纳出多晶石墨烯力学性质的尺寸效应.

1 多晶石墨烯拓扑结构的生成

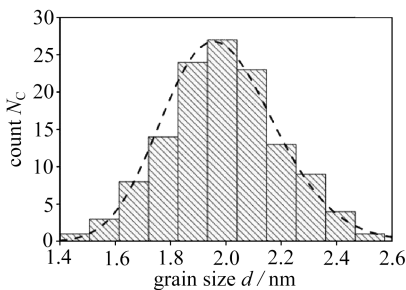
实验中化学气相沉积法生成多晶石墨烯的一般过程是:在基底上随机设置小的石墨烯核,甲烷等含碳气体在高温下分解后附着在所设置的石墨烯核边缘,并逐渐长大.由于这一过程中石墨烯的生长取向没有限制,所生成的石墨烯晶粒的取向角度是随机的^[16].当两块石墨烯长大至发生接触,晶粒取向角度的不同将形成晶界,而多块石墨烯片拼接则成为多晶石墨烯.为了模拟多晶石墨烯的这一生长过程,本文编写计算程序主要完成以下步骤:(a) 在大小为 $L \times L$ 的二维平面上随机放置 N 个点;(b) 根据 Voronoi 方法^[17-18]将该平面划分为 N 个多边形,对应于晶粒的拓扑结构,多边形边即为晶界;(c) 每一多边形内放置具有随机取向角度的单晶石墨烯片,由于单晶石墨烯六方结构的周期性,其取向角度 θ 在 $\pm 30^\circ$ 范围内随机选择;(d) 当属于相邻不同晶粒的两原子间距离小于 0.141 nm 时,删除其中一个,之所以选择这一距离是因为含有距离小于 0.141 nm 碳原子的多晶石墨烯晶界在模拟中是不稳定的.由于在二维平面中 N 个点位置和晶体取向的随机性,将生成具有不同拓扑结构的多晶石墨烯,而控制晶粒尺寸则可以通过改变初始晶粒数目 N 来实现.Voronoi 方法生成的晶粒都是不规则多边形结构,理论上可用公式 $\sqrt{(L \times L)/(N \times \pi)}$ 来度量其平均晶粒大小.

图 1(a) 所示区域范围为 20 nm \times 20 nm 的多晶石墨烯拓扑结构,其中共包括 $N = 127$ 个不同晶粒,晶粒尺寸的设定值为 2 nm.图 1(b) 显示了单一晶粒与周围晶粒形成晶界的放大图,从图中原子结构可以看出,晶界部分碳原子排列并不规整,除形成与单晶石墨烯一样的六原子环状结构之外,也存在由 5,7,甚至 8 个碳原子成键形成的环状结构,晶界处有孔洞等缺陷.这些缺陷的存在将导致多晶石墨烯力学性质的改变,这也是本文研究的重点.图 1(c) 显示了根据以上程序生成的多晶结构晶粒尺寸的分布图,服从 Gauss(高斯)分布,晶粒尺寸的平均值 d

为 1.98 nm, 与设定值基本一致. 图 1(d) 为不同晶粒取向的分布图, 取向角度 θ 定义为锯齿形边界方向和固定 x 轴方向的夹角, 可以看出晶粒取向角度大致均匀分布, 证明上述程序生成的多晶石墨烯结构中晶粒的取向角度是随机的. 为了定量表征多晶石墨烯中的缺陷, 本文统计了晶界的总长度 L_g 和三联点 (triple junction) 的总个数 N_t . 在本文中, 通过控制数目 N , 生成了晶粒大小在 1~5 nm 范围内变化的多晶石墨烯, 并分别进行了纳米压痕和单轴拉伸的分子动力学模拟; 为了研究拓扑结构的影响, 对每一晶粒尺寸, 生成并模拟了 100 组具有随机拓扑结构的多晶石墨烯, 并统计不同拓扑结构对多晶石墨烯弹性模量和破坏强度的影响.

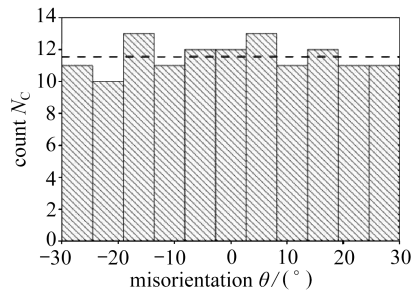


(a) 平均晶粒尺寸为 2 nm 的正方形多晶石墨烯 (b) 单个晶粒通过晶界与周围晶粒相互作用
(a) The sample of poly-graphene with the average grain size of 2 nm (b) A representative grain sharing grain boundaries with neighboring grains



(c) 晶粒尺寸 d 的分布图

(c) The distribution of grain size d



(d) 晶粒取向角度 θ 的分布图

(d) The distribution of misorientation angle θ

图 1 多晶石墨烯拓扑结构

Fig. 1 The topological structure of polycrystalline graphene

2 分子动力学模拟

2.1 模拟方法

本文所有的模拟过程都是通过 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (即 LAMMPS) 软件^[19] 实现的. 对于分子动力学模拟来说, 原子之间的相互作用力, 也就是势函数的选择是决定结果可靠性的关键因素. 在纳米压痕的模拟中, 碳原子的势函数有两种类型, 一种用于描述石墨烯中碳原子和金刚石压头中碳原子之间的相互作用, 本文选择描述 Van der Waals (范德华) 相互作用的通用原子间作用势, 即 Lennard-Jones 势函数^[20], 表达式为 $U_{LJ}(r) = 4\epsilon_0 [(\sigma_0/r)^{12} - (\sigma_0/r)^6]$, 其中势阱深度 $\epsilon_0 = 2.85 \text{ m}\cdot\text{eV}$ ^[21], 作用势为 0 时两相邻碳原子间的距离 $\sigma_0 = 0.34 \text{ nm}$ ^[21]. 另一种为 AIREBO 多体势函数^[22], 用来描述石墨烯薄膜内部碳原子, 以

及金刚石压头内部碳原子间的相互作用.在单轴拉伸的模拟中,用 AIREBO 势函数来描述石墨烯内部碳原子的相互作用.

纳米压痕和单轴拉伸的模拟过程中,本文均采用 NVT 系综(即碳原子数目、系统体积和温度保持恒定),通过 Nose-Hoover 方法^[23-25]将系统温度控制在 1 K,模拟的固定时间步长设为 1×10^{-15} s,积分算法采用速度形式的 Verlet 算法,AIREBO 势函数中碳-碳键的截断距离设为 0.192 nm^[26].以上模拟参数与文献中关于石墨烯的分子动力学研究保持一致.

