Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 7, с. 481 – 486

Упругие свойства би-графеновых наностуктур с замкнутыми отверстиями

А. А. Артюх[+], *Л. А. Чернозатонский*[+*1)]

[+]*Институт биохимической физики РАН, 199334 Москва, Россия*

[*]*Научная школа: Химия и технология материалов, Российский Экономический Университет им. Г. В. Плеханова, 117997 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 15 января 2019 г.
После переработки 7 февраля 2019 г.
Принята к публикации 7 февраля 2019 г.

Рассчитаны *ab initio* методами упругие модули биграфеновых наносеток – наносеток из двухслойного графена, где на краях "замкнутых" отверстий слои связаны между собой непрерывной сеткой sp^2-гибридизированных атомов. Изучены структуры с различной конфигурацией отверстий в слоях с АА, АВ и 30° укладками. Показано, что предел прочности на разрыв рассмотренных наносеток выше прочности графеновых наноструктур и сравним с прочностью биграфена и однослойных углеродных нанотруб. Рассмотрено также возможное использование таких прочных наносеток в качестве наноконтейнера для хранения водорода и других газов под давлением.

DOI: 10.1134/S0370274X19070099

Введение. Графен – материал, который имеет большой потенциал использования в электронике благодаря своим электронным и механическим свойствам, высокой гибкостью и прочностью на разрыв до 100 ГПа [1]. Соединения на основе графена являются перспективными материалами для различных наноустройств [1, 2]. В отличие от графена, графеновые наносетки (ГНС) из монослоя обладают полупроводниковыми свойствами, важными для таких устройств [3]. В последнее время большой интерес вызывают сеточные структуры из нескольких слоев графена, в частности, бислойные графены. Недавно было показано, что электронные свойства полуметаллического двуслойного графена существенно изменяются при образовании в нем отверстий с замкнутыми границами, где атомы из соседних слоев ковалентно связываются, образуя единую структуру из sp^2-гибридизированных атомов углерода. При их периодическом формировании образуется многосвязанная – своеобразная би-графеновая сетка (БГНС) [4–6]. В электронном спектре ее появляется щель и подвижность носителей тока оказывается выше, чем в ГНС с теми же по геометрии отверстиями, но в которой носители тока сильно рассеиваются на их границах [6–8]. Показано, что отверстия с замкнутыми краями могут формироваться в бислоях различной укладки (АА, АВ, муаровых) [4–7].

Наша задача – проверить, такими же ли упругими свойствами обладают двуслойные нанопористые графеновые структуры, как графен и ГНС. Нас также интересовал вопрос, при каких механических нагрузках происходит разрушение структур биграфеновых наносеток (БГНС), а также сравнение их поведения с подобными характеристиками графена, ГНС и однослойных углеродных нанотруб (ОУНТ).

Методы. Моделирование атомной структуры БГНС проводилось в программном пакете SIESTA [9] с помощью теории функционала электронной плотности (*density functional theory* – DFT) в приближении локальной электронной плотности (*local density approximation* – LDA). Энергия обрезания базиса атомных орбиталей была выбрана равной 175 Ry (Ридбергов). Для обеспечения достаточной точности взят набор k-точек $50 \times 50 \times 1$ в двумерной зоне Бриллюэна исследуемой сверхячейки согласно схеме Монхроста–Пака [10].

Моделирование разрыва осуществлялось с помощью метода молекулярной динамики в рамках программы GULP [11]. Межатомное взаимодействие задавалось с помощью потенциалов Бреннера II поколения [12] и Леннарда–Джонса [13]. Набор параметров для модифицированного потенциала Бреннера описан в статье [14]. Этот выбор обусловлен тем, что потенциал Бреннера II поколения по точности расчетов не аморфных углеродных наноструктур сравним с *ab initio* методами [15, 16].

