

褶皱与晶界耦合作用对石墨烯断裂行为的影响¹⁾任云鹏* 曹国鑫^{†,2)}

*(北京大学力学与工程科学系, 北京 100871)

†(同济大学航空航天与力学学院, 上海 200092)

摘要 由 CVD 方法制备的石墨烯含有大量的晶界, 通常还带有许多褶皱, 本文通过分子动力学方法研究了具有褶皱和晶界的石墨烯平面拉伸断裂行为, 结果显示, 在垂直晶界方向, 褶皱能够显著提高小角度双晶石墨烯的断裂应力, 断裂应力增幅最大约为 50%, 褶皱对断裂应力的影响随晶界角的增大减弱, 导致双晶石墨烯断裂应力对晶界角不敏感, 只略低于单晶石墨烯, 和实验结果完全吻合; 在沿晶界方向, 褶皱对双晶石墨烯断裂应力影响不明显. 另外, 褶皱可以显著提高双晶石墨烯的断裂应变, 增幅最大约为 100%. 增强机制归纳主要如下: 通过面外变形, 褶皱可以部分释放晶界 5-7 环中 C—C 键的预拉伸变形, 提高双晶石墨烯的断裂应力; 褶皱可以降低相邻 5-7 环之间相互作用, 导致断裂应力对晶界角不敏感; 在拉伸作用下, 褶皱被部分拉平, 这可以显著降低 C—C 键面内拉伸变形, 导致断裂应变显著增大. 本研究为准确理解多晶石墨烯断裂行为提供重要帮助.

关键词 分子动力学模拟, 拉伸断裂强度, 双晶石墨烯, 几何褶皱

中图分类号: TB383.1 文献标识码: A doi: 10.6052/0459-1879-19-181

COUPLING EFFECTS OF WRINKLES AND GRAIN BOUNDARY ON THE FRACTURE OF GRAPHENE¹⁾Ren Yunpeng* Cao Guoxin^{†,2)}

*(Department of Mechanics and Engineering Science, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

†(School of Aerospace Engineering and Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract Graphene fabricated via chemical vapor deposition (CVD) is typically polycrystalline and also includes many wrinkles. The fracture of the polycrystalline graphene with wrinkles under an uniaxial tensile load is investigated via molecular dynamics simulations. With a tensile load perpendicular to the grain boundary, wrinkles can significantly increase the failure stress of bi-crystalline graphene with a small tilt angle, and the increase in the failure stress is up to around 50%. The wrinkle effect on the failure stress decreases with the increase of the tilt angle, resulting in that the failure stress of bi-crystalline graphene is insensitive to the tilt angle and slightly lower than that of pristine graphene, which agrees with the experimental results very well. With a tensile load along the grain boundary, the failure stress is insensitive to the wrinkle. In addition, wrinkles can significantly increase the failure strain, up to 100%. The influence mechanism can be described as follows: wrinkles will cause the out-of-plane deformation in graphene, resulting a partial release of the tensile pre-stress induced via the 5-7 rings of the grain boundary and consequently an increase in the failure

2019-07-09 收稿, 2019-08-21 录用, 2019-08-21 网络版发表.

1) 科学技术部基金 (2015GB113000) 和国家自然科学基金 (11972258) 资助项目.

2) 曹国鑫, 教授, 主要研究方向包括微纳米力学、物理力学、纳米吸能消耗系统和复杂材料力学行为多尺度计算模拟等.

E-mail: caogx@pku.edu.cn

引用格式: 任云鹏, 曹国鑫. 褶皱与晶界耦合作用对石墨烯断裂行为的影响. 力学学报, 2019, 51(5): 1381-1392

Ren Yunpeng, Cao Guoxin. Coupling effects of wrinkles and grain boundary on fracture of graphene. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2019, 51(5): 1381-1392

stress of bi-crystalline graphene; the interaction between 5-7 rings of the grain boundary is eliminated, resulting that the failure stress is insensitive to the tilt angle; the flattening of wrinkles can significantly decrease the stretching ratio of C—C bonds, resulting an obvious increase in the failure strain. The present study provides a useful help to understand the fracture of graphene.

Key words molecular dynamics simulations, fracture strength, bi-crystalline graphene, wrinkles

引 言

石墨烯由于具有优秀的电学、热学、光学和力学性能,受到国内外学者广泛关注,其应用主要包括制备一些重要纳米元器件(例如,柔性电器件、传感器)^[1-5],和新型高性能纳米复合增强材料^[6-8]。目前,化学气相沉积法(CVD)是制备大面积、高质量石墨烯最常用的方法^[9-10],但CVD方法一般制备的都是多晶石墨烯^[11-16]。多晶石墨烯可以看作是由晶界把多个晶粒缝合在一起,晶界主要由碳原子5-7环缺陷构成,晶界还会引起石墨烯面外褶皱^[17-18]。

准确了解二维材料的力学性能是实现其应用的一个重要前提,其中断裂性能是目前影响二维材料大规模应用的主要因素之一。Zhang等^[19]对石墨烯等二维材料断裂行为的研究进行了全面系统的综述,主要包括:通过设计几何缺陷增强石墨烯断裂韧性;石墨烯断裂韧性和晶粒尺寸的关系;面外变形对石墨烯断裂行为的影响;通过连续介质模型描述石墨烯断裂行为;多晶石墨烯的撕裂行为;通过化学、放射和应力效应相结合控制石墨烯的断裂行为;裂纹在石墨烯中的扩展速率;多层石墨烯的冲击吸能耗散性能;以及通过可控断裂行为设计石墨烯结构等。Akinwande等^[20]在其关于二维材料力学性能的综合文章中,进一步综述了二维材料断裂强度和断裂韧性,以及韧化机制,并重点讨论了基于断裂力学准确定义二维材料断裂韧性的基本问题。

悬空压痕技术是目前最广泛采用的二维材料力学性能实验测试方法^[21-23],所谓悬空压痕技术,就是把二维材料转移到带有沟槽或柱形孔的基底上,然后利用原子力显微镜(AFM)压针测量它的压痕载荷-位移关系,再利用经典压痕响应模型拟合实验结果,估算出二维材料的弹性模量^[24]。对于小厚度二维材料(例如:单层石墨烯),还可以通过测量它的断裂压痕载荷(P_{\max})和压痕位移(δ_{\max})进一步估算材料的本征强度(σ_{\max})^[23,25]。最近Cao等^[21]对二维材料力学性能压痕测试进行了全面系统的综述,包

括通过压痕实验测量二维材料的本征强度,以及几何缺陷对测量结果的影响。目前已报道的多晶石墨烯断裂强度实验测试结果主要列举如下:Lee等^[12]报道CVD制备的多晶石墨烯的断裂强度对晶粒尺度并不敏感,无论是小尺度晶粒(1~5 μm)还是大尺度晶粒的多晶石墨烯(50~200 μm),均具有和单晶石墨烯接近的断裂强度(测量值为98.5~103 GPa,其中小尺度晶粒略低);另外,通过AFM压针直接压在晶界上,他们还测量了不同错配角晶界的断裂载荷,结果显示晶界断裂载荷比单晶石墨烯低约20%~40%,而且对晶界错配角(晶界两侧晶粒的取向差)并不敏感。但是Rasool等^[26]报道,虽然大角度晶界多晶石墨烯断裂强度(80~83 GPa)接近单晶石墨烯(90~94 GPa),但断裂强度值随晶界角度的减小显著下降,最低约为53 GPa,只有单晶石墨烯断裂强度的50%,而且实验结果的分散度很大(53~77 GPa)。另外,Ruiz-Vargas等^[18]也报道了多晶石墨烯晶界处的断裂载荷(大约35 GPa)远低于远离晶界处的断裂载荷(距离晶界300 nm处约为84 GPa)。上述结果显示石墨烯断裂强度具有较大分散度,主要原因可能包括:(1)由于CVD制备多晶石墨烯样品的晶界结构和质量差异较大,例如多晶石墨烯晶界处还可能存在微小孔洞或褶皱等其他缺陷^[12,18];(2)因为基于压痕加载获得的断裂强度对多晶石墨烯晶界差异具有较高的敏感度^[27]。