2.2 纳米压痕模拟

在 Lee 等^[3-4]利用纳米压痕方法测量石墨烯力学性质的实验工作中,由于石墨烯材料二维结构特征,其压痕实验不能与块状材料一样直接进行,具体做法是将单层石墨烯预先平铺到预制有圆形孔洞的基底上,然后用压头探测在孔洞正上方的石墨烯悬浮结构.由于实验中石墨烯薄膜尺寸一般比基底上的预制圆孔大得多,可近似认为石墨烯在压痕过程中与基底之间不发生相对滑移.根据相关实验的这一特点,本文在纳米压痕的模拟中,保持圆形石墨烯的边界固定,如图 2 所示.多晶石墨烯的直径选为 20 nm,其拓扑结构来自图 1(a)所示正方形区域的内切圆,碳原子总数约为 1.2 万个.石墨烯多晶结构中的碳原子可分为两类,一类是图 2 所示的彩色自由原子,颜色可以区分多晶石墨烯中的晶界和晶粒,这些碳原子处于悬浮状态,在模拟过程中可自由变形;另一类是图 2 中的黑色原子,处于自由原子区域的外缘,在模拟过程中被固定,相当于纳米压痕实验中与圆孔边缘接触的碳原子状态.压头是直径为 2 nm 的半球形,为图 2 中的红色原子部分,其构型采用金刚石正四面体的空间原子结构,碳-碳键的键长设为 0.155 nm.

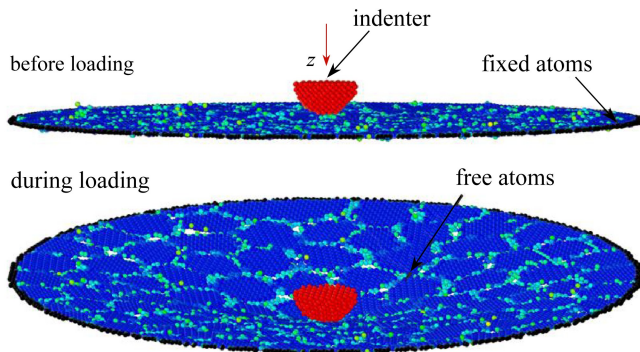


图 2 多晶石墨烯纳米压痕的分子动力学模型

Fig. 2 The molecular dynamics model for polycrystalline graphene under nanoindentation

模拟中,在金刚石压头对多晶石墨烯薄膜进行压入之前,首先保持金刚石压头在石墨烯薄膜上方约 0.3 nm 高度处固定不动,暂时只约束石墨烯薄膜边缘上碳原子在面外的位移,对多晶石墨烯结构进行充分弛豫,使其能量达到最小值(即系统达到平衡状态),这个过程对应于纳米压痕实验中石墨烯薄膜被放置到含预制圆孔的基底表面上的情形.在第一步充分弛豫完成之后,便可以进行纳米压痕实验的模拟,为避免在压入过程中石墨烯层在面内发生整体收缩,这时需将薄膜边缘上碳原子在各个方向的位移全部约束.压头沿 z 轴(即垂直于石墨烯面)向接近石墨烯方向运动,压入石墨烯薄膜并导致最终破坏,压入速度设为 10 nm/ns.在整个压入过程中,记录压头相对于原石墨烯平面的压入深度,以及压头在 z 方向的受力大小,即可得到纳米压痕实验测量的力-压痕深度曲线.

2.3 单轴拉伸模拟

单轴拉伸是测量材料力学性能最直接的实验方法,但由于石墨烯材料的二维结构和特征尺度,直接进行单轴拉伸的实验测试难度较大,因此几乎没有这方面的实验研究结果.单轴拉

伸的分子动力学模拟则不受实验技术和条件的限制,文献已有大量的工作.例如 Wei 等^[26]利用单轴拉伸的分子动力学模拟,预测单晶石墨烯的弹性模量为 1.05 TPa,破坏强度分别为 100 GPa(armchair 方向)和 120 GPa(zigzag 方向).Chen 等^[12]采用类似的方法模拟了晶粒大小从 2.5 nm 到 10 nm 的多晶石墨烯,其弹性模量的范围为 650~824 GPa,破坏强度范围为 38~45 GPa,显著低于单晶石墨烯的对应值.

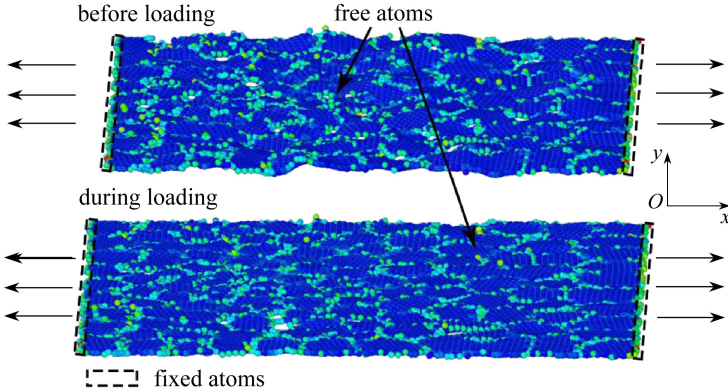


图3 多晶石墨烯单轴拉伸的分子动力学模型

Fig. 3 The molecular dynamics model for polycrystalline graphene under uniaxial tension

图3为多晶石墨烯单轴拉伸的模拟示意图,石墨烯薄膜为 $20\text{ nm}\times 20\text{ nm}$ 的正四边形,其原子总数随拓扑结构的不同略微变化,约为1.5万个.图3所示多晶石墨烯的平均晶粒大小为2 nm,黑色虚线框内的碳原子为固定原子,在单轴拉伸过程中对该部分原子施加载荷.取拉伸方向为 x 方向,在石墨烯面内 y 方向(垂直于 x 方向)设置周期性边界条件.在对石墨烯薄膜进行单轴拉伸之前,首先对其进行充分弛豫,使石墨烯多晶结构的能量达到最低.充分弛豫完成之后,对石墨烯薄膜进行 x 方向上的单轴拉伸,直至结构发生破坏,拉伸应变率设为 10^9 s^{-1} .模拟中记录整个单轴拉伸过程中 x 方向上的应力和应变.