1) e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

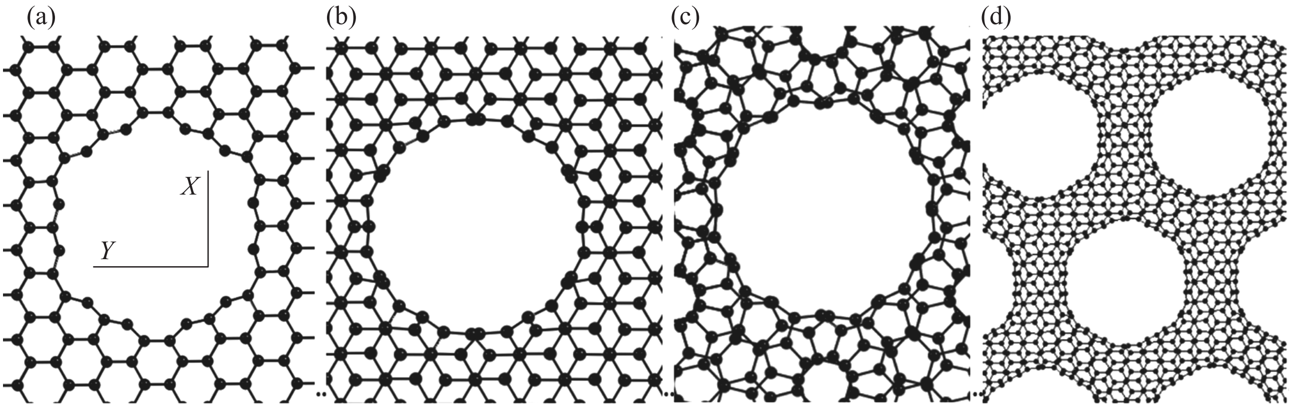

Рис. 1. Рассматриваемые структуры с различными укладками в слоях: (a) – I, (b) – II, (c) – VI, (d) – V

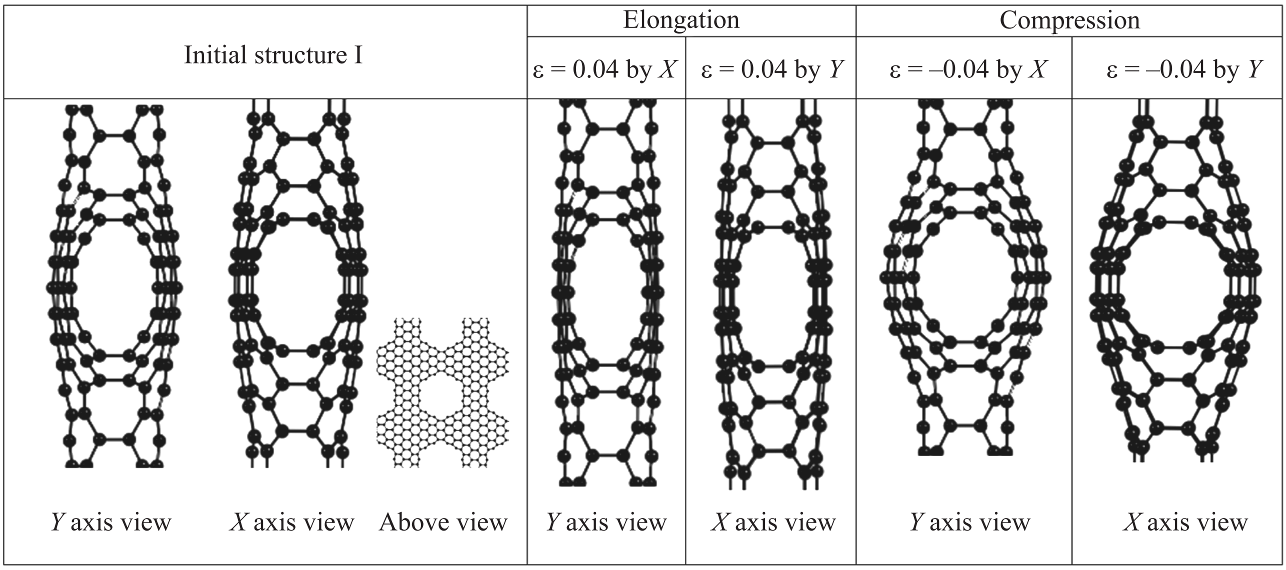

Рис. 2. Виды вдоль оси Y атомных структур исходной (a), растянутой (b) и сжатой (c) наносеток БГНС I на основе AA биграфена; на вставке показан ее вид сверху по оси Z

