

硅掺杂对石墨烯薄膜拉伸力学性能的影响

赵晓西^{1,2}, 李军华³, 李煦阳¹, 刘伟⁴, 李永池¹

(1. 中国科学技术大学近代力学系, 安徽合肥 230027; 2. 郑州大学水利与环境学院, 河南郑州 450001;
3. 黄河水利科学研究院水利部黄河泥沙重点实验室, 河南郑州 450003; 4. 郑州大学生命科学院生物工程系, 河南郑州 450001)

摘要:采用 Tersoff 势对硅掺杂石墨烯薄膜的拉伸过程进行了分子动力学模拟, 研究了不同硅掺杂比对扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜拉伸力学性能的影响, 得到了相应的应力-应变关系以及拉伸破坏形态. 研究表明, 硅原子的替换掺杂对石墨烯薄膜杨氏模量的影响明显, 其拉伸极限应变和拉伸强度随着硅原子掺杂比的增大而显著减小.

关键词:硅掺杂; 石墨烯; 拉伸性能; 分子动力学

中图分类号: O341 **文献标识码:** A **doi:**10.3969/j.issn.0253-2778.2014.03.013

引用格式: Zhao Xiaoxi, Li Junhua, Li Xuyang, et al. Influence of silicon doping on mechanical properties of graphene sheets under tension[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2014, 44(3):238-243.

赵晓西, 李军华, 李煦阳, 等. 硅掺杂对石墨烯薄膜拉伸力学性能的影响[J]. 中国科学技术大学学报, 2014, 44(3):238-243.

Influence of silicon doping on mechanical properties of graphene sheets under tension

ZHAO Xiaoxi^{1,2}, LI Junhua³, LI Xuyang¹, LIU Wei⁴, LI Yongchi¹

(1. Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China;
2. School of Water and Environmental Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;
3. MWR Key Laboratory of Yellow River Sediment Research, Yellow River Institute of Hydraulic Research, Zhengzhou 450003, China;
4. Department of Bioengineering, School of Life Sciences, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Using Tersoff potential, the stretch process of silicon doped graphene sheets were simulated via molecular dynamics simulation. The influence of silicon doping on the tensile properties of graphene sheets were analyzed by changing the silicon doping ratios of the armchair and zigzag graphene sheets respectively, and the corresponding stress-strain relationships and tensile failure modes were obtained. The results indicate that silicon substitution in graphene has an obvious effect on its Young's modulus, and that the ultimate tensile strain and tensile strength of graphene sheets were significantly reduced due to the increase in silicon substitution ratios respectively.

Key words: silicon doping; graphene; tensile properties; molecular dynamics

收稿日期: 2013-02-02; 修回日期: 2013-06-07

基金项目: 国家自然科学基金(51209101)资助.

作者简介: 赵晓西, 女, 1972年生, 博士生/讲师. 研究方向: 计算力学与结构力学. E-mail: zhaox09@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 李永池, 教授. E-mail: ycli@ustc.edu.cn

0 引言

2004年,石墨烯出现在碳材料的家谱中^[1].两位发现者英国科学家安德列·盖姆和康斯坦丁·诺沃肖罗夫于2010年获诺贝尔物理学奖,由此进一步引发石墨烯新的研究热潮.在石墨烯中,每个碳原子通过很强的 σ 键(自然界中最强的化学键)与其他3个碳原子相连,这些 σ 碳—碳键使石墨烯薄膜具有极其优异的力学性能和结构刚性,有望在复合材料、高性能纳米电子器件、能量储存等领域获得广泛应用.石墨烯是世界上已知最薄的材料,仅有一个碳原子厚.石墨烯的热导率可与石墨相媲美,机械强度和断裂强度与碳纳米管相当^[2-4].此外,石墨烯在工程上为制备集各种优越性能于一体的新型功能复合材料提供了一种理想的纳米填料^[5-6],所以石墨烯也被称为新一代战略材料.当前对石墨烯力学性能的研究方兴未艾,国内外许多学者通过数值计算和理论分析方法获得了石墨烯的杨氏模量等基本力学性能参数^[7-16],与石墨烯原子力显微镜实验^[2]获得的结果相一致.化学气相沉积法是获得大面积石墨烯薄膜的主要方法.但在石墨烯高温生长过程中,石英管等反应器中有硅源的存在,并且由于硅原子和碳原子是等价关系,硅成为石墨烯中最常见的掺杂原子^[17-19].对硅掺杂石墨烯进行研究能够为石墨烯在传感、储能和电子纳米器件等方面的应用提供更接近于实际工程控制的性能参数,其中研究硅掺杂对石墨烯力学性能的影响具有重要的应用价值和理论意义^[20].目前对硅掺杂石墨烯薄膜力学性能的研究尚未见相关文献.