3 结果分析

3.1 纳米压痕的理论模型

如果将单晶或多晶石墨烯考虑成各向同性的弹性薄膜结构,在压头压入过程中的力学响应是非线性弹性的,其应力可以展开为应变的 Taylor(泰勒)级数,其包含线弹性和非线性弹性的前两项表达式为^[27]

$$\sigma = E\varepsilon + D\varepsilon^2, \quad (1)$$

式中 σ 为第二类 Piola-Kirchhoff 应力, ε 为 Green(格林)应变, E 为拉伸弹性模量, D 为三阶弹性模量. D 通常为负值,因此应力表达式中的二阶项将导致高拉伸应变时刚度降低,而高压应变时刚度增加.Liu 等和 Khare 等对石墨烯薄膜进行的模拟工作说明式(1)给出的非线性弹性适用于描述石墨烯的应力-应变曲线^[28-29].这种非线性的应力-应变响应可以很好地反映石墨烯弹性行为的特征,曲线的最大值 $\sigma_{\text{int}} = -E^2/(4D)$ 被定义为膜内的内在应力,其对应的应变值为 $\varepsilon_{\text{int}} = -E/(2D)$.可从纳米压痕实验或模拟的力-压痕深度结果中得到弹性模量 E 和三阶弹性模量 D ,从而确定石墨烯薄膜的内在应力.单层石墨烯薄膜是二维材料,其应变能密度要用面积标准化而不是体积,因此通常使用二维应力 σ^{2D} 、二维弹性模量 E^{2D} 来更为方便地表征石墨烯的力学参数,其单位均为 N/m .式(1)不仅对二维石墨烯材料适用,对三维的多层石墨材料也适用.通过单层石墨烯的厚度,可以将二维应力 σ^{2D} 和二维弹性模量 E^{2D} 转化到三维

情况的对应参数。

理论上可用点载荷作用在固定边界的圆形弹性薄膜中心点的力学模型,来近似石墨烯纳米压痕的力-位移行为。目前还没有综合考虑材料初始张力和材料有限变形情况的解析解^[30-31],下面本文结合两种特殊情况下的近似解来分析纳米压痕的力-位移行为:其中一种特殊情况是薄膜有很大的初始张力,与之相比压痕产生的附加应力很小,可以忽略不计,这种情况下力和压痕深度之间呈线性关系;另一种特殊情况与之相反,压痕产生的应力远大于初始张力,这种情况下力和压痕深度之间是三次方的定量关系。

对于点载荷作用在固定边界的圆形弹性薄膜中心点的情况,当薄膜的弯曲刚度可以忽略不计且载荷较小时,力-压痕深度曲线与初始张力有关,其表达式可近似为^[32]

$$F = \pi \sigma_0^{2D} \delta, \quad (2)$$

其中 σ_0^{2D} 是薄膜初始张力, δ 为圆形石墨烯薄膜中心点的挠度,即压痕深度。考虑所模拟系统的参数范围,石墨烯试样的尺寸(20 nm)远大于压痕深度(1~2 nm),且单层石墨烯的厚度(0.34 nm)小于压痕深度,因此可以使用大挠度下圆形薄膜的非线性弹性理论来定量描述模拟涉及的压入响应问题^[33]。大挠度下的系统能量主要包括弯曲能量和拉伸能量两部分,能量最小化条件服从 Föppl 方程,利用经典的 Hencky 变换可得到平面极坐标下的控制方程如下^[34]:

$$r \frac{d}{dr} \left[\frac{d}{r dr} (r^2 \sigma_r) \right] = \frac{E^{2D}}{2} \left(\frac{dz(r)}{dr} \right)^2, \quad (3)$$

$$\sigma_r \frac{dz(r)}{dr} = \frac{F}{2\pi r}, \quad (4)$$

式中, r 为径向位置, $z(r)$ 为位置 r 处的挠度, E^{2D} 为二维弹性模量, σ_r 为薄膜径向应力, F 为作用在薄膜中心点的集中力。如果圆形薄膜的半径为 R , 固定边界条件意味着 $z(R) = 0$ 。上述非线性方程组可以通过边界条件求解^[35], 其力-压痕深度关系为

$$F = E^{2D} (G^3 R) \left(\frac{\delta}{R} \right)^3, \quad (5)$$

式中 $\delta = z(0)$ 为压痕深度, G 是 Poisson (泊松) 比 ν 的函数, 如果石墨烯的 Poisson 比取值为 0.165, 则 G 函数的对应值为 $G = 1 / (1.05 - 0.15\nu - 0.16\nu^2) = 0.98$ 。

上述推导考虑了集中载荷的情况, Tan 等^[36] 针对该模型做了修正, 得到了考虑压头尺寸的球形压头加载的力-压痕深度关系:

$$F = E^{2D} (G^3 R) \left(\frac{a}{R} \right)^{1/4} \left(\frac{\delta}{R} \right)^3. \quad (6)$$

综合式(2)和式(5), 可得到点载荷作用在固定边界的圆形弹性薄膜中心点的力-压痕深度关系:

$$F = \sigma_0^{2D} (\pi R) \left(\frac{\delta}{R} \right) + E^{2D} (G^3 R) \left(\frac{\delta}{R} \right)^3. \quad (7)$$

综合式(2)和式(6), 可得到球形压头加载在固定边界的圆形弹性薄膜中心点的力-压痕深度关系:

$$F = \sigma_0^{2D} (\pi R) \left(\frac{\delta}{R} \right) + E^{2D} (G^3 R) \left(\frac{a}{R} \right)^{1/4} \left(\frac{\delta}{R} \right)^3. \quad (8)$$

利用式(7)和式(8)分别拟合多晶石墨烯纳米压痕的模拟结果, 可得到点加载或者球形压头加载下多晶石墨烯的二维初始张力 σ_0^{2D} 和二维弹性模量 E^{2D} 。

点载荷作用下圆形薄膜将在压头作用处开始破坏, 薄膜中心点的应力值最大, 考虑圆形压

头,压入过程中圆形薄膜的最大应力为^[37]

$$\sigma_{\max}^{2D} = \sqrt{\frac{F_{\max} E^{2D}}{4\pi a}}, \quad (9)$$

其中 a 为压头半径, F_{\max} 为石墨烯薄膜破坏时对应的最大压力。

对比式(7)和式(8)可以发现,两种模型得到的弹性模量差一个系数,即 $E_{\text{point}} = E_{\text{spherical}} \times \sqrt[4]{a/R}$ 。将得到的弹性模量代入式(9),所得到的破坏强度也将差一个系数,即 $\sigma_{\text{point}} = \sigma_{\text{spherical}} \times \sqrt[8]{a/R}$ 。本文取 $a/R = 0.1$,因此 $E_{\text{point}} < E_{\text{spherical}}$,且 $\sigma_{\text{point}} < \sigma_{\text{spherical}}$ 。