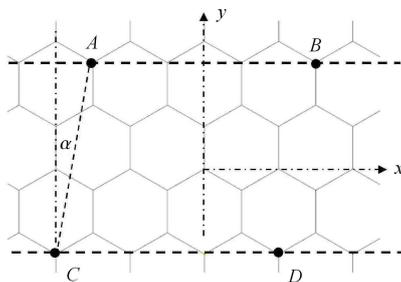
除了实验测量之外,基于分子动力学的计算模拟工作也帮助我们进一步了解晶界对多晶石墨烯断裂行为的影响。Huang等^[17]和Kim等^[28]均发现,晶界可以显著影响双晶石墨烯拉伸强度,而且断裂应力对晶界角和5-7环缺陷排布非常敏感。Grantab等^[29]的计算模拟结果显示,由均匀分布5-7环构成晶界的双晶石墨烯拉伸强度随晶界角的减小显著下降,其断裂开始于预拉伸最大的C—C键。Wei等^[30]发现双晶石墨烯断裂强度不仅和晶界角有关,还与晶界中7-5环的排布方式有关,并通过连续介质旋错理论对模拟结果进行了验证。其他研究组

进一步证实了晶界角会显著影响双晶石墨烯的断裂行为 (Liu 等 [31] 和 Han 等 [32]), 另外, 晶界中 7-5 环自身的角度 [33] 和 7-5 环排布方向与拉伸方向之间的夹角 [34] 也会影响双晶石墨烯断裂强度.

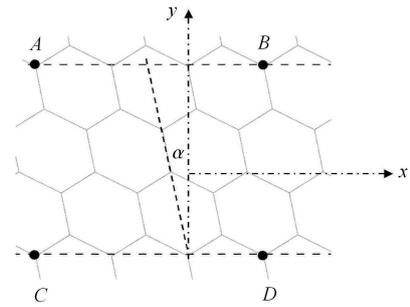
上述关于石墨烯断裂行为的计算模拟研究多基于平面双晶石墨烯模型, 但是真实多晶石墨烯通常含有大量褶皱 (面外几何缺陷) [35-37]. 这些褶皱由于取向各异, 在拉伸过程中并不能被完全拉平 [35-36], 可能会对石墨烯断裂强度产生显著影响 [38], 而且褶皱很可能会和晶界缺陷产生耦合作用, 导致多晶石墨烯的断裂行为更加复杂. 本文通过分子动力学方法, 研究褶皱和晶界耦合效应对石墨烯断裂行为的影响.

1 计算方法

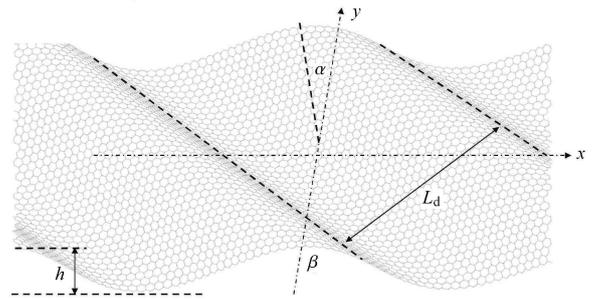
通过分子动力学方法 (MD) 模拟了带褶皱双晶石墨烯的拉伸断裂行为, 同时作为参考也模拟了带褶皱单晶石墨烯和平面双晶石墨烯的断裂行为. 图 1(a) ~ 图 1(c) 显示了带褶皱单晶石墨烯 MD 计算模型的产生过程. 图 1 中计算模型采用周期边界条件, 长 $L = 80 \text{ nm}$, 宽 $W = 10 \sim 20 \text{ nm}$, 包含 32 000~64 000 个碳原子. 图 1(a) 是平面单晶石墨烯的原子模型, AC 和 y 轴夹角为 α , 沿锯齿形方向 (x 方向) 施加一个剪切变形 α (AC 沿 y 方向), 如图 1(b) 所示, 石墨烯通过产生正弦波形式的几何褶皱释放剪切变形能, 褶皱近似沿最大剪应力方向 (褶皱角 $\beta \approx 45^\circ$), 如图 1(c) 所示. 图中 h 表示褶皱幅值, L_d 表示褶皱周期长度. 随着剪切变形的增大, 产生褶皱的波长显著减小, 同时褶皱幅值略有下降, 当剪切变形 α 从 2.56° 增大到 10.89° 时, h 略有下降 (从 2.4 nm 到 1.8 nm), L_d 显著下降 (从 17 nm 到 6 nm).



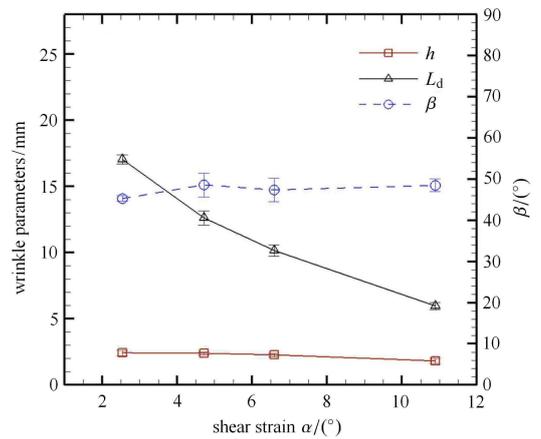
(a) 单晶石墨烯原子模型
(a) Pristine graphene



(b) 施加剪切后的石墨烯原子模型图 (剪切变形为 α)
(b) Monocrystalline graphene with a shear deformation
(without energy minimization)



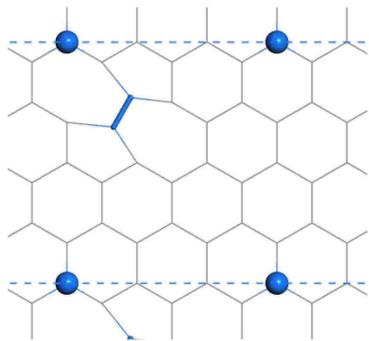
(c) 基于图 (b) 进行能量最小化后的原子结构
(c) Monocrystalline graphene with a shear deformation
(with energy minimization)



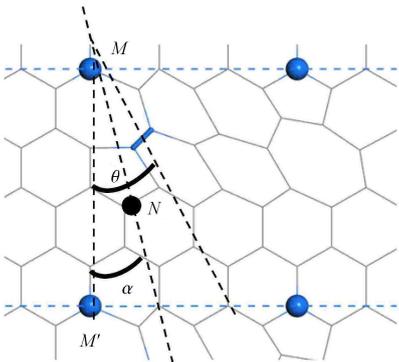
(d) 单晶石墨烯剪切变形 α 与褶皱与晶界夹角 β 、褶皱振幅 h 、褶皱周期长度 L_d 的关系
(d) Relationship between the applied shear strain α and the wrinkle parameters: β , the angle between wrinkle and grain boundary; h , the wrinkle amplitude; L_d , the wrinkle wavelength

图 1 带褶皱单晶石墨烯 MD 计算模型生成过程
Fig. 1 MD simulation models of monocrystalline graphene with wrinkles