本文使用分子动力学方法,对扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜在室温条件下的拉伸力学性能进行了计算机数值模拟,在此基础上研究了硅原子替换掺杂对石墨烯薄膜力学性能的影响,并比较了不同硅原子掺杂比下,石墨烯薄膜拉伸过程的应力应变曲线特征和拉伸破坏形态.

1 物理模型及模拟方法

1.1 硅掺杂石墨烯薄膜几何模型

完美的石墨烯是由单层六角元胞碳原子构成的蜂巢状二维晶体,厚度仅为0.335 nm,其中碳—碳键长约为0.142 nm.模拟中选用的石墨烯的模型尺寸为10.3 nm×10.4 nm,碳原子个数为3 936,结构如图1所示.分别在石墨烯薄膜中用1,7,20,40,80

个硅原子采取均匀分布随机方式替换碳原子,构建了硅掺杂石墨烯薄膜结构模型.硅掺杂比分别为0.025%,0.178%,0.508%,1.016%,2.033%.

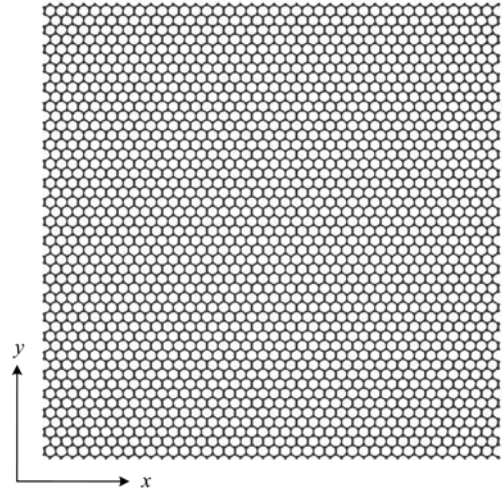


图1 石墨烯薄膜几何模型示意图

Fig. 1 Schematic of geometric model of graphene sheet

1.2 分子动力学模拟方法及过程

分子动力学模拟的基本原理是通过原子间的相互作用势,求出每个原子所受到的力,在选定的时间步长、边界条件和初始条件下,对有限数目的原子或分子建立其牛顿动力学方程组,用数值方法求解,从而得到这些原子的运动轨迹和速度分布,然后对足够长时间的结果统计总体平均,从而得到所需要的宏观物理量及力学量.势函数的选取是分子动力学模拟的关键,它直接决定着模拟的准确程度,Tersoff势能为较为真实地模拟共价键材料中硅原子和碳原子的力学性质^[21].原子间相互作用Tersoff势函数表示为

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (1)$$

式中,

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (2)$$

式中, E 为体系总的键合能, V_{ij} 为原子 i 和最邻近原子 j 之间的成键能量, f_A 和 f_R 分别是成对可加的吸引相互作用项和排斥相互作用项, f_C 是光滑截断函数项, b_{ij} 为原子 i 和原子 j 之间化学键的键级, r_{ij} 为原子 i 和原子 j 之间的键长.

从计算数学的观点来看,分子动力学方法是一个初值问题,主要用有限差分方法来求解.通过对时间进行离散,由 t 时刻的变量及其时间导数推演得到 $t+\Delta t$ 时刻的物理量,逐步计算即得到整个变化

过程的物理量. 本文采用速度形式的 Verlet 算法^[22]进行系统运动方程求解, 具体形式如下:

$$\left. \begin{aligned} r(t + \Delta t) &= r(t) + v(t)\Delta t + \frac{a(t)\Delta t^2}{2}, \\ v(t + \Delta t/2) &= v(t) + \frac{a(t)\Delta t}{2}, \\ a(t + \Delta t) &= -\frac{\nabla E(r(t + \Delta t))}{m}, \\ v(t + \Delta t) &= v(t + \Delta t/2) + \frac{a(t + \Delta t)\Delta t}{2} \end{aligned} \right\} (3)$$

