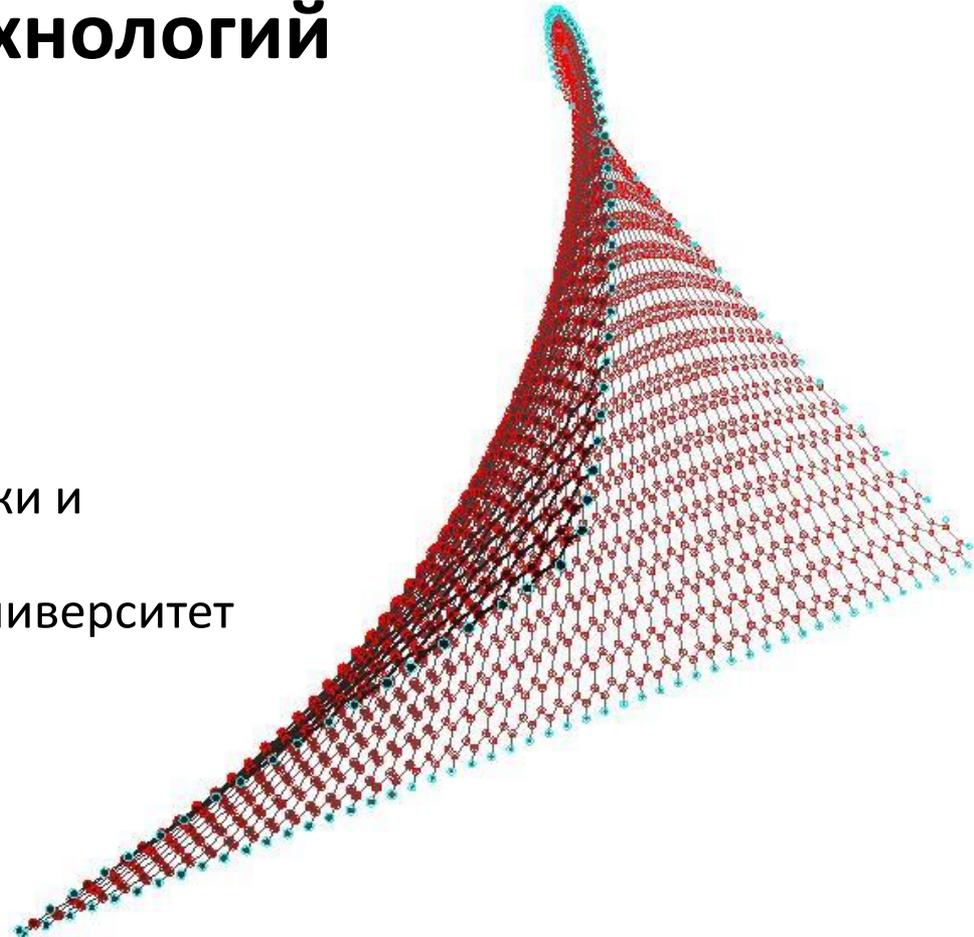


Прочностные свойства низкоразмерных углеродных наноструктур как наноконструктивного материала космических технологий

- О.Е. Глухова, д.ф.-м.н.,
- профессор кафедры радиотехники и электродинамики,
- Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
- (graphene@yandex.ru)



Перспективы применения низкоразмерных углеродных наноструктур в космической технике

1. Высокие значения модуля упругости углеродных нанотрубок позволяют создать композиционные материалы, обеспечивающие высокую прочность при сверхвысоких упругих деформациях. Из такого материала можно будет сделать **сверхлегкие и сверхпрочные ткани** для одежды космонавтов.

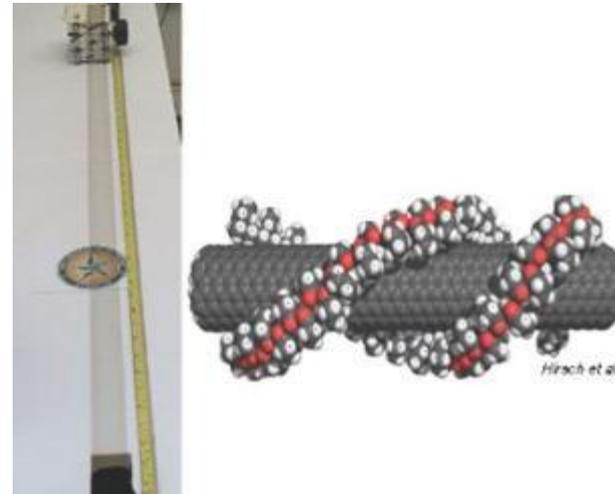
2. Нанотрубки характеризуются высокой жесткостью, и поэтому материалы на их основе могут вытеснить большинство современных аэроконструкционных материалов. Композиты на основе нанотрубок позволят **уменьшить вес современных космических аппаратов почти вдвое**.

3. В США и Австралии создана прозрачная ткань, Лента обладает высокой прочностью. Соотношение прочность/вес материала ленты выше, чем у стали высокой закалки. При этом **ткань можно оборудовать органическими светодиодами, превратив ее в гибкий сверхтвердый OLED-экран (organic light emitting diode)**.

4. **Наноткань.**

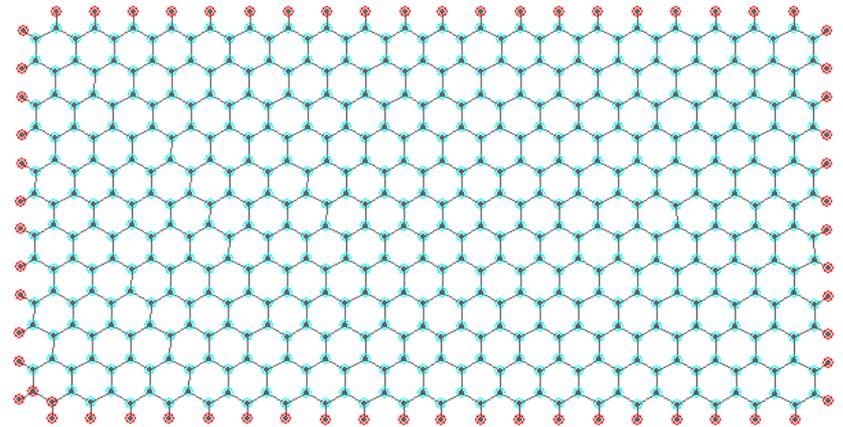
Наноткань - композит из переплетенного "леса" многослойных нанотрубок длиной 245 мкм и диаметром 10 нм. Образец таких спутанных нанотрубок длиной всего 1 см может "развернуться" в трехметровую ленту 18-микронной толщины. Если же использовать пластиковый цилиндр в качестве валка, по которому протягивается лента, то исходный материал можно раскатать до длины 10 м.

5. Покрытые специальными белками нанотрубки могут входить в качестве ключевых компонентов в конструкцию **биочипов-анализаторов**.

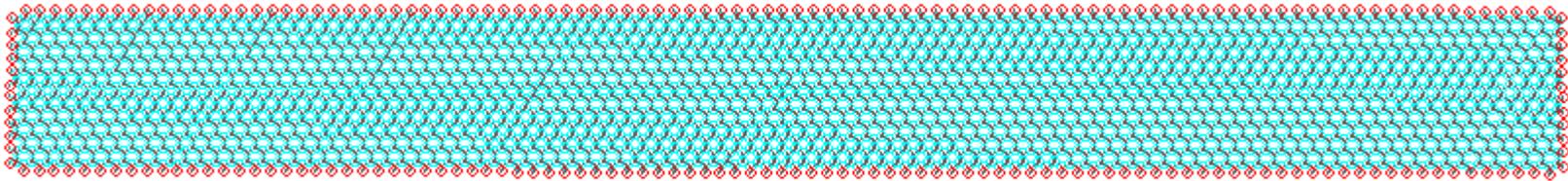
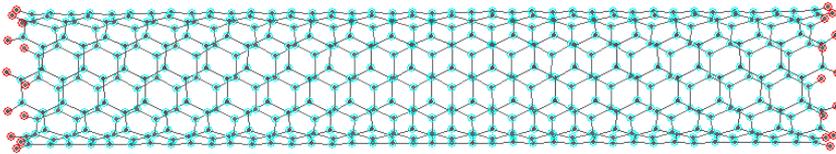


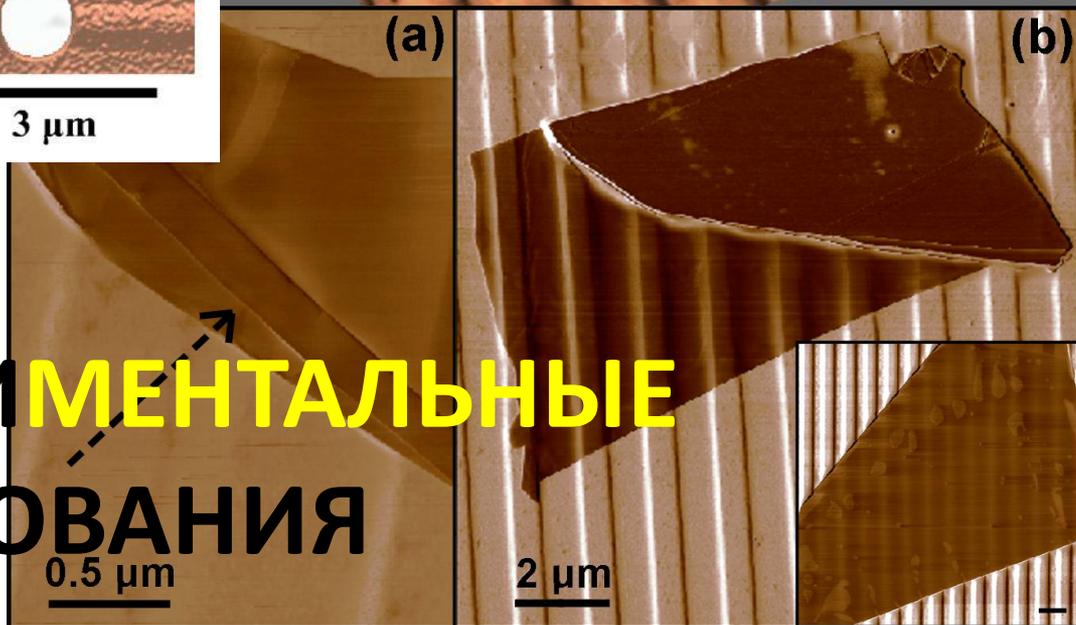
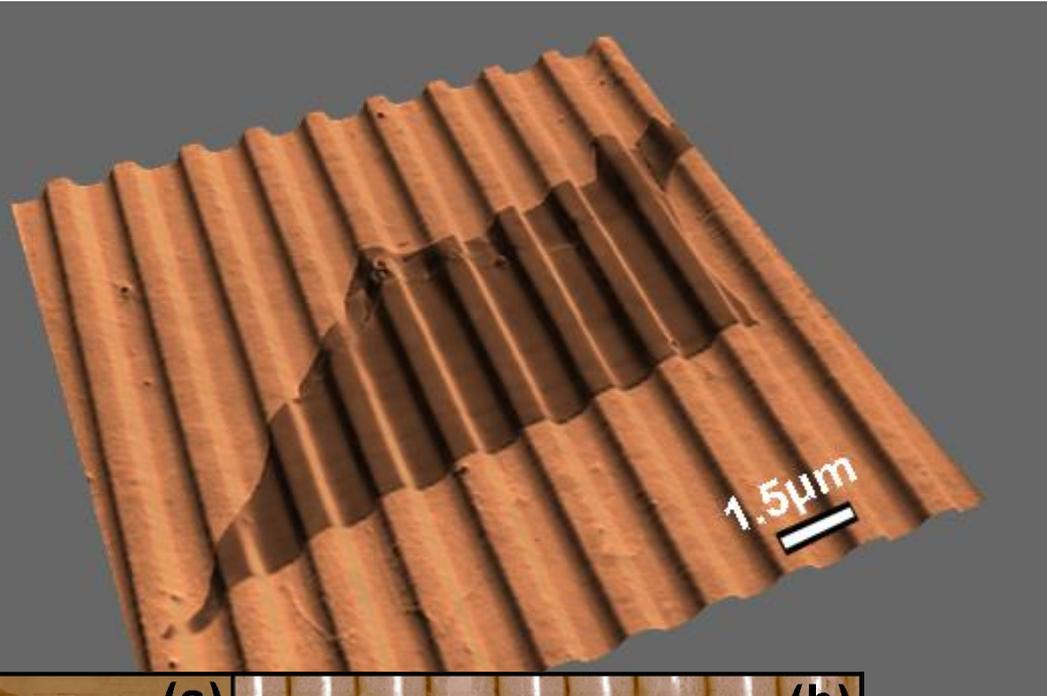
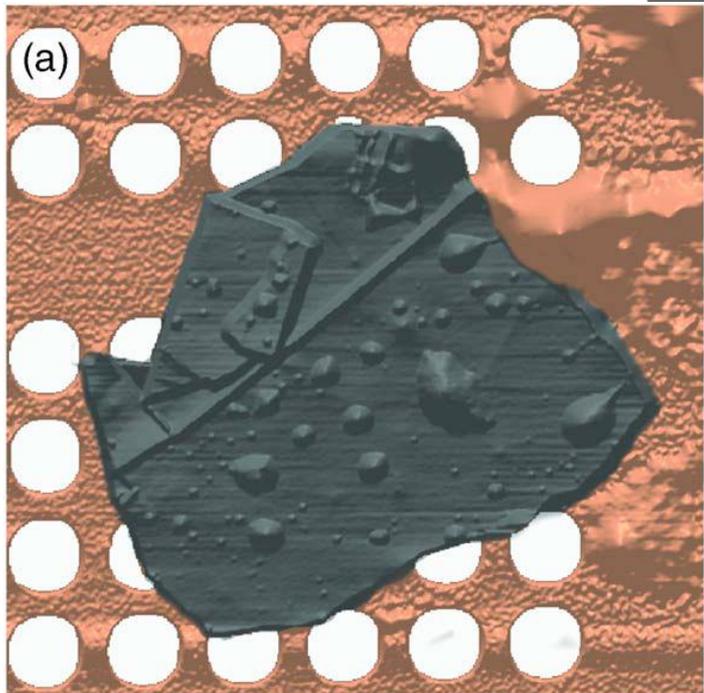
Низкоразмерные углеродные наноструктуры

2D-структуры углерода



1D-структуры углерода

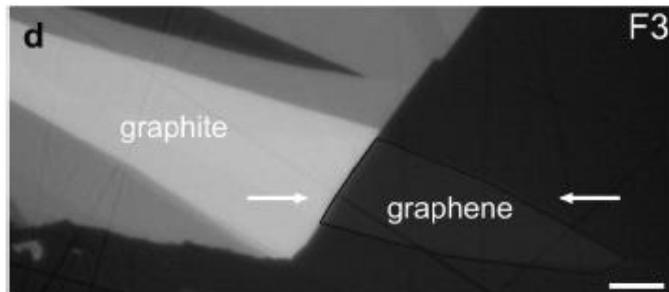
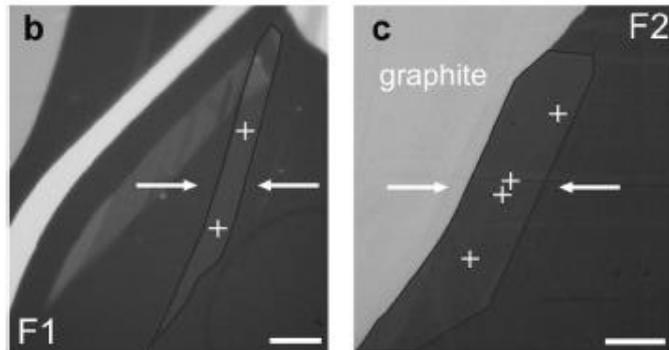
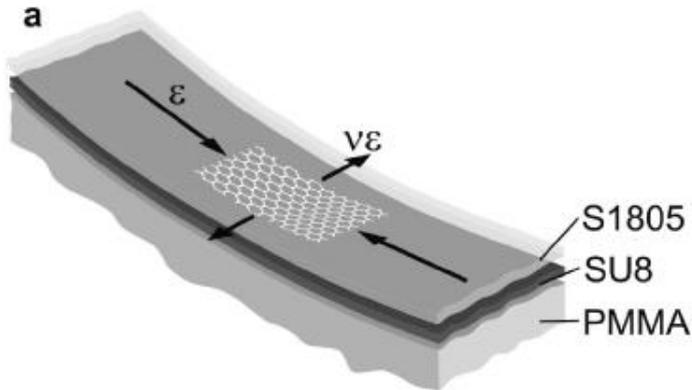




ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Графен: экспериментальные исследования сжатия и растяжения

Otakar Frank et al.// ACSNano.VOL. 4 ▪ NO. 6 ▪ 3131–3138 ▪ 2010

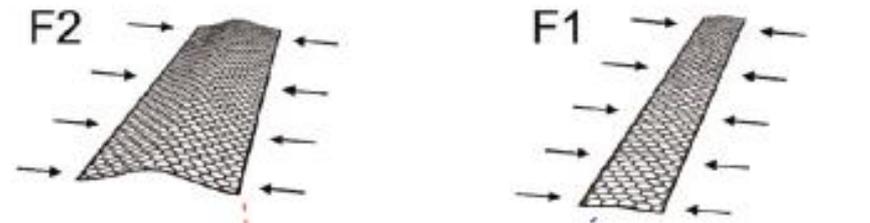


Graphene flakes.

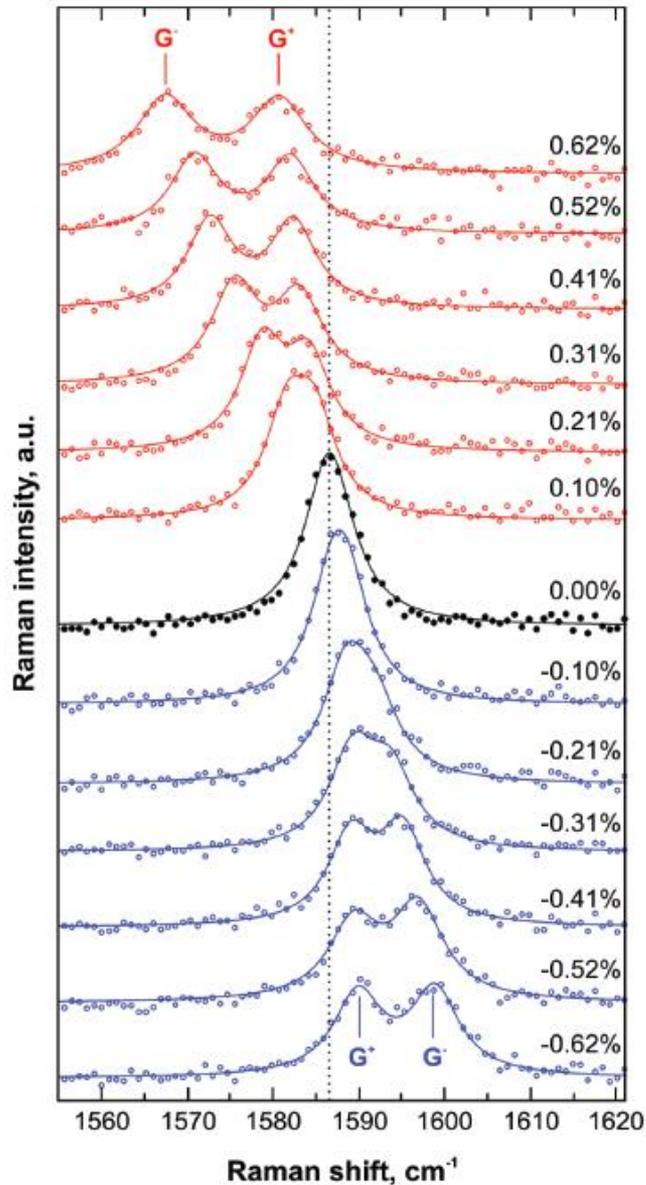
Optical micrographs of the graphene flakes investigated: flake F1 (b), flake F2 (c), and flake F3 (d). The scale bar is 10 μm and the arrows indicate the strain axis.