3.2 纳米压痕模拟的力-压痕深度关系

图4(a)显示了纳米压痕模拟得到的单晶和多晶石墨烯的力-压痕深度曲线。圆形和方形符号表示的离散点分别为单晶石墨烯和平均晶粒尺度 $d = 2 \text{ nm}$ 的多晶石墨烯的分子动力学模拟结果(图中标记为“MD”结果),而虚线和实线是运用式(7)分别对单晶和多晶石墨烯模拟结果进行拟合的曲线(图中标记为“model”结果)。对于单晶石墨烯而言,模拟结果显示破坏前压力随着压痕深度的增加而增加,通过式(7)的拟合结果可求得其二维弹性模量 $E^{2D} = 357 \text{ N/m}$,运用式(9)求得其二维破坏强度为 $\sigma_{\max}^{2D} = 43 \text{ N/m}$ 。Lee等^[3]运用原子力显微镜进行的纳米压痕实验得到的二维弹性模量和破坏强度分别为 $340 \pm 50 \text{ N/m}$ 和 $42 \pm 4 \text{ N/m}$,本文分子动力学模拟的结果与Lee等的实验测量符合较好。取单层石墨烯的薄膜厚度为 0.34 nm ,可以进一步得到三维情况下单晶石墨烯的弹性模量为 $E = 1.05 \text{ TPa}$,破坏强度为 $\sigma_{\max} = 126 \text{ GPa}$ 。同理,可用式(8)和式(9)得到球形压头加载模型下的对应弹性模量 $E = 1.87 \text{ TPa}$,破坏强度 $\sigma_{\max} = 168 \text{ GPa}$ 。

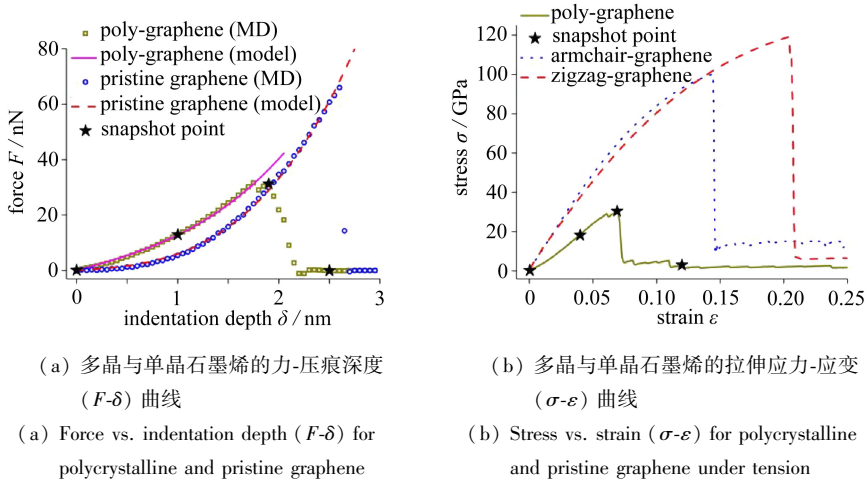


图4 纳米压痕与单轴拉伸的分子动力学模拟及分析

Fig. 4 Molecular dynamics (MD) simulations and analyses of nanoindentation and uniaxial tension

对于多晶石墨烯而言,在薄膜完全破坏前其压力并不一定随压痕深度的增加而单调增加。如图4(a)所示,力在压痕深度约为 1.8 nm 时突然下降,随后又继续增加,这是由于此时较弱的晶界突然破坏,但并没有严重损害压头下方石墨烯多晶结构的整体承载能力。通过式(7)对模拟结果的拟合,求得多晶石墨烯 ($d = 2 \text{ nm}$) 的二维弹性模量为 $E_{\text{poly-graphene}}^{2D} = 175 \text{ N/m}$,运用式(9)求得其二维破坏强度为 $\sigma_{\text{poly-graphene}}^{2D} = 22.8 \text{ N/m}$ 。同样取单层石墨烯的薄膜厚度为 0.34 nm ,本文得到三维情况下多晶石墨烯的弹性模量和破坏强度分别为 515 GPa 和 67 GPa ,均显著低于单晶石墨烯的对应值。考虑球形压头加载模型,可得到其弹性模量和破坏强度分别为 915 GPa 和 89 GPa 。

3.3 拉伸模拟的应力-应变关系

图 4(b) 显示了 armchair 方向和 zigzag 方向的多晶石墨烯, 以及平均晶粒尺寸 $d = 2 \text{ nm}$ 的多晶石墨烯在单轴拉伸模拟中的应力-应变曲线。从单晶石墨烯的应力-应变曲线中可以得到其弹性模量为 1.05 TPa , 与纳米压痕的模拟结果一致; armchair 和 zigzag 方向的破坏强度分别为 100 GPa 和 120 GPa , 与文献中 Wei 等^[26] 的结果一致。多晶石墨烯的应力-应变曲线给出的弹性模量和破坏强度分别为 384 GPa 和 31 GPa , 与之前纳米压痕的模拟结果存在显著差异。不难看出, 无论纳米压痕或单轴拉伸, 多晶石墨烯的弹性模量和破坏强度均明显低于单晶石墨烯, 这是由于多晶石墨烯中晶界包含的五边形、七边形甚至八边形以及晶界连接处的孔洞等缺陷区域, 显著降低了结构的承载能力。当这些缺陷垂直于或者接近垂直于加载方向时, 首先遭到破坏产生裂纹, 并且沿着晶界方向扩展。图 5(a) ~ (d) 显示了纳米压痕模拟中多晶石墨烯在不同压痕深度 δ 下的即时构型, 图 5(e) ~ (h) 显示了单轴拉伸模拟中多晶石墨烯在不同应变 ε 下的即时构型, 破坏总在晶界发生并沿晶界方向扩展, 进一步证明晶界的存在是限制多晶石墨烯强度的主要原因。