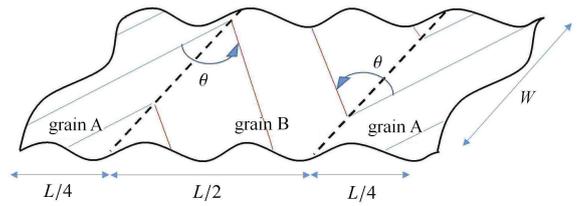
带褶皱双晶石墨烯模型如图 2 所示. 石墨烯晶界主要由 5-7 碳原子环缺陷组成, C—C 键的 Stone-Wales (SW) 旋转是产生 5-7 碳原子环能量最低的一种方法 [18,39-40], 通过一次 C—C 键 SW 旋转后产生两对相邻 5-7 环 (见图 2(a)), 而且并不改变 C 原子数目, 相邻 5-7 环引起的势能变化非常低. 再通过一次 C—C 键 SW 旋转 (碳原子 7 环与相邻 6 环间的 C—C 键), 两对相邻 5-7 环开始分离 (见图 2(b)), 两对 5-7 环可以随连续的 C—C 键 SW 旋转继续分离. 如果对一整列等间距 C—C 键进行相同操作, 就可以产生两条反对称晶界 (如图 2(c) 虚线所示). 通过结构势能优化后, 晶界两边的晶粒产生取向差 θ , 同时石墨烯中产生正弦波形式的几何褶皱, 如图 2(d) 所示. 带有褶皱双晶石墨烯的 MD 计算模型同样采用周期边界, 计算模型长 $L = 80 \text{ nm}$, 宽度 $W = 10 \sim 20 \text{ nm}$, 包含 32000~64000 个碳原子. 根据收敛性检验, 两条晶界间不存在相互作用. 为了消除 W 选择的人为因素, 对于带有不同晶界角和褶皱的 MD 计算模型, 进行宽度优化, 即改变沿晶方向模型包含的 5-7 环个数, 计算模型的势能密度, 然后选择具有最小



(a) 石墨烯经过一次 C—C 键 SW 旋转后的原子模型图
(a) Graphene structure with one SW rotation of a C—C bond

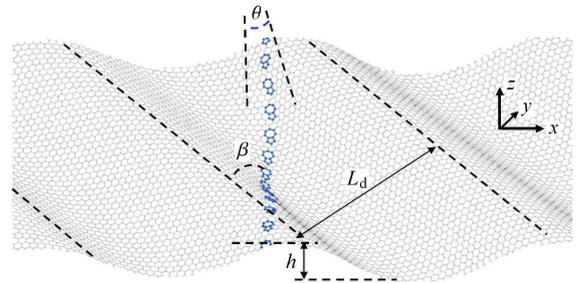


(b) 石墨烯经过连续几次 C—C 键 SW 旋转后的原子模型图
(b) Graphene structure with a couple SW rotations of a C—C bond



(c) 带褶皱双晶石墨烯示意图

(c) Schematic of bi-crystalline graphene with wrinkles



(d) 带褶皱双晶石墨烯 MD 模型图

(d) MD simulation model of bi-crystalline graphene with wrinkles

图 2 带褶皱双晶石墨烯模型

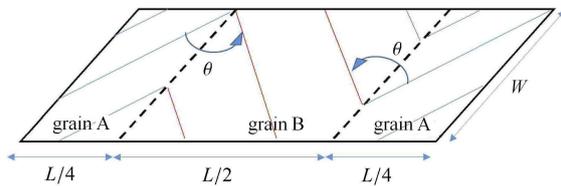
Fig. 2 Computational model for bi-crystalline graphene with wrinkles

势能密度的模型尺寸作为最终的计算模型尺寸.

图 2 中石墨烯几何褶皱类似于单晶石墨烯中由剪切变形产生的褶皱 (见图 1), 这说明 C—C 键的 SW 旋转在引入 5-7 环 (晶界) 的同时, 还在石墨烯中引入了剪切变形. 褶皱角 $\beta \approx 45^\circ$, 再次证实褶皱是由剪切变形引起; 另外, 随着晶界角 θ 的增大, 褶皱波长显著降低, 同时褶皱幅值略有下降, 这说明石墨烯中的剪切变形也在增大. 对比褶皱几何参数发现晶界角和所引入剪切变形的关系约为 $\theta \approx 2\alpha$, 因此, 由 SW 旋转产生晶界引起的褶皱可以由晶界角完全确定.

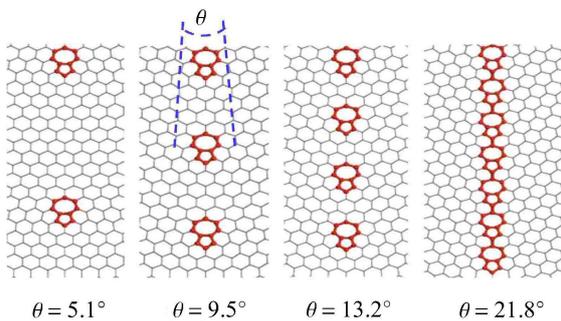
为了验证上述双晶石墨烯几何褶皱和剪切变形的关系, 在计算模型上施加一个与 SW 旋转反向的剪切变形 ($\alpha \approx \theta/2$). 然后通过系统结构势能优化后发现, 双晶石墨烯计算模型中的几何褶皱被完全抹平, 形成一种平面双晶石墨烯结构, 如图 3 所示, 这也进一步证实了 SW 旋转能够引起剪切变形. 目前文献中报道的石墨烯双晶断裂行为大多是基于平面双晶结构 (类似于图 3 所示的双晶结构). 图 3 中平面双晶石墨烯的晶界由均匀分布的 C 原子 5-7 环构成, 不同 5-7 环间距将形成不同的晶界角 θ , 在本研究中分别取 $\theta = 5.1^\circ, 9.5^\circ, 13.2^\circ, 21.8^\circ$, 其原子结构如图 3(b) 所示. 由图 3 可见, 通过 SW 旋转产生的两条晶界完全反对称, 晶界的晶界角大小相等、

方向相反, 由于采用了周期边界条件(可以消除边界效应对石墨烯断裂强度的影响), 计算模型中只包含两个取向的石墨烯晶粒(见图 3(a)), 晶界在图中显示为黑色虚线. 计算模型长 $L = 80 \text{ nm}$, 宽 $W = 20 \text{ nm}$, 包含 $64\,000 \sim 70\,000$ 个碳原子. 根据几何尺度收敛性检验, 当前计算模拟结果和模型几何尺度无关.



(a) 平面双晶石墨烯反对称模型示意图

(a) Schematic of bicrystalline graphene without wrinkles



(b) 平面双晶石墨烯晶界原子模型图

(b) MD simulation model of bi-crystalline graphene without wrinkles

图 3 平面双晶石墨烯 MD 计算模型

Fig. 3 Computational model of bicrystalline graphene without wrinkles

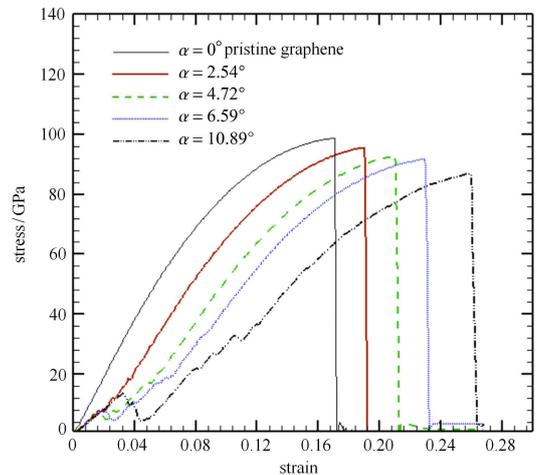
分子动力学计算通过 LAMMPS 软件^[41]进行, C 原子间相互作用采用 AIREBO 势函数^[42]描述. AIREBO 力场中 C—C 键相互作用的截断半径 r_{cut} 为 2.0 \AA ^[36,38,43-44], 即 C—C 键长 $r > 2.0 \text{ \AA}$ 时认为键断裂. 时间积分步长设置为 1 fs . 初始石墨烯模型在 NPT 系综, 10 K 温度下, 平衡 20 ps , 然后进行能量最小化, 确保初始结构势能最低. 单轴应力拉伸过程在 NPT 系综下进行, 采用 Nose-Hoover 恒温器来控制系统温度, 温度保持在 10 K . 在拉伸过程中, 应变率被设置为 10^{-9} s , 通过 virial 应力来描述石墨烯的拉伸应力^[27,32,36,40].