PMMA - poly(methyl methacrylate)

$$L/w < 1$$



Длина $L = 56 \mu\text{m}$, ширина $w = 25 \mu\text{m}$



G band Raman spectra of graphene flake excited at 785 nm under uniaxial strain (positive values for tensile and negative for compressive strain). Data were recorded around the center of the flake F1.

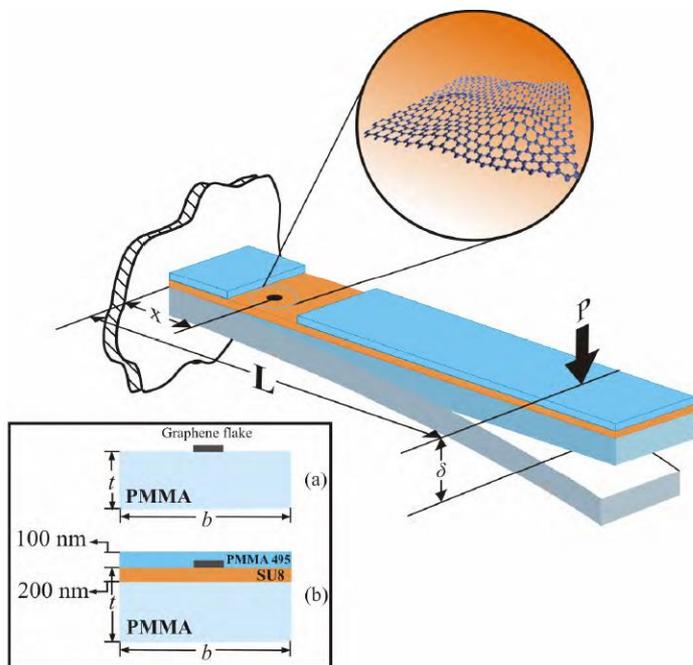
Сжатие, необходимое для изгиба графеновой полосы:

- 1) В случае длинной полосы для величины $L/w > 0.2$ – 0.5-0.6%;
- 2) Для $L/w < 0.2$ – 1% и выше.
- 3) В случае расположения графена на полимерной подложке величины сжатия увеличиваются в 6 раз по сравнению со случаем свободно висящего графена.

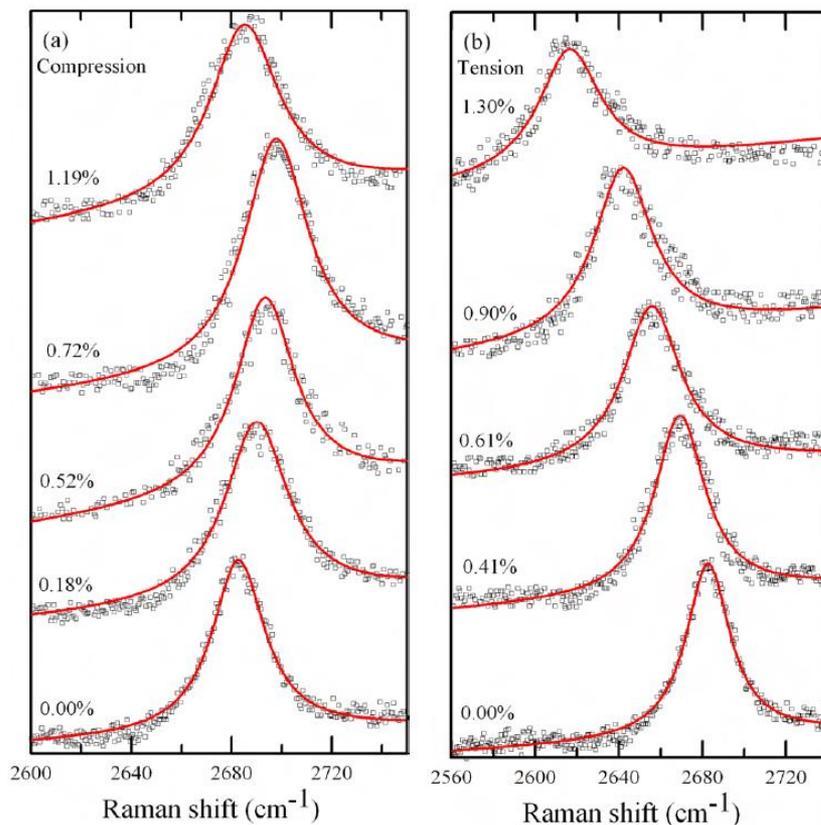
Исследование прогиба закрепленного в полимере графена с помощью кантелевбра

Georgia Tsoukleri *et al.* // Small. Volume 5, Issue 21, pages 2397–2402, November 2, 2009

Закрепленная графеновая чешуйка выдерживает растяжение до 1,3%, а сжатие – до 0,7%. Высокое напряжение изгиба (~ 130 GPa) объясняется большой жесткостью прогиба монослоя графита. PMMA - poly(methyl methacrylate), SU8 - полимер



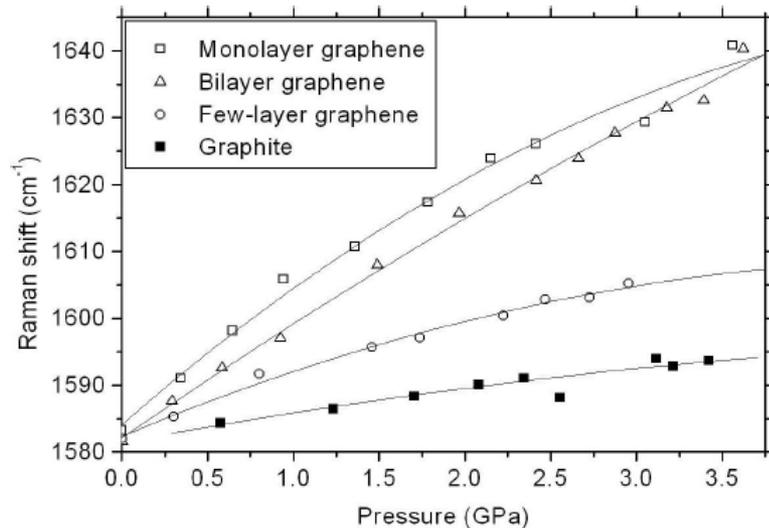
Смещение 2D-пика рамановского спектра
закрепленного графена



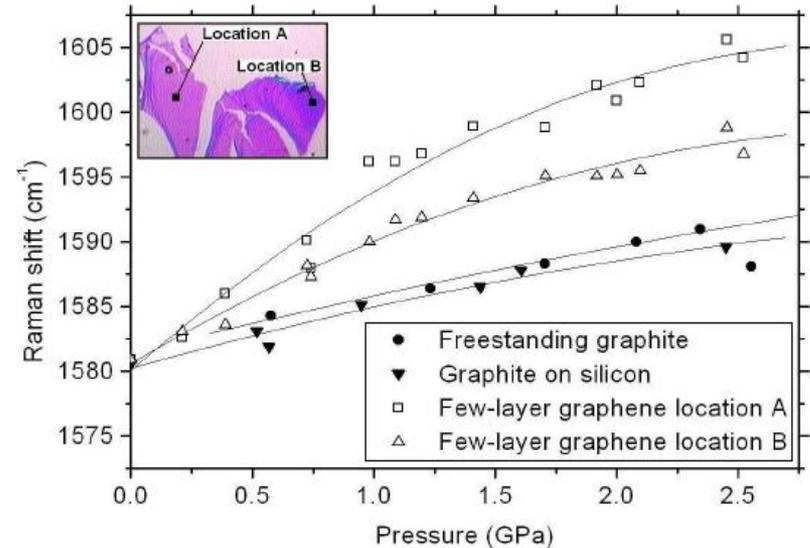
Графен на кремниевой, алмазной подложке – сенсор давления

John E. Proctor *et al.* // Phys. Rev. B 80, 073408 (2009) [4 pages]

The evolution of the Raman G peak (***E_{2g}* optical mode**) is shown to 3.5 GPa for monolayer (open squares), bilayer (open triangles) and few-layer (open circles) graphene on silicon and free-standing graphite (filled squares).



The evolution of the Raman G peak is shown for the few-layer graphene flakes of different thicknesses shown in the inset (the flake at location B was thicker than at location A, shown in colour online). For comparison, data for freestanding graphite and graphite on silicon are presented.

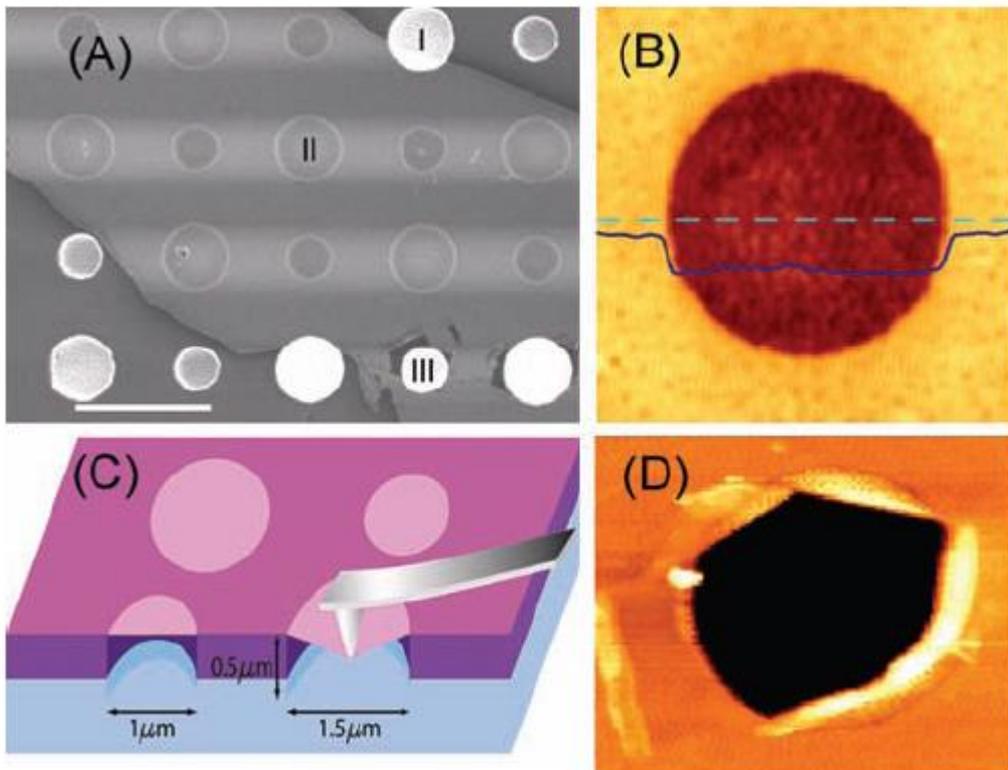


Модули упругости и прочность графена на разрыв

Changgu Lee et al. // SCIENCE VOL 321 18 JULY 2008

M. Poot and H. S. J. van der Zant // APPLIED PHYSICS LETTERS 92, 063111 2008

Прогиб графеновой мембраны с помощью иглы АСМ:

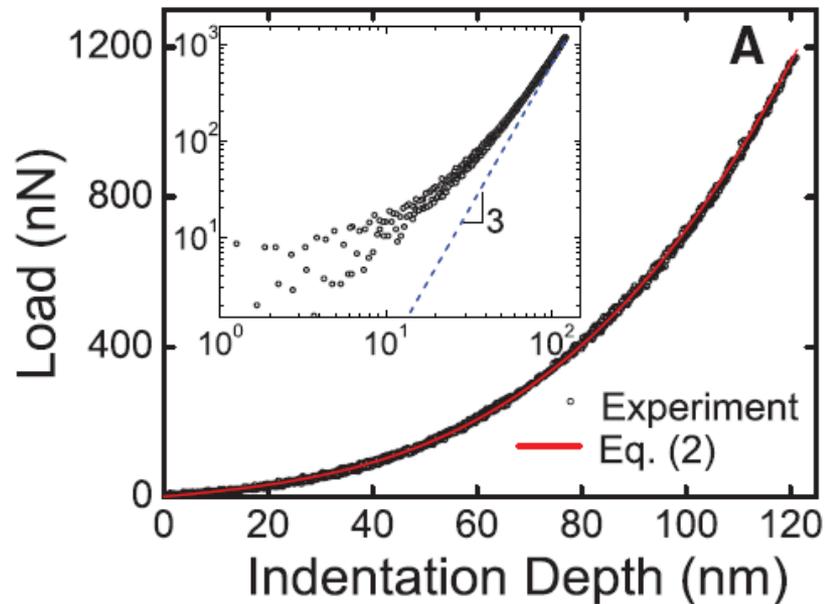


Напряжение графеновой мембраны выражается через относительную деформацию ϵ , модуль Юнга E и модуль упругости D третьего порядка

$$\sigma = E\epsilon + D\epsilon^2$$

Измерения силы прогиба

Зависимость прогибающей силы от глубины прогиба:



Аппроксимация прогибающей силы иглы АСМ:

$$F = \sigma_0^{2D} (\pi a) \left(\frac{\delta}{a} \right) + E^{2D} (q^3 a) \left(\frac{\delta}{a} \right)^3$$

Здесь

a – диаметр мембраны,
 δ – прогиб в центральной
точке,

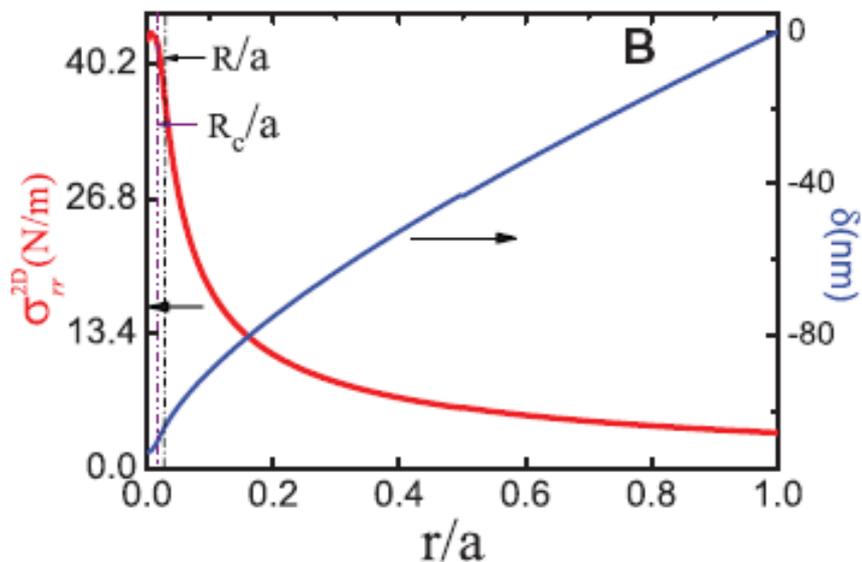
q – константа,

ν – коэффициент Пуассона
(0,165 – для графита)

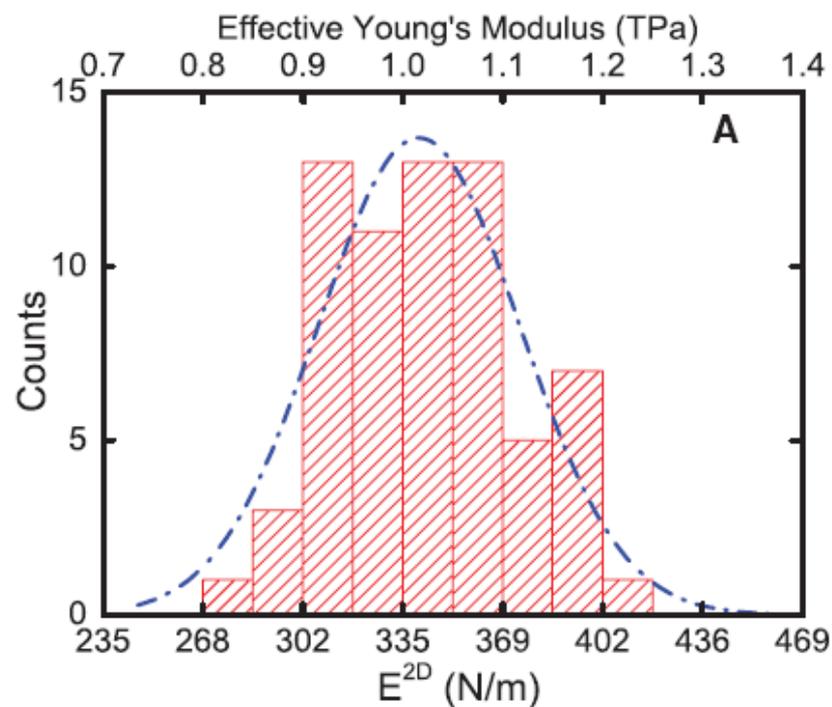
$$q = 1/(1.05 - 0.15\nu - 0.16\nu^2) = 1.02$$

2D-модуль Юнга и эффективный модуль Юнга графеновой мембраны

Распределение 2D-напряжения графеновой поверхности и величины прогиба от относительного радиального расстояния мембраны



Эффективный 3D-модуль Юнга определяется умножением 2D-модуля на межслойное расстояние графита



Некоторые параметры упругости 2D- и 1D-низкоразмерных наноструктур

2D-параметры упругости графена:
модуль Юнга $E^{2D} = 340 \text{ N/m}$,
модуль упругости 3-го порядка $D^{2D} = -690 \text{ N/m}$,
прочность на разрыв $\sigma^{2D} = 42 \text{ N/m}$.

3D-параметры упругости графена:
модуль Юнга $E^{3D} = 1,0 \text{ TPa}$,
модуль упругости 3-го порядка $D^{3D} = -2 \text{ TPa}$,
прочность на разрыв $\sigma^{3D} = 130 \text{ GPa}$,
деформация $\varepsilon = 0.25$.

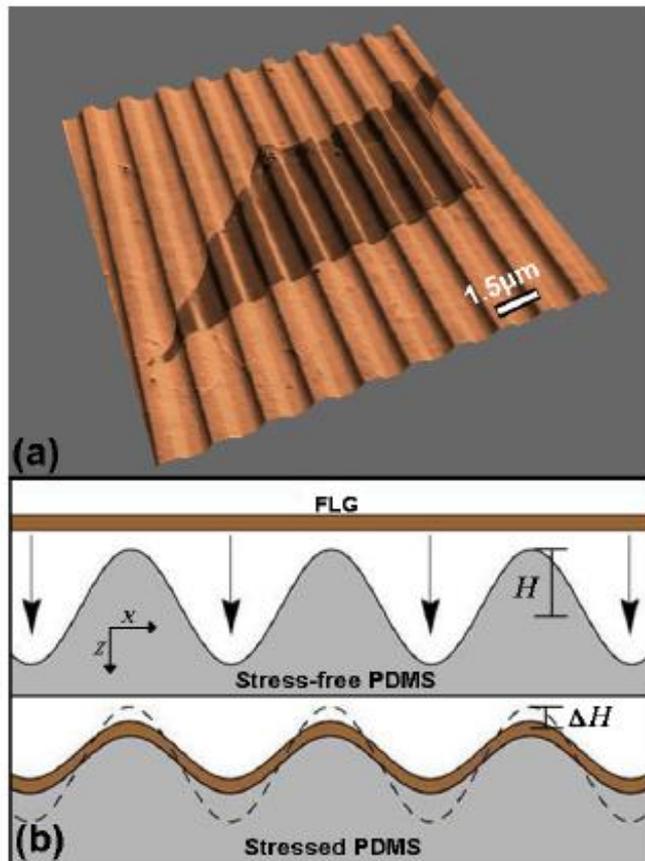
Нанотрубки (однослойные и многослойные)
модуль Юнга $E = 0,27-1,47 \text{ TPa}$,
прочность на разрыв:
3,6-63 GPa при максимальной деформации прогиба 12%.
Бездефектная многослойная нанотрубка: 150 GPa.