Структуры. В работе были рассмотрены несколько структур, примеры характерных конфигураций отверстий которых показаны на рис. 1. Была выбрана наиболее энергетически устойчивая "круглая" форма отверстий. Чтобы проследить изменения свойств разных по геометрии наносеток, мы выбрали наиболее часто встречающиеся в экспериментах AA, AB (Бернал) и 30° (Муар) упаковки биграфена: I – AA-БГНС с размером расчетной элементарной ячейки (ЭЯ) 1.7×1.7 нм^2 и 1.0 нм отверстием (рис. 1a), наносетки AB-БГНС с ЭЯ 1.7×1.7 нм^2: II – с 1.0 нм диаметром отверстия (рис. 1b), III, IV, V – AB-БГНС с ЭЯ 3.6×2.1 нм^2 с отверстиями 0.6, 1.0 и 1.6 нм, соответственно. VI – структура 30° БГНС с ЭЯ размером 1.7×1.7 нм^2 и псевдо-круглым 1.0 нм отверстием (рис. 1c).

Расположение отверстий в структурах III, IV, V – гексагональное, для остальных – орторомбическое. ЭЯ во всех случаях прямоугольная.

В работе были рассмотрены наносетки из двухслойного графена (рис. 1), механизм получения которых был описан в работах [6, 7]. В представленных соединениях слои графена связаны между собой непрерывной сеткой sp^2-гибридизированных атомов "замкнутых" краев образовавшихся отверстий.

Упругие свойства. Рассмотрим упругие свойства вышеперечисленных БГНС. Начнем со структуры I, исходная и деформированная структуры которой приведены на рис. 2. Видно, что при растяжении гофрированная поверхность исходной сетки становится более плоской, а при сжатии гофрировка более выражена – области между соседними отверстиями становятся более узкими, а в промежутке между четырьмя отверстиями биграфен вспучивается.

Для остальных структур II–VI вид деформаций при сжатии и растяжении вдоль осей X и Y носит схожий характер: удлинение вдоль оси приложения растягивающих сил с уменьшением расстояния между слоями графеновых участков, а при приложении сжимающих сил с увеличением расстояния между слоями графеновых участков в области между четырьмя отверстиями.

Естественно, что в процессе деформации происходит изменение геометрических параметров структур – длин связей и углов между атомами. В качестве примера в табл. 1 приведены их данные для атомов структуры I на основе AA биграфена, расположенных вблизи отверстия. Обозначения атомов приведены на рис. 3.

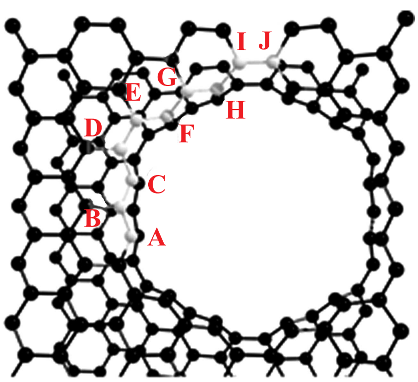

Рис. 3. (Цветной онлайн) Схема структуры I на основе AA биграфена с обозначение атомов на границе отверстия. Атомы C′ и H' расположены под атомами C и H, соответственно

Видно, что наиболее существенное изменение длин связей и углов происходит при деформациях структуры вдоль так называемого "armchair" направления – оси Y, подобно деформациям вдоль оси углеродных нанотруб (УНТ) типа "zigzag".

Далее для выше перечисленных структур I–V и их монослойных аналогов (наносеток из однослойного графена с аналогичными расположением и размером дырок) и значения для биграфена были рассчитаны модули Юнга Y по обычной формуле для упругих деформаций $Y = F/S\varepsilon$, где $F = 2\Delta E/\Delta L$ – сила, действующая на структуру, $\varepsilon = \Delta L/L$ – относительная деформация, L – длина ЭЯ структуры вдоль направления приложения силы, S – площадь поперечного сечения ЭЯ ($S = a \times b$, где a и b – параметры ЭЯ вдоль X и Y осей соответственно). Расчет упругих свойств более сложных аморфных углеродных систем с сильным ангармонизмом (содержащих сильные искажения связей за счет присутствия sp^3 гибридизированных атомов) требуют учета d^2E/dL^2 во избежание серьезных численных ошибок [17].

Изменение энергии структуры E при изменении ее длины при соответствующей деформации рассчитывалось пошагово с интервалом $\Delta L = 0.5$ Å. Толщина однослойной структуры принималась за толщину графена $d_G = 3.4$ Å, для двухслойной – $b = d + d_G$, где $d \approx 3.3$ Å есть средняя величина расстояния между слоями.