模型中碳原子的质量取 12.010 7, 硅原子的质量取 28.085 5, 质量单位为原子质量单位 (1 原子质量单位 = $1.660\ 540\ 2 \times 10^{-27}$ kg). 在室温 300 K 条件下, 分别对不同硅原子掺杂比的扶手椅型 (沿 x 方向) 和锯齿型 (沿 y 方向) 单层石墨烯薄膜进行拉伸模拟. 掺杂会对材料性能产生一定作用, 由于硅原子半径大于碳原子半径, 硅原子替换碳原子将引起晶体结构畸变, 系统势能增加, 其稳定性和力学性能都将受到影响. 为了不让系统受到太大影响, 研究较低掺杂比情况下石墨烯薄膜的拉伸力学性能.

分子动力学模拟采用 NVT 系综, 具体过程如下: 石墨烯薄膜在 x 方向和 y 方向施加周期性边界条件; 采用 Nose-Hoover 方法进行等温调节, 时间步长取 1 fs; 模拟过程先对初始构型进行无约束弛豫, 使系统处于能量最低的平衡状态, 弛豫时间为 200 ps; 然后对弛豫过的石墨烯薄膜沿拉伸方向以变形方式拉伸, 拉伸时对石墨烯薄膜施加均匀拉伸应变, 每一步施加 0.001 的拉伸应变, 持续施加应变直至石墨烯薄膜被拉伸破坏.

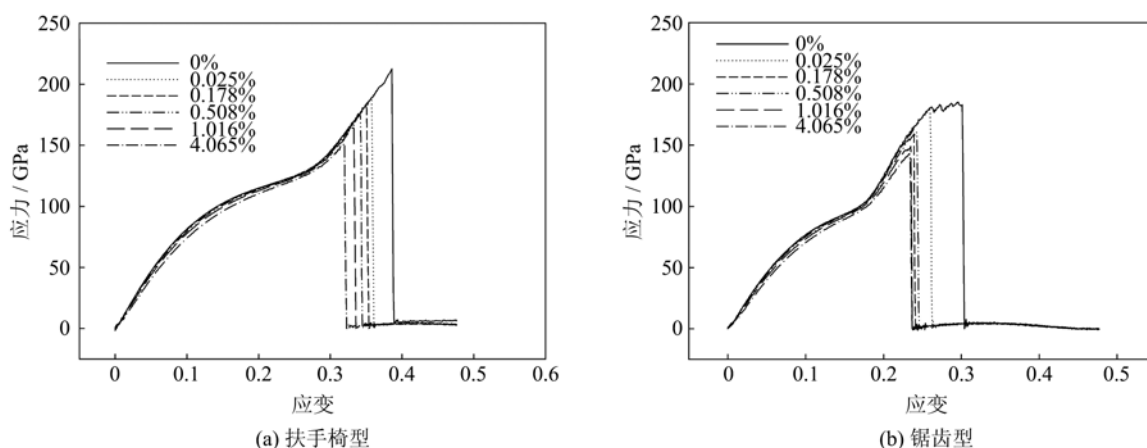


图 2 扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜在不同硅掺杂比下的应力-应变曲线

Fig. 2 Tensile stress-strain curves of graphene sheet with the different doping ratio of silicon in the armchair mode and the zigzag mode

2 模拟结果及分析

图 2 分别绘出了扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜在不同硅掺杂比条件下的拉伸应力应变特征曲线. 由应力应变曲线可知, 扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜的力学性能与硅原子掺杂比有强烈的相关性. 未掺杂硅原子的扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜的拉伸过程大体经历了弹性变形、屈服阶段、强化阶段和局部变形 4 个阶段, 屈服阶段没有表现出明显的锯齿状特征, 但扶手椅型石墨烯薄膜与锯齿型的应力应变曲线有所不同^[12-16]. 硅掺杂石墨烯薄膜的拉伸过程与未掺杂石墨烯薄膜的相似, 但拉伸强度和拉伸极限应变都明显减小. 无论扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜, 硅掺杂石墨烯薄膜拉伸应力应变曲线表现出相似变化趋势.