Исследование адгезии графена

Scott Scharfenberg *et al.* // arXiv:1006.3037v1

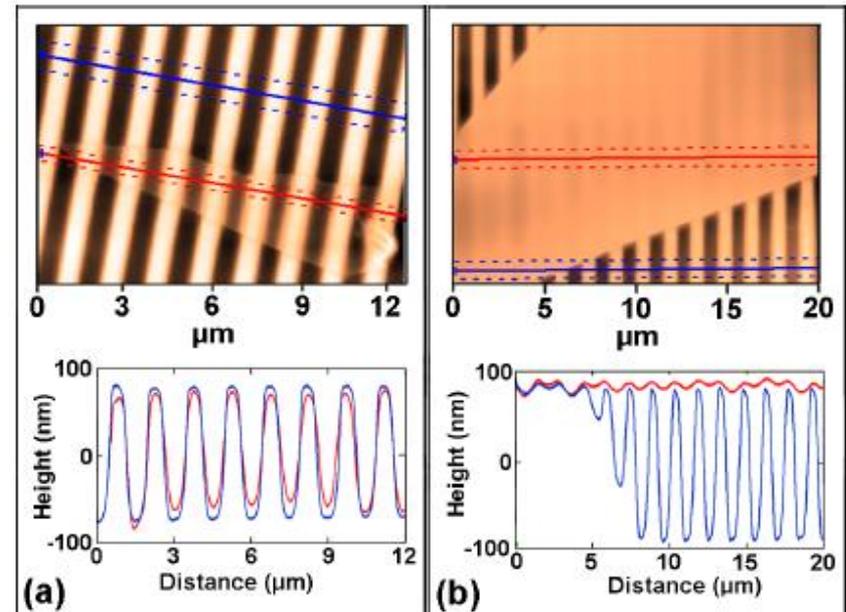
Малослойный графен на рифленой поверхности :

(few-layer graphene (FLG);
polydimethylsiloxane (PDMS))

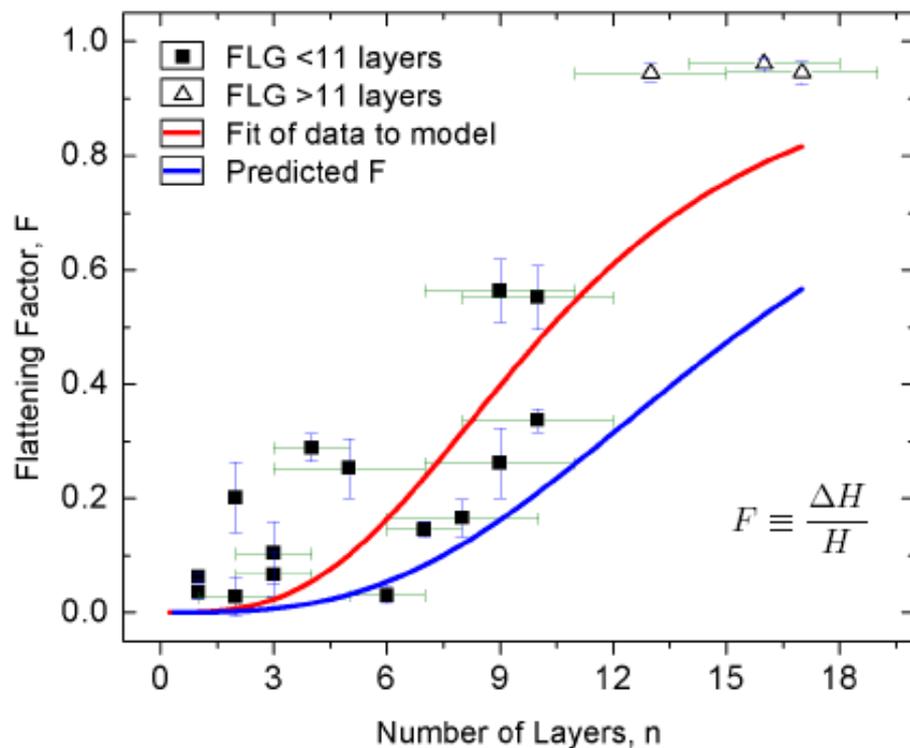


Графеновый лист, покрывающий рифленую подложку:

а) 8-слойный графен;
б) 13-слойный графен

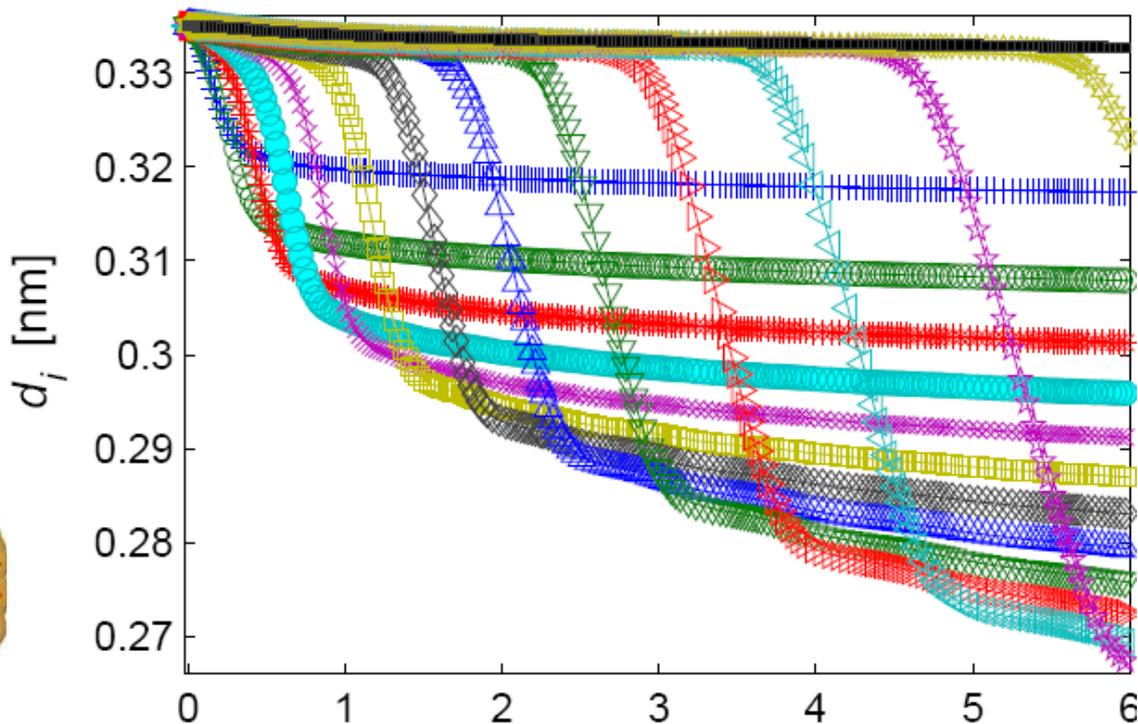
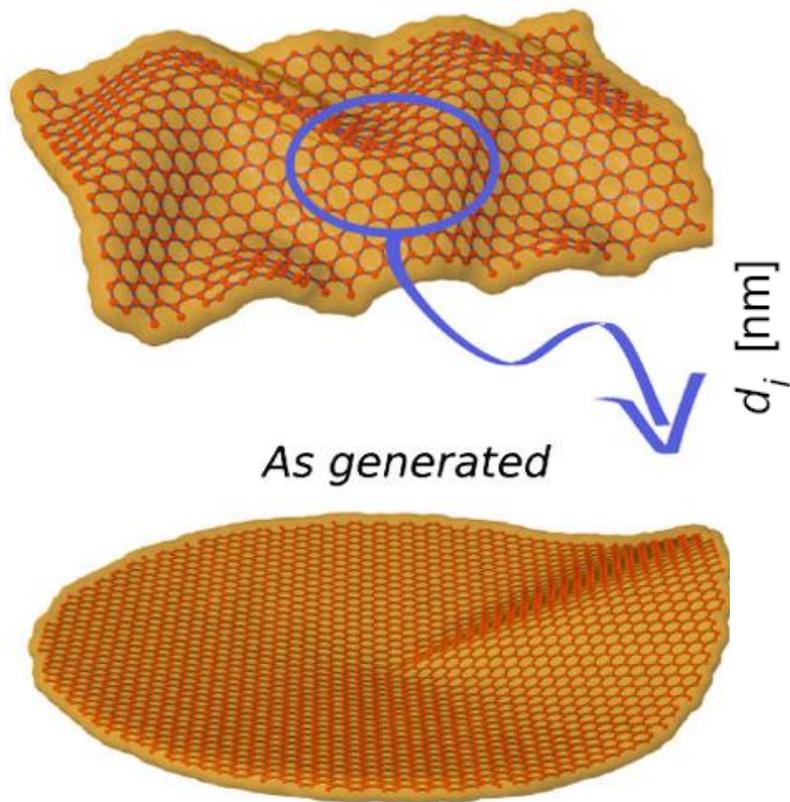


Зависимость фактора уплощения (сглаживания) от числа слоев графена

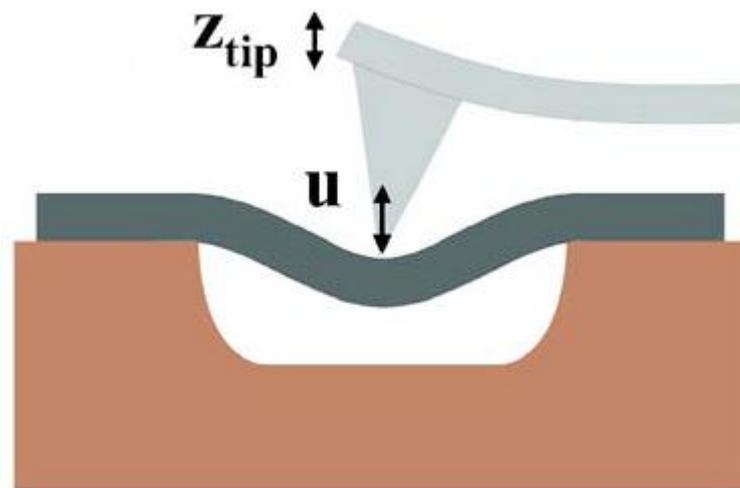


Модуль сдвига
малослойного графена:
~5.6 МПа.

Энергия адгезии
графена и поверхности
подложки SiO_2
равна 0,04 eV/nm²



**ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ
ЭКСПЕРИМЕНТ:
МЕТОД
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**



Потенциал Бреннера

Полная энергия системы атомов: $E_{\text{tot}} = E_b + E_{\text{tors}} + E_{\text{vdW}}$

- Терм E_b представляет энергию химически взаимодействующих атомов и описывается потенциалом Бреннера E_b

$$E_b = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\text{Nat}} \left(\sum_{j(\neq i)} (V_R(r_{ij}) - B_{ij} V_A(r_{ij})) \right)$$

где V_R и V_A представлены парные потенциалы отталкивания и притяжения между атомами первой группы по отношению к i -му, определяемые химическими типами атомов и расстоянием между ними; i, j – номера атомов, Nat – количество атомов; индекс j пробегает все номера атомов первой группы в окружении i -ого атома.

Многочастичный терм B_{ij} корректирует энергию взаимодействия данной пары атомов i - j , учитывая специфику взаимодействия сигма и пи-электронных облаков.

Энергия торсионного взаимодействия играет большую роль при расчете атомной структуры и механических свойств деформаций неплоских систем, какими становятся в частности графеновые нанопластины при деформациях изгиба.

$$E^{\text{tors}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\text{Nat}} \left(\sum_{j \neq i} \left(\sum_{k \neq i, j} \left(\sum_{l \neq i, j, k} V_{\text{tors}}(\omega_{ijkl}) \right) \right) \right)$$

Торсионный потенциал

$$V_{\text{tors}}(\omega) = t \left[\frac{256}{405} \cos^{10} \left(\frac{\omega}{2} \right) - \frac{1}{10} \right]$$

Здесь t – высота вращательного барьера, которая задается индивидуально для данного типа структуры (для связи типа углерод-углерод $t=0.3079$ eV).

S.J. Stuart, A.B. Tutein, J.A. Harrison. J. Chem. Phys. **112**, 6472 (2000).

Ван-дер-ваальсовое взаимодействие несвязанных атомов:

$$E_{\text{vdW}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\text{Nat}} \left(\sum_{j(\neq i)} V_{\text{vdW}}(r_{ij}) \right)$$

Потенциал Леннарда-Джонса

$$V_{\text{LD}}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

где r^0 – равновесное межатомное расстояние, ϵ – характерная энергия для рассматриваемого типа взаимодействующих атомов i, j (для углеродных структур $r^0 = 0.340 \text{ nm}$, $\epsilon = 0.00284 \text{ eV}$).

Потенциал Морзе $V_{\text{Morse}}(r_{ij}) = D_e \left(\left(1 - \exp(-\beta(r_{ij} - r_e)) \right)^2 - 1 \right) + E_r \cdot \exp(-\beta' r_{ij})$

где D – равновесная энергия связи для данного типа взаимодействующих атомов, r_e – равновесное расстояние между атомами, E_r – энергия, представляющая межъядерное отталкивание, и β, β' – величины, обратные характерным межатомным расстояниям для взаимодействующих атомов (для углеродных структур, подобных графиту, $D = 0.0065 \text{ eV}$, $E_r = 0.00694 \text{ eV}$, $r_e = 0.405 \text{ nm}$, $\beta = 10 \text{ nm}^{-1}$, $\beta' = 40 \text{ nm}^{-1}$).

R. S. Ruoff, D. Qian, W. K. Liu. C. R. Physique **4**, 993 (2003).

Температурная зависимость модуля Юнга графеновой наноленты

Применение акустических мод для вычисления модуля Юнга при температурах менее 500 К

Частота колебаний n-й моды

$$\omega_n = k_n^2 \sqrt{\frac{Yh^2}{12\rho(1-\mu^2)}},$$

$$z_n(t, x, y) = u_n \sin(k_1 x) \cos(k_2 y) \cos(\omega_n t),$$

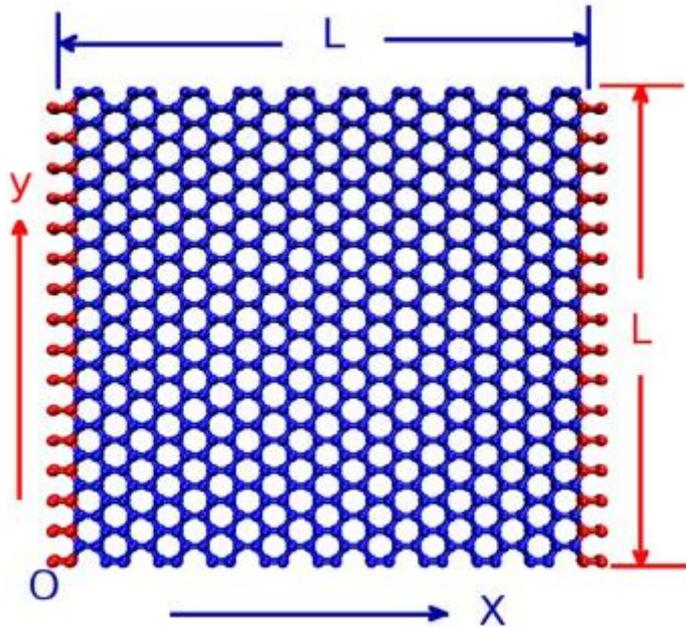
$$\vec{k} = k_1 \vec{e}_x + k_2 \vec{e}_y,$$

where $k_1 = \pi n_1 / L$ and $k_2 = 2\pi n_2 / L$.

Амплитуда колебаний в направлении Z (определяется с MD-методом)

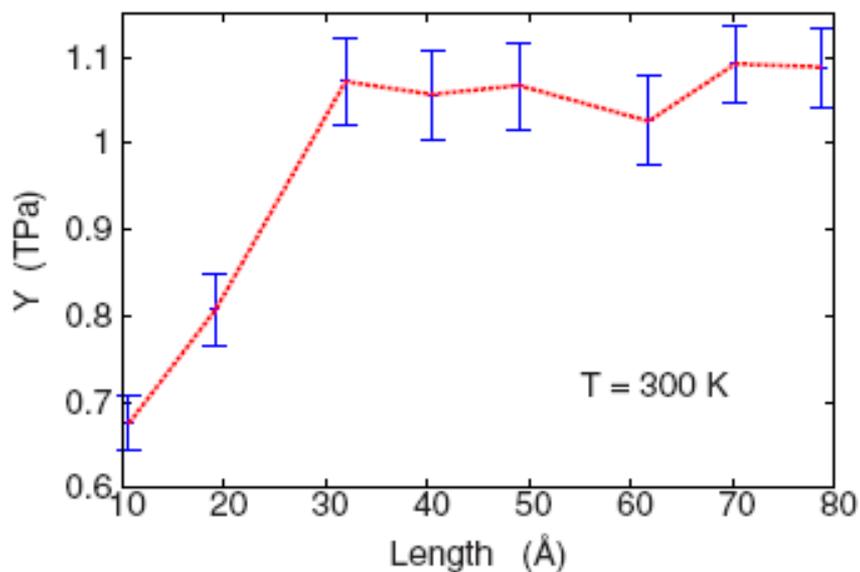
$$\langle \sigma^2 \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \langle \sigma_n^2 \rangle$$