2 结果与讨论

2.1 带褶皱单晶石墨烯的拉伸断裂行为

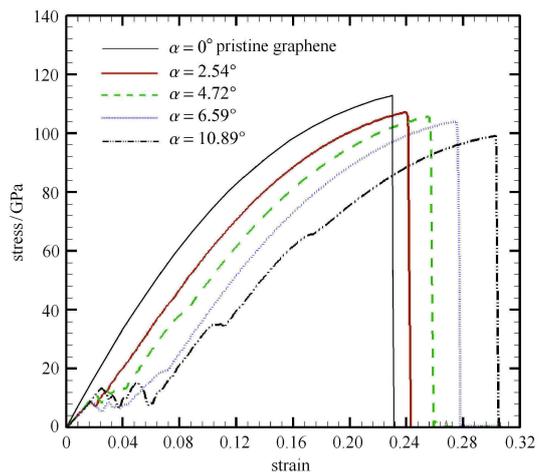
对于无缺陷单晶石墨烯, 由于 C—C 键取向不同, 在垂直晶界方向拉伸作用下, 拉伸变形可以均

匀分布在每个 C—C 键; 而在沿晶界方向(扶手椅方向)拉伸作用下, 拉伸变形分布不均匀, 和拉伸方向平行的 C—C 键承担了更大的变形, 也就更容易断裂, 导致扶手椅方向的拉伸断裂应变小于锯齿形方向. 单晶石墨烯沿晶界方向和垂直晶界方向的断裂应变 (ϵ_f) 分别为 0.17 和 0.23 , 断裂应力 (σ_f) 分别为 99 和 113 GPa , 如图 4 所示.



(a) 拉伸方向沿 armchair 方向

(a) Uniaxial tension along armchair direction



(b) 拉伸方向沿锯齿形方向

(b) Uniaxial tension along zigzag direction

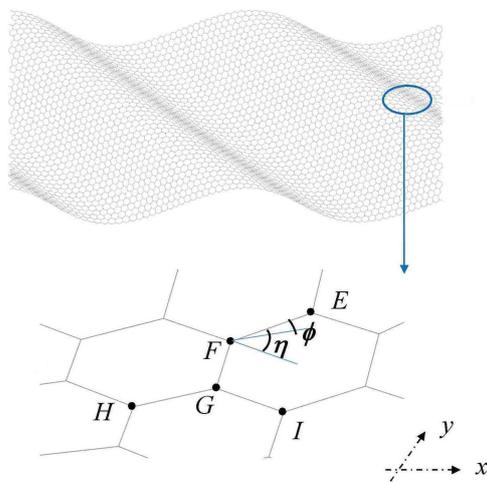
图 4 带褶皱单晶石墨烯单轴拉伸应力-应变 ($\sigma-\epsilon$) 曲线 MD 计算结果

Fig. 4 MD simulation results of the stress-strain ($\sigma-\epsilon$) relationship of monocrystalline graphene without wrinkles

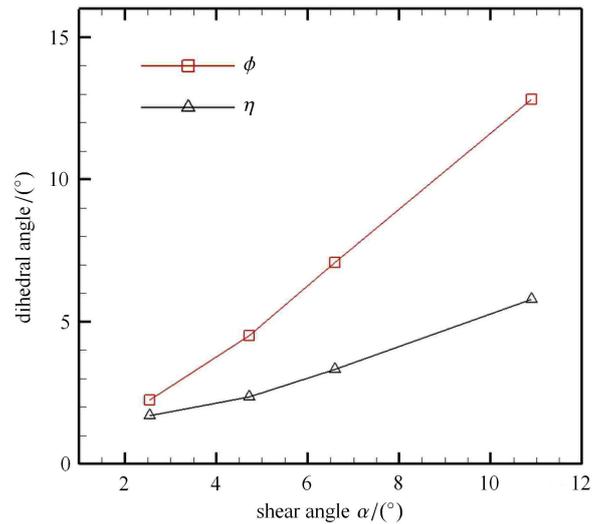
图 4 显示了带褶皱的单晶石墨烯应力 - 应变 ($\sigma - \epsilon$) 曲线, 随着剪切变形的增大 (α 从 0° 增大到 10.89°), 断裂应力略有下降, 沿扶手椅方向和锯

齿形方向比无褶皱石墨烯均低大约 10% (σ_f (ac) = 99~88 GPa, σ_f (zz) = 112 ~ 100 GPa), 然而断裂应变却都明显上升, 沿扶手椅方向和锯齿形方向比无褶皱石墨烯分别高大约 55% 和 30% (ε_f (ac) = 0.170~0.264, ε_f (zz) = 0.230~0.304). 显然几何褶皱能够显著增大单晶石墨烯的拉伸断裂应变 ε_f , 特别是沿 armchair 方向, 同时导致断裂应力 σ_f 略有下降. 通过变形后结构分析发现, 剪切变形没有改变石墨烯 C—C 键的键长和 \angle C—C—C 面内键角, 因此并没有引入明显的预拉伸变形. 所产生的几何褶皱, 主要由石墨烯局部弯曲造成, 局部弯曲主要引起石墨烯中 C—C 键的离面转动, 可以通过 C 原子之间的二面角表示 (如图 5(a) 中平面 HGF 和平面 EFG 之间的夹角 ϕ 和平面 IGF 和平面 EFG 之间的夹角 η), 褶皱波峰和波谷处的 ϕ 和 η 值最大, 波峰和波谷中间处 ϕ 和 η 近似为 0. 离面角中 ϕ 和 η 随着剪切变形 α 的增大而明显增大, 如图 5(b) 所示. 在拉伸作用下, 由于剪切变形引起的褶皱并不能被完全拉平, 但是面外变形能会有所下降, 导致石墨烯的抗拉刚度略有下降, 石墨烯断裂应力也随之略有下降.

在拉伸过程中, 沿近似 45° 方向的几何褶皱将分解为沿拉伸方向分量和垂直于拉伸方向分量, 垂直于拉伸方向褶皱分量被拉平, 沿拉伸方向分量保



(a) 带褶皱单晶石墨烯波峰处 C—C 键扭转结构
(a) Deformed C—C bond structure of the wrinkled monocrystalline graphene

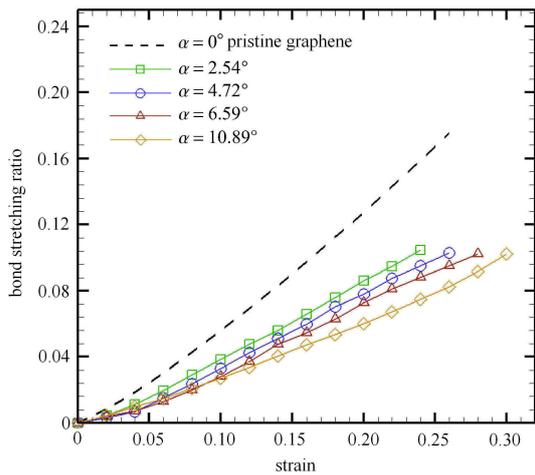


(b) 石墨烯波峰处 C—C 键扭转角与剪切变形的关系
(b) Relationship between the dihedral angle of C—C bond and the applied shear angle