对应力应变曲线中的应变从 0.00 到 0.05 的部分采用最小二乘法拟合^[12-14], 可得到曲线初始段的斜率即分别为扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜的杨氏模量. 需要指出的是, 杨氏模量等物理特性常数属于连续介质下的力学概念, 由于石墨烯是由单层碳原子构成的二维薄膜, 对于纳米尺度下的离散系统仍然沿用这种定义方式时, 必须给出石墨烯合适的有效厚度, 再进行应力计算. 本文在计算石墨烯薄膜应力时的有效厚度取石墨晶体的层间距 0.335 nm.

硅原子掺杂对石墨烯薄膜拉伸力学性能的影响列于表 1. 利用形如式 (4) 的幂函数对扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜杨氏模量、拉伸强度和拉伸极限应变随硅掺杂比变化趋势的计算数据进行最小二乘法拟合, 分别得出各量拟合幂函数中的系数 a, b, c 值,

列于表 2 之中;所得的拟合曲线如图 3 所示.

$$y = a + bx^c \quad (4)$$

表 1 硅掺杂比对石墨烯薄膜拉伸力学性能的影响

Tab. 1 Effects of silicon doping ratio on the tensile mechanical properties of graphene sheets

类型	硅掺杂比 /%	杨氏模量 /GPa	拉伸强度 /GPa	拉伸极限应变
扶手椅型	0	980.202	212.639	0.386
	0.025	952.271	188.784	0.359
	0.178	941.278	182.113	0.351
	0.508	934.746	174.590	0.343
	1.016	905.085	164.483	0.333
	2.033	825.906	151.708	0.323
锯齿型	0	945.037	182.874	0.302
	0.025	927.308	179.004	0.260
	0.178	922.813	162.137	0.259
	0.508	904.535	160.835	0.237
	1.016	872.349	148.881	0.236
	2.033	819.983	142.922	0.234

在室温下(300 K)扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜杨氏模量为 0.980 TPa 和 0.945 TPa,与实验测试值非常接近^[2],其数值表明石墨烯是一种柔软并且强韧的材料.石墨烯薄膜的杨氏模量、拉伸极限应变和拉伸强度都随硅原子掺杂比的上升而下降.其中拉伸极限应变和拉伸强度对硅掺杂十分敏感,但杨氏模量受硅掺杂影响相对较小.在拉伸变形的线

弹性阶段,不同硅掺杂比下,扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜依然保持了明显各向同性.低掺杂比下硅原子掺杂会使石墨烯薄膜系统势能有所上升但依然有较高的稳定性,但硅原子会使薄膜出现薄弱区域,从而明显降低其拉伸极限应变和拉伸强度.在只掺杂一个硅原子,即硅原子掺杂比 0.025%时,扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜的拉伸极限应变和拉伸强度降低十分明显,幅度分别达到 7%和 11%.随着硅原子掺杂比的进一步增加,扶手椅型石墨烯薄膜的拉伸极限应变和拉伸强度逐渐降低,但锯齿型石墨烯薄膜的拉伸极限应变和拉伸强度降低趋势变得很平缓,特别是拉伸极限应变已非常接近,这从图 2 也可看出.当硅原子掺杂比增加到 2.033%时,扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜的拉伸极限应变和拉伸强度降低幅度分别达到 16%和 22%.由于本文在拉伸模拟时选用的扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜模型为不同拉伸方向的同一几何模型,因此可以比较它们在不同硅原子掺杂比下拉伸力学性能的差异.当硅原子掺杂比到 2.033%时,扶手椅型和锯齿型石墨烯的杨氏模量接近,薄膜在线弹性阶段的表现均为各向同性.需要指出,按随机规律出现在不同位置的硅原子对硅掺杂石墨烯的杨氏模量、拉伸强度和拉伸极限应变的变化趋势影响不明显.

表 2 计算结果经幂函数拟合后所得的系数列表

Tab. 2 Coefficients of power function fitting the calculation results

拟合参数	杨氏模量		拉伸强度		拉伸极限应变	
	扶手椅型	锯齿型	扶手椅型	锯齿型	扶手椅型	锯齿型
a	963.56	938.34	211.8	183.88	0.386 4	0.302 2
b	-63.42	-64.74	-48.07	-32.62	-0.053 9	-0.066 8
c	1.068	0.846	0.251 0	0.361	0.219 2	0.093 6