3D-модуль Юнга $Y = 0.3 \frac{S k_B T}{h^3 \langle \sigma^2 \rangle}$

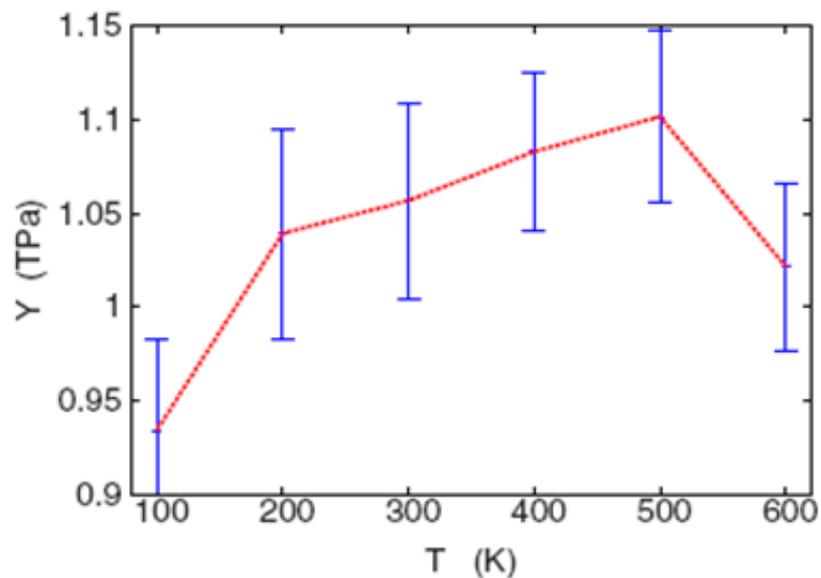


Красным цветом отмечены фиксируемые стороны наноленты

Зависимость модуля Юнга от длины наноленты

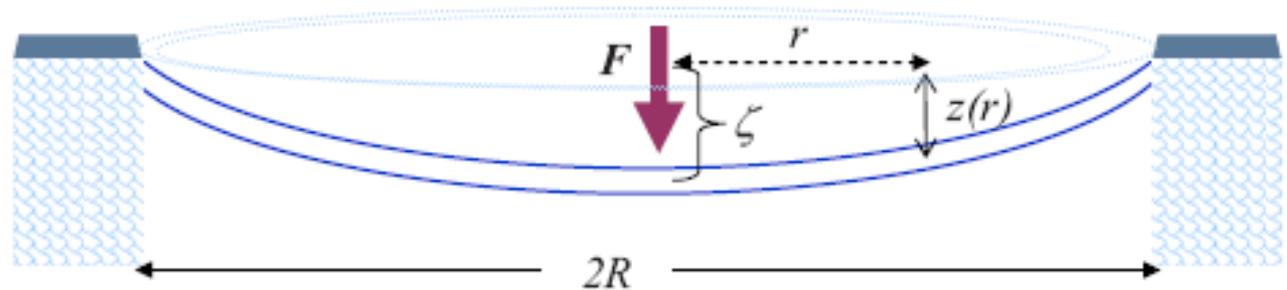


Зависимость модуля Юнга от температуры

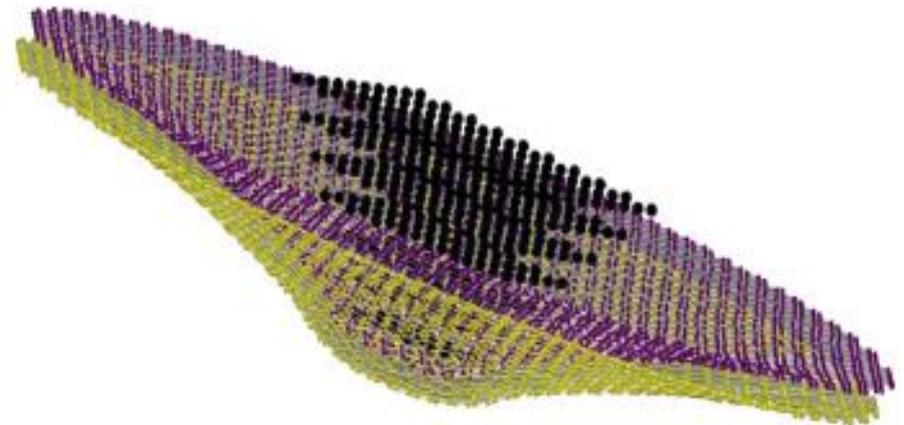


Прогиб двухслойного графена

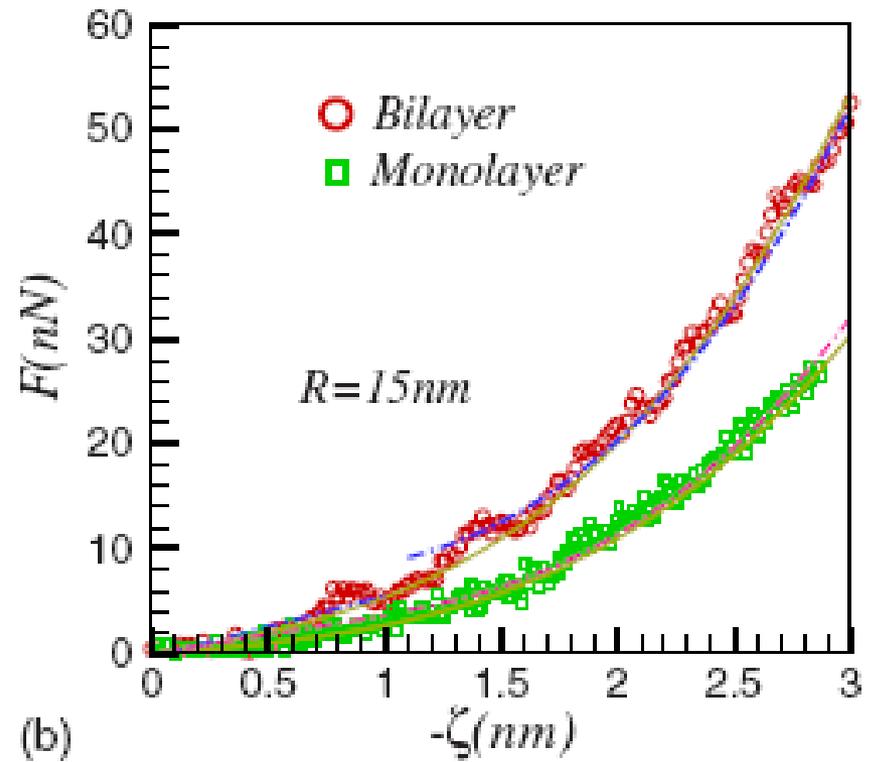
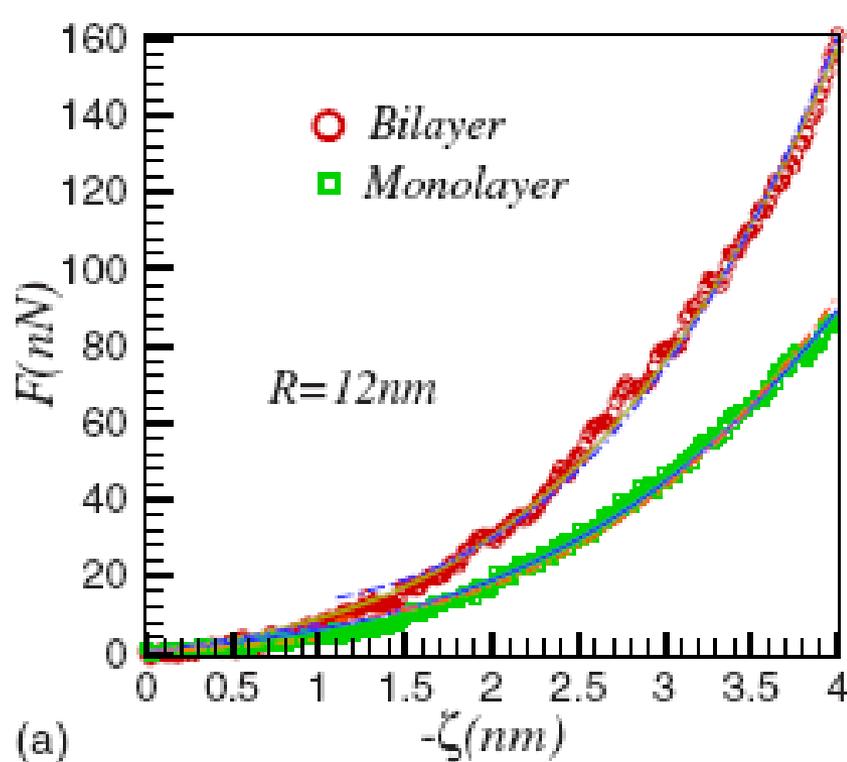
Моделирование прогиба иглой
АСМ закрепленной мембраны
радиусом 6 нм



Игла АСМ моделировала
скругленным конусом (Pt)
площадью вершины $2,02 \text{ нм}^2$
основания $10,24 \text{ нм}^2$



Зависимость приложенной силы от величины прогиба для двух закрепленных графеновых мембран различного радиуса и количества слоев



$$F = a\zeta + b\zeta^3.$$

Интерполяция функции силы

Коэффициенты интерполяционной функции силы (индекс m отмечены параметры для монослоя)

R (nm)	a (N/m)	b (10^{17} N/m ³)	a' (N/m)	b' (10^{17} N/m ³)
12	7.10 ± 0.4	20.20 ± 0.5	7.15 ± 0.9	23.3 ± 0.6
15	3.80 ± 0.5	15.60 ± 0.2	7.17 ± 1.3	16.77 ± 0.8
18	4.60 ± 0.5	10.90 ± 0.3	3.19 ± 0.9	11.99 ± 1.1
25	5.50 ± 0.3	4.20 ± 0.2	5.30 ± 0.9	6.04 ± 0.9

R (nm)	a_m (N/m)	b_m (10^{17} N/m ³)	a'_m (N/m)	b'_m (10^{17} N/m ³)
12	5.21 ± 0.08	10.30 ± 0.07	3.41 ± 0.1	13.48 ± 0.1
15	3.16 ± 0.06	7.07 ± 0.01	2.65 ± 0.3	10.07 ± 0.3
18	3.06 ± 0.04	4.46 ± 0.02	1.86 ± 0.1	5.30 ± 0.2
25	2.53 ± 0.07	2.70 ± 0.05	1.50 ± 0.2	4.01 ± 0.2
30	1.30 ± 0.09	2.03 ± 0.06	0.65 ± 0.1	2.30 ± 0.2

При прогибах ≤ 1 нм сила может быть определена линейно:

$$F_l(\zeta) = a' \zeta$$

При прогибах > 1 нм сила определяется кубической функцией:

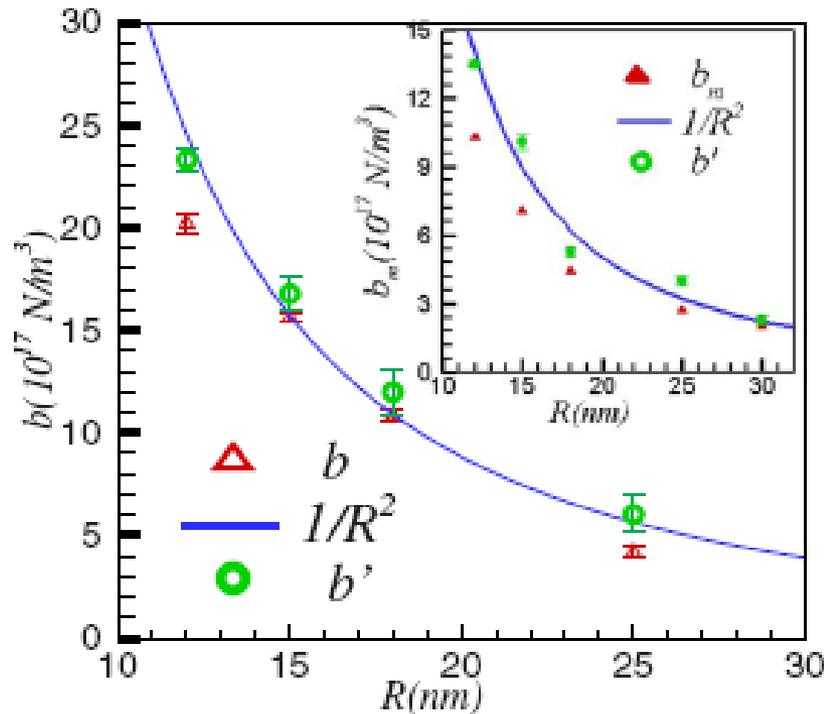
$$F_c(\zeta) = b' \zeta^3 + C$$

Сила при различных значения прогиба:

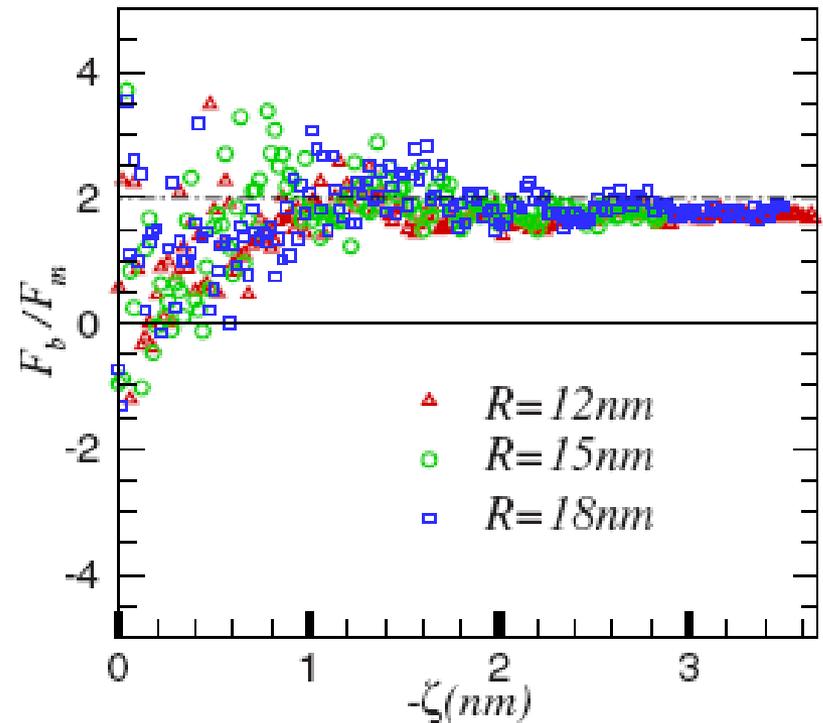
$$F = a\zeta + b\zeta^3.$$

Сила прогиба двух- и однослойного графена

Зависимость коэффициента при кубическом слагаемом функции прогибающей силы

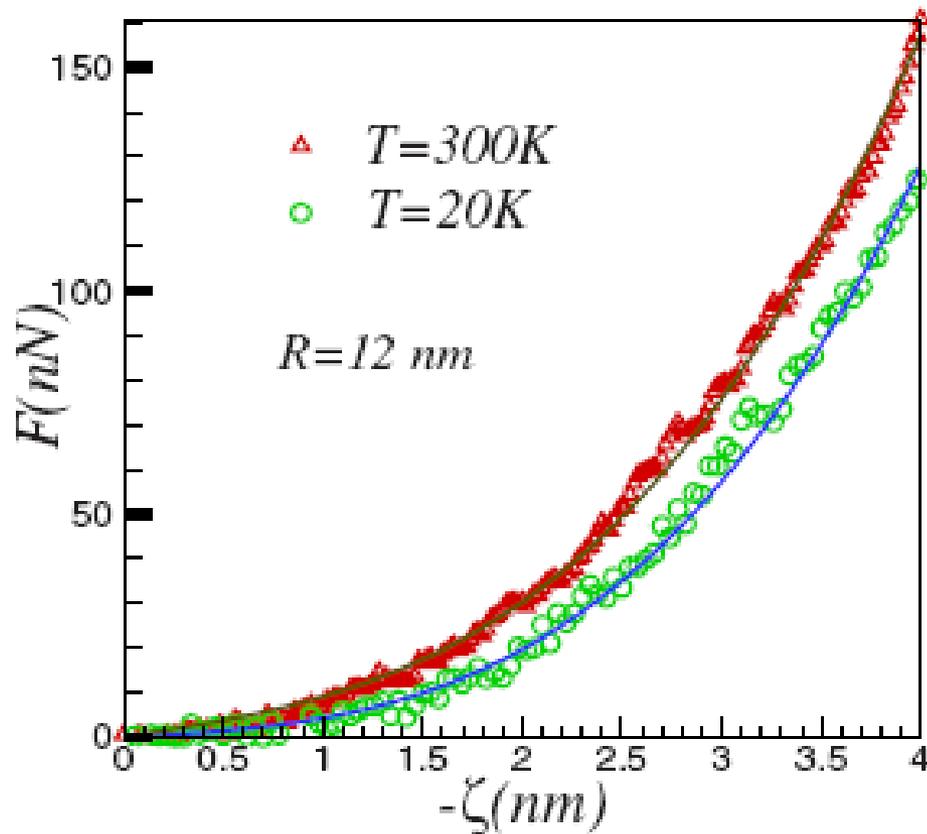


Различие между прогибающими силами двухслойной (F_b) и однослойной (F_m) графеновой мембраны



Некоторые выводы о прочности графена на изгиб

Сравнение величины силы прогиба при различных значениях температуры



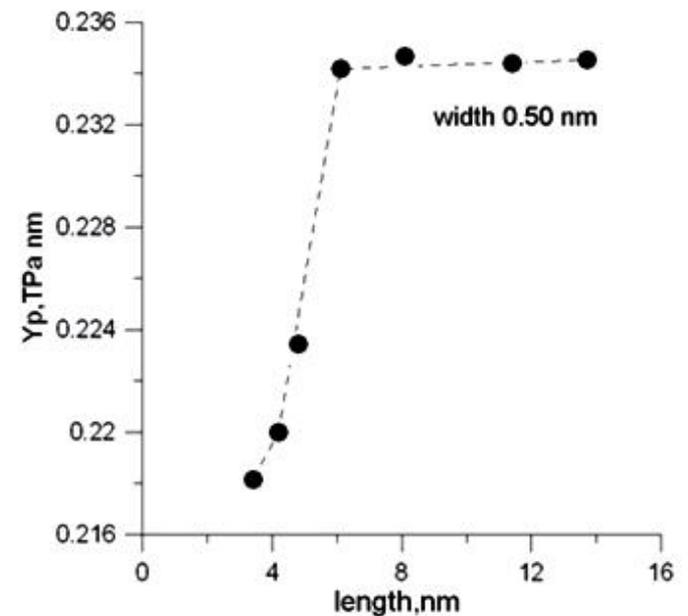
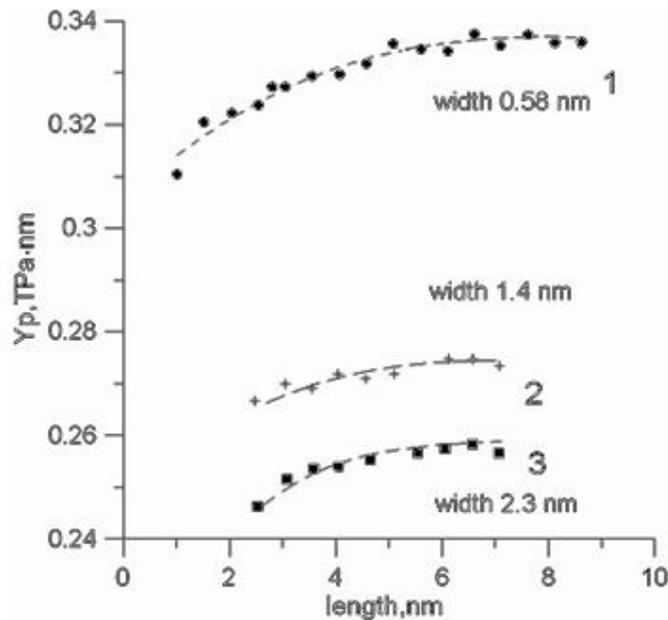
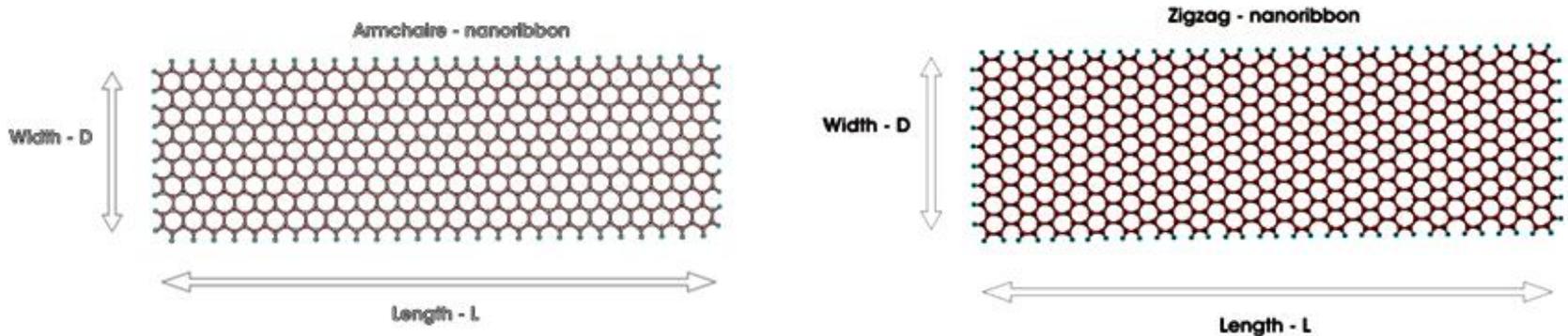
- 3D-модуль Юнга бислойного графена равен 0.8 ТПа.