图 5 褶皱引起的石墨烯面外变形

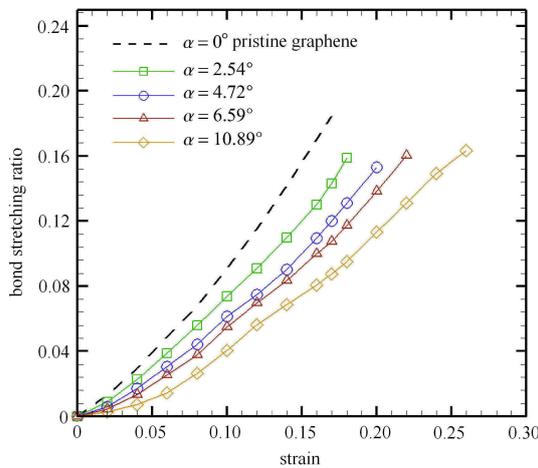
Fig. 5 Out-of-deformation created by wrinkles

留, 由于褶皱的拉平过程承担了部分拉伸变形, 降低了石墨烯面内变形 (主要由 C—C 伸长承担), 导致了石墨烯断裂应变增大. 图 6 显示了不同剪切角的单晶石墨烯 (最大) C—C 键伸长随拉伸应变的变化, 从图中可以看出褶皱可以大幅度降低 C—C 键的伸长率, 并且随着褶皱度的增大 (剪切角增大), C—C 键伸长率降低. 实际上, 拉平垂直于拉伸方向的几何褶皱分量只涉及到石墨烯的局部弯曲 (即 C—C 键扭转能), 因此拉平褶皱只需要非常低的载荷, 如图 4 中应力-应变曲线的初始阶段所示 ($\varepsilon < 5\%$ 时应力并没有随应变迅速上升, 而呈现为小应力波动段), 褶皱分量的拉平过程, 可以显著降低石墨烯 C—C 键的伸长, 这是导致石墨烯断裂应变增大的根本原因, 波动段的长度和被拉平褶皱分量的大小成正比. 本文中由于褶皱幅值随剪切变形变化不明显, 褶皱程度主要体现为褶皱波长的大小, 褶皱程度越大则波长越小, 即剪切变形越大 (见图 1(d)). 由于剪切变形产生的褶皱和拉伸方向近似成 45°, 对于扶手椅方向拉伸, 褶皱方向更靠近倾斜于拉伸方向的 C—C 键方向 (约差 15°), 因此对这类键的影响要明显大于对平行于拉伸方向 C—C 键的影响, 最终导致扶手椅方向拉伸断裂应变具有更明显的增大.



(a) 拉伸方向沿扶手椅方向

(a) Uniaxial tension along armchair direction



(b) 拉伸方向沿锯齿形方向

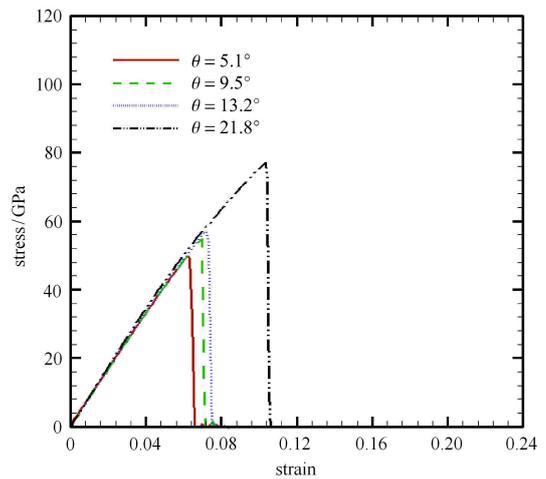
(b) Uniaxial tension along zigzag direction

图 6 带褶皱单晶石墨烯最大 C—C 键伸长率与拉伸应变的关系
Fig. 6 Relationship between the stretching ratio of C—C bond and the applied tensile strain

2.2 无褶皱双晶石墨烯的断裂行为

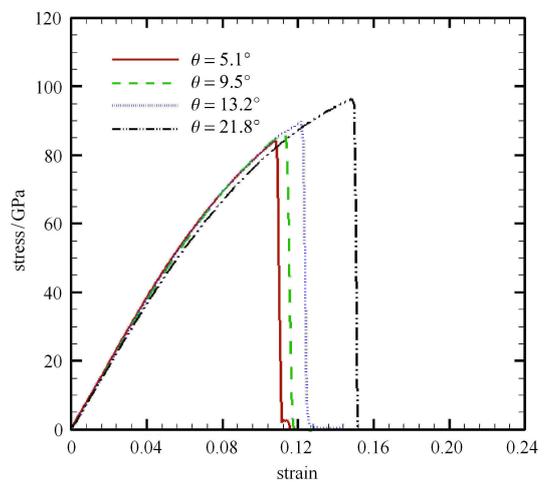
在垂直晶界方向拉伸下，关于无褶皱平面双晶石墨烯断裂行为的研究已有很多报道，作为带褶皱双晶石墨烯断裂行为的参考，我们也通过分子动力学计算了无褶皱平面双晶石墨烯的断裂应力。以包含 7-5 环直线排列晶界的平面双晶为例，在垂直晶界和沿晶界拉伸作用下，不同晶界角双晶石墨烯的断裂应力 σ_f 和断裂应变 ε_f 值均低于单晶石墨烯，而且随晶界角的减小而降低，如图 7 所示，例如：对于大角度晶界 ($\theta = 21.8^\circ$)， σ_f 下降约 20%， ε_f 下降约 40%，而对于小角度晶界 ($\theta = 5.1^\circ$)， σ_f 下降约

50%， ε_f 下降约 65%。这和已报到结果类似^[29-33]。晶界对石墨烯拉伸断裂性能影响机制通常认为如下：晶界主要由面内几何缺陷 5-7 环构成，其中 7 环存在预拉伸，而 5 环存在预压缩(面内变形)，7 环内具有最大预拉伸的 C—C 键会最先断裂，导致石墨烯晶界的断裂应力和断裂应变均低于远离晶界处的相应值。随晶界角的增大，5-7 环之间间距减小开始产生面内相互作用，7 环中 C—C 键的最大预拉伸会部



(a) 拉伸方向沿扶手椅方向

(a) Uniaxial tension along armchair direction



(b) 拉伸方向沿锯齿形方向

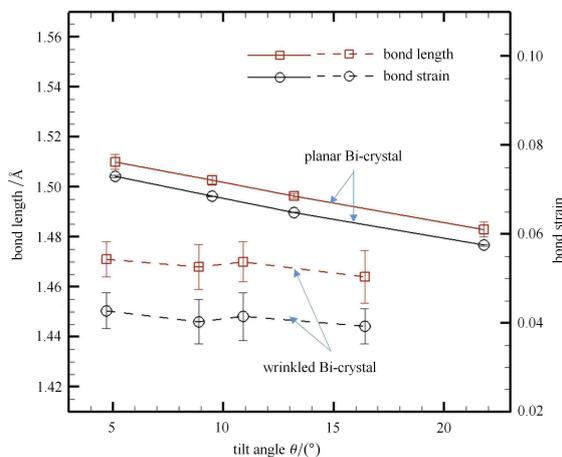
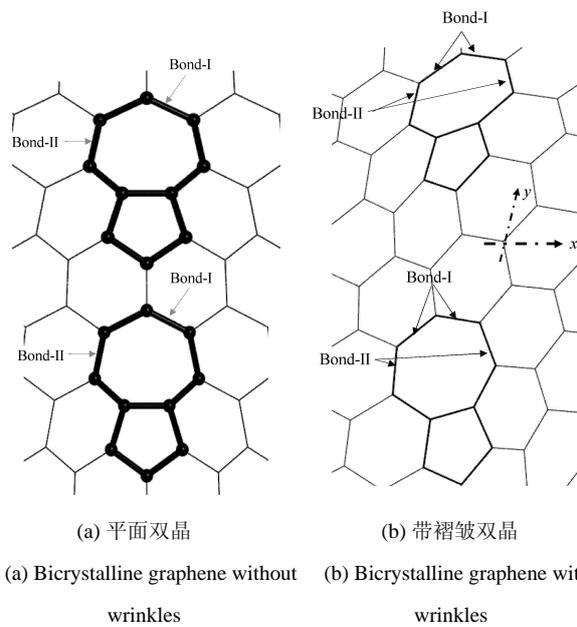
(b) Uniaxial tension along zigzag direction