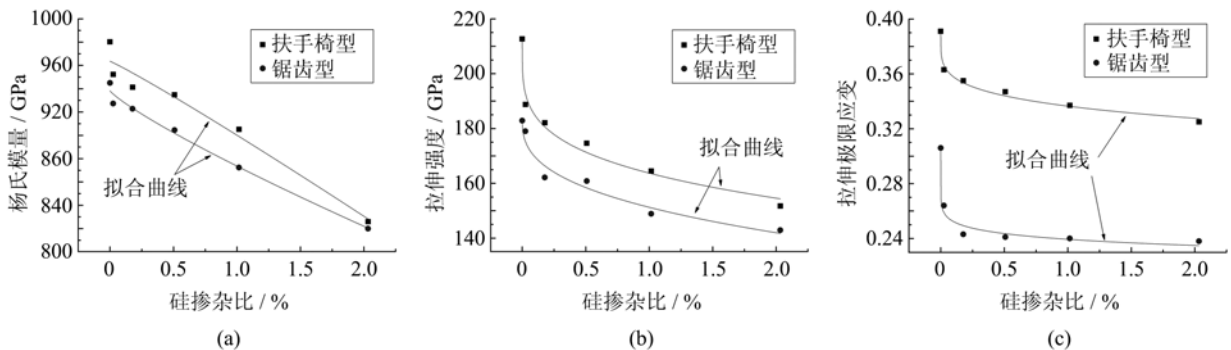


图 3 杨氏模量、拉伸强度和拉伸极限应变随硅掺杂比变化趋势

Fig. 3 Young's modulus, tensile strength and limit tensile strain of armchair and zigzag graphene sheets with the different doping ratio of silicon

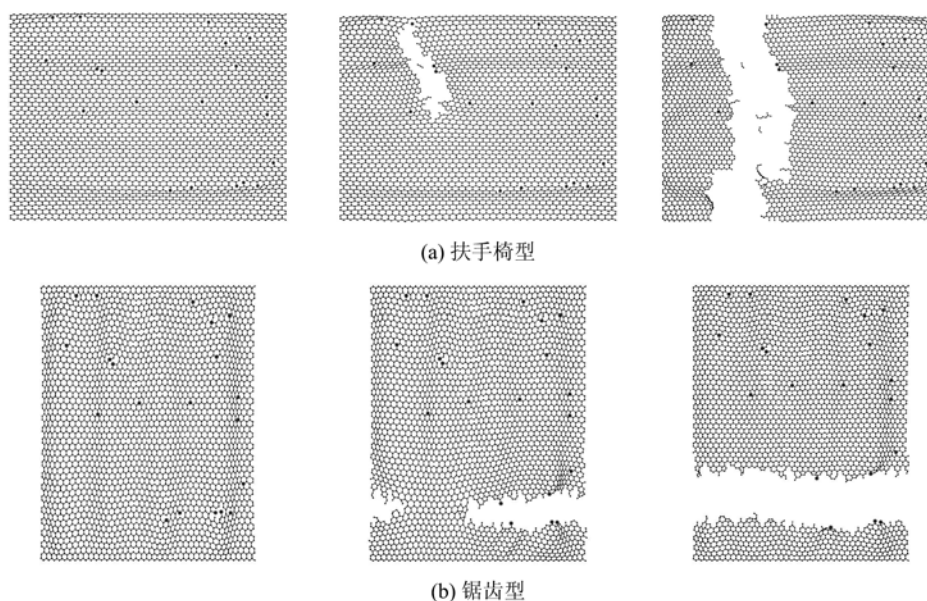


图 4 扶手椅型和锯齿型硅掺杂石墨烯薄膜的拉伸断裂过程

Fig. 4 Fracture process of silicon doped graphene sheets in armchair mode and the zigzag mode

图 4 为硅掺杂比为 0.508% 时扶手椅型(沿 x 方向)和锯齿型(沿 y 方向)石墨烯薄膜在拉伸过程中的断裂示意图,图中黑点表示硅原子.在 x 方向拉伸变形过程中,当石墨烯在轴向荷载作用下做简单的伸长变形;当荷载达到一定值时,在石墨烯中两个掺杂的硅原子处从内部开始形成明显破坏,并以近似垂直方向向薄膜两侧延伸,直至扶手椅型硅掺杂石墨烯薄膜断裂.在 y 方向拉伸变形过程中,断裂前的拉伸变形与 x 方向拉伸变形类似;当荷载达到一定值时,破坏主要从硅原子集中一侧边缘开始形成并沿水平方向延伸,直至锯齿型石墨烯薄膜被拉断,形成图 4 中(b)所示的破坏形态.