- При пониженной температуре модуль Юнга меньше на 14 % и равен 0,69 ТПа.

- Прогибающая сила может быть аппроксимирована кубической функцией вида:

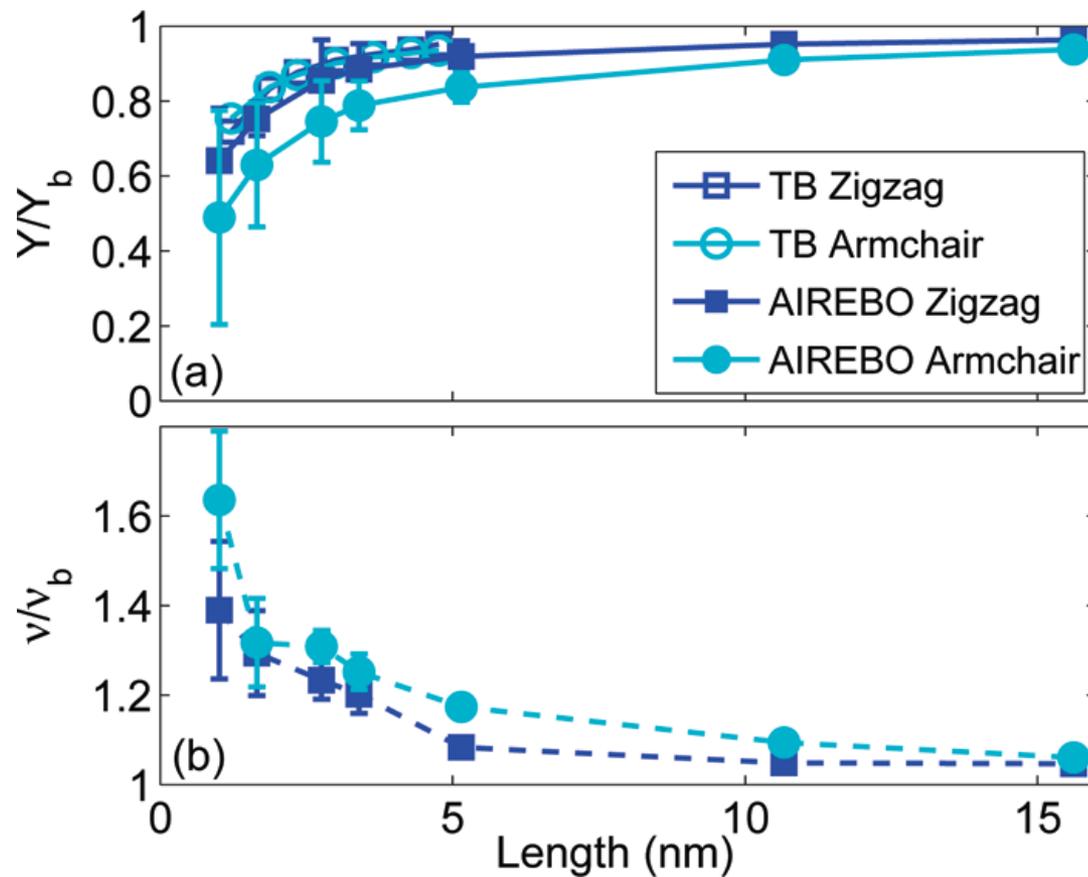
$$F = a\zeta + b\zeta^3.$$

Растяжение и сжатие графеновых нанолент и нанотрубок. Зависимость от строения и размеров



2D-модуль Юнга нанолент

Зависимости нормализованных значений некоторых модулей упругости нанолент

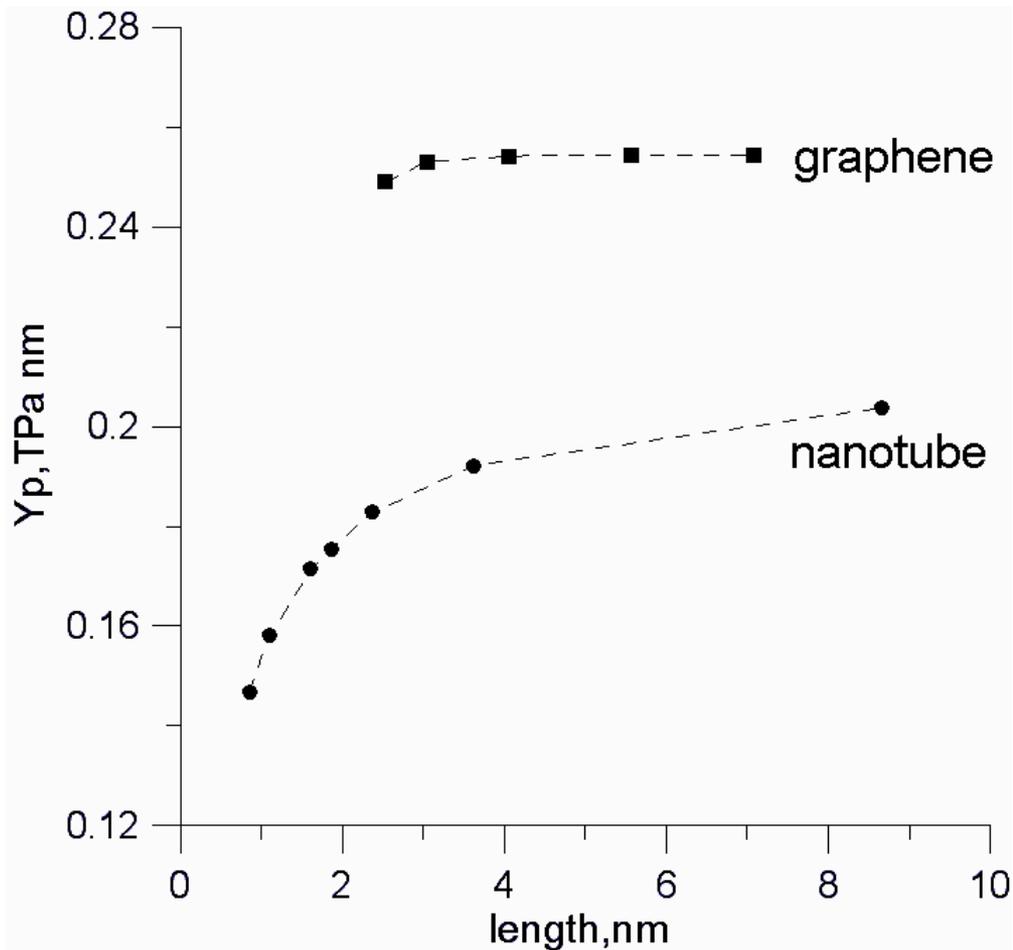


3D-модуль Юнга

Коэффициент Пуассона

TB - метод сильной связи
AIREBO - adaptive interatomic reactive empirical bond order potential

Сравнение наноленты и нанотрубки

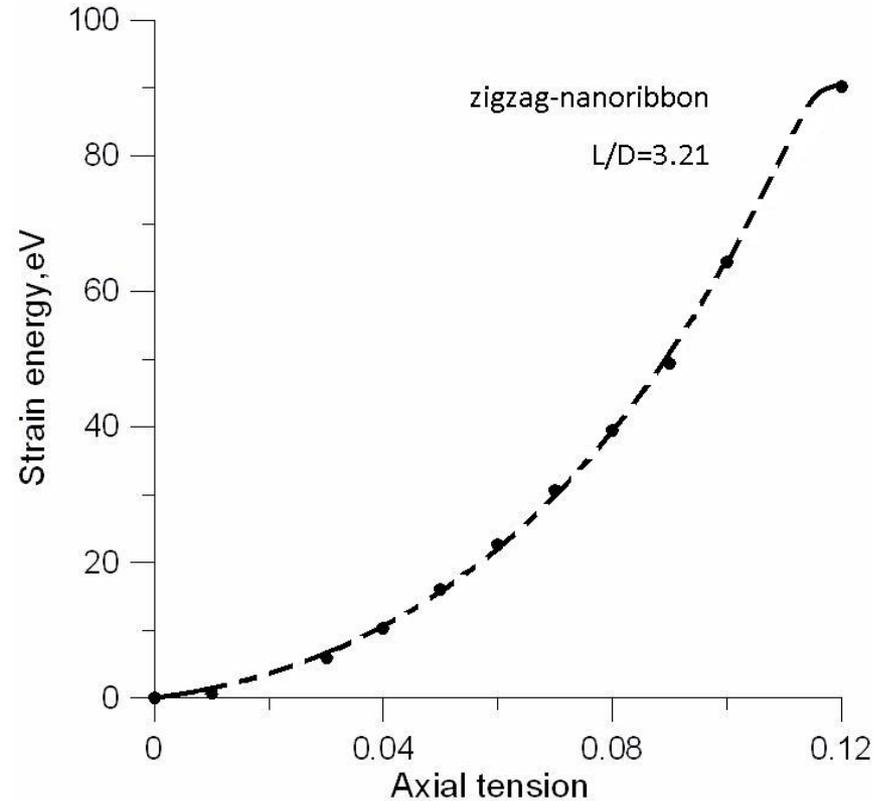
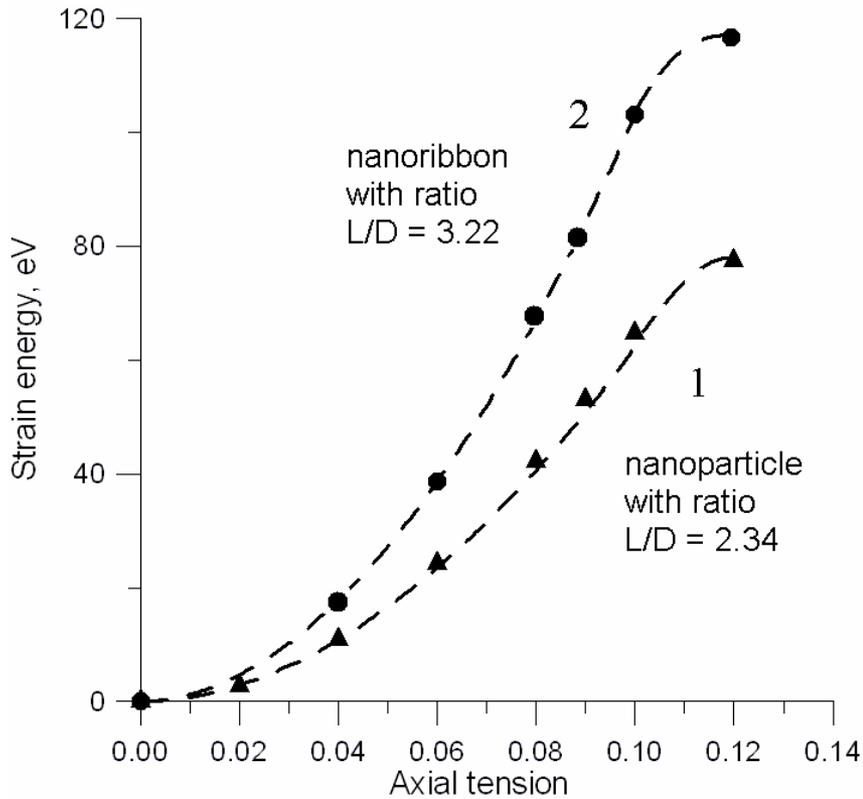


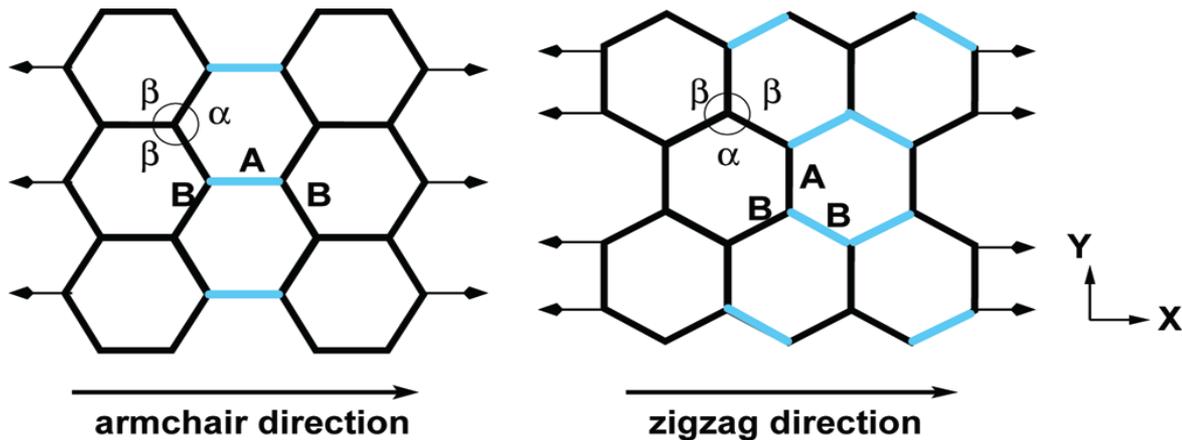
Сравнение нанотрубки (5,5) и графеновой armchair-наноленты.

Периметр нанотрубки 2.1 nm, меньшего края ленты 2.3 nm.

2D-модуль Юнга наноленты выше по сравнению с нанотрубкой на 27 %.

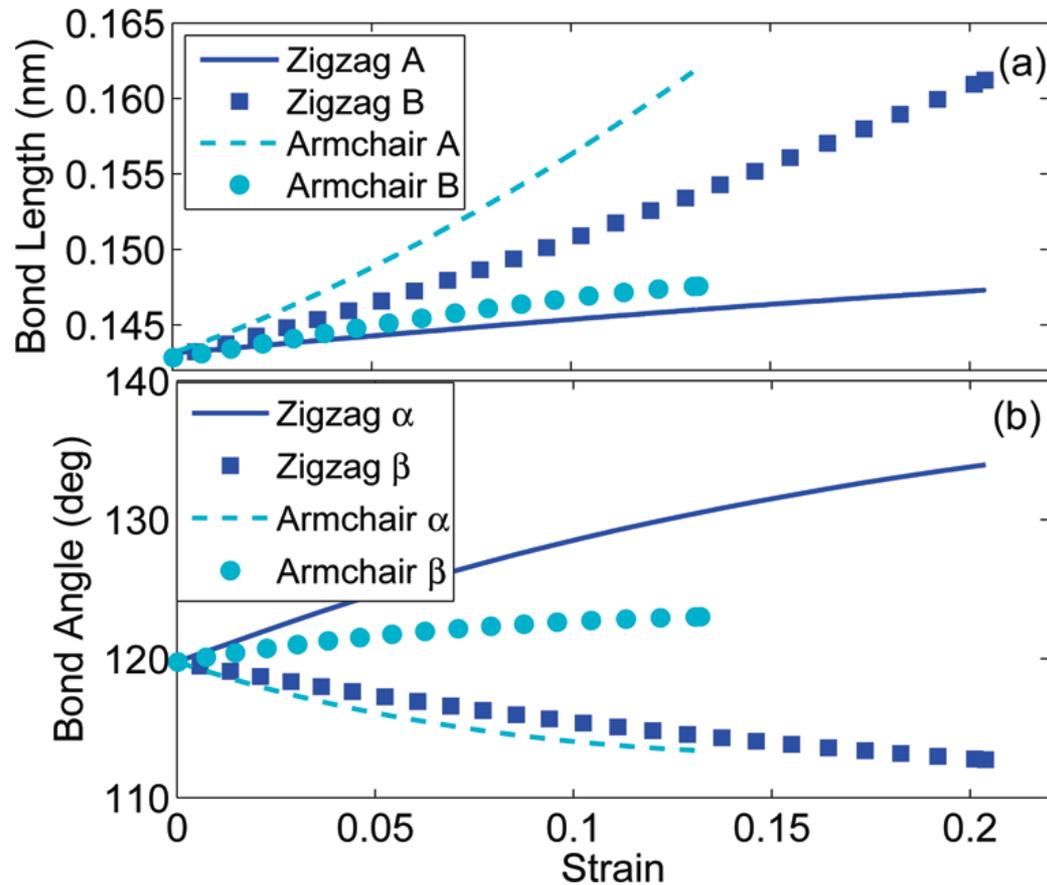
Растяжение нанолент



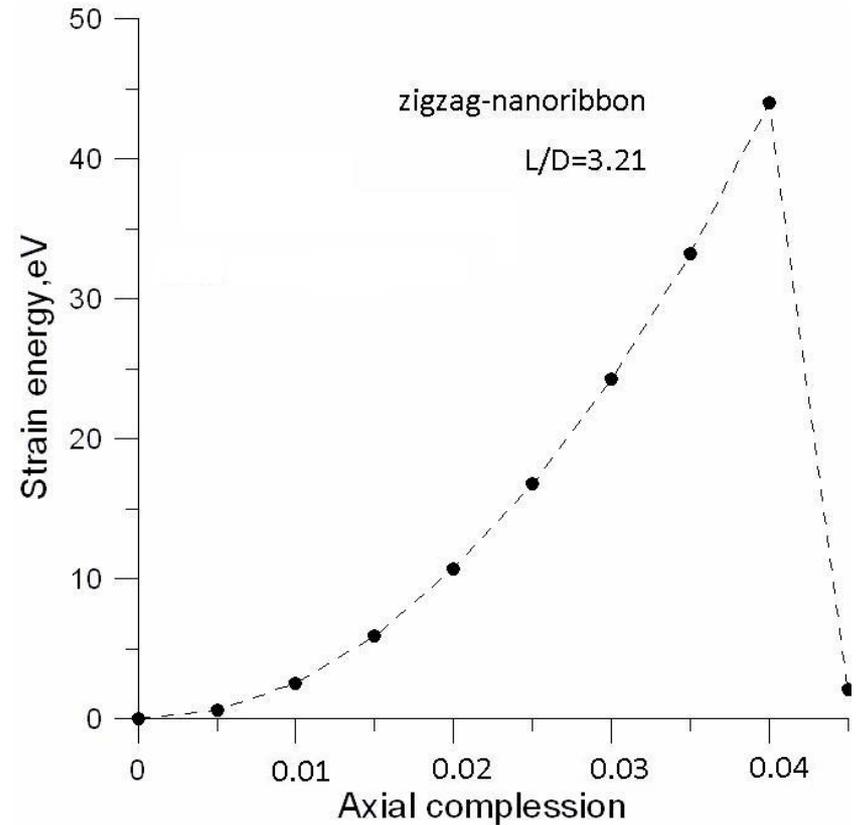
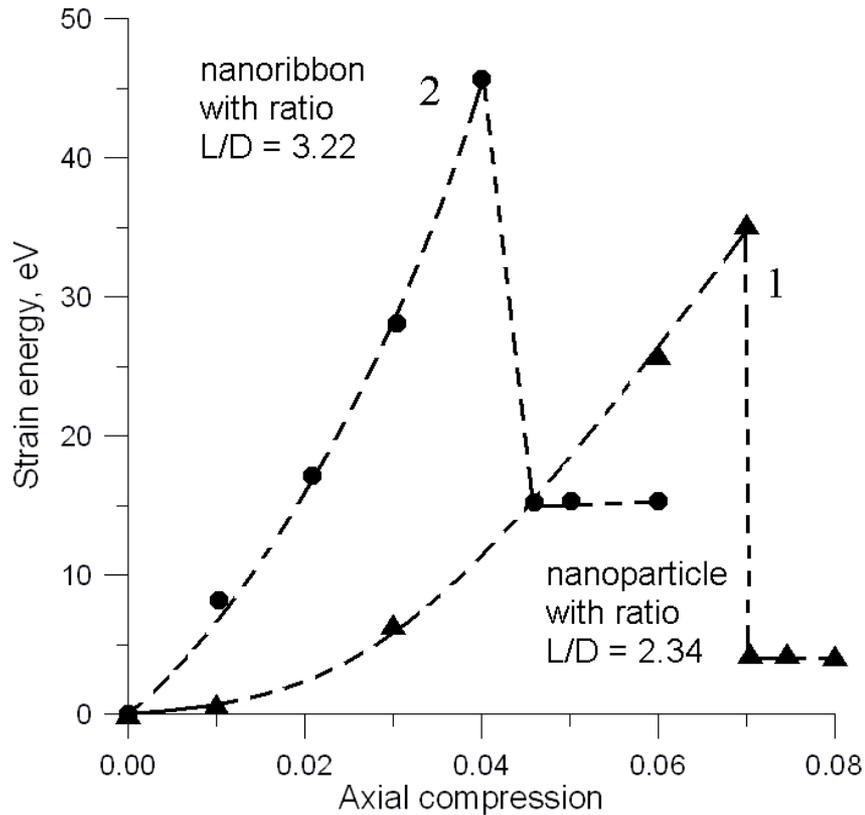