图 7 平面双晶石墨烯单轴拉伸应力-应变 ($\sigma - \varepsilon$) 曲线 MD 计算结果

Fig. 7 MD simulation results of the stress-strain ($\sigma - \varepsilon$) relationship of bicrystalline graphene without wrinkles (the grain boundary is along zigzag direction)

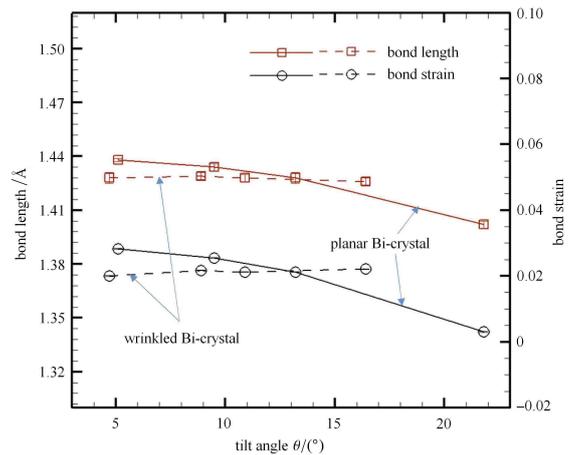
分释放, 导致断裂应力和断裂应变随晶界角增大上升^[30]. 然而, 通过本研究发现, 上述机制并不严格, 更严格地说, 在拉伸作用下, 具有沿拉伸方向最大预应变分量的 C—C 键最先断裂, 因此双晶石墨烯的拉伸断裂应力取决于沿拉伸方向具有最大预应变分量的 C—C 键.

对于给定晶界角的晶界, 其中具有最大预拉伸变形的 C—C 键是确定的. 但在不同方向拉伸作用下, 最先断裂的 C—C 键并不相同. 在垂直晶界方向和沿晶界方向上预应变最大的键分别为 Bond-I 和 Bond-II, 如图 8(a) 所示, Bond-II 的预拉伸变形明显小于 Bond-I, 但在沿晶界拉伸作用下它们更先断裂,



(c) Bond-I 的键长和预应变分量与晶界角 θ 之间的关系

(c) The relationships between the tilt angle and the length of Bond-I and between the tilt angle and the tensile pre-strain of Bond-I



(d) Bond-II 的键长和预应变分量与晶界角 θ 之间的关系

(d) The relationships between the tilt angle and the length of Bond-II and between the tilt angle and the tensile pre-strain of Bond-II

图 8 褶皱对双晶石墨烯晶界 5-7 环中 C—C 键预拉伸情况的影响, 晶界沿锯齿形方向. 在垂直晶界方向和沿晶界方向上预应变分量最大的键分别为 Bond-I 和 Bond-II

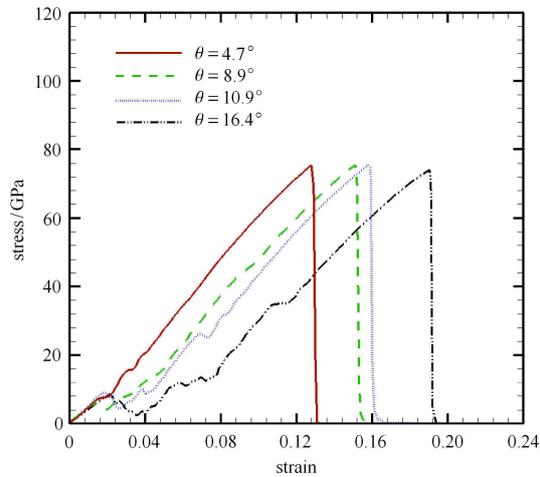
Fig. 8 Wrinkle effect on the tensile pre-strain induced via the 5-7 ring of grain boundary (along zigzag direction). Bond-I 和 Bond-II are the C—C bonds with the maximum tensile pre-strain along the directions perpendicular to and along the grain boundary, respectively

这是因为它们具有最大的沿拉伸方向预应变分量, 如图 8(c) 和图 8(d) 所示. Bond-I 和 Bond-II 的键长和预拉伸应变 (沿拉伸方向分量) 随晶界角的增大而降低, 在 $\theta = 21.8^\circ$ 时 Bond-I 的预应变分量接近 0, 导致双晶石墨烯的断裂应力接近于单晶石墨烯强度. 由于双晶石墨烯沿晶界方向的预拉伸应变分量小于垂直晶界方向的预应变分量, 因此沿晶界方向具有更高的断裂应力值. 上述结果都证实, 平面双晶石墨烯的拉伸强度取决于晶界上 C—C 键沿拉伸方向的最大预应变分量.

2.3 带褶皱双晶石墨烯的断裂行为

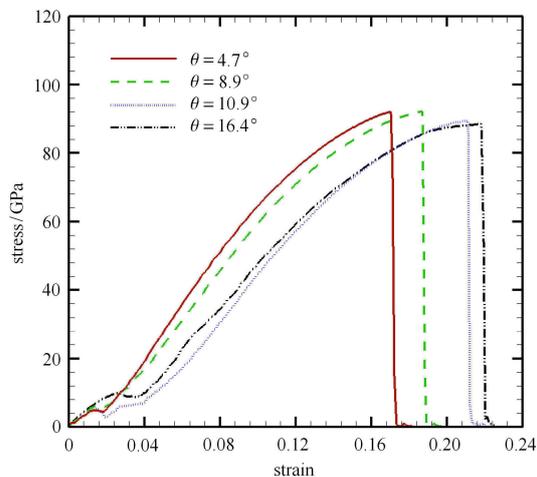
图 9 显示了由 MD 模拟获得的带褶皱双晶石墨烯的拉伸应力-应变关系, 晶界沿扶手椅方向, 图中晶界角 $\theta = 4.7^\circ \sim 16.4^\circ$, 晶界引入的剪切变形近似为晶界角的一半, $\alpha \approx \theta/2 = 2.35^\circ \sim 8.20^\circ$. 在垂直晶界方向 (锯齿形方向) 拉伸作用下, 其断裂应力并不受晶界角影响 ($\sigma_f = 74 \sim 76$ GPa), 而断裂应变随着晶界角的增大而增大 ($\varepsilon_f = 0.128 \sim 0.190$), 如图 9(a) 所示; 在沿晶界方向 (扶手椅方向) 拉伸作用下, 双晶石墨烯拉伸断裂行为和垂直晶界方向类似, 其断裂应

力也对晶界角不敏感 ($\sigma_f = 88.4 \sim 92.6$ GPa), 而且断裂应变也同样随晶界角的增大而增大 ($\varepsilon_f = 0.170 \sim 0.217$), 如图 9(b) 所示。



(a) 拉伸方向沿扶手椅方向

(a) Uniaxial tension along armchair direction



(b) 拉伸方向沿锯齿形方向

(b) Uniaxial tension along zigzag direction

图 9 带褶皱双晶石墨烯单轴拉伸应力-应变 ($\sigma - \varepsilon$) 曲线 MD 计算结果, 双晶晶界沿锯齿形方向

Fig. 9 MD simulation results of the stress-strain ($\sigma - \varepsilon$) relationship of bicrystalline graphene with wrinkles (the grain boundary is along zigzag direction)

通过和平面双晶石墨烯断裂结果比较发现, 在垂直晶界方向拉伸作用下, 几何褶皱能够显著影响小角度双晶石墨烯的断裂行为, 这种影响随着晶界角的增大而明显下降, 例如, 对于小角度双晶 ($\theta = 5.1^\circ$), σ_f 提高约 50%, ε_f 增大高达 100%, 但对于大晶界角 ($\theta = 16.4^\circ$), σ_f 提高仅有约 15%, 而 ε_f 增大高