Для некоторых структур был рассчитан коэффициент Пуассона по формуле: $\mu = -\Delta DL/(\Delta LD)$, где $-\Delta D/D$ – относительное поперечное сжатие, а $\Delta L/L$ – относительное продольное удлинение.

Величины модулей Y и μ для графеновых структур представлены в табл. 2. Видно, что модули Юнга структур БГНС меньше, чем у сплошного биграфена, что связано с наличием в нем отверстий. Чем больше отверстие, тем меньше модуль Y. Модули двухслойных наносеток меньше, чем у однослойных ГНС, что связано с гофрировкой структуры БГНС, которая достаточно легко распрямляется при растяжении или еще больше искажается при сжатии. Заметим, что ранее [18] для монослойных ГНС была показана линейная зависимость модуля Юнга от величины гексагонального отверстия, а в работе [19] для ГНС с "треугольными" отверстиями было обнаружено его анизотропное поведение.

Рассчитанный модуль Юнга биграфена оказался меньше, чем у графена. Ранее [20] подобная зависимость уже была обнаружена: чем больше слоев, тем меньше модуль. Единственный фактор, который может быть причиной такой зависимости – наличие ван-дер-ваальсовых сил, связывающих слои. Модуль Юнга монослоя, входящего в состав двухслойной структуры, может быть как больше по величине, так и меньше. Из таблицы 2 видно, что модуль Юнга структур II–IV практически линейно падает с ростом диаметра отверстия для одной и той же расчетной ячейки. Аналогом этой зависимости может служить падение модуля Юнга с 0.87 до 0.72 ТПа в структурах из биграфенов со случайным образом расположенными sp^3 жесткими связями между соседними атомами в разных слоях по мере увеличения плотности таких связей с 0.23 до 0.58 % [21], когда sp^3-гибризированные атомы выпадают из общего числа атомов биграфена, участвующих в упругом процессе. Плотность рассчитывалась как количество sp^3 связей, поделенное на число атомов в расчетной элементарной ячейке. Для рассмотренных структур нами был также определен коэффициент Пуассона.

Таблица 1. Длины связей и углы между соответствующими атомами, выделенными на рис. 3 серым цветом, для структуры I при деформациях ЭЯ вдоль соответствующих осей. Параметры по другим близким к отверстию атомам, расположенным симметрично относительно осей симметрии повторяют приведенные параметры для A–J атомов. Наиболее напряженные связи **CD** и **EF**, а также искаженные углы ∠**CDE** и ∠**HIJ** выделены полужирным

Длины связей (Å)	Исходная структура	При растяжении $\varepsilon = 0.04$		При сжатии $\varepsilon = -0.04$	
		X	Y	X	Y
AB	1.43	1.45	1.42	1.41	1.43
BC	1.43	1.45	1.42	1.41	1.43
CD	**1.47**	**1.50**	**1.46**	**1.45**	**1.48**
DE	1.41	1.43	1.41	1.38	1.40
EF	**1.46**	**1.47**	**1.48**	**1.44**	**1.44**
FG	1.42	1.43	1.44	1.41	1.41
GH	1.42	1.42	1.45	1.43	1.43
HI	1.46	1.46	1.49	1.45	1.43
IJ	1.41	1.40	1.45	1.41	1.46
HH′	1.41	1.41	1.42	1.42	1.40
CC′	1.41	1.42	1.41	1.40	1.42
Углы (°)					
∠ABC	120	121	118	119	123
∠**CDE**	**128**	**129**	**127**	**127**	**130**
∠FGH	119	119	120	119	117
∠H′HI	118	116	117	121	116
∠BCC′	115	114	115	115	115
∠**HIJ**	**129**	**127**	**130**	**131**	**128**
∠BCD	117	120	118	115	116
∠GHI	117	118	119	116	115