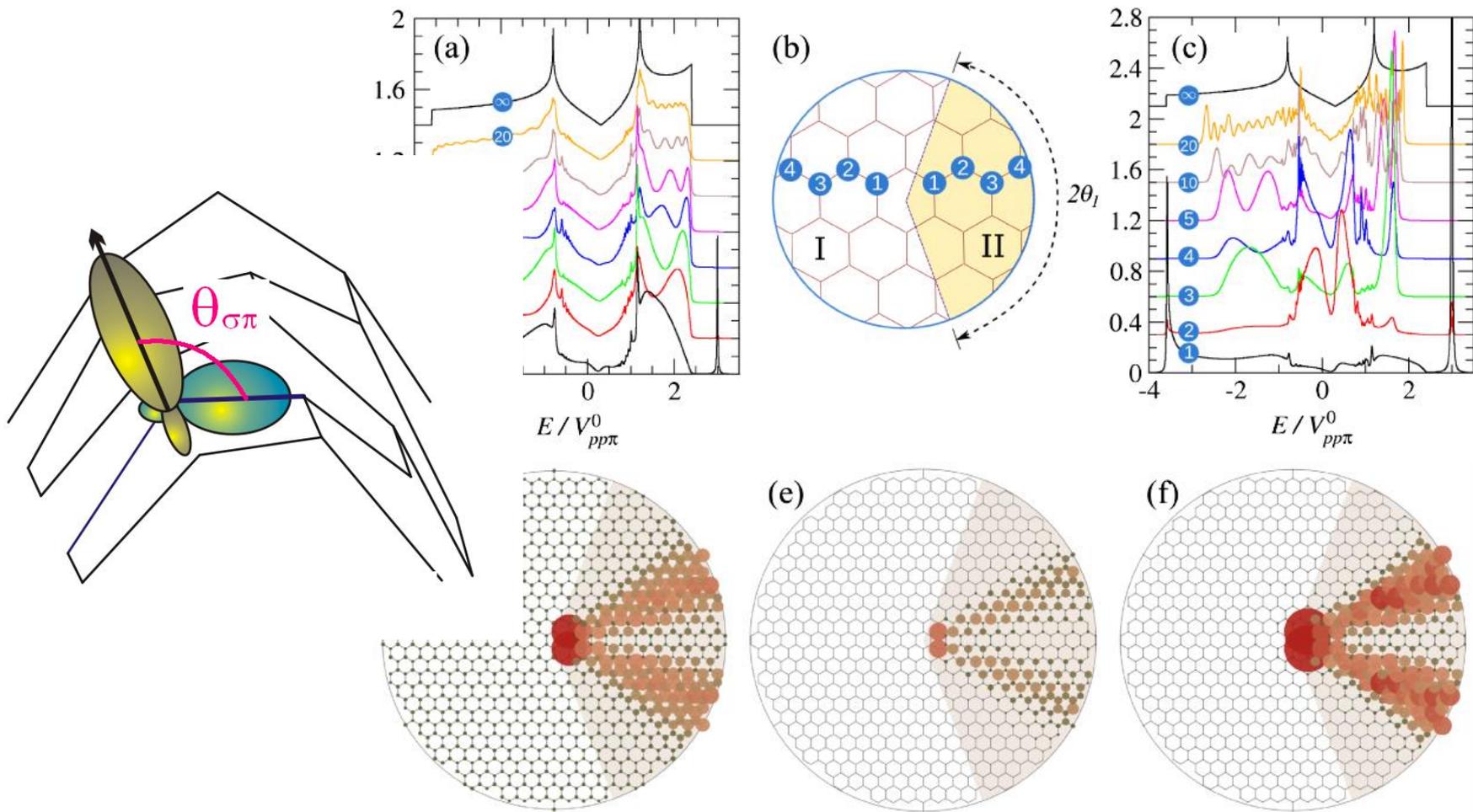
Растяжение нанолент и изменение геометрических параметров

H. Zhao, K. Min, and N. R. Aluru
//NANO LETTERS 2009 Vol. 9, No.
8 3012-3015



Сжатие нанолент





ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ: МУЛЬТИШКАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Полная энергия системы:

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= U_{ie} + U_{ii} + U_{ee} \\ &= 2 \sum_n^{(\text{occup})} \varepsilon_n + U_{ii} - U_{ee}, \end{aligned}$$

Отталкивательный потенциал:

$$U_{\text{rep}} = U_{ii} - U_{ee}$$

Гамильтониан TBMD:

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha} \frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + 2 \sum_n^{(\text{occup})} \varepsilon_n + U_{\text{rep}}$$

Сила,
действующая на атом:

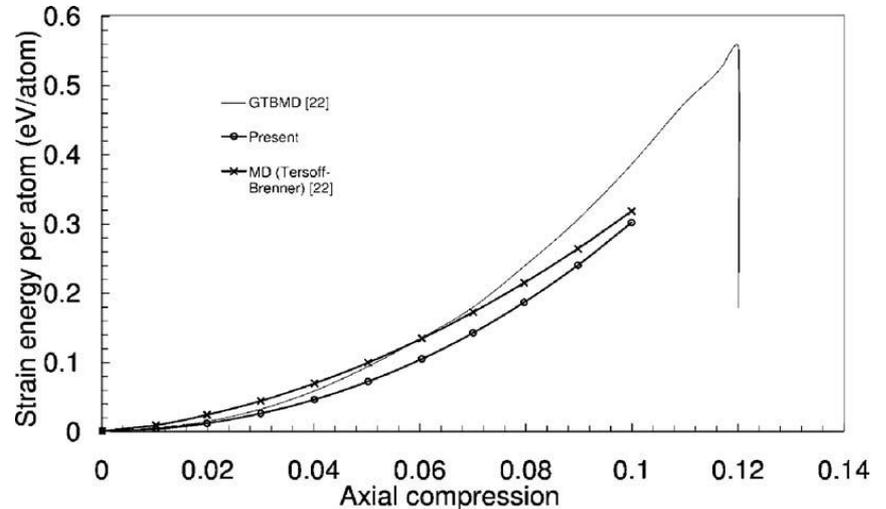
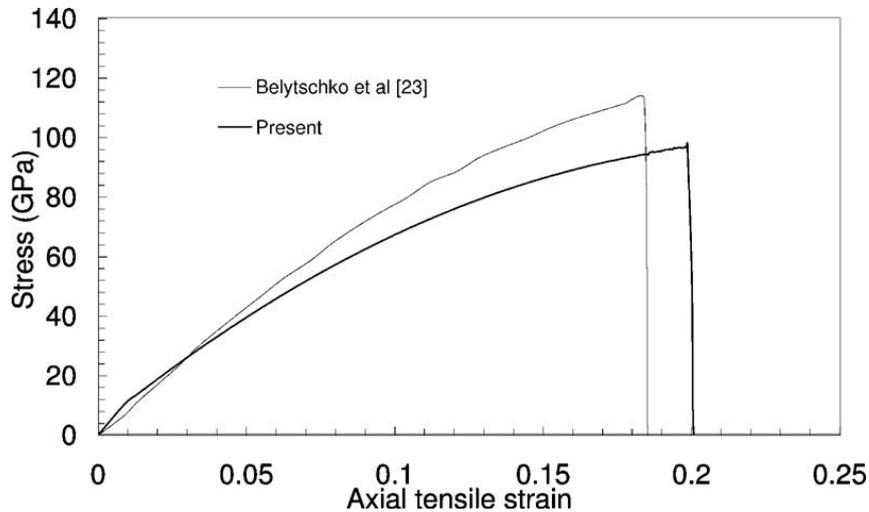
$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\alpha} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} 2 \sum_n^{(\text{occup})} \varepsilon_n - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} U_{\text{rep}} \end{aligned}$$

$$\mathbf{F}_{\alpha} \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N_{\text{at}})$$

Гибридный метод quantum mechanics/molecular mechanics QM/MM

Напряжение деформации
растяжения нанотрубки (12,12)

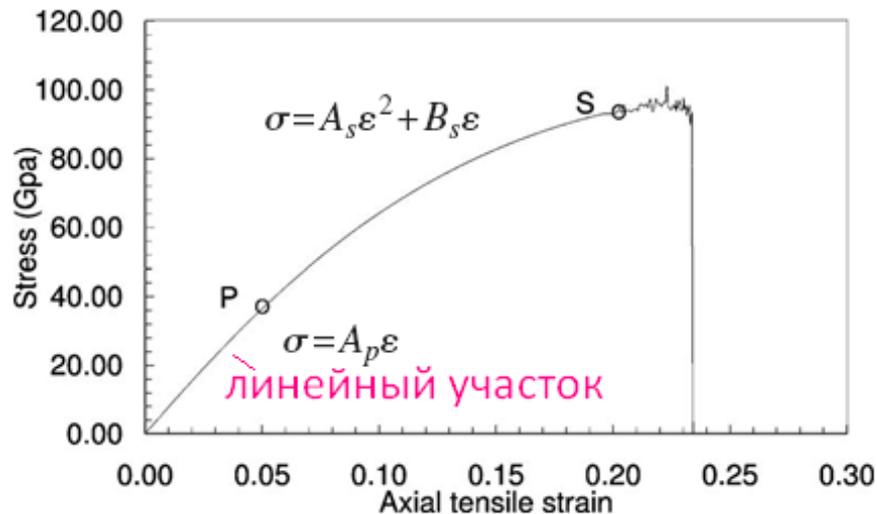
Энергия деформации сжатия
нанотрубки (8,0)



S. H. Yeak and T. Y. Ng, K. M. Liew PHYSICAL REVIEW B 72, 165401 2005

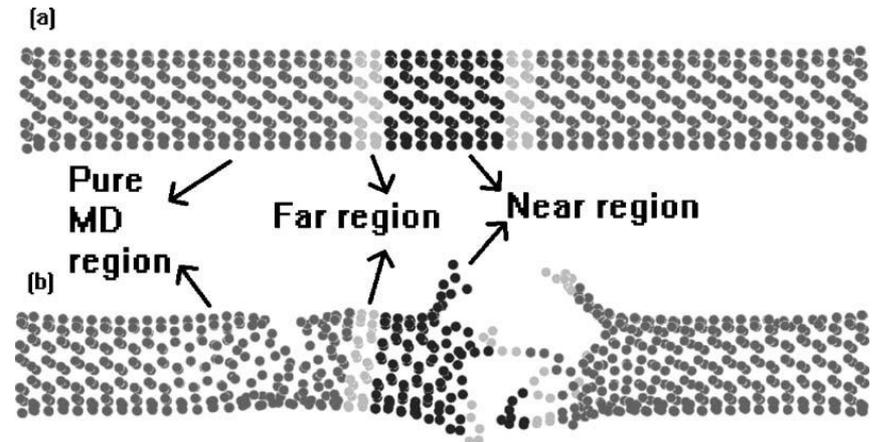
Моделирование процесса разрушения нанотрубки при аксиальном растяжении

Растяжение нанотрубки (7,7)



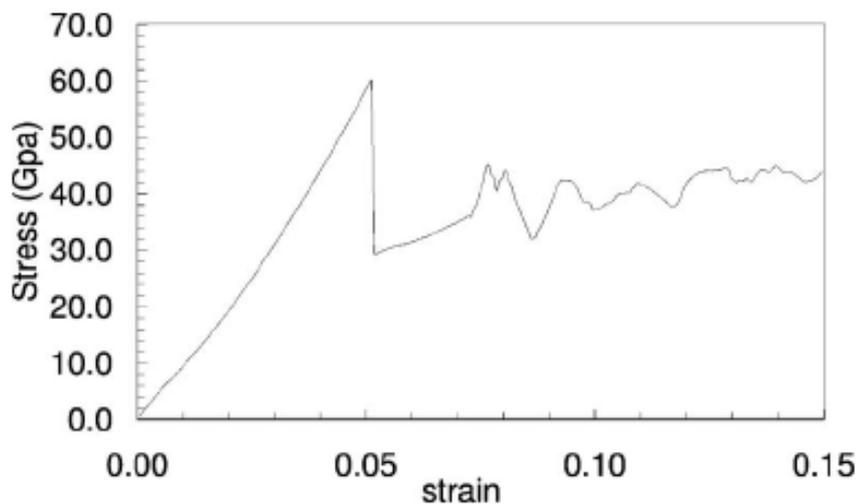
ТВ/МД моделирование разрушения нанотрубки при растяжении.

Скорость удаления концов трубки друг от друга 20 м/с



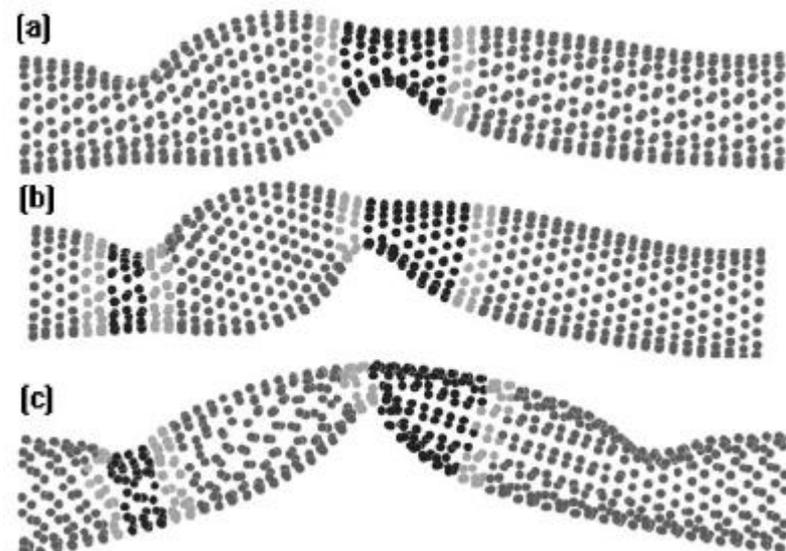
Моделирование процесса деформации нанотрубки при аксиальном сжатии

Напряжение при сжатии нанотрубки (7,7)

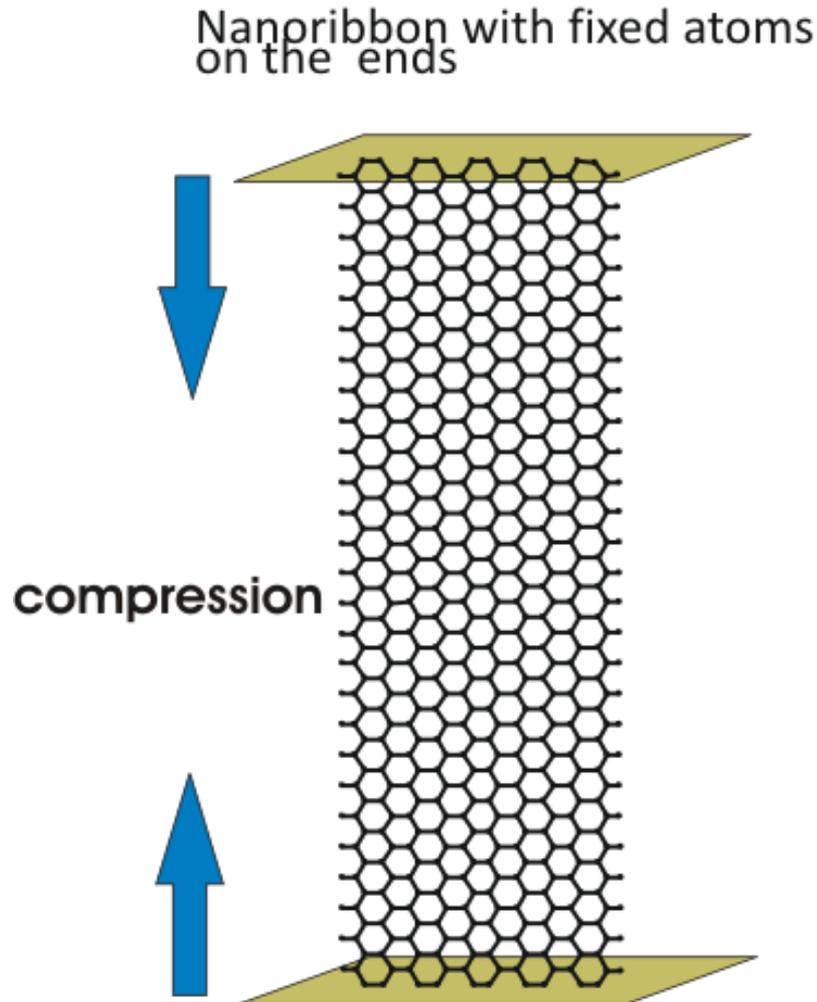


Деформация при сжатиях:

(a) $\epsilon=0.0569$, (b) $\epsilon=0.0683$, and (c) $\epsilon=0.078$.



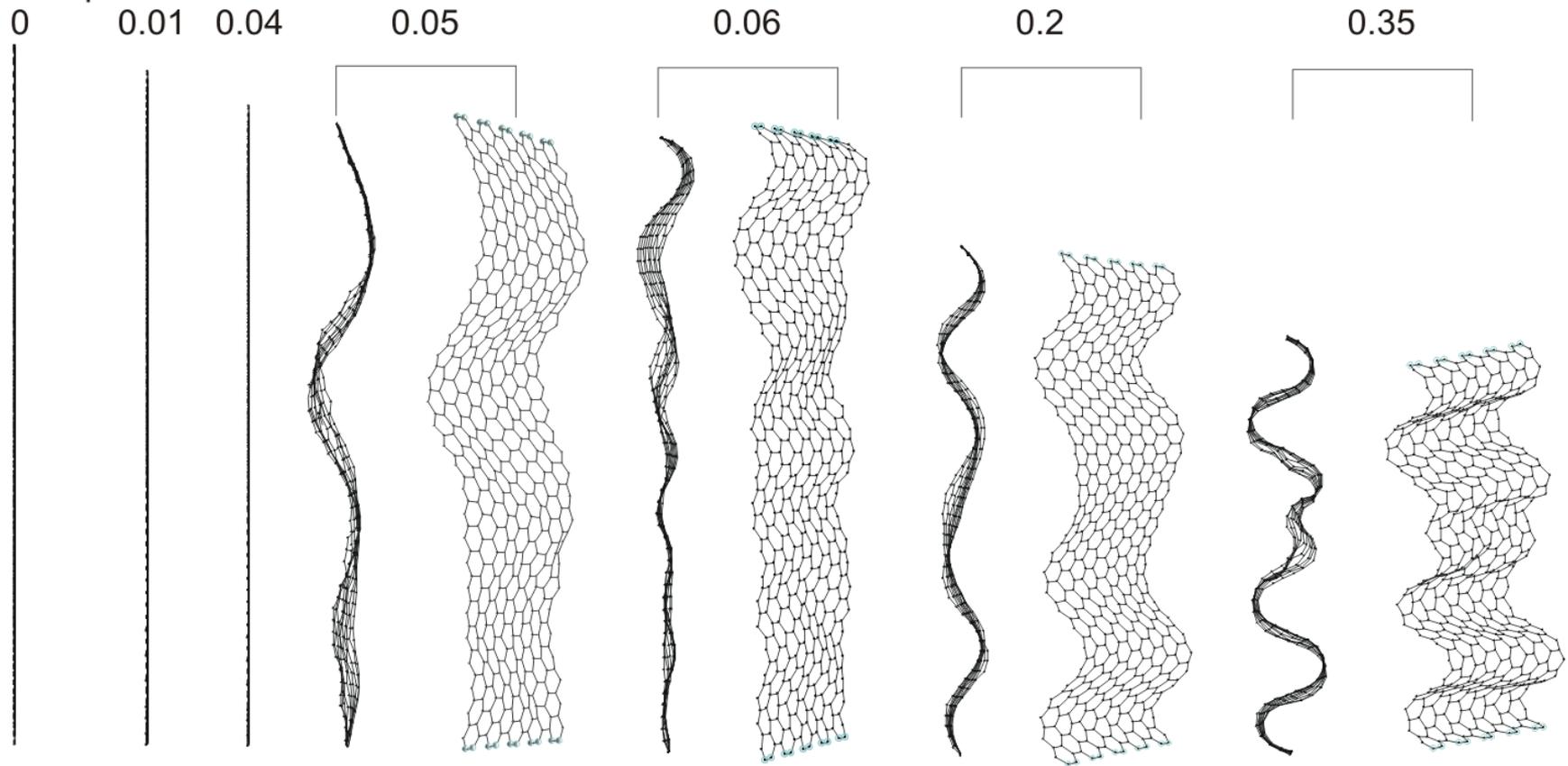
Сжатие графеновой наноленты



Процесс сжатия графеновой наноленты моделируется следующим образом: атомы закрепляются на пластинах; пластины сдвигаются навстречу друг другу с постоянной скоростью.