3.4 纳米压痕与单轴拉伸结果对比

通过以上分析可以得知, 点加载模型的纳米压痕方法和单轴拉伸方法测得的多晶石墨烯弹性模量相同, 均为 1.05 TPa , 球形压头加载模型的纳米压痕方法得到的弹性模量则大于两者。而测量多晶石墨烯强度时, 由于石墨烯为各向异性材料, 纳米压痕方法中加载没有方向性, 测得的多晶石墨烯破坏强度为 126 GPa (点加载模型), 168 GPa (球形压头加载模型), 对应于多晶石墨烯的较弱方向; 而单轴拉伸方法得到的 armchair 和 zigzag 方向破坏强度分别为 100 GPa 和 120 GPa , 两种模型下的纳米压痕得到的多晶石墨烯强度值比单轴拉伸分别高 26% 和 68% 。

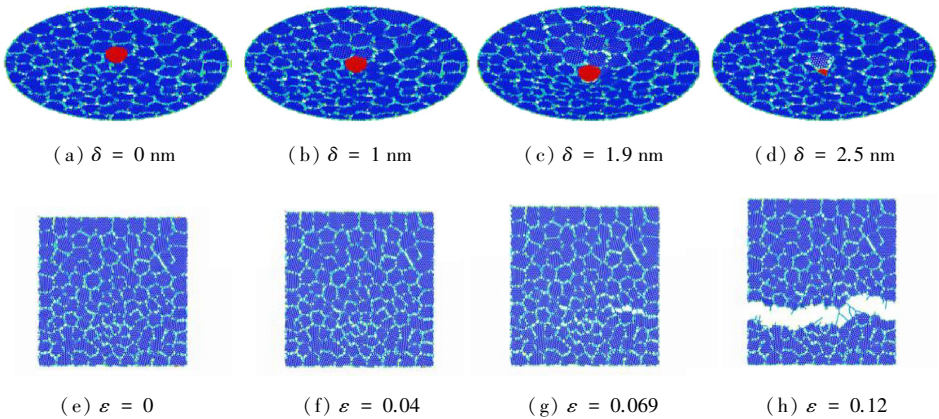
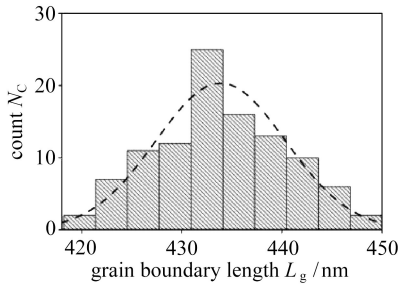


图 5 纳米压痕和单轴拉伸模拟中的多晶石墨烯构型

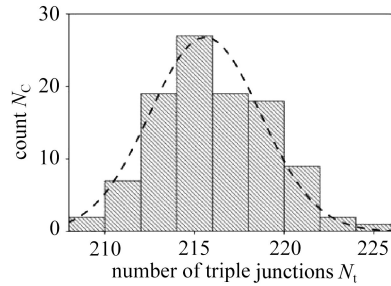
Fig. 5 The snapshots during simulation of polycrystalline graphene under nanoindentation and uniaxial tension

图 5 给出了纳米压痕和单轴拉伸模拟中的多晶石墨烯构型。图 4(a) 中五角星位置对应于图 5(a) ~ (d) 中的纳米压痕即时构型, 图 4(b) 中五角星位置对应于图 5(e) ~ (h) 中的单轴拉伸即时构型。对于拓扑结构相同、平均晶粒尺寸 $d = 2 \text{ nm}$ 的多晶石墨烯, 点加载模型的纳米压痕方法得到的弹性模量和破坏强度分别为 524 GPa 和 73 GPa , 比单轴拉伸方法得到的对应结果 (384 GPa 和 31 GPa) 分别高出 37% 和 135% 。两种不同测量方法对于同一材料力学性质的预测出现了内秉性差异。从图 5(a) ~ (d) 纳米压痕的模拟截图可以发现, 多晶石墨烯总是在压头位置附近的晶界处开始破坏, 而图 5(e) ~ (h) 单轴拉伸的模拟截图则显示, 多晶结构的破坏总是始于垂直于加载方向的较弱晶界处。这在一定程度上说明, 纳米压痕中多晶石墨烯结构中的

应力不均匀, 考验的是压头下方附近的局部多晶结构, 而单轴拉伸中应力基本均匀, 考验的是全局范围内的多晶结构局部强度, 较大范围内碰到较弱晶界的可能性更大, 导致单轴拉伸得到的多晶石墨烯破坏强度明显低于纳米压痕的对应结果。球形压头加载模型下纳米压痕方法得到的弹性模量和破坏强度大于点加载模型下纳米压痕方法得到的结果。

(a) 多晶石墨烯中晶界长度 L_g 的分布图

(a) The distribution of grain boundary lengths of poly-graphene

(b) 多晶石墨烯中三联点个数 N_t 的分布图

(b) The distribution of triple junction numbers of poly-graphene

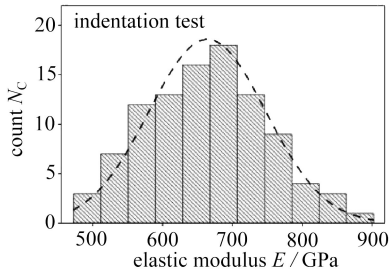
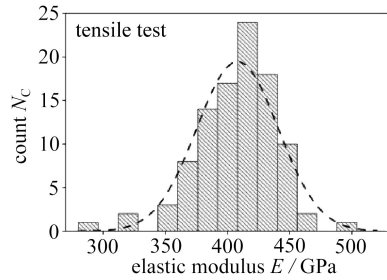
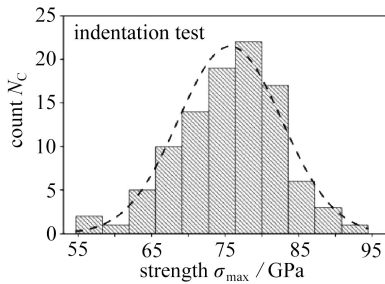
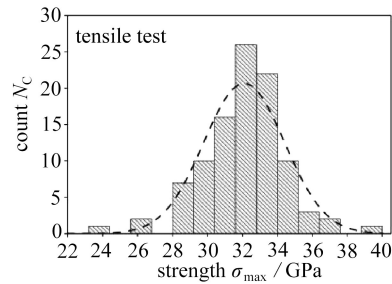
(c) 纳米压痕模拟得到的弹性模量 E 分布图(c) The statistical results of elastic modulus E from nanoindentation tests(d) 单轴拉伸模拟得到的弹性模量 E 分布图(d) The statistical results of elastic modulus E from uniaxial tensile tests(e) 纳米压痕模拟得到的破坏强度 σ_{max} 分布图(e) The statistical results of breaking strength σ_{max} from nanoindentation tests(f) 单轴拉伸模拟得到的破坏强度 σ_{max} 分布图(f) The statistical results of breaking strength σ_{max} from uniaxial tensile tests