Таблица 2. Модули Юнга и коэффициент Пуассона для различных структур

Структура	Диаметр отверстия, нм	Модуль Юнга, ТПа: Растяжение по осям		Модуль Юнга, ТПа: Сжатие по осям		Коэффициент Пуассона
		X	Y	X	Y	
Графен		1.04	1.02	1.03	1.02	0.22
Биграфен		1.02	0.94	1.01	0.97	0.23
Монослой от (AA) I,(AB) II	1.0	0.42	0.42	0.43	0.29	
(AA) I	1.0	0.36	0.32	0.36	0.32	0.14
(AB) II	1.0	0.54	0.56	0.53	0.56	0.15
(30) VI	1.0	0.50	0.54	0.51	0.55	0.16
Монослой от (AB) III	0.6	0.42	0.42	0.43	0.29	
(AB) III	0.6	0.05	0.05	0.05	0.05	
Монослой от (AB) IV	1.0	0.27	0.28	0.10	0.16	
(AB) IV	1.0	0.04	0.04	0.03	0.04	
Монослой от (AB) V	1.6	0.15	0.16	0.09	0.14	
(AB) V	1.6	0.021	0.02	0.02	0.02	

Приведенные в табл. 2 его величины близки к значениям коэффициента Пуассона для графена.

Пределы разрушения БГНС. Мы провели исследования по разрушению при механических нагрузках структур БГНС II–IV на основе чаще всего встречающегося AB биграфена и сравнили их пределы разрушения с подобными характеристиками графена, ГНС и углеродных нанотруб (УНТ). Ранее было показано, что графеновый лист начинает разрушаться при деформации растяжения $\varepsilon = 0.2{-}0.3$ [22], в то время, как для разрушения ОСУНТ было достаточно меньшей деформации $\varepsilon = 0.15{-}0.20$ [23, 24].

Используемый потенциал Бреннера дает качественные оценки для начала разрыва УНТ, такие же как и в работе [25].

В работах [15, 26] было показано,что механические свойства ГНС с одинаковой плотностью отверстий фактически не зависят от их расположения, но оказались зависимы от размера ЭЯ и формы отверстий, несимметричная геометрия которых приводит к появлению анизотропии упругих свойств и предела разрушения таких структур.

Нами были получены оценки пределов прочности на разрыв выше приведенных структур на основе расчета зависимости энергии деформации от растяжения с помощью метода молекулярно-динамического моделирования. Эти зависимости для деформаций вдоль осей X и Y для наносеток на основе АВ с одинаковыми параметрами ЭЯ, но разными размерами отверстий представлены на рис. 4. Расчет показал, что БГНС структуры с бóльшими отверстиями разрываются при бóльших деформациях, чем обычный биграфен (например, по оси Y: $\varepsilon = 0.48$ и 0.45 для БГНС-IV и биграфена), тогда как структуры с меньшими отверстиями разрываются при меньших деформациях. Отметим, что для биграфена, БГНС-II и БГНС-III структур разрушение по оси X наступает при бóльших, чем по оси Y. Для БГНС-IV наблюдается другое поведение, это обусловлено тем, что она значительно отличается по структуре отверстий от предыдущих меньшей шириной сплющенных между отверстиями нанотрубных фрагментов, выдерживающих большие деформации – они имеют вид, близкий к "круглой" ОСУНТ (4, 4).

Во всех рассмотренных случаях разрывы межатомных связей в БГНС структурах начинаются вблизи отверстия, поскольку там при растяжении возникают наибольшие упругие напряжения. На момент сразу после разрыва связи между атомами, расположенными на соединительном интерфейсе почти не удлиняются, а между другими атомами удлиняются на 0.1–0.2 Å (ср. длины связей между sp^2-гибридизированными атомами на интерфейсе на вставке рис. 4). Однако форма отверстия ЭЯ становится овальной. Таким образом, максимальное напряжение при растяжении приходится именно на соединительный интерфейс, где и происходит разрыв.

Поскольку графеновая наномембрана может растянуться довольно сильно, например, в виде пузыря на гладкой поверхности твердого тела [27], то биграфеновую сетку можно использовать в качестве наноконтейнера при накачке ее внутренности каким-либо газом, который должен собираться в "надутых" местах между отверстиями. Если заранее сжать структуру, то расстояние между графеновыми нанофрагментами в месте между четырьмя отверстиями увеличивается и, тем самым, несколько увеличивается объем БНГС для помещения газа. МД расчет показывает, что при дефрмациях сжатия в обоих направлениях структуры I всего на 7 % максимальное расстояние между этими фрагментами увеличивается от 0.55 до 0.75 нм, т.е. на 36 %. При заполнении H_2 газом структура "надувается" еще больше: при десяти весовых процентах водорода максимальное расстояние уже составляет 0.84 нм. Подобные искривления наблюдались как в эксперименте при создании "нанопузырей" из графена на поверхности (111) плати-