Фазовый переход наноленты от плоской к волноподобной структуре

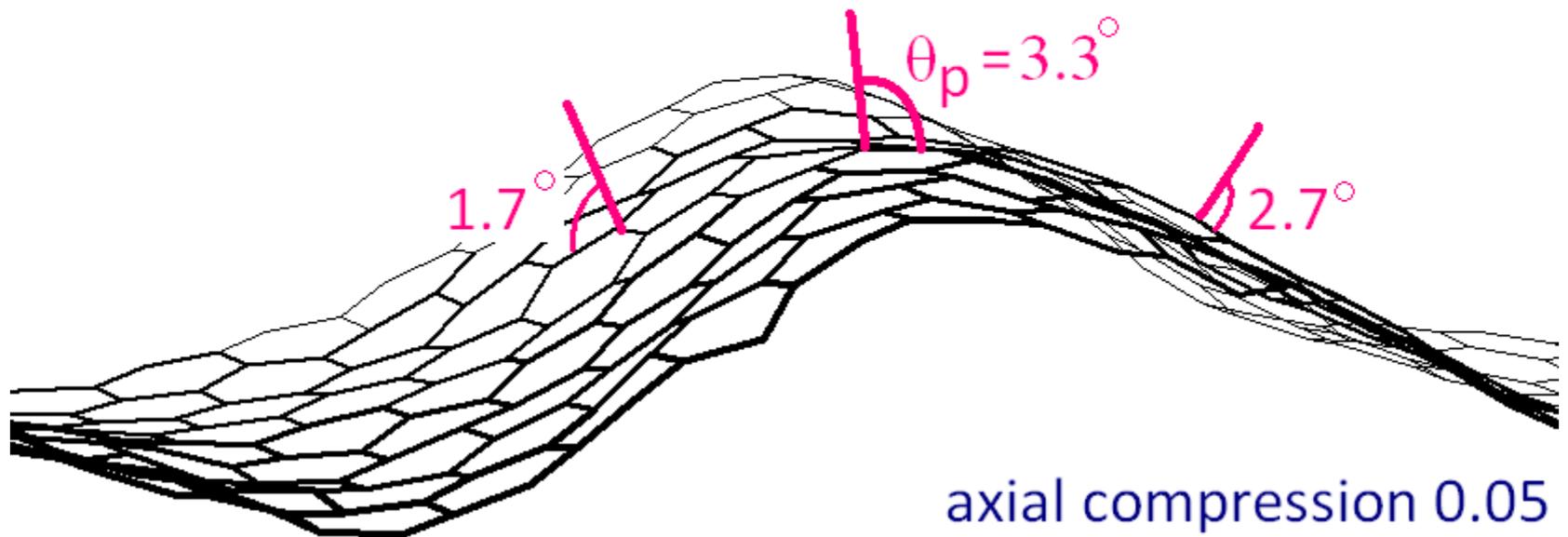
Compression of an armchair-nanoribbon with the ration $L/D=3.22$:



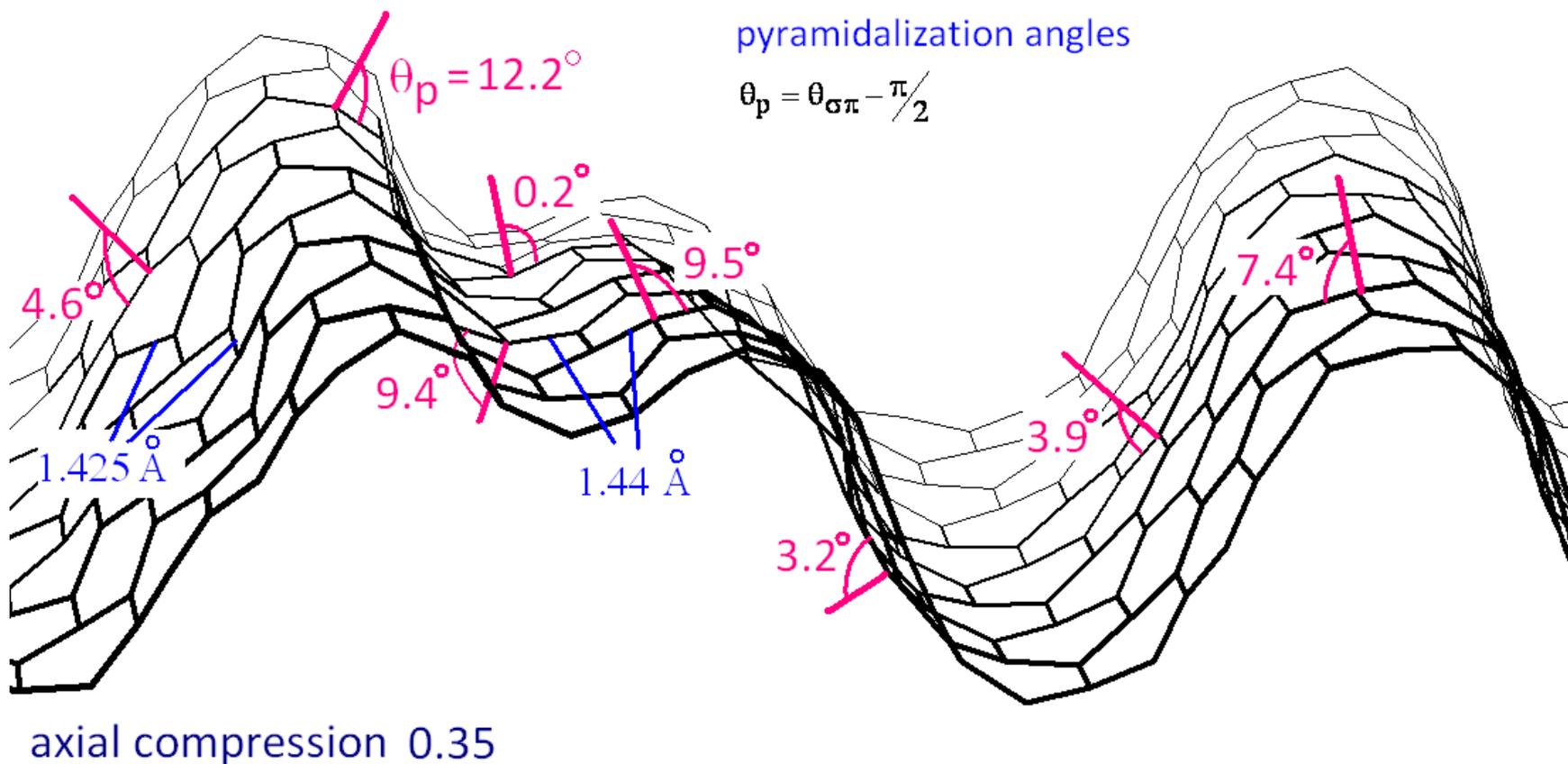
Топологические изменения атомной сетки наноленты armchair при сжатии на 5%

pyramidalization angles

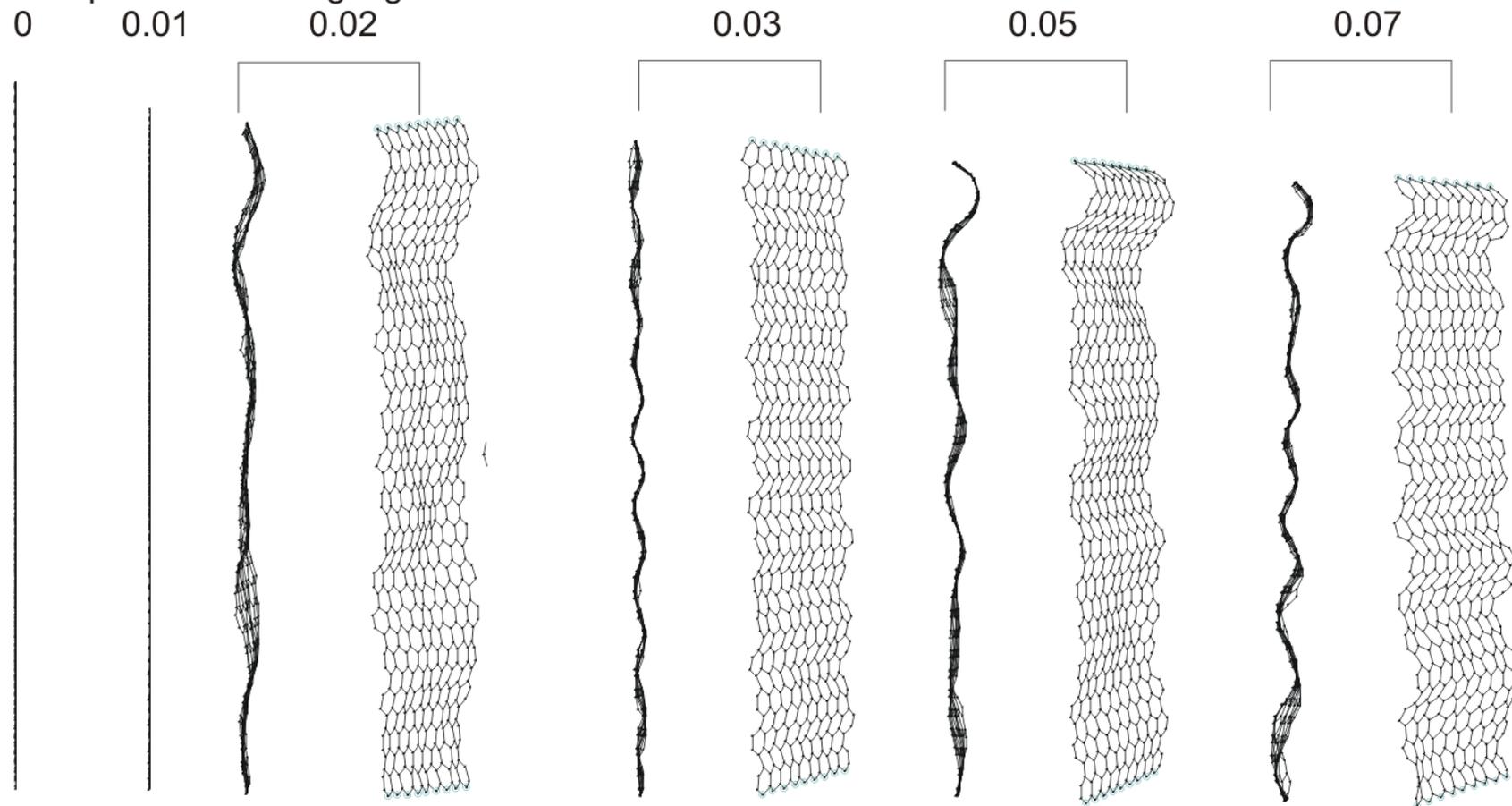
$$\theta_p = \theta_{\sigma\pi} - \frac{\pi}{2}$$



Топологические изменения атомной сетки наноленты armchair при сжатии на 35%



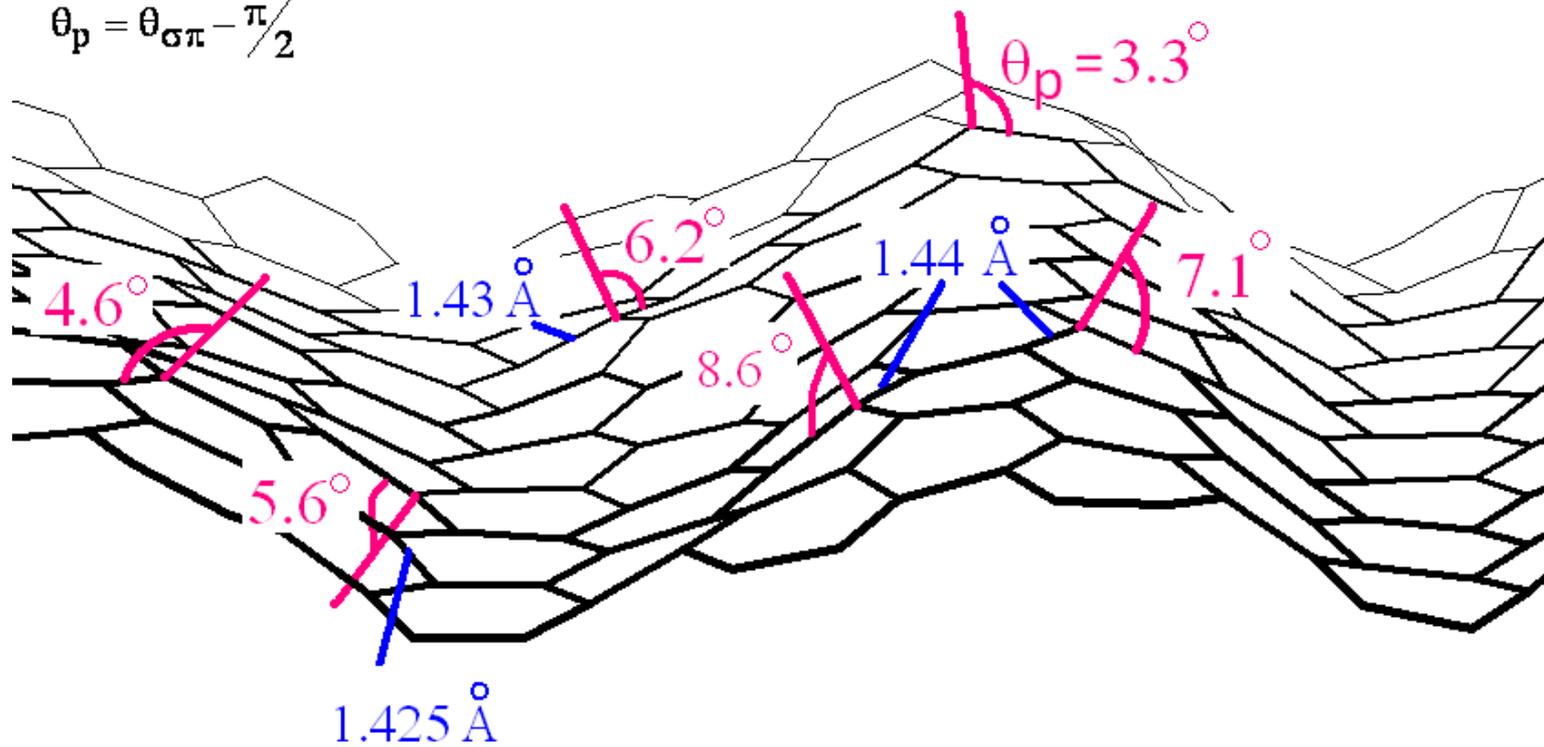
Compression of a zigzag-nanoribbon with the ratio $L/D=3.21$:



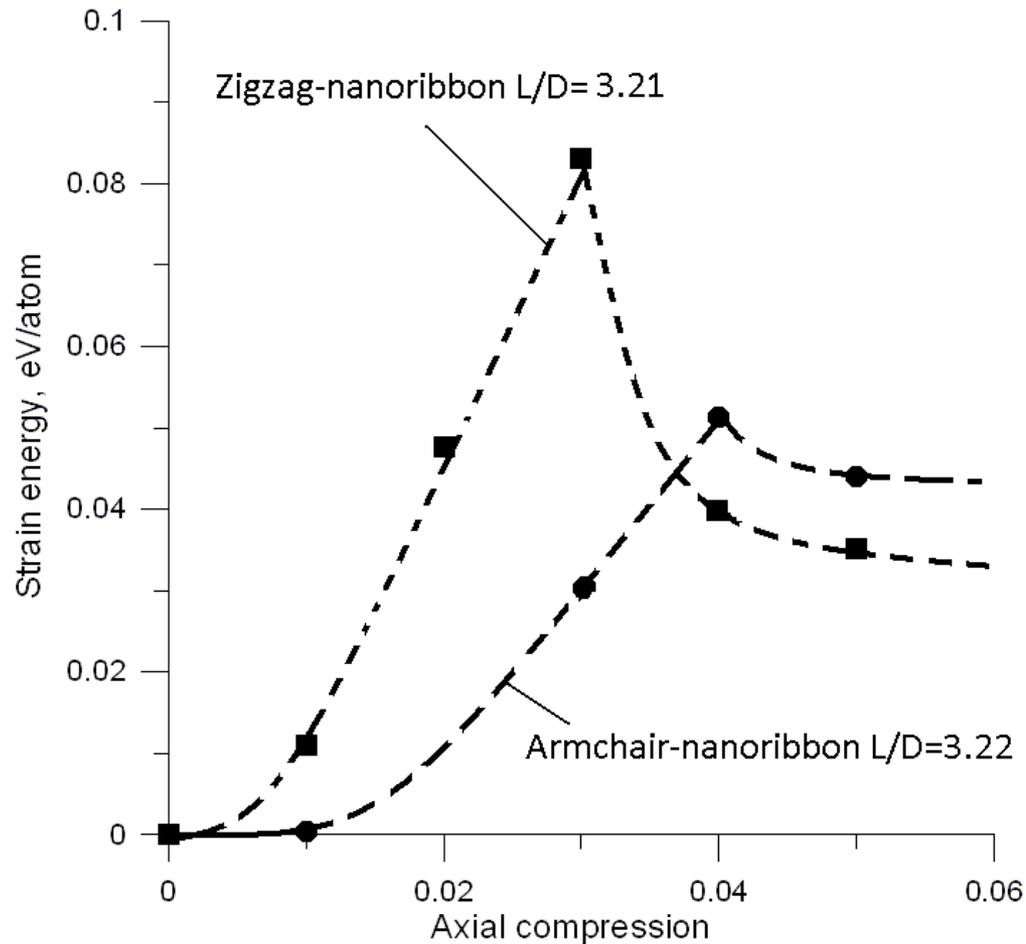
Топологические изменения атомной сетки наноленты zigzag при сжатии на 5%

pyramidalization angles

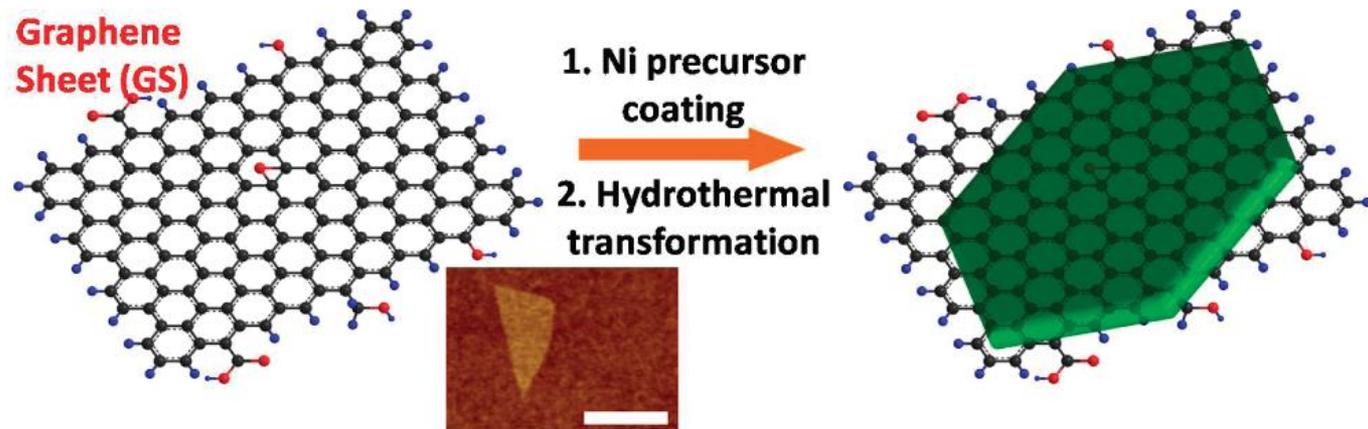
$$\theta_p = \theta_{\sigma\pi} - \frac{\pi}{2}$$