图 6 多晶石墨烯力学性质与拓扑缺陷的关联

Fig. 6 The correlations between mechanical properties and topological defects in poly-graphene

对于平均晶粒大小相同的多晶石墨烯, 其拓扑结构具有随机性。为了考察拓扑结构的不同是否影响多晶石墨烯的力学性能, 本文统计了 100 组平均晶粒大小均为 2 nm, 但拓扑结构随机生成的多晶石墨烯的晶界长度 L_g 和三联点个数 N_t 。图 6(a) 和 (b) 分别显示了随机拓扑结构多晶石墨烯的晶界长度 L_g 和三联点个数 N_t , 二者都服从 Gauss 分布, $L_g = 431.7 \pm 8.3$ nm, $N_t = 214.7 \pm 2.8$ 。然后分别对 100 组结构进行纳米压痕和单轴拉伸模拟, 并统计模拟得到的材料

弹性模量和破坏强度.图 6(c), (d)和(e), (f)分别显示了点加载模型的纳米压痕方法和单轴拉伸方法得到的多晶石墨烯弹性模量 E 和破坏强度 σ_{\max} 的统计分布图,二者都基本符合 Gauss 分布.对两种不同方法得到的 100 组弹性模量和破坏强度进行数值分析,点加载模型的纳米压痕预测的弹性模量和破坏强度分别为 675 ± 100 GPa 和 75.6 ± 7.0 GPa,而单轴拉伸的预测结果分别为 408 ± 45 GPa 和 32.2 ± 2.3 GPa,点加载模型的纳米压痕得到的弹性模量和破坏强度分别比单轴拉伸的结果高 65% 和 135%,二者之间的差异与之前基于单一拓扑结构的趋势一致.同时,不管是弹性模量还是破坏强度,点加载模型的纳米压痕得到的结果分散性大于单轴拉伸结果,说明纳米压痕中压头下方附近的局部拓扑结构具有更大的随机性.球形压头加载模型的纳米压痕得到的弹性模量和破坏强度大于点加载模型的对应值,二者相差一个与压头尺寸有关的系数.

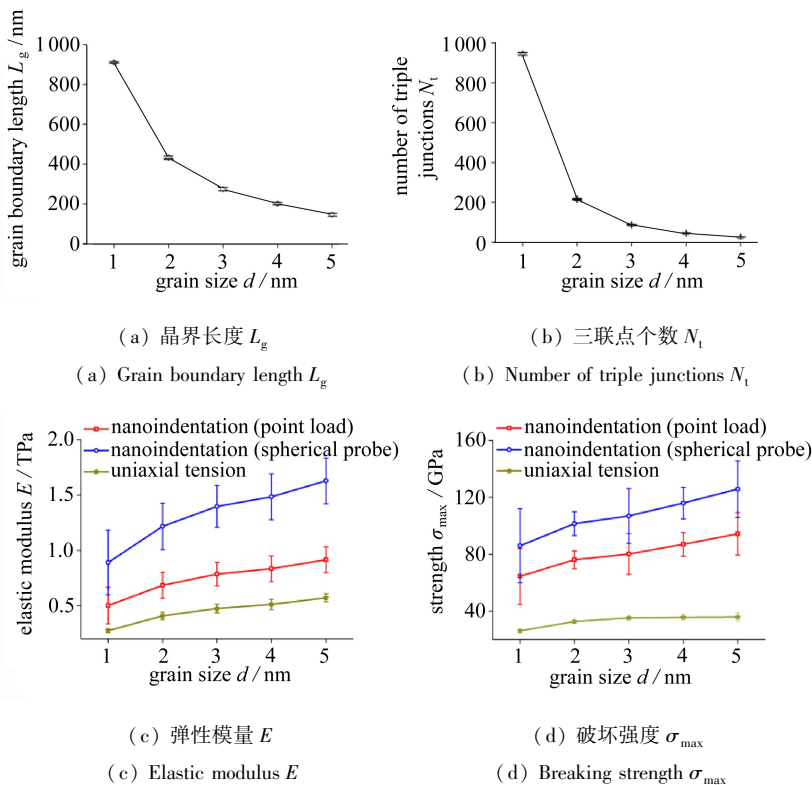


图 7 多晶石墨烯力学性质与拓扑缺陷随平均晶粒尺寸 d 的变化关系

Fig. 7 The mechanical properties and topological defects of poly-graphene depending on average grain size d

在理解两种不同测试方法对于预测多晶石墨烯弹性模量和破坏强度具有差异性的基础上,本文进一步考虑了晶粒尺寸对多晶石墨烯力学性能的影响.针对 1~5 nm 范围内的给定平均晶粒尺寸,各自生成 100 组具有随机拓扑结构的多晶石墨烯,统计其晶界长度和三联点个数,并分别进行纳米压痕和单轴拉伸模拟,最后统计其弹性模量和破坏强度的平均值和分布图.图 7(a)和 7(b)显示了晶界长度 L_g 和三联点个数 N_t 随平均晶粒大小 d 变化的曲线,从图中可以看出,随着 d 的增大, L_g 和 N_t 都是减小的,这说明了平均晶粒尺寸越大,由晶粒导致的拓扑缺陷越少.图 7(c)和 7(d)分别是多晶石墨烯的弹性模量 E 和破坏强度 σ_{\max} 随平均晶粒大小 d 的变化曲线.对于弹性模量来说,点加载模型的纳米压痕得到的数值随着晶粒增大从 500 GPa 增加到 915 GPa,球形压头加载模型的纳米压痕得到的数值随着晶粒增大从 889 GPa 增加到 1 627 GPa,而单轴拉伸得到的弹性模量则从 274 GPa 增加到 571 GPa.对于破坏强度来说,单

轴拉伸得到的数值范围为 26~36 GPa, 比点加载模型的纳米压痕得到的结果 64~94 GPa 小 55% 左右, 比球形压头加载模型的纳米压痕得到的结果 85~125 GPa 小 70% 左右。两种不同方法对应的结果差异显著。随着晶粒从 1 nm 增加到 5 nm, 两种方法测得的弹性模量和破坏强度都单调增加, 表明多晶石墨烯的力学性质具有明显的尺寸效应, 这种尺寸效应的存在很大程度上依赖于结构中缺陷数量。