3 结论

文中采用分子动力学的方法,对硅掺杂石墨烯薄膜的拉伸力学性能进行了数值模拟研究.模拟结果表明,硅原子的替换掺杂对室温下扶手椅型和锯齿型石墨烯薄膜杨氏模量的影响明显,其拉伸极限应变和拉伸强度随着硅原子掺杂比的增大而显著减小.在拉伸荷载的作用下,扶手椅型硅掺杂石墨烯薄膜在硅原子处从内部开始形成明显破坏,并以近似垂直方向向薄膜两侧延伸,直至被拉断.锯齿型硅掺杂石墨烯薄膜破坏主要在硅原子集中开始形成并从两侧沿水平方向延伸,直至断裂.

本文仅研究了完整石墨烯硅原子替换掺杂薄膜

的拉伸力学性能,但实际上硅原子会出现在石墨烯的缺陷位点,电子杂化类型也会发生变化,需要进一步深入研究.目前通过实验研究技术水平要求高条件复杂,来自实验的硅掺杂石墨烯数据很少,这无疑为分子动力学模拟提供了广阔的应用空间.

参考文献(References)

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [3] Grantab R, Shenoy V B, Ruoff R S. Anomalous strength characteristics of tilt grain boundaries in graphene[J]. Science, 2010, 330(6006): 946-948.
- [4] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [5] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites [J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(6): 327-331.
- [6] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H, et al. Graphene-based composite materials [J]. Nature, 2006, 442(7100): 282-286.
- [7] Liu F, Ming P M, Li J. *Ab initio* calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under

- tension[J]. *Physical Review B*, 2007, 76(6): 064120.
- [8] Reddy C D, Rajendran S, Liew K M. Equilibrium configuration and continuum elastic properties of finite sized graphene[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(3): 864-870.
- [9] Huang Y, Wu J, Hwang K C. Thickness of graphene and single-wall carbon nanotubes[J]. *Physical Review B*, 2006, 74(24): 245413.
- [10] Konstantinova E, Dantas S O, Barone P. Electronic and elastic properties of two-dimensional carbon planes [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(3): 035417.
- [11] Zakharchenko K V, Katsnelson M I, Fasolino A. Finite temperature lattice properties of graphene beyond the quasiharmonic approximation[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(4): 046808.
- [12] Bu H, Chen Y, Zou M, et al. Atomistic simulations of mechanical properties of graphene nanoribbons [J]. *Physics Letters A*, 2009, 373(37): 335 9-3 362.
- [13] Ni Z, Bu H, Zou M, et al. Anisotropic mechanical properties of grapheme sheets from molecular dynamics [J]. *Physica B*, 2010, 405(5):1 301-1 306.
- [14] Han Q, Huang L. Molecular simulation of tensile properties of graphene sheets [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2012, 40(2): 29-34.
韩强, 黄凌燕. 石墨烯薄膜拉伸性能的分子动力学模拟 [J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2012, 40(2): 29-34.
- [15] Han T, He P, Wang J, et al. Numerical simulation of temperature dependence of tensile mechanical properties for single grapheme sheet [J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2009, 37(12): 1 638-1 641.
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 [J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2009, 37(12): 1 638-1 641.
- [16] Yang X, He P, Wu A, et al. Molecular dynamics simulation of nanoindentation for graphene [J]. *Scientia Sinica Phy, Mech & Astron*, 2009, 40(3): 353-360.
杨晓东, 贺鹏飞, 吴艾辉, 等. 石墨烯纳米压痕试验的分子动力学模拟 [J]. *中国科学:物理学 力学 天文学*, 2009, 40(3): 353-360.
- [17] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. *Nature*, 2009, 457(7230): 706-710.
- [18] Lee Y, Bae S, Jang H, et al. Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(2): 490-493.
- [19] Zhou W, Kapetanakis M, Prange M, et al. Direct determination of the chemical bonding of individual impurities in graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(20):206803.
- [20] 朱宏伟, 徐志平, 谢丹. 石墨烯——结构、制备方法与性能表征[M]. 北京:清华大学出版社, 2011.
- [21] Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems [J]. *Physical Review B*, 1989, 39(8): 5 566-5 568.
- [22] Allen M P, Tildesley D J. *Computer Simulation of Liquids*[M]. Oxford: Clarendon Press, 1987.