Сравнение энергии деформации при сжатии нанолент armchair и zigzag



- O.E. Glukhova *et al.* // Journal of Physics: Conference Series 248 (2010) 012004

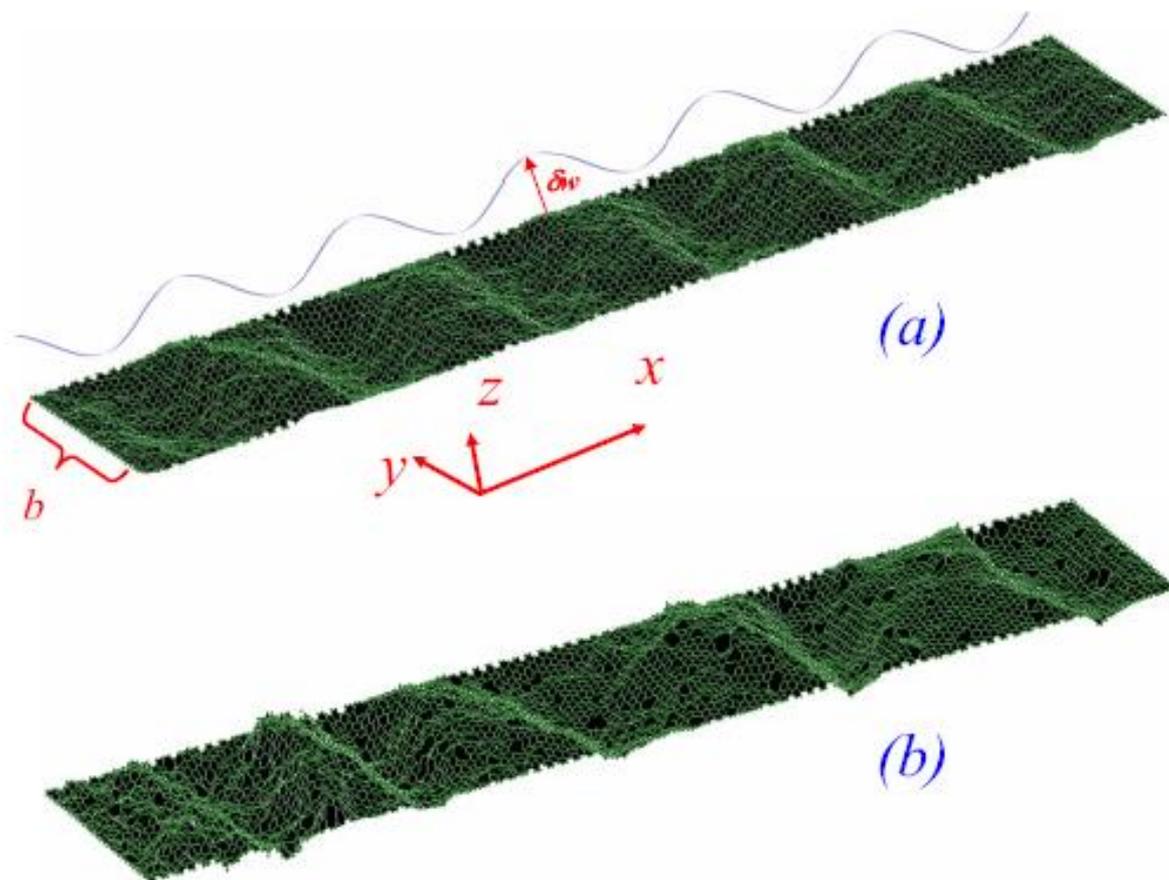


**ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ДЕФЕКТОВ
И МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА
НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА**

Сжимаемость дефектных (дефект вакансии) графеновых нанолент (MD-метод)

а) волнообразный
графен без
топологических
дефектов;

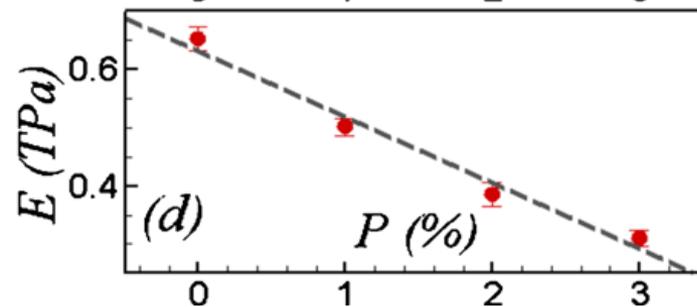
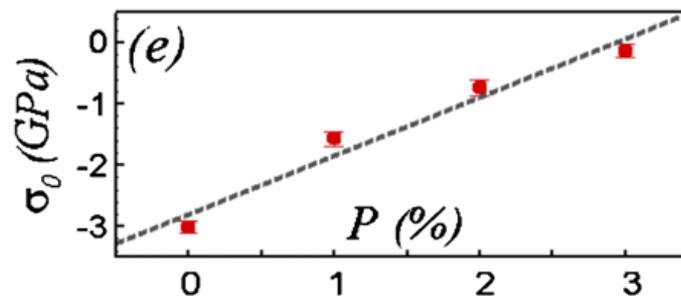
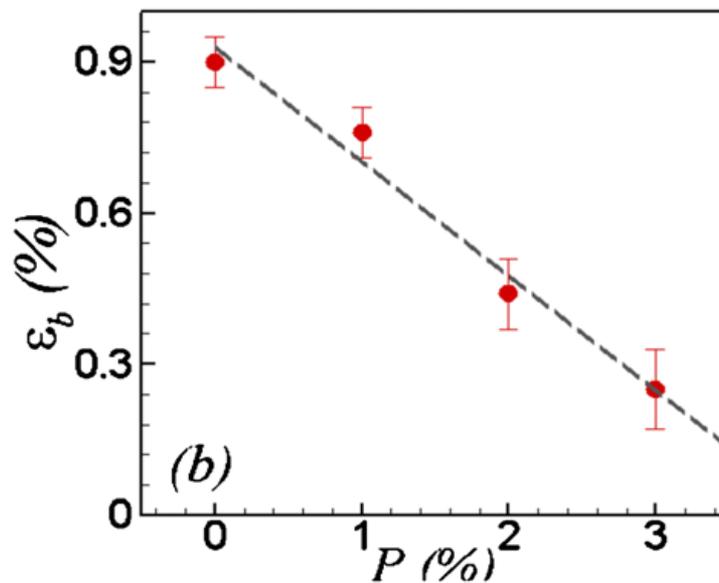
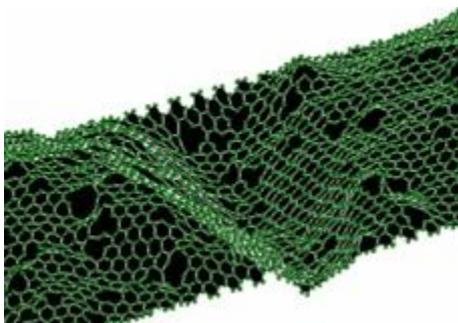
б) волнообразный
графен при сжатии на
1.5 % и концентрации
дефектов вакансий 3%



Дефектная графеновая нанолента

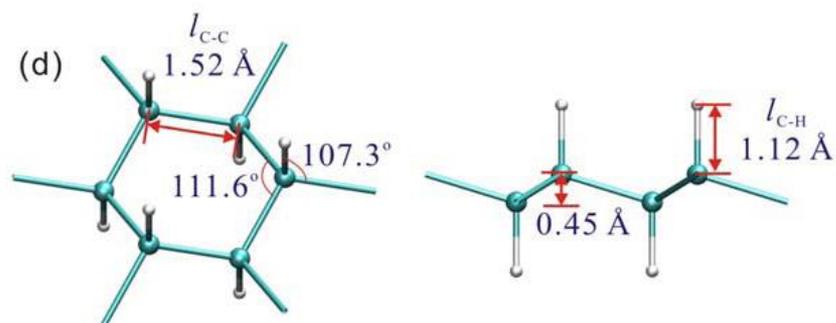
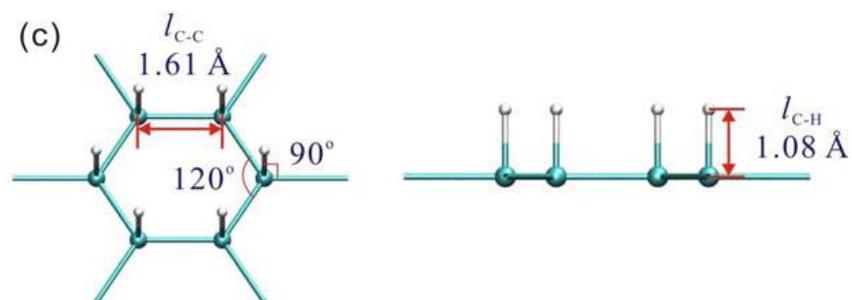
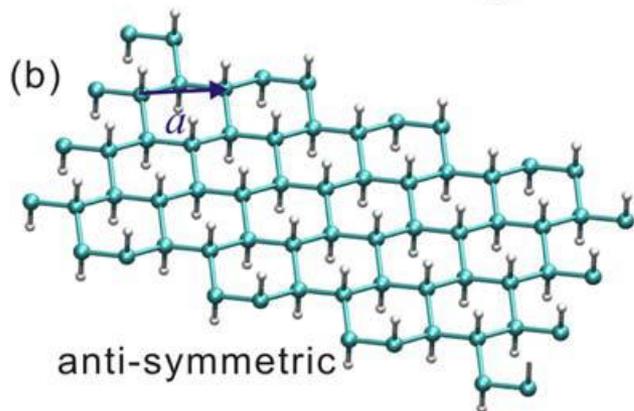
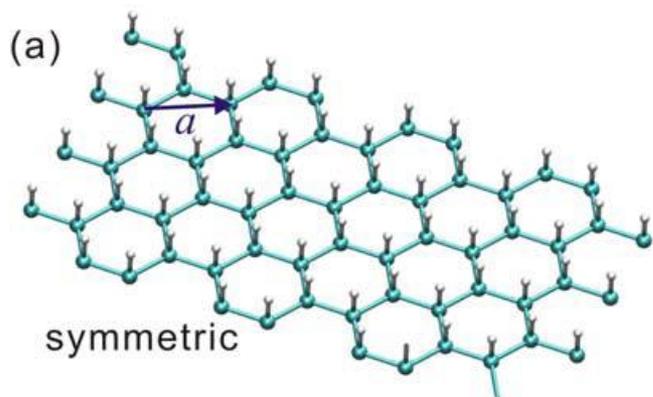
Зависимости деформации разрушения (*b*), напряжения (*e*), 3D-модуля Юнга (*d*) от концентрации дефекта вакансии атомов углерода.

На рисунке – фрагмент дефектной графеновой наноленты.



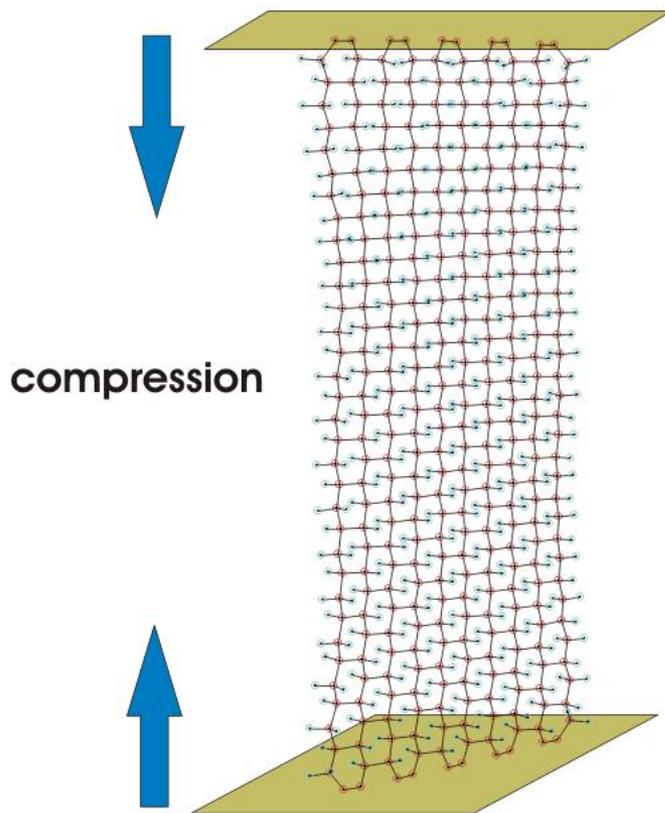
Гидрирование графеновых нанолент

Конформации гидрированного графена

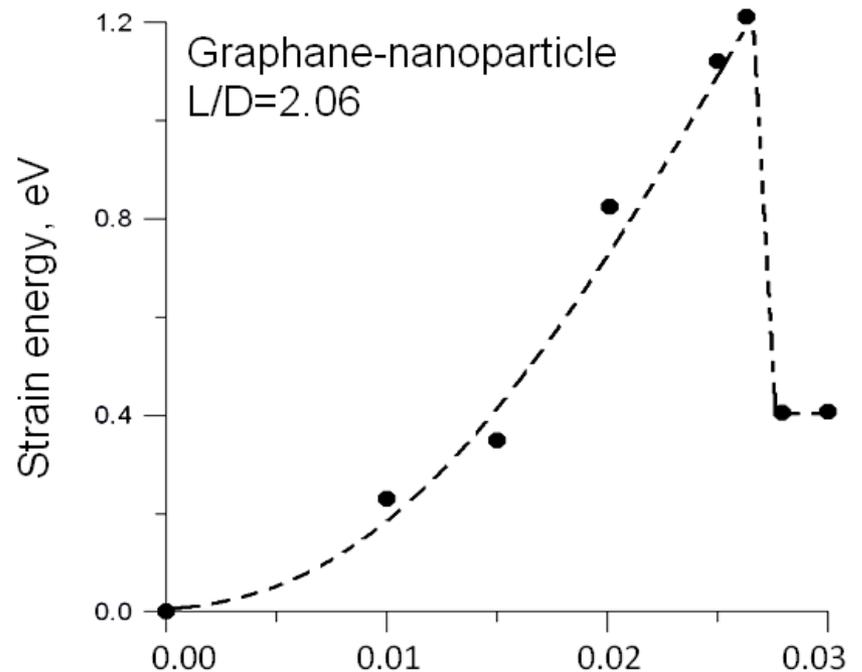


Влияние гидрирования на прочностные свойства графена

Graphane -nanoribbon with fixed carbon atoms on the ends

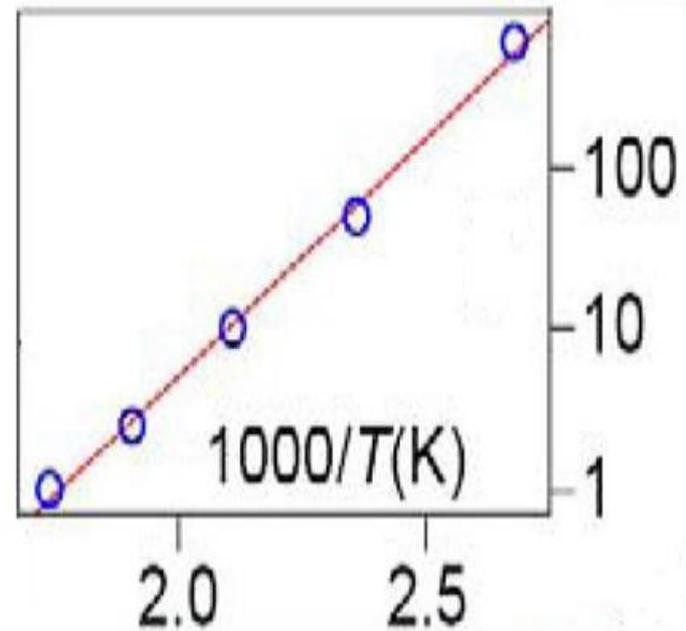


Зависимость энергии деформации от сжатия
2D-модуль Юнга равен 0,08 ТПа*nm



Графен, насыщенный атомами фтора

Модуль Юнга (модуль упругости) флюорографена всего лишь в три раза уступает аналогичной характеристике для графена и составляет 0,3 ТПа. Это означает, что механическая прочность у флюорографена очень высокая — в 1,5 раза больше, чем у стали.



Прочностные параметры 1D- и 2D-размерных углеродных наноструктур

E^{3D} (TPa)	ν	Remarks
<i>Graphene</i>		
0.799	—	Graphene (force field)
1.02	0.149	Graphene (<i>ab initio</i>)
1.11	—	Graphene (<i>ab initio</i>)
1.012	0.245	Graphene (Brenner ^a)
0.669	0.416	Graphene (Brenner ^b)
0.694	0.412	Graphene (Brenner)
1.11	0.45	Graphene (truss model)
0.96	0.17	Graphene (<i>ab initio</i>)
<i>Carbon nanotubes</i>		
0.694	—	SWNT (Brenner)
0.97	0.28	SWNT (empirical model)
0.213–2.08	0.16	SWNT (MM)
0.32–1.47	—	SWNT (experiments)
0.7	—	SWNT (MD)
1.0	0.25	DWNT (vibrations)
0.81–1.13	—	SWNT (experiments)
0.8–1.05	—	SWNTS (<i>ab initio</i>)
1.05	—	SWNT (5, 5)-(<i>ab initio</i>)
1.01	—	SWNT (5, 5)-(<i>ab initio</i>)

2D-параметры упругости графена:

- модуль Юнга $E^{2D} = 340$ N/m,
- модуль упругости 3-го порядка $D^{2D} = -690$ N/m,
- прочность на разрыв $\sigma^{2D} = 42$ N/m.

3D-параметры упругости графена:

- модуль Юнга $E^{3D} = 1,0$ TPa,
- модуль упругости 3-го порядка $D^{3D} = -2$ TPa,
- прочность на разрыв $\sigma^{3D} = 130$ GPa,
- деформация $\epsilon = 0.25$.

Нанотрубки (однослойные и многослойные)

- модуль Юнга $E = 0,27-1,47$ TPa,
- прочность на разрыв:
- 3,6-63 GPa при максимальной деформации прогиба 12%.
- Бездефектная многослойная нанотрубка: 150 GPa.