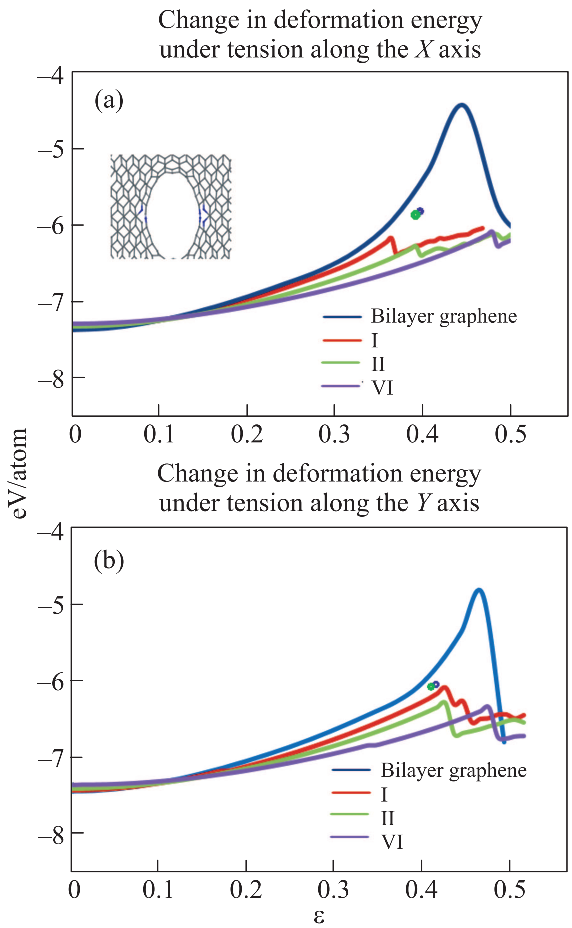

Рис. 4. (Цветной онлайн) Энергии $E(\varepsilon)$ деформации при растяжении по оси X (a) и Y (b) структур I, II и VI на основе AB биграфена; синяя и зеленая точки относятся к энергии разрыва УНТ (4, 4) и УНТ (6, 6), соответственно. Скачки на кривой $E(\varepsilon)$ соответствуют последовательным разрывам межатомных связей в соответствующей структуре. На вставке приведено изображение разрывов межатомных связей при растяжении по оси Y структуры II, где атомы, между которыми оборваны связи, выделены синим цветом

ны [27], так и при давлении газа по одну сторону круглой наномембраны [28]. Мы описали только качественную картину, так что естественно предположить, что заполненный газом объем БГНС можно увеличить приготовлением структуры с большими биграфеновыми участками между замкнутыми наноотверстиями.

Заключение. В работе рассмотрены свойства структур на основе AA, AB биграфена и структуры, в которой слои развернуты на 30° относительно друг друга. Показано, что рассмотреные структуры обладают модулями Юнга большими, чем у ГНС, но меньшими, чем у биграфена, и, по мере увеличения отверстий, они уменьшаются. По мере уменьшения отверстия БГНС структур с одинаковой ЭЯ несколько уменьшается предел прочности при их растяжении на разрыв, однако он остается достаточно большим, сравнимым с пределом прочности биграфена. Поскольку графен непроницаем для основных газов, рассмотренные структуры могут быть использованы в качестве наноустройств хранения водорода и других газов под давлением.

Подобные прочные БГНС материалы могут быть использованы для разработок оптических и оптомеханических устройств, из-за наличия в их электронных спектрах резонансных пиков электронной плотности [29]. Электронные свойства рассмотренных структур должны быть чувствительны к деформациям, вызванными механическими силами, что делает возможным их применение в механически управляемых лазерных затворах.

Все вычисления производились на базе межведомственного компьютерного центра Российской академии наук. Работа поддержана грантом Российского Фонда Фундаментальных Исследований # 17-02-01095.