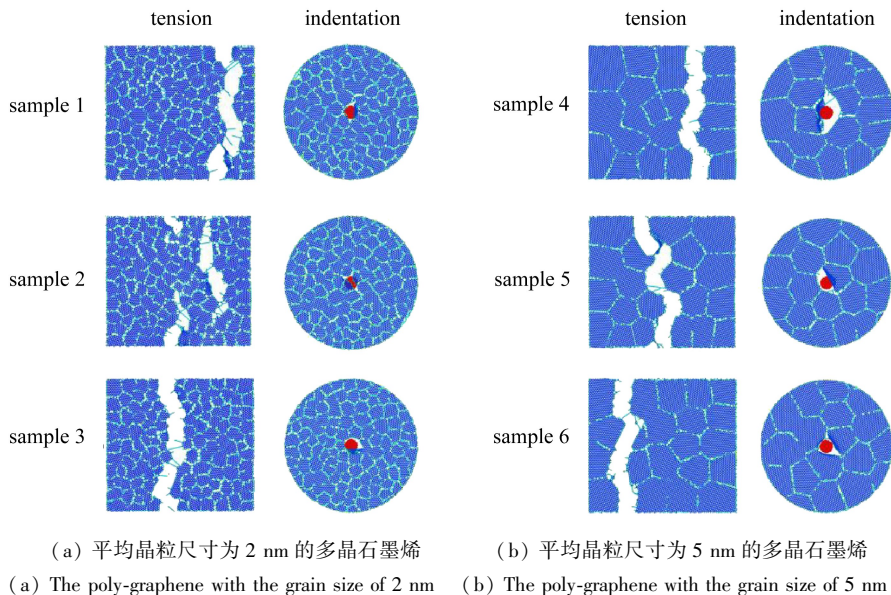


图 8 多晶石墨烯在单轴拉伸和纳米压痕实验中的破坏构型
Fig. 8 The snapshots of poly-graphene at breaking points in the uniaxial tension and nanoindentation tests

为了进一步分析纳米压痕和单轴拉伸两种测试方法中多晶石墨烯的破坏机理, 本文选取了 6 组代表性拓扑结构。图 8(a) 显示了平均晶粒尺寸为 2 nm 的 3 组具有不同拓扑结构的多晶石墨烯在单轴拉伸和纳米压痕模拟时的破坏构型, 从图中可以看出, 单轴拉伸发生在垂直于加载方向的较弱晶界处, 拓扑结构的不同使得较弱晶界所处的位置也不同, 多晶石墨烯的破坏位置也不同, 从这 3 组代表性结果可以看出单轴拉伸考验的是全局范围内的多晶结构局部强度; 与之相比, 纳米压痕的结果显示破坏总发生在压头附近, 考验的是压头下方附近的局部多晶结构。图 8(b) 为平均晶粒尺寸为 5 nm 的情况, 同样, 单轴拉伸中多晶石墨烯随机选择垂直于加载方向的较弱晶界处开始破坏, 而纳米压痕中多晶石墨烯总是在压头附近的晶界处发生破坏。

4 结 论

本文通过纳米压痕和单轴拉伸两种方法的分子动力学模拟, 研究了多晶石墨烯弹性模量和破坏强度对晶粒尺寸、拓扑结构和测量方法的依赖性, 可归纳以下结论:

- 1) 纳米压痕和单轴拉伸两种测量方法对多晶石墨烯这种二维材料力学性质的预测存在内秉差异性, 其差异来源于载荷下多晶结构内部应力的集中分布和均匀分布;
- 2) 多晶石墨烯的力学性质显著依赖于晶粒尺寸, 随着晶粒的增大, 多晶石墨烯的弹性模量和破坏强度也随之增大;
- 3) 对于同样的平均晶粒尺寸, 多晶石墨烯的拓扑结构将导致其力学性能出现分散性, 2) 中多晶石墨烯力学性质的尺寸效应需基于多组具有随机拓扑结构的统计分析。

参考文献(References):

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, **306**(5696): 666-669.
- [2] Mayorov A S, Elias D C, Mucha-Kruczynski M, Gorbachev R V, Tudorovskiy T, Zhukov A, Morozov S V, Katsnelson M I, Fal'ko V I, Geim A K, Novoselov K S. Interaction-driven spectrum reconstruction in bilayer graphene[J]. *Science*, 2011, **333**(6044): 860-863.
- [3] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, **321**(5887): 385-388.
- [4] 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. High-strength chemical-vapor-deposited graphene and grain boundaries[J]. *Science*, 2013, **340**(6136): 1073-1076.
- [5] Biró L P, Lambin P. Grain boundaries in graphene grown by chemical vapor deposition[J]. *New Journal of Physics*, 2013, **15**: 035024.
- [6] Reina A, Jia X, Ho J, Daniel N, Son H, Bulovic V, Dresselhaus M S, Kong J. Layer area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition[J]. *Nano Letters*, 2009, **9**(8): 3087.
- [7] 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. Softened elastic response and unzipping in chemical vapor deposition graphene membranes[J]. *Nano Letters*, 2011, **11**(6): 2259-2263.
- [8] Wang S, Suzuki S, Hibino H. Raman spectroscopic investigation of polycrystalline structures of CVD-grown graphene by isotope labeling[J]. *Nanoscale*, 2014, **6**(22): 13838-13844.
- [9] Podila R, Anand B, Spear J T, Puneet P, Philip R, Sai S S, Rao A M. Effects of disorder on the optical properties of CVD grown polycrystalline graphene[J]. *Nanoscale*, 2012, **4**(5): 1770-1775.
- [10] Song Z, Artyukhov V I, Yakobson B I, Xu Z. Pseudo hall-petch strength reduction in polycrystalline graphene[J]. *Nano Letters*, 2013, **13**(4): 1829-1833.
- [11] Mortazavi B, Cuniberti G. Atomistic modeling of mechanical properties of polycrystalline graphene[J]. *Nanotechnology*, 2014, **25**(21): 215704.
- [12] Chen M Q, Quek S S, Sha Z D, Chiu C H, Pei Q X, Zhang Y W. Effects of grain size, temperature and strain rate on the mechanical properties of polycrystalline graphene—a molecular dynamics study[J]. *Carbon*, 2015, **85**: 135-146.
- [13] Becton M, Zeng X, Wang X. Computational study on the effects of annealing on the mechanical properties of polycrystalline graphene[J]. *Carbon*, 2015, **86**: 338-349.
- [14] Yang Z, Huang Y, Ma F, Sun Y, Xu K, Chu P K. Size-dependent deformation behavior of nanocrystalline graphene sheets[J]. *Materials Science & Engineering B: Advanced Functional Solid-State Materials*, 2015, **198**: 95-101.
- [15] Sha Z D, Wan Q, Pei Q X, Quek S S, Liu Z, Zhang Y, Shenoy V B. On the failure load and mechanism of polycrystalline graphene by nanoindentation[J]. *Scientific Reports*, 2014, **4**: 7437. doi:10.1038/srep07437.
- [16] Yu Q, Jauregui L A, Wu W, Colby R, Tian J, Su Z, Cao H, Liu Z, Pandey D, Wei D, Chung T F, Peng P, Guisinger N P, Stach E A, Bao J, Pei S S, Chen Y P. Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition[J]. *Nature Materials*, 2011, **10**(6): 443-449.