达 130%; 在沿晶界方向拉伸作用下, 几何褶皱对双晶石墨烯断裂应力的影响明显降低, 对于小角度双晶 ($\theta = 5.1^\circ$), σ_f 的提高小于 10%, ε_f 增大约为 50%, 对于大晶界角 ($\theta = 16.4^\circ$), σ_f 降低约 5%, ε_f 增大约为 60%。

根据带褶皱双晶晶界角和剪切变形之间的关系 $\alpha \approx \theta/2 = 2.35^\circ \sim 8.20^\circ$, 可以和带褶皱单晶石墨烯断裂结果进行比较 (图 4): 在垂直晶界方向拉伸作用下 (或锯齿形方向拉伸作用下), 对于小角度双晶 ($\theta = 4.7^\circ$), 引入剪切变形 $\alpha = 2.35^\circ$, 和带有相同剪切变形的单晶石墨烯相比, σ_f 降低约 20%, ε_f 降低约 30%; 对于大角度双晶 ($\theta = 16.4^\circ$), 引入剪切变形 $\alpha = 8.2^\circ$, σ_f 降低约 17%, ε_f 降低约 25%。在沿晶界方向拉伸作用下 (或扶手椅方向拉伸作用下), 对于小角度双晶 ($\theta = 4.7^\circ$), 引入剪切变形 $\alpha = 2.35^\circ$, σ_f 降低约 15%, ε_f 降低约 18%; 对于大角度双晶 ($\theta = 16.4^\circ$), 引入剪切变形 $\alpha = 8.2^\circ$, σ_f 降低约 15%, ε_f 降低约 25%。从上述结果可以看出, 非常小的褶皱 (或剪切变形) 就可以显著降低双晶石墨烯拉伸断裂行为对晶界角 θ 的敏感性, 或者说, 对于带褶皱石墨烯 (即使是非常小的褶皱), 无论晶界的角度如何, 晶界的出现并不显著影响其断裂行为。

图 8(b) 中 Bond I 是垂直晶界方向拉伸 (扶手椅方向) 最先断裂键, 图 8(c) 中 Bond II 是沿晶界方向拉伸最先断裂键, 同时 Bond I 和 Bond II 也分别是具有沿两个拉伸方向最大预应变分量的 C—C 键。无褶皱双晶石墨烯 Bond I 键长为 $1.483 \sim 1.510$ Å, 沿扶手椅方向预应变为 $5.8\% \sim 7.3\%$, 带褶皱双晶石墨烯 (具有不同晶界角) 上的 Bond I 键长降低到约 1.47 Å, 沿扶手椅方向预应变分量降低到约 4%。无褶皱双晶石墨烯 Bond II 键长为 $1.40 \sim 1.44$ Å, 沿锯齿形方向预应变为 $0.3\% \sim 2.8\%$, 而带褶皱双晶石墨烯 Bond II 键长降低到约 1.43 Å, 沿扶手椅方向预应变降低到约 2%。

当含晶界石墨烯出现剪切褶皱 (面外几何缺陷) 后, 褶皱造成 C—C 键面外旋转 (平面石墨烯转变为曲面), 造成晶界 5-7 环几何形貌改变, C—C 面外旋转释放掉部分 5-7 环中 C—C 键的预拉伸变形 (垂直于褶皱方向的分量被释放, 沿褶皱方向分量仍保留), 而且只需要很小的面外旋转就能够达到释放的目的, 由于 5-7 环中的 C—C 键在垂直晶界方向具有较大预拉伸变形分量, 而在沿晶界方向具有较小预拉伸变形分量, 因此褶皱对 Bond I 具有较大影响, 而对 Bond II 的影响明显减弱; 另外, 形成曲面石墨烯

后, 5-7 环之间的相互作用明显下降, 导致带褶皱石墨烯晶界内 5-7 环中的 C—C 键的预拉伸应变分量不受晶界角影响, 如图 8 所示, 这也解释了带褶皱双晶石墨烯的断裂应力对晶界角不敏感的原因. 但是, 对于带褶皱双晶石墨烯, 晶界引入的剪切变形(或褶皱程度)随着晶界角的增大而增大($\alpha \approx \theta/2$), 和带褶皱单晶石墨烯类似, 垂直于拉伸方向褶皱分量将被拉平, 导致拉伸应力-应变曲线在初始阶段包含一个小应力波动段(见图 9), 褶皱的拉平过程会显著降低 C—C 键的面内拉伸变形, 使得石墨烯断裂应变显著增大, 波动段的长度和被拉平褶皱分量的大小成正比.

2.4 讨论

从上述研究结果发现, 剪切变形产生褶皱, 引起单晶和双晶石墨烯宏观面外变形(弯曲), 在微观上体现为 C—C 键面外扭转, 这种几何形貌的变化造成如下影响:

(1) 释放 C—C 键中垂直褶皱方向的预拉伸应力, 但不改变无预应力的 C—C 键长和 C—C—C 面内键角;

(2) 在拉伸作用下, 褶皱沿拉伸方向分量被拉平, 可以显著承担拉伸变形, 导致石墨烯面内变形(C—C 键的伸长)显著降低;

(3) 由于 C—C 面外扭转变形, 5-7 环之间的面内相互作用被显著降低.

对单晶石墨烯, 由于作用(2), 褶皱显著提高材料的断裂应变, 并且这种影响随着褶皱度(剪切角)的增大而增大. 由于褶皱并没有改变 C—C 键长, 不会对石墨烯造成面内预应力, 所以褶皱对单晶石墨烯的断裂应力影响不大.

对于双晶石墨烯, 和单晶石墨烯类似, 由于作用(2), 褶皱会提高双晶石墨烯断裂应变, 这种影响随着褶皱度(剪切角)的增大而增大. 由于晶界角和剪切角成正比, 双晶石墨烯断裂应变随褶皱度(剪切角)的增大而增大. 由于作用(1), 5-7 环引入的 C—C 键预拉伸被部分释放(垂直于褶皱的分量), C—C 键中沿拉伸方向最大变形分量减小, 导致双晶石墨烯断裂应力显著增大. 由于作用(3), 5-7 环之间的相互作用不明显, 导致双晶石墨烯断裂应力对晶界角不敏感.

综上所述, 由 SW 旋转产生 5-7 环形成晶界, 必然在石墨烯中引入剪切变形或褶皱, 这和实验观测

完全相符(由 CVD 等方法制备的多晶石墨烯均含有大量的褶皱). 因此, 虽然理论上平面晶界的断裂强度与晶界角密切相关, 随着晶界角的减小而显著下降, 导致远低于单晶石墨烯断裂强度, 但是, 当石墨烯含有褶皱后, 其断裂强度对晶界角的敏感性显著降低, 而且与单晶石墨烯断裂强度差别并不显著, 这些计算结果和 Lee 等^[12]的实验结果完全相符. 事实上, 导致多晶石墨烯断裂强度显著下降的原因是其它类型的缺陷(例如三角晶界处空洞), 而非晶界错配角.

虽然实际多晶石墨烯包含更为复杂褶皱形貌, 但这些复杂褶皱结构都可以认为是多个简单正弦波形式的叠加, 因此, 复杂褶皱结构对石墨烯断裂行为的影响机制和简单正弦波形式褶皱类似, 但会引入不均匀分布的褶皱程度(幅值和波长). 根据本文给出的影响机制, 非常小的褶皱就可以释放晶界中 7-5 环引入的预拉伸应力, 而且褶皱引起的面外变形又能够显著降低 7-5 环之间的相互作用, 因此复杂褶皱对多晶石墨烯本征强度的影响和简单正弦褶皱相同, 如果复杂褶皱引入更大的褶皱程度, 将会增大石墨烯的最大断裂应变. 因此, 本文研究结果对准确了解多晶石墨烯的断裂行为提供了重要理论指导.