---

1. L. Kai and W. Junqiao, Journal of Material Research **31**, 832 (2016).
2. G. Zhao, X. Li, M. Huang, Z. Zhen, Y. Zhong, Q. Chen, X. Zhao, Y. He, R. Hu, T. Yang, R. Zhang, C. Li, J. Kong, J.-B. Xu, R. S. Ruoff, and H. Zhu, Chem. Soc. Rev. **46**, 4417 (2017).
3. П. Б. Сорокин, Л. А. Чернозатонский, УФН **183**, 113 (2013).
4. Л. А. Чернозатонский, В. А. Демин, А. А. Артюх, Письма в ЖЭТФ **99**, 353 (2014).
5. D. G. Kvashnin, P. Vancso, L. Yu. Antipina, G. I. Mark, L. P. Biro, P. B. Sorokin, and L. A. Chernozatonskii, Nano Res. **8**, 1250 (2015).
6. L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, S. V. Erohin, D. G. Kvashnin, A. V. Krasheninnikov, and P. B. Sorokin, J. Phys.: Conf. Ser. **1092**, 012018 (2018).
7. N. A. Nebogatikova, I. V. Antonova, S. V. Erohin, D. G. Kvashnin, A. Olejniczak, V. A. Volodin, A. V. Skuratov, A. V. Krasheninnikov, P. B. Sorokin, and L. A. Chernozatonskii, Nanoscale **10**, 14499 (2018).
8. J. Oh, H. Yoo, J. Choi, J. Y. Kim, D. S. Lee, M. J. Kim, J.-C. Lee, W. N. Kim, J. C. Grossman, J. H. Park, S.-S. Lee, H. Kim, and J. G. Son, Nano Energy **35**, 26 (2017).
9. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sanchez-Portal, J. Phys.: Cond. Matt. **14**, 2745 (2002).
10. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
11. J. D. Gale and A. L. Rohl, The General Utility Lattice Program Mol. Simul. **29**, 291 (2003).
12. D. W. Brenner, Phys. Rev. B **42**, 15 (1990).
13. J. E. Jones, Proc. R. Soc. Lond. A **106**, 463 (1924).
14. B. Ni, K.-H. Lee, and S. B. Sinnott, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 7261 (2004).
15. A. V. Petukhov and A. Fasolino, Phys. Stat. Sol. (a) **181**, 109 (2000).
16. A. Favat, A. Micheletti, S. Ryu, and N. M. Pugno, Comput. Phys. Commun. **207**, 426 (2016).
17. A. Yu. Belov and H. U. Jager, Surface and coating technology **151–152**, 128 (2002).
18. T. H. Fang, W. J. Chang, and G. C. Yang, Digest J. Nanomaterials and Biostructures **9**, 1207 (2014).
19. C. Carpenter, A. M. Christmann, L. Hu, I. Fampiou, A. R. Muniz, A. Ramasubramaniam, and D. Maroudas, Appl. Phys. Lett. **104**, 141911 (2014).
20. J.-U. Lee, D. Yoon, and H. Cheong, Nano Lett. **12**, 4444 (2012).
21. Y. Y. Chang, C. M. Wang, Y. Cheng, and Y. Xiang, Carbon **49**, 4511 (2011).
22. C. D. Reddy, S. Rajendran, and K. M. Liew, Nanotechnology **17**, 864 (2006).
23. E. F. Sheka, N. A. Popova, V. A. Popova, E. A. Nikitina, and L. H. Shaymardanova, ЖЭТФ **139**, 695 (2011).
24. T. Dumitrica, M. Hua, and B. I. Yakobson, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **103**, 6105 (2006).
25. L. Pastewka, P. Pou, R. Perez, P. Gumbsch, and M. Moseler, Phys. Rev. B **78**, 161402(R) (2008).
26. S. J. Yang, H. Jung, T. Kim, and C. R. Park, Prog. Natural Science: Materials International **22**, 631 (2012).
27. N. Levy, S. A. Burke, K. L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A. H. Castro Neto, and M. F. Crommie, Science **329**, 544 (2010).
28. C. Liu, Y. Chen, C.-Z. Wu, S.-T. Xu, and H.-M. Cheng, Carbon **48**, 452 (2010).
29. V. Carozo, C. M. Almeida, B. Fragneaud, P. M. Bedê, M. V. O. Moutinho, J. Ribeiro-Soares, N. F. Andrade, A. G. Souza Filho, M. J. S. Matos, B. Wang, M. Terrones, R. B. Capaz, A. Jorio, C. A. Achete, and L. G. Cancado, Phys. Rev. B **88**, 085401 (2013).