- [17] Brostow W, Dussault J P, Fox B L. Construction of Voronoi polyhedra[J]. *Journal of Computational Physics*, 1978, **29**(1): 81-92.
- [18] Finney J L. A procedure for the construction of Voronoi polyhedra[J]. *Journal of Computational Physics*, 1979, **32**(1): 137-143.
- [19] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, **117**(1): 1-19.
- [20] Jones J E. On the determination of molecular fields—II: from the equation of state of a gas [C]//*Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1924, **106**(738): 463-477.
- [21] Ruoff R S, Hickman A P. Van der Waals binding to fullerenes to a graphite plane[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, **97**(11): 2494-2496.
- [22] Stuart S J, Tutein A B, Harrison J A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, **112**(14): 6472-6486.
- [23] Evans D J, Holian B L. The Nose-Hoover thermostat[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1985, **83**(8): 4069-4074.
- [24] Nose S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble[J]. *Molecular Physics*, 1984, **52**(2): 255-268.
- [25] Hoover W G. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions[J]. *Physical Review A*, 1985, **31**(3): 1695-1697.
- [26] Wei Y, Wu J, Yin H, Shi X, Yang R, Dresselhaus M. The nature of strength enhancement and weakening by pentagon-heptagon defects in graphene[J]. *Nature Materials*, 2012, **11**(9): 759-763.
- [27] Thurston R N, Brugger K. Third-order elastic constants and the velocity of small amplitude elastic waves in homogeneously stressed media[J]. *Physical Review*, 1964, **135**(6A): 1604-1610.
- [28] Liu F, Ming P, Li J. Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension[J]. *Physical Review B*, 2007, **76**(6): 064120.
- [29] Khare R, Mielke S L, Paci J T, Zhang S, Ballarini R, Schatz G C, Belytschko T. Coupled quantum mechanical/molecular mechanical modeling of the fracture of defective carbon nanotubes and graphene sheets[J]. *Physical Review B*, 2007, **75**(7): 075412.
- [30] Komaragiri U, Begley M R, Simmonds J G. The mechanical response of freestanding circular elastic films under point and pressure loads[J]. *Journal of Applied Mechanics*, 2005, **72**(2): 203-212.
- [31] Begley M R, Mackin T J. Spherical indentation of freestanding circular thin films in the membrane regime[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2004, **52**(9): 2005-2023.
- [32] Wan K T, Guo S, Dillard D A. A theoretical and numerical study of a thin clamped circular film under an external load in the presence of a tensile residual stress[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **425**(1/2): 150-162.
- [33] Landau L D, Lifshitz E M, Pitaevskii L P, Kosevich A M. *Theory of Elasticity*[M]. Oxford: Pergamon Press, 1986.
- [34] Neek-amal M, Peeters F M. Nanoindentation of a circular sheet of bilayer graphene[J]. *Physical Review B*, 2010, **81**(23): 235421.
- [35] 靳从睿. 圆薄膜受中心集中力的大变形[J]. 应用数学和力学, 2008, **29**(7): 806-812. (JIN Cong-rui. Large deflection of circular membrane under concentrated force[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2008, **29**(7): 806-812. (in Chinese))

- [36] Tan X J, Wu J, Zhang K, Peng X, Sun L, Zhong J. Nanoindentation models and Young's modulus of monolayer graphene: a molecular dynamics study [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, **102**(7): 071908.
- [37] Bhatia M M, Nachbar W. Finite indentation of an elastic membrane by a spherical indenter [J]. *International Journal of Non-Linear Mechanics*, 1968, **3**(3): 307-324.

Grain-Size-Dependent Elastic Moduli and Strengths of Polycrystalline Graphene: Atomistic Simulations

LU Ying¹, QIAN Jin^{1,2}

(1. *Soft Matter Research Center, Department of Engineering Mechanics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P.R.China;*

2. *Key Laboratory of Soft Machines and Smart Devices of Zhejiang Province (Zhejiang University), Hangzhou 310027, P.R.China)*

(Contributed by QIAN Jin, M. AMM Editorial Board)

Abstract: For polycrystalline graphene, the existence of grain boundaries might strongly influence the mechanical properties. There had been increasing experimental and numerical studies on the stiffness and strength of polycrystalline graphene, where 2 methods of nanoindentation and uniaxial tension had been widely employed for tests. However, significant discrepancies in the elastic moduli and breaking strengths from the 2 methods had been reported. Herein atomistic simulations of both the nanoindentation and the uniaxial tension were performed to explore the effects of grain sizes on the mechanical properties of polycrystalline graphene. In the simulations, the failure of polycrystalline graphene always occurred at grain boundary junctions, showing that the poly-graphene samples were weakened by the combination of grain boundary junctions, holes and topological defects. The results indicate that, the Young's moduli and breaking strengths, from both the nanoindentation test and the uniaxial tension test, are strongly influenced by the grain sizes of poly-graphene.

Key words: polycrystalline graphene; nanoindentation; uniaxial tension; elastic modulus; breaking strength; atomistic simulation

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China(11321202)

引用本文/Cite this paper:

鲁莹, 钱劲. 多晶石墨烯力学性质的分子动力学研究[J]. *应用数学和力学*, 2016, **37**(9): 901-914.

LU Ying, QIAN Jin. Grain-size-dependent elastic moduli and strengths of polycrystalline graphene: atomistic simulations[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2016, **37**(9): 901-914.