3 结论

本文通过分子动力学方法研究石墨烯几何褶皱和晶界耦合作用对其拉伸断裂行为的影响. 研究结果发现, 带褶皱双晶石墨烯的断裂行为和平面双晶石墨烯显著不同, 但和实验测试结果(Lee 等^[12])相吻合, 它的断裂应力对晶界角不敏感, 只略低于单晶石墨烯(低约 20%). 褶皱对多晶石墨烯断裂行为的影响主要由于它在石墨烯中引入了面外变形.

褶皱通过引入面外变形产生如下影响: (1) 部分释放晶界中 5-7 环缺陷中 7 环的 C—C 键的预拉伸而提高断裂应力; (2) 垂直于拉伸方向褶皱分量, 在拉伸过程中被拉平, 可以显著降低石墨烯中 C—C 键的拉伸变形, 导致断裂应变显著提高, 而且断裂应变的增量与褶皱程度成正比, 随着褶皱程度加重, 褶皱波长减小, 幅值基本不变; (3) 将显著降低晶界中 5-7 环之间的面内相互作用, 导致断裂强度对晶界角不敏感. 本文的研究将帮助研究人员进一步理解带有褶皱和晶界石墨烯的拉伸断裂行为.

参 考 文 献

- 1 Li LK, Yu YJ, Ye GJ, et al. Black phosphorus field-effect transistors. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9: 372-377
- 2 Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6: 147-150
- 3 Schwierz F. Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5: 487-496
- 4 Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3: 270-274
- 5 Georgiou T, Jalil R, Belle BD, et al. Vertical field-effect transistor based on graphene-WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8: 100-103
- 6 Zhang L, Liu WW, Yue CG, et al. A tough graphene nanosheet/hydroxyapatite composite with improved in vitro biocompatibility. *Carbon*, 2013, 61: 105-115
- 7 Rafiee MA, Rafiee J, Wang Z, et al. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS Nano*, 2009, 3: 3884-3890
- 8 Vadukumpully S, Paul J, Mahanta N, et al. Flexible conductive graphene/poly(vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability. *Carbon*, 2011, 49: 198-205
- 9 Yu QK, Lian J, Siriponglert S, et al. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(11): 113103
- 10 Reina A, Jia XT, Ho J, et al. Large Area, Few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 2009, 9: 30-35
- 11 Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666-669
- 12 Lee GH, Cooper RC, An SJ, et al. High-strength chemical-vapor deposited graphene and grain boundaries. *Science*, 2013, 340: 1073-1076
- 13 Yazyev OV, Louie SG. Electronic transport in polycrystalline graphene. *Nat Mater*, 2010, 9: 806-809
- 14 Song ZG, Artyukhov VI, Yakobson BI, et al. Pseudo hall-petch strength reduction in polycrystalline graphene. *Nano Letters*, 2013, 13: 1829-1833
- 15 Rasool HI, Ophus C, Klug WS, et al. Measurement of the intrinsic strength of crystalline and polycrystalline graphene. *Nat Communication*, 2013, 4: 2811
- 16 Konakov YV, Ovid'ko IA, Sheinerman AG. Equilibrium dislocation structures at grain boundaries in subsurface areas of polycrystalline graphene and ultrafine-grained metals. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2014, 37: 83-89
- 17 Huang PY, Ruiz-Vargas CS, van der Zande AM, et al. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. *Nature*, 2011, 469: 389
- 18 Ruiz-Vargas CS, Zhuang HLL, Huang PY, et al. Softened elastic response and unzipping in chemical vapor deposition graphene membranes. *Nano Letters*, 2011, 11: 2259-2263
- 19 Zhang T, Li X, Gao H. Fracture of graphene: A review. *International Journal of Fracture*, 2015, 196: 1-31
- 20 Akinwande D, Brennan CJ, Bunch JS, et al. A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials—Graphene and beyond. *Extreme Mechanics Letters*, 2017, 13: 42-77
- 21 Cao G, Gao H. Mechanical properties characterization of two-dimensional materials via nanoindentation experiments. *Progress in Materials Science*, 2019, 103: 558-595
- 22 Ren Y, Cao G. Adhesive boundary effect on free-standing indentation characterization of chemical vapor deposition graphene. *Carbon*, 2019, 153: 438-446
- 23 Lee C, Wei XD, Kysar JW, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, 321: 385-388
- 24 Cao GX. Atomistic studies of mechanical properties of graphene. *Polymers*, 2014, 6: 2404-2432
- 25 Zhou L, Cao G. Nonlinear anisotropic deformation behavior of a graphene monolayer under uniaxial tension. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 1657-1664
- 26 Rasool HI, Ophus C, Klug WS, et al. Measurement of the intrinsic strength of crystalline and polycrystalline graphene. *Nature Communications*, 2013, 4: 2811
- 27 Han J, Pugno NM, Ryu S. Nanoindentation cannot accurately predict the tensile strength of graphene or other 2D materials. *Nanoscale*, 2015, 7: 15672-15679
- 28 Kim K, Lee Z, Regan W, et al. Grain boundary mapping in polycrystalline graphene. *ACS Nano*, 2011, 5: 2142-2146
- 29 Grantab R, Shenoy VB, Ruoff RS. Anomalous strength characteristics of tilt grain boundaries in graphene. *Science*, 2010, 330: 946-948
- 30 Wei YJ, Wu JT, Yin HQ, et al. The nature of strength enhancement and weakening by pentagon-heptagon defects in graphene. *Nat Mater*, 2012, 11: 759-763
- 31 Liu TH, Pao CW, Chang CC. Effects of dislocation densities and distributions on graphene grain boundary failure strengths from atomistic simulations. *Carbon*, 2012, 50: 3465-3472
- 32 Han J, Ryu S, Sohn D, et al. Mechanical strength characteristics of asymmetric tilt grain boundaries in graphene. *Carbon*, 2014, 68: 250-257
- 33 Wu JT, Wei YJ. Grain misorientation and grain-boundary rotation dependent mechanical properties in polycrystalline graphene. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2013, 61(6): 1421-1432
- 34 Jhon YI, Zhu SE, Ahn JH, et al. The mechanical responses of tilted and non-tilted grain boundaries in graphene. *Carbon*, 2012, 50: 3708-3716
- 35 Zhang JF, Zhao JJ, Lu JP. Intrinsic strength and failure behaviors of graphene grain boundaries. *ACS Nano*, 2012, 6: 2704-2711
- 36 Zhang T, Li XY, Kadkhodaei S, et al. Flaw insensitive fracture in nanocrystalline graphene. *Nano Letters*, 2012, 12: 4605-4610
- 37 Lehtinen O, Kurasch S, Krashennnikov AV, et al. Atomic scale study of the life cycle of a dislocation in graphene from birth to annihilation. *Nat Communication*, 2013, 4: 1-7

- 38 Teng Z, Li X, Gao H. Designing graphene structures with controlled distributions of topological defects: A case study of toughness enhancement in graphene ruga. *Extreme Mechanics Letters*, 2014, 1: 3-8
- 39 Warner JH, Margine ER, Mukai M, et al. Dislocation-driven deformations in graphene. *Science*, 2012, 337: 209-212
- 40 Ren Y, Cao G. Effect of geometrical defects on the tensile properties of graphene. *Carbon*, 2016, 103: 125-133
- 41 Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular-dynamics. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117: 1-19
- 42 Stuart SJ, Tutein AB, Harrison JA. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 112: 6472-6486
- 43 Zhao H, Min K, Aluru NR. Size and chirality dependent elastic properties of graphene nanoribbons under uniaxial tension. *Nano Letters*, 2009, 9: 3012-3015
- 44 Shenderova OA, Brenner DW, Omeltchenko A, et al. Atomistic modeling of the fracture of polycrystalline diamond. *Phys Rev B*, 2000, 61: 3877-3888